

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13677-2:2023

ISO 21253-2:2019

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC –
PHƯƠNG PHÁP ĐA HỢP CHẤT THEO LỚP –
PHẦN 2: TIÊU CHÍ XÁC ĐỊNH ĐỊNH LƯỢNG CÁC CHẤT
HỮU CƠ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐA HỢP
CHẤT THEO LỚP**

Water quality - Multi-compound class methods -

*Part 2: Criteria for the quantitative determination of organic substances using a multi-
compound class analytical method*

HÀ NỘI – 2023

Lời nói đầu

TCVN 13677-2:2023 hoàn toàn tương đương với ISO 21253-2:2019.

TCVN 13677-2:2023 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 147 *Chất lượng nước* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ TCVN 13677 (ISO 21253), *Chất lượng nước – Phương pháp đa hợp chất theo lớp* gồm các phần sau:

TCVN 13677-1:2023 (ISO 21253-1:2019), Phần 1: Tiêu chí nhận dạng các hợp chất cần xác định bằng sắc ký khí, sắc ký lỏng và khối phổ.

TCVN 13677-2:2023 (ISO 21253-2:2019), Phần 2: Tiêu chí xác định định lượng các chất hữu cơ bằng phương pháp phân tích đa hợp chất theo lớp.

Chất lượng nước – Phương pháp đa hợp chất theo lớp –

Phần 2: Tiêu chí xác định định lượng các chất hữu cơ bằng phương pháp phân tích đa hợp chất theo lớp

Water quality – Multi-compound class methods –

Part 2: Criteria for the quantitative determination of organic substances using a multi-compound class analytical method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định các tiêu chí để phát triển phương pháp dựa trên khối phổ sẵn có nhằm phân tích định lượng nhiều phân nhóm chất hữu cơ trong phạm vi phân tích các chỉ tiêu lý hóa của nước.

Tiêu chuẩn này bổ sung cho ISO/TS 13530 nhằm cung cấp hướng dẫn về đặc tính ban đầu của các phép đo, bằng cách cung cấp các chi tiết để lựa chọn nền mẫu thử nghiệm, các chuẩn nội và tiêu chí cho việc thu hồi chất phân tích và chuẩn nội.

Tiêu chuẩn này không nhằm thay thế cho các tiêu chuẩn phân tích hiện hành được áp dụng dành riêng cho các hợp chất hữu cơ mà là nguồn cung cấp các yếu tố đặc trưng bổ sung.

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 6661-1 (ISO 8466-1), *Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê – Phần 1: Đánh giá thống kê hàm chuẩn tuyến tính.*

TCVN 6661-2 (ISO 8466-2), *Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê – Phần 2: Nguyên tắc hiệu chuẩn đối với các hàm chuẩn bậc hai không tuyến tính.*

TCVN 13677-1 (ISO 21253-1), *Chất lượng nước – Phương pháp đa hợp chất theo lớp – Phần 1: Tiêu chí nhận dạng các hợp chất cần xác định bằng sắc ký khí, sắc ký lỏng và khối phổ.*

TCVN 13677-2:2023

ISO 11352, *Water quality – Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data* (Chất lượng nước – Ước tính độ không đảm bảo đo dựa trên dữ liệu kiểm soát chất lượng và đánh giá chất lượng).

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

3.1

Chất phân tích (analyte)

Chất cần được xác định.

[NGUỒN: TCVN 10495:2015 (ISO/TS 28581:2012), 3.1]

3.2

Mẫu trắng (blank)

Lượng nước thuốc thử (mẫu trắng thuốc thử) hoặc nền mẫu trong đó không có chất phân tích (3.1) (mẫu trắng) được xử lý chính xác như xử lý mẫu trải qua quy trình phân tích hoàn chỉnh bao gồm chiết, làm sạch, nhận dạng và định lượng bao gồm tất cả các thuốc thử và các vật liệu liên quan.

CHÚ THÍCH 1: Điều quan trọng là phòng thí nghiệm phải chỉ rõ mẫu trắng nào được xem xét.

3.3

Đường hiệu chuẩn (calibration curve)

Biểu thị mối quan hệ giữa chỉ thị và giá trị đại lượng đo tương ứng.

[NGUỒN: TCVN 6165:2009 (ISO/IEC Guide 99:2007), 4.31]

3.4

Giới hạn định lượng (limit of quantification)

LOQ

Giá trị thấp nhất của chất cần xác định có thể được xác định với mức độ chính xác chấp nhận được, có thể ước tính được bằng các cách khác nhau và phải được kiểm tra xác nhận trong nền mẫu dự kiến.

[NGUỒN: ISO/TS 21231:2019, 3.2.5, có sửa đổi – bỏ Chú thích.]

3.5

Phương pháp phân tích (analytical method)

Quy trình bằng văn bản mô tả rõ ràng tất cả các chi tiết cần thiết để thực hiện phân tích chất cần phân tích hoặc thông số, cụ thể là: phạm vi và lĩnh vực áp dụng, nguyên tắc và/hoặc các phản ứng, định nghĩa, thuốc thử, thiết bị, quy trình phân tích, tính toán và biểu thị kết quả, dữ liệu hiệu năng và báo cáo thử nghiệm.

[NGUỒN: ISO/TS 16489:2006, 3.3]

3.6

Độ thu hồi (recovery)**Độ thu hồi tương đối (relative recovery)**

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

[NGUỒN: TCVN 6663-14:2018 (ISO 5667-14:2014), 3.8]

3.7

Thời gian lưu tương đối (relative retention time)

Tỷ số giữa thời gian lưu của hợp chất cần phân tích và thời gian lưu của chất chuẩn hiệu chuẩn.

[NGUỒN: ISO 15680:2003, 3.5, có sửa đổi – "chất chuẩn thời gian lưu" đã được thay bằng "chất chuẩn hiệu chuẩn"]

3.8

Chuẩn bơm (injection standard)

Hỗn hợp chuẩn được bổ sung vào mẫu trước khi bơm vào thiết bị GC-MS, để giám sát tính biến đổi của tín hiệu phản hồi của thiết bị và để tính toán độ thu hồi chuẩn nội.

CHÚ THÍCH 1: Định nghĩa tương tự được áp dụng cho GC-MS/MS, LC-MS và LC-MS/MS.

[NGUỒN: TCVN 10496:2015 (ISO 28540:2011), 3.4, có sửa đổi – Chú thích đã được thay.]

3.9

Phân nhóm các hợp chất (subgroup of compounds)

Chất phân tích (3.1) được phân loại sơ bộ thành các nhóm có cách thức phân tích tương tự đáp ứng chế độ tách chiết và phân tích.

3.10

Chuẩn nội (internal standard)

Hợp chất được thêm vào mẫu với một lượng đã biết từ khi bắt đầu quy trình và cho phép phân tích được trong suốt quy trình và được sử dụng để hiệu chỉnh các hao hụt trong quá trình chuẩn bị mẫu và phân tích bằng cách tính đến các hiệu ứng nền mẫu của tất cả hệ thống (độ thu hồi, hiệu ứng ion hóa, sự biến thiên của đáp ứng của detector của thiết bị đối với mẫu).

CHÚ THÍCH 1: Việc xác định tỷ số của cường độ tín hiệu phân tử đặc trưng đối với chuẩn nội có thể giúp cho việc tính được tỷ số định lượng giữa phân tử và chuẩn nội và từ đó suy ra nồng độ phân tử có trong mẫu. Một lượng tương tự cũng được bổ sung vào các dung dịch chuẩn hiệu chuẩn.

TCVN 13677-2:2023

3.11

Hiệu suất (yield)

Độ thu hồi tuyệt đối (absolute recovery)

Lượng chất phân tích (3.1) được thêm vào trong mẫu thử nghiệm đã được hiệu chỉnh bằng độ thu hồi tương đối của chuẩn nội (tỷ số chất phân tích trên chuẩn nội)

CHÚ THÍCH 1: Hiệu suất là giá trị tính đến cả hiệu ứng nền mẫu và độ thu hồi hợp chất.

4 Nguyên tắc

Tiêu chuẩn này quy định các điểm tới hạn cần xem xét khi phát triển phương pháp dựa trên khối phổ để phân tích nhiều phân nhóm các chất hữu cơ trong mẫu nước. Các điểm tới hạn cần được giải quyết bao gồm:

- chọn nền mẫu;
- các chuẩn nội và độ thu hồi chuẩn nội;
- độ thu hồi chất phân tích.

Tiêu chuẩn này đề xuất phương pháp thang điểm để đánh giá các quy trình phân tích số lượng lớn các hợp chất để có phương pháp tin cậy đối với từng hợp chất. Khi việc xem xét các điểm tới hạn này kết luận rằng phương pháp có thể định lượng đúng các chất phân tích, thì có thể bắt đầu xác định đặc tính ban đầu của các phép đo của phương pháp.

Tiêu chuẩn này cuối cùng đề xuất các tiêu chí đảm bảo chất lượng cần được thực hiện thường xuyên để đảm bảo rằng các mức hiệu năng không bị suy giảm theo thời gian.

Nếu cần mở rộng danh mục ban đầu các chất phân tích có thể định lượng tin cậy trong phương pháp, khi đó kiểm tra xác nhận các dịch chuyển tương tự, thời gian lưu, giới hạn định lượng LOQ và độ chính xác. Việc sửa đổi hiệu năng phương pháp của các chất phân tích được đặc trưng trước đó thành các mức hiệu năng mới yêu cầu cập nhật các đặc tính của phương pháp theo cách đã mô tả trước đây.

Đối với mỗi chất, phương pháp này chỉ có thể được khẳng định là tin cậy đối với những nền mẫu đã được thử nghiệm hiệu quả trong quá trình xác định đặc tính.

Nếu cần thực hiện một hoặc nhiều bước tinh sạch và nếu có mặt các chất có khả năng tạo các cản trở trên sắc đồ hoặc làm nhiễm bẩn hệ thống phân tích, thì hiệu suất đo được đối với từng chất phải tính đến bước tinh sạch.

5 Chọn nền mẫu

Phương pháp này phải đặc trưng trên nền mẫu đại diện cho dải áp dụng đã được công bố. Nền mẫu nước được đặc trưng bởi các đặc tính hóa lý của nó (SPM, TOC, độ dẫn điện, độ pH, các ion chính, v.v.).

Thông tin bổ sung về nguồn mẫu (nước biển, nước thải, nước ngầm, nước uống, v.v.) có thể thông báo cho người sử dụng cuối cùng về các thông số hóa lý nhất định. Các thông số này phải được nhận dạng khi bắt đầu phát triển phương pháp và được ghi lại.

Nền mẫu đại diện có thể là tự nhiên hoặc tổng hợp. Nước cấp phòng thí nghiệm (nước cất, nước đã loại ion) không phải là nước tự nhiên.

Trong trường hợp không có mẫu trắng nền không chứa chất phân tích thích hợp (đặc biệt là để mô tả đặc tính của LOQ, thì nền mẫu tự nhiên có thể được pha loãng (ví dụ: với nước uống hoặc nước cấp phòng thí nghiệm) để giảm nồng độ của các hợp chất hữu cơ, chú ý điều chỉnh thích hợp các đặc tính đã sửa đổi (SPM, TOC, độ dẫn điện, pH, v.v.) như quy định trong ISO/TS 21231:2019, 7.1.

6 Bảo quản mẫu trước khi phân tích

Trong trường hợp không có các yêu cầu quy định rõ ràng đối với chất phân tích, thì thời gian lưu trữ và chế độ bảo quản mẫu phải được xác định và được xác nhận từ việc thu thập mẫu qua việc hoàn thành tất cả các thao tác phân tích liên quan. Thời gian bảo quản được xác định bắt đầu vào ngày lấy mẫu.

Các phép thử tính toàn vẹn của quá trình bảo quản mẫu phải được tiến hành trên nền mẫu đại diện (xem Điều 5) và có chất bảo quản, nếu thích hợp. Các phép thử này phải được tiến hành ít nhất một mức LOQ hoặc gần với mức lớn gấp 10 lần LOQ hoặc ở giá trị quy định, với các mẫu lặp lại tại hiện trường/phòng thí nghiệm, Phụ lục C của ISO 5667-3:2018 đưa ra quy trình hoàn chỉnh hơn, ví dụ, nếu thích hợp, các phép thử này phải kéo dài đến thời gian bảo quản đối với các dịch chiết mẫu.

Cần đặc biệt chú ý đến bất kỳ sản phẩm phân hủy nào của các phân tử chất phân tích (phân tử mẹ và các chất chuyển hóa) nếu chúng bao gồm trong phạm vi áp dụng của phương pháp.

7 Chuẩn nội và chuẩn bơm

7.1 Yêu cầu chung

Một hoặc nhiều chuẩn nội phải được sử dụng và đưa vào mẫu ngay khi bắt đầu quy trình. Đây là cách hiệu quả nhất để sàng lọc và hiệu chỉnh mọi cản trở tác động tiềm ẩn của hiệu ứng nền mẫu khi chiết và phân tích từng mẫu.

Việc sử dụng các chuẩn nội được đánh dấu đồng vị bền được khuyến cáo để tính đến các thất thoát cụ thể chất phân tích và đối với các hiệu ứng nền.

Các chất chuẩn bơm được thêm vào ngay trước khi phân tích. Chúng cung cấp thông tin bổ sung cho phân tích công cụ, đáp ứng của detector và được sử dụng để tính độ thu hồi chuẩn nội.

Cả hai loại chất chuẩn này đều có thể được sử dụng cho bước định lượng, mặc dù việc sử dụng chuẩn nội được ưu tiên hơn.

TCVN 13677-2:2023

7.2 Chọn chất chuẩn

Chuẩn nội và chuẩn bơm phải có các đặc tính để làm đại diện cho phân tích. Các tiêu chí nêu trong ISO/TS 13530:2009, 4.4.3.1. Thời gian lưu gần giống cũng có thể là tiêu chí hữu ích.

Đối với các phương pháp có một số lượng lớn các hợp chất và trong những trường hợp không thể có được chuẩn nội cho mỗi chất phân tích, thì nên chỉ định một chuẩn nội hoặc chuẩn bơm cho mỗi phân nhóm hợp chất, đưa ra minh chứng phù hợp cho chất chuẩn nội được chọn.

Đối với nền mẫu phức tạp có khả năng tạo các cản trở mạnh, ví dụ như tăng tín hiệu, triệt tiêu tín hiệu hoặc thay đổi thời gian lưu, thì nên có chất tương tự đánh dấu đối với từng chất chịu tác động của các cản trở đó.

Mọi nỗ lực phải được thực hiện để đảm bảo chuẩn nội hoặc các chuẩn bơm được phân bố đều theo toàn bộ thời gian của sắc đồ, và ở từng chế độ ion hóa, nếu cần.

Việc tích lũy một loạt các chuẩn nội và chuẩn bơm có thể giúp khắc phục những khó khăn khi thực hiện các phương pháp phân tích lớp đa hợp chất và làm cho việc định lượng trở đáng tin cậy (xem 11.2).

Để phát hiện khối phổ, nên sử dụng chất tương tự là đồng vị bền được đánh dấu làm chuẩn nội; Các hợp chất được đánh dấu ^{13}C hoặc ^{15}N được ưu tiên hơn các hợp chất đã đơteri hóa. Thường có thể quan sát được sự trôi thời gian lưu so với hợp chất tự nhiên khi làm việc với các chất chuẩn được đánh dấu đồng vị (hiệu ứng đồng vị).

Chỉ phân phân tử bền được đánh dấu và mức độ đánh dấu không được thay đổi trong suốt quá trình phân tích. Ví dụ, có thể xảy ra các trao đổi, thông qua các quá trình phản ứng hoá học, do đó, loại cơ chế này phải được kiểm chứng bằng thực nghiệm trong trường hợp mức độ phong phú của chuẩn nội cho thấy có sự thay đổi.

Phải tránh sự chồng phổ giữa chất tương tự được đánh dấu và các chất tự nhiên. Do đó, đối với phân lớn các ứng dụng phân tử nhỏ, chất tương tự được đánh dấu tốt nhất nên có khối lượng đơn đồng vị lớn hơn ít nhất 3 Da.

Độ tinh khiết đồng vị của chuẩn nội phải được kiểm tra. Nó không phải là một yếu tố tới hạn khi các tạp chất, kể cả chất tương tự không đánh dấu, không góp phần vào các hợp chất cần phân tích của phương pháp. Trong trường hợp không thể, thì sự đóng góp của chất tương tự đánh dấu cho chất tương tự không đánh dấu nên được bỏ qua ở mức LOQ.

Để khẳng định độ chính xác của phương pháp, cần phải khẳng định sự cân bằng phù hợp giữa chất tương tự được đánh dấu và chất tự nhiên. Có thể cần phải thực hiện các nghiên cứu sơ bộ để kiểm tra:

- chuẩn nội đã được tách chiết hoàn toàn mà không bị giảm chất lượng, hoặc
- chuẩn nội ở trạng thái cân bằng với mẫu và liên kết với vật chất hạt lơ lửng (SPM) theo cách giống như chất tự nhiên.

Nếu phòng thí nghiệm dự định lọc, thì các chuẩn nội có thể được thêm vào trước khi lọc, cho phép sự cân bằng xảy ra chậm và khả năng áp dụng của các chuẩn nội cho bước này phải được kiểm tra xác nhận (xem 9.3).

8 Hiệu chuẩn

Để phân tích và định lượng chất cần quan tâm, người phân tích phải lấy hợp chất có độ tinh khiết cao nhất có thể để làm chất chuẩn hiệu chuẩn. Chất chuẩn phân tích này có thể ở dạng tinh khiết hoặc ở dạng dung dịch. Việc này sẽ đảm bảo rằng phân tích bằng thiết bị vừa khả thi và vừa được kiểm soát. Điều này cũng khẳng định được chất đó có trong mẫu và sẽ được dùng để lập đường hiệu chuẩn để định lượng và để thiết lập hiệu suất của công đoạn chiết.

Thông tin quan trọng (cho dù đối với các dung dịch đã được chuẩn bị nội bộ hay các dung dịch có nguồn gốc thương mại) là:

- Nhận dạng các chất: cần đặc biệt chú ý khi xử lý hỗn hợp các chất (ví dụ: nonylphenol) và với các chất đồng phân hoặc hỗn hợp đồng phân phân bố riêng rẽ (ví dụ: endosulfan);
- Độ tinh khiết của chúng;
- Độ không đảm bảo về nồng độ được đánh giá của chúng;
- Các kiểu chuẩn nội và chuẩn bơm, thu được bằng cách bơm riêng rẽ;
- Kiểu tác động của các hợp chất trong quá trình phân tích, cho dù được bơm riêng lẻ hoặc trộn lẫn một lượng nhỏ các chất và được trộn với tất cả các chất dự định khác, chuẩn nội, chuẩn bơm trong các dung dịch dung môi hiệu chuẩn để kiểm tra mọi ảnh hưởng hỗ trợ hoặc đối kháng giữa chất với chất trong quá trình phân tích. Nếu có sự khác biệt độ về độ đáp ứng, thì phương pháp phân tích thiết bị chưa được tối ưu hóa. Tuy nhiên, nếu phương pháp này vẫn là kỹ thuật được phòng thí nghiệm sử dụng, thì việc lựa chọn chuẩn nội phải bao gồm chất tương tự đánh dấu đồng vị bền của từng hợp chất mà đáp ứng của chúng thể hiện tác động ở trên hoặc để áp dụng phương pháp thêm chuẩn.

Việc nhận dạng chất chuẩn và độ đúng của phép hiệu chuẩn phải được kiểm tra hai lần sử dụng dung dịch kiểm tra chéo được chuẩn bị với cùng một chất nhưng thu được thông qua một hệ quy chiếu khác nhau: ví dụ, nhà cung cấp khác nhau, số lô khác nhau, cách pha chế khác nhau – đặc biệt nếu được làm từ hợp chất tinh khiết hoặc chất chuẩn được chứng nhận (CRM) nếu có.

Cần chú ý đặc biệt đến những chất có cấu trúc hóa học tương tự nhau (cùng họ, các chất gốc và các chất chuyển hóa) và cùng thời gian lưu để ngăn ngừa khả năng mất tính đặc hiệu. Có thể phát hiện sự mất tính đặc hiệu bằng cách bơm các dung dịch chuẩn riêng lẻ và xem xét kỹ tất cả các chuyển đổi được quy định cho phương pháp.

Một số thiết bị có chế độ tối ưu hóa ion hóa tự động để bơm hỗn hợp các chất, trong một số trường hợp, có thể dẫn đến mất tính đặc hiệu. Do đó, các thông số tối ưu hóa được đề xuất phải được kiểm tra xác nhận với các hợp chất riêng lẻ.

Đối với các phương thức hiệu chuẩn, xem bộ TCVN 6661 (ISO 8466) và ISO/TS 13530. Hiệu chuẩn nội phải được ưu tiên hơn so với hiệu chuẩn bên ngoài.

9 Xác định độ thu hồi

9.1 Khái quát

Không thể phát triển tiếp phương pháp phân tích nếu không biết độ thu hồi phù hợp với nền mẫu của từng chất. Ảnh hưởng của nền mẫu đến phép phân tích và thu hồi tách chiết các hợp chất có thể được phân biệt bằng cách sử dụng Phụ-lục A. Thông tin này giúp hướng dẫn sự phát triển tiếp phương pháp, cụ thể là việc lựa chọn hệ thống hiệu chuẩn.

Nếu phương pháp yêu cầu lọc thì ảnh hưởng của bước lọc đối với độ thu hồi phải được xác định.

9.2 Định lượng bằng hiệu chuẩn bên ngoài

Trong trường hợp không có các tiêu chí tính năng yêu cầu hoặc quy định, thì áp dụng các tiêu chí sau đây đối với độ thu hồi.

- Đối với từng mức nồng độ chất phân tích, thu được độ thu hồi trung bình ở độ chính xác trung bình (ví dụ: $n = \text{ít nhất } 10,5 \times 2$ lần lặp lại) trong khoảng từ 70 % đến 120 % với hệ số biến thiên ≤ 20 %.
- Trong trường hợp độ thu hồi nhỏ hơn 70 %, thì hệ số biến thiên của độ thu hồi không được sai khác quá 20 % quanh giá trị độ thu hồi này. Nếu không, người phân tích phải sử dụng chuẩn nội.
- Trong trường hợp hệ số biến thiên về độ thu hồi (trong khoảng 70 % đến 120 %) > 20 %, nếu không thể tối ưu hóa thông số này (phương pháp chiết khác, phương pháp phân tích khác, v.v.) thì phải sử dụng chuẩn nội.
- Nếu độ thu hồi > 120 %, thì nên nhận dạng phương pháp thay thế (phương pháp chiết khác, phương pháp phân tích khác, v.v.).

Nếu không thể đáp ứng được các tiêu chí về đặc tính quy định trong điều này, thì nên sử dụng phương pháp thêm chuẩn trong 9.2.

Trong mọi trường hợp, phải chú ý đến tác động của độ thu hồi và hệ số biến thiên của nó lên độ không đảm bảo đo.

9.3 Định lượng bằng hiệu chuẩn nội

Khi việc định lượng được thực hiện bằng hiệu chuẩn nội, tiêu chí duy nhất cần xem xét là tiêu chí áp dụng đối với hiệu suất. Hiệu suất trung bình phải nằm trong khoảng 70 % đến 120 %, với hệ số biến thiên ≤ 20 %.

Độ thu hồi tối thiểu được khuyến nghị đối với chuẩn nội là 30 %.

Trong mọi trường hợp và chủ yếu là trong trường hợp độ thu hồi trung bình thấp, thì phải chú ý đến tác động lên độ không đảm bảo đo.

10 Giới hạn định lượng (LOQ)

LOQ phải được thiết lập bằng phép đo phù hợp với nền mẫu và đối với từng chất phân tích được công bố trong phạm vi của phương pháp. Việc xác định LOQ bao gồm toàn bộ quy trình của phương pháp.

Trong trường hợp không có yêu cầu hoặc quy định quốc gia bất kỳ khác, có thể lấy LOQ theo quy định trong ISO/TS 13530:2009, 3.1.7 và CEN/TS 16800:2016, 6.4.5.

Trong trường hợp phân tích khối phổ để định tính và định lượng ở đó các phân tử được nhận dạng thông qua quá trình chuyển đổi hoặc ion, thì LOQ phải được kiểm tra xác nhận về quá trình chuyển đổi định lượng MS hoặc ion, với điều kiện là có mặt sự chuyển đổi định tính hoặc ion [xem TCVN 13677-1 (ISO 21253-1)].

Khi nghiên cứu LOQ, ít nhất một mẫu trắng nền phải được xử lý giống hệt như các mẫu (bao gồm tất cả các bước xử lý sơ bộ). Nồng độ của các chất trong mẫu trắng nền không được vượt quá LOQ. Nếu không, cần điều tra để tìm và loại bỏ nguyên nhân. Nếu kết quả của mẫu trắng vẫn cao hơn LOQ, thì giá trị này không bị trừ khỏi các giá trị thu được để định lượng mẫu, nhưng LOQ phải được đánh giá lại.

11 Kết quả

11.1 Nhận dạng các hợp chất

Theo TCVN 13677-1 (ISO 21253-1).

11.2 Định lượng

Việc định lượng đòi hỏi phải có đủ số điểm hiệu chuẩn được phân bố thích hợp. Độ chính xác hiệu chuẩn phải đáp ứng một loạt các yêu cầu tối thiểu theo TCVN 6661-1 (ISO 8466-1) và TCVN 6661-2 (ISO 8466-2).

Phòng thí nghiệm phải quy định các hệ số hiệu chỉnh hiệu suất bất kỳ được áp dụng. Nếu sự hiệu chỉnh này không được áp dụng, thì độ chệch chưa được hiệu chỉnh này phải được tính đến trong các phép tính độ không đảm bảo đo.

11.3 Độ không đảm bảo đo

Ước tính độ không đảm bảo đo phải được tính toán cho từng chất phân tích và từng nền mẫu ở bước xác định các đặc tính sử dụng ISO 11352.

12 Kiểm soát chất lượng

12.1 Yêu cầu chung

Điều quan trọng là phải thường xuyên kiểm tra các trình tự phân tích bằng cách đưa vào các mẫu kiểm soát qua toàn bộ quá trình phân tích (bao gồm cả bước lọc, nếu có). Các mẫu kiểm soát này thu được bằng cách thêm trực tiếp các dung dịch chuẩn vào chai lấy mẫu có chứa chính xác lượng nền mẫu đại

TCVN 13677-2:2023

diện như thể tích phần mẫu thử được lấy. Việc tham gia thường xuyên vào thử nghiệm thành thạo (phép thử liên phòng) cũng được khuyến nghị.

Cần kiểm tra rằng các giá trị độ không đảm bảo đo ban đầu thu được ở giai đoạn xác định các đặc tính vẫn phù hợp với các giá trị độ không đảm bảo đo thu được trong suốt thời gian thực hiện phương pháp, thông qua hệ thống đảm bảo chất lượng nội bộ hoặc phép thử liên phòng.

12.2 Kiểm tra việc kiểm soát chất lượng trên mẫu trắng

Trong mỗi trình tự phân tích, ít nhất một mẫu trắng phải được xử lý theo cách giống hệt như mẫu thử, bao gồm tất cả các bước xử lý sơ bộ. Nên thực hiện ít nhất một phép xác định mẫu trắng trước khi phân tích mẫu thực để đảm bảo rằng quy trình hoàn toàn không bị nhiễm bẩn.

Nếu nồng độ trong mẫu trắng lớn hơn LOQ, thì nồng độ này sẽ không bị trừ ra khỏi nồng độ trong mẫu, hoặc mẻ phân tích bị loại hoặc LOQ được tăng lên.

12.3 Kiểm tra việc kiểm soát chất lượng đối với các chuẩn nội

Việc đáp ứng của các dung dịch chuẩn và chuẩn nội phải tuân theo các tiêu chí chấp nhận và được theo dõi thường xuyên, ví dụ: sử dụng biểu đồ kiểm soát.

12.4 Kiểm tra việc kiểm soát chất lượng giới hạn định lượng

LOQ phải được kiểm tra xác nhận tại mỗi dãy phép đo chứa các mẫu thấp hơn LOQ, trong một nền mẫu đại diện cho các mẫu được thử nghiệm.

Điều chỉnh bất kỳ được thực hiện đối với LOQ do:

- tính đến giá trị mẫu trắng;
- hoặc pha loãng mẫu hoặc dịch chiết

phải được nêu rõ và được lập thành văn bản thích hợp.

Nếu nghi ngờ có cản trở, thì có thể cần thực hiện các phép đo bổ sung để khẳng định việc nhận dạng chất phân tích, như sử dụng các điều kiện tách sắc ký khác nhau hoặc đánh giá tỷ số m/z bổ sung hoặc chuyển tiếp SRM.

Phụ lục A
(tham khảo)
Hiệu ứng nền mẫu

Từ quan điểm phân tích, có thể hữu ích khi phân biệt hiệu suất tuyệt đối từ hiệu ứng nền mẫu. Hai hiện tượng này có thể được đặc trưng thông qua cách tiếp cận được mô tả dưới đây, theo ISO 12787, khi thực hiện các thử nghiệm nêu trong ISO 11352.

- Bổ sung hợp chất sau khi chiết mẫu, tức là thêm chất chuẩn vào dịch chiết thu được sau bước chiết, điều này sẽ thông tin về hiệu ứng nền mẫu lên phép phân tích và xác định đường hiệu chuẩn dung môi.
- Thêm chất chuẩn vào mẫu trước bước chiết và xác định đường hiệu chuẩn dung môi (hiệu suất tuyệt đối).
- Tính tỷ số giữa hai độ thu hồi này, thu được hiệu suất chiết hợp chất trong mẫu.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] ISO 5667-3:2018, *Water quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples*
 - [2] TCVN 6663-14:2018 (ISO 5667-14:2014), *Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 14: Hướng dẫn về đảm bảo và kiểm soát chất lượng nước được lấy mẫu và xử lý*
 - [3] ISO 12787:2011, *Cosmetics - Analytical methods - Validation criteria for analytical results using chromatographic techniques*
 - [4] ISO 15680:2003, *Water quality - Gas-chromatographic determination of a number of monocyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene and several chlorinated compounds using purge-and-trap and thermal desorption*
 - [5] TCVN 10496:2015 (ISO 28540:2011), *Chất lượng nước - Xác định 16 hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) trong nước - Phương pháp sử dụng sắc ký khí kết hợp khối phổ (GC-MS)*
 - [6] ISO/TS 13530:2009, *Water quality - Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis*
 - [7] ISO/TS 16489:2006, *Water quality - Guidance for establishing the equivalency of results*
 - [8] ISO/TS 21231:2019, *Water quality — Characterization of analytical methods — Guidelines for the selection of a representative matrix*
 - [9] TCVN 10495:2015 (ISO/TS 28581:2012), *Chất lượng nước - Xác định một số chất không phân cực - Phương pháp sử dụng sắc ký khí kết hợp khối phổ (GC-MS)*
 - [10] TCVN 6165:2009 (ISO/IEC Guide 99:2007), *Từ vựng quốc tế về đo lường học - Khái niệm, thuật ngữ chung và cơ bản (VIM)*
 - [11] CEN/TS 16800:2016, *Guideline for the validation of physicochemical analytical methods*
-