

TCVN 13675:2023

ISO 20236:2018

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH TỔNG CACBON HỮU
CƠ (TOC), CACBON HỮU CƠ HÒA TAN (DOC), TỔNG
NITƠ LIÊN KẾT (TN_b) VÀ NITƠ LIÊN KẾT HÒA TAN (DN_b)
SAU KHI ĐỐT OXY HÓA XÚC TÁC Ở NHIỆT ĐỘ CAO**

*Water quality – Determination of total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon
(DOC), total bound nitrogen (TN_b) and dissolved bound nitrogen (DN_b) after high
temperature catalytic oxidative combustion*

HÀ NỘI – 2023

Lời nói đầu

TCVN 13675:2023 hoàn toàn tương đương với ISO 20236:2018.

TCVN 13675:2023 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.

Lời giới thiệu

Tổng cacbon hữu cơ (TOC), cacbon hữu cơ hòa tan (DOC), tổng nitơ liên kết (TN_b) và nitơ liên kết hòa tan (DN_b) là thông số phân tích quy ước, kết quả tương ứng là thông số được sử dụng cho mục đích kiểm soát chất lượng nước. Các thông số này thể hiện tổng của cacbon liên kết hữu cơ cũng như tổng của nitơ hữu cơ và nitơ vô cơ (nhưng không phải khí nitơ), có thể hòa tan được trong nước hoặc liên kết với chất hòa tan hoặc chất lơ lửng trong các điều kiện quy định và nếu mẫu không được lọc, thì bao gồm liên kết với chất lơ lửng. Việc này không cung cấp thông tin về bản chất của các chất.

Chi tiết về phép thử liên phòng về dữ liệu hiệu năng của TOC hoặc DOC và TN_b hoặc DN_b được nêu trong Phụ lục B.

Chất lượng nước – Xác định tổng cacbon hữu cơ (TOC), cacbon hữu cơ hòa tan (DOC), tổng nitơ liên kết (TN_b) và nitơ liên kết hòa tan (DN_b) sau khi đốt oxy hóa xúc tác ở nhiệt độ cao

Water quality – Determination of total organic carbon (TOC), dissolved organic carbon (DOC), total bound nitrogen (TN_b) and dissolved bound nitrogen (DN_b) after high temperature catalytic oxidative combustion

CẢNH BÁO – Người sử dụng tiêu chuẩn này cần phải thành thạo với các thực hành trong phòng thí nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập tới mọi vấn đề an toàn đối với người sử dụng tiêu chuẩn, nếu có. Người sử dụng có trách nhiệm xây dựng biện pháp bảo đảm an toàn và sức khỏe.

QUAN TRỌNG – Điều đặc biệt quan trọng là các thử nghiệm được tiến hành theo tiêu chuẩn này phải được thực hiện bởi nhân viên có trình độ phù hợp

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định tổng hữu cơ (TOC) và cacbon hữu cơ hòa tan (DOC), tổng nitơ liên kết (TN_b) và nitơ liên kết hòa tan (DN_b) ở dạng amoniac tự do, amoni, nitrit, nitrat và các hợp chất hữu cơ có khả năng chuyển thành dạng nitơ oxit trong các điều kiện quy định. Quy trình này được thực hiện bằng thiết bị.

CHÚ THÍCH: Phương pháp này có thể áp dụng để xác định hàm lượng tổng cacbon (TC) và tổng cacbon vô cơ (TIC), xem Phụ lục A.

Phương pháp này có thể áp dụng cho các mẫu nước (ví dụ: nước uống, nước thô, nước ngầm, nước mặt, nước biển, nước thải, nước rỉ rác).

Phương pháp này cho phép xác định hàm lượng TOC và DOC ≥ 1 mg/L, TN_b và DN_b ≥ 1 mg/L. Dải làm việc trên bị hạn chế bởi các điều kiện phụ thuộc vào thiết bị (ví dụ: thể tích bơm). Các nồng độ cao hơn có thể được xác định sau khi pha loãng mẫu thích hợp.

TCVN 13675:2023

Đối với các mẫu có chứa các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (ví dụ: nước thải công nghiệp), thì sử dụng phương pháp hiệu số, xem Phụ lục A.

Xyanua, xyanat và các phần tử cacbon nguyên tố (bồ hóng), khi có trong mẫu, có thể được xác định cùng với cacbon hữu cơ.

Phương pháp này không thích hợp để xác định cacbon hữu cơ dễ bay hơi hoặc để phân hủy trong các điều kiện được mô tả của phương pháp này.

Phương pháp này không xác định được khí nitơ hòa tan (N_2).

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 các hàm chuẩn tuyến tính*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

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

3.1

Tổng cacbon (total carbon)

TC

Tổng cacbon liên kết hữu cơ và vô cơ có trong nước, bao gồm cacbon nguyên tố.

3.2

Tổng cacbon vô cơ (total inorganic carbon)

TIC

Tổng cacbon vô cơ có trong mẫu nước được đo trong các điều kiện của phương pháp này.

CHÚ THÍCH 1: TIC được đo theo CO_2 có nguồn gốc từ các muối cacbonat, hydro cacbonat và cacbon dioxit hòa tan.

3.3

Tổng cacbon hữu cơ (total organic carbon)

TOC

Tổng cacbon liên kết hữu cơ có trong nước, liên kết với chất hòa tan hoặc chất lơ lửng, bao gồm xyanat, thioxyanat và cacbon nguyên tố được đo trong các điều kiện của phương pháp này.

CHÚ THÍCH 1: Không thể đảm bảo xác định được cacbon hữu cơ dễ bay hơi bằng phương pháp này.

CHÚ THÍCH 2: Nhìn chung, TOC bao gồm các hợp chất hữu cơ trong nước không thể loại bỏ được trong các điều kiện của phương pháp này, còn được gọi là cacbon hữu cơ không thể loại bỏ (NPOC).

3.4

Cacbon hữu cơ hòa tan (dissolved organic carbon)

DOC

Tổng cacbon liên kết hữu cơ có trong nước có nguồn gốc từ các hợp chất đi qua màng lọc cỡ 0,45 µm, bao gồm xyanat và thiocyanat được đo trong các điều kiện của phương pháp này.

3.5

Tổng nitơ liên kết (total bound nitrogen)

TN_b

Tổng nitơ liên kết hữu cơ và liên kết vô cơ có trong nước hoặc chất lơ lửng được đo trong các điều kiện của phương pháp này.

3.6

Nitơ liên kết hòa tan (dissolved bound nitrogen)

DN_b

Tổng nitơ liên kết hữu cơ và vô cơ có trong nước có nguồn gốc từ các hợp chất đi qua màng lọc cỡ 0,45 µm được đo trong các điều kiện của phương pháp này.

4 Nguyên tắc

Đốt có xúc tác nhiệt các mẫu chứa cacbon hữu cơ, nitơ vô cơ và hữu cơ trong không khí chứa oxy ở nhiệt độ ≥ 680 °C đối với xác định TOC hoặc DOC và ≥ 720 °C đối với xác định TN_b hoặc DN_b.

Việc xác định TOC hoặc DOC được thực hiện theo phương pháp đo trực tiếp.

Trước khi đốt, loại cacbon vô cơ bằng cách axit hóa và loại bằng khí mang (6.7).

CHÚ THÍCH: Ví dụ, có thể sử dụng bạch kim và xeri (IV) làm vật liệu xúc tác cho quá trình đốt. Chất xúc tác dùng để đẩy nhanh quá trình oxy hóa cacbon chứa trong các thành phần trong nước dư oxy tạo ra khí cacbon dioxit cần thiết cho quá trình phát hiện. Tùy thuộc vào nhiệt độ cháy và nhiệt độ trong vùng cháy, mà có thể sử dụng các chất xúc tác khác nhau, ví dụ: kim loại hoặc oxit kim loại ở nhiệt độ > 680 °C hoặc Alumin thiêu kết ở nhiệt độ khoảng 1200 °C, theo xác nhận của các nhà cung cấp khác nhau.

Việc oxy hóa cacbon hữu cơ (TOC, DOC) bằng oxy hoặc không khí tổng hợp tạo thành cacbon dioxit. Phát hiện bằng phương pháp đo phổ hồng ngoại (IR). Đốt nitơ vô cơ và hữu cơ bằng oxy hoặc không khí tổng hợp và chuyển thành oxit nitric.

Phản ứng với ozon tạo các oxit nitơ ở trạng thái bị kích thích điện tử được phát hiện bằng huỳnh quang hóa học (CLD) (xem Phụ lục C về các kỹ thuật phát hiện thay thế).

TCVN 13675:2023

Tiêu chuẩn này có thể được áp dụng để xác định TOC hoặc DOC và TN_b hoặc DN_b riêng rẽ hoặc để xác định đồng thời TOC hoặc DOC và TN_b hoặc DN_b , ví dụ kết nối detector IR với CLD nối tiếp.

Việc kiểm soát chất lượng là cần thiết để kiểm tra tính hiệu lực của hàm hiệu chuẩn (xem 10.3). Các phép xác định lặp lại có thể là cần thiết. Phương pháp thêm chuẩn có thể được yêu cầu nếu dự kiến có cản trở chất nền (xem 5.3 và 10.4.2.1).

5 Cản trở

5.1 Yêu cầu chung

Các cản trở việc xác định TOC hoặc DOC và TN_b hoặc DN_b có thể phát sinh từ các hiệu ứng như: Việc bơm lặp lại là cần thiết (xem 10.4.1).

Chất tẩy rửa, các loại dầu và mỡ có thể ảnh hưởng đến sức căng bề mặt của mẫu, gây ra sai số trong dữ liệu. Việc pha loãng mẫu có thể làm giảm nguy cơ như vậy.

Các mẫu có giá trị pH quá cao, các mẫu có chất đệm cao và các mẫu có hàm lượng muối cao có thể gây cản trở. Cần tư vấn từ nhà sản xuất để giải quyết những cản trở này.

Các chất lơ lửng có thể làm giảm chất lượng của kết quả phân tích. Nếu mẫu đồng nhất có chứa chất lơ lửng tạo ra kết quả thu được từ các phép đo lặp lại sai lệch hơn 10 % thì không thể thu được kết quả TOC hoặc TN_b chính xác trên mẫu.

5.2 TOC hoặc DOC

Cacbon vô cơ (ví dụ như CO_2 hoặc các ion của axit cacbonic) có trong mẫu làm cản trở việc xác định TOC hoặc DOC. Cacbon vô cơ được loại bỏ bằng cách axit hóa và lọc bằng khí không chứa CO_2 và các hợp chất hữu cơ trước khi xác định TOC hoặc DOC (xem 10.4.2.2 và 10.4.2.3).

CHÚ THÍCH 1: Ngoài ra, có thể áp dụng phương pháp hiệu số xác định TC và TIC riêng rẽ (xem Phụ lục A). TOC có thể được tính bằng cách lấy TC trừ đi TIC. Việc tính toán này chỉ cho kết quả chính xác nếu cacbon monoxit, xyanua, xyanat và thioxyanat có mặt với nồng độ không đáng kể.

CHÚ THÍCH 2: Các chất cacbon hữu cơ có thể loại bỏ được, như benzen, toluen, cyclohexan và clorofom, một phần có thể thoát ra khi giải hấp (xem 10.4.2.2 và 10.4.2.3). Khi có mặt các chất này, nồng độ TOC có thể được xác định riêng rẽ, ví dụ áp dụng phương pháp hiệu số (xem Phụ lục A).

5.3 TN_b hoặc DN_b

Lượng cacbon hữu cơ hòa tan hoặc tổng cacbon (DOC hoặc TOC) cao làm cho khả năng thu hồi TN_b hoặc DN_b kém. Các vấn đề nghi ngờ có thể được nhận biết bằng cách xác định nitơ trước và sau khi pha loãng thích hợp, hoặc bằng cách sử dụng các kỹ thuật thêm chuẩn.

Không phải tất cả các hợp chất nitơ hữu cơ đều được chuyển hết thành nitơ oxit bằng quy trình đốt cháy được mô tả, và cuối cùng chuyển thành nitơ đioxit bằng phản ứng với ozon. Khả năng thu hồi kém có thể xảy ra với các hợp chất chứa nguyên tử nitơ liên kết đôi hoặc liên kết ba. Việc sử dụng

hàm hiệu chuẩn được tính toán theo 10.2 và sử dụng dung dịch chuẩn hỗn hợp nitơ II (6.9.3.4) có thể dẫn đến độ chệch TN_b âm đối với phép xác định N-amoni (ví dụ: dung dịch amoni sulfat) và độ chệch dương đối với phép xác định N-nitrat (ví dụ: dung dịch kali nitrat).

6 Thuốc thử

Sử dụng thuốc thử cấp phân tích, nếu có.

Sấy tất cả thuốc thử rắn ít nhất 1 h ở $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Bảo quản chất rắn đã khô trong bình hút ẩm trước khi cân.

CHÚ THÍCH: Không cần thiết phải sấy xenlulo trước khi sử dụng.

Chuẩn bị các nồng độ và thể tích dung dịch thay thế như được mô tả sau đây, nếu cần. Ngoài ra, sử dụng các dung dịch gốc có sẵn trên thị trường với nồng độ cần thiết.

Khi đồng thời xác định TN_b và TOC, có thể sử dụng hỗn hợp thích hợp của các dung dịch gốc 1000 mg/L TOC và TN_b (6.8.2 và 6.9.3.3) để chuẩn bị dung dịch chuẩn và dung dịch hiệu chuẩn.

6.1 Nước

Hàm lượng cacbon và nitơ liên kết trong nước được sử dụng để chuẩn bị mẫu và các dung dịch phải đủ thấp đến mức có thể bỏ qua khi so với nồng độ TOC và TN_b thấp nhất cần xác định.

6.2 Axit sunfuric, $\rho = 1,84 \text{ g/mL}$.

6.3 Axit clohydric, $\omega(\text{HCl}) = 32 \%$

6.4 Axit nicotinic, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 > 99,5 \%$.

6.5 Dung dịch gốc TOC và TN_b để kiểm tra hệ thống

Cho 8,793 g axit nicotinic (6.4) vào bình định mức 1000 mL. Hòa tan và pha loãng bằng nước (6.1) đến vạch.

Dung dịch này chứa cacbon 5147 mg/L và nitơ 1000 mg/L.

Dung dịch này bền trong sáu tháng nếu được bảo quản ở $(3 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

6.6 Dung dịch mẫu trắng

Đổ nước (6.1) vào bình định mức 100 mL.

6.7 Các chất khí hoặc không khí tổng hợp, không lẫn tạp chất làm ảnh hưởng đến chất cần xác định (ví dụ: cacbon dioxit, cacbon hữu cơ, các hợp chất nitơ).

Sử dụng các loại khí phù hợp với quy định của nhà sản xuất, ví dụ: oxy 99,7 % theo thể tích.

6.8 Thuốc thử để xác định TOC hoặc DOC

6.8.1 Kali hydrophthalat, $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$.

TCVN 13675:2023

6.8.2 Dung dịch gốc kali hydrophthalat, $\rho(C) = 1000 \text{ mg/L}$.

Cho 2,125 g kali hydrophthalat (6.8.1) vào bình định mức 1000 mL. Hòa tan và pha loãng bằng nước (6.1) đến vạch.

Dung dịch này bền trong sáu tháng nếu được bảo quản ở $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$.

6.8.3 Dung dịch chuẩn kali hydrophthalat, $\rho(C) = 100 \text{ mg/L}$

Dùng pipet lấy 100 mL dung dịch chuẩn gốc kali hydrophthalat (6.8.2) cho vào bình định mức 1000 mL và pha loãng bằng nước (6.1) đến vạch.

Dung dịch bền trong một tháng nếu được bảo quản ở $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$.

6.8.4 Dung dịch hiệu chuẩn TOC và DOC

Tùy thuộc vào nồng độ TOC hoặc DOC dự kiến trong mẫu, sử dụng dung dịch chuẩn kali hydrophthalat (6.8.3) để chuẩn bị khoảng năm đến mười dung dịch hiệu chuẩn được phân bố càng đều trong dải làm việc dự kiến càng tốt.

Ví dụ, tiến hành như sau đối với dải từ 1,0 mg/L C đến 10 mg/L C.

Dùng pipet lấy các thể tích sau đây cho vào đáy bình định mức 100 mL: 1,0 mL, 2,0 mL, 3,0 mL, 4,0 mL, 5,0 mL, 6,0 mL, 7,0 mL, 8,0 mL, 9,0 mL hoặc 10,0 mL dung dịch chuẩn kali hydrophthalat (6.8.3) và pha loãng bằng nước (6.1) đến vạch.

Nồng độ cacbon trong các dung dịch hiệu chuẩn này tương ứng: 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L, 5 mg/L, 6 mg/L, 7 mg/L, 8 mg/L, 9 mg/L hoặc 10 mg/L.

Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn này trong ngày sử dụng.

6.8.5 Dung dịch tách TIC - axit clohydric, ví dụ $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol/L}$.

6.8.6 Xenlulo, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ vi tinh thể, có kích thước hạt trong khoảng từ 0,02 mm đến 0,1 mm.

6.8.6.1 Huyền phù thử xenlulo để kiểm soát quá trình xử lý hạt, $\rho(C) = 100 \text{ mg/L}$

Cho 225 mg xenlulo (6.8.6) vào bình định mức 1000 mL, làm ẩm bằng nước (6.1) và pha loãng bằng nước (6.1) đến vạch.

Hỗn hợp này có thể bền trong một tháng nếu được bảo quản ở $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$.

Đồng nhất huyền phù bằng máy khuấy từ cho đến khi huyền phù đồng nhất trước khi sử dụng. Không nên xử lý bằng siêu âm vì sẽ làm giảm kích thước hạt.

6.9 Thuốc thử để xác định TN_b và DN_b

6.9.1 Amoni sunfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

6.9.2 Kali nitrat, KNO_3 .

6.9.3 Dung dịch chuẩn gốc nitơ

6.9.3.1 Dung dịch gốc amoni sunfat, $\rho(N) = 1000$ mg/L.

Cho 4,717 g amoni sunfat (6.9.1) vào bình định mức 1000 mL. Hòa tan trong 500 mL nước (6.1) và pha loãng bằng nước (6.1) đến vạch.

Dung dịch này có thể bền trong sáu tháng nếu được bảo quản ở $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$.

6.9.3.2 Dung dịch gốc kali nitrat, $\rho(N) = 1000$ mg/L.

Cho 7,219 g kali nitrat (6.9.2) vào bình định mức 1000 mL. Hòa tan và pha loãng bằng nước (6.1) đến vạch.

Dung dịch này có thể bền trong sáu tháng nếu được bảo quản ở $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$.

6.9.3.3 Dung dịch chuẩn hỗn hợp nitơ I, $\rho(N) = 1000$ mg/L

Trộn các thể tích bằng nhau của các dung dịch 6.9.3.1 và 6.9.3.2 để tạo ra dung dịch chuẩn hỗn hợp nitơ.

Dung dịch này có thể bền trong một tháng nếu được bảo quản ở $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$.

6.9.3.4 Dung dịch chuẩn nitơ II, $\rho(N) = 100$ mg/L

Dùng pipet lấy 100 mL dung dịch chuẩn hỗn hợp nitơ I (6.9.3.3) cho vào bình định mức 1000 mL và pha loãng bằng nước (6.1) đến vạch.

Dung dịch này có thể bền trong một tháng nếu được bảo quản ở $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$.

6.9.4 Các dung dịch hiệu chuẩn TN_b và DN_b

Tùy thuộc vào nồng độ nitơ dự kiến trong mẫu, sử dụng dung dịch chuẩn nitơ II (6.9.3.4) để chuẩn bị từ năm đến mười dung dịch hiệu chuẩn càng phân bố đều trong dải làm việc dự kiến càng tốt.

Ví dụ, tiến hành như sau đối với dải từ 1,0 mg/L đến 10 mg/L N.

Dùng pipet lấy các thể tích sau đây cho vào dây bình định mức 100 mL: 1,0 mL, 2,0 mL, 3,0 mL, 4,0 mL, 5,0 mL, 6,0 mL, 7,0 mL, 8,0 mL, 9,0 mL hoặc 10,0 mL dung dịch chuẩn hỗn hợp nitơ II (6.9.3.4) và pha loãng bằng nước (6.1) đến vạch.

Nồng độ nitơ trong các dung dịch hiệu chuẩn này tương ứng là: 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L, 5 mg/L, 6 mg/L, 7 mg/L, 8 mg/L, 9 mg/L hoặc 10 mg/L.

Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn trong ngày sử dụng.

7 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ của phòng thí nghiệm thông thường và cụ thể như sau.

7.1 Bộ đồng nhất mẫu và thiết bị giảm kích thước hạt, để đồng nhất chất phân tán, ví dụ máy siêu âm thích hợp hoặc thiết bị đồng nhất roto-stato (xem Điều 9), nếu cần.

CHÚ THÍCH: Thiết bị siêu âm thích hợp để đồng nhất mẫu, nhưng không thích hợp để đồng nhất huyền phù thử xenlulo (6.8.6.1) để kiểm soát quá trình xử lý hạt.

TCVN 13675:2023

7.2 Hệ thống đốt nhiệt độ cao, xem Hình 1, phù hợp với các yêu cầu chất lượng nêu trong Điều 8.

Khi đo các mẫu nước có chứa vật liệu dạng hạt, thiết bị phải có khả năng bơm vật liệu dạng hạt.

CHÚ THÍCH: Người sử dụng áp dụng hệ thống xác định đồng thời TOC và TN_b có thể kiểm tra sự hình thành hạt bằng cách sử dụng huyền phù thử xenlulo của TOC (6.8.6.1). Không có khuyến nghị nào cho huyền phù thử TN_b thích hợp.

Thông thường hệ thống này sẽ bao gồm các thành phần sau.

7.2.1 Dụng cụ bơm mẫu, vận hành tự động hoặc thủ công.

Khi sử dụng bộ lấy mẫu tự động phải có thiết bị để giữ mẫu ở trạng thái đồng nhất (ví dụ: máy khuấy từ) trước khi bơm.

7.2.2 Bình phản ứng

Lò có thể gia nhiệt ít nhất đến 680 °C đối với phép xác định TOC hoặc DOC và đến 720 °C đối với phép xác định TN_b hoặc DN_b.

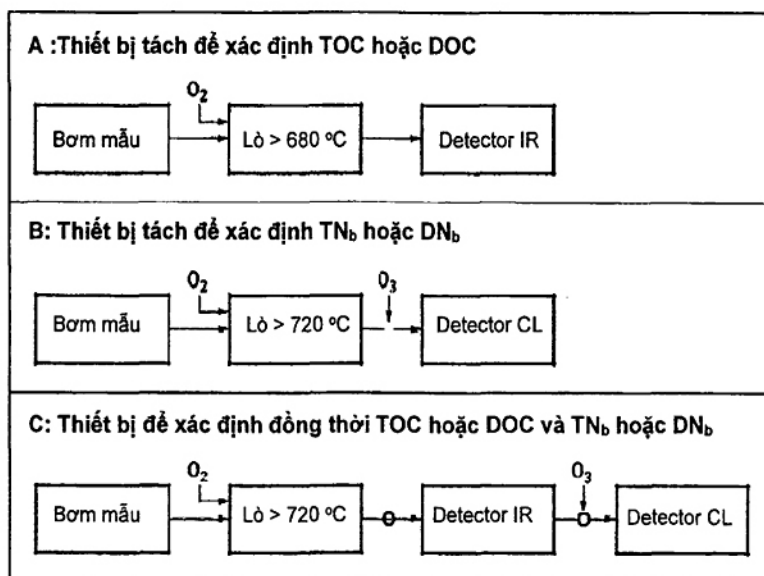
7.2.3 Detector

7.2.3.1 Detector hồng ngoại (IR) cho TOC hoặc DOC.

7.2.3.2 Detector huỳnh quang hóa học (CLD) cho TN_b hoặc DN_b.

CHÚ THÍCH: Xem Phụ lục C về các detector thay thế.

7.2.4 Máy ghi, ví dụ: Máy vi tính (PC) có phần mềm để thu thập và đánh giá dữ liệu.



Hình 1 – Ví dụ về cấu hình hệ thống đốt nhiệt độ cao với detector để xác định A: TOC hoặc DOC, B: DN_b hoặc TN_b và C: TOC hoặc DOC và DN_b và TN_b

8 Yêu cầu chất lượng đối với hệ thống phân tích

8.1 Kiểm tra hệ thống

Tiến hành kiểm tra hệ thống sử dụng ít nhất hai độ pha loãng của dung dịch kiểm tra hệ thống (6.5) trong khoảng từ 20 % đến 80 % trên dải làm việc thích hợp để xác định bất kỳ sai lệch nào của các giá trị phản ứng thu được trong giai đoạn đốt. Cho phép sai lệch đến $\pm 5 \%$ và hoặc $\pm 1 \text{ mg/L}$, tùy theo giá trị lý thuyết nào lớn hơn.

Phải thực hiện tối thiểu hai lần bơm lặp lại (xem 10.4.1). Hệ số biến thiên độ lặp lại được tính được không vượt quá $\pm 5 \%$ hoặc $\pm 1 \text{ mg/L}$, chọn giá trị lớn hơn. Ở nồng độ nhỏ hơn 10 mg/L , thì các giá trị riêng lẻ có thể không chênh lệch quá 1 mg/L .

CHÚ THÍCH 1: Hệ số lặp lại là độ lệch chuẩn tương đối của các lần bơm lặp lại thu được với cùng một phương pháp trên cùng một mẫu.

CHÚ THÍCH 2: Thiết bị được sử dụng thường tự động tính toán độ lặp lại.

8.2 Độ thu hồi và độ biến thiên của các phép xác định lặp lại để kiểm soát quá trình xử lý hạt đối với TOC và TN_b

Phải thực hiện tối thiểu ba phép đo (xem 10.4.1) lặp lại độc lập của huyền phù thử xenlulo (6.8.6.1). Giá trị trung bình của ba lần đo không được vượt quá $\pm 10 \%$ giá trị lý thuyết. Hệ số biến thiên độ lặp lại phải $\leq 10 \%$.

Nếu thiết bị không đạt yêu cầu trong thử nghiệm kiểm soát xử lý hạt thì thiết bị đó không thích hợp để xác định TOC hoặc TN_b .

Người sử dụng thiết bị để xác định đồng thời TOC hoặc DOC và DN_b hoặc TN_b chỉ cần kiểm tra quá trình xử lý hạt đối với cacbon.

9 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Khi lấy mẫu, đảm bảo rằng các mẫu được lấy là đại diện (đặc biệt là khi có các chất chưa hòa tan), và cẩn thận để không để các chất hữu cơ nhiễm vào mẫu.

Dùng bình polyethene hoặc thủy tinh sạch để lấy mẫu.

Để xác định cacbon hòa tan hoặc nitơ hòa tan, lọc mẫu qua màng lọc cỡ lỗ $0,45 \mu\text{m}$ tại nơi lấy mẫu trước khi áp dụng bất kỳ bước chuẩn bị nào khác. Phải thường xuyên kiểm tra để chắc chắn không có nhiễm bẩn từ bộ lọc.

Vận chuyển mẫu ở $(5 \pm 3) ^\circ\text{C}$. Bảo quản mẫu trong tối ở $(3 \pm 2) ^\circ\text{C}$ và phân tích trong vòng 48 h.

TCVN 13675:2023

Cách khác, ổn định mẫu bằng cách thêm axit sulfuric (6.2) hoặc axit clohydric (6.3) để đạt được giá trị $\text{pH} \leq 2$, bảo quản trong tối ở $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$ và phân tích trong vòng 8 ngày. Không axit hóa mẫu khi áp dụng phương pháp hiệu số (xem Phụ lục A).

CHÚ THÍCH 1: Việc sử dụng axit sunfuric làm chất ổn định có thể gây ra kết tủa sunfat trên chất xúc tác. Thông tin có thể được lấy từ nhà cung cấp chất xúc tác.

Trong một số trường hợp, sự thất thoát các chất dễ bay hơi có thể xảy ra khi axit hóa mẫu bằng cách loại bỏ khí cacbonic. Nếu nghi ngờ có các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, thì thực hiện phép đo TN_b hoặc DN_b không axit hóa và phép đo TOC hoặc DOC theo Phụ lục A trong vòng 8 h sau khi lấy mẫu.

Nếu không, bảo quản mẫu đã axit hóa trong bình polyeten ở $(-18 \pm 3)^\circ\text{C}$ và phân tích trong vòng một tháng. Cần tính đến khả năng hình thành kết tủa không đồng nhất (ví dụ: protein) khi đưa mẫu về nhiệt độ môi trường.

Đồng nhất mẫu và nếu cần, giảm kích thước hạt bằng thiết bị hiệu quả (7.1) để xác định TOC và TN_b .

Xử lý dung dịch mẫu trắng (6.6) và các dung dịch hiệu chuẩn (6.8.4 và 6.9.4) giống như cách xử lý với dung dịch mẫu.

10 Cách tiến hành

10.1 Yêu cầu chung

Hệ thống máy phân tích phải đáp ứng các yêu cầu nêu trong Điều 8 đối với các mẫu đã lọc và đối với các mẫu đã đồng nhất có chứa vật liệu dạng hạt.

Cài đặt hệ thống máy phân tích (7.2) theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị. Khi hệ thống phân tích ổn định, có thể bắt đầu phân tích.

Thực hiện hiệu chuẩn như mô tả trong 10.2. Sử dụng hàm hiệu chuẩn để xác định nồng độ TOC hoặc DOC và/hoặc TN_b hoặc DN_b trong mẫu.

Xử lý dung dịch mẫu trắng (6.6) và các dung dịch hiệu chuẩn (6.8.4 và 6.9.4) giống như cách xử lý với dung dịch mẫu.

10.2 Hiệu chuẩn

Khi hệ thống phân tích được khởi động lần đầu tiên và trong các khoảng thời gian tiếp theo, thiết lập hàm hiệu chuẩn [xem TCVN 6661-1 (ISO 8466-1)] cho phép đo như sau.

Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn như trong 6.8.4, 6.9.4 và Điều 9.

Phân tích các dung dịch hiệu chuẩn theo Điều 10.

Xác nhận tính hiệu lực của dữ liệu thu được theo 8.1 và tính hàm hồi quy như quy định tại TCVN 6661-1 (ISO 8466-1).

10.3 Kiểm tra tính hiệu lực của hàm hiệu chuẩn

Thực hiện việc kiểm tra này theo 8.1

CHÚ THÍCH 1: Dữ liệu thu được từ kiểm tra hệ thống (xem 8.1) có thể được sử dụng cho việc kiểm tra này.

Hiệu chuẩn lại, nếu cần.

10.4 Đo

10.4.1 Yêu cầu chung

Đưa mẫu về nhiệt độ môi trường trước khi phân tích.

Sau khi thiết lập hàm hiệu chuẩn, bơm mẫu đã xử lý (xem Điều 9) vào hệ thống máy phân tích và đo các mẫu theo 10.1.

Xác định nồng độ TOC hoặc DOC và/hoặc TN_b hoặc DN_b của các mẫu theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị.

Đo mẫu thử và dung dịch mẫu trắng (6.6). Thực hiện ít nhất hai lần bơm lặp lại. Tính giá trị trung bình. Ít nhất hai giá trị phải phù hợp với 8.1.

Có thể cần lặp lại phép xác định mẫu.

10.4.2 Xác định

10.4.2.1 Yêu cầu chung

Khi xác định đồng thời TOC và TN_b , thì tiến hành theo 10.4.2.2 và 10.4.2.4.

Các thông số kỹ thuật của thiết bị cho phép đo TOC và TN_b phải phù hợp để đo các mẫu có chứa các hạt.

Nếu nồng độ tính được của chất phân tích trong mẫu vượt quá dải hiệu chuẩn, thì pha loãng mẫu và phân tích lại.

Nếu nồng độ tính được của chất phân tích trong mẫu thấp hơn nồng độ dưới của dung dịch chuẩn hiệu chuẩn của dải hiệu chuẩn, thì thiết lập hàm hiệu chuẩn riêng cho dải làm việc dưới, nếu cần.

Nếu dự kiến có cản trở từ nền mẫu thì pha loãng mẫu, nếu có thể, hoặc sử dụng phương pháp thêm chuẩn để khẳng định kết quả.

Phân tích dung dịch kiểm soát sau mỗi dãy 10 mẫu. Độ thu hồi của nồng độ được kiểm tra phải nằm trong khoảng $\pm 5\%$ hoặc $\pm 1\text{ mg/L}$, chọn giá trị lớn hơn.

Đo dung dịch mẫu trắng (6.6) theo cách tương tự.

10.4.2.2 Xác định TOC (phương pháp trực tiếp)

Axit hóa mẫu đã đồng nhất đến $\text{pH} \leq 2$ bằng axit clohydric (6.8.5) hoặc axit sunfuric (6.2). Khuấy và làm sạch mẫu để loại bỏ cacbon vô cơ ra khỏi mẫu.

CHÚ THÍCH: Không cần phải khuấy các mẫu nước uống.

TCVN 13675:2023

Bơm mẫu TOC vào máy phân tích.

Tính toán kết quả TOC theo Điều 11.

10.4.2.3 Xác định DOC (phương pháp trực tiếp)

Axit hóa pH của mẫu đến ≤ 2 bằng axit clohydric (6.8.5) hoặc axit sunfuric (6.2). Làm sạch mẫu để loại bỏ cacbon vô cơ ra khỏi mẫu.

Bơm mẫu DOC vào máy phân tích.

Tính toán kết quả DOC theo Điều 11.

10.4.2.4 Xác định TN_b

Bơm mẫu đã đồng nhất vào máy phân tích để xác định TN_b.

Tính kết quả TN_b theo Điều 11.

10.4.2.5 Xác định DN_b

Bơm mẫu đã lọc qua màng cỡ lỗ 0,45 μm vào máy phân tích để xác định DN_b.

Tính kết quả DN_b theo Điều 11.

10.4.2.6 Thử nghiệm kiểm soát quá trình xử lý hạt

Đối với các phép phân tích mẫu có chứa chất rắn, việc đồng nhất và độ thu hồi các thành phần mẫu lơ lửng (khả năng xử lý hạt của thiết bị) phải được kiểm tra xác nhận bằng cách sử dụng huyền phù thử xenlulo (6.8.6.1) vào ngày vận hành hệ thống.

Tùy thuộc vào nồng độ TOC dự kiến có trong mẫu, sử dụng huyền phù thử xenlulo (6.8.6.1) để chuẩn bị huyền phù kiểm soát. Ví dụ, tiến hành như sau đối với dung dịch 10 mg/L C.

- Khuấy huyền phù bằng máy khuấy từ cho đến khi huyền phù đồng nhất.
- Không nên sử dụng phương pháp xử lý bằng siêu âm vì sẽ làm giảm kích thước hạt.
- Dùng pipet lấy 10 mL huyền phù thử xenlulo đồng nhất (6.8.6.1) cho vào bình định mức 100 mL và pha loãng bằng nước (6.1) đến vạch.
- Nồng độ C trong dung dịch này là 10 mg/L.
- Chuẩn bị huyền phù trong ngày sử dụng. Nên dùng pipet lấy phần dịch trong quá trình đồng nhất huyền phù bằng máy khuấy từ.
- Bơm ít nhất hai mẫu huyền phù kiểm soát vào máy phân tích. Nên lấy phần dịch trong khi khuấy mẫu. Nếu sử dụng thiết bị lấy mẫu tự động, thì mẫu phải được khuấy trong quá trình lấy mẫu. Giá trị trung bình từ ba lần đo phải nằm trong khoảng từ 9,0 mg/L đến 11 mg/L. Hệ số biến thiên độ lặp lại phải $\leq 10\%$.

CHÚ THÍCH 1: Đối với thử nghiệm này, kích thước hạt rất quan trọng.

CHÚ THÍCH 2: Có thể thu được đồng nhất tối ưu mà không có sự phân tách hạt, ví dụ bằng máy khuấy.

11 Đánh giá

Tính nồng độ khối lượng, ρ , bằng miligam trên lít trong mẫu sử dụng giá trị trung bình của các lần lặp lại (xem 10.4.1) thu được như quy định tại TCVN 6661-1 (ISO 8466-1).

Cần tính đến tất cả các bước pha loãng.

12 Biểu thị kết quả

Kết quả phải được báo cáo với tối đa đến hai chữ số có nghĩa.

VÍ DỤ

TOC (C) 12 mg/L

TN_b (N) 3,2 mg/L

13 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm ít nhất các thông tin sau:

- a) phương pháp thử được sử dụng, viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) nhận dạng mẫu nước;
- c) tất cả các thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu;
- d) biểu thị kết quả theo Điều 12;
- e) xử lý mẫu sơ bộ, nếu có;
- f) tất cả các sai lệch so với phương pháp này;
- g) báo cáo về tất cả các trường hợp có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(quy định)

Xác định TOC và TIC áp dụng phương pháp hiệu số

A.1 Yêu cầu chung

Các yêu cầu từ Điều 1 đến Điều 13 có hiệu lực đối với việc xác định TC và TIC.

Ngược lại với việc xác định trực tiếp TOC hoặc DOC (xem 10.4.2.2 và 10.4.2.3), phương pháp hiệu số luôn yêu cầu hai phép đo (xem A.2.3 và A.3).

Chuyển một phần mẫu vào bộ phản ứng TIC của thiết bị phân tích. Các cacbonat và hydro cacbonat phản ứng trong môi trường axit thành CO_2 và sẽ được chuyển đến detector IR nhờ khí mang và được phát hiện là TIC. Thứ tự của các phép đo TIC và TC không ảnh hưởng đến kết quả. Trong bước tiếp theo, tất cả cacbon (TC) được xác định bằng cách bơm một phần mẫu khác vào bộ phản ứng. Trong trường hợp này, cả hợp chất cacbon hữu cơ và cacbon vô cơ đều được chuyển thành cacbon đioxit.

Từ cả hai kết quả đơn lẻ, tính được TOC ($\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$).

Phương pháp hiệu số đặc biệt thích hợp cho các mẫu có nồng độ TOC không thấp hơn đáng kể so với nồng độ TIC, vì phương pháp này nhất thiết có thể dẫn đến độ không chính xác lớn, vì $\text{TIC} > \text{TOC}$.

Phương pháp hiệu số đặc biệt thích hợp cho các mẫu nghi ngờ có các chất hữu cơ có thể loại bỏ như benzen, toluen, xyclohexan và cloroform, bằng cách thoát ra một phần khi tách.

Để xác định giá trị TIC, cần thiết lập đường chuẩn bằng cách phân tích các dung dịch hiệu chuẩn được tạo ra từ dung dịch chuẩn TIC (xem A.2.1.4).

A.2 Xác định TIC (phương pháp hiệu số)

A.2.1 Thuốc thử

A.2.1.1 Natri cacbonat, Na_2CO_3 .

A.2.1.2 Natri hydro cacbonat, NaHCO_3 .

A.2.1.3 Dung dịch chuẩn gốc TIC, $\rho(\text{C}) = 1000 \text{ mg/L}$.

Cho 4,415 g natri cacbonat (A.2.1.1) được sấy trong 1 h ở $(285 \pm 5)^\circ\text{C}$, vào bình định mức 1000 mL và thêm 3,500 g natri hydro cacbonat (A.2.1.2) đã được sấy trên silica gel trong 2 h. Hòa tan trong nước (6.1) và pha loãng bằng nước đến vạch.

Bảo quản dung dịch này trong bình polyeten hoặc bình thủy tinh. Dung dịch này bền trong vài tháng nếu được bảo quản ở $(3 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

A.2.1.4 Dung dịch chuẩn TIC, $\rho(\text{C}) = 100 \text{ mg/L}$.

Dùng pipet lấy 100 mL dung dịch chuẩn gốc TIC (A.2.1.3) cho vào bình định mức 1000 mL và pha loãng bằng nước (6.1) đến vạch.

Bảo quản dung dịch trong polyethene hoặc bình thủy tinh. Dung dịch này bền trong vài tháng nếu được bảo quản ở $(3 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

A.2.1.5 Dung dịch hiệu chuẩn TIC

Tùy thuộc vào nồng độ TIC dự kiến trong mẫu, sử dụng dung dịch chuẩn TIC (A.2.1.4) để chuẩn bị từ năm đến mười dung dịch hiệu chuẩn được phân bố càng đều trong dải làm việc dự kiến càng tốt.

Ví dụ, tiến hành như sau đối với dải nồng độ C từ 1,0 mg/L đến 10 mg/L.

Dùng pipet lấy các thể tích sau đây cho vào dãy bình định mức 100 mL: 1,0 mL, 2,0 mL, 3,0 mL, 4,0 mL, 5,0 mL, 6,0 mL, 7,0 mL, 8,0 mL, 9,0 mL hoặc 10,0 mL dung dịch chuẩn TIC (A.2.1.4) và pha loãng bằng nước (6.1) đến vạch.

Nồng độ cacbon trong các dung dịch hiệu chuẩn này tương ứng: 1 mg/L, 2 mg/L, 3 mg/L, 4 mg/L, 5 mg/L, 6 mg/L, 7 mg/L, 8 mg/L, 9 mg/L hoặc 10 mg/L.

Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn này trong ngày sử dụng.

A.2.2 Lấy mẫu

Xem Điều 9 và như sau.

Sử dụng bình thủy tinh để lấy mẫu.

Các bình mẫu phải được đổ đầy hoàn toàn. Tránh chuyển mẫu sang vật chứa khác, nếu có thể.

CHÚ THÍCH: Bất kỳ không khí còn lại nào giữa nút bình và mẫu hoặc việc chuyển mẫu sang vật chứa khác đều có thể ảnh hưởng đến nồng độ TIC.

Mẫu phải được phân tích trong ngày lấy mẫu. Nếu cần bảo quản, làm lạnh mẫu đến khoảng $(3 \pm 2) ^\circ\text{C}$ và phân tích trong vòng 48 h.

A.2.3 Xác định TIC

Tiến hành hiệu chuẩn theo 10.2 bằng dung dịch hiệu chuẩn TIC (A.2.1.5).

TCVN 13675-2023

Phân tích mẫu bằng thiết bị TIC của máy phân tích theo Điều 10.

Sử dụng dữ liệu thu được để tính toán kết quả phân tích TIC.

A.2.4 Đánh giá TIC

Tính nồng độ khối lượng TIC, ρ , bằng miligam trên lít trong mẫu sử dụng các giá trị tín hiệu trung bình của các lần lặp lại (xem 10.4.1) thu được như quy định tại TCVN 6661-1 (ISO 8466-1).

Cần tính đến tất cả các bước pha loãng.

Sử dụng dữ liệu thu được để tính kết quả phân tích TIC.

A.3 Xác định TC (phương pháp hiệu số)

Áp dụng quy trình kiểm tra hệ thống theo Điều 8.

Áp dụng hiệu chuẩn TOC (xem 10.2).

Bơm mẫu vào thiết bị TOC của máy phân tích theo Điều 10.

Sử dụng dữ liệu thu được để tính kết quả phân tích TC.

Khi xác định đồng thời TC và TIC theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị, sử dụng hỗn hợp thích hợp của dung dịch gốc 1000 mg/L TOC và TIC (6.8.2 và A.2.1.3) để chuẩn bị dung dịch chuẩn và dung dịch hiệu chuẩn của TC và TIC, được phân bố đều nhất có thể trong dải làm việc dự kiến.

A.4 Đánh giá TC

Tính nồng độ khối lượng TC, ρ , tính bằng miligam trên lít trong mẫu sử dụng giá trị trung bình của các lần lặp lại (xem 10.4.1) thu được như quy định trong TCVN 6661-1 (ISO 8466-1).

Cần tính đến tất cả các bước pha loãng.

Sử dụng dữ liệu thu được để tính kết quả phân tích TC.

A.5 Đánh giá TOC

Tính nồng độ TOC bằng cách sử dụng kết quả TIC (A.3) và TC (A.4) theo Công thức (A.1):

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC} \quad (\text{A.1})$$

Phụ lục B

(tham khảo)

Dữ liệu hiệu năng đối với TOC hoặc DOC và TN_b hoặc DN_b

Một phép thử liên phòng đã được tổ chức vào năm 2017 do AQS Baden-Wuerttemberg, Stuttgart, Đức và Phòng thí nghiệm bang Hessian, Wiesbaden, Đức, cùng với các phòng thí nghiệm từ Bỉ, Phần Lan, Pháp, Đức, Hungary, Ý, Nhật Bản, Hàn Quốc, Thụy Điển, Hà Lan và Vương quốc Anh thực hiện. Dữ liệu hiệu năng đáp ứng các yêu cầu của tài liệu hướng dẫn về thiết kế thử nghiệm liên phòng để xác nhận các phương pháp phân tích theo ISO/TC 147/SC 2 (ISO/TC 147/SC 2 N1567). Sự đa dạng của các dụng cụ và các điều kiện phân tích khác được sử dụng phù hợp với các thông số chất lượng được chỉ định trong phương pháp.

Dữ liệu thống kê của các kết quả được đánh giá theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) được thể hiện trong Bảng B.1 và Bảng B.2.

Bảng B.1 – Dữ liệu hiệu năng đối với TOC và DOC

Chất phân tích	Nền mẫu	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>X</i> mg/L	$\bar{x}$ mg/L	η %	<i>s_R</i> mg/L	<i>C_{V,R}</i> %	<i>s_r</i> mg/L	<i>C_{V,r}</i> %
TOC phương pháp hiệu số	tổng hợp	11	43	15,7	8,9	7,18	80,76	1,363	19,0	0,240	3,3
	nước uống	10	40	16,7		5,55		0,476	8,6	0,149	2,7
	nước mặt	13	51	0,0		9,70		2,298	23,7	0,440	4,5
	nước thải 1	11	43	15,7		12,02		2,143	17,8	0,500	4,2
	nước thải 2	13	51	0,0		20,63		3,755	18,2	0,718	3,5
TOC trực tiếp	tổng hợp	42	163	12,8	8,9	8,09	91,01	1,304	16,1	0,385	4,8
	nước uống	44	171	8,6		5,58		0,467	8,4	0,141	2,5
	nước mặt	46	178	4,3		9,39		1,353	14,4	0,451	4,8
	nước thải 1	44	170	6,6		13,61		2,366	17,4	0,656	4,8
	nước thải 2	42	161	13,0		22,92		2,569	11,2	0,554	2,4
DOC phương pháp hiệu số ^a	tổng hợp ^a	7	27	25,0		7,08		0,608	8,6	0,086	1,2
	nước uống	9	36	0,0		6,66		1,807	27,1	0,51	7,7
	nước mặt	9	36	0,0		9,29		2,144	23,1	0,469	5,0
	nước thải 1 ^a	7	28	22,2		11,04		1,065	9,6	0,385	3,5
	nước thải 2	9	36	0,0		20,29		3,816	18,8	0,492	2,4
DOC trực tiếp	tổng hợp	43	169	8,6		6,74		0,542	8,0	0,174	2,6
	nước uống	41	161	13,0		5,56		0,656	11,8	0,133	2,4
	nước mặt	43	169	8,6		7,92		0,685	8,7	0,281	3,6
	nước thải 1	44	172	6,5		10,64		0,874	8,2	0,217	2,0
	nước thải 2	39	152	16,9		20,09		1,157	5,8	0,340	1,7

Chú dẫn

<i>l</i>	số phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ
<i>n</i>	số kết quả thử nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ
<i>o</i>	phần ngoại lệ
<i>X</i>	giá trị ấn định
$\bar{x}$	tổng trung bình của các kết quả (không bao gồm ngoại lệ)
η	tỉ lệ thu hồi
<i>s_R</i>	độ lệch chuẩn tái lập
<i>C_{V,R}</i>	hệ số biến thiên tái lập
<i>s_r</i>	độ lệch chuẩn lặp lại
<i>C_{V,r}</i>	hệ số biến thiên lặp lại

CHÚ THÍCH: Tất cả các mẫu (ngoại trừ nền mẫu nước uống) có chứa vi tinh thể xenlulo.

^a Đối với các bộ số liệu này, số lượng phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ là nhỏ hơn tám vì số lượng ít phòng thí nghiệm tham gia áp dụng phương pháp hiệu số. Ước lượng độ lệch chuẩn tái lập và độ lệch chuẩn lặp lại do vậy có độ không đảm bảo cao hơn và cần cẩn trọng khi sử dụng.

Bảng B.2 – Dữ liệu hiệu năng TN_b và DN_b

Chất phân tích	Nền mẫu	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>X</i> mg/L	$\bar{x}$ mg/L	η %	<i>s_R</i> mg/L	<i>C_{V,R}</i> %	<i>s_r</i> mg/L	<i>C_{V,r}</i> %
TN _b	tổng hợp	44	173	2,3	3,3	3,27	98,5	0,282	8,6	0,073	2,2
	nước uống	43	170	2,3		4,21		0,405	9,6	0,082	1,9
	nước mặt	43	169	2,3		5,52		0,454	8,2	0,086	1,6
	nước thải 1	42	165	4,6		14,25		1,302	9,1	0,216	1,5
	nước thải 2	44	173	2,3		18,66		2,017	10,8	0,276	1,5
DN _b	tổng hợp	41	163	2,4		3,28		0,348	10,6	0,061	1,9
	nước uống	41	163	2,4		4,18		0,408	9,8	0,075	1,8
	nước mặt	41	162	2,4		5,43		0,501	9,2	0,094	1,7
	nước thải 1	41	163	0,0		14,03		1,373	9,8	0,221	1,6
	nước thải 2	37	146	9,9		18,29		2,100	11,5	0,190	1,0
Chú thích các ký hiệu, xem Bảng B.1. CHÚ THÍCH: Tất cả các mẫu (ngoại trừ nền mẫu nước uống) có chứa vi tinh thể xenlulo.											

Phụ lục C

(tham khảo)

Các kỹ thuật phát hiện thay thế cho TN_b và DN_b

C.1 Yêu cầu chung

Ngoài phương pháp phát hiện huỳnh quang hóa học, còn có các kỹ thuật khác để định lượng NO. Tất cả các kỹ thuật này đều dựa trên quá trình đốt cháy ở nhiệt độ cao có xúc tác như được mô tả trong Điều 7. Thay vì detector huỳnh quang hóa học được đề cập trong 7.2.3, có thể sử dụng detector điện hóa hoặc detector hồng ngoại (IR). Chỉ có hai đơn vị tham gia phép thử liên phòng sử dụng detector điện hóa (những dữ liệu này không được xem xét để đánh giá thống kê cho Bảng B.2) và không có đơn vị nào sử dụng detector IR.

C.2 Detector điện hóa

Các phân tử NO khuếch tán qua ống mao quản, có khả năng đi qua bộ lọc tiếp theo, và sau đó qua màng kỵ nước để đến bề mặt của điện cực cảm biến. Ở đó, các phân tử ngay lập tức bị oxy hóa hoặc khử, tạo ra hoặc triệt tiêu các điện tử và do đó tạo ra dòng điện.

C.3 Detector IR

NO được phát hiện bằng detector IR thích hợp bằng cách đo dải hấp thụ của NO ở bước sóng từ 1800 nm đến 1950 nm.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn*
 - [2] ISO/TS 13530, *Water quality - Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis*
 - [3] Braun M., Hoffmann K., Muller M., Rinne D., Seckert-Knopp W. Beitrag zur Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffes und Ermittlung des organisch gebundenen Stickstoffes in der Wasseranalytik. Z. Wasser-Abwasser-Forschung. 1991, 24, pp. 135-147
 - [4] American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, Seventeenth Edition, 1989
 - [5] Durr W., & Merz W. *Evaluation of the TOC-ISO interlaboratory trial and discussion of the results*. Vom Wasser. 1980, 55, pp. 287-294
 - [6] *Methods for the examination of waters and associated materials. The instrumental determination of total organic carbon, total oxygen demand and related determinants*. HM Stationery Office, London, 1995
 - [7] Grasshoff K. *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Wiley-VCH Weinheim, Third Edition, 1999.
-