

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 11125:2015

ISO 18749:2004

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC - SỰ HẤP PHỤ CỦA CÁC CHẤT
LÊN BÙN HOẠT HÓA - PHÉP THỬ THEO MẸ SỬ DỤNG
PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐẶC TRƯNG**

*Water quality - Adsorption of substances on activated sludge -
Batch test using specific analytical methods*

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 11125:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 18749:2004

TCVN 11125:2015 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

Phép thử này được sử dụng như một phép thử sàng lọc để xác định mức độ hấp phụ của các chất lên bùn hoạt hóa hoặc bùn sơ cấp trong các trạm xử lý nước thải. Thông tin chung về sự hấp phụ và sự giải hấp của các hợp chất thử có thể cũng thu được từ các phép thử khác (xem tài liệu viện dẫn [5] trong thư mục tài liệu tham khảo).

Chất lượng nước - Sự hấp phụ của các chất lên bùn hoạt hóa - Phép thử theo mẻ sử dụng phương pháp phân tích đặc trưng

Water quality - Adsorption of substances on activated sludge - Batch test using specific analytical methods

CẢNH BÁO – Bùn hoạt hóa và nước thải chứa các sinh vật gây bệnh tiềm ẩn. Thực hiện các phòng ngừa thích hợp khi xử lý chúng. Xử lý một cách cẩn trọng các hợp chất thử độc và những chất chưa biết rõ đặc tính.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp thử sàng lọc để xác định mức độ hấp phụ của các chất lên bùn hoạt hóa hoặc bùn sơ cấp trong trạm xử lý nước thải.

Các điều kiện được mô tả trong tiêu chuẩn này thường tương ứng với các điều kiện tối ưu cho sự hấp phụ xảy ra ở nồng độ bùn hoạt hóa đã chọn và độ cứng của nước trong suốt quá trình thử.

Phương pháp này áp dụng được cho các chất mà phương pháp phân tích có độ chính xác cao đã có sẵn và đáp ứng trong các điều kiện của phép thử và ở các nồng độ sử dụng như các chất dưới đây.

- a) Chất hòa tan trong nước;
- b) Hoặc, nếu chỉ là chất ít hòa tan trong nước, cho phép chuẩn bị dịch huyền phù, phân tán hoặc nhũ tương đủ ổn định;
- c) Chất không được loại bỏ đáng kể ra khỏi các dung dịch thử trong suốt quá trình thử bằng các quá trình phi sinh học đã biết như tạo bọt hoặc cất lõi cuốn;
- d) Chất không có bùn hoạt hóa đã khử keo tụ;
- e) Chất không dễ phân hủy sinh học (để thảo luận về khả năng phân hủy sinh học, xem ISO/TR 15462).

Thông số quan trọng có thể ảnh hưởng tới độ tin cậy của các kết quả thử là độ ổn định của các hợp chất thử trong suốt quá trình thử. Nếu không có sẵn thông tin về độ ổn định, thì nên kiểm tra các thông số này trước khi thử. Nếu quan sát được tất cả các sự chuyển hóa (ví dụ sự thủy phân) thì nên xác định mức độ hấp phụ của các sản phẩm chuyển hóa, nếu có thể. Vì khả năng phân hủy sinh học của các

hợp chất thử cũng có thể cũng dẫn đến đánh giá không đúng về mức độ hấp phụ, nên sử dụng phép thử phân hủy sinh học tiêu chuẩn để điều tra nghiên cứu trước sự phân hủy sinh học mà tốt nhất là dựa trên sự tiêu thụ oxy hoặc dựa trên sự tạo ra cacbon dioxide và trong đó sự hấp phụ không có ảnh hưởng đến các kết quả thử. Nếu không thể loại bỏ sự phân hủy sinh học, thì có thể sử dụng bùn đã khử trùng (xem Điều 7), Nhìn chung không cần tiến hành các phép thử sự hấp phụ lên các chất dễ phân hủy sinh học vì những chất này đã được loại bỏ sinh học trong các trạm xử lý nước thải. Các chất dễ dàng được hấp phụ lên bùn hoạt hóa trong các trạm xử lý nước thải tốt nhất nên được loại bỏ bằng cách hấp phụ chúng vào các bể phân hủy bùn và phân hủy kỵ khí. Đối với những chất này, có thể tiến hành các phép thử phân hủy kỵ khí do sự hấp phụ cao. Tổng quan các phép thử phân hủy sinh học đã chuẩn hóa được nêu trong ISO15462.

Phương pháp này thường sử dụng các hợp chất khử có nồng độ rất thấp và vì thế không ảnh hưởng tiêu cực tới khả năng hấp phụ được kỳ vọng của bùn hoạt hóa, ngay cả các hợp chất thử độc hại. Khi có bất cứ sự nghi ngờ nào, thì nên điều tra nghiên cứu các kết quả keo tụ bằng kính hiển vi và phải thực hiện các phép thử độc tính phù hợp đã được qui định trong TCVN 6226 (ISO 8192).

2 Thuật ngữ và định nghĩa

Tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

2.1

Bùn hoạt hóa (activated sludge)

Sinh khối và các chất lơ lửng được tạo ra trong xử lý hiếu khí của nước thải do sự phát triển của vi khuẩn và các vi sinh vật khác với sự có mặt của oxy hòa tan.

2.2

Mức độ hấp phụ lên bùn hoạt hóa (degree of adsorption on activated sludge)

Phần trăm hợp chất thử được loại bỏ bằng mọi quá trình ngoại trừ sự phân hủy sinh học và cát sỏi cuốn trong các điều kiện của phép thử theo mẻ thể nước đặc trưng bằng bùn hoạt hóa hoặc bùn sơ cấp, được xác định bằng so sánh về nồng độ tại thời điểm bắt đầu phép thử và nồng độ tại thời điểm kết thúc phép thử.

2.3

Hệ số phân bố (distribution coefficient)

Tỷ lệ nồng độ của một chất thử trong bùn hoạt hóa với nồng độ của hợp chất thử trong pha nước.

2.4

Nồng độ của chất rắn lơ lửng trong bùn hoạt hóa (concentration of suspended solids in an activated sludge)

Lượng chất rắn thu được từ một thể tích bùn hoạt hóa đã biết bằng cách lọc hoặc ly tâm trong các điều kiện đã quy định và sấy khô ở 105 °C tới khối lượng không đổi.

3 Nguyên tắc

Phương pháp xác định mức độ hấp phụ, tùy chọn, hệ số phân bố và cân bằng khối lượng, của các chất hữu cơ có thể hòa tan trong nước lên bùn hoạt hóa hoặc bùn sơ cấp sử dụng hệ thống thử theo mẻ ở thể nước. Hỗn hợp thử thường bao gồm môi trường muối vô cơ, bùn hoạt hóa và hợp chất thử. Độ cứng của môi trường thử, nồng độ của chất rắn lơ lửng trong bùn hoạt hóa và lượng hợp chất thử được thêm vào theo qui định để mô phỏng các điều kiện thực của các trạm xử lý nước thải. Do đó nồng độ ban đầu của hợp chất thử thường càng thấp càng tốt ở trong phạm vi độ nhạy của các phương pháp phân tích có sẵn.

Đo nồng độ của hợp chất thử bằng sử dụng phương pháp phân tích chất đặc trưng tại thời điểm bắt đầu, trong quá trình thử và tại thời điểm kết thúc của phép thử (thường là 24 h), sử dụng các giá trị đã đo làm cơ sở để tính mức độ hấp phụ và, tùy chọn, hệ số phân bố và cân bằng khối lượng. Phép đo loại bỏ trong các bình thử thường cho phép sự chênh lệch không trực tiếp giữa sự hấp phụ và cơ chế loại bỏ cơ học như tạo phức, keo tụ, kết tủa, lắng đọng hoặc sự phân hủy sinh học. Sử dụng mẫu đối chứng loại bỏ phi sinh học mà không có bùn hoạt hóa để có thêm thông tin về bùn đã khử trùng và/hoặc bằng việc xác định sự phân hủy sinh học của hợp chất thử với các phép thử thích hợp.

4 Thuốc thử và vật liệu thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử đạt cấp phân tích được công nhận.

4.1 Nước

Sử dụng nước cất hoặc nước đã loại ion có chứa các bon hữu cơ hòa tan (DOC) nhỏ hơn 1 mg/L.

4.2 Môi trường thử

4.2.1 Chuẩn bị dung dịch A

Kali dihydro phosphat khan (KH_2PO_4)	8,5 g
Kali hydro phosphat khan (K_2HPO_4)	21,75 g
Natri hydro phosphat ngậm hai phân tử nước ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	33,4 g
Hòa tan trong nước và thêm nước (4.1) đến	1 000 mL

Nên kiểm tra dung dịch đệm này bằng cách đo pH. Nếu pH không ở trong khoảng $7,4 \pm 0,5$, chuẩn bị dung dịch mới.

4.2.2 Chuẩn bị dung dịch B

Hòa tan 12,3 g magiê sunfat ngậm bảy phân tử nước ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) bằng nước (4.1) và làm đầy tới 1000 mL.

4.2.3 Chuẩn bị dung dịch C

Hòa tan 29,4 g canxi clorua ngậm hai phân tử nước ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bằng nước (4.1) và làm đầy tới 1000 mL.

4.2.4 Chuẩn bị dung dịch D

Hòa tan 22,4 g natri hydro cacbonat (NaHCO_3) bằng nước (4.1) và làm đầy tới 1000 mL.

4.2.5 Chuẩn bị môi trường thử

Chuẩn bị môi trường thử tại thời điểm bắt đầu của từng phép thử bằng cách thêm một lượng chính xác các dung dịch gốc A tới D vào hợp chất thử như đã mô tả trong Điều 7. Điều quan trọng là phải làm theo các hướng dẫn trong Điều 7 để tránh sự kết tủa của muối. Điều chỉnh độ cứng của môi trường thử tới một giá trị mà giá trị đó sẽ phụ thuộc vào độ cứng thông thường của nước trong vùng được quan tâm hoặc dựa vào mục đích của phép thử. Trộn 10 mL mỗi dung dịch từ A đến D và làm đầy tới 1000 mL bằng nước (4.1) sẽ cho độ cứng là 2,5 mmol/L (Ca^{2+} 80 mg/L, Mg^{2+} 12 mg/L) và nồng độ hydro cacbonat (HCO_3^-) là 162 mg/L, độ cứng này là đặc trưng của nhiều loại nước thải. Nếu cần, có thể sử dụng các độ cứng khác. Trong trường hợp này thay đổi lượng dung dịch B và C thêm vào, lưu ý rằng thêm 1 mL dung dịch B tương ứng với nồng độ của Mg^{2+} tăng lên là 0,05 mmol/L và thêm 1 mL dung dịch C tương ứng với nồng độ Ca^{2+} tăng lên là 0,2 mmol/L. Chỉ rõ độ cứng đã sử dụng và tỷ lệ giữa Ca/Mg trong báo cáo thử.

Nếu các hợp chất thử ảnh hưởng đáng kể đến pH của hỗn hợp ở nồng độ đã chọn (ví dụ, nếu pH nằm ngoài khoảng từ 6,0 đến 9,0), thì có thể cần phải tăng dung lượng đệm của môi trường thử. Trong trường hợp như vậy, thêm dung dịch A nhiều hơn, ví dụ 100 mL thay cho 10 mL.

Dung dịch từ A đến D có thể được bảo quản tới 6 tháng trong tối ở nhiệt độ phòng.

4.3 Chuẩn bị dung dịch gốc của hợp chất thử và vật liệu chuẩn

Hòa tan hợp chất thử trong nước (4.1) hoặc trong môi trường thử (4.2) ở nồng độ phù hợp. Phù hợp có nghĩa là nồng độ mô phỏng các điều kiện môi trường thực (ví dụ của nước thải), nhưng nồng độ này đủ cao để cho phép xác định định lượng hợp chất thử còn lại tại thời điểm kết thúc của phép thử có đủ độ chính xác, bằng sử dụng qui trình phân tích đã định, ngay cả sau khi loại bỏ 90 % do sự hấp phụ. Trong trường hợp các chất thử có độc tính tới bùn hoạt hóa và có thể vì lý do này mà ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ của bùn và do đó ảnh hưởng đến kết quả thử (xem Điều 1), thì nồng độ phải đủ thấp để tránh các ảnh hưởng này. Cũng có thể kiểm chế nồng độ theo mục đích đã định trước của phép thử, ví dụ mô phỏng kích bản tiếp xúc ở nồng độ môi trường đã cho. Nếu không có yêu cầu đặc biệt hoặc các thông tin khác, thì nồng độ từ 1 mg/L đến 5 mg/L là thích hợp cho các chất phân tích đặc trưng và DOC 40 mg/L trong trường hợp phân tích DOC (xem Điều 7). Chuẩn bị mới dung dịch gốc trước khi sử dụng hoặc bảo quản dung dịch này, phụ thuộc vào độ ổn định của hợp chất thử mà bảo quản dung dịch trong tối ở khoảng 4 °C.

Các hợp chất thử ít hòa tan trong nước ở mức hòa tan như đã nêu ở trên thường không cần thử, vì những chất này đã bị loại bỏ bằng cơ học trong trạm xử lý nước thải, ví dụ như quá trình lắng đọng. Do đó, trong trường hợp như vậy nồng độ của dung dịch phải thấp hơn độ hòa tan trong nước trong các điều kiện thử, nhưng đủ cao để cho phép xác định đủ có độ chính xác tại thời điểm kết thúc của phép thử, ngay cả sau khi

loại bỏ 90 % do sự hấp phụ. Nếu chất thử đi qua trạm xử lý nước thải ở thể nhũ tương hoặc phân tán ổn định và do đó đi vào môi trường theo thể này, thì cũng có thể được thử ở thể này nếu có sẵn.

Để quyết định xem hợp chất thử có hòa tan đáng kể trong nước hay không, nên lấy mẫu từ dung dịch gốc đã chuẩn bị mới và xác định trực tiếp cacbon hữu cơ tổng (TOC) và, sau đó ly tâm ở 40.000 m/s² khoảng 15 min, xác định cacbon hữu cơ hòa tan (DOC). Phép thử có thể được áp dụng cho một hợp chất thử cụ thể nếu $DOC > 90 \% TOC$.

Để kiểm tra quy trình và các đặc tính hấp phụ của bùn, nên sử dụng hợp chất chuẩn mà có thể hòa tan vừa đủ trong nước, không bay hơi và ít phân hủy sinh học, và có mức độ hấp phụ > 90 % sau 24 h. Tốt hơn hết là sử dụng chất nhuộm hòa tan trong nước ở nồng độ mà cho hệ số tắt quang học từ 0,4 đến 1,0. Màu tím cơ bản 4 (sự hấp thụ ánh sáng tối đa 595 nm) đã chỉ ra tính phù hợp của chất nhuộm trong phép thử vòng.

Hòa tan hợp chất chuẩn trong nước (4.1) hoặc trong môi trường thử (4.2), ở nồng độ thích hợp, và xác định mức độ hấp phụ.

4.4 Chuẩn bị bùn hoạt hóa

Lấy một mẫu bùn hoạt hóa từ bể hiếu khí của một trạm xử lý nước thải sinh học vận hành riêng tiếp nhận chủ yếu nước thải sinh hoạt. Bùn phải có các bông keo tụ rõ rệt, có thể kiểm tra bông keo tụ dưới kính hiển vi, và động thái lắng đọng tốt, vì đã đánh giá từ giá trị chỉ số thể tích bùn (SVI) nên < 150 mL/g. Để xác định chỉ số thể tích bùn, trộn mẫu thật kỹ và cho vào ống đong thủy tinh 1000 mL có chia vạch. Để bùn lắng đọng khoảng 30 min và đọc phần trăm thể tích đã lắng. Sau đó, rửa bùn hoạt hóa bằng lặp lại (ví dụ 2 lần đến 3 lần) thêm nước vôi hoặc môi trường thử (4.2), ly tâm hoặc để lắng và gạn dịch lỏng nổi phía trên. Xác định nồng độ của chất rắn lơ lửng, ví dụ TCVN 6625 (ISO 11923) và tính chỉ số thể tích bùn bằng cách chia thể tích của bùn lắng, tính bằng mililit, cho khối lượng của chất rắn lơ lửng, tính bằng gam. Nếu cần, làm giàu bùn bằng ly tâm hoặc để lắng, gạn bỏ dịch lỏng nổi phía trên và thêm nước vôi hoặc môi trường thử ít hơn lượng đã gạn bỏ để thu được chất rắn lơ lửng có nồng độ 5 g/L. Giữ bùn hoạt hóa đã sục khí ở nhiệt độ phòng và sử dụng bùn hoạt hóa này trong phép thử ở nồng độ chất rắn lơ lửng 1 g/L $\pm$ 0,1 g/L.

Nếu cần, có thể sử dụng bùn hoạt hóa của nguồn khác. Nếu không có sẵn bùn hoạt hóa chuẩn bị mới, thì sử dụng bùn khô hoặc bùn khô-lạnh. Miễn là bùn đã được giữ khô, bùn này có thể bảo quản ở 4 °C trong một năm mà không thay đổi các đặc tính hấp phụ. Phụ thuộc vào mục đích của cuộc điều tra nghiên cứu, có thể sử dụng nước thải thô hoặc bùn sơ cấp được lấy từ nước thải chưa xử lý. Tuy nhiên trong trường hợp này, phải làm thích nghi các điều kiện thử nếu cần. Lưu ý rằng không có các điều kiện thử cũng không có các kết quả thử nào thu được có thể so sánh với các điều kiện và với các kết quả thử của cuộc điều tra nghiên cứu sử dụng bùn hoạt hóa.

Nguồn gốc của bùn và nồng độ của bùn được sử dụng phải được nêu rõ trong báo cáo thử nghiệm.

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ phòng thử nghiệm thông thường và các thiết bị sau:

5.1 Bình thủy tinh, có dung lượng, ví dụ 2 L, có thanh khuấy kim loại hoặc thủy tinh phù hợp để đảm bảo trộn hoàn toàn. Mỗi bình phải lắp với thủy tinh nung chảy hoặc ống thủy tinh có đường kính bên trong từ 2 mm đến 4 mm để nạp khí. Khí phải không có cacbon hữu cơ và phải được bão hòa trước với hơi nước để giảm sự thất thoát do bay hơi. Cách khác, các bình thủy tinh có thể được đặt vào thiết bị lắc kiểu quay để đảm bảo trộn đều và sục khí. Các thiết bị thủy tinh phải được làm sạch cẩn thận và đặc biệt, phải không có chất hữu cơ.

5.2 Thiết bị đo, có đủ độ nhạy cho phép đo TOC/DOC và phân tích các chất đặc trưng của hợp chất thử (ví dụ máy đo quang phổ, sắc ký khí hoặc sắc ký lỏng hiệu năng cao).

5.3 Tủ sấy phòng thử nghiệm, có khả năng duy trì nhiệt độ khoảng 110 °C.

5.4 Máy ly tâm, là máy ly tâm bùn để bàn thông thường, có dung lượng ly tâm ở 40 000 m.s⁻² để xác định DOC.

5.5 pH mét, thiết bị, dụng cụ phòng thử nghiệm thông thường.

5.6 Máy lắc kiểu quay (tùy chọn).

6 Môi trường thử

Quá trình ủ phải được để trong tối hoặc ánh sáng khuếch tán, ở nhiệt độ trong khoảng từ 20 °C đến 25 °C. Nhiệt độ phải không thay đổi quá ± 2 °C trong quá trình thử.

7 Cách tiến hành

Chuẩn bị đủ số bình thủy tinh (5.1) để có:

- Ít nhất hai bình (được ấn định là F_T) cho hợp chất thử.
- Ít nhất hai bình mẫu trắng (được ấn định là F_B) có chứa môi trường thử và bùn hoạt hóa.
- Ít nhất một bình (được ấn định là F_S) chứa hợp chất thử nhưng không có bùn hoạt hóa, để kiểm tra khả năng loại bỏ phi sinh học, như cặn lơ lửng từ pha nước hoặc sự hấp phụ đáng kể lên bề mặt của bình thủy tinh.
- Nếu cần, một bình (được ấn định là F_C) để kiểm tra quy trình và khả năng hấp phụ của bùn sử dụng hợp chất chuẩn.

Nếu sự phân hủy sinh học không loại bỏ được các hợp chất thử trong các điều kiện của phép thử, và nếu cần phân biệt rõ sự phân hủy sinh học và sự hấp phụ phi sinh học, thì nên khử trùng bùn trong bình

bổ sung F_T bằng cách thêm chất độc vô cơ phù hợp có khả năng ngăn ngừa hoạt tính của vi sinh vật mà không ảnh hưởng đến dung lượng hấp phụ của bùn. Sử dụng, ví dụ, 20 mL/L dung dịch thủy ngân (II) clorua 10 g/L trong nước. Nếu chưa có kinh nghiệm trong trường hợp này, cần tiến hành kiểm tra để xác định xem phương pháp khử trùng đã ngăn chặn quá trình phân hủy sinh học có kết quả hay không trong khoảng thời gian đã chọn của phép thử.

Chuẩn bị các hỗn hợp thử như đã nêu trong Bảng 1. Sử dụng các bình thủy tinh (5.1) có dung lượng chứa tổng thể tích của hỗn hợp thử, ví dụ, 1000 mL. Cũng có thể sử dụng các bình có thể tích khác. Trong trường hợp này, điều chỉnh tất cả các thông số liên quan, và tính kết quả thử tương ứng. Thể tích tổng được chọn phụ thuộc vào số mẫu được lấy để phân tích và các thể tích yêu cầu của các mẫu này.

Bảng 1 – Thành phần của hỗn hợp thử trong từng loại bình thử

Bình	Môi trường thử (xem 4.2)	Hợp chất thử (xem 4.3)	Hợp chất chuẩn (xem 4.3)	Bùn hoạt hóa (xem 4.4)
F_T (hợp chất thử)	+	+	-	+
F_B (mẫu trắng)	+	-	-	+
F_S (kiểm tra sự loại bỏ do phi sinh học)	+	+	-	-
F_C (hợp chất chuẩn) (tùy chọn)	+	-	+	+

Trong trường hợp bình có thể tích tổng 1000 mL, đầu tiên cho 500 mL nước (4.1) vào từng bình. Sau đó thêm một lượng dung dịch hợp chất thử (xem 4.3) vào bình F_T sao cho thu được nồng độ dự tính. Thêm 10 mL dung dịch A, thành phần đầu tiên của môi trường thử (4.2). Đo pH và trung hòa, nếu cần, bằng cách thêm axit vô cơ (ví dụ axit sunfuric loãng) hoặc kiềm (ví dụ dung dịch natri hydroxit thể nước loãng) để có pH từ $7,0 \pm 0,5$. Sau đó thêm nước (4.1) để có thể tích là 820 mL. Trộn đều và lấy 50 mL mẫu để xác định nồng độ ban đầu của hợp chất thử, sử dụng phương pháp phân tích đã chọn. Theo thứ tự, thêm 10 mL mỗi dung dịch từ B đến D, trộn kỹ sau mỗi lần thêm vào để ngăn chặn sự kết tủa của những chất được giả định là Ca phosphat và Mg phosphat. Nếu xuất hiện sự kết tủa, cần lưu ý cụ thể xem sự kết tủa trong bình có hợp chất thử có nhiều hơn trong bình có mẫu trắng hay không. Cuối cùng, thêm 200 mL bùn hoạt hóa (4.4) hoặc bùn sơ cấp, để cho nồng độ của chất rắn lơ lửng luôn là $1 \text{ g/L} \pm 0,1 \text{ g/L}$, và sau đó làm đầy tới thể tích cuối cùng 1000 mL bằng nước (4.1). Nếu môi trường thử có độ cứng hoặc dung lượng đệm khác với độ cứng hoặc dung lượng đệm theo yêu cầu của khuyến nghị, thì điều chỉnh thể tích của dung dịch A đến D được thêm vào tương ứng.

Chuẩn bị theo cách như vậy đối với bình mẫu trắng F_B và đối chứng phi sinh học F_S và nếu cần, cho hợp chất chuẩn F_C .

Để bắt đầu phép thử (thời gian t_0), khuấy bình sử dụng, ví dụ thanh khuấy, sục khí và ủ ở nhiệt độ thử dự tính (xem Điều 6). Trong khoảng thời gian ủ, phải đảm bảo rằng bùn được sục khí đều và không lắng. Kiểm tra pH trước mỗi lần lấy mẫu để phân tích và điều chỉnh tới pH $7,0 \pm 0,5$, nếu cần. Để bù đắp

nước thất thoát do bay hơi, cần kiểm tra khối lượng tổng của bình hoặc thể tích của hỗn hợp trong bình trước mỗi lần vận hành lấy mẫu và, nếu cần, trước và sau khi vận hành lấy mẫu, làm đầy bằng nước (4.1) tới khối lượng và thể tích của bình.

Lấy mẫu dịch lỏng nổi phía trên để phân tích ít nhất sau $24 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$ (thời gian, t), và có thể lấy mẫu sớm hơn hoặc muộn hơn, nếu cần. Giữ thể tích mẫu ở mức tối thiểu để tránh phải sử dụng hệ số hiệu chỉnh. Trong trường hợp các hợp chất thử tan trong nước, ly tâm mẫu ở khoảng $40\,000 \text{ m.s}^{-2}$ trong 15 min. Phụ thuộc vào máy ly tâm và kỹ thuật ly tâm được sử dụng, một lượng cặn bùn nhỏ của hợp chất thử đã hấp phụ có thể còn lại trong dịch lỏng nổi phía trên. Trong các trường hợp như vậy, kết quả ước tính của phép thử có thể có mức độ hấp phụ hơi thấp. Sử dụng dịch nổi trong mẫu đã ly tâm để xác định nồng độ các hợp chất thử ít nhất là mẫu kép. Sử dụng các kỹ thuật hiệu chuẩn thích hợp đối với phương pháp phân tích được sử dụng. Nếu thể tích mẫu nhỏ (ví dụ 10 mL) so với thể tích hỗn hợp thử là 1000 mL, thì không cần hệ số hiệu chỉnh trong việc tính nồng độ hợp chất thử do có thể bỏ qua sai số. Nếu không phải trường hợp này, cho phép ảnh hưởng của việc lấy mẫu lên nồng độ.

Sử dụng như quy trình phân tích bất cứ phương pháp nào có thể xác định định lượng hợp chất thử ở nồng độ thử. Ví dụ phương pháp đo quang phổ, sắc ký khí (GC), sắc ký khí đầu rỗng (HSGC) và sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC). Trong trường hợp các chất nhuộm, nên sử dụng phương pháp đo quang phổ, tức là đo hệ số suy giảm ở sự hấp thụ lớn nhất để tính các kết quả thử từ những phép đo này. Nếu đo hệ số suy giảm về phía trái dựa theo mẫu đã lấy từ mẫu trắng F_B , thì có thể bỏ qua giá trị mẫu trắng tính bằng Công thức (1) (xem 8.1).

Cũng có thể sử dụng các hợp chất thử được đánh dấu phóng xạ cùng với các kỹ thuật thích hợp để đo hoạt độ phóng xạ. Trong các trường hợp như vậy, phải chứng minh được hoạt độ phóng xạ được đo tương ứng với hợp chất thử.

Không nên sử dụng phép xác định cacbon hữu cơ hòa tan (DOC) như phương pháp phân tích vì phương pháp này yêu cầu nồng độ hợp chất thử tương đối cao, thường cao hơn nhiều so với nồng độ thường có trong các trạm xử lý nước thải. Hơn nữa, đây không phải là phương pháp chất đặc trưng. Tuy nhiên, trường hợp không có sẵn phương pháp thay thế có thể chấp nhận được, ví dụ đối với polyme hòa tan trong nước. Trong trường hợp này, nồng độ DOC phải đủ lớn để xác định ngay cả sau khi hấp phụ 90 % (thường không lớn hơn 40 mg/L) và phải sử dụng mẫu trắng. Trường hợp đó, phải rửa bùn cẩn thận cho đến khi mẫu trắng đủ thấp và chỉ tính phần trăm hấp phụ.

Thực hiện tất cả các phép phân tích càng sớm càng tốt. Nếu chưa thể phân tích, giữ mẫu ở 4°C trong tối và nút chặt bình. Nếu phải bảo quản mẫu lâu hơn 2 tuần, thì sử dụng phương pháp lưu giữ thích hợp mà không có ảnh hưởng đến phép xác định định lượng của hợp chất thử.

Kết thúc phép thử sau 24 h nếu quan sát thấy sự loại bỏ đáng kể ($> 92\%$) hoặc hầu như không được loại bỏ ($< 10\%$). Nếu phần trăm loại bỏ ở giữa các giá trị này, thì tiếp tục phép thử, tiến hành phân tích mẫu thêm sau 24 h và muộn nhất sau 72 h. Nếu có dấu hiệu cho thấy sự hấp phụ có thể đã dừng lại trước 24 h, tiến hành phân tích mẫu sau $3 \text{ h} \pm 0,5 \text{ h}$. Nếu tìm thấy sự loại bỏ $> 90\%$ và giá trị này được xác

nhận bởi phép đo thứ hai sau 3 h (để loại trừ khả năng của quá trình giải hấp đáng kể), thì có thể ngừng phép thử.

Khi thử các dịch thể dạng lơ lửng, phân tán hoặc nhũ tương đã ổn định, có thể định trước phương pháp xác định các hợp chất thử lưu lại trong pha nước hay không và trong pha dung môi có hợp chất thử hòa tan trộn lẫn với nước. Mỗi lần lấy mẫu từ bình thử, để bùn lắng khoảng 30 min. Sau đó lấy một lượng nhỏ phù hợp từ dịch nổi và thêm cùng thể tích dung môi. Nếu vẫn có dư lượng chất rắn trong mẫu, thì loại bỏ chúng bằng ly tâm. Trong khi, xác định hợp chất thử trong dịch nổi trong (trong trường hợp chất nhuộm ít hòa tan trong nước, ví dụ bằng đo quang phổ). Tính các kết quả thử, cho phép loại bỏ ảnh hưởng của lượng nhỏ dịch lỏng nổi phía trên.

Tính mức độ hấp phụ (xem 8.1) và, tùy chọn, hệ số phân bố của hợp chất thử giữa pha nước và bùn (xem 8.2) hoặc cân bằng khối lượng (xem 8.3) cho hợp chất thử ở thời điểm kết thúc phép thử như một sự kiểm tra tính đúng đắn của các kết quả thử. Trong trường hợp sau cùng (8.3), ly tâm hỗn hợp thử ở $40\,000\text{ m.s}^{-2}$ khoảng 30 min và gạn bỏ dịch lỏng nổi phía trên. Chiết từ bùn càng nhiều hợp chất thử càng tốt bằng dung môi thích hợp và sử dụng phương pháp phân tích chất đặc trưng để xác định lượng đã chiết.

8 Tính kết quả

8.1 Tính mức độ hấp phụ

Đối với mỗi thời gian lấy mẫu, t , tính phần trăm của hợp chất thử được loại bỏ từ pha nước, A_t tương đương với lượng đã thêm vào ban đầu, sử dụng Công thức (1):

$$A_t = \left(1 - \frac{\rho_{wt} - \rho_{bt}}{f \times (\rho_{w0} - \rho_{b0})}\right) \times 100 \quad (1)$$

Trong đó:

ρ_{wt} là nồng độ hợp chất thử của pha nước trong bình F_T ở thời gian t , tính bằng miligam trên lít;

ρ_{bt} là nồng độ hợp chất thử của pha nước trong bình F_B ở thời gian t , tính bằng miligam trên lít;

ρ_{w0} là nồng độ hợp chất thử của pha nước trong bình F_T ở thời gian t , tính bằng miligam trên lít;

ρ_{b0} là nồng độ hợp chất thử của pha nước trong bình F_B ở thời gian t , tính bằng miligam trên lít;

f là hệ số hiệu chỉnh.

Cần hệ số hiệu chỉnh f để tính nồng độ ban đầu của hợp chất thử vì lấy mẫu thử nhất ở thời gian t_0 để phân tích trước khi thêm các thành phần của môi trường thử (4.2), bùn hoạt hóa (4.4) và một chút nước (4.1) vào bình thử. Trong các điều kiện tiêu chuẩn đã mô tả ở Điều 7 (thể tích hỗn hợp thử tổng số 1000 mL, thể tích sau khi thêm dung dịch A là 820 mL, thể tích mẫu là 50 mL), hệ số hiệu chỉnh là 0,77 [(820 mL – 50 mL)/1000 mL].

Sử dụng cùng Công thức để tính phần trăm được loại bỏ trong bình kiểm tra sự loại bỏ phi sinh học F_S , trong trường hợp này không xét đến mẫu trắng hoặc, nếu bao gồm cả mẫu trắng, thì mức độ hấp phụ của hợp chất chuẩn F_C . Khi sử dụng phương pháp đo phổ để phân tích, nếu hệ số suy giảm được đo dựa theo mẫu từ F_B thì có thể bỏ qua giá trị mẫu trắng. Tính giá trị trung bình của phần trăm được loại bỏ.

8.2 Tính hệ số phân bố (tùy chọn)

Tính hệ số phân bố K_d , bằng lít trên kilogam, tại thời điểm kết thúc của phép thử sử dụng Công thức (2):

$$K_d = \frac{\rho_{SE}}{\rho_{WE}} \quad (2)$$

ρ_{SE} là nồng độ hợp chất thử lên bùn hoạt hóa trong bình F_T ở thời điểm kết thúc của phép thử, tính bằng miligam trên kilogam chất rắn lơ lửng;

ρ_{WE} là nồng độ hợp chất thử của pha nước trong bình F_T ở thời điểm kết thúc của phép thử, bằng miligam trên lít.

Tốt nhất nên đo nồng độ hợp chất thử lên bùn hoạt hóa ρ_{SE} , nhưng có thể thay bằng phép tính sử dụng Công thức (3):

$$\rho_{SE} = \frac{\rho_{CO} - \rho_{WE}}{\rho_{SS}} \quad (3)$$

ρ_{WE} là nồng độ hợp chất thử của pha nước trong bình F_T ở thời điểm kết thúc của phép thử, tính bằng miligam trên lít;

ρ_{CO} là nồng độ của hợp chất thử, tính bằng miligam trên lít, trong dung dịch hợp chất thử được thêm vào bình F_T tại thời điểm bắt đầu phép thử, được tính từ nồng độ của dung dịch gốc và lượng dung dịch gốc đã thêm vào bình, hoặc đã đo tại thời điểm bắt đầu phép thử trong bình như đã mô tả trong 8.1 (trong các điều kiện tiêu chuẩn $\rho_{CO} = 0,77 \times \rho_{WE}$);

ρ_{SS} là nồng độ của chất rắn lơ lửng trong bùn sơ cấp hoặc bùn hoạt hóa trong bình F_T , tính bằng kilogam trên lít.

8.3 Tính cân bằng khối lượng (tùy chọn)

Tính cân bằng khối lượng MB tại thời điểm kết thúc của phép thử như phần trăm chất thử hấp phụ mà có thể được thu hồi từ bùn và lượng còn lại trong pha nước, tương đương với lượng danh định của hợp chất thử đã cho vào bình thử, sử dụng Công thức (4):

$$MB = \frac{V_{EX} \times \rho_{EX} + V_W \times \rho_{WE}}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

Trong đó:

V_w là thể tích tổng của pha nước trong bình F_T tại thời điểm kết thúc của phép thử, tính bằng lít;

ρ_{we} là nồng độ hợp chất thử của pha nước trong bình F_T tại thời điểm kết thúc của phép thử, tính bằng miligam trên lít;

V_{ex} là thể tích tổng của dung môi được sử dụng để chiết bùn hoạt hóa, tính bằng lít;

ρ_{ex} là nồng độ hợp chất thử trong dung môi chiết, tính bằng miligam trên lít;

m_0 là lượng hợp chất thử đã thêm vào bình F_T tại thời điểm bắt đầu của phép thử, tính bằng miligam.

Khi tính ρ_{ex} cần xem xét mọi bước làm giàu trước khi phân tích.

8.4 Biểu thị kết quả

Lập bảng các giá trị đã đo và các giá trị đã tính cho từng thời gian lấy mẫu và từng bình thử và vẽ đường hấp phụ (phần trăm được hấp phụ theo thời gian).

Biểu thị giá trị trung bình của phần trăm được loại bỏ tại thời điểm kết thúc của phép thử theo "mức độ hấp phụ của hợp chất thử" trong báo cáo thử. Nếu phép thử kéo dài thêm, giá trị cuối cùng không cao nhất thì sử dụng giá trị cao nhất. Làm tròn kết quả cuối cùng tới số nguyên gần nhất.

Biểu thị (tùy chọn) giá trị trung bình của hệ số phân bố trong các bình thử song song tại thời điểm kết thúc của phép thử theo "hệ số phân bố của hợp chất thử giữa pha nước và bùn, tính bằng lít trên kilogam".

Biểu thị (tùy chọn) cân bằng khối lượng theo phần trăm.

9 Xác nhận tính đúng đắn của phép thử

Thông thường, dung lượng hấp phụ của bùn hoạt hóa riêng biệt không thay đổi quá nhiều. Vì thế, không cần kiểm tra dung lượng hấp phụ trong mỗi lần phân tích phép thử dựa theo hợp chất chuẩn (4.3), và số liệu xác nhận tính đúng đắn sẽ vì thế mà không luôn luôn có sẵn. Tuy nhiên, khi một hợp chất thử đã được sử dụng, thì phép thử đã được xem xét tính đúng đắn nếu phần trăm hấp phụ trong bình F_C sau 24 h lớn hơn 90 %. Nếu tiêu chí này không đầy đủ thì tốt nhất nên lập lại phép thử, ví dụ sử dụng bùn hoạt hóa khác.

CHÚ THÍCH: Thực hiện phép thử vòng trong quá trình xây dựng tiêu chuẩn này đã đo được mức độ hấp phụ > 90 % đối với mẫu thử cơ bản 4 trong mẫu không có của bùn hoạt hóa và < 20 % trong trường hợp có bùn (F_S) sau 24 h ở độ cứng tiêu chuẩn là 2,5 mol/L.

Nếu tính được, cân bằng khối lượng phải > 80 %. Nếu không có trong trường hợp này thì kiểm tra phương pháp phân tích và sử dụng, nếu cần và có thể, thay phương pháp khác.

10 Báo cáo thử nghiệm

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

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Mọi thông tin cần để nhận biết hợp chất thử và hợp chất chuẩn tham chiếu, nếu được sử dụng và nồng độ của chúng trong các bình thử;
- c) Độ cứng, tỷ lệ Ca/Mg và dung lượng đệm của môi trường thử (tức là thể tích của dung dịch A đến D đã sử dụng, nếu không theo quy định trong Điều 7);
- d) Nguồn của bùn hoạt hóa hoặc bùn sơ cấp được sử dụng và nồng độ của chất rắn lơ lửng trong bùn;
- e) Toàn bộ khoảng thời gian thực hiện phép thử và nhiệt độ ủ trong quá trình thử;
- f) Phương pháp xác định hợp chất thử và hợp chất chuẩn đã sử dụng;
- g) Tất cả dữ liệu đã tính và số liệu đã đo và đường hấp phụ đã vẽ;
- h) Nguyên nhân loại bỏ mọi kết quả và chi tiết của mọi sự cải biên tới quy trình thử tiêu chuẩn và mọi tình huống mà có thể có ảnh hưởng đến kết quả.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 6226 (ISO 8192), Chất lượng nước – Phép thử sự ức chế khả năng tiêu thụ oxy của bùn hoạt hóa dùng để oxy hóa các hợp chất cacbon và amoni.
 - [2] TCVN 6634 (ISO 8245), Chất lượng nước. Hướng dẫn xác định cacbon hữu cơ tổng số (TOC) và cacbon hữu cơ hoà tan (DOC).
 - [3] TCVN 6625:2000 (ISO 11923), Chất lượng nước. Xác định chất rắn lơ lửng bằng cách lọc qua cái lọc sợi thủy tinh.
 - [4] ISO/TR 15462, Water quality — Selection of tests for biodegradability.
 - [5] *OECD Guideline for Testing of Chemicals No. 106 — Adsorption, Desorption*, Paris (1999).
 - [6] PAGGA, U., and TAEGER, K., Development of a Method for Adsorption of Dyestuffs on Activated Sludge, *Wat. Res.*, **28**, pp. 1051-1057 (1994).
 - [7] KÖRDEL, W., HENNECKE, D., and FRANKE, C., Determination of the Adsorption Coefficients of Organic Substances on Sewage Sludges, *Chemosphere*, **35**, pp. 107-109 (1997).
 - [8] KERR, K.M., LARSON, R.J., and MCAVOY, D.C., Evaluation of an Inactivation Procedure for Determining the Sorption of Organic Compounds to Activated Sludge, *Ecotoxicology and Environm. Safety*, **47**, pp. 314-322 (2000).
-