

ĐLVN 387 : 2021

**PHƯƠNG TIỆN ĐO NHU CẦU OXY HÓA HỌC CỦA
TRẠM QUAN TRẮC MÔI TRƯỜNG NƯỚC
QUY TRÌNH KIỂM ĐỊNH**

*Chemical oxygen demand analyzers of water monitoring station –
Verification procedure*

HÀ NỘI – 2021

Lời nói đầu:

ĐLVN 387 : 2021 do Trung tâm Quan trắc môi trường miền Bắc biên soạn, Tổng cục Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng ban hành.

Phương tiện đo nhu cầu oxy hóa học của trạm quan trắc môi trường nước – Quy trình kiểm định

Chemical oxygen demand analyzers of water monitoring station – Verification procedure

1 Phạm vi áp dụng

Văn bản kỹ thuật này quy định quy trình kiểm định ban đầu, kiểm định định kỳ và kiểm định sau sửa chữa đối với phương tiện đo nhu cầu oxy hóa học của trạm quan trắc môi trường nước (nước mặt, nước thải) có phạm vi đo đến 500 mg/L.

Ghi chú: Văn bản kỹ thuật này có thể áp dụng đối với phương tiện đo nhu cầu oxy hóa học của trạm quan trắc nước ngầm, phương tiện đo nhu cầu oxy hóa học của trạm quan trắc nước biển.

2 Giải thích từ ngữ và đơn vị đo

Các từ ngữ trong văn bản này được hiểu như sau:

2.1 Nhu cầu oxy hóa học (COD): là chỉ số đo lượng oxy cần thiết để tạo ra các phản ứng oxy hóa trong dung dịch.

2.2 Dung dịch chuẩn gốc COD được chứng nhận (CRM): là loại chất chuẩn có hàm lượng nhu cầu oxy hóa học trong nước xác định, đã được chứng nhận về nồng độ và được liên kết chuẩn theo quy định.

2.3 Dung dịch chuẩn pha loãng (RM): Là dung dịch chuẩn được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc (CRM).

2.4 TOC (Total Organic Compound): tổng các hợp chất hữu cơ.

2.5 Sai số cho phép lớn nhất (MPE - Maximum Permission Error): là chênh lệch lớn nhất cho phép (dương hoặc âm) giữa giá trị đo được trên phương tiện đo được kiểm định với giá trị của chuẩn được đưa vào phương tiện đo.

2.6 Độ tuyến tính (Linearity): là sự phụ thuộc tuyến tính giữa đại lượng đo được và nồng độ chất phân tích.

2.7 Độ lặp lại (Repeatability): là đại lượng đặc trưng cho mức độ gần nhau giữa kết quả của các phép đo liên tiếp cùng một đại lượng do tiến hành trong các điều kiện đo như nhau. Độ lặp lại của kết quả đo được xác định thông qua độ lệch chuẩn (s).

2.8 Độ trôi (Drift): là sự sai lệch về giá trị đo được giữa phép đo đầu tiên với phép đo sau một khoảng thời gian nhất định của phương tiện đo.

ĐLVN 387 : 2021

2.9 *PTĐ*: Phương tiện đo nhu cầu oxy hóa học của trạm quan trắc môi trường nước cần kiểm định.

2.10 *Đơn vị đo*: mg/L.

3 Các phép kiểm định

Phải lần lượt tiến hành các phép kiểm tra ghi trong Bảng 1.

Bảng 1

TT	Tên phép kiểm định	Theo điều mục của QTKĐ	Chế độ kiểm định		
			Ban đầu	Định kỳ	Sau sửa chữa
1	Kiểm tra bên ngoài.	7.1	+	+	+
2	Kiểm tra kỹ thuật.	7.2	+	+	+
3	Kiểm tra đo lường.	7.3			
3.1	Kiểm tra điểm “0”	7.3.3	+	+	+
3.2	Kiểm tra sai số	7.3.4	+	+	+
3.3	Kiểm tra độ tuyến tính	7.3.5	+	+	+
3.4	Kiểm tra độ lặp lại	7.3.6	+	+	+
3.5	Kiểm tra độ trôi	7.3.7	+	+	+

4 Phương tiện kiểm định

Phương tiện kiểm định được ghi trong Bảng 2.

Bảng 2

TT	Tên phương tiện kiểm định	Đặc trưng kỹ thuật đo lường cơ bản	Áp dụng cho điều mục của quy trình
1	Chuẩn đo lường		
	Dung dịch chuẩn COD	- Giá trị chứng nhận phù hợp với dải đo cần kiểm định; - Độ không đảm bảo (ĐKĐB): $\leq 1,5\%$.	7.3
2	Phương tiện đo khác		
2.1	Dung dịch kiểm tra điểm “không”	- Nước tinh khiết đã được lọc qua bộ lọc 0,22 μm ; - Độ dẫn điện $\leq 0,055 \mu\text{S/cm}$; - TOC $\leq 5 \mu\text{g/L}$.	7.3.3

TT	Tên phương tiện kiểm định	Đặc trưng kỹ thuật đo lường cơ bản	Áp dụng cho điều mục của quy trình
2.2	Thiết bị đo COD dùng trong trường hợp pha loãng dung dịch chuẩn	- Phạm vi đo: đến 500 mg/L; - Độ chính xác: $\leq 1/3 MPE $ tại điểm kiểm tra.	7.3
2.3	Bình định mức dùng trong trường hợp pha loãng dung dịch chuẩn	- Dung tích: 50, 100, 200, 250, 500, 1000 mL; - Độ chính xác: Cấp A (Theo TCVN 7153 : 2002/ISO 1042 : 1998).	6
2.4	Pipet dùng trong trường hợp pha loãng dung dịch chuẩn	- Dung tích: 1, 2, 3, 5, 10, 20, 25 ml; - Độ chính xác: Cấp A. (Theo TCVN 7151 : 2010/ISO 648 : 2008 đối với Pipet một mức hoặc TCVN 7150 : 2007/ISO 835 : 2007 đối với Pipet chia độ).	6
2.5	Phương tiện đo nhiệt độ và độ ẩm môi trường.	- Nhiệt độ: $(0 \div 50) ^\circ\text{C}$; Giá trị độ chia: $\leq 1 ^\circ\text{C}$; - Độ ẩm không khí: $(25 \div 95) \%RH$; Giá trị độ chia: $\leq 1 \%RH$.	5
3	Phương tiện phụ		
3.1	Nước cất.	Nước loại 1 theo TCVN 4851 : 1989.	7
3.2	Bình xít tia.		7
3.3	Giấy thấm.		7

5 Điều kiện kiểm định

Khi tiến hành kiểm định phải đảm bảo các điều kiện sau đây:

- + Nhiệt độ: $(20 \div 30) ^\circ\text{C}$;
- + Độ ẩm không khí: $\leq 80 \%RH$ không đọng sương;

6 Chuẩn bị kiểm định

Trước khi tiến hành kiểm định phải thực hiện các công việc chuẩn bị sau đây :

- Chuẩn bị dung dịch kiểm tra điểm “0” bằng nước tinh khiết có thông số kỹ thuật như trong Mục 2.1, Bảng 2.
- Trường hợp sử dụng dung dịch chuẩn trực tiếp: chọn các dung dịch chuẩn có nồng độ được chứng nhận theo yêu cầu sau:

ĐLVN 387 : 2021

- + Điểm kiểm định thứ nhất có giá trị nồng độ nằm trong khoảng (20 ± 10) % phạm vi đo cần kiểm định;
- + Điểm kiểm định thứ hai có giá trị nồng độ nằm trong khoảng (50 ± 10) % phạm vi đo cần kiểm định;
- + Điểm kiểm định thứ ba có giá trị nồng độ nằm trong khoảng (80 ± 10) % phạm vi đo cần kiểm định;
- Trường hợp sử dụng dung dịch chuẩn được chuẩn bị bằng phương pháp pha loãng dung dịch chuẩn gốc thì cần đo kiểm tra lại nồng độ chuẩn sau pha loãng bằng thiết bị đo COD có thông số kỹ thuật được quy định tại Mục 2.2, Bảng 2. Các dung dịch chuẩn được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc cũng được chuẩn bị với 03 điểm kiểm định có nồng độ tương tự như trường hợp sử dụng dung dịch chuẩn trực tiếp.
- Trước khi tiến hành kiểm định, đầu đo hoặc khoang đo của PTĐ phải được làm sạch với dung môi thích hợp tùy thuộc vào vật liệu chế tạo đầu đo, theo hướng dẫn của nhà sản xuất ghi trong tài liệu kỹ thuật, sau đó rửa lại bằng nước cất.
- Trước khi tiến hành kiểm định, thiết bị đo COD (dùng trong trường hợp pha loãng dung dịch chuẩn), PTĐ cần kiểm định và các dung dịch chuẩn phải được để ổn định tại nhiệt độ phòng kiểm định ít nhất 1 giờ trước khi tiến hành kiểm định.
- Thiết bị đo COD (dùng trong trường hợp pha loãng dung dịch chuẩn) phải được vận hành theo hướng dẫn của nhà sản xuất và phải được bật ổn định trước khi đo tối thiểu 30 phút.

7 Tiến hành kiểm định

7.1 Kiểm tra bên ngoài

Phải kiểm tra bên ngoài theo các yêu cầu sau đây:

Kiểm tra bằng mắt để xác định sự phù hợp của PTĐ với các yêu cầu quy định trong tài liệu kỹ thuật về hình dáng, kích thước, hiển thị, nguồn điện sử dụng, nhãn hiệu và phụ kiện kèm theo.

7.2 Kiểm tra kỹ thuật

Phải kiểm tra kỹ thuật theo các yêu cầu sau đây:

- Kiểm tra trạng thái hoạt động bình thường của PTĐ theo tài liệu kỹ thuật của nhà sản xuất.
- Kiểm tra cấu trúc PTĐ bao gồm: vật liệu chế tạo, phương pháp đo, đầu điện cực, ...
- Kiểm tra bộ phận hiển thị bao gồm: phạm vi đo, giá trị độ chia, bộ phận ghi dữ liệu, bộ phận tính toán dữ liệu, hệ thống cảnh báo, cơ cấu hiệu chỉnh, bảo mật...

7.3 Kiểm tra đo lường

Phương tiện đo nhu cầu oxy hóa học của trạm quan trắc được kiểm tra đo lường theo trình tự nội dung, phương pháp và yêu cầu sau đây:

7.3.1 Phương pháp kiểm định

Phương pháp kiểm định là so sánh kết quả đo trực tiếp giá trị nồng độ COD của dung dịch chuẩn bằng PTĐ và giá trị nồng độ COD của dung dịch chuẩn hoặc giá trị đo được bằng thiết bị đo COD (dùng trong trường hợp pha loãng dung dịch chuẩn).

7.3.2 Yêu cầu đo lường

7.3.2.1 Sai số cho phép lớn nhất (MPE):

- Sai số cho phép lớn nhất tại điểm “0” quy định trong Bảng 3.

Bảng 3

Độ phân giải của PTĐ	MPE tại điểm “0”
mg/L	
0,01	± 0,1
0,1	± 1
1	± 2

- Sai số cho phép lớn nhất tại điểm kiểm tra ± 5 %.

7.3.2.2 Độ tuyến tính toàn thang đo (LFS):

- Độ tuyến tính toàn thang đo được xác định thông qua hệ số hồi quy tuyến tính (R^2)
- Độ tuyến tính toàn thang đo không được lớn hơn 1 % tương đối ($R^2 \geq 0,99$).

7.3.2.3 Độ lặp lại (R):

- Độ lặp lại của kết quả đo được xác định thông qua độ lệch chuẩn (s).
- Độ lệch chuẩn của kết quả đo không được lớn hơn $1/3 |MPE|$ tại điểm kiểm tra.

7.3.2.4 Độ trôi (D):

- Độ ổn định của kết quả đo được thể hiện thông qua độ trôi của kết quả đo sau mỗi 2 giờ làm việc.
- Độ trôi tại điểm nồng độ không được vượt quá giới hạn MPE tại điểm kiểm tra.

7.3.3 Kiểm tra điểm “0”

- Sử dụng dung dịch chuẩn điểm “0” như đã chọn ở Mục 6. Tiến hành đo lặp lại tối thiểu 3 lần liên tiếp điểm “0” bằng PTĐ cần kiểm định để xác định sai số tại điểm “0”. Ghi kết quả đo được vào biên bản ở Phụ lục 1.
- Sai số tuyệt đối tại điểm “0” không được vượt quá giới hạn MPE tại điểm “0” quy định trong Mục 7.3.2.1.

7.3.4 Kiểm tra sai số

- Chọn các dung dịch chuẩn tương ứng tại Mục 6. Tại mỗi điểm kiểm định, đầu đo của PTĐ phải được tráng tối thiểu 03 lần và ngâm 10 phút trong dung dịch chuẩn tương ứng.
- Tại mỗi điểm kiểm định tiến hành đo lặp lại tối thiểu 03 lần liên tiếp bằng PTĐ.

ĐLVN 387 : 2021

Ghi kết quả đo được vào biên bản ở Phụ lục 1.

- Sai số tương đối tại điểm kiểm tra được tính theo công thức sau:

+ Trường hợp sử dụng dung dịch chuẩn được chuẩn bị bằng phương pháp pha loãng dung dịch chuẩn gốc:

$$\delta = \frac{\bar{C}_d - \bar{C}_{ch}}{\bar{C}_{ch}} \times 100 \quad (1.1)$$

Trong đó :

δ - Sai số tương đối của PTĐ tại điểm kiểm tra, %;

\bar{C}_d - Giá trị đọc trung bình 03 lần đo liên tiếp của PTĐ nồng độ dung dịch cần kiểm định, mg/L;

\bar{C}_{ch} - Giá trị đọc trung bình 03 lần đo liên tiếp của thiết bị đo COD, mg/L;

+ Trường hợp sử dụng dung dịch chuẩn trực tiếp:

$$\delta = \frac{\bar{C}_d - C_{ch}}{C_{ch}} \times 100 \quad (1.2)$$

Trong đó :

δ - Sai số tương đối của PTĐ tại điểm kiểm tra, %;

\bar{C}_d - Giá trị đọc trung bình 03 lần đo liên tiếp của PTĐ nồng độ dung dịch cần kiểm định, mg/L;

C_{ch} - Giá trị nồng độ của dung dịch chuẩn, mg/L

- Sai số δ không được vượt quá giới hạn MPE tại điểm kiểm tra quy định tại Mục 7.3.2.1.

7.3.5 Kiểm tra độ tuyến tính

- Độ tuyến tính toàn thang đo của PTĐ được kiểm tra bằng các điểm dung dịch chuẩn và phương pháp đo tương tự như Mục 7.3.4. Mối liên hệ giữa các giá trị đo được y_i và giá trị chuẩn x_i thể hiện bằng phương trình tuyến tính bậc 1:

$$y = a + bx, \text{ với } a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (2)$$

- Độ tuyến tính của PTĐ được đánh giá dựa vào hệ số hồi quy. Hệ số hồi quy được tính toán như sau:

$$R^2 = b^2 \quad (3)$$

Trong đó:

R : hệ số hồi quy tuyến tính;

b : độ dốc của đường cong hiệu chuẩn:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

\bar{y} : giá trị đo được trung bình 3 lần đo:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (5)$$

\bar{x} : giá trị trung bình của chuẩn:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (6)$$

- Độ tuyến tính toàn thang đo của PTĐ phải đáp ứng quy định tại Mục 7.3.2.2.

7.3.6 Kiểm tra độ lặp lại.

- Chọn 01 dung dịch chuẩn như đã chuẩn bị trong Mục 6 (trừ điểm 0) để tiến hành kiểm tra độ lặp lại.

- Dùng PTĐ đo tối thiểu 05 lần liên tiếp xác định nồng độ dung dịch chuẩn đã chọn. Ghi kết quả vào biên bản kiểm định ở Phụ lục 1.

- Độ lặp lại được tính theo độ lệch chuẩn s theo công thức sau:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}} \quad (7)$$

Trong đó:

n - số lần đo;

Y_i - giá trị đo thứ i ;

\bar{Y} - giá trị đo trung bình.

- Độ lệch chuẩn s phải đáp ứng quy định tại Mục 7.3.2.3.

7.3.7 Kiểm tra độ trôi

- Chọn dung dịch chuẩn như Mục 7.3.6

- Dùng PTĐ đo 03 lần dung dịch chuẩn đã chọn, mỗi lần cách nhau 02 giờ. Ghi kết quả vào biên bản kiểm định ở Phụ lục 1.

- Sai lệch giữa các kết quả đo sau so với kết quả phép đo đầu tiên phải đáp ứng quy định tại Mục 7.3.2.4.

8 Xử lý chung

8.1 Phương tiện đo nhu cầu oxy hóa học của trạm quan trắc môi trường nước sau khi kiểm định nếu đạt các yêu cầu quy định theo quy trình kiểm định này được cấp chứng chỉ kiểm định (tem kiểm định, dấu kiểm định, giấy chứng nhận kiểm định ...) theo quy định.

8.2 Phương tiện đo nhu cầu oxy hóa học của trạm quan trắc môi trường nước sau khi kiểm định nếu không đạt một trong các yêu cầu quy định của quy trình kiểm định này thì không được cấp chứng chỉ kiểm định mới và xóa dấu kiểm định cũ (nếu có).

8.3 Chu kỳ kiểm định của phương tiện đo nhu cầu oxy hóa học của trạm quan trắc môi trường nước: 12 tháng với điều kiện đảm bảo về bảo mật cơ cấu chính và tuân thủ các điều kiện về vận hành và bảo quản theo khuyến nghị của nhà sản xuất.

Tên cơ quan kiểm định

.....

BIÊN BẢN KIỂM ĐỊNH

Số:

Tên phương tiện đo:

Kiểu:Số:.....

Cơ sở sản xuất:Năm sản xuất:.....

Đặc trưng kỹ thuật:.....

.....

Cơ sở sử dụng:.....

Phương pháp thực hiện:.....

Chuẩn, thiết bị chính được sử dụng:.....

Điều kiện môi trường:.....

Người thực hiện:Ngày thực hiện:.....

Địa điểm thực hiện:.....

Chế độ kiểm định: Ban Đầu Định Kỳ Sau sửa chữa

KẾT QUẢ

1. Kiểm tra bên ngoài: Đạt Không đạt

2. Kiểm tra kỹ thuật: Đạt Không đạt

3. Kiểm tra đo lường:

- Kiểm tra điểm "0":

TT	Giá trị chuẩn	Kết quả đo	Sai số	MPE Tại điểm "0"
				(.....)
1				

Kết luận: Đạt Không đạt

- Kiểm tra sai số:

TT	Giá trị chuẩn	Kết quả đo	Sai số	MPE Tại điểm kiểm tra
	(.....)			
1				
2				
3				

Kết luận:

Đạt

Không đạt

- Kiểm tra độ tuyến tính:

TT	Thang đo từ đến		
	Kết quả đo	Giá trị chuẩn	Hệ số hồi quy tuyến tính (R ²)
	(.....)		
1			
2			
3			
4			

Kết luận:

Đạt

Không đạt

- Kiểm tra độ lặp lại:

STT	Giá trị chuẩn:		
	Kết quả đo	Độ lệch chuẩn	Độ lệch chuẩn cho phép
	(.....)		
1			1/3 MPE Tại điểm kiểm tra
2			
3			
4			
5			

Kết luận: Đạt Không đạt

- Kiểm tra trôi:

STT	Giá trị chuẩn:			
	Thời gian đo	Kết quả đo	Sai số với phép đo đầu tiên	Giới hạn cho phép
	(.....)	(.....)		
1			/	/
2				MPE Tại điểm kiểm tra
3				

Kết luận: Đạt Không đạt

4 Kết luận:.....

Người soát lại

Kiểm định viên

TÀI LIỆU THAM KHẢO

LUẬT ĐO LƯỜNG năm 2011.

ĐLVN 113 : 2003

Yêu cầu về nội dung và cách trình bày văn bản kỹ thuật Đo lường Việt Nam.

TCVN 6165 : 2009 (ISO/IEC GUIDE 99 : 2007)

Từ vựng quốc tế về đo lường học – khái niệm, thuật ngữ chung và cơ bản (VIM).

EPA METHOD 410.4

The determination of Chemical Oxygen Demand by Semi-automated Colorimetry.

ISO 6060 : 1989

Water quality – Determination of the chemical oxygen demand

STANDARD METHODS COMMITTEE 1997

5220 Chemical oxygen demand (COD).

ASTM D1252

Standard test methods for chemical oxygen demand (dichromate oxygen demand) of water.