

**TCVN 6663-14 : 2000**

**ISO 5667-14 : 1998**

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – LẤY MẪU**  
**PHẦN 14: HƯỚNG DẪN ĐẢM BẢO CHẤT LƯỢNG**  
**LẤY MẪU VÀ SỬ LÝ MẪU NƯỚC MÔI TRƯỜNG**

*Water quality – Sampling*

*Part 14: Guidance on quality assurance of environmental water  
sampling and handling*

**HÀ NỘI - 2000**

## **Lời nói đầu**

TCVN 6663-14 : 2000 hoàn toàn tương đương với  
ISO 5667-14 : 1998.

TCVN 6663-14 : 2000 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn  
TCVN/TC 147 Chất lượng nước biên soạn, Tổng  
cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ  
Khoa học Công nghệ và Môi trường ban hành.

## **Chất lượng nước – Lấy mẫu**

### **Phần 14: Hướng dẫn đảm bảo chất lượng lấy mẫu và xử lý mẫu nước môi trường**

*Water quality – Sampling*

*Part 14: Guidance on quality assurance of environmental water sampling and handling*

**Cảnh báo: Phải xem xét và giảm thiểu mọi nguy cơ và tuân thủ các quy định về an toàn. Xem các chú ý an toàn trong ISO 5667-1, bao gồm cả việc lấy mẫu từ thuyền và trên sông.**

#### **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 khác nhau liên quan đến việc lấy mẫu thủ công nước mặt, nước uống, nước thải, nước biển và nước ngầm.

Chú thích – Các nguyên tắc chung nêu ra trong tiêu chuẩn này có thể áp dụng cho việc lấy mẫu bùn và cặn lắng trong một số trường hợp.

#### **2 Tiêu chuẩn trích dẫn**

ISO 5667-1: 1980, Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 1: Hướng dẫn lập các chương trình lấy mẫu

TCVN 5993-1996 (ISO 5667-3: 1985), Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

#### **3 Định nghĩa**

Các định nghĩa sau đây được áp dụng cho tiêu chuẩn này (TCVN 6663-14: 2000 /ISO 5667-14:1998)

##### **3.1 độ đúng**

độ gần nhau về sự tương đồng giữa một kết quả kiểm tra và giá trị đối chứng được chấp nhận.

[ISO 3534-1]

## **TCVN 6663-14 : 2000**

Chú thích – Khái niệm độ đúng, khi áp dụng vào một loạt các kết quả kiểm tra, bao gồm sự kết hợp của các yếu tố sai số hoặc độ lệch ngẫu nhiên và hệ thống.

### **3.2 độ chệch**

sự khác nhau giữa kỳ vọng của kết quả kiểm tra và giá trị đối chứng được chấp nhận.

[ISO 3534-1]

Chú thích – Độ lệch là sai số toàn bộ mang tính hệ thống, ngược lại với sai số ngẫu nhiên. Có thể có một hoặc nhiều thành phần sai số mang tính hệ thống góp phần tạo ra độ lệch. Độ lệch càng lớn phản ánh sự sai khác hệ thống càng lớn so với giá trị đối chứng được chấp nhận .

### **3.3 độ chính xác**

Độ gần nhau về sự tương đồng giữa các kết quả độc lập thu được trong những điều kiện quy định.

[ISO 3534-1]

Chú thích 1 – Sự biến động đi kèm theo các kết quả kiểm tra do các thao tác lấy mẫu lặp sẽ bao gồm biến động từ quá trình phân tích cũng như các nguyên nhân từ quá trình lấy mẫu. Có thể so sánh sai số ngẫu nhiên của việc lấy mẫu lặp với sai số ngẫu nhiên từ phân tích lặp trên cùng mẫu đó để suy ra sai số do lấy mẫu so với sai số ngẫu nhiên tổng.

Chú thích 2 – Độ chuẩn xác chỉ phụ thuộc vào sự phân bố các sai số ngẫu nhiên và không liên quan đến giá trị thực hay giá trị lý thuyết (ISO 3534-1). Phép đo độ chuẩn xác được thể hiện theo độ lệch chuẩn. Độ chuẩn xác được cải thiện là được thể hiện khi độ lệch chuẩn có giá trị nhỏ.

Chú thích 3 – "Tính độc lập" của các kết quả kiểm tra phản ánh giới hạn mà tới đó các kết quả thu được theo cách không bị ảnh hưởng bởi kết quả phân tích mẫu trước đó (ISO 3534-1). Các phép đo định lượng độ chuẩn xác rất phụ thuộc vào các điều kiện quy định. Những thuật ngữ thường được biết đến như là "độ lặp lại" và "độ tái lập" liên quan đến các loại điều kiện quy định nhất định. "Độ lặp lại" tương ứng với các phép đo được tiến hành trong những điều kiện được kiểm soát (bởi cùng một biện pháp, được tuân thủ chặt chẽ trong cùng một phòng thí nghiệm); còn "độ tái lập" đề cập tới cùng một biện pháp song được dùng trong nhiều phòng thí nghiệm khác nhau.

### **3.4 tính đại diện**

là mức độ trong đó điều kiện của tất cả các mẫu nước được lấy từ thủy vực phản ánh điều kiện của nước cần nghiên cứu

### **3.5 độ tương hợp**

mức độ thoả thuận về mặt kiểm soát các sai số ngẫu nhiên và sai số hệ thống

### 3.6 vật liệu đối chứng được chứng nhận (CRM)

vật liệu ổn định và đồng nhất, có thành phần gắn khớp với thành phần của mẫu cần phân tích, nồng độ các thành phần cần phân tích trong vật liệu đó đã được biết với một độ bất định đã xác định.

Chú thích – Trong hầu hết các phân tích hóa học, có thể có được khả năng truy nguyên của phép đo bằng một loạt hiệu chỉnh cho thấy không có sự mất mát các thông số cần xác định hoặc sự nhiễm bẩn trong quá trình xử lý mẫu. Khả năng truy nguyên này có thể dựa vào phân tích CRM.

### 3.7 giá trị mẫu trắng

giá trị quan sát thu được khi tiến hành phép đo trên một mẫu giống hệt mẫu cần nghiên cứu, song không chứa chất cần xác định.

Chú thích – Các mẫu trắng tại hiện trường là những mẫu trắng trong phòng thí nghiệm được mang ra hiện trường, được xử lý như mẫu thật và được phân tích để kiểm tra quy trình lấy mẫu.

[ISO/TR 13530]

### 3.8 giá trị mẫu thêm

lượng đã biết về thành phần cần xác định được bổ sung vào mẫu, thường là để tính sai số hệ thống của một hệ thống phân tích bằng phương pháp phát hiện.

[ISO/TR 13530]

### 3.9 độ tìm thấy

là một lượng tối thiểu nào đó đã biết của một chất cần phân tích được thêm vào mẫu mà có thể đo được bằng một hệ thống phân tích.

Chú thích – giá trị phát hiện được tính từ sự khác nhau giữa các kết quả phân tích của phần mẫu được thêm và phần mẫu không thêm và thường được tính bằng phần trăm (%).

[ISO/TR 13530]

### 3.10 biểu đồ kiểm soát

là biểu đồ có các giới hạn trên và giới hạn dưới, trong đó các giá trị của một số phép đo thống kê của một loạt mẫu thật, mẫu thêm và mẫu trắng, được lập thành biểu đồ và thường tương ứng với ngày tháng hoặc thứ tự số mẫu.

Chú thích 1– Biểu đồ thường có một đường trung tâm để dễ nhận ra xu thế của các giá trị được xác định trên biểu đồ về một trong hai giới hạn kiểm soát.

[ISO 3534-2]

## TCVN 6663-14 : 2000

Chú thích 2 – Trong một số biểu đồ kiểm soát, các giới hạn kiểm soát được dựa trên các số liệu của riêng lô đã lập trên biểu đồ; trong khi đó với một số biểu đồ khác thì các giới hạn kiểm soát này lại dựa vào các tiêu chuẩn được chấp nhận hoặc các giá trị quy định áp dụng cho đặc trưng thống kê được dùng.

Chú thích 3 – Biểu đồ tổng tích lũy là một dạng biểu đồ kiểm soát. Dạng biểu đồ này dùng để phát hiện những thay đổi nhỏ thường xuyên theo xu thế mà có thể nếu dùng biểu đồ kiểm soát Shewhart thì chưa chắc đã phát hiện ra. Nguyên tắc cơ bản của dạng biểu đồ tổng tích lũy phổ biến nhất là dựa trên giá trị được lập lên biểu đồ là tổng tích lũy của các độ lệch của các thống kê mẫu liên tiếp so với một giá trị đích. Khi có một thay đổi nào đó về quá trình, tổng sẽ trở về không. Toạ độ của mỗi điểm được vẽ sẽ là tổng đại số của toạ độ điểm trước đó và độ lệch hiện tại so với giá trị đích.

Các biểu đồ tổng tích lũy thường được phân tích qua các điểm hướng lên trên bằng phương pháp chồng, sẽ xuất hiện một dấu hiệu nếu đường tổng tích lũy giao nhau hay chạm đường biên của đồ thị (ISO 3534-2).

### 3.11 biểu đồ kiểm soát Shewhart

là biểu đồ kiểm soát cho thấy quá trình có được kiểm soát về mặt thống kê hay không

[ISO 3534-2 và ISO 8258]

Chú thích – có thể là một biểu đồ dùng các đặc trưng định tính (ví dụ, phần không phù hợp) để đánh giá một quá trình, hoặc có thể là một biểu đồ dùng các đặc trưng định lượng (ví dụ, số trung bình và dãy) để đánh giá một quá trình. Một số ví dụ là:

- Biểu đồ giá trị trung bình - các giá trị trung bình được vẽ thành đồ thị để kiểm soát giá trị trung bình của một biến số;
- Biểu đồ giá trị các dãy mẫu được vẽ thành đồ thị để kiểm soát độ thay đổi của một biến số;
- Biểu đồ độ lệch chuẩn - các độ lệch chuẩn của mẫu được vẽ thành đồ thị để kiểm soát độ thay đổi của một biến số;
- Biểu đồ biến thiên - độ biến thiên của mẫu được vẽ thành đồ thị để kiểm soát độ thay đổi của một biến số;
- Biểu đồ C - số lượng các sai lỗi (theo mỗi lô, từng ngày, từng máy, v.v...) được vẽ trên biểu đồ.

### 3.12 giới hạn can thiệp trên [dưới]

giá trị thống kê đang xét nào đó nằm ở giới hạn trên [dưới], hay nằm ngoài khi nhất thiết phải thực hiện một hành động can thiệp

[ISO 3534-2]

Chú thích – Các giới hạn này dựa trên giả thiết là chỉ 0,3% các kết quả phân bố bình thường sẽ nằm ngoài những giới hạn này. Điều đó có nghĩa 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 tiến hành xác định và giảm thiểu các nguyên nhân đó.

### 3.13 giới hạn cảnh báo kiểm soát trên [dưới]

giá trị thống kê đang xét nào đó với xác suất cao nằm ở giới hạn dưới [trên] ( giới hạn trên hoặc dưới), hay nằm ở giữa khi quá trình đang được kiểm soát .

[ISO 3534-2]

Chú thích 1– Khi giá trị thống kê được tính toán từ một mẫu nằm ngoài các giới hạn cảnh báo nhưng nằm trong giới hạn can thiệp, nhìn chung cần tăng cường giám sát quá trình và có thể áp dụng các quy tắc để can thiệp trong một số quá trình nhất định.

Chú thích 2 – Tại các giới hạn cảnh báo, cần chú ý đến khả năng có các điều kiện ngoài kiểm soát, tuy nhiên không cần có tiến hành thêm biện pháp.

Chú thích 3 – Các giới hạn cảnh báo luôn luôn nằm trong giới hạn can thiệp .

Chú thích 4 – Các giới hạn cảnh báo thường được xác định sao cho thông thường chỉ 5% kết quả nằm bên ngoài các giới hạn đó. Trong một số trường hợp nhất định, các kết quả liên tiếp nằm ngoài giới hạn cảnh báo biểu thị rằng các nguyên nhân gây ra sự thay đổi là hiện hữu và cần có biện pháp can thiệp để nhận biết và giảm bớt các sai số.

Chú thích 5 – Các giới hạn được tính từ độ lệch chuẩn của giá trị thống kê được xem xét của ít nhất là 20 mẫu. Các giới hạn cảnh báo và can thiệp được áp dụng cho các kết quả lấy mẫu riêng lẻ.

### 3.14 đường trung tâm

là đường thẳng trong biểu đồ kiểm soát thể hiện giá trị trung bình theo một thời gian lâu dài hoặc một giá trị được xác định trước của phép đo thống kê được lập thành đồ thị.

[ISO 3534-2]

## 4 Nguồn sai số lấy mẫu

Các nguồn gây sai số bao gồm những nguồn sau đây:

#### a) Nhiễm bẩn

Nhiễm bẩn có thể do các vật liệu của thiết bị lấy mẫu gây ra (bình lấy mẫu và bình đựng mẫu), do sự nhiễm bẩn lẫn nhau giữa các mẫu và do cách bảo quản, lưu kho không thích hợp và do các 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 chất cần xác định trong khoảng thời gian từ lúc lấy mẫu đến lúc phân tích do tính không bền vững cố hữu của bản thân mẫu và do các điều kiện trong đó mẫu được lưu giữ và vận chuyển.

#### c) Bảo quản mẫu không phù hợp

## TCVN 6663-14 : 2000

Việc lựa chọn các bình lấy mẫu và bình đựng mẫu ảnh hưởng đến sự thống nhất giữa chất cần xác định với các giải pháp bảo quản có thể có, như được trình bày cụ thể trong TCVN 5993: 1995 (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 (xem điều 6)

## 5 Các kỹ thuật kiểm soát chất lượng quá trình lấy mẫu

### 5.1 Khái quát

TCVN 5992: 1995 (ISO 5667-2) định nghĩa lấy mẫu là quá trình lấy một phần được coi là đại diện của một vùng nước (hoặc bùn hoặc cặn lắng), nhằm kiểm tra các đặc tính khác nhau đã được qui định của nước.

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

Tài liệu này không nhằm xem xét toàn bộ việc đảm bảo chất lượng áp dụng cho lấy mẫu. Tuy nhiên, phải nhấn mạnh rằng các biện pháp kiểm soát chất lượng đề cập dưới đây sẽ phải được áp dụng nghiêm túc nhất trong bối cảnh kiểm soát chất lượng được tổ chức tốt. Điều này bao gồm cả việc xem xét toàn bộ phương pháp lấy mẫu xem có thích hợp với mục đích dự định không. Trong 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 đã lựa chọn phải được viết 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 một hoặc tất cả các kỹ thuật liệt kê dưới đây. Việc kiểm soát chất lượng lấy mẫu phụ thuộc vào mục tiêu của chương trình, song ít nhất 2 % công sức phân tích nên dành cho việc quản lý chất lượng lấy mẫu.

Như đã đề cập trước đây, các biện pháp kiểm soát chất lượng lấy mẫu có ba mục tiêu chính sau đây:

- a) Cung cấp được phương thức giám sát và phát hiện các sai số lấy mẫu và do đó là một biện pháp để loại các dữ liệu không hợp lệ hoặc sai lạc;
- b) Chứng minh được rằng các sai số lấy mẫu đã được kiểm soát một cách thích hợp; và
- c) Chỉ ra được sự biến động của việc lấy mẫu và từ đó truy nguyên được khía cạnh rất quan trọng của sai số.

Các kỹ thuật kiểm soát chất lượng được miêu tả dưới đây là:

- lấy các mẫu lặp để kiểm tra độ chính xác của quá trình lấy mẫu;



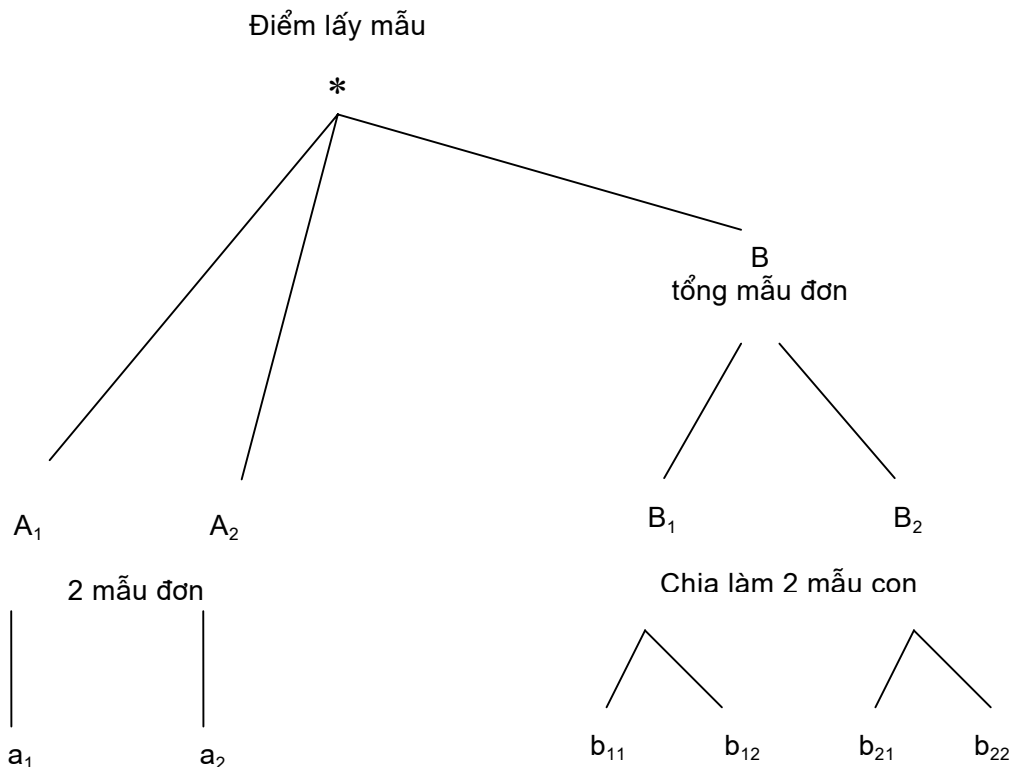
- sử dụng các mẫu trắng tại hiện trường để giám sát các nguồn gây nhiễm bản mẫu;
- sử dụng các mẫu thêm khi kiểm soát chất lượng để đánh giá độ ổn định của mẫu trong quá trình vận chuyển và lưu mẫu.

## 5.2 Các mẫu lặp để kiểm soát chất lượng

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

- biến động do phân tích: lặp lại các phép phân tích đối với cùng một mẫu trong phòng thí nghiệm để đánh giá sai số phân tích nhất thời
- biến động do phân tích + 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 lấy 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).
- thay đổi do phân tích + do lấy mẫu tổng : phân tích các mẫu từ mẫu chung thu được bằng cách áp dụng riêng rẽ quy trình lấy mẫu. Cách này chỉ ra sự thay đổi 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 giản đồ trong hình 1.



Hình 1 - Mối liên hệ giữa các biến động khác nhau do lấy mẫu

## TCVN 6663-14 : 2000

Sự khác nhau giữa  $A_1$  và  $A_2$  cho phép ước lượng các 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  $b_{11}$  &  $b_{12}$ , và  $b_{21}$  &  $b_{22}$ ) cho phép ước lượng các biến động do phân tích và biến động trong quá trình lấy mẫu (gồm việc lưu mẫu nhưng không tính đến thay đổi do bình đựng mẫu).

Sự khác nhau giữa các phân tích lặp  $b_{11}$  &  $b_{12}$ , và  $b_{21}$  &  $b_{22}$  cho phép ước lượng độ tập trung của kết quả phân tích.

Việc phân tích các mẫu lặp cho phép ước lượng được sự góp phần của sai số phân tích đối với tất cả các ví dụ trong hình 2 đến hình 7.

So sánh giữa các ước lượng khác nhau về độ biến động 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 1 và bảng 2 dưới đây.

**Bảng 1 - Độ biến động phân tích**

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 lượng của độ biến động (1 bậc tự do)	0,001 8	0,033 8	0,024 2	0,014 45	0,018 05	0,031 25	0,018 05
Chú thích – Ước lượng của độ biến động (giá trị trung bình của các độ lệch nêu ở trên) với 7 bậc tự do = 0,020 23.							

Các kết quả lặp sau đây có được từ một loạt mẫu nước thải, mỗi mẫu được chia làm hai phần mẫu để phân tích. Các mẫu này được phân tích và cho những kết quả dưới đây.

**Bảng 2 - Độ biến động phân tích + lấy mẫu con/vận chuyển mẫu**

Mẫu số	1	2	3	4	5	6
Kết quả lặp - 1	2,66	1,66	2,31	1,99	1,85	1,81
- 2	1,85	2,22	1,44	1,55	2,54	2,65
Ước lượng độ biến động (1 bậc tự do)	0,328 1	0,156 8	0,378 5	0,096 8	0,238 1	0,352 8
Chú thích 1: Ước lượng biến động phân tích và biến động xử lý mẫu - với 6 bậc tự do = 0,258.						
Chú thích 2: Nồng độ mẫu được chọn phải tương tự như nồng độ được chọn trong bảng 1.						

Hai giá trị ước lượng về biến động do phân tích và biến động do phân tích + lấy mẫu con/vận chuyển mẫu có thể được so sánh nhờ áp dụng một cách thích hợp phép kiểm tra F (F-test) : giá trị F thu được = 12,75.

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

Giá trị F quan sát được lớn hơn các giá trị ở bảng 1 và bảng 2 - do đó có lý do để tin rằng có những nguồn gây biến động quan trọng ở giai đoạn lấy mẫu/xử lý mẫu. Trong trường hợp các mẫu được lấy, ví dụ để xác định amoniac, có thể xem xét khả năng phải lưu ý đến việc bảo quản mẫu hoặc khả năng nồng độ đã bị thay đổi trong giai đoạn lấy mẫu.

### 5.3 Các mẫu trắng tại hiện trường

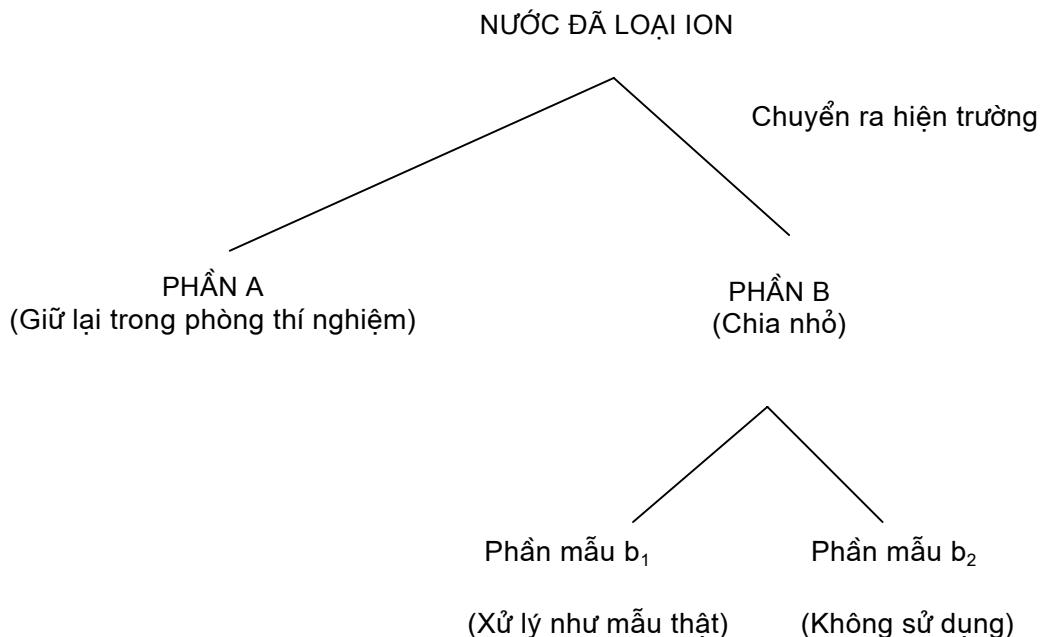
Kỹ thuật này có thể dùng để phân định các sai số liên quan đến việc nhiễm bẩn bình chứa mẫu và quá trình lấy mẫu (xem hình 2).

Trong phòng thí nghiệm, chia mẫu nước đã loại ion ra làm hai phần, Phần A và Phần B. Giữ phần A lại trong phòng thí nghiệm. Mang Phần B 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 càng giống như 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 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 2 - Các mẫu trắng tại hiện trường dùng nước đã loại ion

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.

## TCVN 6663-14 : 2000

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 quá trình lấy mẫu.

### 5.4 Rửa thiết bị (các bình lấy mẫu)

Kỹ thuật này có thể dùng để phân định các sai số liên quan đến việc nhiễm bẩn các thiết bị lấy mẫu và quá trình lấy mẫu do không xúc rửa đủ sạch các bình lấy mẫu (xem hình 3).

Các quy trình liên quan đến các mẫu trắng tại 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. Giữ Phần A lại trong phòng thí nghiệm. Mang Phần B ra hiện trường và chia làm hai phần mẫu nhỏ  $b_1$  và  $b_2$ .

Phần mẫu  $b_1$  sẽ phải được xử lý cho việc rửa bình lấy mẫu với kỹ thuật càng giống với các mẫu thật càng tốt.

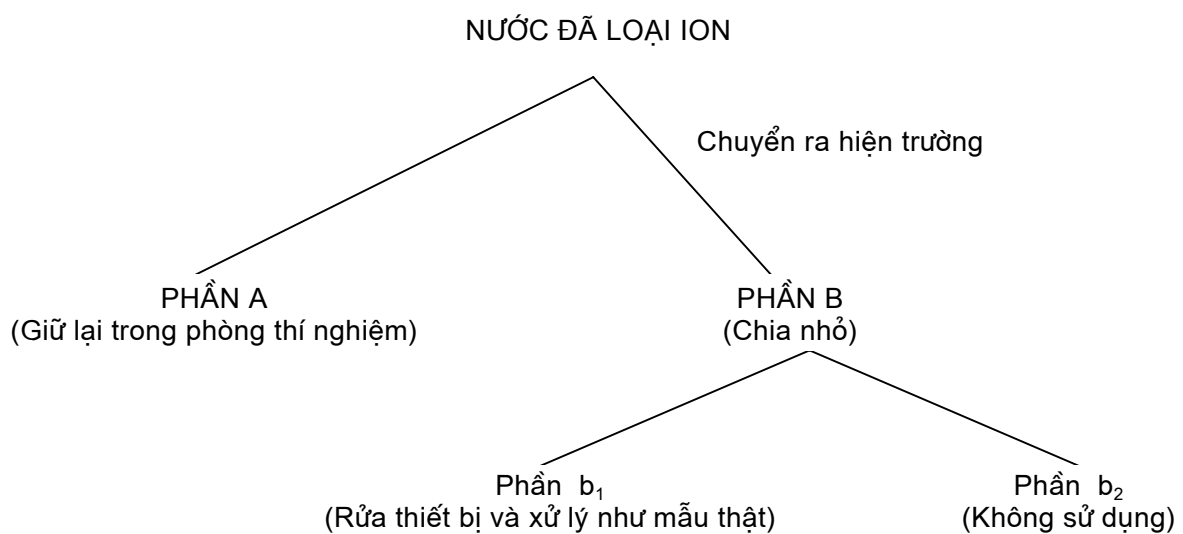
Phần mẫu  $b_2$  được giữ lại và đưa trở lại phòng thí nghiệm mà không có một xử lý nào tại hiện trường.

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  $b_1$  và phần mẫu  $b_2$ , xác định ra sai số do nhiễm bẩn bình lấy mẫu hoặc quá trình lấy mẫu vì chưa làm sạch kỹ các bình lấy mẫu.



Hình 3 - Rửa thiết bị bằng mẫu trắng (nước đã loại ion)

### 5.5 Hiệu suất lọc

### 5.5.1 Khái quát

Kỹ thuật này dùng để xác định sai số liên quan đến việc nhiễm bẩn bình lấy mẫu và quá trình lấy mẫu có liên quan đến việc lọc.

Khi có yêu cầu lọc mẫu tại hiện trường, 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.

### 5.5.2 Lọc mẫu trắng (nước đã loại ion)

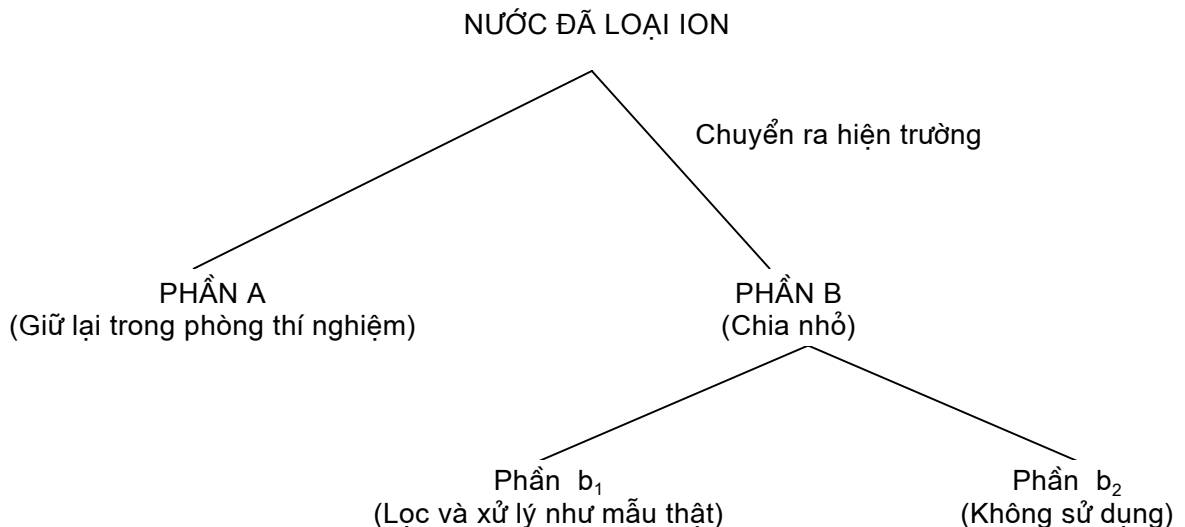
Kỹ thuật này dùng để phân định bất kỳ sai số nào liên quan đến bình lấy mẫu, thiết bị lọc, quá trình lấy mẫu và việc nhiễm bẩn mẫu (xem hình 4).

Trong phòng thí nghiệm, chia một mẫu nước đã loại ion ra làm hai phần, Phần A và Phần B. Giữ phần A lại trong phòng thí nghiệm. Mang Phần B ra hiện trường và chia làm hai phần mẫu nhỏ  $b_1$  và  $b_2$ .

Xử lý phần mẫu  $b_1$  dùng bình lấy mẫu và thiết bị lọc và cùng một kỹ thuật càng giống với với các mẫu thật càng tốt.

Phần mẫu  $b_2$  được giữ lại và đưa trở lại phòng thí nghiệm, không có 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 4 - Lọc mẫu trắng (nước đã loại ion)**

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

### 5.5.3 Lọc mẫu đảm bảo chất lượng bằng phương pháp thêm

Phương pháp này có thể dùng để xác định ra các sai số liên quan đến bình lấy mẫu, thiết bị lọc, các quá trình lấy mẫu, và tính không ổn định của mẫu và nhiễm bẩn mẫu (xem hình 5).

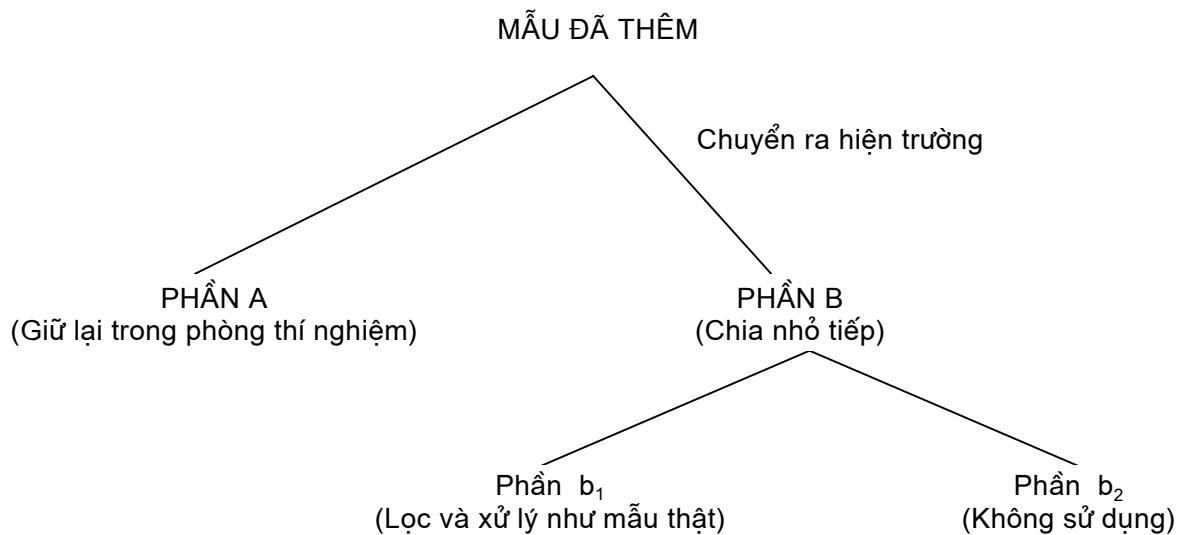
Trong phòng thí nghiệm, chuẩn bị một mẫu môi trường đã được phân tích trước đó bằng cách thêm vào mẫu một lượng đã biết của chất cần xác định. Lượng chất cần xác định để thêm vào phải được chọn sao cho các phép đo được tiến hành đối với nồng độ đó có thể thu được độ chính xác tốt nhất.

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

Phần mẫu  $b_1$  sẽ được xử lý với việc dùng 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 lại phòng thí nghiệm, không có bất cứ 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 5 - Lọc mẫu thêm đảm bảo chất lượng

So sánh 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 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 các bình lấy mẫu, thiết bị lọc và các quá trình lấy mẫu, và các sai số do mẫu không bền vững và mẫu bị nhiễm bẩn.

## 5.6 Các mẫu thêm

### 5.6.1 Khái quát

Kỹ thuật này dùng để đánh giá sai số hệ thống của quá trình lấy mẫu, bao gồm việc xác định các sai số liên quan đến bình lấy mẫu bị nhiễm bẩn và quá trình lấy mẫu. Kỹ thuật này đặc biệt có giá trị trong việc xác định các sai số do mẫu không ổn định, bao gồm việc hao hụt các chất cần xác định do bay hơi, hấp thụ hoặc các yếu tố sinh học; ví dụ, các chất cần xác định như các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, kim loại vết (khi lọc mẫu) và các chất dinh dưỡng. Có hai kỹ thuật chính, đó là thêm mẫu vào nước đã loại ion (xem hình 6) và thêm vào mẫu môi trường (xem hình 7).

### **5.6.2 Các mẫu thêm vào nước đã loại ion**

Trong phòng thí nghiệm, chia một mẫu thêm từ nước đã loại ion 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 chia nhỏ thành ba phần  $b_1$ ,  $b_2$ , và  $b_3$ .

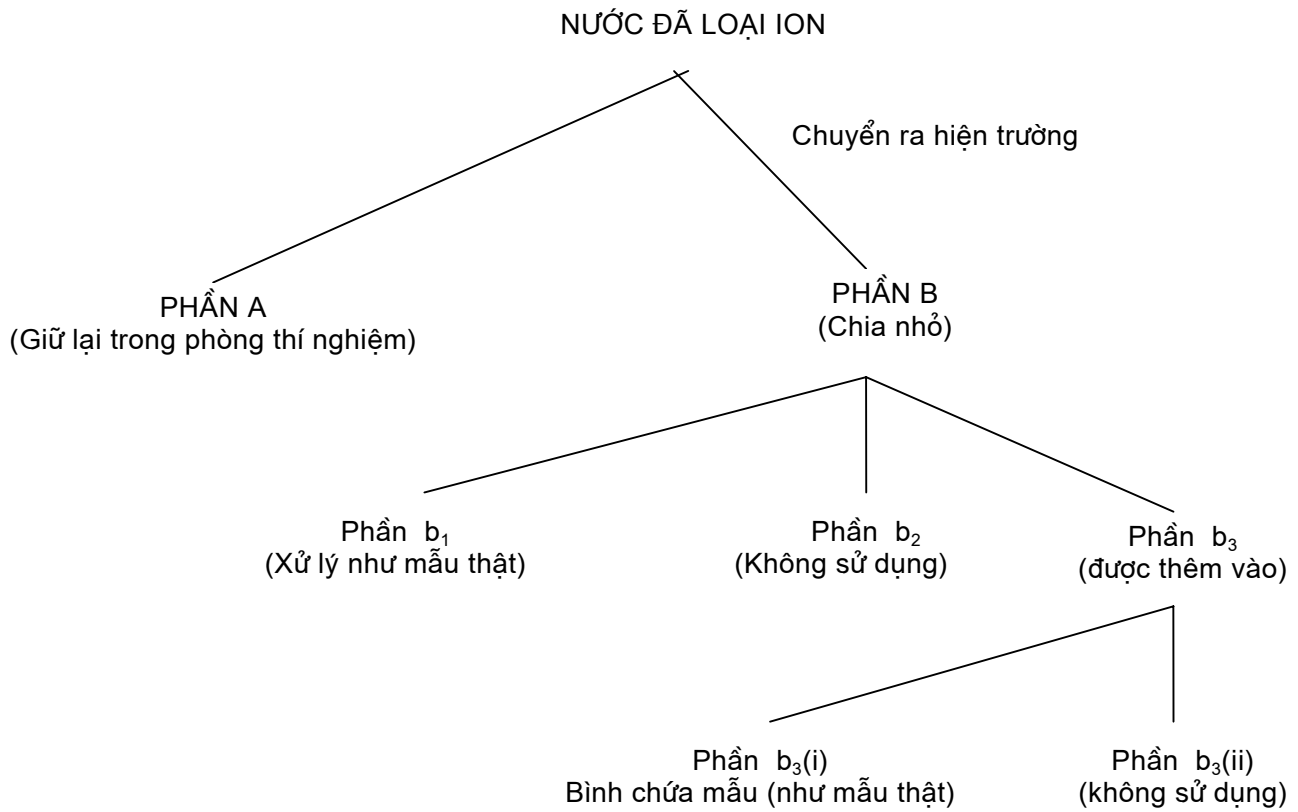
Phần mẫu  $b_1$  được xử lý, dùng bình lấy mẫu càng giống như đối với các mẫu thật càng nhiều càng tốt.

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

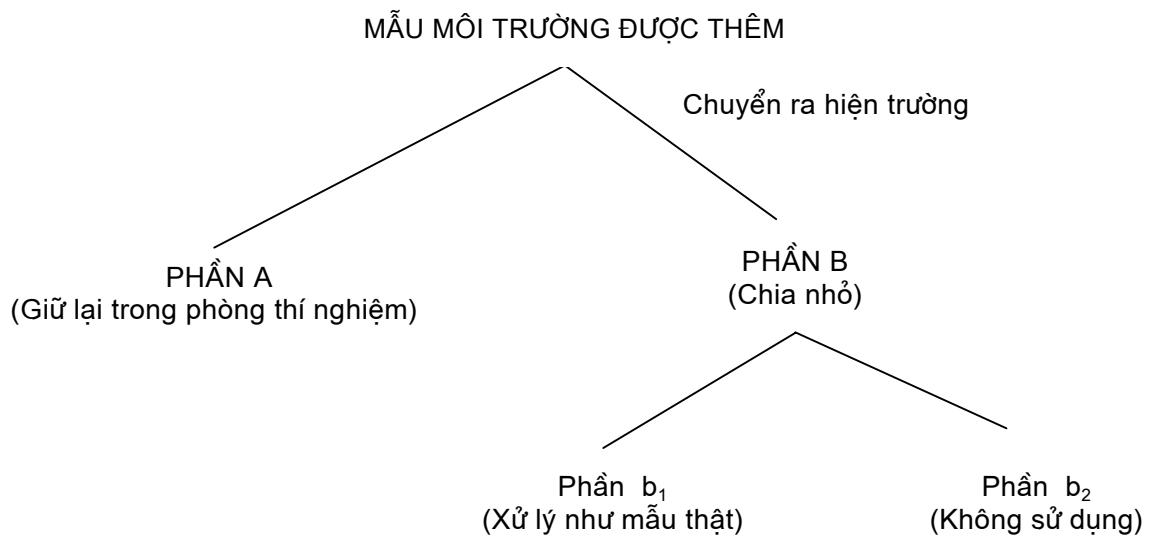
Phần mẫu  $b_3$  sẽ phải được thêm với nồng độ đã biết của chất cần xác định và sau đó được chia nhỏ làm hai phần  $b_3(i)$  và  $b_3(ii)$ .

Phần mẫu  $b_3(i)$  sẽ được xử lý dùng cùng bình lấy mẫu và cùng một kỹ thuật càng giống các mẫu thật càng tốt

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



Hình 6 - Mẫu nước đã loại ion được thêm



Hình 7 - Mẫu môi trường được thêm



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 vào  $b_3(ii)$  để xác định ra các sai số do bất kỳ một sự không ổn định nào của mẫu, bị nhiễm bẩn và vận chuyển mẫu.

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

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.

### 5.6.3 Mẫu môi trường được thêm

Lý tưởng nhất là mẫu nên được thêm ở hiện trường tại thời điểm lấy mẫu. Việc này có thể cần chuyên gia có chuyên môn và có thể không thông dụng đối với phân tích thường nhật.

Có thể 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. Mang Phần B ra hiện trường và lại được chia làm hai phần mẫu nhỏ  $b_1$  và  $b_2$ .

Phải xử lý phần mẫu  $b_1$  dùng bình lấy mẫu và kỹ thuật càng giống với các mẫu thật càng tốt

Phần  $b_2$  được giữ lại và đưa trở lại phòng thí nghiệm, không có thêm 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 sử dụng, được đưa về phòng thí nghiệm để phân tích.

So sánh kết quả của Phần A và phần mẫu  $b_1$  để xác định ra sai số do xử lý 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 mẫu  $b_1$  và phần mẫu  $b_2$  xác định ra sai số do nhiễm bẩn bình lấy mẫu và quá trình lấy mẫu và các sai số do mẫu không ổn định và bị nhiễm bẩn.

## 6 Vận chuyển, ổn định và lưu mẫu

Cần tham khảo TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3) để xem hướng dẫn về cách xử lý và bảo quản mẫu. Điều cơ bản là phải cẩn thận để đảm bảo tất cả các chất bảo quản đã được chuẩn bị và pha chế chính xác. Đo và ghi lại ngay tại chỗ nhiệt độ mẫu. Các thông số vật lý (ví dụ như độ pH, khí hòa tan, chất rắn lơ lửng) phải được xác định tại chỗ hoặc ngay sau khi lấy mẫu càng sớm càng tốt.

Cần đảm bảo các bình đựng mẫu phải được đưa tới phòng thí nghiệm giống như các mẫu thường nhật. Nên đậy kín bình đựng mẫu và tránh bị ảnh hưởng của ánh sáng và nhiệt cao quá, vì các tính chất của mẫu có thể nhanh chóng bị biến đổi do trao đổi khí, các phản ứng hóa học và sự trao đổi chất của các sinh vật có thể có mặt trong mẫu. Cần đảm bảo những mẫu không thể phân tích ngay thì được ổn định ngay. Có thể làm lạnh mẫu xuống 4 °C; và để bảo quản trong thời gian dài hơn, làm lạnh xuống đến - 20 °C như hướng dẫn trong TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3). Trong trường hợp này, phải đảm bảo mẫu tan hoàn toàn trước khi sử dụng, vì quá trình đông lạnh có thể gây ra sự tập trung của một số thành phần ở phần trong của mẫu, là phần đóng băng sau cùng. Các mẫu có thể được bảo quản bằng cách thêm hóa chất vào với những lượng thích hợp. Cần chọn biện pháp bảo quản không làm ảnh hưởng đến việc phân tích tiếp theo hoặc ảnh hưởng đến các kết quả. Ghi lại tất cả các bước bảo quản trong báo cáo thử nghiệm.

Chú thích – Các mẫu đảm bảo chất lượng trong vận chuyển, ổn định và lưu giữ phải được xử lý bằng các quá trình y hệt như đối với mẫu thử nghiệm.

## 7 Phân tích và giải trình các số liệu kiểm soát chất lượng

Mục đích của hệ thống kiểm soát chất lượng là để đảm bảo rằng độ tin cậy của các số liệu lấy mẫu là nhất quán với các tiêu chí tiến hành đã yêu cầu.

### 7.1 Biểu đồ kiểm soát Shewhart

Biểu đồ Shewhart là loại biểu đồ được sử dụng rộng rãi nhất (xem ISO 8258). Đây là dạng biểu đồ mà trên đó biến số cần quan tâm được vẽ liên tiếp nhau. Các giá trị đo được sẽ được so sánh với giá trị kiểm soát. Chỉ cần kiểm tra trực tiếp trên biểu đồ là đã có thể thu được nhiều thông tin (xem hình A.1 và A.2)

### 7.2 Lập biểu đồ kiểm soát khi chỉ có hai kết quả thử lặp

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

$$d = R1 - R2$$

trong đó:

$R1$  là kết quả phân tích của mẫu đầu tiên

$R2$  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 trên biểu đồ với lưu ý đến dấu của nó. Giá trị mong đợi đối với biểu đồ này phải là 0. Độ lệch chuẩn của mẫu tương ứng,  $s_d$ , được tính theo công thức:

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

trong đó

$\bar{D}$  là sai lệch trung bình giữa các mẫu lặp trên  $m$  lô mẫu, và

$d_i$  là các sai lệch riêng lẻ

Phụ lục A đưa ra thí dụ về một biểu đồ kiểm soát đối với số liệu lặp và độ tìm thấy.

## 8 Nhận biết mẫu và ghi chép

Miêu tả từng điểm lấy mẫu. Trong trường hợp có chương trình dài hạn, không cần nhắc lại các điều kiện đã được thoả thuận và không thay đổi. Trong trường hợp này, chỉ cần trình bày các phép đo tại chỗ (*in situ*) và các biến số ví dụ như điều kiện thời tiết và cần ghi lại những quan sát không bình thường.

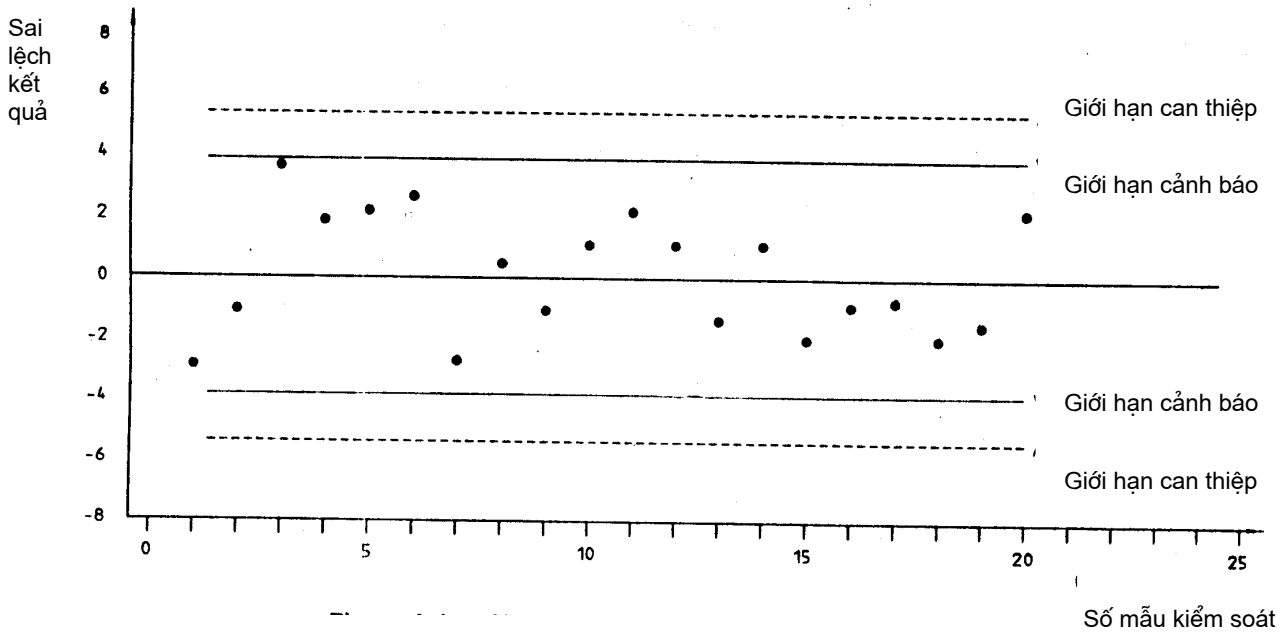
Khi lấy mẫu, vì những lý do đặc biệt, cần cung cấp các thông tin chi tiết, kể cả lý do lấy mẫu và các bước bảo quản tiến hành.

**Phụ lục A**

(tham khảo)

**Biểu đồ kiểm soát**

**A.1 Thí dụ về biểu đồ kiểm soát với số liệu lặp (hình A.1)**



**Hình A.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 độ tuân thủ với tiêu chuẩn thải giới hạn là 30mg/l.

Các ví dụ nêu trong hình A.1, là một loạt các mẫu lặp được lấy của nước thải có nồng độ chất rắn lơ lửng trong khoảng được quan tâm: 20mg/l đến 40mg/l. Giả thiết là độ lệch chuẩn của lấy mẫu và phân tích là không đổi trong toàn bộ giải hẹp này. Điều này cho phép ước lượng được độ tập trung của quá trình lấy mẫu và kiểm tra được nó trên cơ sở phân tích thường nhật.

Với mỗi trường hợp, một mẫu nước thải tổng được lấy và đồng nhất cẩn thận. 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.

Bảng A.1 trình bày các số liệu phân tích của 20 mẫu lặp.

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

Bảng A.1 - Số liệu về chất rắn lơ lửng của các mẫu lặp kiểm soát chất lượng

Giá trị đo được		Độ sai lệch mg/l
Lần thứ nhất	Lần 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	- 1,4
28,0	26,4	1,6
Vi sai trung bình		1,0
Độ lệch chuẩn của độ sai lệch		0,471 8
Chú thích: Độ lệch chuẩn quan sát được thể hiện độ chính xác kết quả phân tích cũng như về lấy mẫu		

**A.2 Thí dụ về biểu đồ kiểm soát đối với độ tìm thấy (hình A.2)**

Các số liệu dưới đây (xem bảng A.2) liên quan đến việc xác định nồng độ vết của thủy ngân trong nước sông. Với mỗi lô phân tích, một phép thử nghiệm độ tìm thấy đối với mẫu thêm được tiến hành bằng cách phân tích một mẫu nước sông trước và sau khi thêm vào một lượng 90 ng/l. Các chi tiết của quá trình thêm như sau:

$C$  = Nồng độ của dụng dịch thêm = 100  $\mu\text{g/l}$

$V$  = Thể tích lượng mẫu lấy = 1 998,2 ml

$W$  = Thể tích lượng thêm vào = 1,8 ml

$S$  = Nồng độ đo được trong mẫu được thêm (xem phần dưới)

$U$  = Nồng độ đo được trong mẫu không được thêm (xem phần dưới)

Phần trăm tìm thấy được tính như sau:

$$\% \text{ Tìm thấy} = 100 \cdot [S \cdot (V + W) - U \cdot V] / C \cdot W$$

Bảng A.2 - Số liệu từ thử nghiệm độ tìm thấy đối với mẫu thêm

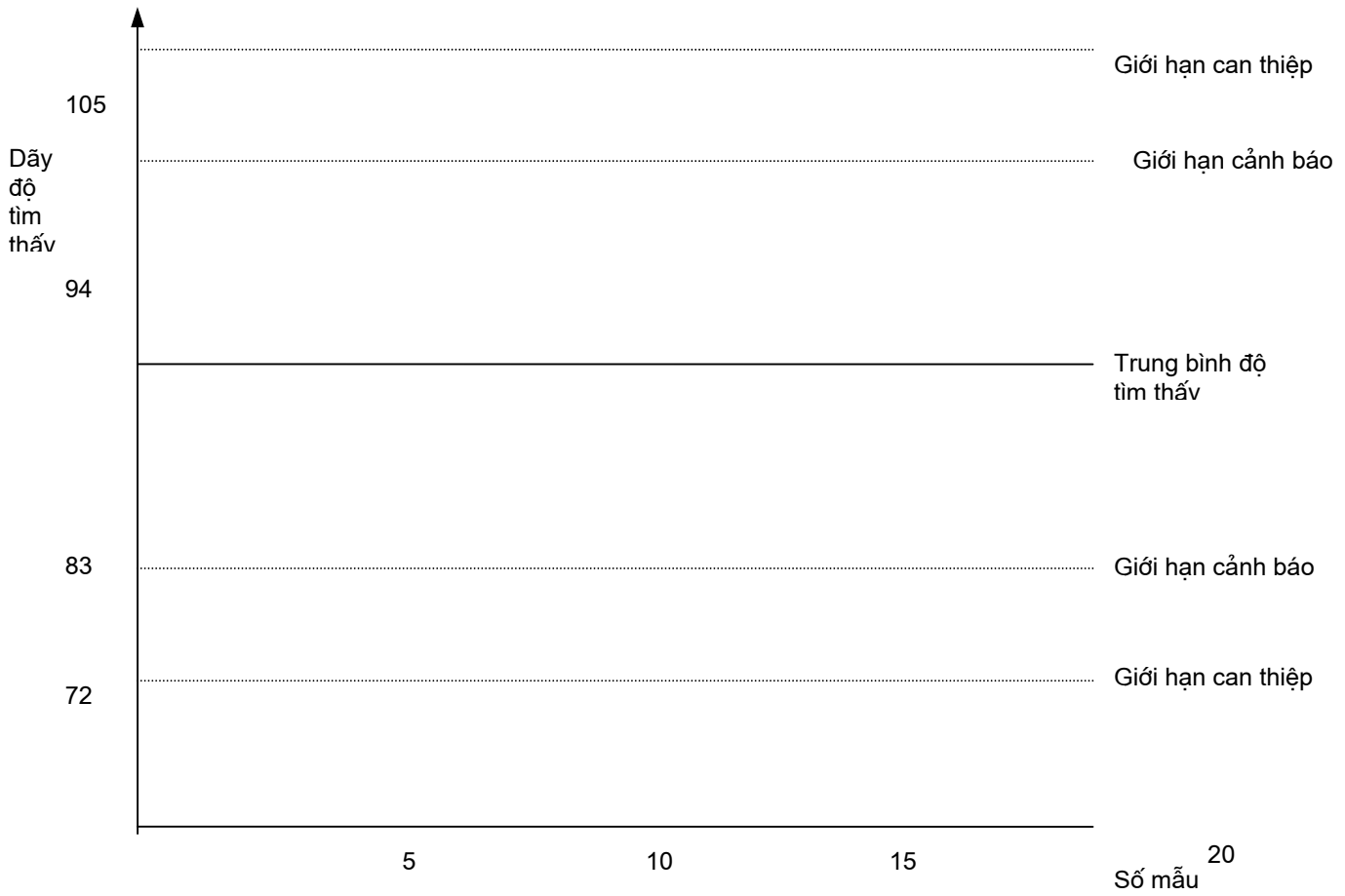
Lô mẫu, số	Nồng độ không được thêm, $U$ ng/l	Nồng độ được thêm, $S$ ng/l	Độ tìm thấy %
1	14	90	84,5
2	15	100	94,5
3	25	115	100
4	8	103	105,6
5	15	104	98,9
6	3	88	94,4
7	8	95	96,7
8	25	108	92,2
9	13	92	87,8
10	19	104	94,5
11	7	94	96,7
12	28	108	88,9
13	9	98	98,9
14	8	87	98,9
15	33	120	96,7
16	2	84	91,1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

Biểu đồ kiểm soát độ tìm thấy (xem hình A.2) được lập bằng giá trị trung bình hoặc ước lượng ban đầu của độ lệch chuẩn.

Chú thích – Không nên áp dụng mong đợi độ tìm thấy 100% nếu như độ tìm thấy quan sát được có vẻ bị lệch. Giải pháp tốt nhất là dựng biểu đồ dựa trên độ tìm thấy trung bình của khoảng 20 kết quả ban đầu hay ước lượng như vậy. Sau khi làm xong việc quan trọng là soát xét xem có sự thay đổi nào trong độ tìm thấy thật dựa theo mục tiêu phân tích và lập lại biểu đồ cho phù hợp.

Chú thích – Độ lệch chuẩn ước lượng = 5,5 (dùng để lập biểu đồ)

Độ lệch chuẩn tính được = 5,55 (từ ít nhất 20 kết quả).



Chú thích – Độ lệch chuẩn ước lượng = 5,5 (dùng để lập biểu đồ )

Độ lệch chuẩn tính được = 5,55 từ ít nhất 20 kết quả.

**Hình A.2 - Biểu đồ kiểm soát Shewhart đối với độ tim thấy**



## Phụ lục B

(tham khảo)

### Tài liệu tham khảo

[1] ISO 3534-1:1993, Thống kê - Thuật ngữ và Ký hiệu - Phần 1: Xác suất và các thuật ngữ thống kê chung

Statistics – Vocabulary and symbols – Part 1: Probability and general statistical terms.

[2] ISO 3534-2:1993, Thống kê - Thuật ngữ và Ký hiệu - Phần 1: Kiểm soát chất lượng bằng thống kê.

Statistics – Vocabulary and symbols – Part 2: Statistical quality control.

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

Water quality – Sampling– Part 2: Guidance on sampling techniques.

[4] ISO 8258:1991, Biểu đồ kiểm soát Shewhart

Shewhart control charts.

[5] ISO/TR 13530:1997, Hướng dẫn chung về kiểm soát chất lượng phân tích đối với phân tích nước

General guidance to analytical quality control for water analysis.

[6] Gardner, M. J., Wilson, A. L. và Cheesman, R. J. (1989) Hướng dẫn về kiểm soát chất lượng phân tích đối với công nghiệp nước, NS30, WRc, Medmenham, Anh quốc

A manual on analytical Quality Control for Water Industry, NS30, (1999). WRc, Medmenham, UK.

---