

TCVN 12404:2020

Xuất bản lần 1

**PHÁT THẢI NGUỒN TĨNH – XÁC ĐỊNH HỢP CHẤT KHÍ HỮU
CƠ BẰNG SẮC KÝ KHÍ KHỐI PHỔ -
PHƯƠNG PHÁP BƠM TRỰC TIẾP**

*Emission from stationary sources - Determination of gaseous organic compounds by direct
interface gas chromatography-mass spectrometry*

Lời nói đầu

TCVN 12404:2020 xây dựng trên cơ sở tham khảo EPA Method 28 *Certification and auditing of wood heaters* của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ.

TCVN 12404:2020 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.

Phát thải nguồn tĩnh – Xác định hợp chất khí hữu cơ bằng sắc ký khí khối phổ - Phương pháp bơm trực tiếp

Emission from stationary sources - Determination of gaseous organic compounds by direct interface gas chromatography-mass spectrometry

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này áp dụng cho hệ thống đo sắc ký khí khối phổ (GCMS) giao diện trực tiếp được thiết kế để nhận dạng và định lượng 36 hợp chất hữu cơ bay hơi được liệt kê dưới đây. Tiêu chuẩn này có thể mở rộng cho nhiều hợp chất khác nếu các tiêu chí tính năng chi tiết trong tiêu chuẩn này được đáp ứng (tham khảo Phụ lục A).

Benzen-71432	Dibromoclorometan-124481	Cacbon tetraclorea-56235
Bromodiclorometan-75274	1,1-dicloroetan-107062	Clorobenzen-108907
Cacbon disunfua-75150	1,2 dicloropropan-78875	c-1,2-dicloropropen-10061015
Cloroform- 67663	Etyl benzen-100414	1,2-dicloroetan-156592
Metyl iso-butyl keton-108101	Etyl clorua-75003	1,1-dicloroeten-75354
Styren-100425	Metylen clorua-75092	t-1,2-dicloroeten-156605
Tetracloreoetylen-127184	1,1,2,2-tetracloreoetan-79349	metyl etyl keton-78933
Toluen-108883	1,1,1-tricloroetan-71556	2-hexanon-591786
Bromoform-75252	1,1,2-tricloroetan-79005	1-1,2-dicloropropen-542756
Vinyl axetat-108054	p-xylen-106423	Tricloroeten-79016
Vinyl clorua-75014	bromometan-74839	m-xylen-108383
Clorometan-74873		o-xylen-95476
Cis-1,2-dicloroeten-156592		

Tiêu chuẩn này có thể áp dụng để xác định các hợp chất hữu cơ được nêu ở trên trong khí phát thải của các nguồn tĩnh. Từng chất nguy hại bay hơi gây ô nhiễm không khí (VOHAP) được phát hiện và định lượng bằng giao diện trực tiếp của hệ thống đo sắc ký khí/khối phổ (GC/MS) cho nguồn xả thải. Tiêu chuẩn này đặc biệt áp dụng cho vận hành quét đầy đủ (từ 45 amu đến 300 amu) của máy khối phổ.

Phương pháp có thể áp dụng phép đo trực tiếp của dòng khí mẫu không được ổn định có hàm lượng ẩm nhỏ hơn giá trị bão hòa ở giới hạn vận hành thiết bị có thể áp dụng. Dòng khí mẫu có hàm lượng ẩm cao hơn cần phải đảm bảo chất lượng trước khi đưa vào thiết bị phân tích để ngăn ngừa sự ngưng

tụ ẩm trong thiết bị. Các yêu cầu QA bổ sung được cung cấp trong tiêu chuẩn này để phân tích các hợp chất phân cực, tan trong nước.

Khoảng áp dụng và độ nhạy của phương pháp: Khoảng đo của thiết bị phải đủ rộng để đo từ 150 ppbv đến 100 ppmv. Đo nồng độ nằm ngoài khoảng này có thể được thực hiện nếu các yêu cầu về tính năng cụ thể của phương pháp được đáp ứng và hoặc

a) nồng độ được dùng để chuẩn bị ba điểm và tiến hành nồng độ hiệu chuẩn liên tục được điều chỉnh phù hợp; hoặc

b) hiệu chuẩn ba điểm được mở rộng đến các nồng độ bổ sung.

Độ nhạy của hệ thống đo sắc ký khí khối phổ (GCMS) cho từng chất cần phân tích phụ thuộc vào:

- Tín hiệu đáp ứng của thiết bị cụ thể đối với từng chất cần phân tích, số lượng ion định lượng phổ khối lượng có sẵn
- Số lượng nhiễu của thiết bị và
- Phản trăm hàm lượng ẩm của khí mẫu.

2 Tài liệu 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 11303:2016 Phát thải nguồn tĩnh – Lấy mẫu và đo vận tốc

TCVN 11304:2016 Phát thải nguồn tĩnh – Phương pháp phân tích khí khối lượng mol phân tử khí thô

TCVN 11305:2016 Phát thải nguồn tĩnh – Xác định hàm ẩm của khí thải ống khói

3 Thuật ngữ, định nghĩa từ viết tắt

AMU: đơn vị khối lượng nguyên tử, khối lượng phân tử của ion phân mảnh nạp điện tích dương được phát hiện bằng bộ khuếch đại điện tử khối phổ

ARRF: hệ số đáp ứng tương đối trung bình (xem 11.2, công thức (2))

BFB: bromofluobenzen, hợp chất điều chỉnh khối phổ chuẩn

BPFB: bromopentafluorobenzen, một trong chuẩn nội khuyến cáo;

CCC: Kiểm tra hiệu chuẩn liên tục. Tiến hành trước mỗi ngày thử, trước khi lấy mẫu sau khi thiết bị tắt hoặc hỏng hóc, và trước khi liên tục lấy mẫu sau 12 h vận hành thiết bị liên tục.

GC: sắc ký khí

GCMS: hệ thống sắc ký khí khối phổ.

Chuẩn nội (IS): Hợp chất được dùng làm chất đánh dấu trong phân tích số liệu GCMS. Chuẩn nội để hiệu chỉnh phần cứng liên quan đến sai số như, thể tích bơm khác nhau, dao động nhiệt độ vận hành và độ lệch bộ khuếch đại điện tử.

MS: thiết bị khối phổ

ppbv: phần tỉ theo thể tích

ppmv: phần triệu theo thể tích

RRF: hệ số đáp ứng tương đối (xem 11.2, Công thức (1))

RT: thời gian lưu, thời gian tương ứng với rửa giải một pic (số quét) từ cột sắc ký đo được từ điểm bơm.

TRIS: 1,3,5-trifluoromethylbenzen, một trong các chuẩn nội được khuyến cáo.

Hiệu chuẩn hệ thống: Phương pháp bơm chuẩn hiệu chuẩn đi qua toàn bộ hệ thống lấy mẫu. Trong một hiệu chuẩn hệ thống, bơm mẫu chỉ hút khí hiệu chuẩn đi qua hệ thống lấy mẫu. Xem Hình 1.

Zero hệ thống: phương pháp bơm ni tơ khô hoặc khí zero đi qua toàn bộ hệ thống lấy mẫu để xác định mức nền của hệ thống của chất phân tích mục tiêu

Hiệu chuẩn ba điểm: Hiệu chuẩn thiết bị ban đầu sử dụng hỗn hợp VOHAP 300 ppb, 1 ppm và 10 ppm.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Nguyên tắc phân tích

Sắc ký khí (GC) là phương pháp tách hỗn hợp khí phân tử bằng ái lực của chúng với pha tĩnh và pha động của cột. Mẫu khí được đưa vào GCMS qua van khí nén đồng bộ hoặc thiết bị tương đương. Trong ứng dụng này, hỗn hợp chuẩn nội phải được định lượng cùng được thêm vào từng mẫu.

Vì các phân tử rửa giải từ cột GC, chúng phải được tách từ pha động khí mang và đi vào khối phổ. Vì GC vận hành tại áp suất gần áp suất không khí và MS vận hành ở áp suất giảm hơn (khoảng 1×10^{-5} Torr), nên giao diện được yêu cầu. Khi đi vào khối phổ, các phân tử riêng rẽ chịu ion hóa năng lượng gây ra electron được đẩy ra từ phân tử. Kết quả là một phân tử nạp điện dương (đối với ion hóa electron) phân mảnh trong khí đạt được một cấu hình điện tử bền vững.

Khối phổ quét một khoảng khối lượng xác định (từ 450 amu đến 300 amu trong ứng dụng này) đảm bảo phát hiện các mảnh nạp điện riêng lẻ, hầu như đồng nhất với từng phân tử. Sự nhận dạng điện tích dương của chất cần phân tích đạt được bằng cách:

- 1) so sánh pic thời gian lưu GC chất phân tích rửa giải trong sắc đồ ion tổng với các pic của chúng có chứa trong hiệu chuẩn ba điểm; và
- 2) kiểm tra kiểu phổ khối lượng của pic rửa giải.

Hợp chất được nêu trong Điều 1 và chuẩn nội có thể được tách riêng rẽ và được phát hiện trong 10 min đến 15 min chạy GC đẳng nhiệt.

4.2 Lấy mẫu

Hệ thống giao diện mẫu phải có thời gian đáp ứng cung cấp mẫu cân bằng đầy đủ với máy phân tích GCMS trong chu kỳ thời gian phân tích mẫu GC. Hệ thống giao diện mẫu cần bao gồm các quy định để tạo thuận lợi hiệu chuẩn trực tiếp thiết bị GCMS và hiệu chuẩn hệ thống ở đó các khí hệ thống được đưa vào tại đầu ra của đầu lấy mẫu chiết, trước phin lọc bụi sơ cấp. Hệ thống giao diện mẫu cũng phải chiết liên tục mẫu xả thải trong khoảng thời gian giữa những lần nhận mẫu GCMS liên tiếp.

4.2.1 Chiết mẫu

Mẫu được chiết ra khỏi ống khói hoặc ống dẫn và cho khí đi qua toàn bộ hệ thống giao diện mẫu với tốc độ không đổi. Giao diện mẫu bao gồm một phin lọc bụi sơ cấp được gia nhiệt, một bơm được gia nhiệt, đường ống mẫu Teflon được gia nhiệt và bộ ổn định mẫu. Tất cả các thành phần chiết mẫu phải được duy trì ở nhiệt độ đủ lớn để ngăn ngừa sự ngưng tụ hơi nước trong phạm vi các thành phần hệ thống đo.

CHÚ THÍCH: Các kỹ thuật lấy mẫu khác liên quan đến túi, hộp, lớp chất hấp phụ,... không được đề cập trong tiêu chuẩn này.

4.2.2 Ổn định mẫu

Các bộ ổn định mẫu được vận hành để bảo vệ thiết bị GCMS khỏi các hạt bụi và các chất ngưng tụ khác và loại bỏ hơi nước dư trong mẫu, nếu cần. Các thông tin sau đây là ví dụ về cách bố trí được chấp nhận. Tất cả các thành phần trong bộ ổn định (ngoại trừ bộ ngưng tụ, nếu áp dụng) phải được duy trì ở, hoặc trên nhiệt độ của van GC. Phin lọc bụi thứ cấp cần được duy trì ở nhiệt độ xấp xỉ với nhiệt độ của van GC. Các khí mẫu không có axit ngưng tụ và chứa hàm lượng ẩm nhỏ hơn hơi nước bão hòa ở điểm sương cao nhất (nghĩa là nhiệt độ thấp nhất và áp suất cao nhất) trong phạm vi thiết bị có thể phân tích không có loại bỏ hơi nước bằng cách để toàn bộ dòng mẫu đi thẳng đến bộ ngưng tụ. Dòng hơi mẫu có chứa mức ẩm cao hơn có thể được làm khô bằng cách trực tiếp toàn bộ dòng hơi mẫu đi vào bộ ngưng tụ để giảm hàm lượng ẩm đến mức có thể chấp nhận. Cách khác, một phần dòng mẫu có thể trực tiếp đi qua bộ ngưng tụ và một phần dòng mẫu đi thẳng đến bộ ngưng tụ để giảm sự mất các chất phân tích. Dòng mẫu đi thẳng đến bộ ngưng tụ và nhiệt độ vận hành bộ ngưng tụ phải được chọn dựa trên những hiểu biết hàm lượng ẩm của dòng khí chưa được ổn định. Lưu lượng của khí mẫu qua bộ ngưng tụ và lưu lượng của dòng mẫu toàn phần phải được giám sát sử dụng đồng hồ đo chính xác đã được hiệu chuẩn và ghi lại.

4.2.3 Đường ống chuyển mẫu

Đường ống nối được gia nhiệt đến nhiệt độ của van đưa mẫu vào GC vận chuyển khí mẫu có trong bộ ổn định đến máy phân tích GCMS. Cần có bơm mẫu nội bộ trong máy phân tích GCMS để hút khí mẫu đi qua đường ống nối ở tốc độ nhỏ hơn đáng kể so với tốc độ lấy mẫu tổng. Khí mẫu dư trong bộ ổn định phải được thông gió ở áp suất không khí sao cho đầu vào trên ống nối không bị tăng áp.

4.3 Các yêu cầu về người vận hành thiết bị

Người vận hành phải có kiến thức về các điều kiện vận hành thiết bị GCMS để xác định xem việc vận hành có phù hợp với mục tiêu chất lượng dữ liệu của phương pháp.

5 Cản trở

5.1 Cản trở phân tích

Cản trở phân tích được xác định là các cản trở cho kết quả pic sắc ký và lượng tử chồng với một mức độ mà sự định lượng các chất cần phân tích cụ thể bị hạn chế. Đặc tính của kỹ thuật GCMS là loại bỏ hầu như các chất cản trở phân tích.

5.2 Cản trở hệ thống lấy mẫu

Cản trở hệ thống lấy mẫu ngăn cản sự vận chuyển các chất cần phân tích đến thiết bị hoặc có khả năng gây hỏng các thành phần hệ thống đo. Nước, chất bụi hoạt tính, các vị trí hấp phụ bên trong thành phần hệ thống lấy mẫu và các khí axit là các ví dụ về các cản trở hệ thống lấy mẫu có thể. Các quy định cụ thể và tiêu chí hiệu năng hoạt động được nêu trong Tiêu chuẩn này để phát hiện các cản trở hệ thống lấy mẫu.

6 Yêu cầu về an toàn

6.1 Chất phân tích đích

Nhiều hợp chất được liệt kê ở Điều 1 là chất độc và có khả năng gây ung thư. Do vậy, cần hạn chế tiếp xúc với các hóa chất này. Hỗn hợp hợp chất được chứa trong bình khí nén và cần phải thực hiện các biện pháp phòng ngừa thích hợp để tránh tai nạn trong vận chuyển và sử dụng chúng.

6.2 Vị trí lấy mẫu

Tiêu chuẩn này có thể liên quan đến lấy mẫu tại các vị trí có áp suất dương hoặc âm lớn hoặc có nhiệt độ cao, độ cao hoặc nồng độ các chất ô nhiễm độc hại cao.

6.3 Phòng thử nghiệm

Kiểm tra rò rỉ hệ thống lấy mẫu và kiểm tra thiết bị xả mẫu cần được thực hiện trước lấy mẫu chuẩn hiệu chuẩn hoặc xả thải để bảo vệ nhân viên trong phòng thử nghiệm.

7 Thiết bị, dụng cụ, thiết bị và nhà cung cấp được dựa trên sơ đồ hệ thống lấy mẫu tổng quát được trình bày ở Hình 1.

7.1 Thiết bị

7.1.1 Sắc ký khí/khối phổ (GCMS)

Hệ thống GCMS có khả năng tách hỗn hợp chất phân tích và phát hiện các hợp chất có dải từ 45-300 đơn vị khối lượng nguyên tử (amu). Hệ thống này phải bao gồm một phương tiện cung cấp một hỗn hợp khí chuẩn nội với khí mẫu ở một tỉ lệ đã biết và chính xác. Máy tính cá nhân với phần mềm tương thích GCMS cũng cần để định lượng các số liệu.

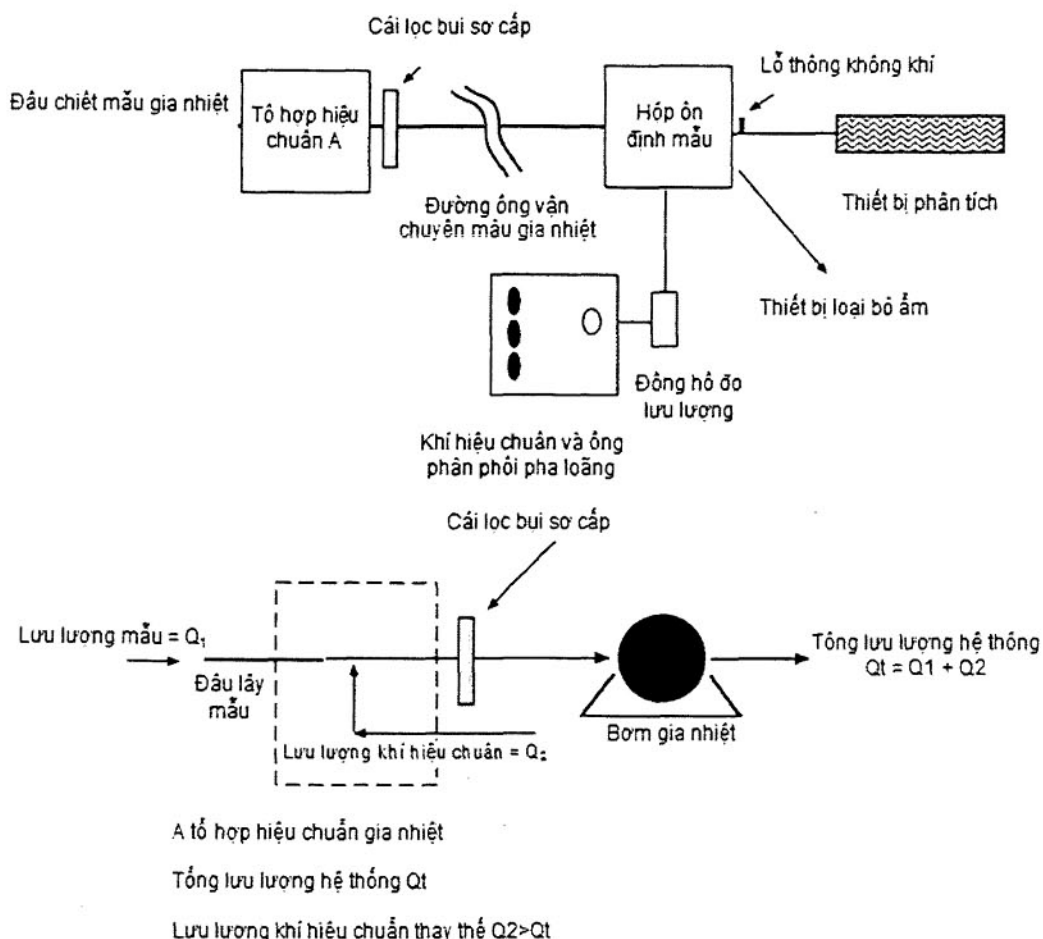
7.1.2 Hệ thống thu nhận dữ liệu

Hệ thống thu nhận dữ liệu và phần mềm phù hợp có khả năng cho người phân tích thu nhận và định lượng các chất cần phân tích và cho phép lưu giữ đầy đủ số liệu.

7.2 Hệ thống lấy mẫu

7.2.1 Đầu lấy mẫu

Bằng thủy tinh, thép không gỉ hoặc vật liệu khác thích hợp có chiều dài thích hợp và đặc tính lý học để chịu được nhiệt, ngăn ngừa sự hấp phụ chất phân tích và đạt tới điểm lấy mẫu khí.



Hình 1 – Ví dụ hệ thống giao diện mẫu và sơ đồ hệ thống đường ống đối với hiệu chuẩn liên tục hệ thống chuẩn thay thế

7.2.2 Bơm

Bơm không rò rỉ, gia nhiệt (KNF Neuberger hoặc tương đương) có khả năng duy trì lưu lượng dòng mẫu đủ lớn (ít nhất 1,5 l/min).

7.2.3 Tổ hợp hiệu chuẩn

Thiết bị cho phép đưa khí hiệu chuẩn vào hệ thống lấy mẫu tại lối ra của đầu lấy mẫu, đặt trước phin lọc bụi sơ cấp. Thiết bị phải được thiết kế để đảm bảo khí hiệu chuẩn được đưa vào ở áp suất tương đương áp suất của mẫu xả thải hoặc phải bao gồm các bộ phận để giám sát áp suất mẫu tại điểm đưa khí hiệu chuẩn trong hiệu chuẩn và lấy mẫu khí xả. Tổ hợp hiệu chuẩn phải đảm bảo các khí hiệu chuẩn có nhiệt độ giống như khí mẫu tại điểm đưa vào.

7.2.4 Đường ống lấy mẫu

Gia nhiệt đến nhiệt độ đủ lớn để ngăn ngừa sự ngưng tụ mẫu, được chế tạo bằng thép không gỉ, Teflon, hoặc vật liệu khác giảm thiểu sự hấp phụ chất phân tích và vận chuyển khí thải đến GC/MS. Chiều dài của ống vận chuyển gia nhiệt cần phải được giảm thiểu.

7.2.5 Hệ thống ngưng tụ mẫu

Bộ làm mát Peltier (hoặc tương đương) có khả năng giảm lượng ẩm của khí mẫu đến mức độ được chấp nhận để bơm mẫu.

7.2.6 Đồng hồ đo lưu lượng dòng mẫu

Đồng hồ đo lưu lượng đã được hiệu chuẩn có khả năng hủy bỏ các điều kiện khí mẫu.

7.2.7 Đường ống vận chuyển mẫu

Ống dẫn mẫu được dùng để vận chuyển mẫu từ hệ thống giao diện mẫu đến lối vào của thiết bị GCMS. Gia nhiệt đến nhiệt độ đủ lớn để ngăn ngừa sự ngưng tụ mẫu và được chế tạo bằng thép không gỉ, Teflon TM, PEEK TM hoặc vật liệu khác để giảm thiểu sự hấp phụ chất phân tích. Chiều dài ống vận chuyển gia nhiệt cần được giảm ngắn nhất.

7.2.8 Phin lọc bụi

Phin lọc (Balston TM hoặc tương đương) danh định ở 0,3 micron để loại bỏ bụi được yêu cầu và cần phải được đặt ngay sau đầu lấy mẫu gia nhiệt, và tại vị trí trong hệ thống lấy mẫu ở đó các điều kiện lý học của khí ống khói được thay đổi (nghĩa là loại bỏ độ ẩm).

7.3 Các thiết bị phụ trợ

7.3.1 Ống phân phối khí hiệu chuẩn

Ống phân phối khí có khả năng phân phối ni tơ hoặc các khí hiệu chuẩn qua hệ thống lấy mẫu, hoặc trực tiếp tới thiết bị. Ống phân phối khí hiệu chuẩn cần bao gồm bộ phận để có thể pha loãng khí hiệu chuẩn chính xác khi cần.

7.3.2 Đồng hồ đo lưu lượng khối lượng hoặc bộ kiểm soát

Để đo chính xác lưu lượng khí hiệu chuẩn. Đồng hồ/bộ kiểm soát cần phải có khoảng hiệu chuẩn và độ chính xác công bố (ví dụ $\pm 2\%$ của thang đo từ 0 cc/min đến 500 cc/min hoặc 0 l/min đến 5 l/min).

7.3.3 Đồng hồ bọt số (hoặc tương đương)

NIST liên kết chuẩn với độ chính xác $\pm 2\%$ số đọc và nằm trong khoảng đủ lớn để hiệu chuẩn đồng hồ đo khối lượng hoặc bộ kiểm soát và đồng hồ đo ở lưu lượng dòng cụ thể $\pm 10\%$ được yêu cầu để thực hiện phương pháp.

7.3.4 Ống Teflon

Đường kính và độ dài phù hợp để nối với ống quy định.

7.3.5 Ống bằng thép không gỉ

Thép 316, đường kính và chiều dài phù hợp cho các khớp nối được gia nhiệt.

7.3.6 Bộ điều chỉnh khí

Thích hợp cho từng ống khí và được làm bằng vật liệu giảm thiểu sự hấp phụ các chất phân tích.

8 Thuốc thử và chuẩn

8.1 Khí hiệu chuẩn

Khí hiệu chuẩn nén có chứng nhận của nhà sản xuất về phân tích (nghĩa là độ chính xác phân tích được chứng nhận) phải được sử dụng để hiệu chuẩn ban đầu và để hiệu chuẩn liên tiếp. (khí nén chuẩn có bán sẵn có chứng nhận của nhà sản xuất phân tích có độ chính xác từ $\pm 5\%$ đến 10%).

8.2 Chuẩn nội

Hỗn hợp khí chuẩn nội để bơm đồng thời với khí mẫu có chứng nhận của nhà sản xuất phải được sử dụng.

8.3 Nitơ hoặc Khí zero tinh khiết cao (HP)

Để làm sạch đường ống mẫu, các thành phần hệ thống lấy mẫu và để thực hiện chạy mẫu trắng.

9 Thu thập, lưu giữ và bảo quản mẫu

9.1 Hiệu chuẩn ban đầu

Hiệu chuẩn ba điểm ban đầu đối với từng chất cần phân tích ở nồng độ thông thường 300 ppb, 1 ppm và 10 ppm phải được chuẩn bị để định lượng số liệu GCMS. Có hai lựa chọn có sẵn để tạo ra nồng độ cần. (vì tính không tương thích của một số hợp chất cần phân tích, một vài ống ở từng nồng độ là cần để xây dựng hiệu chuẩn cho tất cả 36 chất cần phân tích được nêu tại Điều 1).

9.1.1 Lựa chọn 1

Lấy chuẩn khí hiệu chuẩn cho các hợp chất cần phân tích tại các mức nồng độ quy định.

9.1.2 Lựa chọn 2

Lấy 10 ppm chuẩn hiệu chuẩn cho các chất cần phân tích. Tiến hành pha loãng liên tục 10 ppm chuẩn với ni tơ sử dụng đồng hồ đo lưu lượng khối lượng đã được hiệu chuẩn với đồng hồ đo bọt dạng số liên kết chuẩn NIST ở lưu lượng dòng ($\pm 10\%$) cần cho sự pha loãng. Pha loãng 10 ppm chất chuẩn thành 1 ppm và 300 ppb. Nếu lựa chọn 2 được sử dụng, phân tích chuẩn hiệu chuẩn liên tục (xem Bảng 5), hoặc chuẩn khí được chứng nhận của nhà sản xuất độc lập khác, như một đánh giá QA sử dụng hiệu chuẩn ba điểm. Khí đánh giá phải là chuẩn khí riêng biệt. Kết quả đánh giá sử dụng GCMS đã hiệu chuẩn phải nằm trong khoảng $\pm 20\%$ giá trị được chứng nhận bởi nhà sản xuất đối với từng hợp chất (hoặc cho từng hợp chất chuẩn thay thế) sử dụng hiệu chuẩn ba điểm cho chất phân tích này.

Bảng 5 – Các hợp chất hiệu chuẩn liên tục hệ thống thay thế

Hợp chất	Đại diện nhóm	Khối lượng phân tử	QUANTION	Thời gian lưu
Methylen Clorua	Clo hóa	84	84	2:41 min
Methyl Ethyl Keton (MEK)	Phân cực	72	72	2:57 min
Carbon Tetrachlorua	Clo hóa	152	117	3:35 min
Toluen	Chất thơm	92	91	5:08 min
Chlorobenzen	Chất thơm clo hóa	112	112	7:22 min
O-Xylen	Chất thơm	91	91	9:44 min

9.1.3 Tiến hành phân tích GCMS lập lại hai lần tại mỗi mức nồng độ

Tính hệ số đáp ứng tương đối (RRF) và hệ số đáp ứng tương đối trung bình (ARRF) cho từng chất cần phân tích tại từng mức nồng độ (Công thức 1 và 2). % RSD từ ba phân tích kép này phải nằm trong khoảng 20 %.

Bảng 1 trình bày tiêu chí hiệu năng QA/QC phương pháp để tiến hành hiệu chuẩn ba điểm ban đầu và để kiểm tra hiệu chuẩn liên tục.

Bảng 1 – Tiêu chí QA/QC hiệu chuẩn và lấy mẫu

Chế độ vận hành	Các yêu cầu khuyến cáo IS	Các yêu cầu thời gian lưu GC	Tiêu chí sắc ký ion tách được	Độ chính xác và độ nhạy
Điều chỉnh khối phổ	Xem Bảng 3			
Hiệu chuẩn ba điểm	Xem Bảng 4	RT đối với từng VOHAP phải trong khoảng ± 6 % loại khác từ lần chạy này đến lần chạy khác	% RSD được tính từ từng RRF tại mỗi điểm hiệu chuẩn phải trong khoảng ± 20 % cho từng chất phân tích đích RF của chuẩn nội phải trong khoảng từ -50 % đến 100 % giá trị trung bình đối với hiệu chuẩn ba điểm	ARRF phải bằng 0,25 để đảm bảo đáp ứng thiết bị phù hợp Tỉ số tín hiệu trên ngưỡng bằng 10:1 được khuyến cáo cho mức nồng độ thấp
Kiểm tra hiệu chuẩn liên tục thay thế	Xem Bảng 4	RT đối với từng VOHAP phải trong khoảng ± 6 % hiệu chuẩn ba điểm ban đầu	RF của chuẩn nội phải trong khoảng -50 % đến 100 % ARF của chúng từ hiệu chuẩn ba điểm ban đầu	Kết quả hiệu chuẩn hệ thống liên tục thay thế phải trong khoảng ± 20 % giá trị được chứng nhận nhà sản xuất từ phân tích bởi hiệu chuẩn ba điểm cho hiệu chuẩn liên tục đúng.
Lấy mẫu	Xem Bảng 4	RT đối với VOHAP được phát hiện phải trong khoảng ± 6 % của RT trong hiệu chuẩn ba điểm ban đầu	RF của chuẩn nội phải trong khoảng -50 % đến 100 % ARF của chúng từ hiệu chuẩn ba điểm ban đầu	Ion phổ lớn hơn 10 % độ lớn trong phổ khối lượng hợp chất được xác định phải nằm trong phổ hiệu chuẩn chuẩn đối với phổ của chất phân tích mục tiêu đặc thù.

Bảng 2 – Tiêu chí độ lớn ion tương đối cho bromofluobenzen

Mảnh khối lượng	Tiêu chí độ lớn ion
50	15 % đến 40 %
75	30 % đến 60 %
95	Pic nền
96	5 % đến 9 % của 95
173	< 2 % của 174
174	> 50 % của 95
175	5 % đến 9 % của 174
176	>95 % nhưng <101 % của 174
177	5 % đến 9 % của 174

9.2 Chuẩn bị trước thử và đánh giá

9.2.1 Xác định lưu lượng và độ ẩm

Tiến hành theo TCVN 11303:2016 hoặc TCVN 11304 nếu lưu lượng dòng xả được yêu cầu. Tiến hành theo TCVN 11305 hoặc sử dụng phép đo cầu khô cầu ướt, tính độ bão hòa hoặc các phương tiện có thể áp dụng khác sẽ có thể xác định độ ẩm trong khoảng $\pm 2 \%$. (Nếu hàm lượng ẩm của khí trong ống lớn hơn giới hạn vận hành của thiết bị, thì khí mẫu phải được ổn định trước khi đưa vào GCMS).

9.2.2 Chuẩn bị giao diện mẫu

Tổ hợp hệ thống lấy mẫu (Hình 1 là sơ đồ chung của một cấu hình hệ thống lấy mẫu). Cho phép các thành phần hệ thống giao diện mẫu đạt tới nhiệt độ vận hành. Vận hành hệ thống giao diện mẫu tại tốc độ lấy mẫu không đổi trong toàn bộ thử nghiệm.

9.2.3 Điều chỉnh MS

Tiến hành điều chỉnh thiết bị khối phổ theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Xem tiêu chí trộn TRIS/BPFB khuyến cáo được nêu ở Bảng 3.

Bảng 3 – Tính năng thiết bị đối với hỗn hợp chuẩn nội TRIS/BPFB trong điều chỉnh

Mảnh khối lượng	Phần trăm độ lớn tương đối nhỏ	Phần trăm độ lớn tương đối cao
50	5	8
55	5	8
69	33	36
93	39	45
117	100	100
167	50	65
248	30	99
263	20	50
282	10	30

9.2.4 Hiệu chuẩn

Tiến hành kiểm tra hiệu chuẩn hệ thống thay thế (hoặc kiểm tra hiệu chuẩn liên tục khác). Chuẩn kiểm tra hiệu chuẩn liên tục phải được đưa vào hệ thống lấy mẫu tại đầu ra đầu chiết mẫu, đặt trước phin lọc bụi. Chuẩn phải đi qua hệ thống lấy mẫu trong khoảng thời gian đủ dài để đảm bảo sự cân bằng trong thành phần hệ thống lấy mẫu nhưng không dài hơn thời gian chạy GC. Đáp ứng kiểm tra hiệu chuẩn phải thống nhất trong khoảng $\pm 20\%$ giá trị được chứng nhận của nhà sản xuất về chuẩn khí nén. Bảng 1, Bảng 3 và Bảng 4 trình bày các tiêu chí QA/QC hiệu chuẩn. Bảng 5 và Bảng 6 cung cấp thông tin kiểm tra hiệu chuẩn thay thế.

Bảng 4 – Tính năng thiết bị đối với hỗn hợp chuẩn nội riêng biệt

Chuẩn nội	Khối lượng	Tiêu chí độ lớn ion
Tris	50	5-20 % khối lượng 69
	69	Pic cơ bản
	75	40-60 % của 69
	213	50-90 % của 69
	263	75-95 % của 69
	282	30-70 % của 69
BPFB	93	20-50 % của 117
	117	Pic cơ bản
	167	45-75 % của 117
	245	< 2 % của 246
	246	> 25 % của 117
	247	5-9 % của 246
	248	> 25 % của 117
	249	5-9 % của 248

9.2.5 Phân tích điểm zero hệ thống

Sau khi tiến hành hiệu chuẩn hệ thống thay thế, thực hiện điểm zero hệ thống bằng cách đưa trực tiếp ni tơ hoặc khí điểm không qua toàn bộ hệ thống lấy mẫu kể cả phin lọc bụi. Phân tích mẫu ni tơ cho đến khi mức nền hệ thống đo nhỏ hơn 50 ppb đối với các chất cần phân tích.

9.3 Lấy mẫu

9.3.1 Phân tích mẫu

Chiết mẫu khí thải qua hệ thống lấy mẫu trong khoảng thời gian bằng hoặc lớn hơn thời gian chạy GC trước khi nhận được mẫu đầu tiên. Tiến hành phân tích mẫu theo quy trình của nhà sản xuất. Chiết khí xả thải liên tục giữa các lần thu nhận mẫu GCMS liên tục để đảm bảo cân bằng mẫu không đổi trong hệ thống giao diện mẫu. Phân tích từng mẫu phải đại diện cho nồng độ phát thải trong một khoảng thời gian xấp xỉ 15 min. Tiêu chí QA/QC được nêu tại Bảng 1 phải được đáp ứng cho từng lần chạy.

Bảng 6 – Chuẩn thay thế và chất phân tích tương ứng

Hợp chất	Thời gian lưu*	Khối lượng đề xuất	Thay thế	Chuẩn thay thế đề xuất
Clorometan	1:09	50	Metylen clorua	49/84
vinyl clorua	1:11	62	Metylen clorua	49/84
Bromometan	1:13	94	Metylen clorua	49/84
Cloroetan	1:15	64	Metylen clorua	49/84
Metylen Clorua	1:25	49	Metylen clorua	49/84
1,1-dicloroeten	1:25	61	Metylen clorua	49/84
carbon disulfua	1:31	76	Toluen	91/92
t-1,2-dicloroeten	1:34	96	Metylen clorua	49/84
1,1-dicloroethan	1:36	63	Metylen clorua	49/84
vinyl axetat	1:36	86	MEK	72
Metyl Etyl Keton	1:40	72	MEK	72
c-1,2-dicloroeten	1:44	61	Metylen clorua	49/84
chloroform	1:48	83	Metylen clorua	49/84
1,2-dicloroetan	1:58	62	Metylen clorua	49/84
1,1,1-tricloroetan	2:01	97	Metylen clorua	49/84
benzen	2:10	78	Toluen	91/92
carbon tetrachlorua	2:12	117	Carbon	117
1,2-dicloropropan	2:25	63	Carbon	117
bromodiclorometan	2:29	129	Carbon	117
tricloroeten	2:30	95	Carbon	117
c-1,2-dicloropropen	2:54	75	Carbon	117
MIBK	2:56	85	MEK	72
t-1,2-dicloropropen	3:12	75	Carbon	117
1,1,2-trichloroetan	3:17	83	Carbon	117
Toluen	3:31	91	Toluen	91/92
2-hexanon	3:48	58	MEK	72
dibromoclorometan	3:49	129	Carbon	117
Tetrachloroetylen	4:33	94	Carbon	117
clorobenzen	5:27	77	Clorobenzen	112
etylbenzen	6:07	91	Toluen	91/92
bromoform	6:28	173	Carbon	152
p-xilen	6:30	91	o-xilen	91
m-xilen	6:30	91	o-xilen	91
styren	7:17	104	o-xilen	91
1,1,2,2-tetrachloroethane	7:30	83	Carbon	117/152
o-xilen	7:31	91	o-xilen	91

* Thời gian lưu dựa trên việc tách đẳng nhiệt ở 60 °C trên cột SPB - 1GC, dài 30 m, đường kính trong 0,32 mm, chiều dày màng 1 micron

9.3.2 Khoảng thời gian chạy

Mỗi thử nghiệm phải bao gồm tối thiểu ba mẫu, ngoại trừ có quy định khác trong quy định áp dụng. Đối với khoảng thời gian chạy mẫu dài hơn 45 min, tiếp tục thu nhận và phân tích mẫu bổ sung trong mỗi khoảng 15 min.

9.4 Lưu giữ và báo cáo số liệu

Nhận dạng tất cả mẫu với một tên hồ sơ đơn nhất. Lưu giữ bản sao chép lại các hồ sơ dữ liệu. Báo cáo kết quả đối với từng phân tích GCMS, và giá trị trung bình của tất cả mẫu cho từng chất cần phân tích đối với từng lần chạy. Báo cáo thử nghiệm cũng bao gồm các bản sao chép hiệu chuẩn ba điểm kể cả RSD %, RRF và ARRF, kết quả hiệu chuẩn hệ thống liên tục thay thế và các hoạt động QA/QC phương pháp khác.

10 Kiểm soát chất lượng

10.1 Tuân thủ hướng dẫn của nhà sản xuất về thiết lập, điều chỉnh, vận hành, và hiệu chuẩn thiết bị GCMS và thiết bị giao diện mẫu bất kỳ. Tất cả phần cứng và phần mềm thiết lập nhiệt độ, áp suất và các thông số vận hành khác dùng để thu nhận mẫu và định lượng số liệu phải giống như được sử dụng khi xây dựng hiệu chuẩn ba điểm.

10.2 Các bản ghi của chứng nhận của nhà sản xuất về phân tích chuẩn hiệu chuẩn và chuẩn nội phải được lưu giữ và kèm trong tất cả các báo cáo thử nghiệm.

11 Hiệu chuẩn và tiêu chuẩn hóa

11.1 Điều chỉnh. Tiến hành điều chỉnh khối phổ theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

11.2 Hiệu chuẩn ba điểm ban đầu. Hiệu chuẩn GCMS với hỗn hợp chất cần phân tích. Hỗn hợp cần được chuẩn bị ở nồng độ chuẩn 300 ppb, 1 và 10 ppm trong cân bằng ni tơ siêu tinh khiết (kỹ thuật pha loãng trong 8.1.2 có thể được áp dụng).

Chuẩn nội phải được cùng bơm với từng chuẩn nội hiệu chuẩn. Hỗn hợp dòng cần xấp xỉ một tỉ lệ 1:10 (một phần chất chuẩn nội với 9 phần mẫu khí).

Phân tích ba mức chuẩn kép. Tính trung bình của 6 hệ số đáp ứng tương đối (RRF) cho từng chất cần phân tích và báo cáo theo hệ số đáp ứng tương đối trung bình (ARRF). Bảng 1 trình bày tiêu chí QA/QC đối với kiểm tra hiệu chuẩn hệ thống liên tục ban đầu và thay thế.

Hệ số đáp ứng tương đối, RRF, được tính theo Công thức (1)

$$RRF = (A_x/A_{is}) \times (C_{is}/C_x) \quad (1)$$

Trong đó

A_x là diện tích pic của định lượng VOHAP mục tiêu lựa chọn

A_{is} là diện tích pic của định lượng chuẩn nội lựa chọn tương ứng

C_{is} là nồng độ của chuẩn nội lựa chọn tương ứng

C_x là nồng độ của VOHAP mục tiêu

Hệ số đáp ứng tương đối trung bình, ARRF, được tính theo Công thức (2)

$$ARRF = (RRF_i)/n \quad (2)$$

Trong đó

RRF: Từng RRF được tính từ chạy hiệu chuẩn

$$n = 6$$

Phần trăm độ lệch chuẩn tương đối, % RSD, được tính theo Công thức (3)

$$\% RSD = (s \times 100)/ARRF \quad (3)$$

Trong đó

s là độ lệch chuẩn

%RSD của RRF phải < 20 % cho tất cả chất phân tích để thiết lập đường hiệu chuẩn đúng.

11.3 Kiểm tra hiệu chuẩn (hệ thống) liên tục thay thế (CCC)

Kiểm tra hiệu chuẩn liên tục hệ thống phải được thực hiện mỗi ngày trước khi tiến hành phép đo xả thải, trước bắt đầu lại lấy mẫu sau mỗi lần thiết bị tắt để bảo dưỡng hoặc khắc phục hiệu chỉnh và trước khi phân tích mẫu bổ sung sau 12 h vận hành liên tục. Hỗn hợp hiệu chuẩn liên tục thay thế là chuẩn khí được chứng nhận của nhà sản xuất không lấy từ cùng ống khí được sử dụng để xây dựng hiệu chuẩn ba điểm ban đầu. Cách khác, kiểm tra hiệu chuẩn liên tục có thể thực hiện cho tất cả chất cần phân tích sử dụng mức nồng độ ở giữa khoảng được dùng để xây dựng hiệu chuẩn ba điểm (8.1.2 yêu cầu sử dụng một chuẩn độc lập để đánh giá hiệu chuẩn ba điểm khi xây dựng bằng kỹ thuật pha loãng). Đưa trực tiếp chuẩn hiệu chuẩn hệ thống liên tục qua toàn bộ hệ thống phép đo kể cả phin lọc bụi, và tính %D.

Chênh lệch của các kết quả từ các giá trị mong đợi %D được tính theo Công thức (4)

$$\% D = (\text{giá trị dự đoán} - \text{Kết quả phân tích thiết bị})/\text{Giá trị dự đoán} \times 100 \quad (4)$$

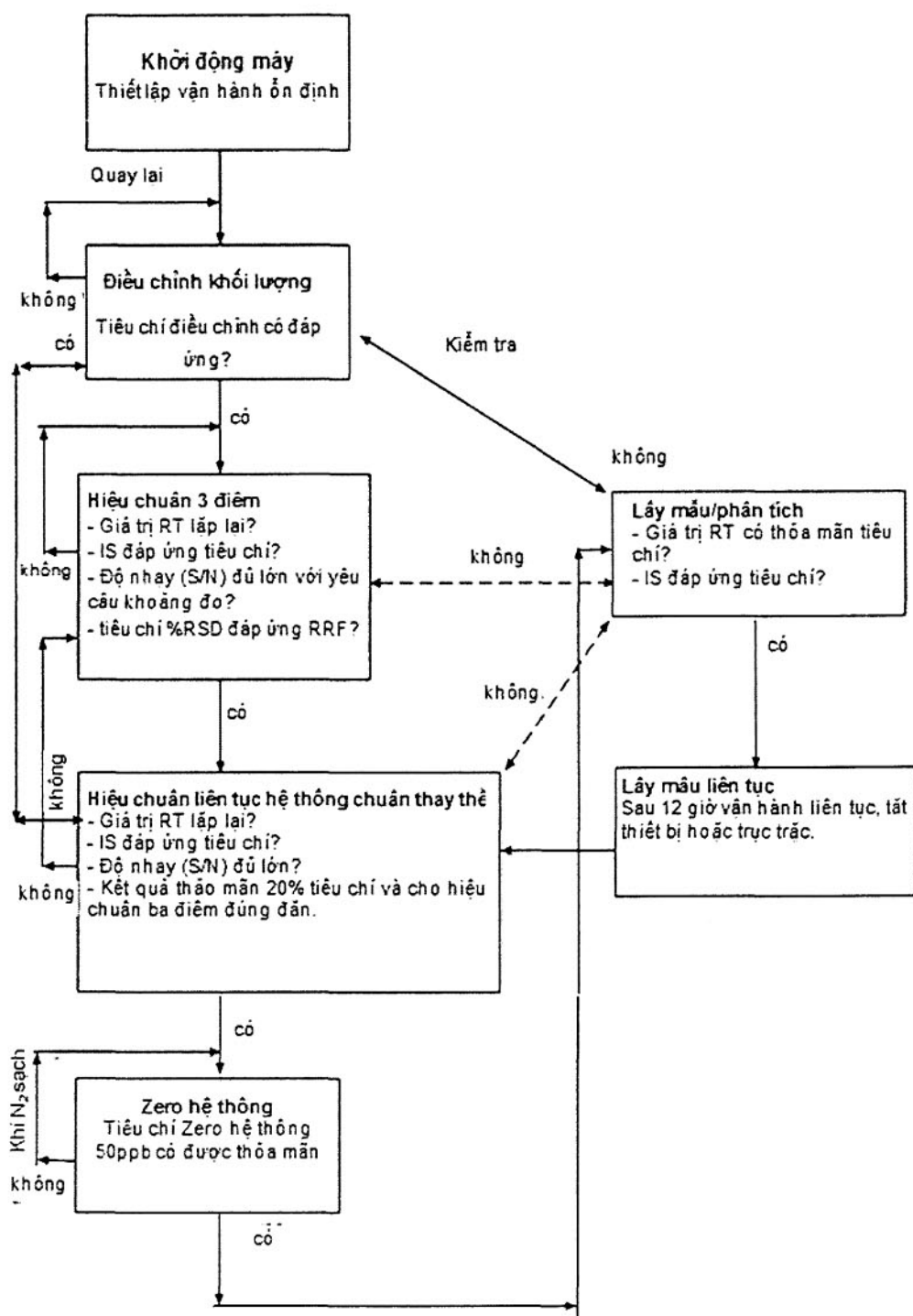
Giá trị mong đợi = Giá trị của bình chứa được chứng nhận

Kết quả phân tích thiết bị = đầu ra thiết bị

Kết quả từ công thức 4 phải nằm trong khoảng $\pm 20\%$ của giá trị chứng nhận của nhà sản xuất về hiệu chuẩn liên tục thành công cho tất cả các chất cần phân tích, hoặc cho tất cả chuẩn thay thế đại diện cho các chất cần phân tích này. Hệ số đáp ứng của chuẩn nội phải nằm trong khoảng -50% đến $+100\%$ hệ số đáp ứng trung bình thu được trong hiệu chuẩn ba điểm ban đầu. Nếu các tiêu chí này không được thỏa mãn, cần phải hiệu chỉnh. Nếu việc hiệu chỉnh vẫn không cho kết quả CCC thành công, phải tiến hành hiệu chuẩn ba điểm mới. Bảng 1 liệt kê các tiêu chí có thể chấp nhận cho hiệu chuẩn và định lượng.

12 Quy trình phân tích

Lưu đồ vận hành phương pháp – xem Hình 2



Hình 2 – Quy trình vận hành phương pháp

13 Phân tích và tính toán số liệu

13.1 Định lượng kết quả

Sử dụng công thức (5) để định lượng nồng độ của VOHAP trong khí mẫu.

ppmv VOHAP mục tiêu = phần triệu theo thể tích của VOHAP mục tiêu trong mẫu

$$\text{ppmv VOHAP mục tiêu} = (A_x / \text{ARRF})(C_{is} / A_{is}) \quad (5)$$

Trong đó

A_x là diện tích pic của lượng VOHAP mục tiêu

A_{is} là diện tích pic của lượng chuẩn nội lựa chọn tương ứng.

C_{is} là nồng độ của chuẩn nội lựa chọn tương ứng

ARRF là hệ số đáp ứng tương đối trung bình của VOHAP mục tiêu được tính từ hiệu chuẩn ba điểm.

Chuẩn nội được dùng để định lượng kết quả và mỗi ion định lượng được dùng để nhận dạng trong báo cáo thử nghiệm.

13.2 Tính toán định lượng thay thế

Thuật toán định lượng thay thế có thể được dùng trong xây dựng hồ sơ hiệu chuẩn và định lượng phân tích mẫu. Ví dụ, phân tích hồi quy có thể tiến hành để xác định đường khớp nhất đối với đáp ứng hiệu chuẩn ba điểm cho từng chất phân tích hơn là nằm trên hệ số đáp ứng tương đối trung bình. Trong một số trường hợp, quy trình tính toán cho phép gia cắt trực y không qua điểm không có thể cải thiện độ chính xác của kết quả phép đo. Các quy trình như vậy có thể chỉ ra sự cải thiện RSD đối với hiệu chuẩn ba điểm. Đối với mỗi chất phân tích, quy trình số nhất quán phải được áp dụng trong xây dựng hiệu chuẩn ba điểm và trong tiến hành tất cả phân tích mẫu đối với loạt thử nghiệm

14 Tính năng phương pháp

Chuẩn nội khí phải được cùng bơm với từng mẫu. Chuẩn nội được dùng để xác nhận tình trạng điều chỉnh liên tục và tính năng GC. Bảng 1, Bảng 3 và Bảng 4 quy định tiêu chí để đảm bảo áp đúng mục tiêu chất lượng số liệu phương pháp tổng thể.

15 Phòng ngừa ô nhiễm

Thực hiện các biện pháp thích hợp để ngăn ngừa việc xả chuẩn hiệu chuẩn vào không khí.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Một số khuyến nghị về đảm bảo chất lượng

Mục tiêu chất lượng dữ liệu tổng thể là đạt được độ chính xác $\pm 20\%$ và độ chụm $\pm 10\%$ đối với từng giá trị đo. Tiêu chí hiệu năng phương pháp cụ thể được chi tiết ở Điều 10 và được nêu trong các Bảng 1, Bảng 2, Bảng 3 và Bảng 4. Nếu đạt được tiêu chí hiệu năng của phương pháp thì có thể đáp ứng được mục tiêu chất lượng dữ liệu.

Vận hành Máy khối phổ cần được thiết lập theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Nếu phòng thử nghiệm NIST tìm kiếm phổ khối lượng cần để xác định hợp chất không nằm trong hiệu chuẩn ba điểm hoặc để tạo thuận lợi cho so sánh với các phân tích khối phổ khác, điều chỉnh khối phổ phải có thể tạo ra khối phổ cho bromofluorobenzen (BFB) mà đáp ứng tiêu chí độ lớn tương ứng được nêu tại Bảng 2. Phòng thử nghiệm NIST tìm kiếm phổ có thể không bắt buộc cho định lượng chất cần phân tích.

Bảng 3 trình bày các ví dụ cụ thể về giới hạn tune MS có thể áp dụng cho hỗn hợp hai chuẩn nội được khuyến cáo (1,3,5 (TRIS) trifluoromethylbenzen và bromopentafluorobenzen (BPFB)). Các tiêu chí này đã được chứng minh để tạo ra tín hiệu phản ứng thiết bị được chấp nhận đối với BFB. Bảng 4 trình bày ví dụ cụ thể tiêu chí độ lớn ion áp dụng cho hai chuẩn nội, GC tách biệt, cùng được bơm. Tín hiệu đáp ứng GCMS thích hợp được đảm bảo trong mỗi lần chạy/phân tích bằng cách đáp ứng các tiêu chí QA của Bảng 3 và Bảng 4.

Hiệu chuẩn ba điểm đầu tiên phải được tiến hành để thiết lập tín hiệu đáp ứng thiết bị cho từng chất cần phân tích trên toàn khoảng đo. Tối thiểu, các phân tích GCMS kép tại mỗi mức hiệu chuẩn ba điểm được yêu cầu. Phần trăm Độ lệch chuẩn tương đối (RSD) phải nằm trong 20% cho các phân tích này. Tỷ số Tín hiệu với ngưỡng cũng phải đủ lớn để thiết lập tín hiệu đáp ứng chất cần phân tích ở mức nồng độ thấp nhất trong vận hành quét đầy đủ/toàn khoảng. Tỷ số tín hiệu với ngưỡng bằng 10:1, và hệ số đáp ứng tương đối trung bình $> 0,25$ (Điều 10, Công thức 2) cần phải đủ lớn. Các điều kiện tune MS tương tự, điều kiện vận hành GC và quy trình định lượng dữ liệu được sử dụng để thiết lập đường hiệu chuẩn ba điểm phải được sử dụng để thu được và định lượng mẫu và để tiến hành hiệu chuẩn liên tục.

Kiểm tra hiệu chuẩn hệ thống liên tục phải được thực hiện từng ngày trước khi tiến hành đo xả thải, trước khi tiếp tục lấy mẫu sau mỗi lần tắt thiết bị để bảo dưỡng hoặc hiệu chỉnh, và trước khi phân tích các mẫu bổ sung/thêm chuẩn sau 12 h vận hành liên tục. Sáu hợp chất kiểm tra chuẩn thay thế được nêu tại Bảng 5 có thể được sử dụng để xác định giá trị sử dụng của đường hiệu chuẩn ba điểm đối với 36 chất phân tích được nêu tại Điều 1. Các kết quả có thể chấp nhận được chỉ ra nếu phân tích hiệu chuẩn hệ thống liên tục sử dụng đường hiệu chuẩn ba điểm cho kết quả trong khoảng $\pm 20\%$ giá trị dự kiến (nghĩa là giá trị được chứng nhận của nhà sản xuất đối với chuẩn khí nén). Các kết quả hiệu chuẩn liên tục có thể chấp nhận đối với từng chất phân tích hoặc từng chuẩn thay thế cho phép sử

dụng hiệu chuẩn ba điểm được xây dựng trước đây cho các phân tích mẫu xả thải với các chất phân tích này hoặc các chất phân tích này tương ứng với từng chuẩn thay thế (xem Bảng 6).

Kiểm tra hiệu chuẩn liên tục hệ thống phải được thực hiện sau mỗi lần thử khi phân tích các hợp phân cực tan trong nước và có sử dụng việc loại bỏ ẩm. (các hợp chất phân cực tan trong nước bao gồm metyl etyl keton, 2-hexanon, vinyl axetat, và metyl isobutyl keton). Kiểm tra hiệu chuẩn liên tục này phải được tiến hành ngay sau khi lấy mẫu xả thải (nghĩa là trong khi khả năng hàm lượng ẩm còn lại trong các thành phần ổn định mẫu là lớn nhất). Kết quả không được chấp nhận cho kiểm tra hiệu chuẩn liên tục này không đúng cho phân tích hợp chất phân cực, tan trong nước. Các kết quả như vậy có thể cho thấy sự mất hợp chất tan trong nước trong các thành phần ổn định mẫu. Hoạt động hiệu chỉnh/khắc phục phải được tiến hành trước lần phân tích mẫu tiếp theo. Thiết kế hệ thống lấy mẫu riêng đã được chứng minh để đạt được độ thu hồi mẫu đầy đủ đối với hợp chất tan trong nước ở mức hàm lượng ẩm cao hơn khi gặp trong thử nghiệm được miễn trừ từ các yêu cầu để tiến hành kiểm tra hiệu chuẩn liên tục trước thử. (các minh chứng như vậy có thể được hoàn thành bằng tiến hành thêm chuẩn chất phân tích với mức ẩm tăng cao. Người thử nghiệm phải duy trì tài liệu về minh chứng hệ thống lấy mẫu như vậy). Đối với hệ thống lấy mẫu có chất lượng cho miễn trừ này, khí xả thải phải được lấy mẫu trong khoảng thời gian ít nhất 15 min trước khi tiến hành kiểm tra hiệu chuẩn liên tục hệ thống.
