TCVN **TIÊU CHUẨN VIỆT NAM**

TCVN 6493 : 1999
ISO 9562 : 1989

CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH CÁC HALOGEN HỮU CƠ DỄ BỊ HẤP PHỤ (AOX)

Water quality – Determination of adsorbable organic halogens (AOX)

HÀ NỘI - 1999

Lời nói đầu

TCVN 6493 : 1999 hoàn toàn tương đương với tiêu chuẩn ISO 9562 : 1989;

TCVN 6493 : 1999 do Ban kỹ thuật TCVN/TC147 “Chất lượng nước” biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường ban hành.

Chất lượng nước - Xác định các halogen hữu cơ dễ bị hấp phụ (AOX)

Water quality - Determination of adsorbable organic halogens (AOX)

1. Phạm vi

1.1 Tiêu chuẩn này dùng để xác định trực tiếp các hợp chất hữu cơ halogen hoá, gồm cả các hợp chất dễ bay hơi (xem 8.1.1), dễ bị hấp phụ trên than hoạt hoá (AOX), ở trong nước với giá trị AOX trên 10μg/l các halogen liên kết hữu cơ gồm clo, brôm và một phần iốt (xem 1.4) (được xác định như clorua). Hàm lượng của cácbon hữu cơ hoà tan (DOC) cần phải nhỏ hơn 10mg/l và nồng độ clorua vô cơ cần nhỏ hơn 1g/l. Mẫu với nồng độ lớn hơn cần phải pha loãng trước khi phân tích (xem phụ lục A). Nếu nồng độ halogen hữu cơ trong mẫu thấp hơn 10 μg/l và giá trị DOC cũng thấp tương ứng thì có thể phải lấy thể tích mẫu lớn hơn. Trường hợp mẫu chứa huyền phù mà các hợp chất halogen tồn tại trong đó thì việc xác định bao hàm cả phần huyền phù.

1.2 Việc lọc bị cản trở do keo khi tách than hoạt hoá khỏi pha nước có thể khắc phục được, ví dụ, bằng cách thêm bột diatomit hoặc đông tụ keo.

1.3 Khi có mặt clo hoạt động, kết quả xác định AOX có thể bị cao. Phản ứng oxi hóa của clo với các chất hữu cơ trong mẫu và với than hoạt hoá có thể tránh được bằng cách thêm chất khử, ví dụ natri sunfit, vào mẫu ngay sau khi lấy.

1.4 Các hợp chất iôt vô cơ cản trở quá trình hấp thụ và phát hiện. Các hợp chất iôt hữu cơ có thể làm kết quả cao và không lặp lại.

1.5 Nồng độ của brôm vô cơ lớn có thể gây cản trở.

1.6 Các hợp chất halogenua vô cơ ít tan có thể làm cao kết quả. Các tế bào sống (ví dụ vi sinh vật, tảo) cũng có thể làm cao kết quả do lượng clorua của chúng. Trong trường hợp này mẫu cần được phân tích ít nhất 8 giờ sau khi axit hoá.

2. Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 5667-1: 1982 Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu.

TCVN 5992: 1995 (ISO 5667-2 : 1982) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 2: Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3: 1985) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

ISO 8245 : 1987 Chất lượng nước – Hướng dẫn cách xác định cacbon hữu cơ tổng số (TOC).

3 Định nghĩa

Tiêu chuẩn này dùng các định nghĩa sau

3.1 Halogen hữu cơ dễ bị hấp phụ (AOX): Lượng các halogen clo và brôm chứa trong các hợp chất hữu cơ, được xác định như clorua theo phương pháp trong tiêu chuẩn này.

3.2 Cacbon hữu cơ hoà tan (DOC): Lượng cacbon hữu cơ tồn tại trong mẫu nước sau khi lọc qua màng lọc có cỡ lỗ 0,45 μm.

4 Nguyên tắc

Axit hoá mẫu nước bằng axit nitric. Tách phần halogen hữu cơ dễ bay hơi khỏi mẫu nước (nếu thích hợp) và đốt nó trong giai đoạn riêng. Hấp phụ trên than hoạt hoá các chất hữu cơ trong mẫu nước. Đẩy các halogen vô cơ bằng dung dịch natri nitrat. Đốt cháy các hợp chất hữu cơ trong một dòng oxi. Hấp phụ các halogenua hidro và xác định nồng độ khối lượng của chúng, ví dụ bằng vi điện lượng.

5 Thuốc thử

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích. Kiểm tra nước, hoá chất, khí về độ tinh khiết của chúng. Phải đảm bảo rằng giá trị AOX là không đáng kể so với giá trị AOX nhỏ nhất khi xác định. Chứa nước trong bình thuỷ tinh có thêm than hoạt hoá (5.1).

5.1 Than hoạt hoá

Xem phụ lục B về xử lý với than hoạt hoá. Dung lượng hấp phụ của than hoạt hoá theo phụ lục B được tính bằng chỉ số iốt (xem phụ lục B). Trị số trắng của than hoạt hoá cần phải nhỏ hơn 15 μg/g than hoạt hoá.

Chú thích – Theo cách tiến hành ở điều 8.1.2.1, than hoạt hoá có kích thước hạt cỡ 50 μm là thích hợp. Theo cách tiến hành ở điều 8.1.2.2, than hoạt hoá có kích thước hạt 100 μm và nhỏ hơn được ưa dùng.

5.2 axit nitric, ρ = 1,4 g/ml, dung dịch 65 % (m/m).

5.3 axit clohidric, c(HCl) = 0,100 mol/l.

5.4 axit sunfuric, ρ = 1,84 g/ml.

5.5 Khí đốt, ví dụ oxi (O_2) hoặc hỗn hợp oxi và một khí trơ.

5.6 Nitrat, dung dịch gốc

Hoà tan 17g natri nitrat $NaNO_3$ vào nước trong bình định mức 1000ml, thêm 1,4ml axit nitric (5.2) và thêm nước đến vạch .

5.7 Nitrat, dung dịch rửa

Pha loãng 50ml dung dịch gốc nitrat (5.6) trong bình định mức 1000ml, thêm nước đến vạch.

5.8 Natri sunfit, dung dịch $c(Na_2SO_3)$ = 0,2mol/l.

5.9 p-Clorophenol, dung dịch gốc, tương ứng với 1mg clo hữu cơ trong 1 lít.

Hoà tan 72,5mg p-clorophenol (C_6H_5ClO) trong 100ml nước. Hút 5ml dung dịch này pha loãng thành 1000ml trong bình định mức. 1ml của dung dịch này chứa 1mg clo hữu cơ.

5.10 p- Clorophenol, dung dịch tiêu chuẩn

Dùng pipét hút 1 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml và 25 ml dung dịch gốc (5.9) cho vào bình định mức 100ml và thêm nước đến vạch.

Các dung dịch này pha ngay trước khi dùng.

6 Thiết bị dụng cụ

Các thiết bị dụng cụ thông thường trong phòng nghiệm và

6.1 Thiết bị để tách, đốt và phát hiện

6.1.1 Thiết bị đốt, ví dụ gồm một lò có khả năng đốt nóng ít nhất là 950°C, có ống thạch anh đường kính 2 cm đến 3 cm, dài 30 cm (xem hình C.1).

6.1.2 Thuyền thạch anh, cho vừa vào trong ống (xem 6.1.1).

6.1.3 Vi điện lượng kế, có khả năng xác định 1 μg clo với độ lệch chuẩn nhỏ hơn 10%, hoặc một thiết bị tương đương có khả năng phát hiện ion clorua.

6.1.4 Bình hấp thụ, nạp axit sunfuric để làm khô dòng khí. Phải đảm bảo không có sự chảy ngược.

6.1.5 Ống dẫn khí vào, làm bằng thuỷ tinh (PTFE), kim loại hay teflon, dùng trong phương pháp tách.

6.2 Thiết bị hấp phụ, theo 8.1.2.1

6.2.1 Thiết bị lọc, có phễu dung tích V = 0,15l, đường kính cái lọc 25 mm.

6.2.2 Cái lọc màng polycacbonat, có hàm lượng clorua thấp, đường kính 25 mm, cỡ lỗ 0,4 μm.

6.2.3 Bình nón.

6.2.4 Thiết bị lắc, ví dụ có bàn lắc phẳng.

6.3 Thiết bị hấp phụ theo 8.1.2.2

6.3.1 Bộ hấp phụ, ví dụ gồm một bơm piston với vòi teflon và ống hấp phụ đường kính trong 2 mm đến 3 mm, dài 40 mm đến 50 mm, nạp khoảng 50 mg than hoạt hoá giữa bông ceramic.

7 Lấy mẫu và xử lý mẫu

Chỉ dùng bình thuỷ tinh để lấy mẫu, vận chuyển và lưu giữ mẫu.

7.1 Thêm ngay 5 ml dung dịch sunfit (5.8) vào 100ml mẫu có chứa chất oxi hoá (xem điều 1).

7.2 Điều chỉnh pH đến 1,5 – 2,0 bằng axit nitric (5.2), rồi để yên 8 giờ nếu cần (xem điều 1).

7.3 Nạp đầy các bình thuỷ tinh, không có bọt khí.

7.4 Phân tích càng nhanh càng tốt. Nếu buộc phải lưu giữ thì giữ mẫu đã axit hoá ở 4°C, nhưng không giữ quá 3 ngày.

7.5 Để mẫu nước đạt nhiệt độ phòng trước khi phân tích.

8 Cách làm

8.1 Các giai đoạn tách

8.1.1 Tách và xác định các hợp chất halogen dễ bay hơi.

Giai đoạn này có thể bỏ qua nếu các hợp chất halogen dễ bay hơi chiếm ít hơn 50%.

Đặt, ví dụ 100ml mẫu vào bình rửa khí.

Nối máy, ví dụ xem hình C.1 phụ lục C.

Điều chỉnh dòng oxi 150ml/min., đảm bảo các bọt khí đều đặn.

Đưa hỗn hợp khí vào máy đốt (6.1.1) ở khoảng 950°C.

Thổi khí ít nhất 10 phút hoặc đến khi phản ứng kết thúc (tín hiệu không tăng vôn kế).

Xác định hàm lượng halogen bằng cách đo điện lượng như chỉ rõ ở điều 10.

8.1.2 Giai đoạn hấp phụ

Giai đoạn hấp phụ có thể tiến hành theo 8.1.2.1 hoặc 8.1.2.2.

8.1.2.1 Hấp phụ bằng cách lắc

Lấy mẫu, nếu cần thì xử lý theo 8.1.1, và đặt vào máy lắc (6.2.4).

Nếu bình rửa không đặt vừa vào máy lắc thì chuyển sang bình nón và tráng bình rửa bằng một lượng nhỏ nước (điều 5).

Nếu không làm điều 8.1.1 thì lấy 100ml mẫu đã chuẩn bị trước vào bình nón dung tích 250ml.

Thêm 5ml dung dịch gốc nitrat (5.6) vào đó và kiểm tra để pH phải nhỏ hơn 2.

Thêm 50mg than hoạt hoá (5.1) và lắc ít nhất 1 giờ.

Lọc qua màng polycacbonat (6.2.2). Nếu cần thì dùng lọc hút.

Rửa bánh lọc được bằng khoảng 25ml dung dịch rửa (5.7) chia làm nhiều lần. Sau khi lọc, đặt bánh lọc ẩm cùng với màng lọc polycacbonat vào thuyền đốt bằng thạch anh và tiếp tục làm như ở 8.2.

Chú thích

1 Sự hấp phụ hoàn toàn thể hiện ở giá trị DOC không đổi và có thể kiểm tra bằng phép đo DOC.

2 Thể tích mẫu khác nhau (ví dụ 50ml và 100ml) có thể dùng để kiểm tra sự hấp phụ hoàn toàn. Trong trường hợp này sự chênh lệch giữa các giá trị AOX phải nhỏ hơn 10%. Trường hợp dòng nước thải có hàm lượng phần phân tử lớn cao (ví dụ nước thải nhà máy bột giấy), thời gian hấp phụ có thể lớn hơn 1 giờ. Trường hợp này giai đoạn lắc cũng cần kéo dài, ví dụ qua đêm.

3 Bánh lọc không hút đến khô để tránh làm cao kết quả (nhiễm bẩn do không khí phòng thí nghiệm).

4 Nếu khó lọc, có thể làm đông tụ chất rắn. Thêm 0,5ml dung dịch nhôm sunfat (6,3g/l) vào huyền phù than hoạt hoá. Chỉnh pH đến 6,8- 7,2 bằng cách thêm natri cacbonat rắn. Thêm 0,2 ml đến 0,4 ml dung dịch polyacrylamit thuỷ phân 1 phần (0,2g/l), vừa thêm vừa khuấy. Tiếp tục khuấy một lát rồi để lắng. Gạn phần chất lỏng ở trên rồi tiếp tục xử lý như ở đoạn 5 điều 8.1.2.1.

8.1.2.2 Hấp phụ trên cột than hoạt hoá

Nếu mẫu được xử lý theo 8.1.1 thì thêm 5ml dung dịch gốc nitrat (5.6) vào mẫu.

Nếu giai đoạn 8.1.1 bị bỏ qua thì thêm 5ml dung dịch gốc nitrat vào một thể tích mẫu, ví dụ 100ml mẫu nước được xử lý theo điều 7 và kiểm tra sao cho pH phải nhỏ hơn 2.

Dội mẫu qua các cột nối tiếp (6.3.1) nạp than hoạt hoá với tốc độ chảy 3ml/phút.

Rửa mỗi cột bằng 10 ml đến 20 ml dung dịch rửa nitrat (5.7) với tốc độ chảy 3 ml/phút.

Chuyển than hoạt hoá ẩm và bông ceramic từ mỗi cột vào riêng một thuyền thạch anh và đốt chúng riêng biệt như mô tả ở điều 8.2.

Chú thích – Giá trị AOX thu được từ cột thứ hai cần nhỏ hơn 10% giá trị AOX của cột thứ nhất. Nếu khác đi thì mẫu phải pha loãng (xem phụ lục A).

8.2 Đốt

Phải tuân theo các chỉ dẫn của hãng sản xuất.

Nhiệt độ ở buồng đốt (6.1.1) phải ở ít nhất 950°C, còn các thông số khác được đặt theo hãng sản xuất máy.

8.2.1 Nối nguồn oxi với ống đốt, và nối ống đốt với bình hấp thụ (xem hình C.1)

Chú thích – Cần tránh sự chảy ngược axit sunfuric vào ống đốt do sự giảm nhiệt độ hoặc áp lực.

8.2.2 Điều chỉnh dòng oxi khoảng 150ml/phút.

8.2.3 Đưa từ từ thuyền thạch anh vào phần đốt nóng của ống đốt để đảm bảo hơi ẩm bay từ từ khỏi mẫu.

Chú thích – Kích thước lò, thời gian, nhiệt độ và tốc độ khí đốt có thể ảnh hưởng đến kết quả.

8.3 Chuẩn hoá và kiểm tra

Vi điện lượng kế phải được kiểm tra thường xuyên trong khoảng đo.

8.3.1 Kiểm tra vi điện lượng kế

Bơm 1 μl, 2 μl, 3 μl, 4 μl, 5 μl, 6 μl, 7 μl, 8μl, 9 μl, và 10 μl dung dịch axit clohidric (5.3) trực tiếp vào bình chuẩn độ.

Đo điện lượng cho từng trường hợp.

Tính toán và lập đường hồi qui cho các giá trị đo được bằng phương pháp hồi quy tuyến tính dựa theo phương trình (1):

$$Q = a \times Q_t + b \qquad (1)$$

trong đó:

Q là điện lượng đo được, tính bằng culông;

Q_t là điện lượng lý thuyết, tính bằng culông;

a là độ dốc đường thẳng hồi qui (hiệu suất dòng trong điện phân);

b là điểm cắt của đường hồi qui với trục tung, tính bằng culông.

Điện lượng lý thuyết nhận được từ phương trình (2)

$$Q_t = V \times C_{Cl} \times F \qquad (2)$$

trong đó:

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

c_{Cl} là nồng độ của dung dịch axit clohidric, tính bằng mol Cl^- trên lít;

F là hằng số Faraday: F = 96487 C/mol.

8.3.2 Kiểm tra toàn bộ cách làm

Phân tích năm dung dịch tiêu chuẩn (5.10) và một dung dịch trắng đã biết nồng độ AOX theo cách làm ở 8.1.2.1 hoặc 8.1.2.2.

Chú thích – Kết quả kiểm tra là chấp nhận được nếu hệ số tương quan lớn hơn 0,999. Nếu không, phải dùng đồ thị để đánh giá. Đồ thị sẽ chạy ra ngoài, biến động cao hoặc không thẳng, đó là nguyên nhân gây kết quả không thoả đáng. Để kiểm tra hàng ngày toàn bộ cách làm ta chỉ cần đo một điểm giữa

trên khoảng làm việc. Chênh lệch giữa giá trị đo được và giá trị lý thuyết không được quá 10 % (hệ số phát hiện từ 1 % đến 110 %).

8.4 Xác định trắng

8.4.1 Khái quát

Tổng giá trị trắng không được vượt quá 3 μg hoặc 30 μg/l tương ứng. Nếu không, cần kiểm tra giai đoạn hấp phụ, đốt và xác định điện lượng riêng.

Sự nhiễm bẩn đáng kể không khí phòng thí nghiệm bởi các hợp chất hữu cơ chứa halogen có thể tăng lên do hoá chất hoặc các nguồn khác, ví dụ mực để sửa chữa cho máy chữ. Để tránh kết quả bị cao thì bánh lọc không bao giờ hút kiệt. Nếu không khí phòng nghiệm bị nhiễm bẩn cao thì ngay thể tích chết của máy cũng có thể làm cao kết quả. Nếu dùng chất trợ đông tụ và trợ lọc thì dung dịch trắng cũng thêm tương tự.

8.4.2 Xác định trắng theo 8.1.2.1

Trộn 50mg than hoạt hoá (5.1) vào khoảng 50ml dung dịch rửa nitrat (5.7) và lắc một giờ.

Lọc than hoạt hoá như ở 8.1.2.1 và xác định hàm lượng clo liên kết hữu cơ.

8.4.3 Xác định trắng theo 8.1.2.2

Làm theo 8.1.2.2, dùng 100 ml nước (điều 5) thay thế cho mẫu.

9 Thể hiện kết quả

9.1 Phương pháp tính toán

Tính toán nồng độ khối lượng của halogen hữu cơ dễ bị hấp phụ (AOX) theo phương trình (3)

$$\rho_{Cl} = \left(\frac{N_1}{V_1} + \frac{N_2 - N_0}{V_2} \right) \times \frac{M \times a}{F} \qquad (3)$$

trong đó:

ρ_{Cl} là nồng độ khối lượng của AOX tính theo clorua, tính bằng microgam trên lít;

N_0 là dung dịch trắng theo 10.3, tính bằng culông;

N_1 là giá trị đo được của halogen hữu cơ dễ bay hơi, như là Q, tính bằng culông;

N_2 là giá trị đo được của halogen hữu cơ dễ bị hấp phụ, như là Q, tính bằng culông;

M là khối lượng mol của clorua;

M = 35,45 x 10^6 μg/mol

V_1 là thể tích của mẫu đem tách halogen hữu cơ dễ bay hơi, tính bằng lít;

V_2 là thể tích của mẫu đem hấp phụ, tính bằng lít.

a và F có ý nghĩa giống như ở biểu thức (1) và (2)

Nếu mẫu không tách phần halogen hữu cơ dễ bay hơi thì phần N_1/V_1 sẽ bỏ qua.

Chú thích – Kết quả từ cột hấp phụ thứ hai sẽ không dùng để tính toán mà chỉ để kiểm tra sự hoàn toàn của giai đoạn hấp phụ.

Các kết quả được biểu thị bằng miligam trên lít hoặc microgam clorua trên lít với hai số có nghĩa.

Ví dụ

Hàm lượng halogen hữu cơ dễ bị hấp phụ, (AOX) tính theo clorua:

74 μg/l

6,2 mg/l.

9.2 Độ chính xác

Thử liên phòng thí nghiệm được thực hiện vào tháng giêng năm 1985 và kết quả thu được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1 – Số liệu về độ chính xác

Loại nước	*l*	*n*	*n*a	$\bar{x}$	σ_r	VC_r	σ_R	VC_R
Nước uống	24	96	4	19,0	2,22	11,7	3,86	20,3
Nước mặt	26	103	5	69,0	3,02	5,7	8,82	12,8
Nước thải	26	104	4	777,0	23,97	3,1	103,46	13,3

l là số phòng thí nghiệm;

n là số các trị đo có giá trị;

n_a là số các giá trị loại bỏ;

$\bar{x}$ là giá trị trung bình, μg/l (sau khi đã loại bỏ);

σ_r là độ lệch chuẩn lặp lại, μg/l;

VC_R là hệ số biến thiên lặp lại, phần trăm;

σ_R là độ lệch chuẩn tái lập, μg/l;

VC_R là hệ số biến thiên tái lập, phần trăm.

10 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả thử phải gồm những thông tin sau :

a) trích dẫn tiêu chuẩn này;

b) nhận dạng mẫu nước;

c) có tách các halogen hữu cơ dễ bay hơi không;

d) phương pháp hấp phụ đã dùng;

e) biểu diễn kết quả như ở điều 9.1;

f) trình bày chi tiết những khác biệt với tiêu chuẩn này và những yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(qui định)

Xác định AOX sau khi pha loãng mẫu

Mẫu nước có giá trị DOC lớn hơn 10mg/l và/hoặc hàm lượng clorua vô cơ lớn hơn 1g/l phải được pha loãng trước khi phân tích. Tuy nhiên, sự pha loãng phải đảm bảo giá trị AOX vẫn cao hơn 10 μg/l.

Để pha loãng, hút một phần mẫu đã axít hoá (xem điều 7), thêm vào đó một lượng nước rồi tiến hành hấp phụ như điều 8.1.2.1 hoặc 8.1.2.2. Cần chú ý đến sự pha loãng khi tính toán.

Phụ lục B

(qui định)

Dung lượng hấp phụ và làm việc với than hoạt hóa

B.1 Dung lượng hấp phụ của than hoạt hoá

Than hoạt hoá có dung lượng hấp phụ thích hợp và hàm lượng clorua vô cơ thấp thích hợp cho việc xác định AOX có bán ngoài thị trường.

Nhiều phương pháp [1)] có thể dùng để xác định dung lượng hấp phụ. Chỉ số iốt theo phương pháp trong tiêu chuẩn AWWA cần phải cao hơn 1050.

B.2 Làm việc với than hoạt hoá

Than hoạt hoá dễ hấp phụ các chất (các hợp chất halogen hữu cơ từ không khí) và chúng mất hoạt tính sau 5 ngày mở gói. Để giảm mẫu trắng của than, ta lấy ra từ 1,5g đến 2,0g và giữ chúng trong ăm-pun thuỷ tinh hàn kín. Lượng chứa trong 1 ăm-pun cần dùng trong ngày mở và lượng còn thừa lại sẽ được loại bỏ vào cuối ngày.

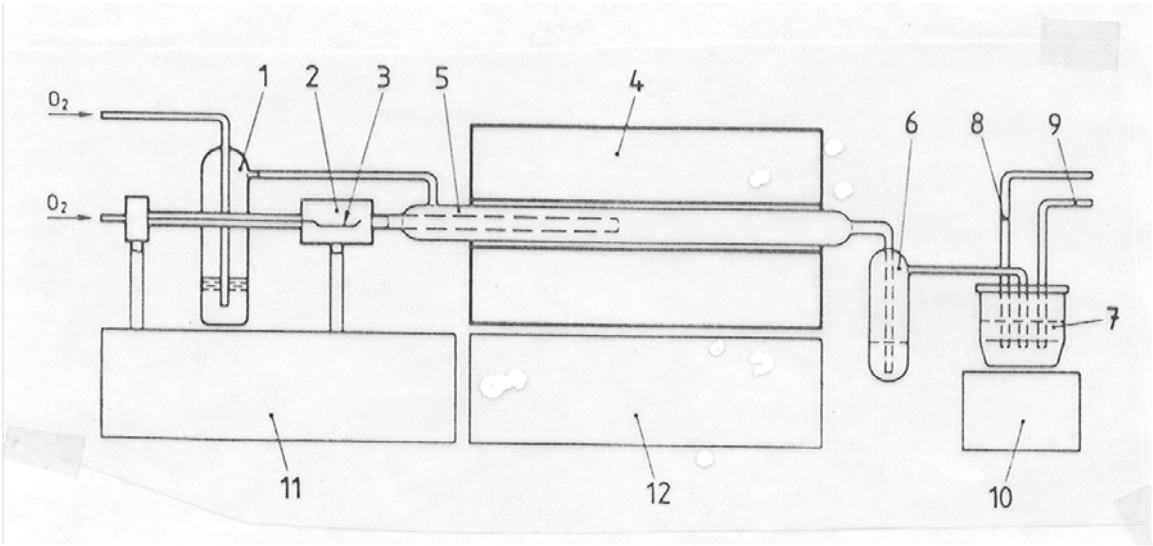
Than còn lại trong lưu giữ phải để trong lọ hàn kín. nếu mẫu trắng của than quá cao thì phải dùng lô than khác.

[1)] Một trong các phương pháp này được viết trong tiêu chuẩn của Mỹ AWWA B604/74 (JAWWA 1974) trong 672 : 1981.

Phụ lục C

(tham khảo)

Thí dụ minh hoạ cho máy xác định AOX



1 Thiết bị tách halogen hữu cơ dễ bay hơi;

2 Dẫn mẫu vào để phân tích AOX;

3 Mẫu xác định AOX;

4 Lò;

5 Ống đốt;

6 Bình hấp thụ nạp axít sunfuric;

7 Bình chuẩn độ;

8 Điện cực làm việc;

9 Điện cực đo;

10 Máy khuấy;

11 Bộ vi xử lý cho chuẩn độ;

12 Thiết bị điều khiển dòng khí và nhiệt độ.

Hình C.1