

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6663-14:2018

ISO 5667-14:2014

Xuất bản lần 2

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC - LẤY MẪU -
PHẦN 14: HƯỚNG DẪN VỀ ĐẢM BẢO VÀ KIỂM SOÁT
CHẤT LƯỢNG NƯỚC ĐƯỢC LẤY MẪU VÀ XỬ LÝ**

*Water quality - Sampling - Part 14: Guidance on quality assurance and quality control of
environmental water sampling and handling*

HÀ NỘI - 2018

Lời nói đầu

TCVN 6663-14:2018 thay thế TCVN 6663-14:2000.

TCVN 6663-14:2018 hoàn toàn tương đương với ISO 5667-14:2014

TCVN 6663-14:2018 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 TCVN 6663 (ISO 5667) Chất lượng nước – Lấy mẫu gồm có các phần sau:

- Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu.
- Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.
- Phần 4: Hướng dẫn lấy mẫu từ hồ ao tự nhiên và nhân tạo.
- Phần 5: Hướng dẫn lấy mẫu nước uống từ các trạm xử lý nước và hệ thống phân phối nước bằng đường ống.
- Phần 6: Hướng dẫn lấy mẫu của sông và suối.
- Phần 7: Hướng dẫn lấy mẫu nước và hơi nước tại xưởng nồi hơi.
- Phần 8: Hướng dẫn lấy mẫu cận 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 12: Hướng dẫn lấy mẫu trầm tích đáy.
- Phần 13: Hướng dẫn lấy mẫu bùn.
- Phần 14: Hướng dẫn đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng lấy mẫu nước môi trường và xử lý mẫu nước môi trường.
- Phần 15: Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu bùn và trầm tích.
- Phần 16: Hướng dẫn thực hiện phép thử sinh học mẫu nước.
- Phần 17: Hướng dẫn lấy mẫu chất rắn lơ lửng.
- Phần 19: Hướng dẫn lấy mẫu trầm tích biển.
- Phần 20: Hướng dẫn sử dụng dữ liệu lấy mẫu để ra quyết định – Phù hợp với ngưỡng và các hệ thống phân loại.
- Phần 21: Hướng dẫn lấy mẫu nước uống được phân phối bằng xi-téc hoặc bằng các phương tiện khác ngoài bằng đường ống.
- Phần 22: Hướng dẫn thiết kế và lắp đặt các điểm quan trắc nước ngầm.
- Phần 23: Hướng dẫn lấy mẫu thụ động trong nước bề mặt.

Lời giới thiệu

Lấy mẫu là bước đầu tiên trong quá trình tiến hành nghiên cứu hóa học, vật lý học và sinh vật học. Do đó, mục tiêu của lấy mẫu là cần phải thu được mẫu đại diện cho vấn đề nghiên cứu và cung cấp mẫu đúng cách thức cho phòng thí nghiệm. Sai số gây ra do lấy mẫu, xử lý mẫu sơ bộ, vận chuyển và do lưu giữ mẫu không đúng là không thể khắc phục.

Tiêu chuẩn này quy định quy trình đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng và cung cấp hướng dẫn thêm về lấy mẫu các loại nước khác nhau được đề cập trong các phần cụ thể của bộ tiêu chuẩn TCVN 6663 (ISO 5667).

Quy trình kiểm soát chất lượng là cần thiết cho thu thập mẫu nước môi trường vì các lý do sau đây:

- a) Để theo dõi tính hiệu quả của phương pháp luận lấy mẫu;
- b) Để chứng tỏ rằng các bước khác nhau của quá trình thu thập mẫu là được kiểm soát một cách đầy đủ và phù hợp theo mục đích đã định, kể cả sự kiểm soát đầy đủ các nguồn sai số như sự nhiễm bẩn mẫu, thất thoát thành phần cần xác định và độ không ổn định của mẫu. Để đạt được điều đó, các quy trình kiểm soát chất lượng cần phải đưa ra phương tiện phát hiện sai số lấy mẫu, và từ đó là phương tiện loại bỏ các dữ liệu không đúng đắn hoặc nhầm lẫn thu được từ quá trình lấy mẫu;
- c) Để định lượng và kiểm soát nguồn sai số nảy sinh trong quá trình lấy mẫu. Việc định lượng sẽ cung cấp hướng dẫn cho mức ý nghĩa của quá trình lấy mẫu đối với toàn bộ độ đúng của dữ liệu.
- d) Để cung cấp thông tin về quy trình đảm bảo chất lượng được rút gọn phù hợp và có thể sử dụng được cho công tác lấy mẫu nhanh chóng như trong các sự cố ô nhiễm hoặc điều tra nước ngầm.

Tiêu chuẩn này là một trong bộ tiêu chuẩn đề cập đến lấy mẫu nước. Tiêu chuẩn này cần phải được sử dụng kết hợp với các phần tiêu chuẩn khác của bộ tiêu chuẩn TCVN 6663 (ISO 5667) và cụ thể là với phần 1 và phần 3.

Thuật ngữ chung là tương ứng với các phần tiêu chuẩn được xuất bản đó.

Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 14: Hướng dẫn về đảm bảo và kiểm soát chất lượng nước được lấy mẫu và xử lý

Water quality – Sampling – Part 14: Guidance on quality assurance and quality control of environmental water sampling and handling

CẢNH BÁO: Phải xem xét và tìm cách giảm thiểu mọi nguy cơ cũng như tuân thủ các quy định về an toàn. Xem TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) về các chú ý an toàn, bao gồm cả việc lấy mẫu từ thuyền và từ những mặt nước bị phủ băng.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này đưa ra hướng dẫn về lựa chọn và sử dụng các kỹ thuật đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng khác nhau liên quan đến lấy mẫu thủ công nước mặt, nước uống, nước thải, nước biển và nước ngầm.

CHÚ THÍCH: Trong một số trường hợp, những nguyên tắc chung nêu ra trong tiêu chuẩn này có thể áp dụng được cho việc lấy mẫu bùn và cặn lắng.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất 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 ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 6663-1:2011 (ISO 56671:2006), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 1: Hướng dẫn thiết kế các chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu.*

TCVN 6663-3:2018 (ISO 5667-3:2012), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3: Bảo quản và xử lý mẫu nước (Water quality – Sampling – Part 3: Preservation and handling of water samples).*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau.

3.1

Độ chính xác (accuracy)

Mức độ gần nhau giữa kết quả thử hoặc kết quả đo với giá trị thực.

CHÚ THÍCH 1: Trong thực tế, giá trị quy chiếu được chấp nhận thay cho giá trị thực.

CHÚ THÍCH 2: Khi dùng một tập hợp các kết quả thử hoặc kết quả đo, thuật ngữ "độ chính xác" liên quan đến tổ hợp các thành phần ngẫu nhiên và sai số hệ thống hoặc thành phần độ chệch chung.

CHÚ THÍCH 3: Độ chính xác đề cập đến sự kết hợp giữa độ đúng và độ chụm.

[Nguồn: TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006), 3.3.1].

3.2

Độ chệch (bias)

Mức độ sai khác giữa kỳ vọng của kết quả thử hoặc kết quả đo và giá trị thực.

CHÚ THÍCH 1: Độ chệch là sai số hệ thống tổng hợp khác với sai số ngẫu nhiên. Có thể có một hay nhiều thành phần sai số hệ thống đóng góp vào độ chệch. Sự sai khác hệ thống so với giá trị thực càng lớn thì độ chệch càng lớn.

CHÚ THÍCH 2: Độ chệch của phương tiện đo thường được ước lượng bằng trung bình sai số của chỉ thị trên một số lượng thích hợp của phép đo lặp lại. Sai số của chỉ thị là "chỉ thị của phương tiện đo trừ đi giá trị thực của đại lượng đầu ra (output) tương ứng".

CHÚ THÍCH 3: Trong thực tế, giá trị quy chiếu được chấp nhận được thay cho giá trị thực.

[Nguồn: TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006), 3.3.2].

3.3

Độ chụm (precision)

Mức độ gần nhau giữa các kết quả thử/đọc độc lập nhận được trong điều kiện được quy định.

CHÚ THÍCH 1: Độ chụm chỉ phụ thuộc vào phân bố của sai số ngẫu nhiên chứ không liên quan đến giá trị thực hoặc giá trị quy định.

CHÚ THÍCH 2: Thước đo độ chụm thường được thể hiện bằng độ phân tán và được tính như độ lệch chuẩn của các kết quả thử hoặc các kết quả đo. Độ chụm càng thấp thì độ lệch chuẩn càng lớn.

CHÚ THÍCH 3: Thước đo định lượng của độ chụm phụ thuộc chủ yếu vào các điều kiện quy định. Điều kiện lặp lại và điều kiện tái lập là những tập hợp cụ thể của các điều kiện quy định.

[Nguồn: TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006), 3.3.4].

3.4**Tính đại diện (representativeness)**

Mức độ mà theo đó tất cả các mẫu được lấy từ thủy vực phản ánh cho các điều kiện trong mẫu nước cần nghiên cứu.

3.5**Mẫu trắng (blank)**

Giá trị quan sát thu được khi tiến hành phép đo trên một mẫu giống hệt với mẫu cần nghiên cứu, nhưng không chứa thành phần cần xác định.

CHÚ THÍCH: Nước đã loại ion, nước cất có thể được dùng như là các mẫu trắng được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm trước khi lấy mẫu.

3.6**Mẫu trắng hiện trường (field blank)**

Bình chứa được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm, sử dụng nước tinh khiết hoặc nền mẫu trắng khác và được gửi đi cùng với những người lấy mẫu để tiếp xúc với môi trường lấy mẫu nhằm kiểm tra xác nhận khả năng nhiễm bẩn trong quá trình lấy mẫu.

[ISO 11074:2005, 4.5.3].

3.7**Lượng thêm chuẩn (spike)**

Lượng đã biết của thành phần cần xác định được thêm vào mẫu, thường là để ước tính sai số hệ thống của một hệ thống phân tích bằng cách xét độ thu hồi.

3.8**Độ thu hồi (recovery)**

Là lượng đã biết của một thành phần cần xác định được bổ sung vào một mẫu có thể dùng hệ thống phân tích để đo được.

CHÚ THÍCH: Độ thu hồi được tính từ sự chênh lệch giữa các kết quả phân tích của một lượng thêm chuẩn (3.7) và một lượng không thêm chuẩn và thường được tính bằng phần trăm (%).

3.9**Biểu đồ kiểm soát (control chart)**

Biểu đồ trên đó độ đo thống kê nào đó của một loạt mẫu được vẽ theo một trật tự cụ thể để lái quá trình theo độ đo đó đồng thời kiểm soát và làm giảm độ biến động.

CHÚ THÍCH 1: Trật tự cụ thể thường dựa theo thời gian hoặc theo thứ tự mẫu.

CHÚ THÍCH 2: Biểu đồ kiểm soát được áp dụng hiệu quả nhất khi độ đo là biến quá trình tương quan với đặc

TCVN 6663-14:2018

trung cơ bản của sản phẩm hoặc dịch vụ.

[Nguồn: TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006), 2.3.1].

3.10

Biểu đồ kiểm soát Shewhart (Shewhart control chart)

Biểu đồ kiểm soát để phân định độ chênh lệch của độ đo vẽ trên biểu đồ do các nguyên nhân ngẫu nhiên với độ biến động do các nguyên nhân đặc biệt.

CHÚ THÍCH 1: Đó là có thể là một biểu đồ sử dụng các thuộc tính (ví dụ, phần không phù hợp) để đánh giá một quá trình, hoặc có thể là một biểu đồ sử dụng các biến động (ví dụ, số trung bình và dãy) để đánh giá một quá trình. Các ví dụ là:

- a) Biểu đồ giá trị trung bình (\bar{X} -bar) – các giá trị trung bình mẫu được vẽ thành đồ thị để kiểm soát giá trị trung bình của một biến số;
- b) Biểu đồ giá trị các dãy mẫu (R-chart) – các dãy mẫu được lập thành đồ thị để kiểm soát độ thay đổi của một biến số;
- c) Biểu đồ độ lệch chuẩn (s-chart) – các độ lệch chuẩn của mẫu được vẽ thành đồ thị để kiểm soát độ thay đổi của một biến số;
- d) Biểu đồ biến thiên (s^2 -chart) – độ biến thiên của mẫu được vẽ thành đồ thị để kiểm soát độ thay đổi của một biến số;
- e) Biểu đồ C (C chart) – số lượng các sai lỗi (từng lỗ, từng ngày, từng máy, v.v...) được vẽ thành đồ thị.

[Nguồn: TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006), 2.3.2, được cải biên].

3.11

Giới hạn hành động (action limits)

Là mức giới hạn khi quá trình thống kê nằm trong giới hạn với khả năng rất cao.

CHÚ THÍCH 1: Đường hoạt động được vẽ trên một biểu đồ kiểm soát để biểu diễn giới hạn hoạt động.

CHÚ THÍCH 2: Khi độ đo được vẽ nằm ngoài giới hạn hoạt động thì thực hiện hành động khắc phục đối với quá trình.

CHÚ THÍCH 3: Các giới hạn này được dựa trên giả thiết chỉ 0,3 % các kết quả phân bố bình thường sẽ nằm ngoài những giới hạn này. Sự cố như vậy chứng tỏ chắc chắn rằng những nguyên nhân phụ hay chưa chắc chắn gây ra thay đổi cũng vẫn có thể tồn tại và có thể phải cần hành động để xác định ra và giảm thiểu các nguyên nhân đó.

[Nguồn: TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006), 2.4.4, được cải biên].

3.12

Giới hạn cảnh báo (warning limits)

Giới hạn kiểm soát mà khi quá trình đang được kiểm soát thống kê, thống kê được xét nằm trong phạm vi giới hạn này với xác suất cao.

CHÚ THÍCH 1: Đường cảnh báo được vẽ trên biểu đồ kiểm soát để biểu diễn giới hạn cảnh báo.

CHÚ THÍCH 2: Khi giá trị của thống kê được vẽ nằm ngoài giới hạn cảnh báo nhưng vẫn nằm trong *giới hạn hoạt động* (3.11), thì cần tăng cường theo dõi quá trình theo các quy tắc định trước.

CHÚ THÍCH 3: Giới hạn được tính từ độ lệch chuẩn của giá trị thống kê được xem xét của ít nhất là 10 mẫu. Các giới hạn cảnh báo và hành động được áp dụng cho các kết quả lấy mẫu riêng lẻ.

[Nguồn: TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006), 2.4.3, được cải biên – CHÚ THÍCH 3 là đã được thêm vào.]

3.13

Độ không đảm bảo (uncertainty)

Độ không đảm bảo đo (measurement uncertainty)

Thông số không âm đặc trưng cho sự phân tán của các giá trị đại lượng được quy cho đại lượng đo trên cơ sở thông tin đã sử dụng.

[Nguồn: TCVN 6165:2009 (ISO/IEC Guide 99:2007), 2.26, được cải biên].

3.14

Giá trị thực (true value)

Giá trị đặc trưng cho một đại lượng hoặc đặc trưng đại lượng được xác định hoàn toàn trong điều kiện mà đại lượng hoặc đặc trưng định lượng đó được xem xét.

CHÚ THÍCH 1: Giá trị thực tế của một đại lượng hoặc đặc trưng định lượng là khái niệm lý thuyết, và nói chung là không thể biết chính xác.

[Nguồn: TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006), 3.2.5, được cải biên – CHÚ THÍCH 2 là không được đưa vào.]

3.15

Giá trị quy chiếu được chấp nhận (accepted reference value)

Giá trị dùng làm quy chiếu theo thỏa thuận để so sánh.

CHÚ THÍCH 1: Giá trị quy chiếu được chấp nhận được từ:

- a) Giá trị lý thuyết hoặc được thiết lập dựa trên các nguyên lý khoa học;
- b) Giá trị được ấn định hoặc được chứng nhận, dựa trên nghiên cứu thực nghiệm của tổ chức quốc gia hoặc quốc tế nào đó;
- c) Giá trị thỏa thuận hoặc được chứng nhận, dựa trên nghiên cứu thực nghiệm phối hợp dưới sự bảo trợ của một nhóm nhà khoa học hoặc kỹ thuật;
- d) Sự kỳ vọng, nghĩa là trung bình của tập hợp các phép đo quy định khi a), b) và c) là không có sẵn.

[Nguồn TCVN 8244-2:2010 (ISO 3534-2:2006), 3.2.7].

4 Nguồn của sai số lấy mẫu

Các nguồn gây sai số cho quá trình lấy mẫu bao gồm:

a) **Nhiễm bẩn**

Nhiễm bẩn có thể gây ra do các vật liệu của thiết bị lấy mẫu (bình lấy mẫu và bình đựng mẫu), do sự nhiễm bẩn chéo giữa các mẫu và do cách bảo quản, lưu kho không thích hợp và do các sắp xếp bố trí vận chuyển mẫu.

b) **Tính không ổn định của mẫu**

Loại bình lấy mẫu và bình đựng mẫu sử dụng có thể ảnh hưởng đến độ bền vững của thành phần cần xác định trong khoảng thời gian từ lúc lấy mẫu đến lúc phân tích do tính không bền vững vốn có của bản thân mẫu và do các điều kiện trong đó mẫu được lưu giữ và vận chuyển.

c) **Bảo quản mẫu không đúng**

Việc lựa chọn các bình lấy mẫu và bình đựng mẫu ảnh hưởng đến tính toàn vẹn của thành phần cần xác định với các giải pháp bảo quản có thể đang hiện có, như được trình bày cụ thể trong TCVN 6663-3 (ISO 5667-3).

d) **Lấy mẫu không đúng**

Lấy mẫu sai khác với quy trình lấy mẫu, hoặc bản thân quy trình lấy mẫu sai có thể là một nguồn gây sai số.

e) **Lấy mẫu từ những thủy vực không đồng nhất.**

f) **Vận chuyển mẫu.**

Hình 1 minh họa các nguồn của sai số lấy mẫu khác nhau: môi trường, vật liệu, phương pháp, bảo quản và vận chuyển. Những ví dụ thêm về các nguồn thông thường của sai số khi lấy mẫu được nêu trong Phụ lục A.



Hình 1 — Các nguồn của sai số lấy mẫu

5 Chất lượng lấy mẫu

5.1 Khái quát

Chương trình để thiết lập chương trình đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng (QA/QC) trong hoạt động quan trắc môi trường cần phải được thành lập cho từng loạt lấy mẫu, nhằm đảm bảo rằng dữ liệu tạo ra được từ các chương trình lấy mẫu là vừa đáng tin cậy và vừa đáng tin về mặt khoa học. Các sai sót trong bất kỳ bước nào của quy trình lấy mẫu có thể tạo ra các sai lỗi cơ bản trong phạm vi các dữ liệu thu được.

Mẫu được thu thập được phân tích tại những phòng thí nghiệm có các chương trình đảm bảo chất lượng và kiểm soát chất lượng (QA/QC) nghiêm ngặt theo yêu cầu của quốc gia và phù hợp với TCVN ISO/IEC 17025. Tuy nhiên, các chương trình như thế của phòng thí nghiệm về QA/QC không thể thay thế cho chương trình đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng (QA/QC) trong hoạt động quan trắc môi trường nghiêm ngặt được yêu cầu cho quá trình thu thập và xử lý của mẫu trước khi phân phối cho các phòng thí nghiệm để phân tích.

Các chương trình chương trình đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng (QA/QC) trong hoạt động quan trắc môi trường bao gồm tất cả các bước cần làm để lấy mẫu nhằm đảm bảo thu được các kết quả đúng đắn: những cá nhân thu thập mẫu có đủ năng lực và được huấn luyện tốt, các phương pháp thu thập mẫu phù hợp và mẫu đã được xử lý phù hợp, phương tiện lấy mẫu đã được duy tu bảo dưỡng và hiệu chuẩn, tuân theo các quy trình về thực hành đúng, các hồ sơ biên bản hoàn chỉnh và an toàn. Thiết lập một chương trình đảm bảo chất lượng và hiệu quả kiểm soát chất lượng cho quá trình đặc tính và giảm thiểu các sai lỗi là điều quan trọng. Tùy thuộc vào các mục đích (ví dụ để kiểm tra mọi nhiệm

bản của mẫu tại các điểm khác nhau trong quy trình lấy mẫu, và phân định ra các vấn đề tiềm ẩn), mà kiểm soát chất lượng được lập nên sẽ là khác nhau. Xem Bảng 1.

Bảng 1 – Các biện pháp kiểm soát chất lượng cho các mục đích khác nhau

Mục đích	Phương tiện để áp dụng
Kiểm tra không có nhiễm bẩn	Mẫu trắng môi trường, mẫu trắng hiện trường, mẫu trắng vận chuyển, mẫu trắng thiết bị, mẫu trắng phin lọc
Tính toán độ chính xác lấy mẫu	Mẫu đúp
Kiểm tra tính ổn định của mẫu	Mẫu thêm chuẩn

Điều quan trọng là phải lưu ý đến phép đo phân tích được thực hiện tại chỗ và để chỉnh sửa ghi chép các kết quả thành phần cần phân tích. Cần phải tham khảo theo ISO/TR 13530 về kiểm soát chất lượng phân tích cho phân tích nước và theo ISO 15839 về cảm biến/thiết bị phân tích trực tuyến đối với nước.

Vì các phòng thí nghiệm phân tích có kỹ năng thành thạo về QA/QC, đề xuất họ nên tham gia tích cực vào thiết kế và đánh giá các chương trình chất lượng lấy mẫu.

5.2 Yêu cầu về kỹ thuật và về nhân sự lấy mẫu

Để lấy được một mẫu đúng, phương tiện phù hợp và được làm sạch [như các bình chứa mẫu, dụng cụ lấy mẫu, phương tiện lọc mẫu, dụng cụ làm đồng nhất mẫu, đồ chứa trung gian (phễu, thìa), và phương tiện đo để phân tích tại chỗ] cần phải có đủ số lượng. Phải đảm bảo duy tu bảo dưỡng đều đặn tất cả các phương tiện.

Phải trang bị xe cộ và phương tiện lấy mẫu phù hợp với những yêu cầu về lấy mẫu (xe phòng thí nghiệm).

Nhân sự lấy mẫu phải được đào tạo chuyên môn phù hợp, ví dụ được đào tạo trợ lý phòng thí nghiệm hóa học hoặc chuyên môn về kỹ thuật nước thải. Một yêu cầu quan trọng tiên quyết là nhân sự lấy mẫu được đào tạo nghề ban đầu thích hợp. Tham gia vào đào tạo nội bộ và/hoặc ở bên ngoài cần phải được lập thành tài liệu (xem 5.4).

Trao đổi thông tin đều đặn giữa khách hàng, nhân sự lấy mẫu và nhân sự phòng thí nghiệm để nâng cao chất lượng của lấy mẫu và thử nghiệm. Tất cả thông tin cần thiết để đảm bảo cho lấy mẫu có chất lượng đều cần phải có sẵn cho nhân sự lấy mẫu sử dụng [7].

5.3 Sổ tay hướng dẫn lấy mẫu

5.3.1 Để lấy mẫu, các yêu cầu chung liên quan đến năng lực của các phòng thí nghiệm thử nghiệm và hiệu chuẩn cần phải được áp dụng.

Các quy trình hoặc hướng dẫn vận hành cần phải được chuẩn bị và phải được lồng vào trong các vấn đề sau:

a) Lấy mẫu (dựa trên nền mẫu);

- b) Phép đo tại chỗ;
- c) Xử lý sơ bộ mẫu;
- d) Bảo quản mẫu (dựa theo các thành phần thông số);
- e) Vận chuyển, lưu giữ và phân phối mẫu/tiếp nhận mẫu.

Từng người chịu trách nhiệm thu thập mẫu nước cần phải mang theo sổ tay cập nhật về hướng dẫn lấy mẫu tại chỗ. Sổ tay hướng dẫn này cần phải cung cấp hướng dẫn rõ ràng rành mạch về các phương pháp lấy mẫu được áp dụng, về xử lý và bảo quản mẫu, các phương pháp phân tích cho các phép đo được tiến hành tại nơi lấy mẫu, các quy trình phải được tuân theo khi vận chuyển các mẫu đến phòng thí nghiệm và chi tiết phương pháp đi kèm với mọi thiết bị cảm biến trực tuyến liên tục được ứng dụng. Đề xuất rằng sổ tay hướng dẫn lấy mẫu cần chi tiết thêm tất cả các quy trình đảm bảo chất lượng được áp dụng khi thu thập mẫu, khi thực hiện các phép đo tại chỗ, khi vận chuyển mẫu đến phòng thí nghiệm và khi sử dụng hoặc kiểm tra thiết bị quan trắc liên tục.

5.3.2 Sổ tay hướng dẫn lấy mẫu cần phải quy định:

- a) Các loại chai lọ hoặc bình chứa, thành phần được chứa và các mục đích sử dụng cụ thể đối với chúng;
- b) Khi thích hợp, quy trình làm sạch và thời gian sử dụng của các loại chai lọ hoặc bình chứa và thành phần được chứa dùng cho từng thông số, kể cả lượng và loại chất bảo quản được bổ sung (ví dụ hút lần đầu, súc rửa, ú đọng) và quy trình để thu thập các mẫu cho các thông số khác nhau.
- c) Quy trình lấy mẫu cho từng thông số, kể cả loại mẫu cần được thu thập;
- d) Tần suất và tuần tự lấy mẫu;
- e) Các điều kiện bảo quản và vận chuyển mẫu và thời gian tối đa trôi qua có thể trước khi phân tích cần phải nêu ra cho từng thông số.
- f) Mô tả về các hóa chất bảo quản (kể cả màu sắc thông thường), cộng với các biện pháp an toàn trong trường hợp tràn đổ hoặc tiếp xúc với da, mắt.

Sổ tay hướng dẫn nên cung cấp bổ sung thêm hướng dẫn cho các ứng phó lấy mẫu phù hợp khi có các điều kiện không bình thường được xác định ra, cùng với một kế hoạch ứng phó cho các tình huống khẩn cấp.

CHÚ THÍCH: Nếu sử dụng máy tính xách tay tại hiện trường, sẽ thuận tiện khi sử dụng sổ tay hướng dẫn ở dạng phiên bản điện tử. Sử dụng các bảng biểu, phiếu ghi ở dạng mẫu dụng sẵn thì có thể giảm bớt được các sai sót trong thông tin ghi chép và cung cấp được các tính toán tự động.

5.4 Đào tạo đội ngũ nhân viên lấy mẫu

Tất cả đội ngũ nhân viên lấy mẫu phải được đào tạo đầy đủ trước khi làm việc mà không có sự giám sát. Đào tạo cần bao gồm, nếu thích hợp:

TCVN 6663-14:2018

- a) Nguyên lý và thực hành về cấp nước và phân phối nước;
- b) Nguyên lý và thực hành về vệ sinh nước cấp;
- c) Giới thiệu sơ lược kiến thức trong lĩnh vực quan tâm, ví dụ về thủy hóa và về vi sinh vật học;
- d) Kiến thức về những yếu điểm của cấp nước tới nhiễm bẩn, bao gồm cả các nghiên cứu tình huống về các sự kiện nhiễm bẩn đích thực có nhấn mạnh đến sự nhiễm bẩn do vi khuẩn phân người (faecal);
- e) Kinh nghiệm trong tất cả các khía cạnh lấy mẫu;
- f) Kinh nghiệm giám sát với các kỹ thuật phòng thí nghiệm nếu nhân viên lấy mẫu đã được dự tính để tiến hành các phép đo phân tích hoặc vận hành thiết bị quan trắc trực tuyến;
- g) Xem lại tiêu chuẩn này cùng với xem lại các điều liên quan của các tiêu chuẩn tham chiếu; và
- h) Xem lại toàn bộ nội dung sổ tay hướng dẫn lấy mẫu với lưu ý đặc biệt đến nhận biết và đối phó hoặc tránh các mối nguy tiềm ẩn.

Một khi đã được đào tạo, tất cả đội ngũ nhân viên lấy mẫu đều phải được định kỳ xem xét lại. Quy trình quan trắc và xem xét lại, chuẩn mực cho sự thực hiện được thỏa mãn và chính sách về tái huấn luyện cần được tài liệu hóa. Quy trình đào tạo này cần phải được cập nhật đều đặn. Thông tin chi tiết thêm về các yêu cầu đào tạo nhân sự lấy mẫu được nêu trong TCVN ISO/IEC 17025.

Cần phải lập một hồ sơ đào tạo cho từng thành viên đội ngũ nhân viên lấy mẫu nêu cụ thể nội dung đã đào tạo, với ngày tháng và đánh giá năng lực, các kết quả về xem xét đánh giá lại, đào tạo lại và đào tạo thêm được tiến hành và mọi đánh giá lại về năng lực. Đào tạo như thế thì tối thiểu cần được xem xét lại hàng năm.

6 Chiến lược và tổ chức

6.1 Thời gian, thời lượng và tần suất lấy mẫu

Mục đích của lấy mẫu là thu được một mẫu đại diện cho mục tiêu nghiên cứu. Điều này nói đến:

- a) Tính đại diện về mặt thời gian;
- b) Tính đại diện về mặt địa điểm; và
- c) Kỹ thuật lấy mẫu có thể áp dụng được.

Giả thiết rằng lấy mẫu đã được lập kế hoạch cẩn thận về phương diện chi phí và thời gian nhưng cũng cần xe cộ và phương tiện lấy mẫu phù hợp cũng như đội ngũ nhân viên được đào tạo chuyên nghiệp. [7]

Thời gian, thời lượng và tần suất lấy mẫu có thể thay đổi rất nhiều trong quá trình điều tra nghiên cứu, ví dụ nước thải, nước mặt và nước ngầm. Thiết bị, đồ đạc kèm theo đó được dựa theo luật pháp, các vấn đề hoặc các hoàn cảnh khác. Thông tin thêm, xem TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) và các tiêu chuẩn đặc thù theo loại nước của bộ tiêu chuẩn TCVN 6663 (ISO 5667).

6.2 Các địa điểm thu thập lấy mẫu

Để có ý tưởng đầu tiên về điểm lấy mẫu, việc làm có ích là xem lại hệ thống tài liệu hiện có. Tài liệu này được xác định bằng các tọa độ vị trí (giá trị tọa độ đông và giá trị tọa độ Bắc). Nó bao gồm cả các bản đồ (tổng quan và chi tiết) và các ảnh (được chụp theo các mùa khác nhau nếu cần). Trong thực tế, bộ định vị GPS cầm tay với bản đồ địa hình đã chứng tỏ rất hữu ích. Để có thông tin thêm xem TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) và các tiêu chuẩn đặc thù theo loại nước của bộ tiêu chuẩn TCVN 6663 (ISO 5667).

Kiểm tra điểm lấy mẫu theo những hoàn cảnh tại chỗ là rất cần thiết. Chỉ đánh giá tại chỗ mới có thể đánh giá liệu một điểm lấy mẫu là có đại diện hay không cho khu vực được xem xét và câu hỏi được nghiên cứu, và liệu điểm lấy mẫu đó là có dễ tiếp cận được hay không.

7 Thu thập và xử lý mẫu

7.1 Kiểm tra phương tiện và xe cộ trước khi tiến hành một chương trình lấy mẫu

Nhân sự lấy mẫu cần phải nhận được một thứ tự lấy mẫu rõ ràng được lập sẵn. Sau đó quá trình lấy mẫu được chuẩn bị trên cơ sở của các hướng dẫn vận hành. Để cung cấp vật liệu và phương tiện cũng như sự chuẩn bị của chúng để lấy mẫu, trách nhiệm giữa khách hàng, phòng thí nghiệm và nhân sự lấy mẫu phải được xác định ra rõ ràng. [8]

Các bước chính của quá trình chuẩn bị cho lấy mẫu là: [7]

- a) Cung cấp phương tiện lấy mẫu được làm sạch, bình chứa và thiết bị để xử lý sơ bộ mẫu (làm đồng nhất mẫu, lọc mẫu);
- b) Cung cấp bình sạch chứa mẫu và nắp đậy kín của chúng với số lượng đủ theo các thông số/nhóm thông số được nghiên cứu. Cần đảm bảo là các bình chứa được vận chuyển đậy kín; không được có sự thay đổi xảy ra cho các thông số/nhóm thông số được nghiên cứu do vật liệu của các bình chứa gây nhiễm bẩn, hấp phụ, khuếch tán hoặc thoát khí ra;
- c) Cung cấp vật liệu (ví dụ các nhãn để ghi nhãn các bình chứa mẫu);
- d) Cung cấp vật liệu để bảo quản mẫu và pha chế cần thiết;
- e) Cung cấp tài liệu lấy mẫu gồm tuần tự lấy mẫu, biên bản lấy mẫu và tài liệu về điểm lấy mẫu;
- f) Cung cấp và chuẩn bị phương tiện cho các phép đo tại chỗ (ví dụ đo nhiệt độ, oxy, giá trị pH, độ dẫn điện, độ đục và các dung dịch thử nghiệm được yêu cầu cho phép thử tại chỗ);
- g) Cung cấp phương tiện bảo hộ và an toàn thích hợp;
- h) Cung cấp giấy cho phép tiếp cận nơi lấy mẫu có hiệu lực (ví dụ cho phép đặc biệt, cho phép đi lại, thẻ định danh công ty, chìa khóa);
- i) Chuẩn bị về mặt vận hành và an toàn giao thông cho xe lấy mẫu; vệ sinh của xe, thiết bị bảo ôn của xe;

j) Chống trượt và chịu được tải trọng của thiết bị và phương tiện trong các thiết bị lưu giữ lấy mẫu của xe (như phương tiện sử dụng tại hiện trường, các hộp, v.v...) với sự phân phối đều trong xe.

7.2 Chuẩn bị lấy mẫu tại chỗ

Sự chuẩn bị này là quan trọng để:

- a) Kiểm tra xác nhận độ đúng của địa điểm lấy mẫu [tọa độ, số điểm lấy mẫu, vị trí chính xác (ví dụ bờ phải/trái), ở giữa sông];
- b) Quan trắc các điều kiện lấy mẫu (ngày tháng, thời gian, thời tiết, những gì đặc biệt trong nước hoặc trên nước, nếu cần thì ghi lại mức nước và dòng chảy);
- c) Lựa chọn phương tiện lấy mẫu và các bình chứa mẫu theo loại và vật liệu;
- d) Đảm bảo là phương tiện được sử dụng tại từng đợt lấy mẫu đã được làm sạch. Nếu có sẵn một số các thiết bị lấy mẫu sẽ thuận lợi. Nếu không có thể thì các thiết bị lấy mẫu phải được làm sạch bằng súc rửa trước với nước mẫu hoặc với nước đã loại ion để phòng ngừa mang qua lại các thành phần của mẫu. Trong các trường hợp nhất định (ví dụ nồng độ cao các chất rắn hoặc sự có mặt của dầu và mỡ nhìn thấy được), thiết bị lấy mẫu có thể không được súc rửa trước với nước mẫu;
- e) Kiểm tra tính đúng đắn và độ hoàn chỉnh các các bình mẫu đã được đánh dấu hoặc để nhãn ghi được lâu bền.

7.3 Các phép đo tại hiện trường

Cần phải thực hiện các phép đo tại hiện trường trước quá trình lấy mẫu thực sự, vì chúng vẫn còn có thể đưa ra các hướng dẫn cần phải được tuân theo trong quá trình lấy mẫu. Các phép đo này có thể được thực hiện trực tiếp trong môi trường được lấy mẫu, hoặc là trong một mẫu điểm được đổ bỏ sau phép đo. Trong gầu mức mẫu hoặc bình chứa thu thập mẫu, không nên dùng kết hợp các cảm biến hoặc điện cực với nhau vì việc sử dụng các cảm biến khác nhau có thể làm mẫu bị nhiễm bẩn thêm. [8]

Điều quan trọng là phải đảm bảo rằng các dụng cụ đo tại hiện trường là được hiệu chuẩn đều đặn. Các phép kiểm tra chức năng và hiệu chuẩn cũng như loại tài liệu được lập ra cho từng thông số trong hướng dẫn thao tác vận hành. Cần phải thực hiện kiểm định tại chỗ phương tiện đo tại hiện trường trước và sau loạt các phép đo.

Đo và ghi chép nhiệt độ của mẫu tại chỗ. Cần phải đo các thông số vật lý (ví dụ pH, các khí hòa tan, chất rắn lơ lửng) tại chỗ hoặc càng nhanh càng tốt sau đó. Phép đo pH trong nước nghèo ion với dung lượng đệm thấp hoặc nước mặn đòi hỏi các điều kiện đo đặc biệt. Đối với các cảm biến oxy nhất định, phải đảm bảo dòng chảy tối thiểu hoặc khuấy nước. Cung cấp các loại cảm biến thay thế trong trường hợp bị vỡ.

Kết quả của các hoạt động này (kiểm tra đo lường học của các thiết bị hiện trường, quản lý các giải pháp hiệu chuẩn) cần phải được ghi lại và lưu giữ.

7.4 Lấy mẫu

7.4.1 Mẫu điểm

Các mẫu điểm là cần thiết để nắm bắt được trạng thái hiện thời về mặt thời gian và/hoặc địa điểm từ một vùng nước. Các mẫu điểm cần được lấy riêng biệt trong khi thay đổi ngắn hạn nồng độ của các chất phân tích cần được xác định là được kỳ vọng có trong mẫu đó. Lý do cho thay đổi này có thể là sự thoát khí mạnh, phân hủy nhanh, hấp phụ hoặc nhiễm bẩn. Khi mức mẫu bằng các phương tiện của các thiết bị phù hợp thì các ảnh hưởng này được giảm bớt.

Nên nạp trực tiếp mẫu điểm vào trong các bình chứa mẫu. Cần lựa chọn vật liệu của chai lọ được dùng theo các thông số nghiên cứu. Phải loại trừ nhiễm bẩn mẫu do chất lỏng hoặc chất rắn lắng đọng kèm theo phương tiện lấy mẫu.

Thông tin thêm, xem TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) và các tiêu chuẩn đặc thù tương ứng với các loại nước được nghiên cứu trong bộ tiêu chuẩn TCVN 6663 (ISO 5667).

Trong một số trường hợp, bình chứa mẫu cần phải được đậy kín khí và không có khoảng không phía trên chất lỏng sau khi nạp mẫu vào.

7.4.2 Mẫu tổ hợp

Để thu thập một mẫu tổ hợp, một số mẫu điểm được lấy qua một quãng thời gian nhất định. Các mẫu này được trộn thủ công, hoặc bằng một thiết bị lấy mẫu tự động mà nó thu thập các mẫu liên tục hay không liên tục. Khi sử dụng hệ thống lấy mẫu tự động thì cần phải cẩn thận để không có các chất đọng lại trong hệ thống đường ống. Tất cả các bộ phận mang nước của bơm, ống mềm hoặc ống nhựa và phương tiện lấy mẫu kèm theo cần được chế tạo từ vật liệu không làm thay đổi mẫu về phương diện các chất phân tích cần được xác định.

Cần ưu tiên sử dụng hệ thống bơm chân không cho bơm nén áp suất (bơm chìm) để giảm thiểu các chất dễ bay hơi thất thoát. Bơm phải tự bôi trơn để ngăn ngừa sự rò rỉ của chất bôi trơn vào trong nước hoặc vào mẫu.

Đối với lấy mẫu tự động với thiết bị làm việc liên tục hoặc không liên tục tại chỗ, người vận hành cần phải lập ra quy trình đảm bảo chất lượng đặc thù, ví dụ như được vạch ra dưới đây: [7]

- a) Vị trí của điểm hút nước;
- b) Loại bơm (hút hay nén áp suất);
- c) Vật liệu của các bộ phận mang nước (bơm, ống/ống nhựa mềm, kể cả các ống nối, thiết bị lấy mẫu);
- d) Quãng thời gian và thể tích mẫu của các mẫu rời rạc;
- e) Làm mát/đông lạnh/bảo quản;
- f) Chuyển mẫu tổ hợp sau khi đồng nhất hóa vào các bình chứa mẫu; và

g) Làm sạch và bảo dưỡng phương tiện lấy mẫu.

7.4.3 Xử lý sơ bộ mẫu

Việc các thành phần của mẫu nước bị thay đổi rất nhanh do hoạt động sinh học và các quá trình phản ứng hóa học, phải thực hiện các biện pháp bảo quản và xử lý sơ bộ ngay lập tức sau khi lấy mẫu. Loại xử lý sơ bộ mẫu và bảo quản mẫu cần phải được lập ra cho từng thông số hoặc nhóm thông số trong "binh chứa và kế hoạch bảo quản" và được lồng vào trong quy trình vận hành tiêu chuẩn. Đội ngũ nhân viên lấy mẫu cần phải tuân thủ theo các hướng dẫn bảo quản do phòng thí nghiệm cung cấp.

7.4.4 Đồng nhất mẫu và lấy mẫu con

Nếu thể tích mẫu được yêu cầu là lớn đến nỗi cần đến một vài máy bơm lấy mẫu và/hoặc các bình chứa mẫu khác nhau phải được đổ đầy với một mẫu thì tính đồng nhất của mẫu cần phải được đảm bảo. Điều này đặc biệt quan trọng trong các mẫu có chứa các hạt và các mẫu dùng để xác định các chất phân tích bị tích tụ trên các hạt rắn.

Đối với các thể tích mẫu lớn, cần phải sử dụng bộ làm đồng nhất với các bình mẫu có thể vận chuyển được và với các que khuấy từ hoặc que khuấy cơ học dùng cho lấy mẫu nước thải.

Tùy thuộc vào phạm vi nghiên cứu, có các phương án lấy mẫu sau đây: [7]

a) Lấy mẫu con từ một chiếc xô

Trong thực tế, lấy mẫu với một cái xô đã chứng tỏ là dễ dàng để thực hiện. Điều tiên quyết là tất cả các mẫu con có thể được nạp đầy tràn xô và không có tính đồng nhất trong mẫu điểm. Mẫu được thu thập bằng sử dụng chai lọ phù hợp và sau đó được phân phối đến các bình đựng mẫu khác nhau. Các mẫu nhỏ dùng cho các thông số mà trong đó có tồn tại sự phụ thuộc từ các chất lơ lửng (như kim loại nặng, tổng photpho) được ưu tiên đóng chai. Nếu cần thiết, mẫu được mức lên bằng gàu cần phải được đồng nhất hóa nhẹ nhàng giữa các lần nạp mẫu riêng rẽ bằng phương tiện que khuấy phù hợp.

b) Lấy mẫu con sử dụng dụng cụ làm đồng nhất

Các mẫu gàu đơn lẻ trước tiên được cho vào một chai thu thập mẫu vừa đủ lớn mà từ đó các bình chứa mẫu khác nhau (mẫu con) sẽ được nạp mẫu vào bằng một vòi phân phối sau khi khuấy trộn nhẹ nhàng, liên tục và đủ.

Để thu thập, khuấy trộn và nạp các thể tích mẫu lớn, thì các dụng cụ làm đồng nhất với các chai lọ chứa mẫu có thể vận chuyển được cùng với bộ khuấy từ hoặc bộ khuấy cơ học là rất phù hợp vì chúng được dùng cho lấy mẫu nước thải. Trong lúc nạp mẫu vào bình chứa mẫu cần phải khuấy nhẹ nhàng liên tục để tránh được sự trao đổi khí.

Để chứng tỏ tính đồng nhất của mẫu trong bình chứa, quan trắc các thông số hóa-lý (ví dụ chất rắn lơ lửng, các kim loại, các hợp chất hữu cơ) trên các mẫu được lấy tại các độ cao khác nhau trong bình chứa.

- Xác định thời lượng quá trình đồng nhất hóa để đạt được thành phần đồng nhất của dòng nước thải

trong bình chứa, và

- Đảm bảo tính đại diện của mẫu.

Khác nhau tối đa giữa hai phép đo cho thông số được chọn để thỏa mãn tiêu chí đồng nhất cần phải nhỏ hơn 20 %. Chi tiết hơn, xem ví dụ trong Phụ lục C.

Để tránh thay đổi do quá nhiều khí đi vào, phải nạp đầy các bình chứa mẫu để xác định các thông số để bay hơi nào đó cho đến khi mẫu chảy trào ra, để cho ít nhất hai lần thể tích mẫu trào ra và sau đó đóng bình chứa lại ngay và kiểm tra để đảm bảo không có bọt khí.

7.4.5 Lọc mẫu

Trong một số trường hợp, mục tiêu của lấy mẫu là xác định các thành phần hòa tan (ví dụ kim loại, chất dinh dưỡng, hợp chất hữu cơ hòa tan- DOC). Một số yêu cầu được nêu ra trong TCVN 6663-3 (ISO 5667-3:2012) [*Lọc tại chỗ*]. Để làm việc này, khuyến nghị là tách thành phần "hòa tan" khỏi thành phần "hạt" tại nơi lấy mẫu trước khi vận chuyển về phòng thí nghiệm. Theo cách này, có thể giảm thiểu các thay đổi trong thành phần có thể xảy ra sau lấy mẫu và trước mọi bước xử lý trong phòng thí nghiệm hoặc trước khi tiến hành phép phân tích. Nếu lọc mẫu tại chỗ là không khả thi, thì các mẫu đó cần phải được lọc ngay sau khi nhận mẫu tại phòng thí nghiệm. Nếu các thao tác để tách chất rắn (ví dụ lọc, để lắng, ly tâm) được yêu cầu thì các yêu cầu đó phải được làm đầu tiên trước khi bảo quản.

Lựa chọn các phương pháp lọc tùy thuộc vào phạm vi nghiên cứu. Cần phải xem xét đến các hướng dẫn tương ứng của các tiêu chuẩn riêng rẽ.

Để lọc tại chỗ, sử dụng các thiết bị lọc xách tay sử dụng lọc màng (ví dụ 0,45 m) cùng với các xi-ranh dùng một lần. Cần thiết rửa cái lọc tại phòng thí nghiệm hoặc tại chỗ là cần thiết vì trong cái lọc có thể có chứa các thông số nào đó do vật liệu chế tạo. Vật liệu cái lọc cần phải được xem xét thường xuyên đối với giá trị trắng trước khi sử dụng nó để lấy mẫu.

Để quan trắc các kim loại hòa tan ưu tiên, khuyến nghị rằng quá trình lọc mẫu nước nên được tiến hành dưới các điều kiện được tiêu chuẩn hóa ngay lập tức sau lấy mẫu tại chỗ, vì sự thất thoát đáng kể do hấp phụ vào thành bình chứa mẫu là chắc chắn xảy ra trong một thời gian rất ngắn, đặc biệt là trong các mẫu có hàm lượng cao chất rắn lơ lửng. [9]

7.4.6 Bảo quản lấy mẫu

Các yêu cầu cho bảo quản theo các thành phần phân tích cần xác định riêng rẽ đã được lập thành tài liệu trong TCVN 6663-3 (ISO 5667-3). Tài liệu này hình thành nên cơ sở cho việc bảo quản một "bình chứa và kế hoạch bảo quản". Các quy định kỹ thuật của TCVN 6663-3 (ISO 5667-3) được áp dụng nếu chúng không khác biệt so với những quy định kỹ thuật được nêu ra trong các tiêu chuẩn khác.

Đối với những mẫu không được xử lý với các chất bảo quản, các bình chứa mẫu cần phải được nạp đầy và đóng kín ngay lập tức để giảm thiểu nhiễm bẩn chéo từ các nguồn bên ngoài (xem đoạn nội dung dưới đây).

TCVN 6663-14:2018

Điều cơ bản là cần đảm bảo rằng mọi chất bảo quản là đều được pha chế và phân phối đúng. Cần phải sử dụng bình chứa mẫu cho các mẫu được bảo quản bằng hóa chất (dành riêng cho cùng các nghiên cứu) và được đánh dấu tương ứng. Tránh nhầm lẫn ghi nhãn và nhiễm bẩn từ việc đậy bình chứa. Cần phải lưu ý đến độ bền của chất bảo quản.

Khi chuẩn bị các chai lọ chứa chất bảo quản, khuyến nghị rằng quá trình chuẩn bị các bình chứa cần được tiến hành theo một tuần tự mà nó giảm được nguy cơ tạo ra sai số do nhiễm bẩn thành phần cần xác định được quan tâm từ chất dùng cho bảo quản thành phần cần xác định khác trong tập hợp phân tích. Ví dụ, sử dụng cloroform như là chất diệt sinh học trong bảo quản mẫu cho các ứng dụng cụ thể cần phải không được thực hiện trong cùng môi trường như khi các chai lọ được yêu cầu dùng để thu thập các mẫu dùng cho phân tích dung môi clo hóa.

Các mẫu đảm bảo chất lượng được dùng để vận chuyển, ổn định hóa và lưu giữ phải được xử lý với cùng các quá trình như với các mẫu thử nghiệm. Thêm vào đó, thông tin nhận biết trên các nhãn mẫu cho các mẫu đảm bảo chất lượng cần phải đảm bảo không được biết là các mẫu QA.

8 Nhận biết mẫu

Từng bình chứa mẫu phải được đánh dấu lâu bền và rõ ràng. Không sử dụng các bút đánh dấu với dung môi (nguy cơ nhiễm bẩn cho mẫu). Ví dụ nhãn có thể gồm thông tin sau đây:

- a) Số mẫu;
- b) Điểm lấy mẫu;
- c) Ngày tháng và thời gian;
- d) Chất bảo quản, khi thông tin về loại và lượng của chất bảo quản thêm vào được áp dụng, và
- e) Xử lý trước của mẫu tại chỗ (ví dụ mẫu được lọc).

Đối với các thông số (hoặc các nhóm thông số) nhất định, có thể sử dụng các bộ bình chứa mẫu có thể nhận biết rõ ràng nhằm tránh nhiễm bẩn chéo.

9 Biên bản mẫu hiện trường

Mô tả từng điểm lấy mẫu. Trong trường hợp thuộc một chương trình dài hạn, các điều kiện đã được thỏa thuận và vẫn không bị thay đổi thì không cần thiết được nêu ra lại. Trong trường hợp này, chỉ nêu các phép đo tại hiện trường (*in situ*) và những thay đổi như điều kiện thời tiết và các quan sát bất thường cần được ghi lại, ví dụ:

- a) Sai lệch so với thứ tự lấy mẫu;
- b) Những khác thường và riêng biệt của quá trình lấy mẫu;
- c) Những sử dụng không bình thường của con người (xả nước, hút nước); và
- d) Những sai lệch so với các qui trình vận hành.

Khi xảy ra những bất thường, bổ sung vào biên bản với các phác họa và các bức ảnh là rất hữu dụng.
 Khi lấy mẫu vì các lý do đặc biệt, cần phải nêu ra thông tin chi tiết, kể cả lý do để lấy mẫu và mọi bước bảo quản đã được thực hiện.

10 Bảo quản và lưu giữ mẫu

Vận chuyển và nhận mẫu trong phòng thí nghiệm là sự kết nối giữa lấy mẫu và phân tích.

Những yêu cầu trong các tiêu chuẩn phân tích riêng rẽ kết hợp với TCVN 6663-3 (ISO 5667-3) hình thành nên cơ sở cho vận chuyển và lưu giữ của mẫu. Các quy định kỹ thuật của TCVN 6663-5 (ISO 5667-3) giữ nguyên giá trị nếu chúng không sai khác với các quy định kỹ thuật được nêu ra trong các tiêu chuẩn khác.

Nếu có thể, các mẫu cần phải được phân phối đến phòng thí nghiệm trong cùng ngày lấy mẫu. Trong quá trình vận chuyển, phải tuân theo các điều kiện chuyên chở được mô tả trong quy trình phân tích (ví dụ được làm lạnh). Lấy mẫu và phân tích cần phải nằm trong phạm vi thời gian được lập cho các phương pháp phân tích tương ứng. Các bình chứa được đổ đầy mẫu cần phải được vận chuyển đến phòng thí nghiệm theo cách sao cho chống được sương giá và không bị vỡ, tránh nhiệt độ cao và ánh sáng và phù hợp với "kế hoạch bình chứa và bảo quản". Đó là để đảm bảo và khẳng định biên bản lấy mẫu.

Mẫu và biên bản lấy mẫu cần phải được đội ngũ nhân sự lấy mẫu chuyển cho một nhân viên có trách nhiệm của phòng thí nghiệm hoặc của điểm thu thập mẫu thí nghiệm tương ứng. Nếu điều đó là không thể thực hiện được thì mẫu phải được lưu giữ theo cách thức phù hợp.

11 Kỹ thuật kiểm soát chất lượng quá trình lấy mẫu

11.1 Khái quát

Lấy mẫu được định nghĩa trong TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) là quá trình lấy một phần được dự định là đại diện của một vùng nước (hoặc bùn hoặc cặn lắng), nhằm mục đích kiểm tra các đặc tính khác nhau được qui định ra.

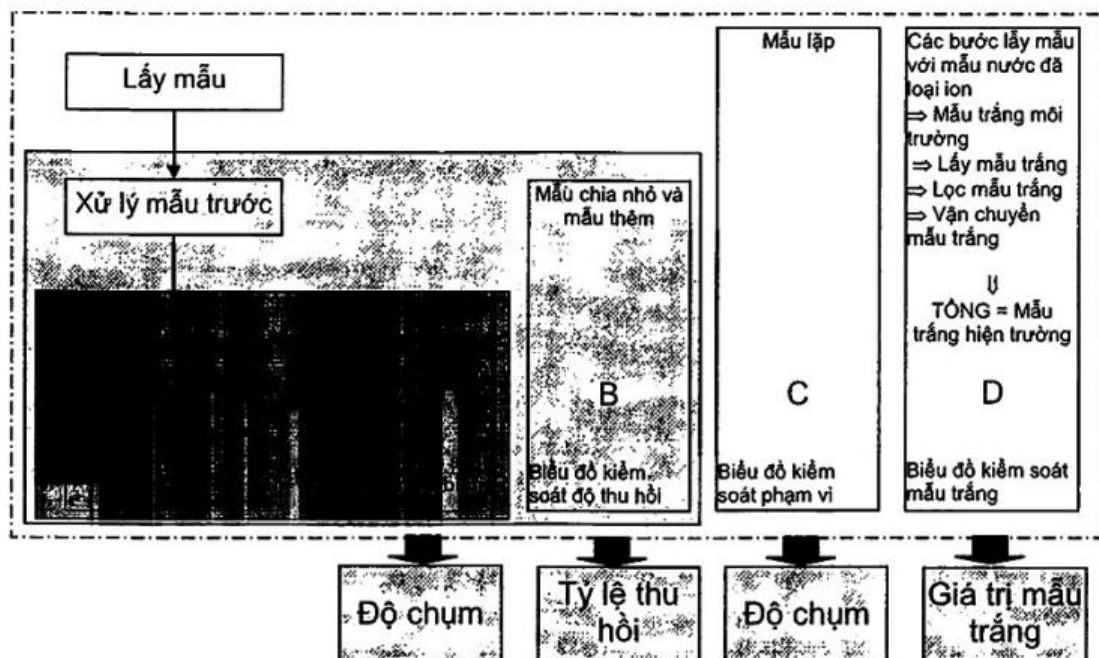
Hướng dẫn dưới đây về quy trình kiểm soát chất lượng có thể được dùng để phân định ra và định lượng các sai số liên quan đến quá trình lấy mẫu.

Các phép đo kiểm soát chất lượng được sử dụng để kiểm soát toàn bộ quá trình hoặc phần của các bước phân tích. Kiểm soát chất lượng thông thường được chỉ ra ở Hình 2.

Độ đúng của lấy mẫu là tổng của độ chính xác và độ xác thực không thể được xác định một cách trực tiếp, vì độ không đúng của các bước sau đó (chuẩn bị mẫu và phép đo) lại rơi vào trong phép xác định.

Thường là không kiểm tra xác nhận được độ đúng của các kết quả điều tra về nước từ các đại lượng lớn hơn như là kết quả đại diện vì cách duy nhất là kiểm tra xác nhận quá trình, mẫu thêm nói chung lại không khả thi.

Độ chính xác của lấy mẫu chỉ có thể được xác định gián tiếp, nếu biết được độ chính xác của các bước phụ khác.



CHÚ DẪN:

- A Xác định độ chính xác và độ xác thực của chuẩn bị mẫu và đo mẫu
- B Xác định độ thu hồi từ xử lý trước mẫu, chuẩn bị mẫu và đo mẫu
- C Xác định độ chính xác của tổng thể quá trình (lấy mẫu, xử lý trước mẫu, chuẩn bị mẫu và đo mẫu)
- D Xác định giá trị mẫu trắng của tổng thể quá trình

Hình 2 – Sơ đồ minh họa về kiểm soát chất lượng thường dùng cho phân tích nước [10]

Điều quan trọng là phải nhấn mạnh rằng các biện pháp kiểm soát chất lượng được thảo luận dưới đây cần phải được áp dụng trong bối cảnh phương pháp tiếp cận được tổ chức tốt theo kiểm soát chất lượng. Điều này sẽ bao gồm cả việc xem xét lại toàn bộ phương pháp lấy mẫu xem có thích hợp với mục đích được dự định hay không. Trong phạm vi đó, cần cân nhắc việc lựa chọn các kỹ thuật lấy mẫu, vị trí lấy mẫu, số lượng và loại mẫu phải lấy, đào tạo nhân viên lấy mẫu, vận chuyển mẫu, bảo quản và lưu giữ mẫu. Phương pháp tiếp cận được lựa chọn phải được lập thành tài liệu đầy đủ và phải lập một hệ thống lưu giữ và ghi chép tài liệu. Một chương trình kiểm soát chất lượng thích hợp có thể gồm bất kỳ hoặc tất cả các kỹ thuật liệt kê dưới đây. Nỗ lực thực hiện việc kiểm soát chất lượng lấy mẫu phụ thuộc vào mục tiêu của chương trình, song ít nhất 2 % công sức phân tích nên được dành cho việc quản lý chất lượng lấy mẫu. Như đã đề cập trước đây, các biện pháp kiểm soát chất lượng trong việc lấy mẫu có ba mục tiêu chính sau đây:

- a) Để cung cấp được phương thức giám sát và phát hiện các sai số lấy mẫu cũng như biện pháp để loại các dữ liệu không hợp lệ hoặc sai khác;

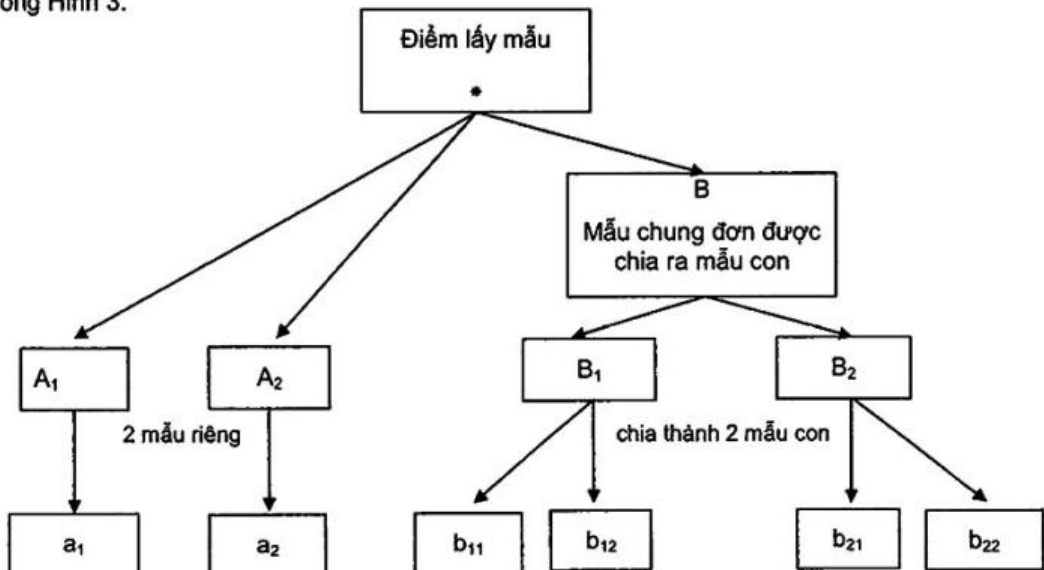
- b) Để hành động như là chứng minh rằng các sai số lấy mẫu đã được kiểm soát một cách thích hợp; và
- c) Để chỉ ra được sự biến động của việc lấy mẫu và qua đó đưa ra hướng dẫn cho khía cạnh rất quan trọng này của sai số; Trong điều mục này, các kỹ thuật kiểm soát chất lượng sau đây được được mô tả:
- 1) Lấy các mẫu lặp như là một phép kiểm tra độ chính xác của quá trình lấy mẫu (xem 11.2);
 - 2) Sử dụng các mẫu trắng hiện trường để giám sát các nguồn gây nhiễm bản mẫu (xem 11.3), và
 - 3) Sử dụng các mẫu thêm khi kiểm soát chất lượng để đánh giá độ ổn định của mẫu trong quá trình vận chuyển và lưu giữ mẫu (xem 11.6).

11.2 Các mẫu lặp để kiểm soát chất lượng

Mục này có thể dùng cho hàng loạt phương pháp tiếp cận để kiểm soát chất lượng nhằm để đánh giá sai số ngẫu nhiên liên quan với các mức độ khác nhau của quá trình lấy mẫu:

- a) *Biến động do phân tích*: các phép phân tích lặp lại đối với cùng một mẫu trong phòng thí nghiệm có thể được sử dụng để đánh giá sai số phân tích nhất thời
- b) *Biến động do phân tích và lấy mẫu con/vận chuyển mẫu*: phân tích các mẫu lặp lấy tại hiện trường (B_1 và B_2) từ mẫu chung (B) (mẫu có được bằng cách áp dụng một lần quy trình lấy mẫu). Sự khác nhau giữa các số liệu như vậy sẽ cho được ước lượng về sự biến động do phân tích cộng với sự biến động do lấy mẫu (gồm cả việc lưu mẫu nhưng không tính đến các ảnh hưởng từ bình lấy mẫu).
- c) *Biến động do phân tích và do lấy mẫu tổng*: phân tích các mẫu chung thu được bằng cách áp dụng riêng rẽ quy trình lấy mẫu. Cách này chỉ ra sự biến động của toàn bộ quá trình lấy mẫu và phân tích (A_1 và A_2).

Mối liên hệ giữa các biến động lấy mẫu khác nhau trong ví dụ b) và c) được minh họa dưới dạng biểu đồ trong Hình 3.



Hình 3 – Lưu đồ minh họa mối liên hệ giữa các biến động lấy mẫu khác nhau

Sự khác nhau giữa A_1 và A_2 cho một ước lượng về toàn bộ biến động trong quá trình lấy mẫu (lấy mẫu, bình chứa, lưu mẫu và phân tích).

Sự khác nhau giữa B_1 và B_2 (được thể hiện dưới dạng giá trị trung bình của b_{11} và b_{12} và b_{21} và b_{22}) cho một ước lượng các biến động do phân tích và biến động trong quá trình lấy mẫu (gồm việc lưu mẫu, không tính đến thay đổi do bình đựng mẫu).

Sự khác nhau giữa các phân tích lặp b_{11} và b_{12} , và b_{21} và b_{22} cho một ước lượng về độ chính xác (độ chụm) của kết quả phân tích.

Việc phân tích các mẫu lặp cung cấp ước lượng về sự góp phần của sai số phân tích cho tất cả các ví dụ trong Hình 4 đến Hình 9.

So sánh giữa các ước lượng khác nhau về độ biến động được mô tả ở trên có thể dùng để phân định những nguồn quan trọng nhất tạo ra độ bất định của phép đo. Điều này được minh họa trong Bảng 2 và Bảng 3 dưới đây.

Bảng 2 – Độ biến động phân tích được dùng để phân định ra nguồn của độ bất định của phép đo

Mẫu số		1	2	3	4	5	6	7
Kết quả lặp	-1	1,61	1,72	2,21	1,38	2,25	2,8	1,74
	-2	1,55	1,98	1,99	1,55	2,44	2,55	1,55
Ước tính của biến động (1 bậc tự do)		0,0018	0,0338	0,0243	0,01445	0,01805	0,03125	0,01805

CHÚ THÍCH: Các ước lượng biến động được góp chung (trung bình của các ước lượng ở trên) với 7 bậc tự do = 0,02023.

Các kết quả lặp sau đây thu được cho một loạt các mẫu nước thải, từng mẫu của chúng được phân chia thành hai phần phân tích. Các phần này được phân tích để cho ra các kết quả như dưới đây.

Bảng 3 – Độ biến động phân tích và lấy mẫu con/vận chuyển đối với loạt lấy mẫu nước thải

Mẫu số		1	2	3	4	5	6	7
Kết quả lặp	-1	2,66	1,66	2,31	1,99	1,85	1,81	2,66
	-2	1,85	2,22	1,44	1,55	2,54	2,55	1,85
Ước lượng của biến động (1 bậc tự do)		0,3281	0,1568	0,3785	0,0968	0,2381	0,3528	0,3281

CHÚ THÍCH 1: Ước lượng phân tích + biến động của xử lý mẫu được góp chung – với 6 bậc tự do = 0,258.
CHÚ THÍCH 2: Nồng độ của mẫu được chọn cần phải tương tự với nồng độ của mẫu được chọn trong Bảng 2.

Hai ước lượng này của biến động phân tích và biến động phân tích và lấy mẫu con/vận chuyển có thể được so sánh bằng sử dụng phép kiểm tra F (F-test) một cách thích hợp: giá trị F quan sát được = 12,75.

Giá trị F từ bảng F (F-Table) (với 7 và 6 bậc tự do và mức xác suất là 95 %) = 4,2.

Giá trị F được quan sát từ các giá trị của Bảng 2 và Bảng 3 là lớn hơn giá trị của bảng F (F-Table) do đó có lý do để tin rằng có các nguồn quan trọng gây ra thay đổi ở giai đoạn lấy mẫu/xử lý mẫu. Trong

trường hợp mẫu được lấy, ví dụ để xác định amoniac, có thể là hợp lý để điều tra khả năng mà bảo quản mẫu cần chú ý hoặc là khả năng nồng độ đã thay đổi trong giai đoạn mẫu được lấy.

11.3 Các mẫu trắng hiện trường

Kỹ thuật này có thể được dùng để phân định ra mọi sai số liên quan đến nhiễm bẩn bình chứa lấy mẫu và quá trình lấy mẫu (xem Hình 4).

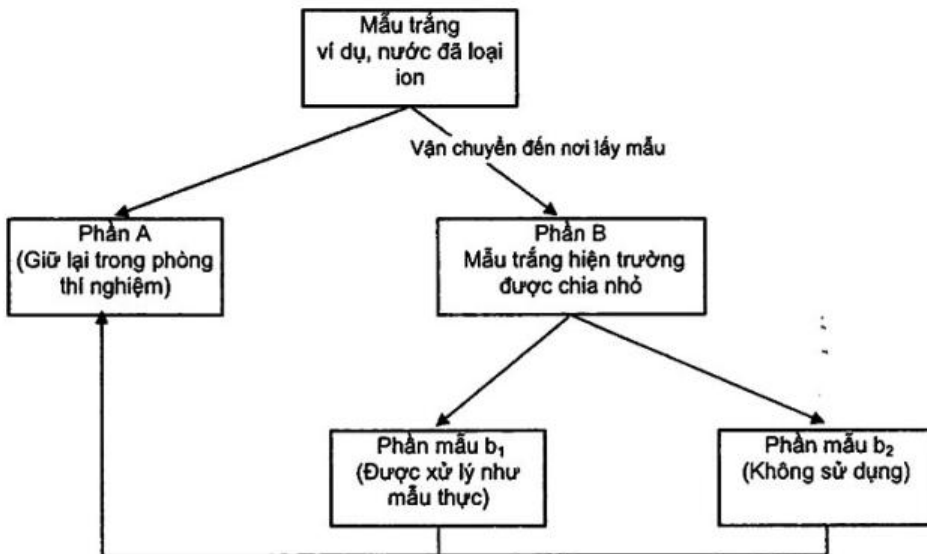
CHÚ THÍCH: Các mẫu trắng hiện trường là các mẫu trắng phòng thí nghiệm được mang đến hiện trường, được xử lý như là các mẫu và được phân tích làm một phép kiểm tra các quy trình lấy mẫu.

Trong phòng thí nghiệm, dùng một mẫu trắng dạng nước đã được lọc ion thành 2 phần, phần A và phần B. Giữ phần A lại trong phòng thí nghiệm. Phần B mẫu trắng hiện trường được chuyển ra hiện trường và chia làm hai phần mẫu nhỏ b_1 và b_2 .

Phần mẫu b_1 phải được xử lý dùng bình lấy mẫu và kỹ thuật cồng giống như với mẫu thật càng tốt.

Phần mẫu b_2 phải được giữ lại và đưa trở lại phòng thí nghiệm mà không tiến hành bất cứ xử lý nào thêm tại hiện trường.

Phần mẫu b_1 được xử lý như một mẫu thật, cùng với phần mẫu b_2 không được sử dụng, được đưa về phòng thí nghiệm để phân tích.



Hình 4 – Lưu đồ minh họa các các kỹ thuật mẫu trắng hiện trường dùng nước đã loại ion để phân định ra các sai số nhiễm bẩn lấy mẫu

So sánh kết quả của Phần A và phần mẫu b_1 xác định ra sai số do lấy mẫu, xử lý và vận chuyển mẫu.

So sánh kết quả của phần A và phần mẫu b_2 xác định ra sai số do quá trình vận chuyển mẫu.

So sánh kết quả của phần mẫu b_1 và phần mẫu b_2 xác định ra sai số do nhiễm bẩn bình lấy mẫu hoặc quá trình lấy mẫu.

11.4 Súc rửa phương tiện thiết bị (các bình lấy mẫu)

Kỹ thuật này có thể được sử dụng để phân định ra các sai số liên quan đến nhiễm bẩn của các thiết bị lấy mẫu và quá trình lấy mẫu gây ra do súc rửa không đủ sạch các bình lấy mẫu (xem Hình 5).

Các quy trình liên quan đến các mẫu trắng hiện trường có thể được sử dụng tại chỗ ngay sau giai đoạn lấy mẫu.

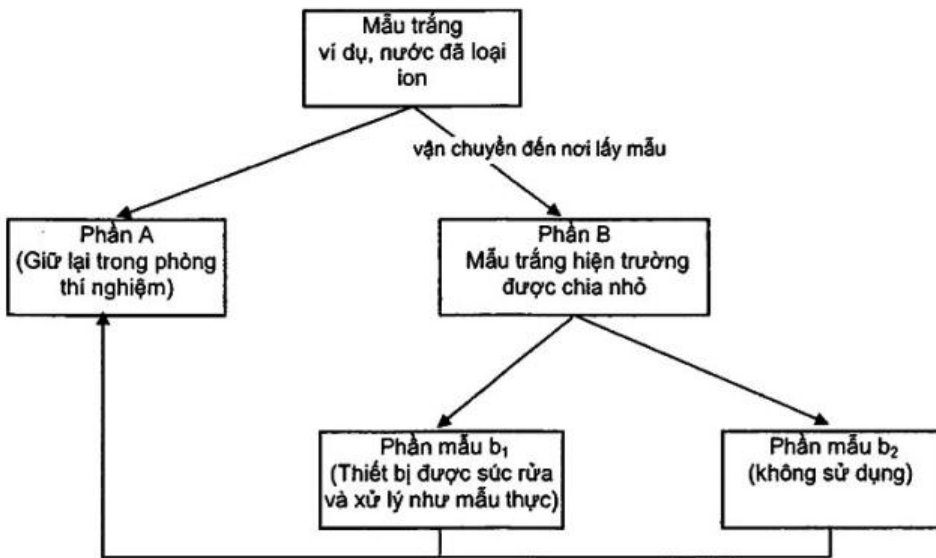
Trong phòng thí nghiệm, chia một mẫu nước đã loại ion thành hai phần, Phần A và Phần B. Phần A được giữ lại trong phòng thí nghiệm. Phần B (mẫu trắng hiện trường) được vận chuyển ra hiện trường và được chia làm hai phần mẫu nhỏ b_1 và b_2 .

Phần mẫu b_1 cần phải được xử lý để rửa bình lấy mẫu với kỹ thuật càng giống với các mẫu thật càng tốt.

Phần mẫu b_2 được giữ lại và đưa trở lại phòng thí nghiệm mà không có bất kỳ xử lý nào thêm tại hiện trường. Phần mẫu b_1 , cùng với phần mẫu b_2 không được sử dụng, được đưa về phòng thí nghiệm để phân tích.

So sánh kết quả của Phần A và phần mẫu b_1 xác định ra sai số do việc chưa làm sạch kỹ các bình lấy mẫu.

So sánh kết quả của phần A và phần mẫu b_2 xác định ra sai số do việc vận chuyển mẫu. So sánh kết quả của phần mẫu b_1 phần mẫu b_2 , xác định ra sai số do nhiễm bẩn bình lấy mẫu hoặc quá trình lấy mẫu do chưa làm sạch kỹ các bình lấy mẫu.



Hình 5 – Lưu đồ minh họa súc rửa bằng sử dụng mẫu trắng nước đã loại ion để phân định ra nhiễm bẩn chéo của thiết bị lấy mẫu và các quá trình lấy mẫu

11.5 Hiệu suất lọc

11.5.1 Khái quát

Kỹ thuật này được sử dụng để xác định ra sai số liên quan đến nhiễm bẩn của các bình lấy mẫu và quá

trình lấy mẫu có kèm theo lọc mẫu.

Khi có yêu cầu lọc mẫu tại chỗ, thì các mẫu trắng hiện trường và/hoặc các mẫu dùng để đảm bảo chất lượng theo tiêu chuẩn đều phải được xử lý bằng việc sử dụng các quy trình lọc giống như dùng cho mẫu thật.

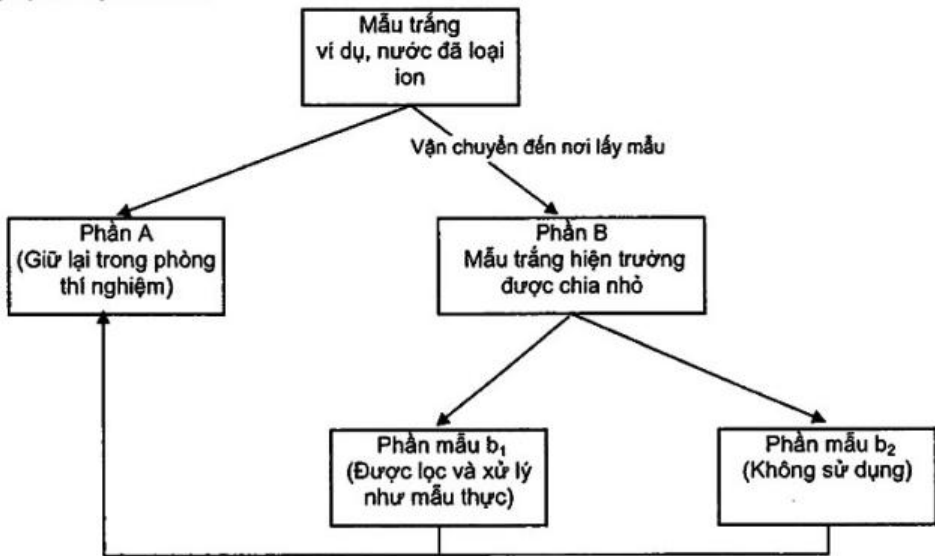
11.5.2 Lọc mẫu trắng nước đã loại ion

Kỹ thuật này có thể được dùng để phân định bất kỳ sai số nào liên quan đến bình lấy mẫu, thiết bị lọc, quá trình lấy mẫu và sự nhiễm bẩn mẫu (xem Hình 6).

Trong phòng thí nghiệm, chia một mẫu nước đã loại ion ra thành hai phần, Phần A và Phần B. Giữ phần A lại trong phòng thí nghiệm. Phần B (mẫu trắng hiện trường) được vận chuyển đến hiện trường và được chia thành hai phần mẫu nhỏ là b_1 và b_2 .

Phần mẫu b_1 được xử lý bằng dùng bình lấy mẫu và thiết bị lọc cùng với một kỹ thuật càng giống với các mẫu thật càng tốt. Phần mẫu b_2 được giữ lại và đưa trở về phòng thí nghiệm, không có bất kỳ một xử lý nào tại hiện trường.

Phần mẫu b_1 được xử lý như mẫu thật, cùng với phần mẫu b_2 không được sử dụng, được đưa về phòng thí nghiệm để phân tích.



Hình 6 – Lưu đồ minh họa kỹ thuật lọc mẫu trắng nước đã loại ion để phân định ra sai số lọc khi lấy mẫu và sai số của quá trình

So sánh kết quả của Phần A và phần mẫu b_1 xác định ra sai số do lọc khi lấy mẫu, do xử lý mẫu khi lấy mẫu và vận chuyển mẫu.

So sánh kết quả của phần A và phần mẫu b_2 xác định ra sai số do việc vận chuyển mẫu.

So sánh kết quả của phần mẫu b_1 và phần mẫu b_2 xác định ra sai số do nhiễm bẩn bình lấy mẫu hoặc các quá trình lấy mẫu trong khi lọc.

11.5.3 Lọc mẫu đảm bảo chất lượng được thêm

Kỹ thuật này có thể được sử dụng để xác định ra mọi sai số liên quan đến bình lấy mẫu, thiết bị lọc, các quá trình lấy mẫu, tính không ổn định của mẫu và nhiễm bẩn mẫu (xem Hình 7).

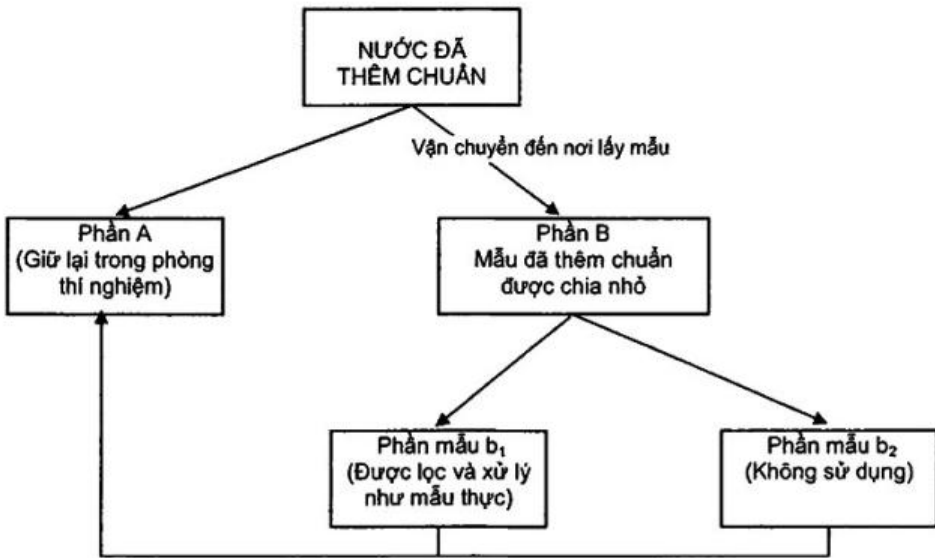
Trong phòng thí nghiệm, chuẩn bị một mẫu môi trường đã được phân tích trước đó bằng cách thêm vào mẫu một lượng đã biết của thành phần cần xác định. Lượng thành phần cần xác định này để thêm vào cần phải được chọn sao cho các phép đo được tiến hành đối với nồng độ đó có thể thu được độ chính xác tốt nhất.

Chia mẫu này ra thành hai phần, Phần A và Phần B. Phần A được giữ lại trong phòng thí nghiệm. Phần B được mang ra hiện trường và được chia ra thành hai phần b_1 và b_2 .

Phần mẫu b_1 cần được xử lý bằng sử dụng bình lấy mẫu và thiết bị lọc cũng như kỹ thuật càng giống với mẫu thật càng tốt.

Phần mẫu b_2 được giữ lại và đưa trở về phòng thí nghiệm, không có bất cứ xử lý nào thêm tại hiện trường.

Phần mẫu b_1 được xử lý như mẫu thật, cùng với phần mẫu b_2 không được sử dụng, cần được đưa trở về phòng thí nghiệm để phân tích.



Hình 7 – Lưu đồ minh họa việc lọc mẫu đảm bảo chất lượng được thêm để phân định ra sự nhiễm bẩn của mẫu và lọc mẫu, và sai số của thiết bị

So sánh các kết quả của Phần A và phần mẫu b_1 xác định ra sai số do lấy mẫu, bao gồm các quá trình lấy mẫu, thiết bị lọc, độ không ổn định mẫu và do vận chuyển mẫu.

So sánh các kết quả của phần A và phần mẫu b_2 xác định ra sai số do việc vận chuyển mẫu.

So sánh các kết quả của phần mẫu b_1 và phần mẫu b_2 xác định ra sai số do nhiễm bẩn các bình lấy mẫu, thiết bị lọc và các quá trình lấy mẫu, và các sai số do mẫu không bền vững và sự nhiễm bẩn của mẫu.

11.6 Kỹ thuật 1 – Các mẫu thêm

11.6.1 Khái quát

Kỹ thuật này có thể được dùng để đánh giá sai số hệ thống của quá trình lấy mẫu bao gồm việc xác định các sai số liên quan đến sự nhiễm bẩn của bình lấy mẫu và quá trình lấy mẫu. Kỹ thuật này đặc biệt có giá trị trong việc phân định ra các sai số do tính không bền vững của mẫu, kể cả việc mất các thành phần cần xác định do bay hơi, hấp phụ và các yếu tố sinh học khác; ví dụ các thành phần cần xác định như các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, các kim loại lượng vết (khi các mẫu được lọc) và chất dinh dưỡng. Có hai kỹ thuật chính; thêm vào mẫu nước đã loại ion (xem Hình 8); và thêm vào các mẫu môi trường (xem Hình 9).

11.6.2 Mẫu nước đã loại ion được thêm

Trong phòng thí nghiệm, chia một mẫu nước đã lọc ion được thêm thành hai phần, Phần A và Phần B. Phần A được giữ lại trong phòng thí nghiệm. Phần B được vận chuyển đến hiện trường và được chia ra thành ba phần b_1 , b_2 và b_3 .

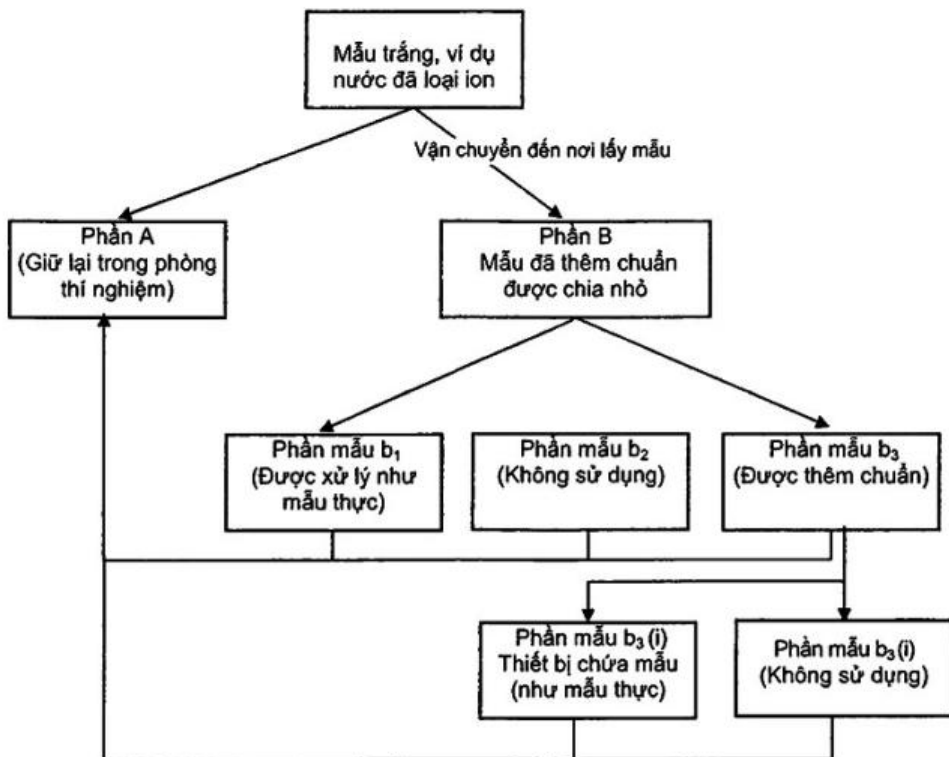
Phần mẫu b_1 cần được xử lý bằng sử dụng bình lấy mẫu càng giống như đối với các mẫu thật càng tốt.

Phần mẫu b_2 được giữ lại và đưa trở lại phòng thí nghiệm mà không có bất cứ một xử lý thêm nào tại hiện trường.

Phần mẫu b_3 cần phải được thêm với nồng độ đã biết của thành phần cần xác định và sau đó được chia ra làm hai phần b_3 (i) và b_3 (ii).

Phần mẫu b_3 (i) cần được xử lý dùng cùng bình lấy mẫu và cùng một kỹ thuật càng giống như đối với các mẫu thật càng tốt.

Phần mẫu b_3 (ii) được giữ lại và mang trở về phòng thí nghiệm, không có thêm bất cứ xử lý nào tại hiện trường.



Hình 8 – Lưu đồ minh họa Kỹ thuật 1 các mẫu nước đã loại ion được thêm để phân định ra sự nhiễm bẩn từ bình lấy mẫu và quá trình lấy mẫu

Chuyển các phần mẫu b_1 , b_2 , $b_3(i)$ và $b_3(ii)$ trở lại phòng thí nghiệm để phân tích.

So sánh kết quả của Phần A và phần mẫu b_1 để xác định sai số do quá trình xử lý khi lấy mẫu và vận chuyển.

So sánh kết quả của Phần A và phần mẫu b_2 để xác định ra sai số do việc vận chuyển mẫu.

So sánh kết quả của Phần A và phần mẫu thêm $b_3(ii)$ để xác định ra các sai số do bất kỳ một sự không ổn định nào của mẫu và sự nhiễm bẩn của mẫu và vận chuyển mẫu.

So sánh kết quả của Phần A và phần mẫu thêm $b_3(i)$ xác định ra sai số do xử lý mẫu và vận chuyển, và mọi sai số do sự không ổn định và nhiễm bẩn của mẫu.

So sánh kết quả của phần mẫu b_1 và phần mẫu b_2 để xác định ra sai số do nhiễm bẩn bình lấy mẫu và xử lý khi lấy mẫu (loại trừ các sai số do vận chuyển).

So sánh kết quả của phần mẫu b_2 và phần mẫu $b_3(ii)$ để xác định ra sai số do mẫu không ổn định và nhiễm bẩn của mẫu.

So sánh kết quả của phần mẫu $b_3(i)$ và $b_3(ii)$ để xác định ra sai số do sự nhiễm bẩn các bình lấy mẫu hoặc do các quá trình lấy mẫu.

11.7 Kỹ thuật 2 – Mẫu môi trường thêm chuẩn

Mẫu có thể được chuẩn bị hoặc trong phòng thí nghiệm hoặc tại chỗ. Lý tưởng nhất, là thêm mẫu nên được tiến hành ở hiện trường tại thời điểm lấy mẫu. Việc này có thể cần kỹ năng chuyên môn của chuyên gia và có thể không thông dụng đối với phân tích thường nhật.

Cách khác, chuẩn bị tại phòng thí nghiệm một mẫu môi trường đã được phân tích từ trước bằng cách thêm chất cần xác định vào mẫu. Lượng chất cần xác định bổ sung này phải được chọn sao cho phép phân tích được tiến hành ở nồng độ mà tại đó thu được độ chính xác cao nhất.

Chia mẫu này thành hai phần, Phần A và Phần B. Giữ phần A lại trong phòng thí nghiệm. Phần B được vận chuyển đến hiện trường và lại được chia thành hai phần mẫu nhỏ b_1 và b_2 .

Phần mẫu b_1 cần được xử lý bằng sử dụng bình lấy mẫu và cùng kỹ thuật càng giống với các mẫu thật càng tốt.

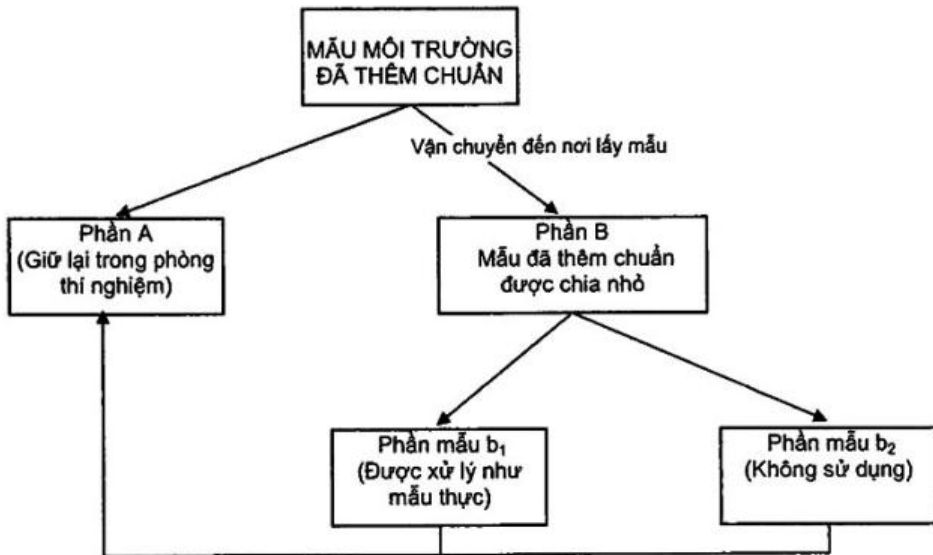
Phần b_2 được giữ lại và đưa trở về phòng thí nghiệm, không có thêm bất kỳ một xử lý nào thêm tại hiện trường.

Phần mẫu b_1 được xử lý như mẫu thật, cùng với phần mẫu b_2 không sử dụng, được đưa về phòng thí nghiệm để phân tích.

So sánh các kết quả của Phần A và phần mẫu b_1 để xác định ra sai số do xử lý lấy mẫu và vận chuyển.

So sánh các kết quả của phần A và phần mẫu b_2 để xác định ra sai số do việc vận chuyển mẫu.

So sánh các kết quả của phần mẫu b_1 và phần mẫu b_2 xác định ra sai số do nhiễm bẩn bình lấy mẫu cũng như quá trình lấy mẫu và các sai số do mẫu không ổn định và sự nhiễm bẩn của mẫu.



Hình 9 – Lưu đồ minh họa Kỹ thuật 2 mẫu môi trường được thêm dùng để phân định ra sự nhiễm bẩn từ các bình lấy mẫu và các quá trình lấy mẫu

12 Phân tích và diễn giải dữ liệu kiểm soát chất lượng

12.1 Biểu đồ kiểm soát Shewhart

Mục đích của hệ thống kiểm soát chất lượng là để đảm bảo rằng độ tin cậy của các dữ liệu lấy mẫu là nhất quán với các tiêu chí thực hiện được yêu cầu.

Loại biểu đồ được sử dụng rộng rãi nhất về kiểm soát chất lượng là Biểu đồ Shewhart (xem ISO 7870- 2). Biểu đồ này có dạng mà trên đó biến số cần quan tâm được vẽ thành đồ thị liên tiếp nhau. Các giá trị được đo được so sánh với giá trị kiểm soát. Chỉ cần kiểm tra bằng trực quan trên trên biểu đồ là có thể thu được nhiều thông tin (xem Hình B.1 và Hình B.2)

12.2 Lập biểu đồ kiểm soát khi có hai kết quả thử lặp

Biểu đồ này có dạng một đồ thị, trên đó độ sai lệch, d , giữa hai phép xác định lặp, được lập thành đồ thị.

$$d = R_1 - R_2$$

(1)

Trong đó:

R_1 là kết quả phân tích của mẫu đầu tiên;

R_2 là kết quả phân tích của mẫu thứ hai.

Điều cơ bản là phải luôn luôn lấy kết quả của lần phân tích thứ nhất trừ đi kết quả lần thứ hai và vẽ ra đồ thị với lưu ý đến dấu của nó. Giá trị kỳ vọng đối với biểu đồ này phải là "không". Độ lệch chuẩn của mẫu tương ứng, s_d , được tính theo Công thức:

$$s_d = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{(d_i - \bar{D})^2}{m-1}}$$

(2)

Trong đó

D là sai lệch trung bình giữa các mẫu lặp trên m lô mẫu;

d_i là các sai lệch riêng lẻ;

m là số cặp của các mẫu lặp.

13 Đánh giá độc lập

Khuyến nghị rằng các chương trình chất lượng lấy mẫu là gồm cả những xem xét lại độc lập đều đặn. Xem TCVN ISO/IEC 17025 và TCVN ISO 19011.

Các xem xét lại cần phải gồm những đánh giá sau, nhưng không phải chỉ giới hạn như vậy:

- a) Có xác định rõ nhân sự lấy mẫu không, có khả năng chuyên môn phù hợp không, được đào tạo phù hợp và được giám sát tương ứng không?
- b) Các địa điểm thu thập mẫu được chọn và chuẩn bị phù hợp không?
- c) Có vấn đề về an toàn nào phải quan tâm không? Nhân sự lấy mẫu có kinh nghiệm và huấn luyện để xử lý các loại vấn đề an toàn đó không?
- d) Phương tiện lấy mẫu và quan trắc được sử dụng, bảo dưỡng và hiệu chuẩn đều đặn không?
- e) Tất cả hóa chất có được dán nhãn không và còn trong hạn sử dụng hay không? Nhân viên có mặc quần áo, kính và phương tiện bảo hộ cần thiết không? Nhân viên thải bỏ hóa chất cũ có an toàn và phù hợp không?
- f) Nhân sự lấy mẫu có thể nhận ra các hóa chất đã xuống cấp chất lượng hoặc các mẫu không bình thường hay không?
- g) Từng nhân viên đều có sổ tay hướng dẫn lấy mẫu được cập nhật và thực hiện theo các phương pháp được quy định hay không? Tất cả các phương pháp đã được lập thành tài liệu và được kiểm tra xác nhận hay không?
- h) Các mẫu có được dán nhãn, xử lý, bảo quản đúng đắn hay không và được vận chuyển đến phòng thí nghiệm một cách phù hợp và trong phạm vi giới hạn mục tiêu hay không?
- i) Các ghi chép về thu thập mẫu có đầy đủ hay không và chúng phân định rõ ràng địa điểm của mẫu, thời gian của mẫu và tên của người lấy mẫu hay không? Ghi chép về mẫu có bao gồm các phương pháp phân tích và kiểm soát chất lượng và đảm bảo chất lượng được kèm theo hay không cho các phép đo tại chỗ?
- j) Nếu nhân viên lấy mẫu chịu trách nhiệm về phục vụ thiết bị quan trắc trực tuyến thì bảo dưỡng cần thiết và các tài liệu kiểm định chất lượng có được cập nhật đều đặn hay không?
- k) Các ghi chép và dữ liệu về thu thập mẫu có được lưu trữ an toàn và sẵn sàng được truy xuất hay không?

Phụ lục A

(Tham khảo)

Những nguồn sai số lấy mẫu thông dụng

A.1 Sai số chung

Các nguồn chung về sai số gồm:

- a) Nhầm lẫn về địa điểm thu thập lấy mẫu, ví dụ do tài liệu không đầy đủ (xem 6.2, 7.2 và 9);
- b) Nhầm lẫn về mẫu do ghi nhãn không phù hợp hoặc biên bản lấy mẫu được hoàn thành không đầy đủ hoặc không chính xác (xem Điều 8 và 9);
- c) Mẫu lấy ở các điểm lấy mẫu không đại diện, không đồng nhất hoặc không thích hợp, không phù hợp với mục tiêu nghiên cứu, ví dụ lập ra tuần tự lấy mẫu không phù hợp (xem Điều 6);
- d) Xử lý mẫu tại chỗ, trong quá trình vận chuyển và lưu giữ mẫu không phù hợp hoặc không hoàn chỉnh;

A.2 Nhiễm bẩn do sự xâm nhập của các chất vào trong mẫu

Các nguồn của sai số thuộc loại này gồm có:

- a) Mang các chất qua lại do súc rửa/làm sạch phương tiện lấy mẫu (xem 5.4, 7.1 và 7.2);
- b) Nhiễm bẩn mẫu do sử dụng các thiết bị lấy mẫu không phù hợp (ví dụ sự mài mòn của kim loại, chất bôi trơn trong máy bơm) và các bình chứa mẫu (xem 5.4 và Điều 7);
- c) Sự xâm nhập của các chất nhiễm bẩn trong quá trình thực hiện quy trình lấy mẫu, ví dụ sự mài mòn của lan can cầu nơi lấy mẫu, vật liệu bờ sông bờ suối, trầm tích (xem 7.2 và 7.4);
- d) Nguy cơ nhiễm bẩn chéo từ các hóa chất bảo quản (xem 7.4.6);
- e) Cung cấp nhầm lẫn phương tiện lấy mẫu (xem 7.1);
- f) Sử dụng các phương tiện không phù hợp hoặc không được làm tinh khiết đủ tại chỗ, ví dụ pipet, phương tiện lọc mẫu, (xem 7.2 và 7.4);
- g) Nhiễm bẩn từ môi trường, ví dụ do:
 - 1) Dụng cụ lấy mẫu, các ống, bình chứa mẫu và các phương tiện khác tiếp xúc với đất;
 - 2) Sử dụng phương tiện lấy mẫu bị nhiễm bẩn (xem 7.2 và 7.4.2);
 - 3) Nạp mẫu và lưu giữ mẫu trong không khí bị nhiễm bẩn với các chất ô nhiễm như khói thải, bay hơi của chất bảo quản hoặc mẫu bị nhiễm bẩn rất nặng (xem 7.4.1, 7.4.6 và Điều 10).

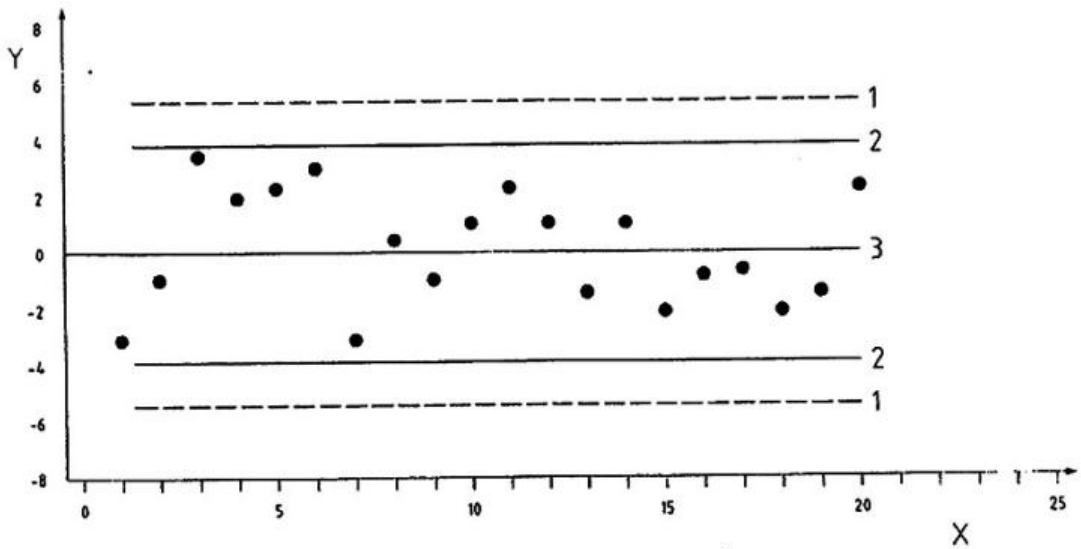
A.3 Thất thoát do các chất ô nhiễm xuất ra khỏi mẫu

Các nguồn của sai số thuộc loại này gồm có:

- a) Thoát khí ra của các chất dễ bay hơi do lưu giữ nó trong các bình chứa mẫu không kín khí hoặc mẫu không được nạp đầy hoàn toàn (xem 7.4.1 và 7.4.2);
- b) Thất thoát vật liệu do áp dụng quá trình lấy mẫu hoặc công nghệ nạp mẫu không đúng, ví dụ bơm hút, chuyển mẫu qua nhiều đầu ra hoặc nạp mẫu vào với dòng chảy nhiễu loạn (xem 7.4.1 và 7.4.2 và 7.4.4);
- c) Truyền dẫn các thành phần của mẫu qua vật liệu của ống hoặc bình chứa.

Phụ lục B
(Tham khảo)
Biểu đồ kiểm soát

B.1 Thí dụ về biểu đồ kiểm soát với số liệu lặp (Hình B.1)



CHÚ DẪN:

- X Số mẫu kiểm soát
- Y Sai khác giá trị
- 1 Giới hạn can thiệp
- 2 Giới hạn cảnh báo
- 3 Trung bình

Hình B.1 – Biểu đồ Shewhart đối với mẫu kiểm soát lặp

Các chất rắn lơ lửng được xác định trong một loạt nước thải công nghiệp để giám sát sự tuân thủ với giới hạn thải là 30 mg/l.

Các ví dụ nêu trong Hình B.1, là một loạt các mẫu lặp đã được lấy cho nước thải có nồng độ chất rắn lơ lửng trong khoảng được quan tâm từ 20 mg/l đến 40 mg/l. Giả thiết là độ lệch chuẩn của lấy mẫu và phân tích là không đổi trong toàn bộ giải được giới hạn này. Điều này sẽ cho phép ước lượng được độ

chính xác (độ chụm, độ tập trung) của quá trình lấy mẫu và kiểm tra được nó trên cơ sở phân tích thường nhật.

Với từng trường hợp, một mẫu tổng nước thải được lấy và đồng nhất kỹ. Sau đó mẫu tổng này được chia thành các mẫu con, áp dụng quy trình lấy mẫu để tạo ra các mẫu thử nghiệm lặp. Mỗi mẫu thử nghiệm này được phân tích một lần.

Các dữ liệu phân tích của 20 mẫu lặp được trình bày trong Bảng B.1.

Kèm theo là biểu đồ kiểm soát tương ứng. Giá trị trung tâm của biểu đồ được cố định tại giá trị trung bình sai lệch giữa các số liệu lặp. Giới hạn can thiệp và giới hạn cảnh báo được vẽ ở độ lệch chuẩn ± 3 và ± 2 , lần lượt.

Bảng B.1 – Dữ liệu chất rắn lơ lửng cho các mẫu lặp kiểm soát chất lượng

Giá trị đo được mg/l		Sai lệch mg/l
Thứ nhất	Thứ hai	
33,2	36,0	-2,8
25,6	26,2	-0,6
38,2	34,8	3,4
28,8	27,2	1,6
31,4	29,8	1,6
34,6	32,2	2,4
22,4	24,6	-2,2
27,2	26,8	0,4
22,0	23,2	-1,2
34,0	32,8	1,2
24,6	22,6	2,0
23,8	23,0	0,8
33,6	35,2	-1,6
37,4	36,6	0,8
29,2	31,4	-2,2
30,0	31,2	-1,2
36,4	35,8	0,6
37,2	39,4	-2,2
33,6	35,0	-1,4
28,0	26,4	1,6
Sai lệch trung bình 1,0		
Độ lệch chuẩn của các sai lệch 0,4718		
CHÚ THÍCH: Độ lệch chuẩn quan sát được phản ánh độ chính xác phân tích cũng như độ chính xác lấy mẫu.		

B.2 Ví dụ về một biểu đồ kiểm soát đối với độ thu hồi (Hình B.2)

Số liệu dưới đây (xem Bảng B.2) liên quan đến phép xác định nồng độ ô nhiễm vết của thủy ngân trong nước sông. Đối với từng mẻ phân tích, phép kiểm tra độ thu hồi với mẫu thêm được tiến hành bằng phân tích mẫu nước sông trước và sau khi thêm với 90 ng/l. Chi tiết về thêm là như sau đây:

$C_{thêm\ chuẩn}$ = Nồng độ của dung dịch thêm = 100 g/l

$V_{mẫu}$ = Thể tích của mẫu được lấy = 1 998,2 ml

$V_{thêm}$ = Thể tích lượng thêm vào = 1,8 ml

$C_{đo,thêm}$ = Nồng độ đo được trong mẫu được thêm (xem phần dưới)

$C_{đo,không\ thêm}$ = Nồng độ đo được trong mẫu không được thêm (xem phần dưới)

Phần trăm độ thu hồi, R , được tính là

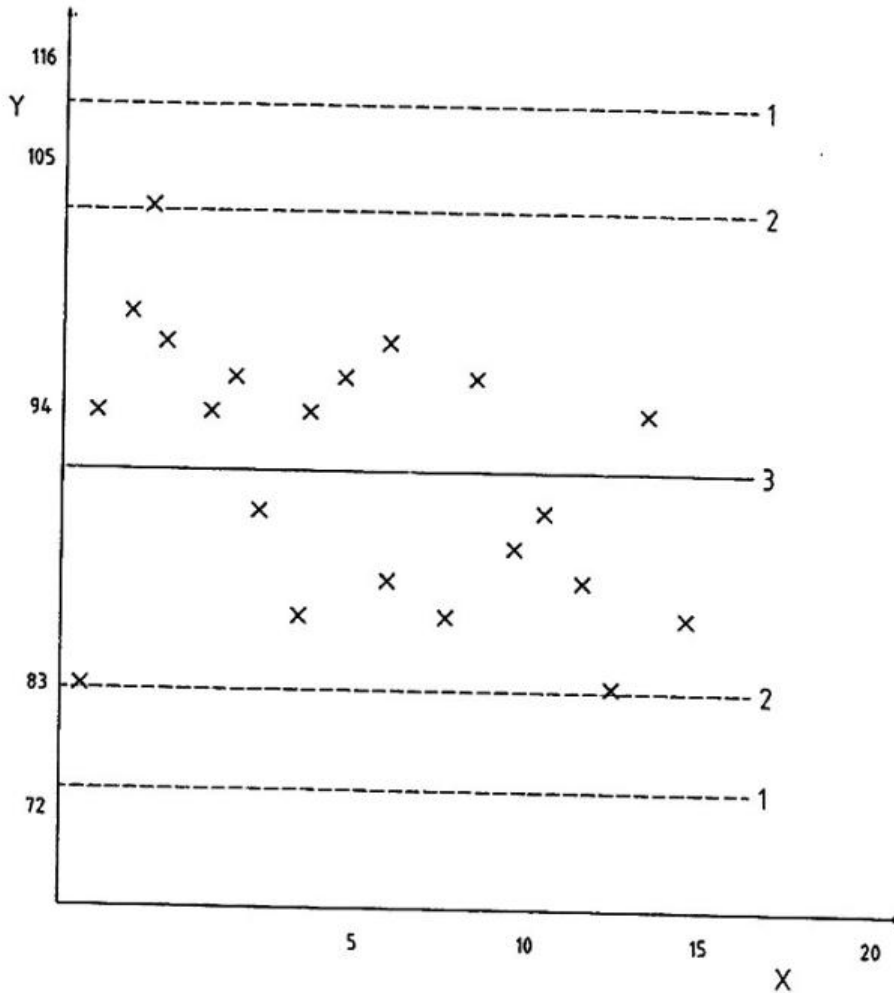
$$R = 100[C_{đo,thêm}(V_{mẫu} + V_{thêm}) - C_{đo,không\ thêm}V_{mẫu}] / C_{thêm(định\ mức)}V_{thêm} \quad (B.1)$$

Bảng B.2 – Dữ liệu từ phép thử độ thu hồi mẫu thêm

Lô mẫu, số	Nồng độ mẫu không được thêm	Nồng độ mẫu được thêm	Độ thu hồi
	ng/l	ng/l	%
1	14	90	84,5
2	15	100	94,5
3	25	115	100
4	8	103	105,6
5	15	104	98,9
6	3	88	94,4
7	8	95	96,7
8	25	108	92,2
9	13	92	87,8
10	19	104	94,5
11	7	94	96,7
12	28	108	88,9
13	9	98	98,9
14	8	87	87,8
15	33	120	96,7
16	2	84	91,1
17	1	84	92,2
18	8	88	88,9
19	14	89	83,3
20	34	120	95,3
21	12	91	87,8
Độ thu hồi trung bình (%) 93,2			
Độ lệch chuẩn của độ thu hồi (%) 5,55			

Biểu đồ kiểm soát độ thu hồi/độ tìm thấy (xem hình B.2) được lập bằng sử dụng ước lượng trung bình hoặc ước lượng ban đầu của độ lệch chuẩn.

Không nên sử dụng độ thu hồi kỳ vọng (mong đợi) bằng 100 % nếu như độ thu hồi quan sát được có vẻ bị lệch. Giải pháp tốt nhất là dựng biểu đồ dựa trên độ thu hồi (độ tìm thấy) trung bình của khoảng 20 kết quả ban đầu hay ước lượng như vậy. Sau khi đã làm xong điều đó, việc quan trọng là soát xét xem có sự thay đổi nào trong độ thu hồi thật dựa theo mục tiêu phân tích và theo cập nhật biểu đồ cho phù hợp.



Hình B.2 – Biểu đồ kiểm soát Shewhart cho sự phục hồi

Phụ lục C

(Tham khảo)

Lấy mẫu con bằng sử dụng dụng cụ làm đồng nhất

C.1 Mục đích

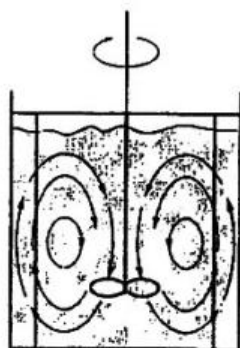
Mục đích là để thu được mẫu đồng nhất từ mẫu con mà không có sự nhiễm bẩn mẫu. Nếu bước này được thực hiện không đúng đắn, nó có thể gây ra các sai khác trong nồng độ của các chất rắn lơ lửng trong bình chứa cho phòng thí nghiệm. Các chất ô nhiễm hữu cơ nhỏ (micro) kỵ nước có ái lực mạnh với các chất rắn lơ lửng. Hậu quả của việc làm đồng nhất không đủ có thể là trầm trọng. Việc áp dụng thực hành tốt về làm đồng nhất là không thể thiếu, kể cả cho các mẫu với nồng độ thấp chất rắn lơ lửng.

Làm đồng nhất thủ công là rất chán nản vì những lý do sau đây:

- Sự an toàn của cá nhân;
- Đồng nhất hóa từng phần hoặc đồng nhất hóa không liên tục trong quá trình phân phối thể tích mẫu thu thập được vào trong các chai lọ khác nhau để phân tích;
- Tính không đại diện của hạt được phân bố trong các chai lọ để phân tích;
- Nhiễm bẩn khi sử dụng dụng cụ không sạch.

C.2 Lựa chọn thiết bị

Đồng nhất hóa cần phải đạt được bằng sử dụng dòng trực (Hình C.1), mà không tạo ra xoáy (để tránh sự thất thoát của các hợp chất dễ bay hơi).



Hình C.1 – Hình vẽ mô tả dòng trực để đồng nhất hóa mẫu

Cánh quạt dẹt như chỉ cho thấy trong Hình C.2 (đường kính bằng 1/3 đường kính của bình thu mẫu) tạo ra một hiệu ứng dòng trực.



Bốn cánh quạt mặt hình chữ



Máy trộn ba cánh quạt mặt nghiêng



Máy trộn hàng hải

Hình C.2 – Các loại máy trộn thích hợp cho trộn đồng trực

Loại máy trộn 4 cánh quạt chữ nhật là hiệu quả hơn [12]. Trong tất cả các trường hợp, lựa chọn máy khuấy được thiết kế và xây dựng cho các công việc trong phòng thử nghiệm. Loại máy trộn cánh quạt thành phần và đặc tính chưa biết có thể bị mài mòn dễ dàng và chỉ ra các diện tích ăn mòn, không được sử dụng.

Bảng C.1 chỉ ra thiết bị cần thiết cho quá trình làm đồng nhất mẫu [12].

Bảng C.1 – Thiết bị cần thiết cho quá trình làm đồng nhất mẫu

Thiết bị làm đồng nhất	<ul style="list-style-type: none"> – Bộ chai có miệng rộng – Thiết bị hỗ trợ cho nghiền – Động cơ truyền động nghiền không dây, không vận xoay, có pin sạc. – Cánh quạt trục ngang (đường kính khoảng 1/3 đường kính hoặc chiều rộng của bình thu mẫu) – Thân gắn cánh quạt bằng thép không gỉ
Thiết bị phân phối ⇒ Hoặc ⇒	<ul style="list-style-type: none"> – Ống siphon polytetrafluoetylen (PTFE) (đường kính đủ rộng để tránh bị tắc, ví dụ ϕ trong ϕ ngoài = 13 mm = 15 mm) – Nắp silicon (đường kính lớn hơn ống siphon, ví dụ ϕ trong ϕ ngoài = 15 mm = 17 mm) – Hệ thống đối với siphon – Chai để phân tích
	<ul style="list-style-type: none"> – Bơm nhu động vận hành ở chế độ làm sạch (tự động lấy mẫu) – Sử dụng ống của hệ thống hút bằng polytetrafluoetylen (PTFE) – Chai để phân tích

C.3 Kiểm soát thiết bị

Tính hiệu quả của thiết bị làm đồng nhất cần phải được kiểm tra (thành phần của máy cánh quạt, tốc độ trộn, khoảng thời gian làm đồng nhất). Chương trình đánh giá khuyến nghị là lấy vài mẫu thử (5 trong toàn bộ) tại các độ sâu khác nhau vào bộ chai (xem Hình C.3). Nồng độ của chất rắn lơ lửng trong các mẫu này cần phải được xác định theo EN 872 [13].

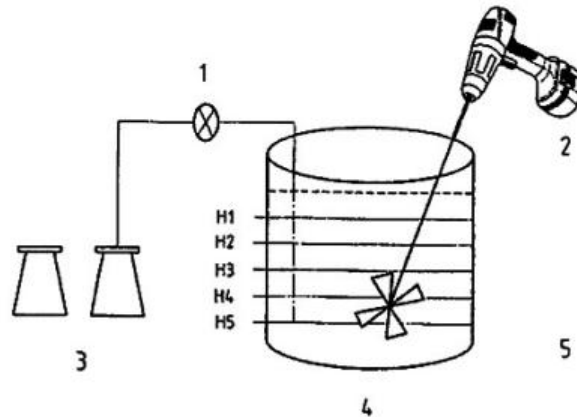
TCVN 6663-14:2018

Thiết bị làm đồng nhất sẽ cho hiệu quả khi các giá trị đo được nằm trong khoảng từ 90 % đến 110 % nồng độ chất rắn lơ lửng được thử.

Ví dụ Quy trình xác nhận giá trị sử dụng thiết bị làm đồng nhất.

- Cố định thiết bị làm đồng nhất trong bộ chai.
- Đổ đầy chính xác (sử dụng một bình định mức hoặc ống đong), vào bộ chai một thể tích nước uống (nước không có chất rắn lơ lửng). Thể tích đưa vào cần phải gần bằng thể tích lấy trong các thao tác được tiến hành ngoài hiện trường.
- Thêm một lượng đã biết xenlulô siêu tinh thể đã được điều kiện trước (xem khuyến nghị tại EN 872), để thu được nồng độ trong bình lấy mẫu (ví dụ 100 mg/l).
- Bắt đầu khuấy và để hỗn hợp cân bằng trong vài phút.
- Làm sạch ống hút bằng cách hút 3 lần, mỗi lần 500 ml và đổ thể tích lại chai lấy mẫu.
- Đặt lối vào của ống hút tại độ cao H1 (Hình C.3), làm sạch và nạp đầy chai 500 ml.
- Đặt lối vào của ống hút tại độ cao H2, làm sạch và nạp đầy lại chai 500 ml.

Tiến hành như vậy đối với các độ cao H3, H4, H5.



CHÚ DẪN:

- 1 Thiết bị phân phối
- 2 Máy nghiền
- 3 Chai để phân tích chất rắn lơ lửng
- 4 Bình chứa (ví dụ chai thu mẫu)
- 5 Máy khuấy (loại bốn cánh, ba cánh hoặc loại dùng cho hàng hải).

Hình C.3 – Vị trí mẫu (H1, H2, H3, H4, H5) – Xác nhận giá trị sử dụng của thiết bị làm đồng nhất mẫu

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 8244-1:2010 (ISO 3534-1:2006), *Thống kê học – Thuật ngữ và Ký hiệu – Phần 1: Các thuật ngữ thống kê chung và các thuật ngữ được dùng trong xác suất.*
- [2] TCVN 8544-2:2010 (ISO 3534-2:2006), *Thống kê học – Thuật ngữ và Ký hiệu – Phần 2: Thống kê học ứng dụng.*
- [3] TCVN 9945-2:2013 (ISO 7870-2:2013), *Biểu đồ kiểm soát – Phần 2: Biểu đồ kiểm soát Shewhart.*
- [4] ISO/TR 13530: 2009, *Water quality – General guidance to analytical quality control for water analysis.*
- [5] TCVN ISO/IEC 17025 (ISO/IEC 17025), *Yêu cầu chung về năng lực phòng thử nghiệm và hiệu chuẩn (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories).*
- [6] ISO 15839, *Water quality – On-line sensors/analysing equipment for water – Specifications and performance tests.*
- [7] LAWA¹ AQS-Merkblatt P-8/3 (March 2011). *Probenahme aus Fließgewässern (Environmental quality standard Data Sheet P-8/3 - Sampling of rivers).* Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- [8] LAWA AQS-Merkblatt P-8/1 (September 2009). *Probenahme von Abwasser (Environmental quality standard Data Sheet - Sampling of waste waters).* Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- [9] ENVIRONMENTAL RESEARCH PLAN OF THE GERMAN FEDERAL MINISTRY OF THE ENVIRONMENT Nature Conservation and Reactor Safety, Reference number (UFOPLAN) 204 22 213; Effects of sampling and sample preservation on results of selected priority substances according to the Water Framework Directive, September 2006, ISSN 1862-4804. This Publication is only available as download under <http://www.umweltbundesamt.de>.
- [10] K.-D. Selent, A. Grupe *Die Probenahme von Wasser – Ein Handbuch für die Praxis (Sampling of Water – a handbook for practice).* R. Oldenbourg Verlag Munich, 1998.
- [11] A.L. Wilson, R.V. Cheesman *A Manual on Analytical Quality Control for the Water Industry.* NS30. 1989. WRc, Medmenham, UK.
- [12] F. Eymery, J.-M. Choubert, B. Lepot, J. Gasperi, J. Lachenal, M. Coquery *Guide technique opérationnel: Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel.* 2011. Première version. Irstea/Cemagref, 85 p.
- [13] EN 872, *Water quality – Determination of suspended solids – Method by filtration through glass fibre filters.* June 2005.
- [14] ISO 19011:2011, *Guidelines for auditing management systems.*
- [15] TCVN 6165:2009 (ISO/IEC Guide 99:2007), *Từ vựng quốc tế về đo lường – Khái niệm, thuật ngữ chung và cơ bản (VIM).*
- [16] ISO 11074:2005, *Soil Quality — Vocabulary.*