

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6225-1:2012

ISO 7393-1:1985

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH CLO TỰ DO VÀ TỔNG CLO –
PHẦN 1: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ SỬ DỤNG
N,N-DIETYL-1,4-PHENYLENDIAMIN**

*Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine –
Part 1: Titrimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine*

HÀ NỘI – 2012

Lời nói đầu

TCVN 6225-1:2012 hoàn toàn tương đương với ISO 7393-1:1985/cor 1:2001.

TCVN 6225-1:2012 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 6225 (ISO 7393) *Chất lượng nước – Xác định clo tự do và tổng clo*** gồm các tiêu chuẩn sau:

- TCVN 6225-1:2012 (ISO 7393-1:1985), Phần 1: Phương pháp chuẩn độ sử dụng *N,N*-dietyl-1,3-phenyldiamin;
- TCVN 6225-2:2012 (ISO 7393-2:1985), Phần 2: Phương pháp đo màu sử dụng *N,N*-dietyl-1,3-phenyldiamin, cho mục đích kiểm soát thường xuyên;
- TCVN 6225-3:2011 (ISO 7393-3:1990), Phần 3: Phương pháp chuẩn độ iot để xác định clo tổng số.

Chất lượng nước – Xác định clo tự do và tổng clo – Phần 1: Phương pháp chuẩn độ sử dụng *N,N*-dietyl-1,4-phenylendiamin

*Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine –
Part 1: Titrimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp chuẩn độ để xác định clo tự do và tổng clo trong nước.

Nước biển và nước chứa nhóm bromua và iodua cần phải có các quy trình đặc biệt^[2].

Phương pháp này áp dụng để xác định nồng độ clo (Cl_2), từ 0,0004 đến 0,07 mmol/L (0,03 đến 5 mg/L) tổng clo. Với những mẫu có nồng độ cao hơn có thể được xác định bằng cách pha loãng mẫu. Nếu nồng độ cao hơn 0,07 mmol/L, áp dụng TCVN 6225-3 (ISO 7393-3).

Quy trình nêu trong Phụ lục A dùng để phân biệt clo liên kết kiểu monochloramin, clo liên kết kiểu dichloramin và clo liên kết dạng nitơ trichlorua.

Có nhiều hợp chất ảnh hưởng đến phép xác định theo tiêu chuẩn này. Các cản trở được nêu trong Điều 7 và Điều 9.

2 Thuật ngữ và định nghĩa (xem Bảng 1)

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

2.1

Clo tự do (free chlorine)

Clo tồn tại dưới dạng hypochloric axit, hoặc ion hypochlorit hoặc các nguyên tố clo hòa tan.

2.2

Clo liên kết (combined chlorine)

Phần tổng clo tồn tại dưới dạng các chloramin và chloramin hữu cơ.

2.3

Tổng clo (total chlorine)

Clo tồn tại dưới dạng clo tự do hoặc clo liên kết hoặc cả hai.

Cloramin (chloramines)

Những dẫn xuất của amoniac khi thế một, hai hoặc ba nguyên tử hydro bằng nguyên tử clo (monocloramin NH_2Cl , dicloramin NHCl_2 , và trichloramin hoặc nitơ trichlorua NCl_3) và tất cả các dẫn xuất clo hóa của các hợp chất hữu cơ chứa nitơ được xác định bằng phương pháp được qui định trong tiêu chuẩn này.

Bảng 1 – Thuật ngữ và từ đồng nghĩa của các hợp chất trong dung dịch

Thuật ngữ	Từ đồng nghĩa		Hợp chất
Clo tự do	Clo tự do	Clo tự do hoạt động	Clo nguyên tố, Axit hypoclorơ
		Clo tự do tiềm tàng	Hypoclorit
Tổng clo	Tổng clo dư		Clo nguyên tố Axit hypoclorơ Hypoclorit và các cloramin

3 Nguyên tắc**3.1 Xác định clo tự do**

Clo tự do phản ứng trực tiếp với *N,N*-dietyl-1,4-phenylendiamin (DPD) và tạo thành các hợp chất màu đỏ tại pH từ 6,2 đến 6,5. Chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn sắt (II) amoni sunfat đến khi mất màu đỏ.

3.2 Xác định tổng clo

Phản ứng với DPD khi cho một lượng dư kali iodua sau đó chuẩn độ như trong 3.1.

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng các thuốc thử cấp phân tích, và nước như qui định trong 4.1.

4.1 Nước, không có chất oxy hóa và chất khử.

Nước cất hoặc nước đã loại khoáng cần được kiểm tra chất lượng như sau:

Cho vào hai bình nón dung tích 250 mL, không có các chất khử clo (xem Điều 5), theo thứ tự như sau:

- Bình thứ nhất: 100 mL nước cần kiểm tra và khoảng 1 g kali iodua (4.4); lắc đều, sau 1 min thêm 5 mL dung dịch đệm (4.2) và 5,0 mL thuốc thử DPD (4.3);
- Bình thứ hai: 100 mL nước cần kiểm tra và hai giọt dung dịch natri hypoclorit (4.8); sau 2 min, cho 5,0 mL dung dịch đệm (4.2) và 5 mL thuốc thử DPD (4.3).

Bình thứ nhất sẽ không xuất hiện màu trong khi bình thứ hai xuất hiện màu hồng nhạt.

Trong trường hợp nước cất hoặc nước đã loại khoáng không có chất lượng như mong muốn thì phải clo hóa trước. Sau một thời gian tiến hành loại clo, cần phải kiểm tra lại chất lượng nước cuối cùng.

Quy trình chuẩn bị nước không có chất oxy hóa và chất khử được nêu trong Phụ lục B.

4.2 Dung dịch đệm, pH = 6,5

Hòa tan trong nước (4.1) theo thứ tự: 24 g dinatri hydro phosphat khan (Na_2HPO_4) hoặc 60,5 g dinatri hydro phosphat ngậm mười hai phân tử nước ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) và 46 g kali hydro phosphat (KH_2PO_4). Thêm 100 mL dung dịch dinatri dihydroetylenđinitrilotetraaxetat ngậm hai phân tử nước (dinatri EDTA ngậm hai phân tử nước, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 8 g/L (hoặc 0,8 g thể rắn).

Nếu cần, thêm 0,020 g thủy ngân (II) clorua (HgCl_2) để ngăn ngừa sự phát triển của nấm mốc và những cản trở đối với phép thử đã có sẵn clo tự do gây ra bởi iot trong thuốc thử ở lượng rất nhỏ.

Pha loãng tới 1 000 mL và lắc đều.

CHÚ THÍCH: Dung dịch chứa thủy ngân phải được thải bỏ đúng cách (ví dụ phương pháp được quy định trong ISO 5790, *Inorganic chemical products for industrial use – General method for determination of chloride content – Mercurimetric method* (Sản phẩm hóa chất vô cơ để sử dụng trong công nghiệp – Phương pháp chung để xác định hàm lượng clorua – Phương pháp đo thủy ngân)).

4.3 N,N-dietyl-1,4 phenylenđiamin sunfat (DPD), dung dịch $[\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ 1,1 g/L.

Trộn 250 mL nước (4.1), 2 mL axit sunfuric ($\rho = 1,84$ g/mL) và 25 mL dung dịch dinatri EDTA ngậm hai phân tử nước 8 g/L (hoặc 0,2 g thể rắn). Hòa tan 1,1 g DPD khan hoặc 1,5 g DPD ngậm năm phân tử nước trong hỗn hợp này, pha loãng tới 1000 mL và lắc đều.

Bảo quản thuốc thử trong bình tối, tránh nhiệt.

Thay mới dung dịch sau một tháng hoặc khi dung dịch đổi màu.

4.4 Kali iodua, tinh thể

CHÚ THÍCH: Thuốc thử 4.2, 4.3 và 4.4 có thể dễ dàng thay thế bằng các thuốc thử kết hợp có sẵn ngoài thị trường ở dạng bột ổn định hoặc dạng viên.

4.5 Sắt (II) amoni sunfat, dung dịch gốc $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,056$ mol/L.

4.5.1 Chuẩn bị dung dịch

Hòa tan 22 g sắt (II) amoni sunfat ngậm sáu phân tử nước (muối Mohr) với khoảng 250 mL nước (4.1) có chứa 5 mL axit sunfuric ($\rho = 1,84$ g/mL) trong bình định mức một vạch dung tích 1000 mL. Làm đầy tới vạch bằng nước và lắc đều.

Bảo quản trong bình tối.

Chuẩn hóa dung dịch này theo quy trình được nêu trong 4.5.2, khi có yêu cầu sử dụng, hoặc chuẩn hóa hàng ngày nếu phải tiến hành các phép xác định với số lượng lớn.

TCVN 6225-1:2012

4.5.2 Chuẩn hóa dung dịch

Cho vào bình nón dung tích 250 mL, 50,0 mL dung dịch gốc (4.5.1), khoảng 50 mL nước (4.1), 5 mL axit octophosphoric ($\rho = 1,71 \text{ g/mL}$) và 4 giọt chỉ thị bari diphenylamin sunfonat (4.9). Chuẩn độ bằng dung dịch kali dicromat (4.10). Khi một giọt tạo ra màu tím đậm bền đạt tới điểm tương đương sau khi thêm dung dịch kali dicromat. Nồng độ của dung dịch này, c_1 , tính bằng milimol Cl_2 trên lít, theo Công thức sau:

$$c_1 = V_2 \frac{c_2}{2V_1}$$

trong đó:

c_2 là nồng độ dung dịch đối chứng chuẩn kali dicromat (4.10);

$c(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 100 \text{ mmol/L}$;

V_1 là thể tích dung dịch gốc sắt (II) amoni sunfat (4.5), 50,0 mL, tính bằng mililit;

V_2 là thể tích dung dịch đối chứng chuẩn kali dicromat (4.10) được sử dụng trong chuẩn độ, tính bằng mililit.

CHÚ THÍCH: Khi V_2 nhỏ hơn 22 mL, chuẩn bị dung dịch gốc mới (xem 4.5.1).

4.6 Sắt (II) amoni sunfat, dung dịch thể tích chuẩn $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 2,8 \text{ mmol/L}$.

Cho 50,0 mL dung dịch gốc mới chuẩn hóa (4.5.1) vào bình định mức một vạch 1000 mL. Thêm nước (4.1) tới vạch mức và lắc đều.

Chuyển vào bình tối.

Chuẩn bị dung dịch này khi có yêu cầu sử dụng, hoặc chuẩn hóa hàng ngày nếu phải tiến hành các phép xác định với số lượng lớn.

Nồng độ dung dịch này, c_3 , tính bằng milimol Cl_2/L , tính theo Công thức sau:

$$c_3 = \frac{c_1}{20}$$

trong đó: c_1 như đã nêu trong 4.5.2.

4.7 Natri asenit (NaAsO_2), dung dịch 2 g/L; hoặc thioaxetamid (CH_3CSNH_2), dung dịch 2,5 g/L.

4.8 Natri hypoclorit, dung dịch [$\rho(\text{Cl}_2)$ khoảng 0,1 g/L].

Chuẩn bị bằng cách pha loãng dung dịch natri hypoclorit đặc có bán sẵn trên thị trường.

4.9 Bari diphenylamin sunfonat, dung dịch chỉ thị, 3 g/L.

Hòa tan 0,3 g bari dipheylamin sunfonat $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)_2\text{Ba}]$ trong 100 mL nước.

4.10 Kali dicromat, dung dịch đối chứng chuẩn, $c(1/6 K_2Cr_2O_7) = 100 \text{ mmol/L}$.

Cân, chính xác tới miligam, 4,904 g kali dicromat khan. Hòa tan với nước trong bình định mức một vạch dung tích 1 000 mL. Làm đầy tới vạch mức bằng nước và lắc đều.

5 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường, và **microburet**, đo được đến 5 mL và chia độ đến 0,02 mL.

CHÚ Ý KHI CHUẨN BỊ DỤNG CỤ THỦY TINH

Chuẩn bị dụng cụ thủy tinh không clo bằng cách nạp đầy dung dịch natri hypoclorit (4.8), sau 1 h, tráng sạch bằng nước (4.1). Trong suốt quá trình phân tích giữ lại một bộ dụng cụ thủy tinh để xác định clo tự do và một bộ khác để xác định tổng clo nhằm tránh sự nhiễm bẩn từ bộ dụng cụ dùng để xác định clo tự do.

6 Cách tiến hành

6.1 Mẫu thử

Tiến hành xác định ngay sau khi lấy mẫu. Tại mọi thời điểm cần phải tránh ánh sáng mạnh, tránh lắc mẫu và làm nóng mẫu.

6.2 Phần mẫu thử

Lấy hai phần mẫu thử, mỗi phần 100,0 mL. Nếu nồng độ tổng clo vượt quá $70 \mu\text{mol/L}$ (5 mg/L) thì cần lấy một thể tích mẫu thử nhỏ hơn và pha loãng với nước (4.1) tới 100,0 mL.

6.3 Xác định clo tự do

Lần lượt cho nhanh 5,0 mL dung dịch đệm (4.2), 5,0 mL thuốc thử DPD (4.3) và phần mẫu thử thứ nhất (6.2) vào bình nón 250 mL. Lắc đều và chuẩn độ ngay tới khi mất màu tại điểm tương đương bằng dung dịch sắt (II) amoni sunfat (4.6). Ghi lại thể tích đã dùng để chuẩn độ, V_3 , tính bằng mililit.

Trong trường hợp không biết nước có tính axit mạnh hay kiềm mạnh hoặc có nồng độ muối cao, thì nên kiểm tra lại thể tích của dung dịch đệm (4.2) được thêm vào là đủ để nước có pH từ 6,2 đến 6,5. Nếu không, sử dụng thể tích dung dịch đệm (4.2) lớn hơn.

6.4 Xác định tổng clo

Lần lượt cho nhanh 5,0 mL dung dịch đệm (4.2) 5,0 mL thuốc thử (4.3), phần mẫu thử thứ hai (6.2) và khoảng 1 g kali iodua (4.4) vào bình nón 250 mL. Lắc đều và sau 2 min, chuẩn độ đến khi mất màu tại điểm tương đương với dung dịch sắt (II) amoni sunfat (4.6). Nếu trong 2 min quan sát thấy sự trở lại

TCVN 6225-1:2012

của màu thì tiếp tục chuẩn độ cho tới khi mất màu ở điểm tương đương. Ghi lại thể tích, V_4 , tính bằng mililit, đã dùng để chuẩn độ.

Trong trường hợp không biết nước có tính axit mạnh hay kiềm mạnh hoặc có nồng độ muối cao, thì nên kiểm tra lại thể tích của dung dịch đệm (4.2) được thêm vào là đủ để nước có pH từ 6,2 đến 6,5. Nếu không, sử dụng thể tích dung dịch đệm (4.2) lớn hơn.

7 Hiệu chỉnh chất cản trở do có mangan bị oxy hóa

Xác định ảnh hưởng của mangan bị oxy hóa bằng cách tiến hành phép xác định bổ sung trên phần mẫu thử tiếp theo (6.2) đã được xử lý trước bằng dung dịch asenit hoặc thioaxetamit (4.7) để trung hòa tất cả các hợp chất oxy hóa khác ngoài mangan đã bị oxy hóa.

Cho phần mẫu thử này vào bình nón 250 mL, thêm 1 mL dung dịch natri arsenit (4.7) hoặc dung dịch thioaxetamit (4.7) và lắc đều. Lại thêm 5,0 mL dung dịch đệm (4.2) và 5,0 mL thuốc thử DPD (4.3). Chuẩn độ ngay bằng dung dịch sắt (II) amoni sunfat (4.6) tới khi mất màu ở điểm tương đương. Ghi thể tích V_5 , tính bằng mililit, tương ứng với mangan bị oxy hóa.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Phương pháp tính

8.1.1 Tính nồng độ clo tự do

Nồng độ clo tự do $c(\text{Cl}_2)$, tính bằng milimol trên lít, được tính theo Công thức:

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{c_3(V_3 - V_5)}{V_0}$$

trong đó:

c_3 là nồng độ dung dịch sắt (II) amoni sunfat, tính bằng milimol Cl_2 trên lít;

V_0 là thể tích mẫu thử trong phần thử (6.2), tính bằng mililit;

V_3 là thể tích dung dịch sắt (II) amoni sunfat (4.6) dùng cho chuẩn độ (6.3), tính bằng mililit;

V_5 là thể tích dung dịch sắt (II) amoni sunfat (4.6) sử dụng trong Điều 7 ($V_5 = 0$ mL khi không có mangan bị oxy hóa), tính bằng mililit.

8.1.2 Tính nồng độ tổng clo

Nồng độ tổng clo $c(\text{Cl}_2)$, tính bằng milimol trên lít, được tính theo Công thức:

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{c_3(V_4 - V_5)}{V_0}$$

trong đó:

c_3 , V_0 và V_5 như đã nêu trong 8.1.1;

V_4 là thể tích dung dịch sắt (II) amoni sunfat (4.6) đã dùng để chuẩn độ (6.4), tính bằng mililit.

8.2 Sự chuyển đổi lượng nồng độ chất sang nồng độ khối lượng

Nồng độ clorua, tính bằng mol trên lít, có thể được tính bằng gam trên lít bằng cách nhân với hệ số chuyển đổi 70,91.

8.3 Độ tái lập và độ lặp lại

Để thu được chỉ thị về độ lặp lại và độ tái lập, các số liệu được lấy từ các phép đo sử dụng phương pháp có cùng nguyên lý như qui định trong tiêu chuẩn này.

Phòng thí nghiệm hỗ trợ và quan trắc môi trường của Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ EPA⁽¹⁾ đã đánh giá phương pháp chuẩn độ với các kết quả sau.

Đối với mẫu nước cất có nồng độ tổng $c(\text{Cl}_2) = 4,79; 9,17; \text{ và } 48,6 \mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,34; 0,65; \text{ và } 3,45 \text{ mg/L}$], độ lệch chuẩn tương đối tương ứng là 5,6 %, 0,5 % và 0,5 %. Sử dụng mẫu nước uống có nồng độ tổng clo $c(\text{Cl}_2) = 13,8 \mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,98 \text{ mg/L}$], độ lệch chuẩn tương đối là 1,2 %. Với các mẫu nước bị ô nhiễm gần như có cùng độ chụm như nước uống ngoại trừ nước cống thỏ có nồng độ tổng clo $c(\text{Cl}_2) = 11,1 \mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,79 \text{ mg/L}$], độ lệch chuẩn tương đối là 3,3 %.

Các kết quả do Bộ Môi trường Anh⁽²⁾ công bố nồng độ tổng clo $c(\text{Cl}_2) = 14 \text{ và } 71 \mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 1,0 \text{ mg/L}$ và $5,0 \text{ mg/L}$], độ lệch chuẩn tương đối tương ứng là 1,4 % và 0,88 %.

Các kết quả nêu trong đoạn trên liên quan tới phép xác định lặp trong cùng một phòng thí nghiệm và vì vậy dùng làm thước đo độ lặp lại của phương pháp. Trước đây, đã có những cố gắng nhằm định lượng độ tái lập của phương pháp bằng cách phân phối mẫu cho nhiều phòng thí nghiệm khác nhau nhưng kết quả thu được không đáng tin cậy bởi vì tính không ổn định của dung dịch chứa clo tự do và clo liên kết. Gần đây, một chi nhánh đảm bảo chất lượng của EMSL-Cincinnati⁽⁵⁾ đã thấy rằng natri hypoclorit pha trong nước tinh khiết có độ bền đáng kể khi được giữ trong một ống kín, tối. Nhiều phòng thí nghiệm liên bang và phòng thí nghiệm các bang ở Hoa Kỳ tiến hành đánh giá tiếp theo và đưa ra những thông số phân tích cho phương pháp đang được sử dụng và được nêu trong Bảng 2.

Bảng 2 – Các thông số phân tích liên phòng thí nghiệm xác định clo tự do dư

Giá trị thực $c(\text{Cl}_2)$ $[\rho(\text{Cl}_2)]$		Mã phương pháp ¹⁾	Số phòng thí nghiệm (quan sát)	Giá trị trung bình		Độ lệch chuẩn	
$\mu\text{mol/L}$	(mg/L)			$\mu\text{mol/L}$	(mg/L)	$\mu\text{mol/L}$	(mg/L)
7	(0,5)	A	6	6,2	(0,44)	1,3	(0,09)
		B	7	6,8	(0,48)	1,8	(0,13)
11,3	(0,80)	A	10	10,9	(0,77)	1,1	(0,08)
		B	14	11,1	(0,79)	4,1	(0,29)
		C	6	11,6	(0,82)	1,3	(0,09)
15,5	(1,10)	A	10	15,5	(1,10)	2,0	(0,14)
		B	14	16,2	(1,15)	5,5	(0,39)
		C	6	16,5	(1,17)	1,1	(0,08)
18,2	(1,29)	A	6	18,6	(1,32)	1,3	(0,09)
		B	7	19,9	(1,41)	5,4	(0,38)

¹⁾ A: chuẩn độ ampe iot

B: đo màu dùng DPD

C: chuẩn độ dùng DPD

9 Cản trở

Có thể lưu ý hai loại cản trở.

9.1 Cản trở do các hợp chất clo khác

Một phần nhỏ của mọi clo dioxit có thể có mặt đều được đo như tổng clo. Cản trở này có thể được hiệu chỉnh bằng cách xác định clo dioxit trong nước^[2, 4, 5].

9.2 Cản trở do các hợp chất khác ngoài các hợp chất clo

Việc oxy hóa DPD không phải chỉ do các hợp chất clo. Tùy theo nồng độ và thế oxy hóa hóa học, các tác nhân oxy hóa khác có thể ảnh hưởng đến phản ứng. Các chất sau có thể được lưu ý đặc biệt: brom, iot, các bromamin, ozon, hydro peoxit, cromat, maganat, nitrit, ion sắt (III) và ion đồng. Loại bỏ cản trở bằng dinatri EDTA trong thuốc thử 4.2 và 4.3 trong trường hợp ion đồng (II) (< 8 mg/L) và ion sắt (III) (< 20 mg/L).

Cản trở do cromat có thể được loại bỏ bằng cách thêm bari clorua.^[6]

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm thông tin sau:

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Mọi thông tin cần thiết để nhận dạng đầy đủ mẫu;

- c) Kết quả và phương pháp biểu thị kết quả;
- d) Chi tiết về bất kỳ thao tác nào không nêu trong tiêu chuẩn này, hoặc xem như tự chọn cũng như mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Phép xác định riêng rẽ clo liên kết kiểu monochloramin, clo liên kết kiểu dicloramin và clo liên kết dạng nitơ trichlorua

A.1 Khả năng áp dụng

Phụ lục này qui định phương pháp để phân biệt giữa clo liên kết trong kiểu monochloramin, clo liên kết kiểu dicloramin và clo liên kết dạng nitơ trichlorua. Lĩnh vực áp dụng của phương pháp giống như phương pháp xác định nồng độ clo tự do và tổng clo (xem Điều 1).

A.2 Nguyên tắc

Sau khi xác định clo tự do và tổng clo, chuẩn độ thêm hai phần thử nghiệm:

- Phần thử nghiệm thứ ba: phản ứng với DPD được giới hạn bởi clo tự do và clo liên kết kiểu monochloramin bằng cách thêm một lượng nhỏ kali iodua;
- Phần thử nghiệm thứ tư: bằng cách thêm một lượng nhỏ kali iodua trước khi thêm chất đệm và thuốc thử DPD: clo tự do phản ứng với DPD, clo liên kết kiểu monochloramin và một nửa nitơ trichlorua.

Clo liên kết kiểu dicloramin không phản ứng với hai trường hợp này. Tính nồng độ của clo liên kết kiểu monochloramin và clo liên kết kiểu dicloramin và nồng độ của nitơ trichlorua.

A.3 Thuốc thử

Các thuốc thử được nêu trong Điều 4 và Kali iodua, dung dịch, 5 g/L.

Chuẩn bị dung dịch này trong ngày dùng và bảo quản trong bình màu nâu.

A.4 Thiết bị, dụng cụ

Xem Điều 5.

A.5 Quy trình

A.5.1 Mẫu thử

Xem 6.1.

A.5.2 Phần mẫu thử

Phân tích hai phần mẫu thử tương tự như với các bước trong 6.2.

A.5.3 Xác định clo tự do và clo liên kết kiểu monocloramin

Cho nhanh 5,0 mL dung dịch đệm (4.2), 5,0 mL tác nhân DPD (4.3), phần mẫu thử thứ ba và hai giọt (khoảng 0,1 mL) dung dịch kali iodua (xem A.3) hoặc một lượng rất nhỏ tinh thể kali iodua (khoảng 0,5 mg) vào bình nón 250 mL và lắc đều. Chuẩn độ ngay đến khi mất màu tại điểm tương đương bằng dung dịch sắt (II) amoni sunfat (4.6). Ghi thể tích, V_6 , đã dùng để chuẩn độ, tính bằng mililit.

A.5.4 Xác định clo tự do, clo liên kết kiểu monocloramin và một nửa nitơ triclorea

Cho phần mẫu thử thứ tư và hai giọt (khoảng 0,1 mL) dung dịch kali iodua (xem A.3) hoặc một lượng rất nhỏ tinh thể kali iodua (khoảng 0,5 mg) vào cốc thí nghiệm có mỏ 250 mL và trộn đều. Chuyển các thành phần trong cốc thí nghiệm có mỏ vào bình nón 250 mL có chứa 5,0 mL dung dịch đệm (4.2) và 5,0 mL thuốc thử DPD (4.3) được thêm vào trước khi chuyển, ít hơn 1 min. Chuẩn độ ngay tới khi mất màu tại điểm tương đương bằng dung dịch sắt (II) amoni sunfat (4.6). Ghi thể tích, V_7 , đã dùng để chuẩn độ, tính bằng mililit.

A.6 Biểu thị kết quả

A.6.1 Phương pháp tính

A.6.1.1 Tính nồng độ của clo liên kết kiểu monocloramin

Nồng độ clo liên kết kiểu monocloramin, $c(\text{Cl}_2)$, tính bằng milimol trên lít, được tính theo Công thức:

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{c_3(V_6 - V_3)}{V_0}$$

trong đó:

c_3 , V_0 và V_3 như đã nêu trong Điều 8;

V_6 là thể tích dung dịch sắt (II) amoni sunfat (4.6) đã dùng để chuẩn độ (A.5.3), tính bằng mililit.

A.6.1.2 Tính nồng độ clo liên kết kiểu dicloramin

Nồng độ clo liên kết kiểu dicloramin, $c(\text{Cl}_2)$, tính bằng milimol trên lít, được tính theo Công thức:

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{c_3(V_4 - 2V_7 + V_6)}{V_0}$$

trong đó:

c_3 , V_0 và V_4 như đã nêu trong Điều 8;

V_6 như đã nêu trong A.6.1.1;

V_7 là thể tích dung dịch sắt (II) amoni sunfat (4.6) đã dùng để chuẩn độ (A.5.4), tính bằng mililit.

A.6.1.3 Tính nồng độ của clo liên kết dạng nitơ tricolorua

Nồng độ clo liên kết dạng nitơ tricolorua, $c(\text{Cl}_2)$, tính bằng milimol trên lít, được tính theo Công thức:

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{2c_3(V_7 - V_6)}{V_0}$$

trong đó:

c_3 , và V_0 như đã nêu trong Điều 8;

V_6 như đã nêu trong A.6.1.1;

V_7 như đã nêu trong A.6.1.2.

A.6.2 Chuyển đổi lượng nồng độ chất sang nồng độ khối lượng

Nồng độ clo tính bằng mol trên lít có thể được tính bằng gam trên lít bằng cách nhân với hệ số chuyển đổi 70,91.

Phụ lục B

(Tham khảo)

Chuẩn bị nước không chứa các chất oxy hóa và chất khử

Để có được nước pha loãng có chất lượng mong muốn, trước hết clo hóa nước cất hoặc nước đã loại khoáng đến khoảng 0,14 mmol/L (10 mg/L) và bảo quản trong bình kín ít nhất 16 h. Sau đó loại clo bằng cách chiếu thẳng tia UV, dưới ánh nắng trong vài giờ hoặc để tiếp xúc với carbon hoạt tính. Cuối cùng kiểm tra chất lượng bằng cách sử dụng các bước như trong 4.1.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] BENDER, D.F. Comparison of methods for the determination of total available residual chlorine in various sample matrices, Report No. EPA-600/4-78-019. Cincinnati, Ohio 45268, USA, US Environmental Protection Agency, 1978.
 - [2] DoE. *Chemical Disinfecting Agents in Waters, and Effluents, and Chlorine Demand, Methods for the Examination of Waters and Associated Materials*. London, UK, HMSO, 1980.
 - [3] PALIN A.T. Methods for the determination in water of free and combined available chlorine, chlorine dioxide and chlorine, bromine, iodine and ozone, using diethyl-p-phenylenediamine. *J. Inst. Water Eng.* **21** 1967:537.
 - [4] PALIN A.T. Analytical control of water disinfection with special reference to differential DPD methods for chlorine, chlorine dioxide, bromine, iodine and ozone. *J. Inst. Water Eng.* **28**. 1974L:139.
 - [5] Studies WS007 and WS008, Cincinnati, Ohio 45268, USA, Quality Assurance Branch, Environment Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, US Environment Agency, 1980.
 - [6] PALIN, A.T. New correction procedures for chromate interference on the DPD method for residual, free and combined chlorine. *J. Inst. Water Eng. Sci.* **36**. 1982:351.
-