TCVN **TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

TCVN 6181-3:2015
ISO 6703-3:1984

Xuất bản lần 1

CHẤT LƯỢNG NƯỚC - XÁC ĐỊNH XYANUA - PHẦN 3: XÁC ĐỊNH XYANOGEN CLORUA

Water quality - Determination of cyanide - Part 3: Determination of cyanogen chloride

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 6181-3:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 6703-3:1984 đã được rà soát và phê duyệt lại vào năm 2012 với bố cục và nội dung không thay đổi.

TCVN 6181-3:2015 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.

Bộ tiêu chuẩn TCVN 6181 (ISO 6703), ***Chất lượng nước – Xác định xyanua*** **gồm các tiêu chuẩn sau:**

- **TCVN 6181-1:1996 (ISO 6703-1:1984), Phần 1: Xác định xyanua tổng;**
- **TCVN 6181-2:2015 (ISO 6703-2:1984), Phần 2: Xác định xyanua dễ giải phóng;**
- **TCVN 6181-3:2015 (ISO 6703-3:1984), Phần 3: Xác định xyanogen clorua.**

Chất lượng nước - Xác định kyanua - Phần 3: Xác định xyanogen clorua

Water quality – Determination of cyanide –
Part 3: Determination cyanogen chloride

CẢNH BÁO: Cần chú ý tới độc tính của xyanua và phải đặc biệt cẩn trọng khi xử lý xyanua và các dung dịch của chúng.

Tất cả mọi thao tác phải thực hiện trong tủ hút. Tránh tiếp xúc với da và mắt. Khi hút luôn luôn sử dụng pipet an toàn (pipet có quả bóp). Việc khử độc các mẫu và các dung dịch có chứa xyanua hay các kim loại nặng tuân theo các quy định của cơ quan quản lý có thẩm quyền.

Các hóa chất khác được quy định trong tiêu chuẩn này đều nguy hại, ví dụ như pyridin.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định các xyanua theo xyanogen clorua trong nước (xem Điều 2).

Phương pháp có thể áp dụng để xác định nồng độ xyanogen clorua trong khoảng từ 0,02 mg/L đến 15 mg/L.

Nhiều ion và các hợp chất được liệt kê trong Bảng 1, nếu chúng tồn tại độc lập hay kết hợp ở nồng độ của chúng ở trên nồng độ giới hạn đã quy định thì gây cản trở đến phương pháp (danh sách này chưa nêu đầy đủ các chất gây cản trở).

Sự có mặt của các andehyt, ví dụ formandehyt làm chỉ số xyanua thấp do hình thành xianohydrin.

Bảng 1 – Chất cản trở

Chất cản trở	Nồng độ giới hạn mg/L
Ion sunfit	1000
Ion polysunfit	300
Ion sunfit và polysunfit	1000
Ion sunfit	500
Ion sunfat	1000
Ion thioxyanat	1000
Clorua (nguyên tố)	250

2 Thuật ngữ định nghĩa

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

2.1

Xyanogen clorua (cyanogen chloride)

Sản phẩm phản ứng đầu tiên khi các hợp chất xyanua bị clo hóa.

Xyanogen clorua là một khí và chỉ hòa tan ít trong nước, nhưng có độc tính cao ngay cả ở nồng độ thấp.

3 Nguyên tắc

Dung dịch thiếc (II) clorua được bổ sung vào mẫu và lôi cuốn xyanogen clorua đã giải phóng ở pH = 5,4 và nhiệt độ phòng bằng lôi cuốn theo một dòng khí vào dung dịch hấp thụ có chứa pyridin/axit bacbituric. Xác định nồng độ xyanogen clorua bằng đo quang.

4 Thuốc thử

Tất cả các thuốc thử đạt cấp phân tích được công nhận và nước được sử dụng là nước cất hoặc nước đã loại ion.

4.1 Axit clohydric, dung dịch, ρ = 1,12 g/mL.

4.2 Axit clohydric, dung dịch, c(HCl) = 1 mol/L.

4.3 Thiếc (II) clorua, dung dịch.

Hòa tan 50 g thiếc (II) clorua ngậm hai phân tử nước ($SnCl_2.2H_2O$) trong dung dịch axit clohydric (4.2) và cũng pha loãng bằng dung dịch axit clohydric tới 100 mL.

Chuẩn bị dung dịch mới hàng tuần.

4.4 Natri clorua, dung dịch, c(NaCl) = 0,5 mol/L.

4.5 Natri hydroxit, dung dịch, c(NaOH) = 0,4 mol/L.

4.6 Pyridin/axit bacbituric, dung dịch.

Cho 3 g axit bacbituric ($C_4H_4N_2O_3$) vào bình định mức một vạch dung tích 50 mL, tráng thành bình bằng lượng nước vừa đủ để làm ẩm axit bacbituric, thêm 15 mL pyridin (C_5H_5N) và khuấy cho tới khi trộn đều. Thêm 3 mL dung dịch axit clohydric (4.1) và pha loãng tới vạch bằng nước.

Bảo quản qua đêm trong tủ lạnh và nếu cần, lọc để loại bỏ mọi axit bacbituric không tan.

Dung dịch ổn định khoảng một ngày nếu được bảo quản trong tối và khoảng một tuần nếu được bảo quản trong tủ lạnh.

4.7 Kali xyanua, dung dịch tiêu chuẩn tương ứng với 10 mg CN^-/L.

Hòa tan 25 mg kali xyanua trong dung dịch natri hydroxit (4.5) và pha loãng tới 1000 mL trong bình định mức một vạch bằng chính dung dịch natri hydroxit này.

Chuẩn hóa dung dịch này bằng chuẩn độ với dung dịch bạc nitrat (4.8) ngay trước khi sử dụng hoặc hàng ngày, nếu tiến hành một số lượng lớn các phép thử.

4.8 Bạc nitrat, dung dịch $c(AgNO_3)$ = 0,01 mol/L.

Bảo quản trong chai tối màu.

4.9 Dung dịch đệm, có pH = 5,4.

Hòa tan 6 g natri hydroxit trong khoảng 50 mL nước, thêm 11,8 g axit sucxinic ($C_4H_6O_4$) và pha loãng bằng nước tới 100 mL.

4.10 Cloramin-T, dung dịch.

Hòa tan 0,5 g cloramin-T ngậm ba phân tử nước ($C_7H_7ClNaNSO_2.3H_2O$) với nước trong bình định mức một vạch 50 mL và pha loãng tới vạch bằng nước.

Chuẩn bị dung dịch mới hàng tuần. Kiểm tra từng mẻ cloramin-T dựa theo đường hiệu chuẩn.

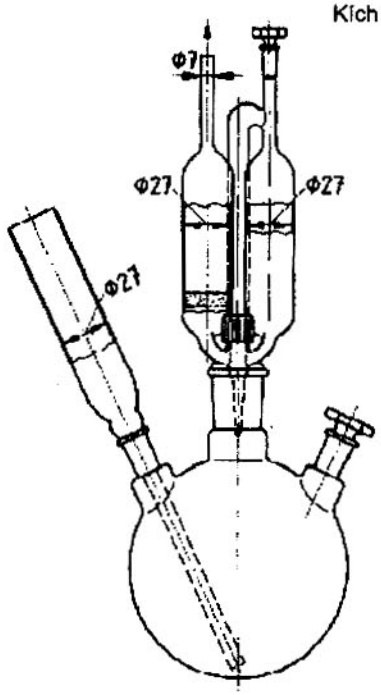
5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ của phòng thử nghiệm thông thường, và

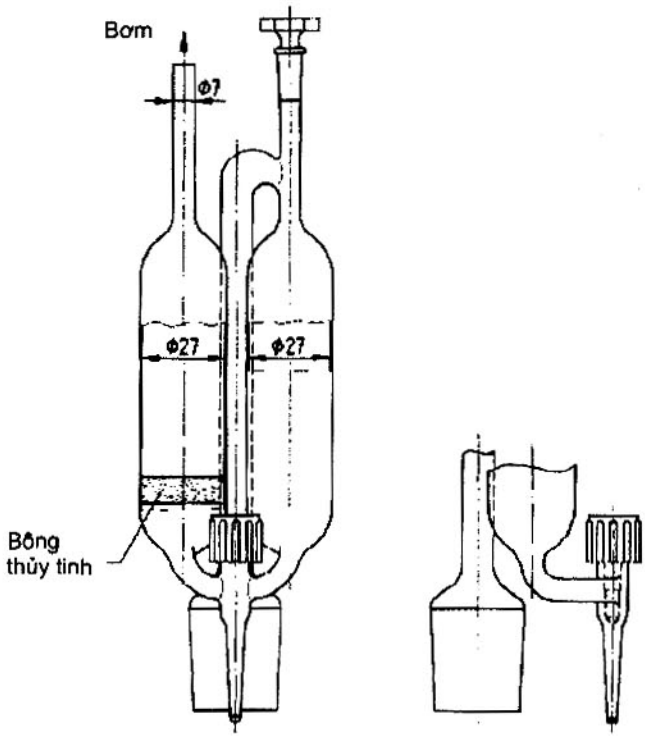
5.1 Bình chưng cất 3 cổ, dung tích 500 mL, có các chỗ nối hình nón chuẩn (cổ giữa 29/32, các cổ bên cạnh 14,5/23 như đã nêu trong Hình 1).

5.2 Bình hấp thụ, bảo vệ chất lỏng chảy ngược, bằng thủy tinh xốp G1 (xem Hình 2).

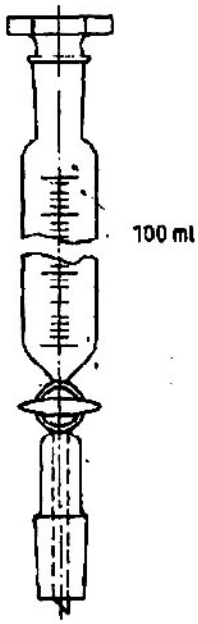
Kích thước tính bằng milimet



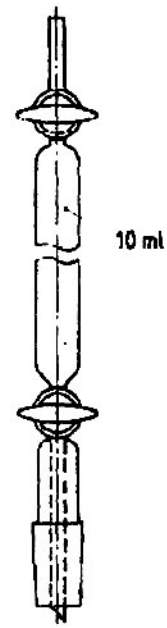
Hình 1 – Bình chưng cất ba cổ



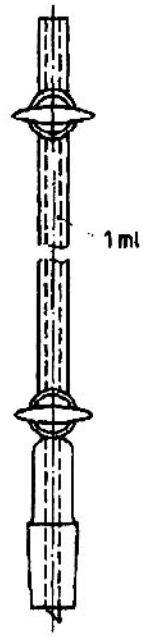
Hình 2 – Bình hấp thụ



Hình 3 – Phễu tách



Hình 4 – Phễu lấy mẫu 10 mL



Hình 5 – Phễu lấy mẫu 1 mL

5.3 Phễu tách[1] dung tích 100 mL (xem Hình 3).

5.4 Phễu lấy mẫu[1] dung tích 10 mL (xem Hình 4).

5.5 Phễu lấy mẫu[1] dung tích 1 mL (xem Hình 5).

5.6 Bình định mức, dung tích 25 mL, 50 mL, 250 mL và 1 000 mL.

5.7 Lưu lượng kế

5.8 Máy đo quang, với cuvet có chiều dài quang 10 mm.

6 Lấy mẫu và mẫu

Đối với các nồng độ xyanogen clorua dự tính nhỏ hơn 0,15 mg/L, lấy mẫu bằng phễu tách (5.3). Đối với các nồng độ dự tính giữa khoảng từ 0,15 mg/L đến 1,5 mg/L, lấy mẫu trong phễu lấy mẫu 10 mL (5.4) và đối với các nồng độ dự tính ở giữa khoảng từ 1,5 mg/L đến 15 mg/L, lấy mẫu bằng phễu lấy mẫu 1 mL. (5.5).

Tiến hành lấy mẫu bằng cách nhúng ngập phễu thích hợp vào nước để lấy mẫu (đóng van ngắt bên dưới bề mặt nước). Nếu sử dụng phễu tách (5.3), cho 5 mL dung dịch thiếc (II) clorua (4.3) vào phễu trước khi lấy mẫu. Nút ngay phễu.

Nếu sử dụng một phễu lấy mẫu (5.4 hoặc 5.5) để lấy mẫu, cho 5 mL dung dịch thiếc (II) clorua (4.3) vào phễu tách (5.3) và pha loãng bằng nước tới 100 mL.

Tráng phễu lấy mẫu (5.4 hoặc 5.5) bằng nước và cho nước đó vào trong phễu tách (5.3). Mở van ngắt của phễu tách thứ nhất, sau đó mở van ngắt của phễu lấy mẫu thấp hơn, cuối cùng mở van ngắt của phễu cao hơn. Sau khi nước chảy ra khỏi van ngắt lấy mẫu khoảng 20 mL, đóng van ngắt của phễu tách, bỏ phễu lấy mẫu và nút ngay phễu tách.

Phân tích mẫu càng sớm càng tốt. Nếu cần bảo quản thì giữ mẫu trong tối và chỗ mát.

7 Cách tiến hành

7.1 Tách xyanogen clorua

Cho bình hấp thụ (5.2) vào cổ giữa của bình chưng cất ba cổ (5.1) và rót 2 mL dung dịch đệm (4.9), 3 mL dung dịch pyridin/axit bacbituric (4.6), 8 mL dung dịch natri clorua (4.4) và khoảng 8 mL nước vào bình hấp thụ. (Dung dịch hấp thụ này có thể được trộn đều, trước khi sử dụng, trong bình tối màu; dung dịch hỗn hợp này ổn định khoảng vài ngày ở nhiệt độ phòng).

Nối bình hấp thụ với bơm và điều chỉnh dòng khí tới khoảng 40 L/h. Cho phễu tách (5.3) vào một cổ bên và một phễu khác (5.4 hoặc 5.5) với cổ bên thứ hai. Rót 10 mL dung dịch đệm (4.9) vào bình nón. Mở

[1] Các thể tích chiết của phễu lấy mẫu (5.4 và 5.5) và phễu tách (5.3) phải được xác định trước khi sử dụng.

van ngắt của phễu tách và di chuyển nút cẩn thận để cho khí đi vào. Khi phễu tách rỗng, bỏ nút và tráng phễu bằng một lượng nước nhỏ.

Sau 1 min, đóng van ngắt của phễu tách, sao cho dòng khí đi vào bình nón qua phễu còn lại.

Sau 20 min, tháo bộ phận nối cung cấp khí. Chuyển các thành phần chứa của bình hấp thụ vào bình định mức, tráng bình bằng một phần nước rất nhỏ, pha loãng tới vạch và trộn đều.

7.2 Phép thử trắng

Tiến hành phép thử trắng song song với phép xác định, sử dụng cùng loại thuốc thử với cùng lượng và theo cùng một quy trình, nhưng thay mẫu thử bằng nước.

7.3 Xác định

Ngay sau khi tách xyanogen clorua (không quá 10 min), đo độ hấp thụ của dung dịch hấp thụ ở 578 nm, sử dụng dung dịch thử trắng (7.2), làm dịch lỏng chuẩn.

7.4 Chuẩn bị đồ thị hiệu chuẩn

7.4.1 Chuẩn bị dung chuẩn phù hợp

Sử dụng pipet chuyển 2 mL, 5 mL, 20 mL và 25 mL, lần lượt, dung dịch kali xyanua tiêu chuẩn (4.7) vào trong một dãy bốn bình định mức một vạch dung tích 250 mL (5.6). Pha loãng tới vạch bằng dung dịch natri hydroxit (4.5) và trộn đều.

Sử dụng pipet chuyển 10 mL từng dung dịch này vào bình định mức một vạch dung tích 25 mL (5.6) và vừa thêm vừa trộn 2 mL dung dịch đệm (4.9), 4 mL dung dịch axít clohydricric (4.2) và 1 mL dung dịch clororamin-T (4.10). Đóng nút bình và để yên 5 min ± 1 min.

Thêm 3 mL dung dịch pyridin/axit bactiburic (4.6) pha loãng tới vạch bằng nước và trộn đều.

7.4.2 Phép đo quang

Đo độ hấp thụ của từng dung dịch ở 578 nm trong ngăn đo có chiều dài quang 10 mm dựa theo dung dịch chuẩn[2]. Tiến hành các phép đo 20 min ± 5 min sau khi thêm dung dịch pyridin/axit bacbituric.

7.4.3 Dựng đồ thị

Dựng đồ thị của độ hấp thụ dựa theo các hàm lượng xyanua của dung dịch, tính bằng miligam. Tương quan giữa độ hấp thụ và nồng độ là tuyến tính. Thường xuyên kiểm đồ thị, đặc biệt, nếu sử dụng các gói hóa chất mới.

Kiểm tra các giá trị tuyệt đối của đồ thị hiệu chuẩn bằng chuẩn độ dung dịch tiêu chuẩn hiệu chuẩn bằng dung dịch bạc nitrat.

---

[2] Chuẩn bị dung dịch chuẩn này sử dụng 10 mL dung dịch natri hydroxit (4.5) thay cho dung dịch cất lôi cuốn.

8 Biểu thị kết quả

Nồng độ xyanogen clorua, tính bằng miligam trên lít, được tính theo Công thức:

$$\frac{2,36 \times m \times 1000}{V}$$

Trong đó:

m là hàm lượng xyanua đọc từ đường hiệu chuẩn, tính bằng miligam;

V là thể tích của mẫu, tính bằng mililít;

2,36 là hệ số chuyển đổi để biểu thị xyanua theo xyanogen clorua.

Báo cáo các kết quả tính bằng miligam trên lít.

9 Độ chụm

Phương pháp này là không thích hợp đối với phép thử liên phòng thử nghiệm vì không thể chuẩn bị và phân bố các dung dịch xyanogen clorua ổn định.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử phải bao gồm các thông tin sau:

a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;

b) Các kết quả và đơn vị được sử dụng;

c) Mọi dấu hiệu bất thường được ghi nhận trong quá trình xác định;

d) Các chi tiết của mọi quy trình không quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc các chi tiết bất thường khác làm ảnh hưởng đến kết quả.

Thư mục tài liệu tham khảo

[1] Mertens, H., *Z.f. Wasser und Abwasser – Forschung*, **9** (1976), pp. 183 – 195.

[2] Mertens, H., *Vom Wasser*, **52** (1979), pp. 61 – 74.