

Nhu cầu oxy hóa học

DOC316.53.01101

Phương pháp pháp mẫu bằng Mangan III

(loại bỏ clorua tự chọn)

Phương pháp 10067

30 đến 1000 mg/L COD Mn

Phạm vi ứng dụng: nước và nước thải

1 U.S. Patent 5,556,787

Chuẩn bị thí nghiệm

Sử dụng các thông tin dành cho thiết bị như thế nào

Bảng thông tin dành cho thiết bị sử dụng trình bày các yêu cầu khác nhau giữa các thiết bị. Để sử dụng bảng này, hãy chọn một thiết bị và sau đó, đọc theo hàng ngang để tìm được thông tin tương ứng cần để thực hiện thí nghiệm này.

Bảng 1 Thông tin thiết bị sử dụng

Instrument	Light shield	Adapter
DR 5000	—	—
DR 2800	LZV646	—
DR 2700	LZV646	—
DR/2500	—	—
DR/2400	—	5945700

Trước khi làm thí nghiệm

Đối với DR 2800 và DR 2700: Đặt tấm chắn ánh sáng vào buồng đo số 2 trước khi làm thí nghiệm.

Để xác định mẫu có chứa clorua hay không, dùng Quantab® Titrator Strips cho khoảng giá trị clorua thấp

Nếu giá trị COD của mẫu vượt quá 1000 mg/L, pha loãng mẫu theo mô tả trong bảng Hệ số nhân.

Xay trộn mẫu để phân phối chất rắn đồng đều và đạt độ chính xác và độ tin cậy cao hơn.

Chạy mẫu trắng cho từng lô thuốc thử. Chạy tất cả mẫu và mẫu trắng với cùng một lô ống nghiệm. Số lô được ghi trên nhãn hộp chứa thuốc thử.

Do tính bền của mẫu trắng thuốc thử nên cho phép việc sử dụng lại. Kiểm tra chất lượng mẫu trắng thuốc thử bằng cách đo độ hấp thụ của mẫu trắng với một ống test COD sạch chứa nước khử ion. Khoảng hấp thụ phải nằm trong khoảng 1.41 – 1.47.

Nếu mẫu bị sôi trong quá trình phá mẫu, ống nghiệm đã không được niêm kín hoàn toàn. Kết quả thí nghiệm không có giá trị.

Thuốc thử bị đổ tràn sẽ ảnh hưởng đến độ chính xác của thí nghiệm và độc hại. Không làm thí nghiệm với ống đã bị đổ thuốc thử.

Khoảng giá trị cực đại của máy đo VPD là 40 inch nước, máy sẽ không biểu diễn toàn bộ lượng chân không có được. Toàn bộ chân không là 20 – 25 inch thủy ngân; có thể đo ở bơm chân không với máy đo được hiệu chuẩn về inch thủy ngân

Các dụng cụ cần dùng

Description	Quantity
Blender	1
DRB200 Reactor	1
Forceps, extra fine	1
Light Shield or Adapter (see Instrument-specific information)	1
Manganese III COD Reagent Vials, 20–1000 mg/L COD	1
Pipet, TenSette® (0.1 to 1.0 mL and 1.0 to 10.0 mL)	1 each
Pipet Tips for TenSette Pipet	2 of each
Sulfuric Acid, concentrated, ACS	1 mL
Test Tube Rack	1
Vacuum pretreatment device	1
Vacuum Pump	1
Vial, glass, for sample and acid	2
Water, deionized	varies

Xem Danh mục các thiết bị và hóa chất có thể sử dụng và thay thế để có thêm thông tin.

Chuẩn bị axit hóa mẫu



1. Bật **bếp nung pah1 mẫu DRB200**. Nung đến 150°C hoặc sử dụng chương trình COD có sẵn.

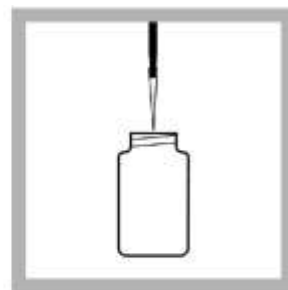


2. Xay trộn 100 mL mẫu trong 30 giây **bằng máy quay sinh tố**.

Nếu mẫu chứa chất rắn lơ lửng, tiếp tục trộn mẫu khi pipet.



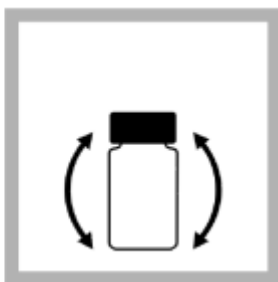
3. **Chuẩn bị mẫu trắng:** Dùng pipet lấy 9.0 mL nước khử ion cho vào một **cell** thủy tinh **trống**.



4. **Chuẩn bị mẫu:** Dùng pipet lấy 9.0 mL mẫu đã **xay nhuyễn** cho vào một **cell** đo thủy tinh **trống** khác.



5. Dùng **pipet tự động** hoặc TenSette®Pipet, **để** thêm 1.0 mL **axit sulfuric** đậm đặc vào **cốc chứa** mẫu và mẫu trắng



6. **Đậy chặt nút và đảo nhiều lần.**

Dung dịch sẽ nóng lên. **Đ**ể nguội đến nhiệt độ phòng trước khi tiếp tục.

Mẫu axit hóa ổn định trong nhiều tháng khi được giữ lạnh ở 40C

Tiếp tục với tiền xử lí chân không

Tính toán hệ số nhân

Mọi qui trình pha loãng đều yêu cầu tỉ lệ mẫu và axit sulfuric là 9:1. Đối với các qui trình pha loãng khác không được liệt kê trong bảng hệ số nhân, cộng thể tích mẫu và nước khử ion, sau đó chia cho thể tích mẫu để được hệ số nhân.

Lưu ý: Không pha axit sulfuric đậm đặc với nước. Khi thêm 1.0 mL axit sulfuric đậm đặc vào 9.0 mL mẫu, kết quả cuối cùng không phải là 10.0 mL. Hệ số này được ấn định sẵn trong đường cong hiệu chuẩn

Bảng 2. Hệ số nhân

Mẫu (mL)	Nước khử ion (mL)	Thang đo (mg/L COD)	Hệ số nhân
6.0	3.0	30-1500	1.5
3.0	6.0	60-3000	3
1.0	8.0	180-9000	9
0.5	8.5	360-18000	18

Để có kết quả tốt nhất, dùng 5.0 mL (hoặc nhiều hơn) mẫu để pha loãng. Nếu giá trị mẫu vượt quá 18,000 mg/L COD, dùng một tỉ lệ pha loãng riêng trước khi tiến hành loại bỏ clorua.

Ví dụ: pha loãng mẫu có nồng độ trong khoảng 90 – 4500 mg/L COD

Thể tích mẫu (2.0 mL) + nước khử ion (7.0 mL) = tổng thể tích (9.0 mL)

$$\text{Hệ số nhân} = \frac{\text{tổng thể tích}}{\text{thể tích mẫu}} = \frac{9.0 \text{ mL}}{2.0 \text{ mL}} = 4.5$$

Khoảng thí nghiệm chuẩn là từ 50 đến 1000 mg/L COD

Khoảng thí nghiệm trong ví dụ = 4.5x(50) đến 4.5x(1000) = 225 đến 4500 mg/L COD

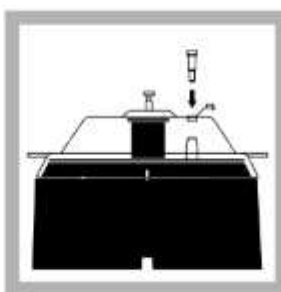
Tiến xử lí chân không



1. Gắn thiết bị tiến xử lí chân không (VPD) vào một máy bơm chân không (không phải loại bơm hút) có thể tạo chân không từ 20 – 25 inch thủy ngân.



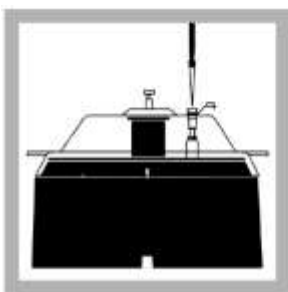
2. Dán nhãn nổi ống COD Mn III và mở nắp. Đặt các ống vào một trong những ô có đánh số trong phần bề của VPD.



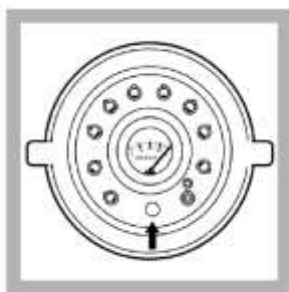
3. Đặt phần nắp của VPD lên phần dưới. Đặt trực tiếp một vỏ cartridge loại trừ clorua (CRC) trên mỗi ống thuốc thử COD Mn III. Đây nút tất cả các ô còn mở trong phần nắp của VPD



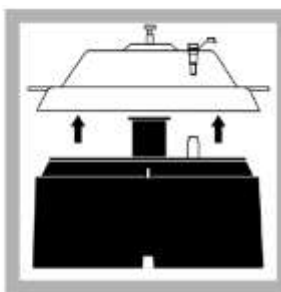
4. Bật máy bơm chân không và điều chỉnh van chỉnh chân không trên phần nắp của VPD cho đến khi số đo bên trong chỉ 20 inch nước



5. Dùng pipet lấy 0.60 mL mẫu acid hóa (xem chuẩn bị mẫu acid hóa) cho vào CRC. Dùng pipet lấy 0.60 mL mẫu trắng acid hóa cho vào CRC. Cần 30 – 45 giây để dạn chất lỏng qua CRC vào mỗi ống nghiệm.



6. Đóng toàn bộ van chỉnh chân không để đầy chân không. Sau 1 phút đầy chân không, trượt nhẹ VPD nhiều lần để đuổi các giọt bám vào vỏ cartridge ra



7. Mở van chỉnh VPD để giải phóng chân không. Tắt bơm. Mở nắp VPD và đặt nắp ra phía sau phần bề. Bỏ vỏ cartridge loại trừ clorua đã qua sử dụng. Không sử dụng lại.

Tiếp tục bước chuẩn bị và đo mẫu

Nếu mẫu không chảy qua CRC, tăng chân không cho đến khi

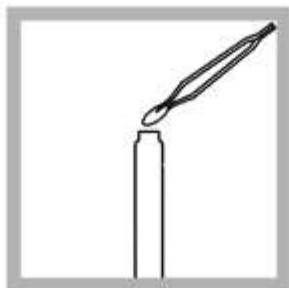
mẫu bắt đầu chảy,
sau đó giảm chân
không xuống đến 20
inch nước. Tiếp tục
tiến hành như bình
thường.

Chuẩn bị và xác định nồng độ mẫu



1. Dùng kẹp để gấp
đĩa lọc ra khỏi phần
trên của mỗi CRC.

Nếu mẫu không chứa
chất rắn lơ lửng,
không cần chuyển
đĩa lọc vào ống phá
mẫu.

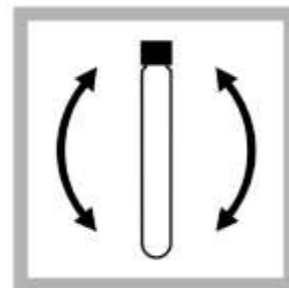


2. Đặt từng đĩa lọc
trong ống COD Mn
III tương ứng (dùng số
trên VPD để nhận
biết)

Để tránh mẫu bị
nhiễm chất bẩn, rửa
sạch đầu kẹp bằng
cách lau bằng khăn
sạch hoặc tráng rửa
bằng nước khử ion.



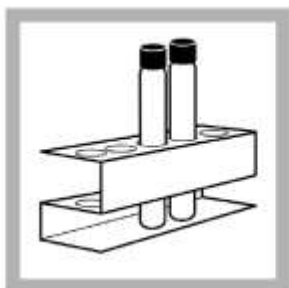
3. Lấy ống COD Mn
III ra khỏi máy chân
không và đậy nút ban
đầu lại vặn chặt.



4. Đảo ống nhiều lần
để xáo trộn.



5. Đặt các ống vào
bếp nung phá mẫu
DRB200 ở 150°C.
đóng nắp bảo vệ.
Phá mẫu trong 1 giờ.



6. Lấy ống nghiệm ra
và đặt chúng vào giá
để nguội trong 2 phút
Nếu một ống nghiệm



7. Làm nguội ống
nghiệm đến nhiệt độ
phòng trong bồn
nước lạnh hoặc bằng
nước vòi trong nhiều



8. Lấy các ống ra
khỏi nước và lau
bằng khăn giấy sạch,
khô

Để oxy hóa các chất hữu cơ bền, phá mẫu và mẫu trắng trong 4 giờ.

xuất hiện một lớp dung dịch không màu ở trên và một lớp màu tím ở dưới thì đảo ống nghiệm nhiều lần để hòa trộn và tiếp tục các bước sau.

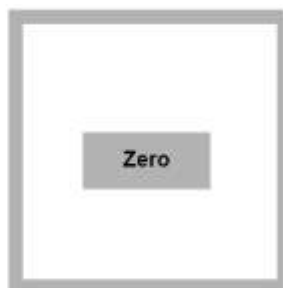
phút.



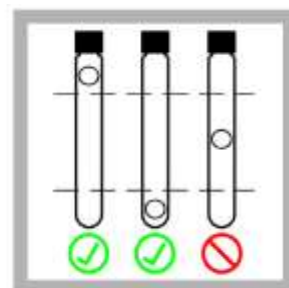
9. Chọn thí nghiệm.
Chèn adapter hoặc tấm chắn sáng nếu cần (xem Thông tin thiết bị cụ thể)



10. Đặt mẫu trắng vào buồng đo dành cho ống 16 mm



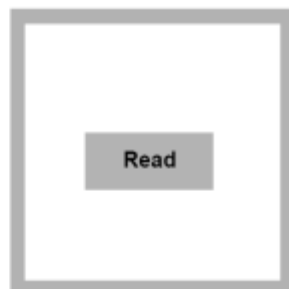
11. Bấm zero thiết bị.
Màn hình sẽ hiển thị 0 mg/L COD Mn



12. Đảm bảo đĩa lọc không nằm lơ lửng ở giữa ống nghiệm; đĩa có thể cản trở thiết bị đọc kết quả
Đĩa lọc phải ở cao hơn 20 mm (0.8") hoặc thấp hơn 10 mm (0.4"), tính từ đáy ống. Di chuyển đĩa bằng cách xoáy nước từ từ hoặc gõ nhẹ vào đỉnh. Lấy các ống ra khỏi nước và lau bằng khăn giấy sạch, khô



13. Lau mẫu và đặt vào buồng đo 16 mm



14. Đọc kết quả với đơn vị mg/L COD Mn

Chất gây nhiễu

Các chất vô cơ cũng bị oxi hóa bởi mangan (III) và gây nhiễu khi hiện diện với nồng độ lớn. Clorua là chất gây nhiễu thường gặp nhất. Nếu clorua có mặt với nồng độ cao, thì clorua cần được loại bỏ bằng thiết bị tiền xử lý chân không. Một cách đơn giản để xác định ảnh hưởng của clorua đối với kết quả thí nghiệm là chạy mẫu có loại bỏ clorua và không loại bỏ clorua và sau đó so sánh kết quả. Các chất gây nhiễu vô cơ khác (tức là nitrite, ion sắt và sulfua) thường không tồn tại ở nồng độ cao. Nếu cần, các chất gây nhiễu này có thể được xử lý sau khi xác định nồng độ bằng các phương pháp riêng và điều chỉnh kết quả COD cuối cùng.

Amoni nitơ gây nhiễu khi có clorua; không gây nhiễu mẫu nếu không có mặt clorua.

Thu thập, chuẩn bị và bảo quản mẫu

- Thu mẫu vào bình thủy tinh.
- Chỉ dùng bình nhựa khi chúng không chứa chất bẩn hữu cơ.
- Thí nghiệm mẫu có hoạt động sinh học ngay khi có thể.
- Xay trộn mẫu chứa chất rắn để đảm bảo mẫu đại diện
- Mẫu được xử lý bằng axit sulfuric đến pH nhỏ hơn hoặc bằng 2 (khoảng 2mL/L) và bảo quản lạnh ở 4°C đến 28 ngày.
- Điều chỉnh kết quả nếu có pha loãng

Kiểm tra độ chuẩn xác

Phương pháp dung dịch chuẩn

Lưu ý: xem phần hướng dẫn sử dụng thiết bị để có thông tin hướng dẫn sử dụng riêng

Yêu cầu cho việc kiểm tra độ chính xác:

- Potassium acid phthalate (KHP)
 - Nước khử ion
1. Chuẩn bị COD chuẩn 800 mg/L như sau:
 - a. Sấy khô 0.6808 mg KHP qua đêm ở 120°C.
 - b. Hòa tan KHP trong 1L nước khử ion.
 2. Dùng 0.60 mL dung dịch này thay cho mẫu.
 3. Để điều chỉnh đường chuẩn bằng giá trị thu được từ dung dịch chuẩn, sử dụng chế độ Điều chỉnh chuẩn (Standard Adjust) trong phần mềm.

Thiết bị	Đường dẫn
DR 5000	OPTIONS>MORE>STANDARD ADJUST
DR 2800	OPTIONS>MORE>STANDARD ADJUST
DR 2700	OPTIONS>MORE>STANDARD ADJUST
DR/2500	OPTIONS>STANDARD ADJUST
DR/2400	OPTIONS>STANDARD ADJUST

4. Bật chế độ Điều chỉnh chuẩn và xác nhận nồng độ hiển thị trên máy. Nếu sử dụng nồng độ thay thế, nhập nồng độ và điều chỉnh đường cong tới giá trị đó.

Hiệu suất phương pháp

Program	Instrument	Standard	Precision—95% Confidence Limits of Distribution	Sensitivity—Concentration per 0.010 DAbs
432	DR 5000	600 mg/L COD	576–624 mg/L COD	8 mg/L COD
	DR 2800	600 mg/L COD	576–624 mg/L COD	8 mg/L COD
	DR 2700	600 mg/L COD	576–624 mg/L COD	8 mg/L COD
	DR/2500	500 mg/L COD	479–521 mg/L COD	8 mg/L COD
	DR/2400	500 mg/L COD	479–521 mg/L COD	8 mg/L COD

Giới hạn phát hiện ước lượng (EDL)

EDL của chương trình 432 là 4 mg/L COD. EDL là nồng độ trung bình thấp nhất trong chất nền, khác zero với độ tin cậy là 99%

Tóm tắt phương pháp

Nhu cầu oxy hóa học COD được định nghĩa là số đương lượng oxy của thành phần hữu cơ có trong mẫu có thể bị oxy hóa bởi một chất oxy hóa mạnh (các phương pháp chuẩn APHA, 19th, 1995). Mangan hóa trị 3 là một chất oxy hóa mạnh, không gây ung thư, đổi màu từ tím sang không màu khi phản ứng với chất hữu cơ. Mangan III oxy hóa khoảng 80% các hợp chất hữu cơ. Các nghiên cứu cho thấy các phản ứng có hiệu suất cao và kết quả thí nghiệm tương quan chặt chẽ với giá trị của Nhu cầu oxy sinh học (BOD) và với thí nghiệm bằng Crom hóa trị 6. Không có thí nghiệm nhu cầu oxy nào oxy hóa 100% tất cả các hợp chất hữu cơ. Hiệu chuẩn dựa trên sự oxy hóa KHP. Khi phân tích các loại nước thải khác nhau, có thể quan sát thấy các phản hồi khác nhau. Hiệu chuẩn KHP thích hợp cho hầu hết các trường hợp. độ chính xác đạt cao nhất khi kết quả thí nghiệm tương quan với phương pháp chuẩn tham khảo như phương pháp BOD hay một trong những phương pháp COD Crom. Các dòng thải đặc biệt sẽ cần phương pháp hiệu chuẩn riêng để có kết quả mg/L COD trực tiếp hoặc để tạo ra một yếu tố tương quan cho phản hồi KHP trước hiệu chuẩn. Thời gian phá mẫu có thể kéo dài đến 4 giờ đối với những mẫu khó oxy hóa. Kết quả thí nghiệm được đo ở bước sóng 510 nm.

Danh mục các thiết bị và hóa chất có thể sử dụng và thay thế

Thuốc thử sử dụng

Description	Quantity/Test	Unit	Catalog number
Manganese III COD Reagent Vials, 20–1000 mg/L COD	1	25/pkg	2623425
Chloride Removal Cartridge (CRC)	1	25/pkg	2661825
Sulfuric Acid, concentrated, ACS	1 mL	2.5 L	97909
Water, deionized	varies	4 L	27256

Dụng cụ sử dụng

Description	Quantity/Test	Unit	Catalog number
Blender, 120 VAC	1	each	2674700
Blender Container, 50–250 mL	1	2/pkg	2674800
Cap, with inert Teflon liner, for mixing bottle	varies	12/pkg	2401812
DRB200 Reactor, 110 V, 15 x 16 mm	1	each	LTV082.53.40001
DRB200 Reactor, 220 V, 15 x 16 mm	1	each	LTV082.52.40001
Forceps, extra fine point	1	each	2669600
Pipet, TenSette®, 1.0 to 10.0 mL	1	each	1970010
Pipet Tips for TenSette Pipet 19700-10	2	50/pkg	2199796
Pipet, TenSette, 0.1 to 1.0 mL	1	each	1970001
Pipet Tips for TenSette Pipet 19700-01	2	50/pkg	2185696
Test Tube Rack	1	each	1864100
Vacuum Pretreatment Device (VPD)	1	each	4900000
Vacuum Pump, 1.2 CFM @ 60 Hz, 27.2 Hg Max, 1/8 HP, UL listed	1	each	2824800
Vial, glass, for sample plus acid	2	each	2427700

Dung dịch chuẩn

Description	Unit	Catalog number
COD Standard Solution, 800-mg/L COD	200 mL	2672629
Oxygen Demand Standard for BOD, COD, TOC, 10-mL ampules	16/pkg	2833510
Potassium Acid Phthalate, ACS	500 g	31534
Wastewater Standard, Influent Inorganics, for NH ₃ -N, NO ₃ -N, PO ₄ , COD, SO ₄ , TOC	500 mL	2833149

Các hóa chất và dụng cụ tự chọn

Description	Unit	Catalog number
Dispenser, automatic, 1.0–5.0 mL	each	2563137
Titration Strips, Quantab [®] , for low range chloride	40 tests	2744940
Finger cots	2/pkg	1464702
Flask, volumetric class A	1 L	1457453
pH Paper, 0–14 pH range	100/pkg	2601300
Balance, analytical, 80 g capacity, 115 VAC	each	2936701
Weighing Paper, 76x76 mm	500/pkg	1473800
Oven, Laboratory 120 VAC/60Hz	1	1428900
Oven, Laboratory 240 VAC/50Hz	1	1428902
COD Standard Solution, 300-mg/L	200 mL	1218629
COD Standard Solution, 300-mg/L	500 mL	1218649
COD Standard Solution, 1000-mg/L	200 mL	2253929
Standard Methods, most recent edition	—	2270800
Pipet Tips for TenSette Pipet 19700-10	250/pkg	2199725
Pipet Tips for TenSette Pipet 19700-01	1000/pkg	2185628