

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9718:2013

ASTM D3921-96

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH
HÀM LƯỢNG DẦU, MỠ VÀ HYDROCACBON DẦU MỎ
TRONG NƯỚC**

Standard test method for oil and grease and petroleum hydrocarbons in water

HÀ NỘI – 2013

Lời nói đầu

TCVN 9718:2013 được xây dựng trên cơ sở chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D3921–96 *Standard test method for oil and grease and petroleum hydrocarbons in water* đã được rà soát lại năm 2011 và không có sự thay đổi về nội dung kỹ thuật với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn D3921–96 thuộc bản quyền ASTM quốc tế.

TCVN 9718:2013 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

Chất lượng nước – Phương pháp xác định hàm lượng dầu, mỡ và hydrocacbon dầu mỡ trong nước

Standard test method for oil and grease and petroleum hydrocarbons in water

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng các hợp chất có thể chiết được bằng fluoacacbon để xác định hàm lượng hỗn hợp gồm dầu, mỡ và hydrocacbon dầu mỡ của một mẫu nước hoặc nước thải trong khoảng từ 0,5 mg/L đến 100 mg/L. Người sử dụng tiêu chuẩn này có trách nhiệm đánh giá tính hiệu lực của tiêu chuẩn này đối với các loại nước chưa được phân tích khác.

1.2 Tiêu chuẩn này định nghĩa dầu và mỡ trong nước và nước thải như là vật chất có thể chiết được theo phương pháp thử này và đo được bằng hấp thụ phổ hồng ngoại. Tương tự, tiêu chuẩn này định nghĩa hydrocacbon dầu mỡ trong nước và nước thải như là dầu và mỡ mà không bị hấp phụ bởi silica gel theo phương pháp này và đo được bằng hấp thụ phổ hồng ngoại.

1.3 Vật chất hữu cơ có nhiệt độ sôi thấp bị hao hụt do bay hơi trong khi rót. Tuy nhiên, lượng hao hụt do bay hơi này nhìn chung thấp hơn so với lượng hao hụt trong các quy trình phân tích định lượng đòi hỏi phải làm bay hơi dung môi trước khi cân phần cặn còn lại.

1.4 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị trong ngoặc đơn dùng để tham khảo.

1.5 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này có trách nhiệm thiết lập các nguyên tắc về an toàn và bảo vệ sức khỏe cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

2 Tài liệu tham khảo

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 các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 2117 (ASTM D1193), *Nước thuốc thử – Yêu cầu kỹ thuật*.

TCVN 9718:2013

ASTM D1129, *Terminology relating to water (Thuật ngữ liên quan đến nước).*

ASTM D2777, *Practice for determination of precision and bias of applicable test methods of committee D19 on water (Thực hành xác định độ chụm và độ chệch của các phương pháp thử được sử dụng của Ban kỹ thuật D19 về nước).*

ASTM D3325, *Practice for preservation of waterborne oil samples (Thực hành bảo quản mẫu dầu trong nước).*

ASTM D3370, *Practice for sampling water from closed conduits (Thực hành lấy mẫu nước từ ống dẫn kín).*

ASTM D3856, *Guide for good laboratory practices in laboratories engaged in sampling and analysis of water (Hướng dẫn thực hành phòng thí nghiệm chuẩn trong các phòng thí nghiệm được tham gia lấy mẫu và phân tích nước).*

ASTM D5847, *Practice for writing quality control specifications for standard test methods for water analysis (Thực hành biên soạn các tiêu chuẩn kỹ thuật về kiểm soát chất lượng các tiêu chuẩn phương pháp thử đối với các phép phân tích nước).*

ASTM E168, *Practice for general techniques of infrared quantitative analysis (Thực hành đối với kỹ thuật chung trong phân tích định lượng bằng phổ hồng ngoại).*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

3.1 Định nghĩa

Sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa trong tiêu chuẩn này ở ASTM D1129 và ASTM E168.

3.2 Các định nghĩa và thuật ngữ cụ thể cho tiêu chuẩn này

3.2.1

Dầu và mỡ (oil and grease)

Chất hữu cơ được chiết từ nước hoặc nước thải và được đo bằng phương pháp thử này.

3.2.2

Hydrocacbon dầu mỏ (petroleum hydrocarbons)

Dầu và mỡ còn lại trong dung dịch sau khi tiếp xúc với silica gel và được đo bằng phương pháp thử này.

4 Tóm tắt phương pháp

Mẫu nước hoặc nước thải đã axit hóa được chiết ba lần liên tiếp bằng các thể tích 30 mL chất 1,1,2-triclo-1,2,2-trifloetan (trong phương pháp này được gọi là dung môi). Dịch chiết được pha loãng tới 100 mL và một phần được đo bằng phổ hồng ngoại để đo lượng dầu và mỡ đã chiết được từ mẫu ban đầu. Phần lớn dịch chiết còn lại được cho tiếp xúc với silica gel để loại bỏ các hợp chất phân cực, bằng cách tách ra được dung dịch hydrocacbon dầu mỏ. Dịch chiết đã xử lý này sau đó cũng được đo bằng phổ hồng ngoại.

5 Ý nghĩa và ứng dụng

Sự có mặt của dầu và mỡ trong nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp là mối quan tâm của xã hội vì tác hại và ảnh hưởng của dầu và mỡ tới sinh vật thủy sinh. Các quy định và tiêu chuẩn đã được thiết lập đòi hỏi có sự giám sát dầu và mỡ trong nước và nước thải. Tiêu chuẩn này cung cấp quy trình phân tích để đo lượng dầu và mỡ trong nước và nước thải.

6 Cản trở

6.1 Vì các thành phần dầu, mỡ và hydrocacbon dầu mỡ được xác định là kết quả của quy trình phân tích nên loại trừ các tác nhân gây nhiễu. Tuy nhiên, do sự đa dạng của các hợp chất được đo theo quy trình phân tích này nên việc diễn giải kết quả trên cơ sở cấu trúc hóa học, tiềm năng gây ô nhiễm hoặc tiềm năng xử lý phải được tiếp cận một cách thận trọng.

6.2 Các dung môi hữu cơ và một số hợp chất hữu cơ khác không được coi là dầu và mỡ dựa trên cơ sở của cấu trúc hóa học có thể cũng được chiết và đo như dầu và mỡ. Trong số những hợp chất được đo, một số chất có thể được hấp phụ trên silica gel, một số khác thì không. Đo những hợp chất không bị hấp phụ trên silica gel như là hydrocacbon dầu mỡ.

7 Thiết bị, dụng cụ

7.1 **Cuvet**, thạch anh có chiều dài đường quang 10 mm, cần 2 chiếc cho vận hành hai chùm tia, một chiếc cho vận hành một chùm tia, hoặc cuvet lắp liền dùng cho vận hành máy phân tích hồng ngoại không phân tán.

7.2 **Giấy lọc**, loại không có tro, định lượng, đa năng, đường kính 11 cm hoặc tương đương.

7.3 **Chai thủy tinh**, dung tích khoảng 1000 mL, có nắp xoáy có lớp lót làm bằng fluoracacbon TFE.

7.4 **Ống đong chia độ**, 1000 mL.

7.5 **Máy quang phổ hồng ngoại**, dùng hai chùm tia phân tán, một chùm tia phân tán, bộ chuyển Fourier, hoặc máy phân tích hồng ngoại không phân tán.

7.6 **Máy khuấy từ**, có que khuấy nhỏ làm bằng fluoracacbon TFE.

7.7 **Phễu chiết**, 2000 mL, có van khóa bằng fluoracacbon TFE (mỗi bình cho một mẫu phân tích vào mọi thời điểm).

7.8 **Bình định mức**, 100 mL (cần tối thiểu sáu bình để hiệu chuẩn và một bình cho từng mẫu phân tích vào mọi thời điểm).

TCVN 9718:2013

8 Thuốc thử

8.1 **Độ tinh khiết của thuốc thử**, trong tất cả các phép thử phải sử dụng hóa chất cấp thuốc thử. Nếu không có quy định riêng, thì sử dụng các hóa chất có độ tinh khiết tương đương nhưng không được làm giảm độ chính xác của phép thử.

8.2 **Độ tinh khiết của nước**, nếu không có các quy định riêng, thì nước (không phải mẫu nước) đề cập đến trong tiêu chuẩn này là nước thuốc thử, loại II như quy định trong TCVN 2117 (ASTM D1193).

8.3 **Chuẩn dầu và mỡ**, những hợp chất tương tự dầu và mỡ được định nghĩa trong phương pháp thử này có thể được sử dụng làm chất hiệu chuẩn.

8.4 **Xetan (n-hexadecan)**, độ tinh khiết tối thiểu 99 %, có thể được dùng trong hỗn hợp chuẩn.

8.5 **Isooctan (2,2,4-trimethylpentan)**, độ tinh khiết tối thiểu 99 %, có thể được dùng trong hỗn hợp chuẩn.

8.6 **Silica gel**, kích thước hạt 100 mesh đến 200 mesh, đã khử hoạt tính bằng 2 % nước.

8.7 **Natri bisunphat (NaHSO₄)**, ngâm một phân tử nước.

8.8 **Natri sunphat (Na₂SO₄)**, dạng hạt, khan.

8.9 **Dung môi 1,1,2-triclo-1,2,2-trifloetan**.

CHÚ THÍCH 1: Thông thường, khi vận chuyển chất dẻo từ lớp lót của thùng chứa cũng lẫn vào dung môi. Kiểm tra độ tạp chất bằng cách cho bay hơi 100 mL dung môi trên bề hơi nước và cân cặn còn lại. Nếu giá trị này lớn hơn 0,1 mg thì phải làm sạch dung môi bằng cách chưng cất và kiểm tra cặn. Bảo quản dung môi tinh khiết trong các chai thủy tinh sạch, có nắp có lớp lót làm bằng fluorocacbon TFE. Tuy nhiên, độ tinh khiết của dung môi này như là một vật liệu được mong đợi.

8.10 **Axit sunfuric (1 + 1)**, thêm một cách từ từ và cẩn thận một phần thể tích axit sunfuric (H₂SO₄, khối lượng riêng 1,84) vào một thể tích nước, vừa rót vừa khuấy và làm lạnh liên tục.

9 Lấy mẫu

9.1 Lấy mẫu theo những nguyên tắc được mô tả trong ASTM D3370, sử dụng một bình thủy tinh có nắp xoáy có lớp lót làm bằng fluorocacbon TFE.

9.2 Yêu cầu một mẫu dung tích 750 mL cho phép thử này. Sử dụng toàn bộ mẫu vì không cần để lại mẫu cho các phép thử khác.

9.3 Bảo quản mẫu với một lượng vừa đủ axit sunfuric (xem 8.10) hoặc natri bisunphat (xem 8.7) để đạt được pH = 2 hoặc thấp hơn. Lượng thuốc thử phụ thuộc vào pH của mẫu tại thời điểm thu mẫu hoặc tính đậm của mẫu.

10 Hiệu chuẩn

CHÚ THÍCH 2: Chọn hai loại mẫu có sẵn để chất phân tích. Tốt nhất là mẫu có chứa dầu và mỡ cùng loại với dầu và mỡ có trong mẫu nước hoặc mẫu nước thải đang đợi phân tích. Mẫu khác là hỗn hợp của isooctan và xetan. Hỗn hợp này được sử dụng khi không có hỗn hợp giống mẫu (như đã mô tả).

10.1 Nếu hỗn hợp của isooctan và xetan được sử dụng để hiệu chuẩn, chuẩn bị hỗn hợp chuẩn bằng cách hút 15 mL isooctan và 15 mL xetan vào một chai có nút thủy tinh. Lắc đều hỗn hợp và bảo quản trong chai kín, trừ khi cần lấy ra một phần để phối trộn.

10.2 Dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp A

Cho 20 mL dung môi vào một bình định mức 100 mL, đậy nút và cân. Thêm thật nhanh vào bình 1 mL chuẩn dầu và mỡ hoặc hỗn hợp chuẩn isooctan và xetan. Cân chính xác khối lượng hỗn hợp cho thêm. Làm đầy dung môi tới vạch và lắc kỹ để trộn đều. Tính nồng độ chính xác của chất chuẩn trong dung dịch theo đơn vị mg/100 mL. Nếu sử dụng chuẩn dầu và mỡ thì tiến hành theo 10.3. Nếu sử dụng hỗn hợp chuẩn được thì nhân nồng độ đã tính (khoảng 730 mg/100 mL) với 1,5 (theo Chú thích 3). Giá trị nồng độ mới này (khoảng 1022 mg/100 mL) được sử dụng cho dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp A trong phần còn lại của phương pháp thử này.

CHÚ THÍCH 3: Trong những năm trước năm 1951, trong hiệu chuẩn, hỗn hợp của isooctan, xetan và benzen đã được chấp nhận là chuẩn. Những lo lắng về mối nguy hại phơi nhiễm benzen, ở đây chỉ đóng vai trò như là chất pha loãng đóng góp ở bước sóng 2930 cm^{-1} (3,41 μm), đã dẫn đến việc loại bỏ hóa chất này như một phần trong hiệu chuẩn. Để duy trì mối tương quan giữa những số liệu phân tích của hiện tại và tương lai với những số liệu trước đây, cần phải bỏ chính những chênh lệch về nồng độ và tỷ trọng giữa các chuẩn trong hiệu chuẩn trước đây và hiện nay. Hệ số 1,5 có thể đáp ứng, vì tỷ lệ khối lượng kết hợp của isooctan cộng với xetan trong hỗn hợp hai chất mới đối với hỗn hợp ba chất cũ là 1,000 đến 0,714, hoặc 1,40. Như vậy, tất cả nồng độ trong hỗn hợp chuẩn sẽ dựa trên giá trị chuyển đổi tính được trong 10.2.

10.3 Dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp B

Pha loãng 4 mL dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp A với dung môi trong bình định mức 100 mL (khoảng 41 mg/100 mL).

10.4 Dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp C

Pha loãng 3 mL dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp A với dung môi trong bình định mức 100 mL (khoảng 31 mg/100 mL).

10.5 Dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp D

Pha loãng 50 mL dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp B với dung môi trong bình định mức 100 mL (khoảng 20 mg/100 mL).

TCVN 9718:2013

10.6 Dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp E

Pha loãng 30 mL dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp C với dung môi trong bình định mức 100 mL (khoảng 9 mg/100 mL).

10.7 Dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp F

Pha loãng 10 mL dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp E với dung môi trong bình định mức 100 mL (khoảng 0,9 mg/100 mL).

CHÚ THÍCH 4: Trong các quá trình hiệu chuẩn tiếp theo, các cuvet sau khi đo các hỗn hợp này phải được làm sạch thật kỹ bằng dung môi mới và làm khô trước khi thêm dịch phối trộn mới. Cần trọng tránh đóng nút cuvet đo quá chặt để cuvet không bị vỡ do sự trương nở hàm lượng dung dịch bên trong lúc cuvet nằm trong phổ. Nên thông khí buồng đo của máy quang phổ bằng khí nitơ hoặc khí khô để ngăn ngừa phản ứng hóa học giữa hơi dung môi và các hợp phần của thiết bị. Đối với máy vận hành bởi hai chùm tia, hoặc là chặn chùm tia từ cuvet đối chứng có dung môi, hoặc là lấy cuvet đối chứng ra khỏi thiết bị trong những khoảng thời gian giữa các lần đo để bảo vệ dung môi bị nung nóng ngoài ý muốn. Tuy nhiên, phải đặt cuvet đối chứng vào chùm tia đối chứng trong tất cả các lần đo. Đối với máy vận hành một chùm tia, sử dụng cùng một cuvet trong suốt quy trình hiệu chuẩn. Đối với máy phân tích hồng ngoại phân tán hoặc một chùm tia theo khuyến nghị của nhà sản xuất vì những thay đổi trong thiết kế làm cho hướng dẫn sử dụng nêu trong phương pháp này có thể không phù hợp. Mặt khác, đối với hồng ngoại không phân tán thì đối chứng khi quét hoặc đo, hoặc cả hai, phải được diễn giải để thu được giá trị số đọc hoặc phổ ở bước sóng 2930 cm^{-1} ($3,41\text{ }\mu\text{m}$).

10.8 Đổ đầy dung môi vào cuvet đối chứng (đối với máy hai chùm tia) và cuvet mẫu và đo từ 3200 cm^{-1} ($3,13\text{ }\mu\text{m}$) đến 2700 cm^{-1} ($3,70\text{ }\mu\text{m}$). Phải thu được một đường thẳng gần nằm ngang. Nếu không, phải kiểm tra lại độ sạch, sự phù hợp của các cuvet, v.v. Đổ bỏ dung dịch và rửa sạch cuvet đựng mẫu. Trong lần đo này cũng thu số liệu cho dung môi đối với máy quang phổ hồng ngoại một chùm tia và máy phân tích hồng ngoại không phân tán. Sau khi đo, đổ bỏ dung dịch và rửa sạch cuvet đựng mẫu.

10.9 Đổ đầy dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp B vào cuvet mẫu. Đo như trong 10.8, sau đó đổ dịch đi và làm sạch cuvet mẫu.

10.10 Đổ đầy dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp C vào cuvet mẫu. Đo như trong 10.8, sau đó đổ dịch đi và làm sạch cuvet mẫu.

10.11 Đổ đầy dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp D vào cuvet mẫu. Đo như trong 10.8, sau đó đổ dịch đi và làm sạch cuvet mẫu.

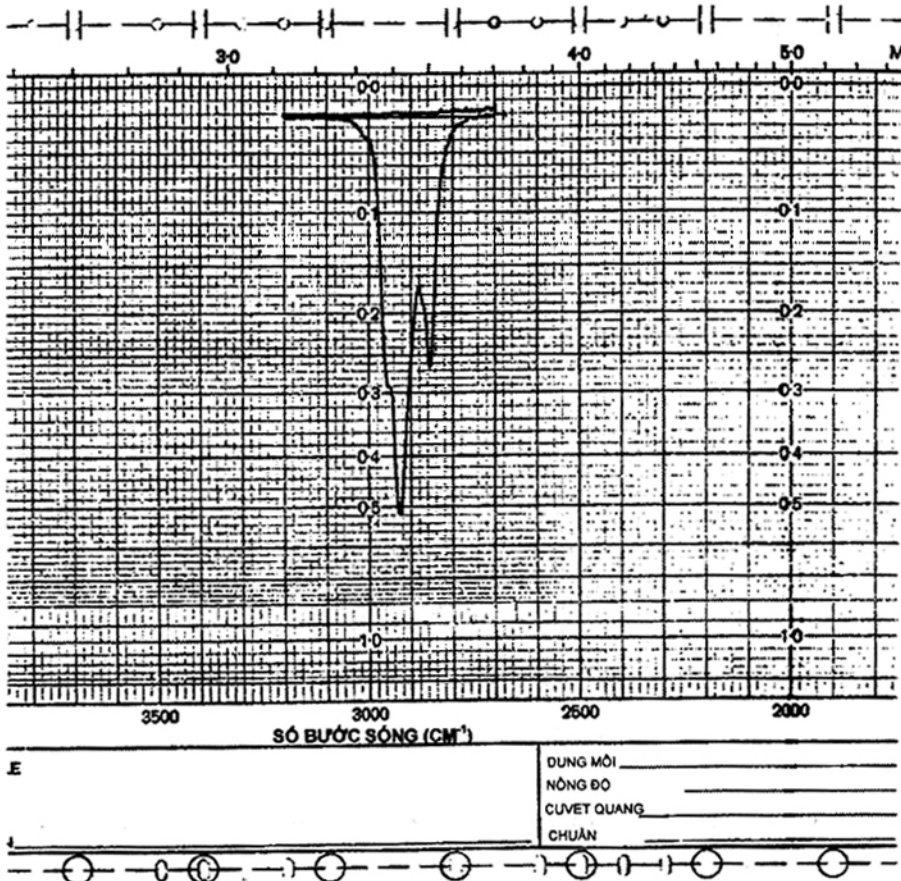
10.12 Đổ đầy dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp E vào cuvet mẫu. Đo như trong 10.8, sau đó đổ dịch đi và làm sạch cuvet mẫu.

10.13 Đổ đầy dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp F vào cuvet mẫu. Đo như trong 10.8, sau đó đổ dịch đi và làm sạch cuvet mẫu.

10.14 Đối với mỗi máy quang phổ hai chùm tia thu được trong 10.9 đến 10.13, vẽ một đường nền tương tự như trong Hình 1. Thu được giá trị hấp thụ quang thực đối với pic xuất hiện gần 2930 cm^{-1} ($3,41\text{ }\mu\text{m}$). Tiến hành đo mẫu như khuyến nghị để thu được giá trị thực đối với các máy đo một chùm tia và hồng ngoại không phân tán.

CHÚ THÍCH 5: Đối với các máy hồng ngoại có kết nối máy tính, có thể thu được số liệu tự động hoặc như đã mô tả trong 10.14. Tuy nhiên, tất cả số liệu phải thu được nhất quán theo cách này hoặc cách khác chứ không thể gộp cả hai cách.

10.15 Sử dụng giấy vẽ đồ thị tuyến tính trực tung, vẽ các giá trị hấp thụ quang mới, thu được trong 10.14 hoặc trong Chú thích 5, trực hoành ghi giá trị $\text{mg}/100\text{ mL}$ tương ứng cho mỗi hỗn hợp dung dịch hiệu chuẩn đã đo. Các điểm phải nằm rất gần với một đường thẳng. Vẽ đường thẳng trùng nhất qua các điểm và giữ đường chuẩn này để dùng cho các mẫu thử. Lựa chọn phương trình của đường thẳng phù hợp nhất được tính toán bằng kỹ thuật đường thẳng hồi qui. Ghi lại phương trình này để sử dụng với các mẫu thử.



Hình 1 – Các giá trị hấp thụ

11 Quy trình

CHÚ THÍCH 6: Quy trình này áp dụng cho tất cả các mẫu, bất kể loại máy hồng ngoại nào được sử dụng cho phép đo. Như vậy, để tuân thủ phương pháp thử này không cần tiến hành chiết mẫu trong thiết bị phân tích hồng ngoại không phân tán hoặc bất kỳ máy nào có thể chiết tự động hoặc bán tự động.

11.1 Chiết tách

11.1.1 Trộn đều mẫu bằng cách lắc bình đựng mẫu ban đầu. Kiểm tra pH của dịch lỏng bằng cách chạm giấy thử pH vào nắp. Nếu cần, thêm axit sunfuric hoặc natri bisunphat vừa đủ để đạt pH bằng 2 hoặc thấp hơn.

11.1.2 Thêm 30 mL dung môi vào mẫu trong bình đựng mẫu ban đầu. Đậy nắp lại ngay và lắc mạnh bình trong 2 min. Để chai đứng yên cho đến khi các thành phần đã lắng xuống và bọt khí biến mất. Mở nắp cẩn thận để xả áp suất trong bình và chuyển ngay hàm lượng trong chai sang phễu chiết sạch. Rửa bình bằng dung môi sạch cho vào phễu chiết, đậy nắp phễu, và đậy nắp bình lại. Để cho hàm lượng dung dịch trong phễu chiết lắng hoàn toàn. Chuyển lớp dưới đáy phễu sang một bình định mức sạch dung tích 100 mL qua giấy lọc và khoảng 1 g natri sunphat đã được tráng bằng dung môi để loại bỏ mọi chất hữu cơ có thể nhiễm vào mẫu.

CHÚ THÍCH 7: Sử dụng natri sunphat là hoàn toàn cần thiết để bảo vệ hoạt tính của silica gel được sử dụng sau đó.

11.1.3 Thêm 30 mL dung môi nữa vào bình đựng mẫu ban đầu, đậy nắp và lắc mạnh bình chứa để có được sự tiếp xúc tốt giữa dịch lỏng và toàn bộ bề mặt bên trong của bình. Chuyển dịch rửa mới này vào phễu chiết, đóng nút thủy tinh và lắc hỗn hợp trong 2 min. Sau khi lắng hoàn toàn, mở hé nút thủy tinh để xả áp. Chuyển lớp dịch bên dưới qua bộ lọc như 11.1.2 vào cùng bình 100 mL ở trên.

CHÚ THÍCH 8: Nếu natri sunphat đóng bánh khi tiếp xúc với dịch chiết thì xả thêm vài mililit dung môi cho chảy xuống bình định mức 100 mL, loại chất rắn bằng thìa sạch, và thêm khoảng 1 g natri sunphat mới vào giấy lọc. Rửa muối mới bằng dung môi và loại bỏ dịch rửa này trước khi tiếp tục lọc.

11.1.4 Lặp lại 11.1.3 với 30 mL dung môi cuối cùng. Đánh tan mọi nhũ tương trong phễu chiết càng nhiều càng tốt trước khi thu dịch chiết. Không cho bất cứ nhũ tương nào vào bình định mức 100 mL.

CHÚ THÍCH 9: Một số loại mẫu nhất định, như mẫu chứa nhiều chất tẩy rửa, tạo thành nhũ tương đặc như mayonnaise trong quá trình chiết. Nếu nhũ tương này không bị đánh tan bằng mọi cách thì phương pháp thử này không áp dụng được cho mẫu đó. Không nên cố tiến hành, vì không đạt được độ chính xác và kết quả định lượng cho phép thử.

11.1.5 Rửa bộ lọc bằng dung môi sạch vào bình định mức và định mức tới vạch. Lắc bình để trộn đều dịch chiết. Cẩn thận xả áp trong bình nếu có.

11.1.6 Xả dịch còn lại trong phễu chiết vào một ống đong định mức 1000 mL và ghi lại dung tích cho những tính toán tiếp theo trong 12.3 và 12.4.

11.2 Đo độ hấp thụ hồng ngoại dung dịch ban đầu

Đo độ hấp thụ hồng ngoại của dịch chiết theo cách giống như đã sử dụng cho dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp nêu trong Chú thích 4, 10.8, 10.9, 10.14 và Chú thích 5 bằng cách thay dịch chiết vào chỗ dung dịch hiệu chuẩn hỗn hợp nêu trong 10.9. Nếu độ hấp thụ tổng quá 0,8 (16 % truyền qua) thì pha loãng qua dịch chiết 10 lần bằng dung môi và đo dịch chiết đã pha loãng. Ghi chép số lần pha loãng để sử dụng trong 12.3.

11.3 Xử lý silica gel

11.3.1 Lấy ra khỏi bình định mức 100 mL một lượng dịch chiết sao cho hạ mức dịch thấp nhất hơn cổ bình 20 mm. Thêm khoảng 3 g silica gel vào chất lỏng; cuối cùng cho que khuấy từ vào.

CHÚ THÍCH 10: Khi mua từ nhà cung cấp, silica gel có thể tồn tại ở mọi mức độ hoạt hóa. Phương pháp thử này yêu cầu sử dụng 2 % vật liệu không hoạt động. Để chuẩn bị silica gel mới khi sử dụng, cân một lượng silica gel trong một lọ sạch nắp xoáy có lớp lót làm bằng nhôm hoặc fluorocacbon TFE. Thêm dung môi để tạo ra dịch sệt và trộn kỹ. Sau khi gel đã lắng xuống, loại bỏ dịch lỏng nhiều hết mức có thể. Để lọ vào lò nung ở 100 °C hoặc thấp hơn để loại bỏ nốt dung môi còn sót lại. Sau đó, nâng nhiệt độ lên 150 °C và gia nhiệt gel trong ít nhất 2 h. Lấy lọ ra khỏi lò nung, đậy nắp ngay và bảo quản ở nơi khô ráo trong nhiều giờ để lọ nguội từ từ. Sau đó thêm nước tương đương với 2 % trọng lượng gel và lại đậy nắp ngay. Lắc lọ để tăng sự tiếp xúc giữa nước và gel. Để lọ đứng yên trong vài giờ để đạt tới bão hòa. Không cho gel tiếp xúc với không khí lâu hơn thời gian lấy từng phần gel ra để sử dụng.

11.3.2 Đặt bình trên máy khuấy từ và khuấy dịch chiết trong 10 min với tốc độ đủ để tạo ra sự đối lưu của silica gel nhưng không mạnh đến bắn tung dịch hay tạo thành vòng xoáy xuống đến tận que khuấy.

11.3.3 Để silica gel lắng hoàn toàn.

CHÚ THÍCH 11: Điều quan trọng là không để cho hạt silica gel nào đi vào cuvet mẫu. Đặc biệt là khi sử dụng máy phân tích hồng ngoại không phân tán.

11.4 Đo hấp thụ hồng ngoại lần thứ hai

Đo hấp thụ hồng ngoại của dịch chiết đã xử lý theo cách giống như đã thực hiện trong 11.2. Giữ và ghi mỗi lần pha loãng để sử dụng ở 12.4.

12 Tính toán

12.1 Xác định lượng dầu và mỡ trong dịch chiết chưa xử lý bằng cách đưa giá trị độ hấp thụ tìm được trong 11.2 vào đường hiệu chuẩn hoặc phương trình tuyến tính ở 10.15.

12.2 Xác định lượng hydrocacbon dầu mỡ trong dịch chiết đã xử lý bằng cách đưa giá trị độ hấp thụ tìm được trong 11.4 vào đường hiệu chuẩn hoặc phương trình tuyến tính ở 10.15.

TCVN 9718:2013

12.3 Tính nồng độ dầu và mỡ trong mẫu nước hoặc nước thải ban đầu, làm tròn tới 0,1 mg/L như sau:

$$\text{dầu và mỡ, mg/L} = \frac{R \times D}{V}$$

Trong đó:

R là lượng dầu và mỡ trong 100 mL dịch chiết chưa được xử lý, đã tính ở 12.1, mg,

D là hệ số pha loãng, nếu có, như đã sử dụng trong 11.2, trong đó:

$$D = \frac{\text{thể tích dịch chiết pha loãng}}{\text{thể tích dịch chiết chưa pha loãng}}$$

V là thể tích của nước chiết đã tính ở 11.1.6, L.

12.4 Tính nồng độ hydrocacbon dầu mỡ trong mẫu nước hoặc nước thải ban đầu, làm tròn tới 0,1 mg/L, như sau:

$$\text{hydrocacbon dầu mỡ, mg/L} = \frac{R \times D}{V}$$

Trong đó:

R là lượng hydrocacbon dầu mỡ trong 100 mL dịch chiết đã xử lý, như đã tính ở 12.2, mg,

D là hệ số pha loãng, nếu có, như đã sử dụng trong 11.4, trong đó:

$$D = \frac{\text{thể tích dịch chiết pha loãng}}{\text{thể tích dịch chiết chưa pha loãng}}$$

V là thể tích của nước chiết đã tính ở 11.1.6, L.

13 Độ chụm và độ chệch

13.1 Cho phép thu nhận số liệu về số liệu độ chụm của phương pháp thử này, một nhóm 18 mẫu đại diện cho 6 mức nồng độ của dầu và mỡ được phân tích lặp lại 3 lần do một người thực hiện tại mỗi phòng thí nghiệm đơn lẻ của 18 phòng thí nghiệm khác nhau. Một mẫu có nồng độ cao nhất được nghi ngờ do khó khăn trong xử lý và do đó không được đưa vào số liệu thống kê. Tổng cộng có 244 điểm số liệu được chấp nhận cho dầu và mỡ và 233 điểm số liệu được chấp nhận cho hydrocacbon dầu mỡ. Tất cả số liệu thống kê liên quan đến phép thử này đạt được theo ASTM D2777.

13.2 Độ chụm đạt được trong các kết quả phân tích đối với phép thử này phản ánh một số yếu tố, bao gồm cả độ chính xác với những mẫu mà có thể được chuẩn bị, xử lý mẫu, quy trình chiết, trình độ kỹ thuật của người thực hiện, mức độ của vật liệu, sai số của hệ thống, cũng như các ảnh hưởng chưa rõ khác. Cùng với 18 mẫu chưa xác định được có nguồn gốc từ nước thải của bộ phận tuyển nổi trong nhà máy lọc dầu, một mẫu đối chứng có chứa hàm lượng dầu và mỡ ở mức 16,4 mg/L đã được 16 phòng thí nghiệm phân tích. Độ chụm tổng *S*_i xác định từ phân tích mẫu kiểm soát đã biết này là 1,5 mg/L; độ

chênh là +2,4 %. Những giá trị này chỉ phản ánh sai số cố hữu trong quá trình chuẩn bị mẫu, xử lý mẫu và các bộ phát hồng ngoại của phương pháp này.

13.3 Độ chụm tổng của phân tích dầu và mỡ của phương pháp thử nằm trong khoảng nồng độ từ 0,6 mg/L đến 66 mg/L có thể được tính bằng Công thức:

$$S_t = 0,167 x + 0,333$$

Trong đó:

S_t là độ chụm tổng, và

x là nồng độ của dầu và mỡ xác định được, mg/L.

Độ chụm do một người thực hiện trong phần này có thể được tính bằng Công thức:

$$S_o = 0,122 x + 0,148$$

Trong đó:

S_o là độ chụm do một người thực hiện, và

x là nồng độ của dầu và mỡ xác định được, mg/L.

13.4 Độ chụm tổng của hydrocacbon dầu mỡ trong phương pháp thử nằm trong khoảng nồng độ từ 0,3 mg/L đến 51 mg/L có thể được tính bằng Công thức:

$$S_t = 0,160 x + 0,329$$

Trong đó:

S_t là độ chụm tổng, và

x là nồng độ của hydrocacbon dầu mỡ xác định được, mg/L.

Độ chụm do một người thực hiện của phần này có thể được tính bằng Công thức:

$$S_o = 0,141 x + 0,048$$

Trong đó:

S_o là độ chụm do một người thực hiện, và

x là nồng độ của hydrocacbon dầu mỡ xác định được, mg/L.

13.5 Số liệu nêu trong 13.3 và 13.4 có thể không áp dụng được cho các loại nước khác.

13.6 Không phân tích độc lập các mẫu chưa biết nồng độ, vì như vậy sẽ đòi hỏi sử dụng cùng một kỹ thuật đã sử dụng trong nghiên cứu này. Do đó, không xác định được độ chênh của phương pháp thử.

14 Bảo đảm chất lượng/Kiểm soát chất lượng

14.1 Yêu cầu kiểm soát chất lượng tối thiểu là chứng minh ban đầu về độ thành thạo, cộng với phân tích mẫu trắng của phương pháp và mẫu kiểm soát chất lượng. Một số chương trình cụ thể có thể yêu cầu độ thu hồi mẫu thêm chuẩn và mẫu đúp. Xem thảo luận chung về kiểm soát chất lượng và thực hành phòng thí nghiệm tốt trong ASTM D5847 và ASTM D3856.

14.2 **Mẫu trắng**, trước khi tiến hành phân tích bất kỳ mẫu nào, người phân tích phải chứng minh rằng mọi tác động gây nhiễu kết quả do dụng cụ thủy tinh và hóa chất đều được kiểm soát. Mỗi lần một nhóm mẫu được chiết hoặc thay đổi hóa chất đều phải phân tích mẫu trắng. Kết quả của mẫu trắng phải đủ thấp để không ảnh hưởng rõ rệt đến số liệu (thường là < 5 mg/L).

14.3 Chứng minh ban đầu về độ thành thạo

14.3.1 Lựa chọn một nồng độ thêm chuẩn đại diện; khuyến nghị 20 mg/L. Sử dụng dung dịch như mô tả trong Điều 10. Dung dịch thêm chuẩn nên lấy từ nguồn khác với nguồn vật liệu được sử dụng để hiệu chuẩn. Bổ sung nồng độ thêm chuẩn vào ít nhất bảy mẫu nước như nhau, mỗi mẫu 1 L, và phân tích từng mẫu theo quy trình trong Điều 10 và Điều 11. Tính trung bình và độ lệch chuẩn của các giá trị này và so sánh với khoảng có thể chấp nhận của độ chụm và độ chệch nêu trong Bảng 1.

Bảng 1 – Khoảng chấp nhận được của độ chụm và độ chệch

Nồng độ thêm chuẩn mg/L	Độ thành thạo		Kiểm tra QC
	Độ lệch chuẩn lớn nhất chấp nhận được	Khoảng thu hồi trung bình chấp nhận được	Khoảng kiểm tra QC chấp nhận được
20 (dầu và mỡ)	4,78 mg/L	6,9 – 33,1 mg/L	9 – 31 mg/L
20 (hydrocacbon dầu mỏ)	5,29 mg/L	7,5 – 32,5	9,4 – 30,6

14.3.2 Cần phải lặp lại nghiên cứu này cho đến khi độ chụm do một người thực hiện và giá trị trung bình nằm trong giới hạn có thể chấp nhận. Xem ASTM D5847 để xác lập các giới hạn cho các thêm chuẩn ở những nồng độ khác.

14.3.3 Người phân tích có thể được phép cải biên quy trình, sử dụng dung môi thay thế, hoặc sử dụng các quy trình chiết thay thế, như chiết pha rắn, hoặc cả hai, để cải thiện quy trình hoặc chi phí phân tích thấp hơn. Nên sử dụng tetracloeten (percloetylen) làm dung môi thay thế. Bất kỳ khi nào có cải biên quy trình đều phải lập lại đầy đủ về chứng minh năng lực ban đầu.

14.4 **Mẫu kiểm soát chất lượng đang thực hiện**, để bảo đảm rằng phương pháp thử luôn được kiểm soát, cần phải phân tích mẫu kiểm soát riêng lẻ chứa 20 mg/L dầu và mỡ (chuẩn bị như trong 14.3.1) hàng ngày, hoặc phân tích từng mẻ có số lượng tới 20 mẫu. Nếu phép thử được kiểm soát thì giá trị thu được phải nằm trong khoảng đã liệt kê trong Bảng 1.

14.5 Mẫu đúp và nền mẫu thêm chuẩn, do tính dao động cố hữu của việc lấy mẫu dầu và mỡ và của các mẫu mà kết quả của các mẫu đúp và của nền mẫu thêm chuẩn có thể không nhất quán hoặc khó kết luận. Tuy nhiên, một số chương trình lại yêu cầu phân tích các mẫu kiểm soát chất lượng này. Lấy thêm các bình mẫu 1 L cho từng mẫu đúp và nền mẫu thêm chuẩn để phân tích khi có yêu cầu. Xem ASTM D5847 về hướng dẫn báo cáo và đánh giá các kết quả này.

Phụ lục A
(Tham khảo)

Ví dụ phép tính đối với thống kê đảm bảo chất lượng/kiểm soát chất lượng (QA/QC)

A.1 Ví dụ này nêu ra phép tính giới hạn kiểm soát đối với dầu và mỡ. Các giới hạn đối với hydrocarbon dầu mỡ được tính theo cách tương tự. Mười tám người thực hiện phân tích ở 5 mức nồng độ với ba lần lặp lại. Bậc tự do (dof) đối với nghiên cứu này là 36:

$$(\text{số người thực hiện} \times \text{số lần lặp lại}) - (\text{số người thực hiện}) = (18 \times 3) - 18 = 36$$

Ở nồng độ 20 mg/L, độ chụm do một người thực hiện S_o là 2,59 mg/L, và độ chụm tổng S_T là 3,67 mg/L (sử dụng các công thức tính độ chụm và độ chệch trong Điều 13).

A.2 Tính tiêu chí của độ chụm và độ chệch đối với chứng minh năng lực ban đầu

A.2.1 Độ chụm, giá trị F cho 6×36 dof = 3,40.

Độ lệch chuẩn tối đa có thể chấp nhận là:

$$2,59 \text{ mg/L} \times \sqrt{3,40} = 4,78$$

A.2.2 Độ chệch, hệ số Student t cho 6 dof là 3,71. Giới hạn có thể chấp nhận đối với nồng độ thử 20 mg/L là:

$$20 \pm \left[3,71 \text{ mg/L} \times \sqrt{(S_T)^2 - ((S_o)^2/7)} \right] = 20 \pm 13,1 \text{ mg/L}$$

hoặc 6,9 mg/L đến 33,1 mg/L.

A.3 Tính tiêu chí của độ chụm và độ chệch cho mẫu kiểm soát chất lượng

A.3.1 Tiêu chí có thể chấp nhận để thực hiện kiểm soát ở một nồng độ đại diện được tính như sau:

$$X \pm 3S_T$$

hoặc

$$20 \pm 3(3,67) \text{ mg/L} = 20 \pm 11 \text{ mg/L}$$

Khoảng chấp nhận này là từ 9 mg/L đến 31 mg/L.