

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6634 : 2000

ISO 8245 : 1999

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – HƯỚNG DẪN XÁC ĐỊNH
CACBON HỮU CƠ TỔNG SỐ (TOC) VÀ CACBON
HỮU CƠ HOÀ TAN (DOC)**

*Water quality – Guidelines for the determination of
total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)*

HÀ NỘI -2000

Lời nói đầu

TCVN 6634 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO 8245 : 1999.

TCVN 6634 : 2000 do Ban Kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 147
Chất lượng nước biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất
lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

Chất lượng nước – Hướng dẫn xác định cacbon hữu cơ tổng số (TOC) và cacbon hữu cơ hoà tan (DOC)

Water quality – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC)

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này hướng dẫn xác định cacbon tổng số (TC), cacbon vô cơ tổng số (TIC) và cacbon hữu cơ tổng số (TOC) trong nước uống, nước ngầm, nước mặt, nước biển và nước thải. Nó cũng định nghĩa các thuật ngữ, qui định những cản trở thuốc thử và các xử lý trước mẫu nước.

Phương pháp mô tả trong tiêu chuẩn này áp dụng cho các mẫu nước có hàm lượng cacbon hữu cơ từ 0,3mg/l đến 1000 mg/l. Nồng độ thấp hơn chỉ áp dụng cho các trường hợp riêng, thí dụ như nước uống, và được đo bằng máy có độ nhạy cao. Những nồng độ cao hơn có thể xác định được sau khi pha loãng thích hợp.

Tiêu chuẩn này không bàn đến tính chất phụ thuộc công cụ. Những chất hữu cơ như benzen, toluen, cyclohexan và cloroform cũng có thể được xác định bằng phương pháp này.

Xyanua, xyanat và các hạt cacbon (mô hóng) khi chúng tồn tại trong mẫu cũng được xác định với cacbon hữu cơ.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3 : 1994) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn bảo quản mẫu.

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này những thuật ngữ và định nghĩa sau đây được dùng.

TCVN 6634 : 2000

3.1 Cacbon tổng số

TC

Tổng cacbon vô cơ và hữu cơ trong nước, kể cả cacbon nguyên tố.

3.2 Cacbon vô cơ tổng số

TIC

Tổng cacbon tồn tại trong nước dưới dạng cacbon nguyên tố, cacbon dioxyt tổng số, cacbon monoxyt, cyanua, cyanat và thiocyanat.

Chú thích – Máy TOC thường đo TIC như là CO₂ có nguồn gốc từ hydrocacbonat và cacbonat.

3.3 Cacbon hữu cơ tổng số

TOC

Tổng cacbon liên kết hữu cơ tồn tại trong nước, kể cả dạng tan và không tan, gồm cả cyanat, cacbon nguyên tố và thiocyanat.

3.4 Cacbon hữu cơ hoà tan

DOC

Tổng cacbon liên kết hữu cơ tồn tại trong nước, đi qua màng lọc cỡ lỗ 0,45 µm, gồm cả cyanat và thiocyanat.

3.5 Cacbon hữu cơ bay hơi

VOC

Cacbon hữu cơ thổi được.

PCO

Cacbon hữu cơ tồn tại trong nước, chúng có thể thổi được dưới các điều kiện của phương pháp này.

3.6 Cacbon hữu cơ không bay hơi

NVOC

Cacbon hữu cơ không thổi được.

NPDC

Cacbon hữu cơ tồn tại trong nước, chúng không thể thổi được dưới những điều kiện của phương pháp này.

4 Nguyên tắc

Cacbon hữu cơ trong nước được oxy hoá đến cacbon dioxyt bằng đốt cháy, bằng cách thêm chất oxy hoá thích hợp, bằng tia cực tím hoặc tia năng lượng cao khác.

Sử dụng tia cực tím với một mình oxy là chất oxy hoá được hạn chế cho nước ít ô nhiễm, chứa nồng độ TOC thấp.

Chú thích – Trường hợp có humic, giá trị TOC thấp có thể xác định được khi dùng tia cực tím.

Cacbon dioxyt tạo ra bằng oxy hoá có thể xác định trực tiếp hoặc sau khi khử, thí dụ đến metan (CH_4).

Việc xác định CO_2 có thể dùng nhiều cách, thí dụ như quang phổ hồng ngoại, chuẩn độ (trong môi trường không nước), dẫn nhiệt, dẫn điện, điện lượng, dùng sensor nhạy CO_2 và ngọn lửa ion hoá (dùng sau khi CO_2 bị khử đến metan...). Ngoài cacbon hữu cơ, mẫu nước còn chứa cacbon dioxyt hoặc các ion của axit cacbonic. Để xác định TOC, cơ bản là cacbon vô cơ này phải được loại đi bằng cách dùng khí nitơ không CO_2 hoặc cacbon hữu cơ sục vào dung dịch axit của mẫu. Có thể xác định cacbon tổng số (TC) và cacbon vô cơ tổng số (TIC) rồi tính hàm lượng cacbon hữu cơ (TOC) bằng cách lấy TC trừ TIC. Phương pháp này rất tốt khi cacbon vô cơ tổng số nhỏ hơn TOC. Các hợp chất hữu cơ thổi được như benzen, toluen, cyclohexan và clorofom có thể được loại đi một phần. Khi có các chất này, TOC được xác định riêng hoặc dùng phương pháp hiệu số ($\text{TC} - \text{TIC} = \text{TOC}$). Khi dùng phương pháp hiệu số giá trị TOC cần cao hơn TIC hoặc ít nhất là bằng.

5 Thuốc thử

Chỉ sử dụng thuốc thử tinh khiết phân tích.

Trong tiêu chuẩn này chỉ các hoá chất và khí được dùng với đa số các phương pháp TOC mới được sử dụng. Thuốc thử được dùng theo chỉ dẫn của hãng sản xuất và nếu cần thì phải xử lý trước.

5.1 Nước pha loãng

Nước dùng để pha loãng hoặc pha các dung dịch chuẩn cần có TOC đủ thấp để có thể bỏ qua so với TOC thấp nhất khi xác định (xem bảng 1).

Chọn phương pháp để xử lý trước mẫu nước dùng pha loãng phụ thuộc vào khoảng nồng độ của mẫu như chỉ ở bảng 1.

Chú thích – Để đo nồng độ TOC < 0,5 mg/l nên chuẩn bị nước để pha mẫu trắng và dung dịch ngay trước phân tích (xem bảng 1).

Bảng 1 – Đặc tính nước pha loãng

TOC của mẫu mg/l	TOC cực đại chấp nhận được của nước pha loãng mg/l	Nước pha loãng: phương pháp xử lý
< 10	0,1 *) 0,3	Xử lý tử ngoại Làm đặc
10 đến 100	0,5	Cất hai lần với $KM_nO_4/K_2C_{r_2}O_7$
> 100	1	Chưng cất
*) Chỉ với nước siêu sạch.		

5.2 Dung dịch gốc kali hydrophthalat, ρ (C hc) = 1000 mg/l

Hoà tan 2,125 g kali hydrophthalat ($C_8H_5KO_4$) (đã sấy ở $105^\circ C$ đến $120^\circ C$ trong vòng 1 h) trong bình định mức 1000 ml bằng nước (5.1) và định mức đến vạch.

Dung dịch này bền khoảng 2 tháng nếu đậy kín và để trong tủ lạnh.

5.3 Dung dịch tiêu chuẩn kali hydrophthalat, ρ (C hữu cơ) = 100 mg/l

Dùng pipet hút 100 ml dung dịch gốc kali hydrophthalat (5.2) cho vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch. Dung dịch này bền khoảng 1 tuần lễ nếu đậy kín và để trong tủ lạnh.

5.4 Dung dịch tiêu chuẩn để xác định cacbon vô cơ, ρ (C vô cơ) = 1000 mg/l

Hoà tan 4,415 g NO_2CO_3 [đã sấy 1 h ở $(285 \pm 5)^\circ C$] trong bình định mức trong khoảng 500 ml nước (5.1).

Thêm 3,500 g $NaHCO_3$ (đã làm khô 2 h trên silicagel), và định mức bằng nước (5.1).

Dung dịch này bền khoảng 2 tuần lễ ở nhiệt độ phòng.

5.5 Dung dịch tiêu chuẩn

Để kiểm tra đặc tính kĩ thuật vận hành của hệ thống.

Chú thích 1 – Trong một phép thử liên phòng thí nghiệm, đồng phtalocyanin đã được dùng cho mục đích này. Dung dịch thử đồng phtalocyanin, ρ (C hữu cơ = 100 mg/l) có thể được pha như sau:

Hoà tan 1,256 g đồng phthalocyanin tetrasunfonic (muối tetranatri) ($C_{32}H_{12}CuN_8O_{12}S_4Na_4$) trong bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch mức.

Dung dịch bền khoảng 2 tuần lễ.

Cảnh báo : Thuốc thử này độc.

Chú thích 2 – Các chất chuẩn độ bền khác có thể thay 5.2, 5.4 và 5.5.

5.6 Axit kh«ng bay hơi, 0,5 mol/l CO_2 , $nh- H_3PO_4$ 0,5 mol/l học nộ c ã thĩ 0c h-n.

5.7 KhÝ, $nh-$ kh«ng khÝ, nit-, oxy, kh«ng chãa CO_2 vµ c, c t'p chãt h÷u c-.

Dùng khÝ kh,c phê hþ vĩ m,y theo h-ng ãn cĩa h-ng s¶n xuãt.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Máy xác định cacbon hữu cơ.

6.2 Máy trộn, thí dụ máy khuấy từ có khả năng trộn đều chất, máy siêu âm hoặc máy khuấy tốc độ cao.

7 Lấy mẫu và mẫu

7.1 Lấy mẫu

Xem thêm TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3).

Cần lấy mẫu đại diện (đặc biệt khi có chất không tan) và không để mẫu nhiễm bẩn bởi các hợp chất hữu cơ.

Lấy mẫu vào bình thuỷ tinh hay polyetylen, lấy đầy bình, và nếu nghi có vi khuẩn hoạt động thì axit hoá đến pH 2 [thí dụ bằng H_3PO_4 (5.6)]. Trong một số trường hợp có thể mất CO_2 khi axit hoá mẫu. Nếu có chất hữu cơ dễ bay hơi, cần tiến hành đo ngay trong vòng 8 h sau khi lấy mẫu mà không cần axit hoá. Mẫu có thể lưu giữ trong tủ lạnh ở nhiệt độ 2°C đến 5°C được 7 ngày. Nếu giữ mẫu ở - 15°C đến 20°C thì có thể được nhiều tuần.

7.2 Chuẩn bị mẫu nước

Nếu mẫu không đồng thể và không thể lấy mẫu đại diện ngay khi lắc rất kỹ thì dùng máy thích hợp (6.2) để trộn mẫu.

Tính đồng thể của mẫu có thể kiểm tra bằng cách phân tích phần trên và phần dưới bình mẫu riêng rẽ.

TCVN 6634 : 2000

Nếu chỉ xác định chất hữu cơ hoà tan (TOC) thì lọc mẫu qua màng lọc có cỡ lỗ 0,45 μm đã rửa bằng nước nóng để đuổi toàn bộ chất hữu cơ bám dính. Tuy vậy cần thận trọng trong xác định hàm lượng cacbon hữu cơ trong nước lọc.

8 Cách tiến hành

8.1 Chuẩn hoá

Các phương pháp so sánh (thí dụ hồng ngoại) cần chuẩn hoá. Trường hợp các phương pháp tuyệt đối như phương pháp trung hoà hoặc điện lượng, chuẩn hoá dùng để kiểm tra phương pháp phân tích.

Chuẩn hoá máy theo hướng dẫn của hãng sản xuất.

Xây dựng đường chuẩn dựa trên phân tích dung dịch tiêu chuẩn kali hydrophthalat. Thí dụ ở khoảng nồng độ 10 mg/l đến 100 mg/l thì chuẩn bị ít nhất 5 dung dịch chuẩn từ dung dịch gốc kali hydrophthalat (5.2) như sau:

- để chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn, dùng pipet hút vào các bình định mức 100 ml : 0 ml (trắng) 1 ml, 2 ml, 3 ml, 5 ml và 10 ml dung dịch gốc kali hydrophthalat (5.2) rồi thêm nước (5.1) đến vạch;
- phân tích các dung dịch và mẫu trắng (bình không thêm kali hydrophthalat) theo sự chỉ dẫn của hãng sản xuất;
- xây dựng đường chuẩn nồng độ TOC tính bằng miligam cacbon trên lit - đơn vị tín hiệu trên máy (I).

Giá trị nghịch đảo của độ dốc đường chuẩn là hệ số chuẩn hoá f , tính bằng mg C/l.

Để xác định giá trị TIC cần phải xây dựng đường chuẩn từ các dung dịch chuẩn pha từ các dung dịch 5.4.

Để xác định giá trị TOC từ hiệu số TC – TIC cần phải xây dựng đường chuẩn bằng các dung dịch chuẩn pha từ các dung dịch 5.3 và 5.4.

8.2 Phương pháp kiểm tra

Phân tích các dung dịch thử (5.2, 5.3, 5.4 hoặc 5.5) với mỗi loạt mẫu để kiểm tra tính đúng đắn của các kết quả thu được bằng phương pháp.

Nếu độ lệch tìm thấy cao hơn tiêu chuẩn chất lượng trong phòng thí nghiệm thì phải nghiên cứu nguyên nhân gây sai số :

- máy hoạt động sai (thí dụ trong sự oxy hoá hoặc sự phát hiện, sai trong nhiệt độ hoặc khí, dò rỉ);
- thay đổi nồng độ dung dịch thử;
- hệ thống đo bị nhiễm bẩn.

Thường xuyên kiểm tra toàn bộ hệ thống đo phù hợp với hướng dẫn của hãng sản xuất.

Các kiểm tra này tiến hành thêm cùng với kiểm tra máy được hướng dẫn bởi hãng sản xuất.

8.3 Xác định

Xác định TOC của mẫu theo sự hướng dẫn của hãng sản xuất. Khi xác định TOC trực tiếp cần trước hết đuổi cacbon vô cơ bằng axit hóa dung dịch đến pH dưới 2. Cần thận để tránh các chất hữu cơ dễ bay hơi bốc mất.

Nồng độ TOC phải nằm trong đường chuẩn. Điều đó có thể đạt được bằng cách pha loãng mẫu.

Trước khi xác định mỗi lô mẫu (thí dụ cứ 10 mẫu) tiến hành kiểm tra theo đề nghị của hãng sản xuất hoặc theo qui định của phòng thí nghiệm.

Sau khi axit hoá, cho 1 dòng khí trơ không chứa CO₂ và tạp chất hữu cơ qua hệ thống (thí dụ 5 min) để đuổi CO₂.

9 Biểu thị kết quả

9.1 Tính toán

Phụ thuộc vào loại máy được dùng mà tín hiệu thu được là khác nhau, từ đó nồng độ TOC hoặc DOC trong mẫu được tính toán. Khi đo gián đoạn, các giá trị này có thể là, thí dụ chiều cao pic, diện tích pic hoặc thể tích thuốc thử tiêu tốn. Thông thường, diện tích pic hay được dùng. Chiều cao pic chỉ được dùng khi chúng tỷ lệ với nồng độ. Khi đo TOC hoặc DOC gần liên tục, nồng độ CO₂ sinh ra do đốt các chất hữu cơ được ghi lại trên bộ ghi. Khoảng cách giữa đường ghi được và đường zero tỷ lệ với nồng độ TOC.

Nồng độ được xác định dựa vào đường chuẩn (8.1).

Nồng độ TOC hoặc DOC, miligam cacbon trên lit, tính theo công thức:

$$\frac{I \times f \times V}{V_p}$$

trong đó

I là tín hiệu trên máy;

f là hệ số chuẩn hoá tính bằng miligam cacbon trên lit, xác định theo 8.1;

V là thể tích của mẫu nước pha loãng tính bằng mililit;

V_p là thể tích mẫu chưa pha loãng.

Kết quả được biểu diễn với hai hoặc ba số có nghĩa dùng theo sai số ngẫu nhiên (độ chính xác) của phép đo.

TCVN 6634 : 2000

Thí dụ :

$$\rho(\text{TOC}) = 0,76 \text{ mg/l hoặc}$$

$$\rho(\text{TOC}) = 530 \text{ mg/l hoặc}$$

$$\rho(\text{TOC}) = 6,32 \cdot 10^3 \text{ mg/l}$$

9.2 Độ chính xác

Thông tin về độ tái lập và độ tái lập khi thử liên phòng thí nghiệm cho trong phụ lục A.

10 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần có các thông tin sau:

- a) trích dẫn tiêu chuẩn này;
- b) chi tiết nhận dạng mẫu thử;
- c) chi tiết về lưu giữ mẫu trước khi phân tích bao gồm cả thời gian từ khi lấy mẫu đến khi phân tích;
- d) xử lý mẫu trước (thời gian để lắng, lọc);
- e) nồng độ TOC và DOC trong mẫu, miligam cacbon trên lit;
- f) chi tiết về mọi sai khác so với cách làm được qui định trong tiêu chuẩn này và mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(tham khảo)

Kết quả thử liên phòng thí nghiệm xác định TOC

Bảng A.1

Mẫu	Giá trị thực TOC mg/l	TOC trung bình tổng mg/l	Tìm thấy %	Độ tái lập		Độ lặp lại		Số phòng thí nghiệm	Số kết quả phân tích sau khi loại bỏ	Kết quả bị loại bỏ
				Độ lệch chuẩn mg/l	Hệ số độ lệch %	Độ lệch chuẩn mg/l	Hệ số độ lệch %			
1	2,3	2,99	129,9	0,687	23	0,19	6,3	55	259	13
2	18,5	19,2	103,9	1,23	6,4	0,38	2	56	260	9
3	120	139	115,9	12,4	8,9	2,8	2	54	236	16
4		307		13,9	4,5	3,8	1,2	54	244	20

Mẫu 1 : Đồng phtalocyanin tetrasunfonic, muối tetranatri.

Mẫu 2 : Hỗn hợp kali hydrophthalat và đồng phtalocyanin tetrasunfonic, muối tetranatri.

Mẫu 3 : Hỗn hợp kali hydrocacbonat, kali hydrophthalat và đồng phtalocyanin tetrasunfonic, muối tetranatri

Mẫu 4 : Nước thải công nghiệp, mẫu thật, được lọc.

Chú thích 1 Lý do để độ tìm thấy là 130% ở mẫu 1 (mẫu với nồng độ TOC thấp) là do sai số hệ thống (không xem xét hoặc xem xét phần nào nồng độ TOC của mẫu trắng).

Chú thích 2 Độ tìm thấy tăng ở mẫu 3 có thể do nồng độ TIC cao. Trường hợp tương tự cho bởi hãng sản xuất máy là do thể tích axit và thời gian đui là không đủ.

Phụ lục B

(tham khảo)

Xác định TOC ở các mẫu chứa chất rắn

B.1 Những điều kiện phụ thêm

Đặc tính của máy đo TOC cần phải tích hợp để đo các hạt rắn có kích thước 100 μm (qui ước).

Chú thích 1 Trong thử liên phòng thí nghiệm (xem bảng B.1) các mẫu chứa hạt rắn có kích thước tới 100 μm đã được đo.

Chú thích 2 Kết quả xác định TOC trong các mẫu chứa hạt rắn thường không lặp lại, ngay khi trộn đều. Mẫu có thể được lọc và xác định riêng TOC trong nước lọc và cặn.

Hệ thống dùng oxy hoá bằng tia cực tím là không thích hợp để xác định microxelulo [xem B.4, bảng B.1, mẫu 1b)].

B.2 Thử huyền phù

Thử huyền phù để kiểm tra sự đồng thể và độ tìm thấy của các chất rắn ít tan.

Để chuẩn bị huyền phù ta dùng 225 mg xelulo ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_r (kích thước hạt từ 20 μm đến 100 μm , nồng độ cacbon trong huyền phù là 100 mg/l) cho vào bình định mức 1000 ml, tắm ướt bằng nước. Thêm nước đến vạch mức và khuấy bằng máy từ cho huyền phù đồng thể. Không nên dùng siêu âm vì nó làm giảm kích thước hạt. Hỗn hợp bền trong khoảng 2 tuần lễ khi để trong tủ lạnh, nhưng cần khuấy mỗi khi dùng. Có thể dùng loại huyền phù thích hợp khác, thí dụ nước thải của nhà máy giấy.

B.3 Thử sự đồng thể và độ tìm thấy của các chất ít tan (kiểm tra hạt rắn)

Với mỗi hạt mẫu chứa chất rắn, sự đồng thể và độ tìm thấy của các chất tạo huyền phù (khả năng phân tích hạt rắn của máy) cần được kiểm tra bằng thử huyền phù (B.2). Lấy mẫu trong khi khuấy. Nếu dùng lấy mẫu tự động thì cần khuấy liên tục khi phân tích. Giá trị trung bình khi phân tích ba lần sẽ giữa 90 mg/l và 110 mg/l, hệ số độ lệch lặp lại sẽ nhỏ hơn 10%.

Chú thích 1 Trong phép thử này kích thước hạt là quan trọng.

Chú thích 2 Đồng thể hoá tối ưu ví dụ như dùng máy khuấy dao động.

B.4 Hiệu quả

Xem bảng B.1.

Bảng B.1 – Kết quả thử liên phòng thí nghiệm xác định TOC

Mẫu	Giá trị thực TOC mg/l	TOC trung bình tổng mg/l	Tìm thấy %	Độ tái lập		Độ lặp lại		Số phòng thí nghiệm	Số kết quả sau khi loại bỏ	Kết quả loại bỏ
				Độ lệch chuẩn mg/l	Hệ số độ lệch %	Độ lệch chuẩn mg/l	Hệ số độ lệch %			
1 a	20	16,65	83,2	7,5	45,1	2	12,0	32	149	0
1 b	20	0,53	2,7	0,4	75,0	0,15	27,3	15	56	10

Mẫu 1 a : Vi tinh thể xelulo (được xác định bằng đốt cháy).

Mẫu 1 b : Vi tinh thể xelulo (oxy hoá bằng tử ngoại).

Tài liệu tham khảo

- [1] DÜRR, W, và MERZ, W. Đánh giá TOC - Thử liên phòng thí nghiệm ISO và thảo luận kết quả, Vom Wasser, 55, 1980, tr 287 - 294.
 - [2] Các phương pháp để xác định nước và các chất liên quan. Xác định cacbon hữu cơ tổng số, yêu cầu oxy tổng số. Her Majesty's Stationery Office, London, 1995.
 - [3] ISO /TR 13530 Chất lượng nước – Hướng dẫn kiểm tra chất lượng phân tích nước.
-