

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 7723-1 : 2015**

**ISO 14403-1 : 2012**

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH XYANUA TỔNG SỐ  
VÀ XYANUA TỰ DO SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH  
DÒNG CHẢY (FIA VÀ CFA) – PHẦN 1: PHƯƠNG PHÁP  
PHÂN TÍCH DÒNG BƠM VÀO (FIA)**

*Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA) – Part 1: Method using flow injection analysis (FIA)*

**HÀ NỘI – 2015**

## **TCVN 7723-1:2015**

### **Lời nói đầu**

TCVN 7723-1:2015 hoàn toàn tương đương với ISO 14403-1:2012.

TCVN 7723-1:2015 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ tiêu chuẩn **TCVN 7723 (ISO 14403) Chất lượng nước – Xác định xyanua tổng và xyanua tự do sử dụng phương pháp phân tích dòng chảy (FIA và CFA)** gồm các tiêu chuẩn sau:

- Phần 1: Phương pháp phân tích dòng bơm vào (FIA);
- Phần 2: Phương pháp phân tích dòng chảy liên tục (CFA).

## Lời giới thiệu

Phương pháp sử dụng phân tích theo quy trình hóa âm tự động và đặc biệt phù hợp cho quá trình xử lý nhiều chất trong nước có dây mẫu lớn với tần suất phân tích cao.

Chất phân tích có thể được tiến hành bằng phân tích dòng bơm vào (FIA) hoặc phân tích dòng chảy liên tục (CFA). Cả hai phương pháp chia sẻ tính năng của việc đưa tự động mẫu vào hệ thống dòng chảy (hệ thống phân phối) mà trong đó chất phân tích trong mẫu phản ứng với dung dịch thuốc thử theo cách của chất đó qua hệ thống phân phối. Sự chuẩn bị mẫu có thể được tích hợp trong hệ thống phân phối. Các sản phẩm phản ứng được đo trong detector dòng chảy (ví dụ máy đo quang dòng chảy).

Xem lời dẫn của danh mục các phần tiêu chuẩn.

Phải tiến hành nghiên cứu điều tra xem liệu có những vấn đề đặc biệt nào có yêu cầu kỹ thuật của các điều kiện bổ sung bên lề.

## **Chất lượng nước – Xác định xyanua tổng số và xyanua tự do sử dụng phương pháp phân tích dòng chảy (FIA và CFA) – Phần 1: Phương pháp phân tích dòng bơm vào (FIA)**

*Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA) –  
Part 1: Method using flow injection analysis (FIA)*

**CẢNH BÁO** – Người sử dụng tiêu chuẩn này cần thành thạo với các thực hành trong phòng thí nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập tới mọi vấn đề an toàn liên quan đến người sử dụng. Trách nhiệm của người sử dụng là phải xác lập thực hành về an toàn, bảo đảm sức khỏe phù hợp với các quy định của quốc gia.

**QUAN TRỌNG** – Điều quan trọng là phép thử tiến hành theo tiêu chuẩn này phải được thực hiện bởi các nhân viên đã được đào tạo.

### **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định xyanua trong các loại nước (như nước dưới đất, nước uống, nước mặt, nước ngầm chiết, và nước thải) với khoảng nồng độ xyanua từ 2 µg/l đến 500 µg/l tính theo ion xyanua trong mẫu không pha loãng. Dải áp dụng có thể thay đổi tùy theo các điều kiện vận hành, ví dụ, pha loãng mẫu ban đầu hoặc sử dụng thể tích bơm khác nhau.

Phương pháp này mô tả dải nồng độ khối lượng phù hợp từ 20 µg/l đến 200 µg/l.

Có thể phân tích mẫu nước biển bằng cách thay đổi hợp lý về độ nhạy và sự phù hợp của thuốc thử cùng các dung dịch hiệu chuẩn theo độ mặn của các mẫu thử.

### **2 Tài liệu viện dẫn**

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi (nếu có).

TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*.

## **TCVN 7723-1:2015**

TCVN 6661-1 (ISO 8466-1), *Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê – Phần 1: Đánh giá thống kê các hàm chuẩn tuyến tính.*

TCVN 6661-2 (ISO 8466-2), *Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê – Phần 2: Nguyên tắc hiệu chuẩn đối với các hàm chuẩn bậc hai không tuyến tính.*

TCVN 6663-3 (ISO 5667-3), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.*

### **3 Thuật ngữ và định nghĩa**

Trong tiêu chuẩn này, áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

#### **3.1**

**Xyanua tự do (free cyanide)**

**Xyanua dễ giải phóng (easily liberatable cyanide)**

Tổng các ion xyanua và xyanua liên kết trong các phức xyanua kim loại yếu, các phức này giải phóng HCN tại pH bằng 3,8.

#### **3.2**

**Xyanua tổng số (total cyanide)**

Xyanua tự do (3.1), cộng với các hợp chất phức kim loại-xyanua mạnh hơn, ngoại trừ xyanua liên kết trong các phức với vàng, platin, coban, ruteni, và rodi từ các phức đó xyanua có thể được thu từng phần.

### **4 Cản trở**

#### **4.1 Cản trở do các chất oxy hóa**

Các chất oxy hóa như clo sẽ phân hủy hầu hết các xyanua. Nếu không thể loại trừ sự có mặt của các chất oxy hóa, cần xử lý mẫu ngay sau khi lấy mẫu. Tiến hành kiểm tra một giọt mẫu với giấy thử hồ tinh bột kali (KI starch paper); nếu xuất hiện màu xanh tức là cần phải xử lý. Cho natri thiosulfat, một vài tinh thể một lần, cho đến khi giọt mẫu không tạo ra màu trên giấy chỉ thị.

Tiến hành nghiên cứu thời gian ngưng trệ của mẫu tại điểm lấy mẫu để xác định tính ổn định của mẫu trong khoảng thời gian bảo quản và kiểm tra hiệu quả của quá trình bảo quản. Nếu quá trình bảo quản không hiệu quả, cần có hệ thống thiết bị đo trực tuyến.

#### **4.2 Cản trở do sulfua, các hợp chất sulfua, nitrit, và cacbonyl**

Tại nồng độ 20 mg/l bắt đầu xuất hiện sự cản trở do sulfua. Nếu giọt mẫu trên giấy thử chì axetat cho thấy có sulfua, tiến hành xử lý bằng cách cho 25 ml mẫu đã ổn định (pH > 12) vào mẫu với bột chì cacbonat để xác định xyanua.

Chì sulfua sẽ kết tủa nếu mẫu có chứa sulfua.

Lặp lại thao tác này cho đến khi giọt dung dịch mẫu đã xử lý không làm tối màu giấy thử chì axetat.

Tiến hành lọc dung dịch này qua giấy lọc khô và hứng vào cốc thử khô, rồi lấy mẫu từ phần dung dịch đã lọc được để phân tích. Tránh lượng dư thừa của chì và thời gian tiếp xúc lâu để giảm thiểu thất thoát do sự tạo phức hoặc hấp thụ của xyanua trong kết tủa.

Dưới các điều kiện nhất định, các andehyt và xeton có thể hấp thụ xyanua do sự bổ sung chất ưa nhân. Để tránh sự cản trở này, có thể cho etylenediamin vào mẫu thử.

Sự cản trở do nitrit sẽ xuất hiện khi nồng độ trên 2 mg/l. Có thể tránh được bằng cách cho axit sulfamic (6.8) và dung dịch đệm (pH = 3,8) đối với phương pháp khuếch tán khí (6.20.1).

Sulfit gây cản trở khi nồng độ trên 1 mg/l.

#### 4.3 Cản trở khác

Vật chất dạng hạt trong mẫu có thể gây tắc nghẽn các ống truyền dẫn và gây cản trở cho phép đo quang. Các hạt có kích thước > 0,1 mm có thể loại bỏ bằng cách lọc.

Thioxyanat có thể gây cản trở yếu và dẫn tới độ chệch dương (9.3.2). Có thể tăng đáng kể sự cản trở từ xyanua không tinh khiết trong thioxyanat (6.16).

## 5 Nguyên tắc

### 5.1 Xác định xyanua tổng số

Phức xyanua được phân ly bằng ánh sáng cực tím (UV) tại pH 3,8. Sử dụng đèn UV-B (phát xạ lớn nhất > 310 nm đến 400 nm) và vòng xoắn phân ly bằng perfluoro (etylen/propylen) (FEP) hoặc polytetrafluetylen (PTFE) để lọc ánh sáng UV với bước sóng < 290 nm và do vậy ngăn sự chuyển hóa thioxyanat thành xyanua. Xử lý theo phương pháp thủy phân trong lò phản ứng nhiệt (85 °C) sẽ trợ giúp quá trình phân ly.

Hydro xyanua tồn tại ở pH = 3,8 và được tách bằng phương pháp khuếch tán ở 30 °C đến 40 °C đi qua màng kỵ nước. Hydro xyanua được hấp thụ trong dung dịch natri hydroxit.

Sau đó xyanua đã hấp thụ được xác định bằng phản ứng của xyanua với cloramin-T tạo thành xyanogen clorua. Xyanogen clorua phản ứng với axit pyridin-4-cacboxylic và axit 1,3-dimetylbarbituric tạo phẩm màu đỏ.

### 5.2 Xác định xyanua tự do

Trong quy trình nêu tại 5.1, khi xác định hàm lượng xyanua tự do thì tắt đèn UV-B. Quá trình phân ly nhiệt với xitrate và dung dịch đệm succinate sẽ được thực hiện.

## **TCVN 7723-1:2015**

Trước khi tiến hành phân tích, cho 50 µl dung dịch tetraetylenepentamin để giải phóng xyanua từ phức chất niken, (6.11) vào 30 ml mẫu (xem Thư mục tài liệu tham khảo [8]).

Để xác định, xem 5.1.

## **6 Thuốc thử**

**CẢNH BÁO – KCN,  $K_2Zn(CN)_4$  và các dung dịch của chúng cùng chất thải là chất độc. Chất thải chứa các chất này cần được loại bỏ theo cách thích hợp.**

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích.

Có thể sử dụng các phần nhỏ hơn của các dung dịch sau đây miễn là duy trì tỷ lệ của các thể tích qui định và các nồng độ khối lượng.

6.1 Nước, loại 1 theo TCVN 4851 (ISO 3696).

6.2 Axit clohydric,  $c(HCl) = 1 \text{ mol/l}$

6.3 Dung dịch natri hydroxit I, dung dịch chất mang,  $c(NaOH) = 0,4 \text{ mol/l}$  (C2 tại Hình A.1)

6.4 Dung dịch natri hydroxit II,  $c(NaOH) = 1 \text{ mol/l}$

6.5 Dung dịch natri hydroxit III,  $c(NaOH) = 0,01 \text{ mol/l}$

6.6 Axit xitric ngậm một phân tử nước,  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$

6.7 Axit succinic,  $C_4H_6O_4$

6.8 Axit sulfamic,  $H_3SO_3N$

6.9 Axit dinatri etylenediamin tetraacetic,  $Na_2EDTA$ ,  $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2$ .

6.10 Tetraetylenepentamin,  $C_8H_{23}N_5$ .

6.11 Dung dịch tetraetylenepentamin, (chỉ dùng cho xyanua tự do)

Hòa tan 0,75 g tetraetylenepentamin (6.10) trong 250 ml nước.

Dung dịch này bền trong một tháng nếu được bảo quản tại nhiệt độ phòng.

6.12 Kali xyanua, KCN

6.13 Cloramin-T ngậm ba phân tử nước,  $C_7H_7ClNNaO_2S \cdot 3H_2O$

6.14 Axit 1,3-Dimetylbarbituric,  $C_8H_8N_2O_3$

6.15 Axit pyridin-4-carboxylic,  $C_8H_5NO_2$

**6.16 Kali thloxyanat, KSCN****6.17 Kali hexaxyanoferat(III),  $K_3Fe(CN)_6$** **6.18 Xyanua tiêu chuẩn****6.18.1 Dung dịch gốc kalixyanua, KCN,  $\rho_{CN} = 1\ 000\ mg/l$  (xem Phụ lục B).**

Hòa tan  $2\ 500\ mg \pm 1\ mg$  kali xyanua, KCN (6.12), vào dung dịch natri hydroxit III (6.5) trong bình định mức 1 000 ml và thêm dung dịch natri hydroxit III (6.5) đến vạch mức.

Dung dịch này bền trong 6 tháng tại nhiệt độ từ  $2\ ^\circ C$  đến  $8\ ^\circ C$ .

Cách khác, có thể sử dụng dung dịch kali tetraxyanozincat (6.18.2).

**6.18.2 Dung dịch kali tetraxyanozincat,  $K_2Zn(CN)_4$ ,  $\rho_{CN} = 1000\ mg/l \pm 2\ mg/l$ , có sẵn trên thị trường.****6.18.3 Dung dịch xyanua I,  $\rho_{CN} = 10\ mg/l$** 

Dùng pipet hút 1 ml dung dịch kali tetraxyanozincat (6.18.2) hoặc 1 ml dung dịch kali xyanua (6.18.1) cho vào bình định mức 100 ml và thêm dung dịch natri hydroxit III (6.5) đến vạch mức.

Dung dịch này bền trong một tuần nếu được bảo quản tại nhiệt độ từ  $2\ ^\circ C$  đến  $8\ ^\circ C$ .

**6.19 Dung dịch hiệu chuẩn**

Chuẩn bị ít nhất năm dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ xyanua cách đều trên toàn dải làm việc bằng cách pha loãng dung dịch xyanua I (6.18.3). Ví dụ, nếu phải chuẩn bị sáu dung dịch hiệu chuẩn thì tiến hành như sau:

Dùng pipet hút 10 ml dung dịch xyanua I (6.18.3) cho vào bình định mức 100 ml và thêm dung dịch natri hydroxit III (6.5) đến vạch mức. Dung dịch này chứa 1 mg/l xyanua.

Từ bình định mức vừa pha, dùng pipet hút lần lượt 1 ml, 3 ml, 5 ml, 6 ml, 8 ml hoặc 10 ml dung dịch xyanua 1 mg/l cho vào các bình định mức 100 ml rồi thêm natri hydroxit III (6.5) đến vạch mức.

Các dung dịch này chứa tương ứng 20  $\mu g/l$ , 60  $\mu g/l$ , 100  $\mu g/l$ , 120  $\mu g/l$ , 160  $\mu g/l$  và 200  $\mu g/l$  xyanua [trừ trường hợp có hiệu chỉnh nồng độ khi chuẩn độ dung dịch kali xyanua (6.18.1)], (xem Phụ lục B).

Các dung dịch này bền khoảng hai ngày nếu được bảo quản trong tủ lạnh tại nhiệt độ từ  $2\ ^\circ C$  đến  $8\ ^\circ C$ .

**6.20 Thuốc thử dùng để xác định xyanua****6.20.1 Dung dịch đệm (pH = 3,8) dùng cho phương pháp khuếch tán khí.**



## **TCVN 7723-1:2015**

Hòa tan 10,5 g natri hydroxit, 12,0 g Na<sub>2</sub>EDTA (6.9), 15,2 g axit succinic (6.7), 27,0 g axit xitric ngậm ba phân tử nước(6.6), và 12,5 g axit sulfamic (6.8) vào trong khoảng 350 ml nước (6.1). Pha loãng đến 500 ml bằng nước.

Dung dịch này bền khoảng một tuần nếu được bảo quản trong tủ lạnh (từ 1 °C đến 5 °C).

CHÚ THÍCH: Quá trình phân ly được thực hiện với dung dịch đệm xitrat và succinat, do dung dịch đệm này có độ đệm cao hơn tại pH = 3,8 so với dung dịch đệm xitrat tinh khiết. Cho xitrat và EDTA vào, do khả năng hỗ trợ của chúng để phân ly hexacyanoferrate. EDTA cũng tránh sự kết tủa của các xyanua không tan trong lò phản ứng nhiệt. Axit sulfamic được cho vào để loại bỏ nitrit (xem 4.2).

### **6.20.2 Dung dịch đệm để đo quang cuối cùng (R1 tại Hình A.1)**

Hòa tan 7,0 g natri hydroxyt (NaOH) trong 250 ml nước. Cho 35,4 g axit succinic vào (6.7) và pha loãng đến 500 ml bằng nước.

Dung dịch có pH xấp xỉ bằng 4,3. Khi trộn lẫn với dung dịch natri hydroxyt I (6.3; C2 tại Hình A.1) sẽ đạt được pH bằng 5,2.

Dung dịch này bền khoảng một tuần nếu được bảo quản trong tủ lạnh tại nhiệt độ từ 1 °C đến 5 °C.

### **6.20.3 Dung dịch cloramin-T ngậm ba phân tử nước (R2 tại Hình A.1)**

Hòa tan 0,14 g cloramin-T ngậm ba phân tử nước (6.13) trong 1000 ml nước.

Dung dịch này bền khoảng một tuần nếu được bảo quản trong tủ lạnh tại nhiệt độ từ 1 °C đến 5 °C.

Để có các kết quả tốt nhất, chuẩn bị dung dịch này hàng ngày.

### **6.20.4 Thuốc thử màu (R3 tại Hình A.1)**

Cẩn thận hòa tan trong bình định mức 1 000 ml, 7,0 g natri hydroxyt (NaOH), trong khoảng 500 ml nước (6.1). Cho vào 16,8 g ± 0,1 g axit 1,3-dimetylbarbituric (6.14) và 13,6 g ± 0,1 g axit pyridin-4-cacboxylic (6.15) và pha loãng tới khoảng 975 ml bằng nước (6.1).

Nếu cần thì điều chỉnh pH đến 5,2 bằng axit clohydric (6.2) hoặc dung dịch natri hydroxyt II (6.4).

Làm đầy đến 1000 ml bằng nước (6.1). Trộn kĩ dung dịch này (ví dụ dùng máy khuấy từ) trong 1 h tại nhiệt độ 30 °C, sau đó lọc qua giấy lọc (ví dụ giấy lọc cứng không tro).

Dung dịch này bền trong một tháng nếu được bảo quản trong tủ lạnh tại nhiệt độ từ 2 °C đến 5 °C.

### **6.21 Dung dịch thioxyanat, nồng độ xyanua tính toán $\rho_{CN} = 100$ mg/l.**

Hòa tan 373 mg ± 1 mg kali thioxyanat (6.16) vào dung dịch natri hydroxyt III (6.5) trong bình định mức 1 000 ml, sau đó làm đầy bằng dung dịch natri hydroxyt III (6.5) đến vạch mức.

Dung dịch này bền trong hai tháng nếu được bảo quản trong tủ lạnh tại nhiệt độ từ 1 °C đến 5 °C.

### **6.22 Dung dịch kali hexacyanoferrat (III), nồng độ xyanua tính toán $\rho_{CN} = 10$ mg/l.**

**6.22.1** Nồng độ  $\rho(\text{CN}) = 1000 \text{ mg/l}$ 

Hòa tan  $211 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$  kali hexaxyanofenat III (6.17) trong dung dịch natri hydroxyt III (6.5) trong bình định mức 100 ml, sau đó làm đầy bằng dung dịch natri hydroxyt III (6.5) đến vạch mức.

**6.22.2** Nồng độ  $\rho(\text{CN}) = 10 \text{ mg/l}$ . Cho 1 ml của dung dịch CN 1000 mg/l (6.22.1) vào bình định mức 100 ml và làm đầy bằng natri hydroxyt III (6.5) đến vạch mức.

Dung dịch này bền trong hai tháng nếu được bảo quản trong tủ lạnh tại nhiệt độ từ  $1^\circ\text{C}$  đến  $5^\circ\text{C}$ .

**7 Thiết bị, dụng cụ**

Sử dụng các thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau đây.

**7.1 Hệ thống phân tích dòng bơm vào đối với phương pháp khuếch tán khí**

**7.1.1** Quy định chung, Ví dụ hệ thống phù hợp bao gồm các bộ phận nêu tại 7.1.2 đến 7.1.11 (xem Hình A.1). Cũng có thể sử dụng các hệ thống khác nếu đạt được các yêu cầu nêu tại Điều 9.

**7.1.2** Bộ phận lấy mẫu tự động, hoặc thiết bị khác có khả năng thực hiện các mẫu lặp.

**7.1.3** Bình chứa thuốc thử

**7.1.4** Bơm xung thấp có ống dẫn trợ với hóa chất và các vận tốc dòng như thể hiện tại Hình 1, làm ví dụ.

**7.1.5** Đèn UV, có:

- Độ phát tia tới đa  $> 310 \text{ nm}$  đến  $400 \text{ nm}$ ;
- Công suất  $8 \text{ W}$  đến  $12 \text{ W}$  ;
- Cuộn phân rã bằng FEP hoặc PTFE, đường kính trong  $0,8 \text{ mm}$ , dài  $5\,000 \text{ mm}$ , chiều dày thành ống tới đa  $1 \text{ mm}$  (ví dụ, đèn UV  $351 \text{ nm}$  có cuộn phản ứng bằng PTFE).

Thiết bị phải đảm bảo sao cho không cho ánh sáng UV có bước sóng thấp hơn  $290 \text{ nm}$  tiếp xúc tới dòng mẫu nhằm tránh sự phân hủy thioxyanat thành xyanua.

**7.1.6** Lò phản ứng nhiệt 1: Cuộn phân rã bằng FEP có kích thước  $0,8 \text{ mm} \times 3\,600 \text{ mm}$ , chiều dày lớn nhất của thành ống là  $1,5 \text{ mm}$  với nhiệt độ bằng  $85^\circ\text{C}$  đối với xyanua tổng số và  $40^\circ\text{C}$  đối với xyanua tự do (xem Hình A.1).

**7.1.7** Cuvet khuếch tán khí, có màng bán thấm kỵ nước làm bằng, polypropen hoặc PTFE, độ dày từ  $90 \mu\text{m}$  đến  $200 \mu\text{m}$ , cỡ lỗ thường từ  $0,1 \mu\text{m}$  đến  $1 \mu\text{m}$ .

**7.1.8** Ống phân phối, có khả năng cấp lượng mẫu và thuốc thử có độ tái lập cao, có hệ thống vận chuyển và kết nối thích hợp làm bằng polyme trợ với hóa chất.

## TCVN 7723-1:2015

7.1.9 **Detector quang**, với cuvet dòng chảy, có bước sóng  $600 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ . Sử dụng cuvet đo có chiều dài quang thích hợp để đạt được độ hấp thụ tối thiểu (giá trị tuyệt đối) là 0,005 đối với dung dịch xyanua  $20 \mu\text{g/l}$ .

7.1.10 **Thiết bị ghi** (ví dụ bộ ghi băng đồ thị, bộ tích phân hoặc máy in và máy vẽ). Nói chung, đo được các tín hiệu chiều cao pic.

7.1.11 **Lò phản ứng nhiệt 2**:  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ , dài 3 000 mm, đường kính trong 0,8 mm (xem Hình A.1).

## 7.2 Thiết bị bổ sung

7.2.1 **Giấy thử chỉ axetat**, có sẵn trên thị trường.

7.2.2 **Bộ màng lọc**, với các màng lọc có kích thước lỗ bằng  $0,45 \mu\text{m}$ .

7.2.3 **Máy đo pH**.

## 8 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

Ngay sau khi lấy mẫu, điều chỉnh pH của các mẫu nước đến 12 bằng natri hydroxyt I đến III (6.3 đến 6.5) sao cho lượng kiềm thêm vào là không đáng kể so với thể tích mẫu.

Nếu cần, sử dụng màng lọc hoặc phương pháp gạn để loại bỏ các hạt cặn  $> 0,1 \text{ mm}$ .

Thử các chất cản trở và xử lý nếu cần (xem Điều 4).

Ngay sau khi lấy mẫu tiến hành phân tích mẫu theo Điều 9 càng sớm càng tốt, nhưng theo qui định tại TCVN 6663-3 (ISO 5667-3) thì chậm nhất là trong vòng bảy ngày. Bảo quản mẫu ở nơi tối.

## 9 Cách tiến hành

### 9.1 Đặt thông số cho hệ thống dòng chảy

Cài đặt thông số và điều chỉnh hệ thống dòng chảy liên tục theo Bảng 1 tùy theo phép xác định.

**Bảng 1 – Điều chỉnh hệ thống phân tích dòng bơm đối với phương pháp khuếch tán khí**

Quy trình	Thành phần hoặc thông số	Cài đặt thông số để xác định	
		Xyanua tổng số	Xyanua tự do
Phân hủy bằng UV	Đèn UV (7.5.1) Phân ly bằng nhiệt (ngoài phân ly bằng đèn UV)	Mở $85 \text{ }^\circ\text{C}$	Đóng $40 \text{ }^\circ\text{C}$
Khuếch tán khí	Dung dịch đệm, pH 3,8, đối với phương pháp khuếch tán khí (6.20.1) Nhiệt độ	có –	có –
Đo quang cuối cùng	Thuốc thử màu (6.20.4) pH Bước sóng	có 5,2 590 mm đến 610 nm	có 5,2 590 mm đến 610 nm

## 9.2 Phép đo thuốc thử trắng

Đầu tiên đưa hệ thống phân tích vào vận hành bằng cách bơm nước qua hệ thống.

Đợi đến khi ổn định đường nền và xác định điểm "không" cho đường nền.

Bơm dung dịch đệm (pH = 3,8) để khuếch tán khí (6.20.1), dung dịch chất mang (6.3), dung dịch đệm để đo quang cuối cùng (6.20.2), dung dịch Cloramin-T (6.20.3) và thuốc thử màu (6.20.4) qua hệ thống và đo độ hấp thụ tăng lên so với nước.

Nếu độ hấp thụ trên centimet chiều dài cuvet thay đổi lớn hơn  $0,003 \text{ cm}^{-1}$ , thì có thể nước hoặc dung dịch thuốc thử bị nhiễm bẩn. Tiến hành các biện pháp phù hợp để loại bỏ cản trở này.

CHÚ THÍCH: Nếu detector quang không cho các số đọc độ hấp thụ, có thể xác định độ hấp thụ bằng một máy đo phổ hấp thụ bên ngoài.

## 9.3 Kiểm tra sự phù hợp của hệ thống dòng chảy

### 9.3.1 Độ hấp thụ tối thiểu

Chạy một dung dịch hiệu chuẩn xyanua (6.19) với nồng độ bằng  $100 \mu\text{g/l}$ .

Dung dịch hiệu chuẩn này sẽ tạo ra độ hấp thụ trên centimet chiều dài cuvet ít nhất bằng là  $0,027 \text{ cm}^{-1}$ .

Xem Chú thích của 9.2.

### 9.3.2 Tỷ lệ thu hồi

Chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn hexacyanoferrat (III) và thioxyanat bằng cách lấy 2 ml dung dịch kali hexacyanoferrat (III) (6.22), và 2 ml dung dịch thioxyanat (6.21) cho vào từng bình định mức 100 ml. Dùng dung dịch natri hydroxyt III (6.5) làm đầy từng bình đến vạch mức.

Các dung dịch đã chuẩn bị này chứa:

Dung dịch A hexacyanoferrat (III):  $200 \mu\text{g/l}$  CN, liên kết hóa học

Dung dịch B thioxyanat:  $2\,000 \mu\text{g/l}$  CN, liên kết hóa học

Đo hàm lượng xyanua (CN) từ dung dịch A và B bằng hệ thống dòng chảy được điều chỉnh về phương pháp xyanua tổng số và xyanua tự do.

Hệ thống được xem là phù hợp để đo xyanua tổng số nếu hàm lượng xyanua của dung dịch A là  $\geq 90\%$  so với hàm lượng xyanua lý thuyết. Nếu hàm lượng xyanua của dung dịch A là quá thấp ( $< 90\%$ ) chứng tỏ tính hiệu quả phân rã của đèn UV không hoàn toàn.

Đối với việc xác định xyanua tự do tỷ lệ thu hồi nêu trên phải là  $\leq 5\%$ .

Đối với cả hai phép xác định, hàm lượng xyanua xác định được của dung dịch B cần phải nhỏ hơn  $1\%$  so với hàm lượng xyanua lý thuyết.

## TCVN 7723-1:2015

### 9.4 Hiệu chuẩn

Lựa chọn chế độ làm việc của hệ thống dòng chảy rời hiệu chuẩn dựa vào các dung dịch hiệu chuẩn (6.19) và dung dịch trắng.

Trước khi hiệu chuẩn, điều chỉnh điểm "không" của thiết bị theo hướng dẫn của nhà sản xuất và phù hợp với tính năng kỹ thuật của tiêu chuẩn này.

Xác định các giá trị đo được từ các dung dịch hiệu chuẩn.

Các điều kiện thử nghiệm để hiệu chuẩn và phép đo mẫu (9.5) phải giống nhau. Độ lớn của tín hiệu đo phải tỷ lệ với nồng độ khối lượng xyanua. Thiết lập đường hồi qui cho các loạt đo thu được.

Hiệu chuẩn hệ thống dòng chảy theo qui định của TCVN 6661-1 (ISO 8466-1). Nói chung, Công thức (1) là phù hợp với TCVN 6661-1 (ISO 8466-1). Nếu phép thử độ tuyến tính nêu tại TCVN 6661-1 (ISO 8466-1) cho thấy rằng đường hiệu chuẩn là không tuyến tính, thì tính toán đường hiệu chuẩn theo TCVN 6661-1 (ISO 8466-1).

Giá trị đo được đối với các dung dịch hiệu chuẩn,  $y$ , theo các đơn vị liên quan đến thiết bị (ví dụ, các chiều cao pic tính theo centimet hoặc số đếm), được cho bằng:

$$y = b\rho + a \quad (1)$$

Trong đó:

$b$  độ dốc của hàm chuẩn, tính bằng đơn vị của thiết bị hoặc microgam trên lít;

$\rho$  là nồng độ các dung dịch tiêu chuẩn, tính bằng microgam trên lít ( $\mu\text{g/l}$ );

$a$  là điểm giao của đường chuẩn cắt trục tung, tính bằng đơn vị của thiết bị.

### 9.5 Đo mẫu

Phân tích mẫu đã xử lý sơ bộ theo Điều 8, theo đúng qui trình như đối với dung dịch hiệu chuẩn bằng hệ thống dòng bơm vào.

Nếu các nồng độ khối lượng của mẫu vượt quá giá trị của khoảng làm việc hiệu chuẩn thì tiến hành pha loãng các mẫu.

Kiểm tra giá trị của hàm hiệu chuẩn sau từng loạt đo mẫu, và tốt nhất là kiểm tra sau khi đo 10 đến 20 mẫu bằng cách dùng một dung dịch hiệu chuẩn thấp hơn và một dung dịch hiệu chuẩn cao hơn so với khoảng làm việc.

Nếu cần thì xây dựng đường chuẩn mới.

## 10 Tính toán kết quả

Xác định nồng độ khối lượng của các mẫu dựa vào các giá trị đo được, như nêu tại 9.4 đối với các dung dịch hiệu chuẩn.

Tính  $\rho$  theo Công thức (2):

$$\rho = \frac{(y-a)}{b} \quad (2)$$

Giải thích các ký hiệu xem 9.4.

## 11 Biểu thị kết quả

Báo cáo kết quả đến hai chữ số có nghĩa.

VÍ DỤ 1:  $\rho(\text{CN tổng số}) = 2,9 \times 10^2 \mu\text{g/l}$ .

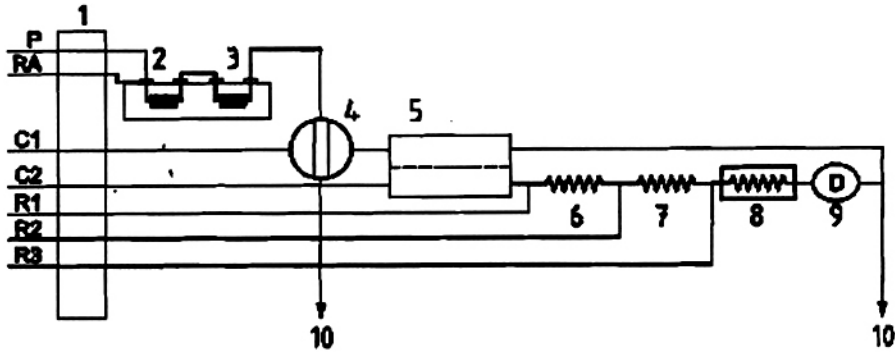
VÍ DỤ 2:  $\rho(\text{CN tự do}) = 45 \mu\text{g/l}$ .

## 12 Báo cáo thử

Báo cáo phép thử bao gồm ít nhất các thông tin sau:

- Phương pháp thử đã sử dụng, và viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Tất cả các thông tin cần thiết để nhận dạng mẫu thử;
- Cách xử lý mẫu sơ bộ;
- Nồng độ xyanua (tự do hoặc tổng số) tính bằng microgam trên lít, biểu thị theo Điều 11;
- Những quan sát đặc biệt trong quá trình xác định;
- Những sai khác so với tiêu chuẩn này mà có thể ảnh hưởng đến kết quả thử.

**Phụ lục A**  
(Tham khảo)  
**Các ví dụ về hệ thống dòng chảy**



**CHÚ DẪN:**

- 1 Bơm (vận tốc dòng tính bằng ml/min);
  - 2 Đèn UV 7.1.5. Đối với phép xác định xyanua tự do, tắt đèn UV;
  - 3 Lò phản ứng nhiệt 1: dài 3 600 mm, đường kính trong 0,8 mm, nhiệt độ 85 °C đối với xyanua tổng số và 40 °C đối với xyanua tự do (7.1.6);
  - 4 Bơm, thể tích bơm: 400 µl;
  - 5 Cuvet khuếch tán khí (7.1.7);
  - 6 Cuộn phản ứng, dài 500 mm, đường kính trong  $\phi$  0,5 mm;
  - 7 Cuộn phản ứng, dài 500 mm, đường kính trong  $\phi$  0,8 mm;
  - 8 Lò phản ứng nhiệt 2: 65 °C, dài 3 000 mm, đường kính trong 0,8 mm (7.1.11);
  - 9 Detector (ví dụ chiều dài quang 1 cm), bước sóng 590 nm đến 610 nm (7.1.9);
  - 10 Chất thải
- P Mẫu:
- đối với xyanua tự do: 0,51 ml/min;
  - đối với xyanua tổng số: 0,32 ml/min;
- RA Dung dịch đệm (pH = 3,8) đối với phương pháp khuếch tán khí (6.20.1);
- đối với xyanua tự do: 0,33 ml/min;
  - đối với xyanua tổng số: 0,21 ml/min;
- C1 200 ml dung dịch đệm (pH = 3,8) đối với phương pháp khuếch tán khí (6.20.1) pha loãng bằng nước đến 500 ml; 1,08 ml/min;
- C2 Dung dịch chất mang, dung dịch natri hydroxit I (6.3): 1,08 ml/min;
- R1 Dung dịch đệm để đo quang cuối cùng (6.20.2): 0,75 ml/min;
- R2 Dung dịch cloramin-T ngâm ba phân tử nước (6.20.3): 0,49 ml/min;
- R3 Thuốc thử màu (6.20.4): 1,08 ml/min.

**Hình A.1 – Hệ thống FIA để đo quang xác định xyanua tự do và tổng số (20 µg/l đến 200 µg/l) với phương pháp tách khuếch tán khí (theo 7.1)**

**Phụ lục B**  
(Tham khảo)

**Xác định nồng độ xyanua thực trong dung dịch kali xyanua (6.18.1)**

**B.1 Qui định chung**

Nếu sử dụng dung dịch KCN để chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn xyanua (6.19), tiến hành như sau.

**B.2 Thuốc thử bổ sung**

**B.2.1  $\rho$ -dimetylaminobenzyliden rhodanin**

**B.2.2 Dung dịch chỉ thị**

Hòa tan 0,02 g  $\rho$ -dimetylaminobenzyliden rhodanin (B.2.1) trong 100 ml axeton ( $C_3H_6O$ ).

Dung dịch này bền trong một tuần nếu được bảo quản trong tủ lạnh từ 1 °C đến 5 °C.

**B.2.3 Dung dịch bạc nitrat,  $c(AgNO_3) = 1$  mmol/l.**

**B.3 Xác định nồng độ xyanua trong dung dịch kali xyanua (6.18.1)**

Dùng pipet hút 10 ml dung dịch gốc kali xyanua (6.18.1) cho vào cốc thử. Thêm 0,25 ml dung dịch chỉ thị (B.2.2).

Chuẩn độ bằng dung dịch bạc nitrat (B.2.3) đến khi màu vàng chuyển từ vàng sang vàng-đỏ (ghi thể tích  $V_1$ ).

Tính nồng độ xyanua trong dung dịch kali xyanua (6.18.1) dùng Công thức (B.1):

$$\rho_{CN} = \frac{V_1 c(AgNO_3) M_{2CN}}{V} \quad (B.1)$$

Trong đó:

$\rho_{CN}$  là nồng độ xyanua của dung dịch kali xyanua (6.18.1), tính bằng miligam trên lít (mg/l);

$V_1$  là thể tích của dung dịch bạc nitrat (B.2.3) đã dùng, tính bằng mililit (ml);

$c(AgNO_3)$  là nồng độ bạc nitrat của dung dịch bạc nitrat, tính bằng milimol trên lít (mmol/l);

$M_{2CN}$  là khối lượng phân tử của 2 CN (= 52 g/mol);

$V$  là thể tích của dung dịch kali xyanua (6.18.1), tính bằng mililit (ml).



**Phụ lục C**  
(Tham khảo)

**Dữ liệu thực hiện**

Chương trình thử liên phòng thí nghiệm đối với các hệ thống dòng chảy mô tả tại Điều 7 được thực hiện vào mùa xuân năm 2009. Các kết quả được thể hiện trong Bảng C.1 và C.2.

**Bảng C.1 – Số liệu thống kê xác định xyanua tự do bằng FIA (Theo TCVN 6910–2 (ISO 5725–2))**

Mẫu	Mẫu nền <sup>a</sup>	<i>l</i>	<i>N</i>	<i>o</i> %	<i>X</i> µg/l	$\bar{x}$ µg/l	$\eta$ %	<i>s<sub>R</sub></i> µg/l	<i>C<sub>V,R</sub></i> %	<i>s<sub>r</sub></i> µg/l	<i>C<sub>V,r</sub></i> %
1	Nước uống	22	90	8,2	75	72,5	96,7	4,80	6,6	1,28	1,8
2	Nước uống	22	89	8,2	63	63,0	100,0	5,22	8,3	1,39	2,2
3	Nước mặt	22	89	12,7	113	110,6	97,9	7,26	6,6	2,00	1,8
4	Nước mặt	24	98	3,9	75	76,7	102,2	5,41	7,1	1,65	2,1
5	Nước thải	22	89	12,7	150	143,0	95,3	9,54	6,7	2,54	1,8
6	Nước thải	23	93	7,9	63	64,0	101,6	7,28	11,4	1,98	3,1

*l* là số phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ/không chấp nhận giá trị ngoại lai;  
*n* là số các kết quả của phép thử riêng lẻ sau khi loại bỏ/ không chấp nhận giá trị ngoại lai;  
*o* là phần trăm bị các giá trị ngoại lai;  
*X* là giá trị được ấn định;  
 $\bar{x}$  là giá trị trung bình toàn phần của các kết quả (không có các giá trị ngoại lai);  
 $\eta$  là tỷ lệ/hệ số độ thu hồi;  
*s<sub>R</sub>* là độ lệch chuẩn tái lập;  
*C<sub>V,R</sub>* là hệ số biến thiên của độ tái lập;  
*s<sub>r</sub>* là độ lệch chuẩn lặp lại;  
*C<sub>V,r</sub>* là hệ số biến thiên của độ lặp lại.

<sup>a</sup> Nguồn gốc các mẫu.  
 Mẫu 1 và 2, đã thêm chuẩn, Thành phố Berlin  
 Mẫu 3 và 4, đã thêm chuẩn, Landwehrkanal, Thành phố Berlin  
 Mẫu 5 và 6, đã thêm chuẩn, Nhà máy xử lý nước thải, Berlin-ruhleben

Bảng C.2 – Số liệu thống kê xác định xyanua tổng số bằng FIA (Theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2))

Mẫu	Mẫu nền <sup>a</sup>	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>X</i> µg/l	$\bar{\bar{x}}$ µg/l	$\eta$ %	<i>s<sub>R</sub></i> µg/l	<i>C<sub>V,R</sub></i> %	<i>s<sub>p</sub></i> µg/l	<i>C<sub>V,p</sub></i> %
1	Nước uống	25	103	3,7	75	74,3	99,1	5,66	7,6	1,94	2,6
2	Nước uống	26	107	0,0	126	117,8	93,5	9,90	8,4	2,97	2,5
3	Nước uống	25	103	3,7	69	61,5	89,1	5,52	9,0	1,60	2,6
4	Nước mặt	26	106	3,6	113	113,0	100,0	8,41	7,4	2,63	2,3
5	Nước mặt	26	106	3,6	138	131,1	95,0	9,02	6,9	3,09	2,4
6	Nước mặt	26	107	3,6	132	118,6	89,8	10,24	8,6	2,53	2,1
7	Nước thải	25	103	7,2	150	145,7	97,1	12,18	8,4	4,17	2,9
8	Nước thải	27	111	0,0	157	139,5	88,9	14,96	10,7	4,11	2,9
9	Nước thải	27	110	0,0	113	96,7	85,6	9,56	9,9	2,97	3,1

Xem Bảng C.1 về giải thích các ký hiệu.

<sup>a</sup> Nguồn gốc các mẫu

Mẫu 1,2 và 3, đã thêm chuẩn, Thành phố Berlin

Mẫu 4,5 và 6, đã thêm chuẩn Landwehrkanal, Thành phố Berlin

Mẫu 7,8,9 đã thêm chuẩn, Nhà máy xử lý nước thải, Berlin-ruhleben

CHÚ THÍCH: Các điều tra nghiên cứu cho thấy thêm chuẩn kali hexaxyanoferrat (III) vào một mẫu nền nước thải cụ thể sử dụng trong chương trình thử nghiệm liên phòng để xác định xyanua tổng số đã không thu hồi được hoàn toàn. Thực tế độ thu hồi phụ thuộc vào thời gian trễ giữa quá trình chuẩn bị dung dịch thêm và thời điểm phân tích. Các mẫu dùng cho phép thử xác định xyanua tổng số đã được thêm chuẩn hexaxyanoferrat (III). Giả sử rằng một phần thuốc thử được giảm đi theo các thành phần của mẫu nền và vì vậy có thể sinh ra độ chệch âm.

Bảng chứng kết quả này giải thích độ thu hồi xyanua tổng số thấp hơn trong các mẫu nước thải số 8 và số 9 như một vài thành viên tham gia đã quan sát được tại chương trình thử nghiệm liên phòng. Tuy nhiên, hiệu ứng này có thể lặp lại cao như thể hiện trong bảng khi không có các giá trị ngoại lai.

Đối với các mục đích thực tế, các quan sát này được cho là không quan trọng lắm, vì thông thường nước thải không chứa hexaxyanoferrat (III) trong các nồng độ có thể đo được. Cũng có thể cho rằng có thể có sự khử của hexacyanoferrat (III) do các thành phần của nước thải đã kết thúc khi mẫu được lấy.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] EPA-600/4-79-020, Methods for Chemical Analysis of water and wastes, Store No.00720, Cincinnati, OH: EPA 1983; EPA 336.3, Cyanide, total (colorimetric, automated UV), 1978.
- [2] NEN 6655, *Water and soil – Photometric determination of the content of total and free cyanide by continuous flow analysis.*
- [3] KELADA, N.P., Automated direct measurements of total cyanide species and thioxyanates, and their distribution in waste water and sludge. J. Water pollut. contr. fed. 1989, **61**, pp. 350-356.
- [4] MEEUSSEN, J.C.L., TEMMINGHOF, E.J.M., KEIZER, M.G. and NOVOZAMSKY, I. Spectrophotometric determination of total cyanide, iron-cyanide complexes and thiocyanate in water by a continuous flow system. Analyst, 1989, **114**, pp. 959-963.
- [5] TAUW Infra Consult BV. Laboratory study on cyanide determination. Project No. 3162052, Deventer, May 19 2-05
- [6] BERMAN, R., CHRISTMANN, D., RENN, C. Automated determination of weak acid dissociable and total cyanide without thiocyanate interference. Am. Environ. Lab. 1993, **5**, pp. 32-34.
- [7] EATON, A.D., CLESCERI, L.S., GREENBERG, A.E., METHOD 4500-cn CYANIDE. In: Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: American public health Association, 1999.
- [8] SEBROVSKI, J., ODE, R., Method comparison and evaluation for the analysis of weak acid-dissociable cyanide. Environ. Sci. technol. 1997, **31**, pp. 52-57.
- [9] TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo Phần 2 : Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lặp lại của phương pháp đo tiêu chuẩn.*