

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 6493 : 2008**

**ISO 9562 : 2004**

Xuất bản lần 2

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC –  
XÁC ĐỊNH HALOGEN HỮU CƠ DỄ BỊ HẤP PHỤ**

*Water quality – Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)*

**HÀ NỘI – 2008**

**Lời nói đầu**

**TCVN 6493 : 2008** thay thế TCVN 6493 : 1999.

**TCVN 6493 : 2008** hoàn toàn tương đương với ISO 9562 : 2004.

**TCVN 6493 : 2008** 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 và Công nghệ công bố.

## Lời giới thiệu

Halogen hữu cơ dễ bị hấp phụ là một khái niệm quy ước trong phân tích. Kết quả được dùng để đánh giá chất lượng nước. Halogen hữu cơ dễ bị hấp phụ là tổng của clo, brom, iod liên kết với các chất hữu cơ (không chứa florua) có thể bị hấp phụ trên than hoạt tính và nếu mẫu không được lọc thì gồm cả hạt rắn.

Người sử dụng cần phải nhận thức được các vấn đề cụ thể sẽ yêu cầu qui định thêm điều kiện bổ sung.

## Chất lượng nước –

### Xác định halogen hữu cơ dễ bị hấp phụ

*Water quality – Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)*

**Cảnh báo** – Người dùng tiêu chuẩn này cần phải thành thạo với các thực hành trong phòng thí nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập đến mọi vấn đề an toàn liên quan đến người sử dụng. Trách nhiệm của người sử dụng là phải xác lập độ an toàn, đảm bảo sức khỏe và phù hợp với các quy định của quốc gia.

**Lưu ý** – Điều quan trọng là phép thử được tiến hành theo tiêu chuẩn này được thực hiện bởi nhân viên đã được đào tạo.

#### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp để xác định trực tiếp nồng độ clo, brom, iốt thường là 10 µg/l trong nước (tính theo clorua) liên kết với các hợp chất hữu cơ bị hấp phụ trên than hoạt tính.

Phương pháp này áp dụng cho các mẫu thử (xem 9.2) với nồng độ ion clorua vô cơ nhỏ hơn 1 g/l. Nếu mẫu có nồng độ clorua cao hơn cần pha loãng trước khi phân tích.

Phương pháp này cũng áp dụng cho những mẫu chứa các chất rắn lơ lửng mà các halogen hấp phụ ở trên đó (ví dụ các halogen không tan). Lọc mẫu trước khi phân tích cho phép xác định riêng rẽ các halogen liên kết với các chất hữu cơ (AOX) hòa tan và không hòa tan.

Mẫu đã lọc có hàm lượng clorua cao có thể phân tích bằng phương pháp cải tiến [halogen liên kết với các chất hữu cơ bị hấp phụ sau khi tách pha rắn với hàm lượng muối cao (SPE - AOX)] (xem Phụ lục A). Tuy nhiên, kết quả theo phương pháp cải tiến chênh lệch nhiều so với kết quả theo phương pháp trong tiêu chuẩn này.

#### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là 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 sửa đổi).

## **TCVN 6493 : 2008**

TCVN 4851-89 (ISO 3696 : 1987), Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm - Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử;

ISO 1773 : 1997, Laboratory glassware – Narrow-necked boiling flasks (Dụng cụ thủy tinh dùng trong phòng thí nghiệm – Bình đun cổ hẹp).

### **3 Thuật ngữ và định nghĩa**

Trong tiêu chuẩn này áp dụng những thuật ngữ và định nghĩa sau.

#### **3.1**

**Halogen hữu cơ dễ bị hấp phụ** (adsorbable organically bound halogens)

**(AOX)**

Lượng tương đương với clo, brom và iốt có trong các chất hữu cơ tính theo clorua, khi xác định theo tiêu chuẩn này.

#### **3.2**

**Carbon hữu cơ hòa tan** (dissolved organic carbon)

**(DOC)**

Lượng carbon liên kết hữu cơ tồn tại trong nước có nguồn gốc từ các hợp chất gồm cả cyanat và thiocyanat đi qua màng lọc cỡ lỗ 0,45 µm.

### **4 Cản trở**

**4.1** Giá trị AOX cao có thể gây ra do sự có mặt của clo hoạt động và một vài hợp chất brom và iod vô cơ, liên kết bất thuận nghịch với than hoạt tính. Phản ứng của các chất oxy hóa này với các chất hữu cơ trong mẫu và với than hoạt tính có thể khắc phục bằng cách thêm natri sulfit ngay khi lấy mẫu.

**4.2** Các hợp chất hữu cơ của brom và iod trong quá trình bị đốt cháy có thể bị chuyển thành brom hoặc iod nguyên tố và có khả năng oxy hóa cao hơn. Có thể không thể xác định được hoàn toàn các phần AOX này và như vậy dẫn đến sai số âm.

**4.3** Mẫu chứa các tế bào sống (ví dụ vi sinh vật hoặc tảo) có thể làm cao kết quả đo hàm lượng clorua của chúng. Trong trường hợp này, cần phân tích mẫu ít nhất 8 h sau khi axit hóa.

**4.4** Với mẫu hàm lượng clorua cao (khoảng 1 g/l), phương pháp lắng (9.3.2) có thể gây nhiều cản trở hơn phương pháp dùng cột (9.3.4).

**4.5** Rượu, các hợp chất thơm hoặc axit cacboxylic có thể làm tăng sai số âm (ví dụ trong trường hợp giá trị DOC > 100 mg/l).

**4.6** Với các mẫu chứa chất rắn lơ lửng, phương pháp khuấy (9.3.3) có thể không làm tan hết các hạt. Nếu các hạt có mang các chất đóng góp vào AOX thì nên dùng phương pháp lắng hoặc phương pháp dùng cột.

4.7. Phân tích các chất phân cực và ưa nước như axit monocloaxetic là không tan hoàn toàn.

## 5 Nguyên tắc

Axit hóa mẫu nước bằng axit nitric. Hấp phụ các chất hữu cơ có trong mẫu lên than hoạt tính bằng phương pháp lắc, khuấy hoặc hấp phụ cột. Loại bỏ các halogen vô cơ bằng cách tráng than hoạt tính bằng dung dịch natri nitrat đã axit hóa bằng axit nitric. Đốt than đã hấp phụ trong một dòng oxy. Hấp phụ các hydro halogenua vào dung dịch nhận rồi xác định các ion halogen bằng cách chuẩn độ bạc như vi điện lượng. Thể hiện kết quả theo nồng độ clorua.

## 6 Thuốc thử

Chỉ dùng thuốc thử tinh khiết phân tích. Cần phải kiểm tra độ tinh khiết của nước, thuốc thử và khí.

Hàm lượng AOX sẽ bỏ qua nếu thấp hơn giới hạn phát hiện AOX. Hàm lượng AOX của nước cất, hóa chất và khí được kiểm tra bằng cách đo dung dịch thử mẫu trắng tổng số (10.2).

**6.1 Nước**, tinh khiết loại 1 theo TCVN 4851-89 (ISO 3696:1987).

**6.2 Than hoạt tính**, xử lý theo hướng dẫn nêu trong Phụ lục B, một trong ba phương pháp liệt kê trong các mục từ 6.2.1 đến 6.2.3.

Một vài phương pháp được áp dụng để xác định dung lượng hấp phụ. Một trong các phương pháp này được mô tả trong tài liệu tham khảo [1]. Chỉ số iod cho biết dung lượng hấp phụ của than. Theo tài liệu tham khảo [1], chỉ số iod cần phải > 1 050.

Tạp chất trong một gam than hoạt tính cần nhỏ hơn 15 µg tính theo clorua.

**6.2.1 Than hoạt tính dùng cho phương pháp lắc**, có cỡ hạt khoảng 10 µm đến 50 µm.

**6.2.2 Đĩa than hoạt tính dùng cho phương pháp khuấy**, có thể mua ngoài thị trường<sup>1)</sup>.

**6.2.3 Than hoạt tính dùng cho phương pháp dùng cột**, có cỡ hạt từ 50 µm đến 150 µm.

**6.3 Axit nitric, HNO<sub>3</sub>**.

**6.3.1 Axit nitric, đặc**,  $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4 \text{ g/ml}$ ,  $w(\text{HNO}_3) = 65 \%$ .

**6.3.2 Axit nitric, loãng**,  $c(\text{HNO}_3) = 0,02 \text{ mol/l}$ .

**6.4 Axit clohydric**,  $c(\text{HCl}) = 0,010 \text{ mol/l}$ .

Nồng độ mol cần biết chính xác vì axit này dùng để kiểm tra vi chuẩn độ (9.5.1).

<sup>1)</sup> Sản phẩm phù hợp có trên thị trường là Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 10772 Berlin. Thông tin này đưa ra chỉ để thuận tiện cho người sử dụng, không phải ấn định bởi ISO về sản phẩm này. Cũng có thể dùng những sản phẩm tương đương nếu cho kết quả như nhau.

**6.5 Axit sulfuric,  $H_2SO_4$ ,  $\rho(H_2SO_4) = 1,84$  g/ml.**

**6.6 Khí dễ đốt,** ví dụ dùng oxy ( $O_2$ ) hoặc hỗn hợp oxy và một khí trơ.

**6.7 Dung dịch gốc nitrat,  $c(NaNO_3) = 0,2$  mol/l.**

Hòa tan 17 g natri nitrat ( $NaNO_3$ ) vào nước (6.1) trong bình định mức 1 000 ml, thêm 25 ml  $HNO_3$  đặc (6.3.1) rồi thêm nước (6.1) đến vạch mức.

Nếu bảo quản trong bình thủy tinh nâu, dung dịch bền trong ba tháng.

**6.8 Dung dịch rửa nitrat,  $c(NaNO_3) = 0,01$  mol/l,  $pH \approx 1,7$ .**

Dùng pipet hút 50 ml dung dịch gốc nitrat (6.7) cho vào bình định mức 1 000 ml rồi thêm nước (6.1) đến vạch mức.

Nếu bảo quản trong bình thủy tinh nâu dung dịch bền ít nhất trong một tháng.

**6.9 Dung dịch natri sulfit,  $c(Na_2SO_3) = 1$  mol/l.**

Hòa tan 126 g  $Na_2SO_3$  trong nước (6.1) trong bình định mức 1 000 ml rồi thêm nước (6.1) đến vạch.

Dung dịch bền trong một tháng nếu bảo quản ở 2 °C đến 8 °C.

**6.10 Dung dịch gốc 4-Clorophenol,  $\rho_{Cl}(AOX) = 200$  mg/l.**

Hòa tan 72,5 mg 4-clorophenol ( $C_6H_4ClO$ ) trong nước (6.1) vào bình định mức 100 ml rồi thêm nước (6.1) đến vạch mức.

Vì lí do an toàn, nên mua dung dịch này có sẵn trên thị trường.

Dung dịch gốc này có thể bền trong một tháng nếu được bảo quản trong bình thủy tinh ở 2 °C đến 8 °C.

**6.11 Dung dịch làm việc 4-Clorophenol,  $\rho_{Cl}(AOX) = 1$  mg/l.**

Dùng pipet hút 5 ml dung dịch gốc 4-clorophenol (6.10) vào bình định mức 1 000 ml rồi thêm nước (6.1) đến vạch mức.

Dung dịch làm việc này có thể bền trong một tháng nếu được bảo quản trong bình thủy tinh ở 2 °C đến 8 °C.

**6.12 Dung dịch gốc, axit 2-Clorobenzoic,  $\rho_{Cl}(AOX) = 250$  mg/l**

Hòa tan 110,4 mg axit 2-clorobenzoic ( $ClC_6H_4COOH$ ) vào nước trong bình định mức 100 ml rồi thêm nước (6.1) đến vạch mức.

Axit 2-clorobenzoic hòa tan rất chậm. Do vậy, nên chuẩn bị pha dung dịch này một ngày trước khi dùng.

Dung dịch gốc này có thể bền trong một tháng nếu được bảo quản trong bình thủy tinh ở 2 °C đến 8 °C.

**6.13 Dung dịch làm việc, axit 2-Clorobenzoic,  $\rho_{Cl}(AOX) = 1 \text{ mg/l}$** 

Dùng pipet hút 4 ml dung dịch gốc axit 2-clorobenzoic (6.12) cho vào bình định mức 1 000 ml rồi thêm nước (6.1) tới vạch mức.

Dung dịch làm việc này có thể bền trong một tuần lễ nếu được bảo quản trong bình thủy tinh ở 2 °C đến 8 °C.

**6.14 Dung dịch tiêu chuẩn để kiểm tra, theo phương pháp (9.5.2).**

Dùng pipet hút, ví dụ 1 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 25 ml dung dịch làm việc (6.11 hoặc 6.13) vào 5 bình định mức 100 ml và thêm nước (6.1) đến vạch mức.

Nồng độ AOX của các dung dịch này tương ứng là 10 µg/l, 50 µg/l, 100 µg/l, 200 µg/l và 250 µg/l.

Cần chọn nồng độ các dung dịch tiêu chuẩn để phủ kín khoảng nồng độ làm việc.

Chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn trong ngày dùng.

**6.15 Kali iodua (KI).****6.16 Dung dịch hồ tinh bột 1 %****7 Thiết bị, dụng cụ****7.1 Máy hấp phụ dùng than hoạt tính.****7.1.1 Máy hấp phụ cho phương pháp lắc (9.3.2).**

**7.1.1.1 Máy lọc**, ví dụ dùng phễu lọc, dung tích  $V = 0,15 \text{ l}$  và đường kính cái lọc 25 mm.

**7.1.1.2 Màng lọc polycarbonat**, ví dụ đường kính 25 mm, cỡ lỗ 0,45 µm hoặc cái lọc bằng vật liệu tương đương.

**7.1.1.3 Bình nón**, 250 ml, phù hợp với ISO 1773.

**7.1.1.4 Thiết bị lắc kiểu cơ dùng cho bình**, trình bày ở 7.1.1.3, ví dụ dùng bản mang.

**7.1.2 Máy hấp phụ dùng cho phương pháp khuấy (9.3.3)**

**7.1.2.1 Bình nón**, 100 ml, phù hợp với ISO 1773.

**7.1.2.2 Thiết bị cố định lớp than hoạt tính xốp**, ví dụ cuộn nối với nút.

**7.1.2.3 Lớp than hoạt tính**, ví dụ dạng đĩa tròn, 13 mm × 3 mm, dùng sợi than hoạt tính (100 % cacbon), bề mặt riêng là 1 600 m<sup>2</sup>/g, khối lượng 25 mg (mỗi lần đo dùng hai lớp với tổng khối lượng than hoạt tính là 50 g).

**7.1.2.4 Thiết bị rửa**, ví dụ dùng máy khuấy từ có phễu lọc thủy tinh hình trụ để cố định lớp than hoạt tính



### 7.1.3 Máy hấp phụ dùng cho phương pháp cột (9.4.3).

Dùng bơm thích hợp, ví dụ bơm piston có ống polytetrafloeten (PTFE) và ống hấp phụ có đường kính trong khoảng 3 mm, chiều dài từ 40 mm đến 50 mm, nổi thẳng đứng cái này sau cái kia. Có thể dùng cột có kích thước khác. Mỗi ống được nhồi khoảng 50 mg than hoạt tính. Thêm mẫu từ đầu cột và dùng áp suất cao để nhồi vào cột.

7.1.3.1 **Bông ceramic**, hoặc bông bằng vật liệu phù hợp tương đương không chứa halogen để gắn chặt than hoạt tính trong cột.

## 7.2 Thiết bị đốt và phát hiện.

7.2.1 **Thiết bị đốt**, gồm có lò điện, có khả năng đốt ít nhất ở 950 °C, có trang bị ống thạch anh đường kính trong từ 2 cm đến 4 cm, chiều dài khoảng 30 cm (xem ví dụ hình 1), ống đốt có thể thẳng đứng hoặc nằm ngang.

7.2.2 **Bình thạch anh**, phù hợp với ống thạch anh.

7.2.3 **Dụng cụ đo bạc**, để xác định nồng độ halogen, thường dùng vi điện lượng kế, thích hợp để xác định 1 µg clorua (tuyệt đối) với hệ số độ lệch là 10 % (đó lặp lại), hoặc thiết bị tương tự (ví dụ chuẩn bằng dung dịch AgNO<sub>3</sub> loãng) để xác định ion clorua

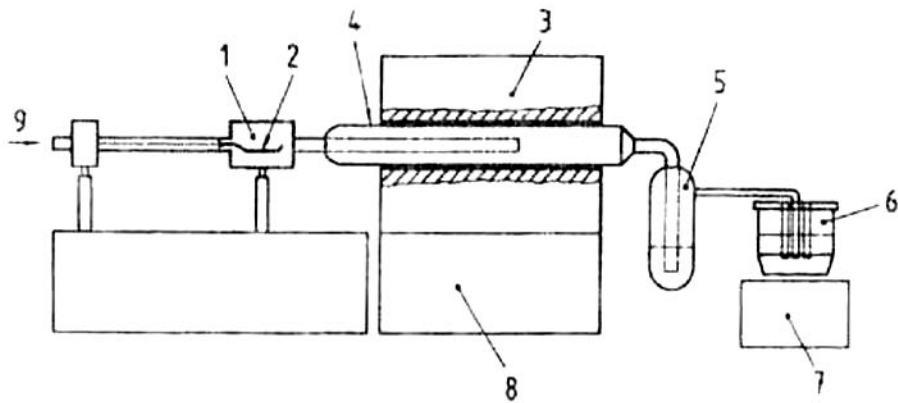
7.2.4 **Bình hấp thụ**, nạp axit sulfuric (6.5) để làm khô khí. Axit không được chảy ngược vào lò. Axit cần phải thay nếu thể tích của nó tăng quá 20 %.

7.2.5 **Bơm tiêm**, thích hợp để lấy 10 µl đến 100 µl axit clohydric (6.4).

## 7.3 Thiết bị, dụng cụ bổ sung.

7.3.1 **Bình định mức**, 1 000 ml, ví dụ TCVN 7153 (ISO-1042 - A 1 000 - C).

7.3.2 **Bình lấy mẫu đáy bằng**, nên dùng bình thủy tinh nâu, 1 000 ml.



Chú giải:

- 1 mẫu vào để phân tích AOX
- 2 mẫu AOX
- 3 lò
- 4 ống đốt
- 5 bình hấp thụ chứa axit sulfuric (6.5)
- 6 ngăn chuẩn độ
- 7 máy khuấy
- 8 bộ điều khiển nhiệt độ, dòng khí
- 9 đầu vào của khí đốt

Hình 1 – Sơ đồ máy phân tích AOX (ví dụ)

## 8 Lấy mẫu và xử lý mẫu sơ bộ

Dùng bình thủy tinh hay plastic có nút làm bằng vật liệu thích hợp như polytetrafloeten (PTFE). Đảm bảo là không bị mất halogen hữu cơ để bị hấp phụ hoặc bị nhiễm bẩn.

Nếu dư đoán nồng độ có AOX thấp hơn ( $p_{Cl}(AOX) < 50 \mu\text{g/l}$ ) thì nên dùng bình chứa bằng thủy tinh.

Lấy mẫu cần lưu ý tới đặc tính, tránh để mất các chất cần phân tích.

Nếu nghi ngờ mẫu có chứa các chất oxy hóa, cần thêm ngay tại nơi lấy mẫu 10 ml natri sunfit (6.9) cho mỗi lít mẫu

Để thử clo hoạt động, trước và sau khi cho natri sunfit (6.9) thì dùng quy trình sau cho phần mẫu riêng

- a) Lấy vài mililit mẫu đã axit hóa vào ống nghiệm. Hòa tan vài tinh thể natri iodua (KI) (6.15) và nhỏ vài giọt dung dịch hồ tinh bột 1 % (6.16) vào mẫu. Nếu xuất hiện màu xanh nước biển chứng tỏ có clo hoạt động. Các chất oxy hóa khác với cường độ oxy hóa tương đương có thể cho phản ứng tương tự.

- b) Thêm 2 ml HNO<sub>3</sub> đặc (6.3.1) vào một lít mẫu và làm đầy bình mẫu, không để khí lọt vào, nếu cần (xem 4.3), để yên mẫu trong 8 h. Thông thường lượng axit thêm vào là đủ để pH < 2. Nếu chưa đạt pH này thì thêm tiếp axit HNO<sub>3</sub> đặc hoặc loãng (6.3.1 hoặc 6.3.2).
- c) Phân tích mẫu nước càng sớm càng tốt sau khi lấy hoặc, nếu mẫu có chứa tế bào sống (4.3) thì phân tích sau khi lấy mẫu 8 h. Nếu không thể thực hiện được thì bảo quản mẫu đã axit hóa ở 4 °C hoặc làm lạnh sâu.
- d) Trước khi phân tích, cần để mẫu đạt nhiệt độ phòng.

Nếu dự đoán có các hợp chất hữu cơ halogen dễ bay hơi như dung môi clo hóa thì cần phân tích mẫu trong vòng 24 h sau khi lấy mẫu. Thời gian lưu giữ tối đa không được nêu vì từng trường hợp sẽ đưa ra các quy định từ phép đo.

## 9 Cách tiến hành

### 9.1 Khái quát

Trước khi phân tích cần xác định giới hạn mẫu thử trắng (10.2). Giới hạn xác định được xem là chín lần giá trị độ lệch chuẩn trung bình của mẫu trắng.

Giá trị  $\rho_{Cl}$  (AOX) của các mẫu thử cần nằm trong khoảng làm việc của máy, nói chung nằm trong khoảng từ 10 µg/l đến 300 µg/l. Nồng độ clorua không được vượt quá 1 g/l. Cần pha loãng mẫu bằng HNO<sub>3</sub> loãng (6.3.2) để đạt được pH < 2 trước khi bắt đầu phân tích.

Khi cần pha loãng mẫu, không dùng ít hơn 5 ml mẫu gốc. Chú ý hệ số pha loãng (thể tích cuối chia cho thể tích mẫu gốc) và cần phải chú ý trong tính toán kết quả. Nếu hệ số pha loãng lớn hơn 10 thì nên pha loãng ít nhất hai lần.

Nếu mẫu có nồng độ clo cao hơn thì có thể dùng phương pháp cải tiến ở Phụ lục A để phân tích

CHÚ THÍCH 1 Điều 9 chỉ mô tả phương pháp dùng vi điện lượng.

CHÚ THÍCH 2 Chỉ có thể coi là hấp thụ hoàn toàn nếu giá trị COD thấp hơn 10 mg/l.

### 9.2 Đồng nhất hóa

Đảm bảo rằng mẫu được đồng nhất hóa bằng cách khuấy hoặc lắc bình mẫu cho đến khi quan sát thấy việc trộn hoàn toàn.

Lấy 100 ml mẫu đã đồng nhất hoá.

Phân tích mẫu trắng (9.4) cùng với mẫu thử.

Nếu mẫu không thể đồng nhất hoàn toàn thì có thể lọc trước khi xử lý sơ bộ. Trường hợp đó, chỉ có AOX của phần tan trong mẫu sẽ được xác định. Nếu lọc mẫu thì phải ghi rõ trong báo cáo thử nghiệm kết quả này chỉ đại diện cho AOX hòa tan.

### 9.3 Sự hấp phụ trên than hoạt tính

#### 9.3.1 Khái quát

Trước khi cho hấp phụ trên than hoạt tính, thêm 5 ml dung dịch gốc nitrat (6.7) vào mẫu thử (9.2).

#### 9.3.2 Phương pháp lắc

Chuyển mẫu đã xử lý (9.3.1) vào bình nón đáy kín (7.1.1.3), thể tích danh định của mẫu không được quá 250 ml để hạn chế khoảng cách.

Thêm 50 mg than hoạt tính (6.2), đáy bình và lắc huyền phù trong 1 h.

Lọc huyền phù qua màng lọc (7.1.1.1). Nếu bị bit thì pha loãng mẫu thử và dùng lọc áp suất.

Rửa bánh lọc bằng khoảng 25 ml dung dịch rửa nitrat (6.8) chia dung dịch thành nhiều phần nhỏ. Dùng trên 25 ml dung dịch rửa nitrat (6.8) sẽ làm giảm cản trở florua nhưng cũng làm giảm sự phát hiện AOX. Cần nêu rõ thông tin này trong báo cáo thử nghiệm khi sử dụng phương pháp cải tiến.

Không được làm khô hoàn toàn vì điều đó có thể làm tăng kết quả, ví dụ do không khí phòng thí nghiệm bị nhiễm bẩn.

Đặt các màng lọc ẩm và bánh lọc vào bình chứa thạch anh (7.2.2) và tiếp tục quy trình theo 9.6.

Nồng độ clorua nằm trong khoảng 500 mg/l đến 1 000 mg/l không thể giảm bằng cách pha loãng mẫu do sự giảm tương ứng của giá trị AOX (xem 9.1). Trong trường hợp này, nên dùng phương pháp cột (9.3.4).

#### 9.3.3 Phương pháp khuấy (phương pháp lớp than)

Tiến hành bước hấp phụ, ví dụ bằng cách dùng 2 lớp than hoạt tính.

Chuyển mẫu thử đã xử lý từ 9.3.1 vào bình nón 100 ml (7.1.2.1).

Cho khuấy tử vào bình nón.

Cố định than hoạt tính vào thiết bị (7.1.2.2) và nhúng vào mẫu. Đậy chặt bình bằng nút của thiết bị cố định lớp than hoạt tính. Khuấy mẫu trong 30 min, ở tốc độ 750 min<sup>-1</sup>.

Lấy lớp than ra và đặt nó vào đáy của thiết bị rửa (7.1.2.4). Giữ lại mẫu và rửa lớp than nhiều lần bằng 12,5 ml dung dịch nitrat (6.8). Đổ bỏ dung dịch trắng.

Lặp lại qui trình trên với mẫu giữ lại và lớp than hoạt tính thứ hai.

Tiếp tục quy trình theo 9.6.

#### 9.3.4 Phương pháp dùng cột

Cho chạy mẫu thử đã xử lý 9.3.1 qua hai cột hấp phụ (7.1.3), lắp liên tiếp và thẳng đứng ở tốc độ 3 ml/min.

Rửa cột bằng 25 ml dung dịch rửa nitrat (6.8) ở tốc độ dòng 3 ml/min.

Tiến hành theo 9.6.

Nếu chất rắn có trong phép xác định, thì sẽ được giữ lại ở đỉnh cột.

Nếu rửa bằng dung dịch rửa nitrat (6.8) nhưng với thể tích lớn hơn 25 ml thì những cản trở clorua sẽ giảm, nhưng khả năng phát hiện AOX cũng bị giảm. Các thông tin phù hợp cần ghi trong báo cáo khi sử dụng phương pháp cải tiến này.

#### 9.4 Xác định mẫu trắng

Xác định mẫu trắng, dùng 100 ml HNO<sub>3</sub> loãng (6.3.2) thay cho mẫu và phân tích như làm với mẫu.

Ghi giá trị đo nhận được từ thiết bị đo bạc, tính bằng Culông (C)  $Q_0$  cho mẫu trắng. Tính giá trị  $\rho_{Cl}$  (mẫu trắng) như quy định ở 10.1.

Giá trị AOX tính được cho mẫu trắng,  $\rho_{Cl}$  (mẫu trắng), không vượt quá 30 µg/l đối với thể tích của mẫu thử 100 ml. Nếu giá trị này vượt quá, cần kiểm tra riêng các giai đoạn hấp phụ, đốt cháy và chuẩn độ bạc.

Thực tế giá trị AOX tính toán cho mẫu trắng  $\rho_{Cl}$  (< 10 µg/l) là nhận biết được dễ dàng.

Nhiễm bẩn do không khí phòng thí nghiệm có thể tăng lên từ các nguồn hóa chất hoặc các nguồn khác.

Nếu mẫu thử (9.2) có chứa giá trị  $\rho_{Cl}$ (AOX) thấp và nồng độ clorua khoảng 1 g/l, thì sai số dương có thể tăng đáng kể. Trường hợp này, cần đưa vào mẫu trắng nồng độ clorua tương đương như trong mẫu thử. Bằng cách đó thì độ lệch ≤ 5 % gây ra bởi clorua vô cơ có thể bỏ qua.

#### 9.5 Kiểm tra

##### 9.5.1 Kiểm tra thiết bị dùng để xác định nồng độ halogen

Trong trường hợp đo vi điện lượng, cần kiểm tra thiết bị hàng ngày trong khoảng làm việc dùng ít nhất một dung dịch thử như sau.

a) Dùng pipet bơm tiêm (7.2.5) bơm trực tiếp dung dịch axit clohydric (6.4) có thể tích từ 50 µl đến 80 µl vào bình chuẩn độ.

b) Đo điện lượng trong phép thử này.

Lý thuyết điện lượng giả thiết rằng 100 % dòng được sử dụng. Tính hệ số thử,  $\alpha$  theo công thức (1)

$$Q = \alpha \times Q_0 \quad (1)$$

Trong đó:

$Q$  là điện lượng, tính bằng Culông (C) đối với mẫu axit clohydric,

$Q_0$  là điện lượng lý thuyết, tính bằng Culông (C) đối với mẫu axit clohydric;

$\alpha$  là hệ số thử.

Để tìm  $Q$ , theo lý thuyết dùng công thức (2):

$$Q_{Cl} = V \times c_{Cl} \times F \quad (2)$$

Trong đó:

$V$  là thể tích của dung dịch axit clohydric, tính bằng lít;

$c_{Cl}$  là nồng độ clorua của dung dịch axitclohydric, tính bằng mol trên lít;

$F$  là hằng số Faraday ( $F = 96\,484,56\text{ C/mol}$ ).

Thiết bị là phù hợp để phân tích nếu hệ số thứ  $\alpha$  nằm trong khoảng từ 0,97 đến 1,03.

## 9.5.2 Kiểm tra phương pháp

### 9.5.2.1 Kiểm tra hàng ngày

Kiểm tra phương pháp hàng ngày với dung dịch chuẩn (6.14) có nồng độ ở giữa khoảng làm việc của thiết bị. Tính toán giá trị  $\rho_{Cl}$ (AOX) như quy định ở 10.1.

Giá trị  $\rho_{Cl}$ (AOX) thu được như vậy và giá trị lý thuyết không được lệch quá 10 % (hiệu suất phát hiện là từ 90 % đến 110 %).

### 9.5.2.2 Kiểm tra ban đầu

Kiểm tra lần đầu là cần thiết nếu phương pháp lần đầu được dùng trong phòng thí nghiệm:

- Những phần cơ bản của thiết bị thay thế.
- Kiểm tra hàng ngày (9.5.2.1) cho thấy độ lệch vượt quá 10 %.
- Nhân viên mới vào làm việc.

Kiểm tra ban đầu được tiến hành như sau:

- a) Phân tích một mẫu trắng và ít nhất 5 dung dịch chuẩn (6.14) và so sánh kết quả đo được với giá trị đúng, tính theo quy định ở 10.1.
- b) Kiểm tra mối tương quan giữa các giá trị đo được với giá trị AOX danh định (hàm số phát hiện).

Kết quả chấp nhận được nếu hệ số tương quan lớn hơn hoặc bằng 0,999 và độ dốc của hàm số phát hiện là trong khoảng 0,95 và 1,05. Ngoài ra, đánh giá số liệu bằng đồ thị còn cho thấy những số liệu cần loại bỏ

Sai số lớn hoặc hàm số phát hiện không tuyến tính có thể đưa đến những kết quả không thỏa đáng.

## 9.6 Đốt cháy và xác định các ion halogen

Nhiệt độ trong thiết bị đốt ít nhất là 950 °C (7.2.1) trong khi các thông số khác cần chọn theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Nối bộ phận cấp khí với ống đốt và ống đốt với bình hấp thụ (7.2.4).

**Cảnh báo – Tránh để axit sulfuric hút ngược lại bình đốt. Điều đó có thể xảy ra nếu nhiệt độ hoặc áp suất giảm.**

Điều chỉnh để dòng khí đốt có tốc độ 150 ml/min.

Chuyển cái lọc ướt với phần lọc thu được khi dùng phương pháp lắng (9.3.2), phần thu được khi dùng phương pháp khuấy (9.3.3), than hoạt tính ướt và bông ceramic từ các cột khi dùng phương pháp cột (9.3.4) vào bình thạch anh (7.2.2).

Đưa bình thạch anh (7.2.2) vào phần nóng của thiết bị đốt (7.2.1) có trang bị thiết bị đo bạc (7.2.3) theo đúng hướng dẫn của nhà sản xuất.

Ghi các giá trị đo được từ thiết bị đo bạc cho mẫu thử, tính bằng Culông (C),  $Q_s$ , và tiếp tục theo 10.1.

**CHÚ THÍCH** Một số thông số thực nghiệm như lượng than hoạt tính, thể tích mẫu thử (9.2), kích thước lò, thời gian đốt, nhiệt độ đốt và điều chỉnh dòng khí đốt (6.6) phụ thuộc vào loại máy và có thể ảnh hưởng tới kết quả thử.

## 10 Tính toán

### 10.1 Nồng độ các halogen hữu cơ dễ bị hấp phụ [ $\rho_{Cl}(AOX)$ ]

Tính nồng độ các halogen hữu cơ dễ bị hấp phụ dùng công thức (3):

$$\rho_{Cl}(AOX) = \frac{(Q_s - Q_0)M \times 1000}{V \times F} = \rho_{Cl}(\text{mẫu}) - \rho_{Cl}(\text{mẫu trắng}) \quad (3)$$

Trong đó:

$\rho_{Cl}(AOX)$  là nồng độ tính toán của các halogen hữu cơ dễ bị hấp phụ, tính theo clorua, tính bằng miligam trên lít (mg/l) hoặc microgam trên lít ( $\mu\text{g/l}$ );

$\rho_{Cl}(\text{mẫu})$  là giá trị thực của  $\rho_{Cl}(AOX)$  của mẫu thử, tính bằng cùng đơn vị  $\rho_{Cl}(AOX)$ ;

$\rho_{Cl}(\text{mẫu trắng})$  là giá trị thực của  $\rho_{Cl}(AOX)$  của mẫu trắng, tính bằng cùng đơn vị  $\rho_{Cl}(AOX)$ ;

$M$  là khối lượng mol của clorua,  $M = 35,45 \times 10^6 \mu\text{g/mol}$  nếu kết quả biểu diễn bằng microgam trên lít ( $\mu\text{g/l}$ ) và  $M = 35,45 \times 10^3 \text{mg/mol}$  nếu kết quả tính bằng miligam trên lít (mg/l);

$V$  là thể tích tính bằng mililit (ml) mẫu trong 9.2;

$F$  là hằng số Faraday, như trong công thức (2);

$Q_0$  và  $Q_s$  đã định nghĩa trong 9.4 và 9.6.

Kết quả được tính bằng  $\mu\text{g/l}$  hoặc  $\text{mg/l}$  clorua với hai số có nghĩa.

Ví dụ

$$\rho_{Cl}(AOX) = 74 \mu\text{g/l}$$

$$\rho_{Cl}(AOX) = 6,2 \text{ mg/l}$$

## 10.2 Kiểm tra sự hấp phụ hoàn toàn

Dùng hai thể tích mẫu và/hoặc giai đoạn pha loãng khác; các giá trị  $\rho_{Cl}(AOX)$  thu được giữa chúng không được khác nhau quá 10 %. Trường hợp giá trị  $\rho_{Cl}(AOX) < 100 \mu\text{g/l}$ , sự chênh lệch kết quả giữa chúng không được vượt quá 10  $\mu\text{g/l}$ .

## 11 Độ chụm

Phụ lục C cho kết quả và số liệu thống kê từ thử liên phòng thí nghiệm của 96 thành viên thực hiện bởi CEN tháng 10 năm 1992.

## 12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm những thông tin sau:

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Nhận dạng chính xác mẫu nước;
- Xử lý sơ bộ, hấp phụ, đốt và phương pháp xác định đã dùng;
- Kết quả thử nghiệm theo điều 10;
- Mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm.



**Phụ lục A**  
(tham khảo)

**Xác định halogen hữu cơ hòa tan dễ bị hấp phụ sau khi tách pha rắn  
trong nước có lượng muối cao (SPE - AOX)**

**A.1 Khái quát chung**

Phương pháp cải tiến được áp dụng cho những mẫu đã lọc có nồng độ clorua vô cơ cao (100 g/l) và hàm lượng DOC cao (1 000 mg/l).

Bởi vậy kết quả thu được từ phương pháp này và phương pháp tiêu chuẩn là không tương đương.

**A.2 Thuật ngữ và định nghĩa**

Trong phụ lục này, áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

**A.2.1**

**Halogen hữu cơ hoà tan dễ bị hấp phụ sau khi tách pha rắn trong nước với hàm lượng muối cao  
SPE - AOX**

Hàm lượng tương đương của clo, brom, iod chứa trong các chất hữu cơ, tính theo clorua, được xác định theo Phụ lục này.

**A.3 Cản trở**

Xem điều 4

**A.4 Nguyên tắc**

Lọc mẫu qua cái lọc cỡ lỗ 0,45 µm. Axit hóa phần lọc bằng axit nitric. Hấp phụ các chất hữu cơ trong mẫu lên nhựa đồng trùng hợp styren-divinylbenzen (hấp phụ lần thứ nhất). Loại các halogen vô cơ bằng cách rửa nhựa bằng dung dịch natri nitrat axit hóa. Giải hấp phụ nhựa bằng metanol, pha loãng dung dịch metanol bằng nước. Xử lý dung dịch nước - metanol này theo điều 9.

**A.5 Thuốc thử**

Xem điều 6 và các thuốc thử sau:

**A.5.1 Nhựa đồng trùng hợp styren-divinylbenzen**, cỡ hạt phân bố hẹp, không chứa các chất halogen hóa.

Những hạt quá nhỏ có thể rây qua rây kích thước < 0,4 mm. Làm sạch nhựa theo tài liệu tham khảo [2]. Nhựa luôn được bảo quản trong metanol (A.5.2). Xem tài liệu tham khảo từ [3] đến [6].

Nhựa có thể mua ngoài thị trường, thậm chí nhồi sẵn trong cột hấp phụ<sup>2)</sup>.

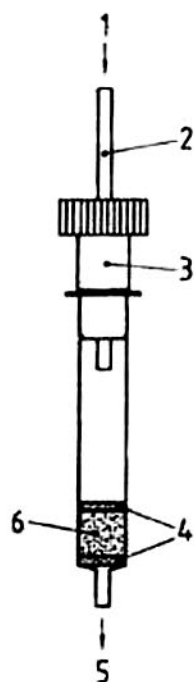
#### A.5.2 Metanol, CH<sub>3</sub>O

### A.6 Thiết bị, dụng cụ

Xem điều 7 và các thiết bị sau.

#### A.6.1 Thiết bị hấp phụ dùng nhựa, một ví dụ nêu ở hình A.1

Dùng ống hấp phụ thích hợp nhồi khoảng 1 ml nhựa đóng trùng hợp styren - divinylbenzen (A.5.1). Cột hấp phụ có trên thị trường ví dụ thường nhồi sẵn 1,5 g nhựa<sup>2)</sup>. Mẫu được cho vào cột từ phần trên và được chuyển qua nhựa bằng cách dùng bơm piston và ống polytetrafloeten (PTFE).



#### Chú giải

- 1 Mẫu đi vào
- 2 Nút PTFE
- 3 Ống nối PTFE
- 4 Màng thủy tinh
- 5 Lối ra của mẫu
- 6 Nhựa hấp phụ

Chú thích Hình lấy từ tài liệu tham khảo [2]

**Hình A.1 – Thi dụ về máy hấp phụ dùng nhựa để xác định SPE – AOX**

<sup>2)</sup> Sản phẩm phù hợp có trên thị trường là Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 10772 Berlin. Thông tin này đưa ra chỉ để thuận tiện cho người sử dụng, không phải ấn định bởi ISO về sản phẩm này. Cũng có thể dùng những sản phẩm tương đương nếu cho kết quả như nhau.

## A.7 Lấy mẫu và xử lý sơ bộ mẫu

Xem điều 8.

## A.8 Cách tiến hành

### A.8.1 Chuẩn bị mẫu thử

Lọc mẫu có chứa các hạt rắn qua cái lọc (7.1.1.1) cỡ lỗ 0,45 µm.

Khi cần pha loãng [bằng nước (6.1) hoặc HNO<sub>3</sub> loãng (6.3.2)] thì không dùng ít hơn 10 ml mẫu đầu hoặc mẫu lọc tương ứng.

Ghi hệ số pha loãng. Nếu hệ số pha loãng lớn hơn 10 thì nên pha loãng ít nhất 2 lần.

Lấy mẫu đồng nhất 100 ml

Giá trị SPE - AOX của mẫu thử cần nằm trong khoảng làm việc của máy, thường giữa 10 µg/l và 300 µg/l. Nồng độ clorua của mẫu không được vượt quá 100 g/l và DOC cần phải dưới 1 000 mg/l.

### A.8.2 Hấp phụ trên nhựa đồng trùng hợp styren-divinylbenzen

Lấy 100 ml mẫu thử (A.8.1). Axit hóa bằng axit HNO<sub>3</sub> đặc hoặc loãng (6.3.1 hoặc 6.3.2) đến pH < 2 và dội qua cột đã nạp nhựa, dùng áp suất cao để mẫu đi với tốc độ dòng 3 ml/min. Lưu ý không để cột bị khô.

Rửa nhựa bằng 50 ml dung dịch rửa nitrat (6.8) ở tốc độ dòng 3 ml/min.

Đổ bỏ dung dịch mẫu và dung dịch rửa.

Thêm 1 ml metanol (A.5.2) vào cột và tiếp sau 4 ml metanol nữa. Rửa cột bằng nước (6.1).

Thu lấy hỗn hợp metanol/nước vào bình định mức 100 ml và thêm nước (6.1) đến 100 ml. Xử lý mẫu thử thu được theo điều 9, sau đó tiến hành theo A.8.3 đến A.10.

Để chuẩn bị cho lần hấp phụ tiếp đối với mẫu xử lý sơ bộ, lặp lại bước rửa giải với 5 ml metanol (A.5.2) và 10 ml nước (6.1) và đổ bỏ phần hứng được.

Chuẩn bị cột đã dùng metanol (A.5.2) cho lần đầu.

### A.8.3 Hấp phụ trên than hoạt tính

Xem 9.3

### A.8.4 Đốt và xác định halogen

Xem 9.6

### A.8.5 Xác định mẫu trắng

Xem 9.4

**A.8.6 Kiểm tra**

Xem 9.5

**A.8.7 Kiểm tra sự hấp phụ hoàn toàn**

Xem 10.2

**A.9 Tính toán**

Xem 10.1

Giá trị halogen hữu cơ hòa tan để bị hấp phụ sau khi tách pha rắn tính được ký hiệu là  $\rho_{ci}$ (SPE - AOX).

**A.10 Độ chụm**

Bảng A.1 và A.2 trình bày kết quả phép thử liên phòng thí nghiệm do DIN thực hiện năm 1999.

**Bảng A.1 – Số liệu thống kê xác định SPE-AOX bằng phương pháp cột (9.4.3)**

Số mẫu	Mẫu nước	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>X</i> µg/l	<i>s<sub>r</sub></i> µg/l	<i>CV<sub>r</sub></i> %	<i>s<sub>R</sub></i> µg/l	<i>CV<sub>R</sub></i> %
1	Nước công nghiệp	18	69	1,4	83,9	11,7	14,0	19,5	23,3
2	Nước công nghiệp	14	55	6,8	321	33,8	10,6	64,1	20,0
3	Nước công nghiệp	15	59	11,9	95,8	11,5	12,0	15,5	16,2
4	Nước ngầm chiết	16	61	9,0	108	8,4	7,8	40,7	37,6
5	Nước biển	16	62	13,9	72,8	11,6	15,9	16,5	22,7
6	HCl kỹ thuật	16	62	12,7	54,5	5,9	10,8	9,8	17,9
7	Mẫu trắng	12	66	10,8	5,2	1,0	19,3	3,9	74,2

**Mẫu**

Mẫu 1 Nước thải công nghiệp (Công nghiệp hóa chất), không thay đổi gì

Mẫu 2 Nước thải công nghiệp (Công nghiệp hóa chất), SPE - AOX và DOC không biến đổi khi thêm NaCl

Mẫu 3 Nước thải công nghiệp, AOX và DOC không biến đổi, khi thêm NaCl

Mẫu 4 Nước ngầm chiết, pha loãng

Mẫu 5 Nước biển (biển Bắc), không biến đổi

Mẫu 6 HCl như trong nước thải từ sản phẩm hóa học

**Giải thích ký hiệu**

*l* là số phòng thí nghiệm tham gia

*n* là số các giá trị đo được

*o* là số dữ liệu bị loại

*X* là giá trị trung bình của  $\rho_{ci}$ (SPE - AOX), không kể số loại bỏ

*s<sub>r</sub>* là độ lệch chuẩn tái lập (trung bình độ tái lập các phòng thí nghiệm)

*CV<sub>r</sub>* là hệ số độ lệch tái lập (trung bình độ tái lập các phòng thí nghiệm)

*s<sub>R</sub>* là độ lệch chuẩn lặp lại

*CV<sub>R</sub>* là hệ số độ lệch chuẩn lặp lại

**Bảng A.2 – Số liệu thống kê xác định SPE-AOX kết hợp giữa phương pháp lọc và phương pháp khuấy (9.3.2 và 9.3.3)**

Số mẫu	Mẫu nước	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>X</i> μg/l	<i>s<sub>i</sub></i> μg/l	<i>CV<sub>i</sub></i> %	<i>s<sub>R</sub></i> μg/l	<i>CV<sub>R</sub></i> %
1	Nước công nghiệp	17	63	4,6	64,7	7,66	11,8	17,8	27,6
2	Nước công nghiệp	15	57	1,7	286	18,1	6,3	44,8	15,7
3	Nước công nghiệp	17	64	0	88,2	16,4	18,6	30,1	34,1
4	Nước ngầm chiết	16	62	6,1	104	15,1	14,5	32,9	31,7
5	Nước biển	14	53	8,6	62,8	9,08	14,5	12,4	19,7
6	HCl kỹ thuật	17	65	0	47,6	7,19	15,1	15,3	32,2
7	Mẫu trắng	10	63	11,3	7,13	1,08	15,2	4,95	69,5

Mẫu và các ký hiệu xem bảng A.1

### A.11 Báo cáo thử nghiệm

Xem điều 12.

**Phụ lục B**  
**(tham khảo)**

**Xử lý than hoạt tính**

Cách xử lý than hoạt tính mô tả trong phụ lục này. Tiến hành như sau.

- a) Than hoạt tính với dung lượng hấp phụ thích hợp và hàm lượng clorua thấp, thích hợp để phân tích AOX có thể mua ngoài thị trường.
- b) Than hoạt tính có thể bị bẩn bởi các chất hấp phụ khác (kể cả hợp chất halogen hóa) từ không khí. Sau khi mở gói, than hoạt tính sẽ mất hoạt tính trong vòng năm ngày. Để giảm thiểu nên lấy từng lượng nhỏ than hoạt tính, cỡ 1,5 g đến 2 g (lượng dùng hàng ngày) rồi cho vào ampul, hàn kín. Khi dùng thì mở ampul. Đổ bỏ phần còn lại.
- c) Phần còn lại của mỗi lô cần được hàn kín. Trong trường hợp mẫu trắng tinh khiết cao trong một mẻ thì nên dùng mẻ khác sau khi kiểm tra mẫu trắng.

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] AWWA, Standard of the American Water Works Association, B 604/74, pp. 672-681
  - [2] G.A.Junk. Use of macromolecular resins in the analysis of water for trace organic contaminants. *J.Chromatogr.*, **99** (1974), pp. 745 - 762.
  - [3] St. STRENGER, J. ALBERTI và H.D. STOCK. Determination of Group Parameter for Organic Halogen Compounds in High Salt-laden Water Samples using XAD-4 Resin. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, **23** (1995), pp. 157-165.
  - [4] W.H. GLAZE, G.R. PEYTON, R. RAWLEY. Total organic halogen as water quality parameter: Adsorption/microcoulometric method. *Environ. Sci. Technol.*, **11** (1977), pp. 685-690
  - [5] M. LUITJENS và W. STOCK. AOX in stark salzhaltigen Wässern. *Korrespondenz Abwasser*, **39** (1992), pp. 1356-1361
  - [6] M. HAHN and R. KÖNIG. AOX-Messungen in stark salzhaltigen Proben. *LaborPraxis* (1999), pp. 100-106
  - [7] TCVN 6634 : 2000 (ISO 8245 : 1999). Chất lượng nước — Hướng dẫn xác định cacbon hữu cơ tổng số (TOC) và cacbon hữu cơ hòa tan (DOC).
-