

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6181-2:2015

ISO 6703-2:1984

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC - XÁC ĐỊNH XYANUA -
PHẦN 2: XÁC ĐỊNH XYANUA DỄ GIẢI PHÓNG**

*Water quality - Determination of cyanide -
Part 2: Determination of easily liberatable cyanide*

HÀ NỘI - 2015

Lời nói đầu

TCVN 6181-2:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 6703-2:1984 đã được rà soát và phê duyệt lại vào năm 2012 với bố cục và nội dung không thay đổi.

TCVN 6181-2:2015 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 để giải phóng;
- TCVN 6181-3:2015 (ISO 6703-3:1984), Phần 3: Xác định xyanogen clorua.

Lời giới thiệu

Xyanua có thể có dạng ở trong nước ở dạng axit xianhydric (axit xiandric), các ion xyanua và các phức xyanua. Những hợp chất này có thể được xác định theo xyanua tổng hoặc xyanua để giải phóng. Nếu các hợp chất xyanua đã bị clo hóa, thì xyanogen clorua (ClCN) được tạo ra và hợp chất này phải được xác định riêng.

Các phương pháp đề cập trong TCVN 8161-1 (ISO 6703-1), TCVN 8161-2 (ISO 6703-2) và TCVN 8161-3 (ISO 6703-3) là thích hợp để kiểm soát chất lượng nước và để kiểm tra nước thải đô thị và nước thải công nghiệp. Các phương pháp này phù hợp với kỹ thuật có sẵn để phân giải các xyanua trong trạm xử lý và được dựa trên sự tách của hydro xyanua đã giải phóng (hoặc trong trường hợp TCVN 6181-3 (ISO 6703-3), là của xyanogen) do cất lôi cuốn bằng khí mang.

Tiêu chuẩn này bao gồm bốn mục. Mục một về sự giải phóng và hấp thụ của hydro xyanua. Ba mục còn lại là các phương pháp thay thế để xác định định lượng các ion xyanua, như sau:

- Phương pháp đo quang phổ bằng pyridin/axit bacbituric (mục hai).
- Phương pháp chuẩn độ sử dụng hiệu ứng Tyndall (mục ba).
- Phương pháp chuẩn độ sử dụng chất chỉ thị (mục bốn).

Các quy định kỹ thuật của ba phương pháp thay thế là cần thiết vì mỗi phương pháp có ưu điểm và nhược điểm. Có thể trích dẫn lưu ý khi áp dụng trong tất cả các trường hợp.

Khả năng áp dụng của từng phương pháp được mô tả trong Điều 8, Điều 16 và Điều 24.

CHÚ THÍCH: Do phản ứng của các hóa chất có chứa xyanua hoặc các chất tạo xyanua khác nhau, nên không thể chỉ rõ một phương pháp duy nhất để xác định định lượng các ion xyanua.

Chất lượng nước - Xác định xyanua - Phần 2: Xác định xyanua dễ giải phóng

Water quality - Determination of cyanide -

Part 2: Determination of easily liberatable cyanide

CẢNH BÁO: Cần chú ý tới độc tính của xyanua và phải đặc biệt thận 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 quy định ba phương pháp xác định xyanua dễ giải phóng trong nước (xem Điều 2).

Các phương pháp này có thể áp dụng cho nước chứa xyanua dễ giải phóng (tính theo ion xyanua) nhỏ hơn 50 mg/L, và nồng độ xyanua tổng (tính theo ion xyanua) nhỏ hơn 100 mg/L, nhưng nồng độ cao hơn có thể xác định bằng cách pha loãng mẫu thích hợp.

Các phương pháp và các khoảng tương ứng của hàm lượng xyanua dễ giải phóng phù hợp như sau:

- Phương pháp đo quang với khoảng pyridin/axit bacbituric từ 0,002 mg đến 0,025 mg xyanua;
- Phương pháp chuẩn độ sử dụng hiệu ứng Tyndall: > 0,005 mg xyanua;
- Phương pháp chuẩn độ sử dụng chất chỉ thị: > 0,05 mg xyanua.

Các ion và hợp chất sẽ gây cản trở cho phép xác định. Các chất này được nêu trong Bảng 1, và các nồng độ ở dưới nồng độ nêu trong Bảng 1 thì chúng không gây cản trở. Nếu chúng tồn tại độc lập hay kết hợp mà nồng độ của chúng ở dưới nồng độ giới hạn thì sẽ không gây cản trở cho việc tách hydro clorua. Bảng này vẫn chưa nêu đầy đủ các chất gây cản trở.

Bảng 1 – Chất cản trở

Chất cản trở	Nồng độ giới hạn mg/L
Ion sunfit	1000
Ion polysunfit	500
Ion sunfit và polysunfit	1000
Ion sunfit	500
Ion thiosunfat	1000
Ion thioxyanat	1000
Ion cacbonat	1000
Ion xyanat	1000
Ion nitrat	500
Ion nitrit	500
Ion amoni	2000
Ion sắt (II) và sắt (III)	5000
Ion đồng (II)	100
Ion niken (II)	50
Ion bạc	50
Ion thủy ngân	50
Ion cromat	300
Axit propionic	1000
Phenola	1000
Antraxen	100
Naptalen	100
Anisaldehyt	10
Piperonal	10
Pyrol	100
Pyridin	10
Clo (nguyên tố)	250
Hydro peroxit	10
Ion peborat	10

Nếu bất kỳ chất cản trở nào có nồng độ giới hạn bị vượt quá, phải pha loãng mẫu với nước cất, trước khi làm ổn định (xem Điều 6).

Các muối xyanua (phức pentaxyno với sắt), không thể bị phá hủy bởi sự clo hóa trong các điều kiện bình thường của quá trình xử lý nước thải, phân hủy một phần (tới 50 %), giải phóng axit xianhydric trong các điều kiện quy định. Nếu dự tính để loại trừ các muối xyanua, phải sử dụng quy trình đã qui định trong Điều 6 và 7.1. Tuy nhiên, phương pháp này chỉ được áp dụng khi nồng độ của ion đồng trong mẫu nhỏ

hơn 1 mg/L. Sự có mặt của các andehyt, ví dụ formandehyt, có thể cho các giá trị xyanua thấp hơn vì sự tạo thành xyanuahydrin.

2 Thuật ngữ định nghĩa

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

2.1

Xyanua dễ giải phóng (easily liberatable cyanide)

Xyanua từ các chất có nhóm xyanua và axit xianhydric có thể đo áp suất hơi ở pH = 4 và nhiệt độ phòng.

Các chất này bao gồm cả các xyanua mà sẽ bị clo hóa, đặc biệt là axit xianhydric, xyanua của kim loại kiềm, kiềm thổ và các phức xyanua của kẽm, cadmi, bạc, đồng và niken. Các phức xyanua này không bao gồm cả các phức xyanua của sắt và coban, nitrit, xyanat, thioxyanat và xyanogen clorua.

Mục một – Giải phóng và hấp thụ hydro xyanua

3 Nguyên tắc

Giải phóng hydro xyanua từ mẫu bằng cách xử lý ở pH = 4 với axit kẽm kim loại và EDTA. Lôi cuốn hydro xyanua theo một dòng không khí đi vào bình hấp thụ có chứa dung dịch natri hydroxit.

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, $\rho = 1,12 \text{ g/mL}$.

4.2 Axit clohydric, dung dịch, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/L}$.

4.3 Natri hydroxit, dung dịch, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/L}$.

4.4 Natri hydroxit, dung dịch, $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/L}$.

4.5 Thiếc(II) clorua, dung dịch.

Hòa tan 50 g thiếc (II) clorua ngậm hai phân tử nước ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) trong 40 mL dung dịch axit clohydric (4.2) và pha loãng bằng nước tới 100 mL.

Chuẩn bị dung dịch mới hàng tuần.

4.6 Phenolphtalein, dung dịch, chứa clorofom.

Hòa tan 0,03 g phenolphtalein trong 90 mL etanol và thêm 10 mL clorofom.

TCVN 6181-2:2015

4.7 Dung dịch¹ kẽm sunfat và cadmi sunfat

Hòa tan 100 g kẽm sunfat ngậm bảy phân tử nước ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) và 100 g cadmi sunfat ngậm tám phân tử nước ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$) trong nước và pha loãng bằng nước đến 1 000 mL.

4.8 Dung dịch đệm, pH = 4,0.

Hòa tan 80 g kali hydro phtalat ($C_8H_5KO_4$) trong 920 mL nước ấm.

4.9 EDTA, dung dịch.

Hòa tan 100 g axit etylendinitrotetraaxetat, muối natri ngậm hai phân tử nước ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) trong 940 mL nước ấm.

4.10 Bột kẽm

5 Thiết bị, dụng cụ

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

5.1 Thiết bị tách hydro xyanua bằng cát lõi cuốn

Thiết bị mô tả ở Hình 1, hoặc thiết bị tương đương được khuyến nghị và gồm các thành phần sau:

5.1.1 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).

5.1.2 Bình sinh hàn Liebig

5.1.3 Bình hấp thụ, bảo vệ chất lỏng chảy ngược.

5.1.4 Phễu

5.1.5 Lưu lượng kế

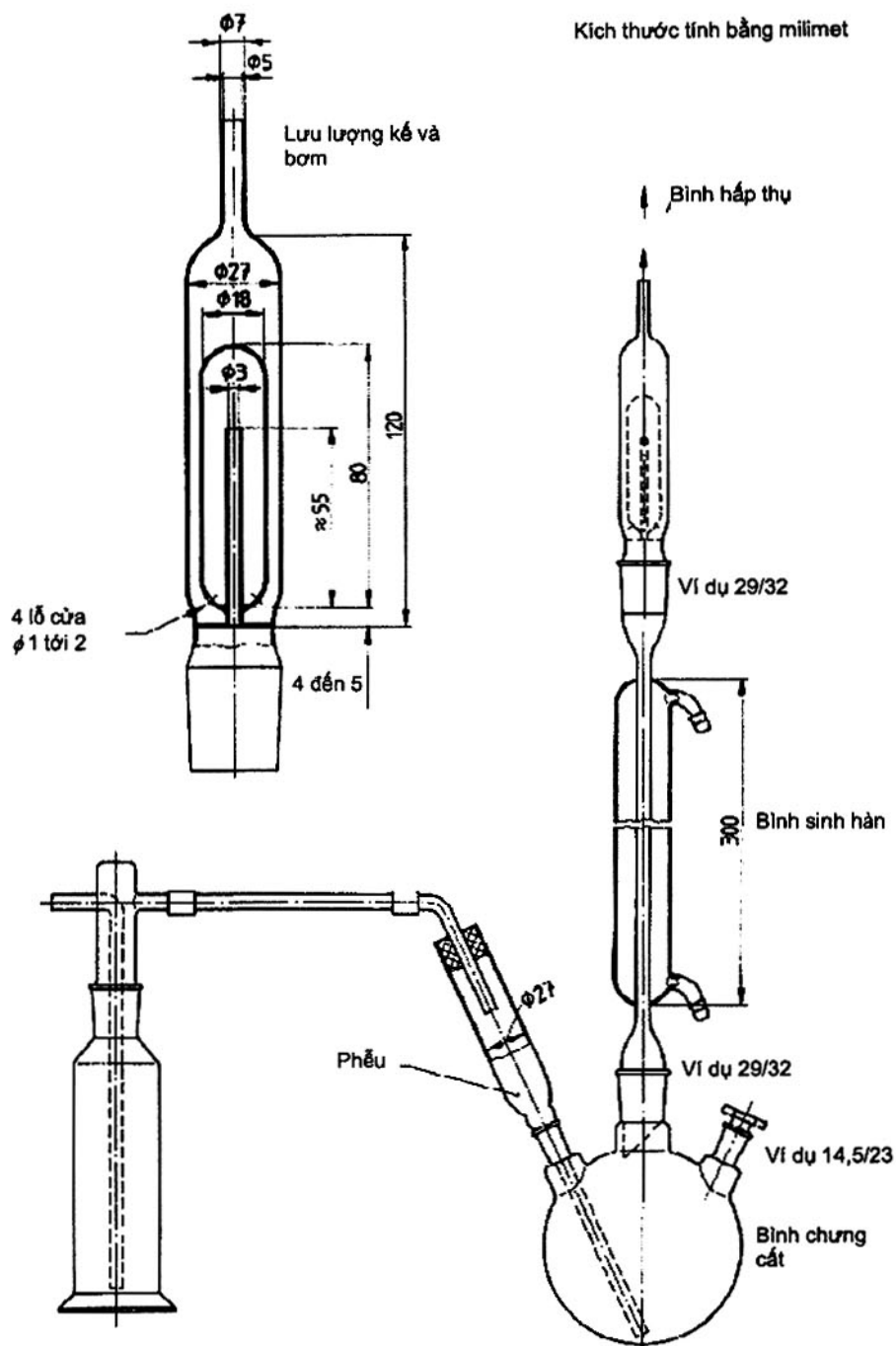
5.1.6 Chai rửa, dung tích 250 mL, để lọc không khí.

5.2 pH mét, lắp vừa điện cực thủy tinh vào các cổ bên cạnh của bình chưng cất.

5.3 Bình định mức một vạch, dung tích 25 mL, 50 mL, 250 mL và 1 000 mL.

¹ Muối kẽm được thêm vào để cung cấp kẽm hexaxyanoferrat bền, muối cadmi được thêm vào khi nhận sunfit và vì hiệu ứng diệt khuẩn của nó.

Kích thước tính bằng milimet



Hình 1 – Thiết bị, dụng cụ để tách hydro xyanua bằng cát lõi cuốn

6 Lấy mẫu và mẫu

6.1 Nếu mẫu chứa các xyanua không tan, cần phải đảm bảo sự phân bố đồng nhất của các chất chưa hòa tan trong mẫu và các mẫu đã pha loãng. Ngay sau khi lấy mẫu, thêm 5 mL dung dịch natri hydroxit (4.4), 10 mL dung dịch phenolphthalein (4.6) và 5 mL dung dịch thiếc (II) clorua (4.5) vào từng lít mẫu hoặc mẫu đã pha loãng. Điều chỉnh pH = 8 bằng cách thêm dung dịch axit clohydric (4.2) hoặc dung dịch natri hydroxit (4.3) từng giọt một, đến khi nước có màu hơi đỏ. Điều chỉnh giá trị pH của các mẫu có độ màu cao bằng cách tương tự sau khi kiểm tra bằng pH mét (5.2) hoặc bằng giấy chỉ thị màu. Cuối cùng thêm 10 mL dung dịch kẽm sunfat và cadimi sunfat vào từng lít mẫu.

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

Sau khi thêm dung dịch kẽm sunfat và dung dịch cadimi sunfat, có thể tạo ra chất kết tủa chứa hexaxyanophetat. Do đó, mẫu phải được đồng nhất ngay trước khi lấy các phần nhỏ. Nếu tiến hành các phép xác định lặp lại thì các phần nhỏ phải được lấy càng nhanh càng tốt để giảm thiểu thất thoát khí hydro xyanua do sự thay đổi trạng thái cân bằng giữa khí hydro xyanua và axit xianhydric trong pha lỏng của mẫu đã xử lý trước. Nếu đã biết thể tích mẫu cần thiết trước khi lấy mẫu thì chỉ nên lấy bằng thể tích này và tiến hành xác định trên toàn bộ mẫu.

6.2 Nếu muối xyanua được loại khỏi phép xác định, điều chỉnh lượng dung dịch thiếc (II) clorua (4.5) được thêm vào sao cho tương ứng với hàm lượng tác nhân oxy hóa. Dung dịch thiếc (II) clorua phải không được vượt quá 0,1 mL đối với từng mẫu.

7 Cách tiến hành

7.1 Giải phóng và hấp thụ hydro xyanua

Rót 10 mL dung dịch natri hydroxit (4.3) vào bình hấp thụ (5.1.3) nối bình này với bình sinh hàn, nối ống hút và điều chỉnh lưu lượng khí tới khoảng từ 30 L/h đến 60 L/h. Rót vào bình chưng cất theo thứ tự sau: 10 mL dung dịch kẽm sunfat và dung dịch cadimi sunfat (4.7), 10 mL dung dịch EDTA (4.9), 50 mL dung dịch đệm (4.8) và, 100 mL mẫu thử (xem Điều 6). Điều chỉnh pH, kiểm tra các giá trị của điện cực thủy tinh bằng thêm từng giọt dung dịch axit clohydric (4.2) hoặc dung dịch natri hydroxit (4.3), cho đến khi pH = $3,9 \pm 0,1$. Loại bỏ điện cực thủy tinh, thêm 0,3 g bột kẽm (4.10)² qua cổ bên cạnh và đậy nút bình thóp cổ. Nối chai rửa chứa khoảng 100 mL dung dịch natri hydroxit (4.3) vào phễu và điều chỉnh lưu lượng khí tới 60 L/h. Sau 4 h, ngắt cắt lõi cuốn. Nếu nồng độ dự tính của xyanua thấp (hơn 0,1 mg/L), thể tích của mẫu có thể tăng lên tới 200 mL, nhưng nồng độ của xyanua tổng không được quá 50 mg/L. Trong trường hợp này, tăng thể tích của dung dịch kẽm sunfat và dung dịch cadimi sunfat (4.7) tới 20 mL và của dung dịch đệm (4.8) tới 100 mL, và lượng bột kẽm (4.10) tới 0,6 g.

² Nếu muối xyanua bị loại ra thì thêm bột kẽm.

7.2 Phép thử trắng

Tiến hành phép thử trắng song song với phép xác định, thực hiện như cách tiến hành đã quy định trong 7.1 và các mục hai, mục ba hoặc mục bốn, nếu thích hợp thì thay mẫu bằng nước không chứa xyanua đã xử lý với cùng cách như đối với mẫu thử (xem Điều 6).

7.3 Xác định định lượng các ion xyanua

Tiến hành như quy định trong mục hai (phương pháp đo quang với pyridin/axit bacbituric), mục ba (phương pháp chuẩn độ xác định điểm cuối sử dụng hiệu ứng Tyndall), hoặc mục bốn (phương pháp chuẩn độ sử dụng chất chỉ thị).

Mục hai – Xác định các ion xyanua – Phương pháp đo quang với pyridin/axit bacbituric

8 Khả năng áp dụng

Phương pháp này có thể áp dụng cho các dung dịch hấp thụ có chứa xyanua từ 0,002 mg đến 0,025 mg. Các dung dịch hấp thụ chứa hàm lượng xyanua cao hơn có thể được pha loãng với dung dịch natri hydroxit (10.2).

Không áp dụng phương pháp này nếu các oxit của nitơ hoặc sunfua dioxit có ảnh hưởng đến bình hấp thụ trong quá trình tách xyanua. Các chất gây cản trở khác kể cả các chất gây ảnh hưởng đến hoạt động của dung dịch cloramin-T.

Ngoài ra, các dung dịch hấp thụ có màu hoặc đục và các dung dịch hấp thụ chứa các hợp chất nhuộm không thể phân tích được bằng phương pháp này.

Xét về khả năng gây cản trở của các chất này, các kết quả nên được kiểm tra bằng chuẩn độ với dung dịch bạc nitrat (xem mục ba và mục bốn).

9 Nguyên tắc

Phản ứng của các ion xyanua với clo hoạt tính của cloramin-T tạo thành xyanogen clorua mà sẽ phản ứng với pyridin để tạo thành glutacondiandehyt, sau đó, được ngưng tụ với hai mol axit bacbituric tạo ra thuốc nhuộm màu tím đỏ.

10 Thuốc thử

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

10.1 Dung dịch đệm, pH = 5,4

Hòa tan 6 g natri hydroxit với khoảng 50 mL nước. Thêm 11,8 g axit succinic ($C_4H_6O_4$), và pha loãng với nước tới 100 mL.

TCVN 6181-2:2015

10.2 Natri hydroxit, dung dịch $c(\text{NaOH}) = 0,4 \text{ mol/L}$.

10.3 Kali xyanua (KCN)

10.4 Cloramin-T, dung dịch.

Hòa tan 0,5 g cloramin-T ngậm ba phân tử nước ($\text{C}_7\text{H}_7\text{ClNNaO}_2\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) với nước trong bình định mức một vạch dung tích 50 mL và pha loãng cho tới vạch.

Chuẩn bị dung dịch mới hàng tuần.

10.5 Pyridin/axit bacbituric, dung dịch

Cho 3 g axit bacbituric ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$) vào bình định mức một vạch dung tích 50 mL, rửa thành bình với một lượng nước vừa đủ để làm ẩm axit bacbituric, thêm 15 mL pyridin ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) và khuấy tới khi trộn đều. Thêm 3 mL axit clohydric (4.1) và pha loãng bằng nước cho tới vạch.

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

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

10.6 Kali xyanua, dung dịch tiêu chuẩn tương đương với $\text{CN}^- 10 \text{ mg/L}$.

Hòa tan 25 mg kali xyanua trong dung dịch natri hydroxit (10.2) và pha loãng với cùng một dung dịch natri hydroxit đến 1 000 mL trong bình định mức một vạch.

Chuẩn hóa dung dịch này bằng cách chuẩn độ với dung dịch bạc nitrat (18.1), ngay trước khi sử dụng hoặc hàng ngày nếu tiến hành số lượng lớn phép xác định.

11 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ phòng thử nghiệm thông thường và:

11.1 Quang kế, với cuvet có chiều dài đường quang là 10 mm.

12 Cách tiến hành

12.1 Chuyển hàm lượng mẫu trong bình hấp thụ vào bình định mức một vạch dung tích 25 mL. Tráng bình hấp thụ ba lần mỗi lần khoảng 3 mL nước, chuyển nước tráng vào bình định mức, pha loãng với nước tới vạch và trộn đều.

Dùng pipet chuyển 10 mL dung dịch này vào bình định mức một vạch dung tích 25 mL thứ hai, vừa thêm vừa khuấy 2 mL dung dịch đệm (10.1), 4 mL axit clohydric (4.2) và 1 mL dung dịch cloramin-T (10.4). Nút bình và để yên trong 5 min \pm 1 min.

Thêm 3 mL dung dịch pyridin/axit bacbituric, pha loãng với nước tới vạch và trộn đều.

Đo độ hấp thụ ở 578 nm trong cuvet có chiều dài đường quang là 10 mm dựa theo chất lỏng chuẩn³. Tiến hành đo khoảng 20 min ± 5 min sau khi thêm dung dịch pyridin/axit bacbituric.

Tương tự đo độ hấp thụ của dung dịch thử trắng (7.2)

12.2 Chuẩn bị đồ thị hiệu chuẩn

12.2.1 Chuẩn bị dung dịch chuẩn.

Dùng pipet chuyển 2 mL, 5 mL, 20 mL và 25 mL dung dịch chuẩn kali xyanua (10.6) vào một dãy bốn bình định mức một vạch dung tích 250 mL. Pha loãng với dung dịch natri hydroxit (10.2) cho tới vạch và trộn đều.

Tiến hành như đã qui định trong 12.1, đoạn hai và đoạn ba.

12.2.2 Phép đo quang

Tiến hành như đã qui định trong 12.1, đoạn thứ tư.

12.2.3 Dụng đồ thị

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

Kiểm tra giá trị tuyệt đối của các dung dịch chuẩn bằng cách chuẩn độ với dung dịch bạc nitrat.

13 Biểu thị kết quả

Nồng độ xyanua để giải phóng tính bằng miligam trên lít, được tính theo Công thức sau:

$$\frac{(m_a - m_b) \times 1000}{f_1 f_2 V_s}$$

Trong đó:

m_a là hàm lượng xyanua của dung dịch thử đọc được từ đường hiệu chuẩn, tính bằng miligam;

m_b là hàm lượng xyanua của dung dịch trắng, tính bằng miligam;

V_s là thể tích của phần mẫu thử, tính bằng mililit;

$f_1 = 0,4$ do chỉ có 40 % hàm lượng mẫu trong bình hấp thụ được tiến hành xác định;

$f_2 = 0,97$, do thể tích của mẫu đã tăng lên nên thêm chất bảo quản ngay sau khi lấy mẫu. Nếu trong quá trình trung hòa sử dụng nhiều hơn 10 mL thuốc thử cho mỗi lít mẫu thì hệ số này được giảm đi 0,01 cho mỗi 10 mL.

Báo cáo các kết quả, tính bằng miligam trên lít, có tính đến độ chụm được nêu trong Bảng 2.

³ Sử dụng 10 mL dung dịch natri hydroxit (10.2) để chuẩn bị chất lỏng đối chứng này thay cho dung dịch hấp thụ.

TCVN 6181-2:2015

14 Độ chụm

Các số liệu độ chụm thu được trong phép thử liên phòng thử nghiệm được nêu trong Bảng 2; mẫu được lấy từ nước ngầm của một khu vực chôn lấp chất thải rắn.

15 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo kết quả phải bao gồm các thông tin sau:

- Viện dẫn phương pháp đã sử dụng (tức là, TCVN 6181-2 (ISO 6703-2), phương pháp đo quang);
- Biểu thị các kết quả và đơn vị được sử dụng;
- Mọi dấu hiệu bất thường được ghi nhận trong quá trình xác định;
- Các chi tiết của quy trình thực hiện không được qui định trong mục một và mục hai của tiêu chuẩn này, hoặc các chi tiết bất thường khác làm ảnh hưởng tới kết quả.

Bảng 2 – Số liệu độ chụm (phương pháp đo quang)

Mẫu	Số lượng phòng thử nghiệm	Hàm lượng xyanua mg/L	Hệ số biến thiên so sánh %
Dung dịch kali xyanua	16	4,6	6
Mẫu được ổn định	16	0,13	31
Mẫu được ổn định bằng việc thêm kali xyanua	16	0,32	22

Mục ba – Xác định ion xyanua – Phương pháp chuẩn độ sử dụng hiệu ứng Tyndall

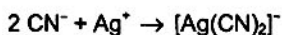
16 Khả năng áp dụng

Phương pháp này có thể áp dụng cho dung dịch hấp thụ có hàm lượng xyanua lớn hơn 0,005 mg.

Phương pháp này không áp dụng cho các dung dịch hấp thụ đục, mặc dù có thể chuẩn độ các dung dịch hơi đục. Trong các trường hợp, dung dịch có độ đục cao có thể "làm sạch" bằng cách lắc với từ 1 mL đến 2 mL cacbon tetraclorea. Việc tách pha có thể làm nhanh bằng cách li tâm.

17 Nguyên tắc và phản ứng

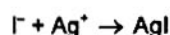
Sự tạo thành các phức ion bạc xyanua theo Công thức:



Trong đó: sự có mặt các ion bạc dư dẫn đến sự kết tủa bạc xyanua:



Việc thêm kali iodua làm tăng độ phát hiện của điểm cuối (vì khả năng hòa tan của bạc iodua kém hơn bạc xyanua)



Sự tạo thành keo bạc iodua được chỉ thị bằng hiệu ứng Tyndall.

18 Thuốc thử

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

18.1 Bạc nitrat, dung dịch $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$.

18.2 Bạc nitrat, dung dịch $c(\text{AgNO}_3) = 0,001 \text{ mol/L}$.

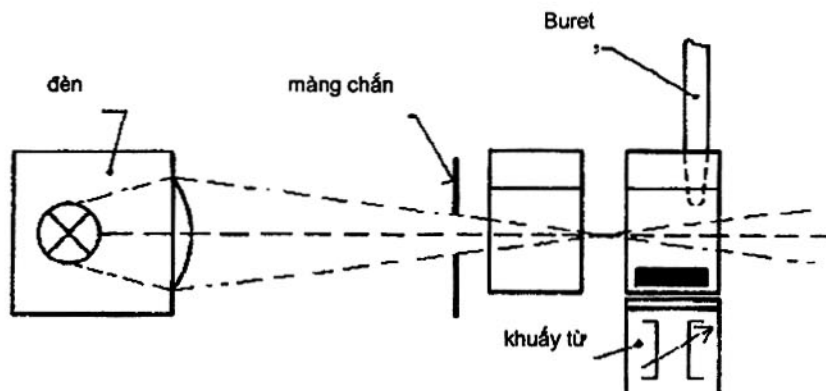
Dung dịch này và buret chứa dung dịch được bảo quản ở trong tối. Thường xuyên kiểm tra chuẩn độ của dung dịch hoặc chuẩn bị mới dung dịch trước mỗi lần sử dụng từ dung dịch bạc nitrat (18.1).

18.3 Kali iodua, dung dịch.

Hòa tan 20 g kali iodua trong nước và pha loãng với nước tới 100 mL.

19 Thiết bị, dụng cụ (xem Hình 2)

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



Hình 2 – Thiết bị, dụng cụ để xác định các ion xyanua sử dụng hiệu ứng Tyndall

19.1 Buret tự động (thủy tĩnh tối màu), dung tích 10 mL, có thể đo các thể tích chính xác tới hơn 0,005 mL, hoặc nếu không có sẵn buret tự động thì dùng **microburet**.

19.2 Máy khuấy từ, có bộ khuấy và thanh khuấy màu đen.

TCVN 6181-2:2015

19.3 Nguồn ánh sáng có cường độ cao, ví dụ, đèn kính hiển vi có thấu kính điều chỉnh được tiêu điểm và có màng chắn hoặc một bộ đèn chiếu phim dương bản có màu trắng hoặc đèn hai chùm tia có hệ thống soi quang. Đường kính của ống kính phải từ 4 mm đến 6 mm.

19.4 Bình chuẩn độ, làm bằng thủy tinh, không vạch, đường kính trong khoảng 25 mm, dung lượng 20 mL.

20 Cách tiến hành

Chuyển các hàm lượng mẫu từ bình hấp thụ vào bình định mức dung tích 25 mL. Tráng bình hấp thụ ba lần mỗi lần với khoảng 3 mL nước rồi chuyển nước tráng vào bình định mức, pha loãng với nước tới vạch và lắc đều.

Tốt nhất việc chuẩn độ nên tiến hành trong phòng tối.

Đặt bình định mức trong chùm ánh sáng (xem Hình 2). Nếu dung dịch bị đục xem Điều 16. Nếu hiệu ứng Tyndall không nhìn thấy rõ thì dùng pipet chuyển hai phần nhỏ mỗi phần 10 mL dung dịch vào hai bình chuẩn độ (19.4) và thêm vào từng bình một giọt dung dịch kali iodua (18.3).

Đặt một bình chuẩn độ lên máy khuấy từ và cho thanh khuấy vào. Đặt bình khác vào giữa bình thứ nhất và nguồn ánh sáng (xem Hình 2). Nếu sử dụng đèn hai chùm tia thì đặt các bình cạnh nhau. Nhúng ngập đầu pipet chứa dung dịch bạc nitrat (18.2) vào dung dịch, bật máy khuấy từ và bắt đầu chuẩn độ. Chuẩn độ từ từ vì sự tạo thành bạc iodua xảy ra chậm.

Điểm cuối đạt được khi có thể nhìn thấy rõ độ đục do hiệu ứng Tyndall gây ra. Hiện tượng này có thể dễ dàng nhận thấy bằng cách so với mẫu đối chứng không thêm dung dịch nitrat. Ghi lại thể tích bạc nitrat đã sử dụng. Nếu thể tích này lớn hơn 5 mL, dùng pipet chuyển hai lượng nhỏ dung dịch nhỏ hơn (ví dụ 1 mL) trong bình định mức vào bình chuẩn độ và thêm dung dịch natri hydroxit (10.2) để có thể tích tổng là 10 mL. Lặp lại chuẩn độ.

Thay bình chuẩn độ và chuyển thanh khuấy. Chuẩn độ dung dịch thứ hai tới cùng mức như độ đục của dung dịch thứ nhất và ghi thể tích dung dịch bạc nitrat đã sử dụng.

Tiến hành tương tự đối với dung dịch thử trắng. Tổng thể tích dung dịch bạc nitrat đã sử dụng trong hai lần chuẩn độ đối với thử trắng thường là 0,02 mL, nhưng trong mỗi lần không được vượt quá 0,04 mL.

21 Biểu thị kết quả

Nồng độ xyanua để giải phóng tính bằng miligam trên lít, được tính theo Công thức sau:

$$\frac{(V_1 + V_2 - V_0) \times f_1 \times 1000}{f_2 f_3 V_s}$$

Trong đó:

V_0 là thể tích tổng của dung dịch bạc nitrat (18.2) cần cho hai lần chuẩn độ trong phép thử trắng, tính bằng mililit;

V_1 là thể tích của dung dịch bạc nitrat (18.2) cần cho lần chuẩn độ thứ nhất, tính bằng mililit;

V_2 là thể tích của dung dịch bạc nitrat (18.2) cần cho lần chuẩn độ thứ hai, tính bằng mililit;

V_3 là thể tích của mẫu thử, tính bằng mililit;

$f_1 = 0,052$ là khối lượng của CN- tương đương với 1 mL dung dịch bạc nitrat 0,001 mol/L, tính bằng miligam;

$f_2 = 0,8$ do chỉ 80 % hàm lượng chứa trong bình hấp thụ đã lấy để chuẩn độ;

$f_3 = 0,97$ do thể tích của mẫu thử tăng do thêm chất bảo quản ngay sau khi lấy mẫu. Nếu trong quá trình trung hòa mẫu dùng nhiều hơn 10 mL thuốc thử thì cứ 10 mL hệ số này được giảm đi 0,01.

Báo cáo kết quả tính, bằng miligam trên lít, độ chụm đã nêu trong Bảng 3.

22 Độ chụm

Số liệu độ chụm được nêu trong Bảng 3 là kết quả thu được của phép thử liên phòng thử nghiệm, các mẫu thử từ nước ngầm của một khu vực chôn lấp chất thải rắn.

23 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo kết quả gồm các thông tin sau:

- Viện dẫn phương pháp đã sử dụng (tức là TCVN 6181-2 (ISO 6703-2)), phương pháp chuẩn độ sử dụng hiệu ứng Tyndall);
- Kết quả và đơn vị đã sử dụng;
- Dấu hiệu bất thường được ghi nhận trong quá trình xác định;
- Chi tiết của qui trình không chỉ ra trong mục một và mục ba của tiêu chuẩn này, hoặc các chi tiết bất thường làm ảnh hưởng tới kết quả.

Bảng 3 – Số liệu độ chụm (phương pháp chuẩn độ)

Mẫu	Số phòng thử nghiệm	Hàm lượng xyanua mg/L	Hệ số biến thiên so sánh (%)
Dung dịch kali xyanua	16	4,6	5
Mẫu được ổn định	16	0,15	33
Mẫu được ổn định với việc thêm kali xyanua	16	0,31	19

Mục bốn – Xác định Ion Xyanua – Phương pháp chuẩn độ dùng chất chỉ thị

24 Khả năng áp dụng

Phương pháp này có thể áp dụng cho các dung dịch hấp thụ có hàm lượng ion xyanua lớn hơn 0,05 mg.

Phương pháp này không áp dụng nếu các dung dịch hấp thụ có màu hoặc có độ đục cao⁴.

25 Nguyên tắc

Chuẩn độ lượng mẫu của bình hấp thụ với dung dịch bạc nitrat, khi dư ion bạc sẽ tạo nên phức bạc có màu đỏ với 5-(4-dimetylaminobenzyliden)rodanin.

26 Thuốc thử

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

Các thuốc thử đã quy định trong Điều 18 cùng với:

26.1 Dung dịch chỉ thị

Hòa tan 0,02 g 5-(4-dimetylaminobenzyliden)rodanin trong axeton và pha loãng tới 100 mL bằng axeton.

Dung dịch này bền khoảng một tuần nếu bảo quản nơi tối.

27 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ trong phòng thử nghiệm thông thường, và:

27.1 Máy khuấy từ, có thanh khuấy.

27.2 Buret, có dung tích 10 mL.

27.3 Bình chuẩn độ, bằng thủy tinh có dung tích 50 mL.

28 Cách tiến hành

Chuyển lượng mẫu trong bình hấp thụ vào cốc có mỏ 50 mL. Tráng bình ba lần mỗi lần với 5 mL nước và đổ nước tráng vào cốc. Thêm 0,1 mL dung dịch chỉ thị (26.1), nhúng ngập đầu buret chứa dung dịch bạc nitrat (18.2) vào dung dịch, bật máy khuấy từ và chuẩn độ đến khi chuyển màu từ vàng sang đỏ.

Màu này chỉ thể bền trong khoảng thời gian ngắn.

⁴ Phương pháp có thể được tiến hành đo theo điện thế trong trường hợp sử dụng dung dịch có màu hoặc độ đục cao.

Nếu cần nhiều hơn 10 mL dung dịch bạc nitrat (18.2), thì tiến hành chuẩn độ bằng sử dụng dung dịch bạc nitrat (18.1).

Tiến hành chuẩn độ dung dịch thử trắng theo cách tương tự⁵.

Thể tích dung dịch bạc nitrat (18.2) sử dụng cho phép thử trắng này thường khoảng 0,08 mL, nhưng không được quá 0,2 mL.

29 Biểu thị kết quả

Hàm lượng xyanua để giải phóng, tính bằng miligam trên lít, được tính theo Công thức sau:

$$\frac{(V_1 - V_0) \times f_1 \times 1000}{f_2 V_s}$$

Trong đó:

V_0 là thể tích của dung dịch bạc nitrat (18.2) sử dụng để thử mẫu trắng, tính bằng mililit;

V_1 là thể tích của dung dịch bạc nitrat (18.2) sử dụng để chuẩn độ, tính bằng mililit;

V_s là thể tích của mẫu, tính bằng mililit;

$f_1 = 0,052$, tức là khối lượng của CN^- tương đương với 1 mL của dung dịch bạc nitrat 0,001 mol/L, tính bằng mililit;

$f_2 = 0,97$ do thể tích mẫu thử tăng do thêm chất bảo quản ngay sau khi lấy mẫu. Nếu trong khi trung hòa sử dụng nhiều hơn 10 mL thuốc thử cho từng lít thì hệ số này được giảm đi 0,01 đối với mỗi 10 mL.

Báo cáo kết quả chính xác đến 0,1 mg/L.

CHÚ THÍCH: Nếu sử dụng dung dịch bạc nitrat 0,01 mol/L thì phải hiệu chỉnh lại cho thích hợp.

30 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo kết quả phải bao gồm các thông tin sau:

- Viện dẫn phương pháp sử dụng (TCVN 6181-2 (ISO 6703-2)), phương pháp chuẩn độ sử dụng chất chỉ thị);
- Các kết quả và đơn vị được sử dụng;
- Mọi dấu hiệu bất thường được ghi nhận trong quá trình xác định;
- Các chi tiết của quy trình không chỉ ra trong mục một và mục bốn của tiêu chuẩn này, hoặc các chi tiết bất thường làm ảnh hưởng tới kết quả.

⁵ Chuẩn bị dung dịch thử trắng bằng sử dụng 10 mL dung dịch natri hydroxit (4.3) và 20 mL nước.

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.
-