

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6225-2:2012

ISO 7393-2:1985

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH CLO TỰ DO VÀ TỔNG CLO –
PHẦN 2: PHƯƠNG PHÁP ĐO MÀU SỬ DỤNG N,N-DIETYL-
1,4-PHENYLENDIAMIN, CHO MỤC ĐÍCH KIỂM SOÁT
THƯỜNG XUYÊN**

*Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine –
Part 2: Colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine,
for routine control purposes*

HÀ NỘI – 2012

Lời nói đầu

TCVN 6225-2:2012 hoàn toàn tương đương với ISO 7393-2:1985

TCVN 6225-2:2012 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 2: Phương pháp đo màu sử dụng N,N-dietyl-1,4-phenylendiamin, cho mục đích kiểm soát thường xuyên

*Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine –
Part 2: Colorimetric method using N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine, for routine control purposes*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định clo tự do và tổng clo trong nước, dễ dàng áp dụng cho các phép thử hiện trường; phương pháp này dựa trên phép đo cường độ màu bằng cách so sánh khả năng nhìn thấy màu với một thang đo chuẩn được hiệu chuẩn thường xuyên.

Nước biển và nước có chứa nhóm bromua và iodua cần phải có 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 nồng độ cao hơn thì phải pha loãng phần mẫu thử. Nếu quy trình phân tích và thiết bị ổn định, thì phép đo phổ được mô tả như là quy trình thay thế.

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

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 cloramin và cloramin hữu cơ.

2.3

Tổng clo (total chlorine)

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

2.4

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 tricloamin hoặc nitơ tricloa 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 hợp chất màu đỏ tại pH từ 6,2 đến 6,5. Đo cường độ màu bằng phép so sánh màu nhìn thấy với thang đo chuẩn bằng thủy tinh vĩnh cửu hoặc bằng đo phổ.

3.2 Xác định tổng clo

Phản ứng với DPD khi cho một lượng dư kali iodua sau đó đo 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);

b) 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 dihydroxyethylendinitrilotetraacetat 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 phenylendiamin 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 ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$) 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 thể mua ngoài thị trường ở dạng bột ổn định hoặc dạng viên.

4.5 Axit sunfuric, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 1 \text{ mol/L}$.

Lấy 800 mL nước (4.1) vừa khuấy liên tục vừa thêm cẩn thận 54 mL axit sunfuric ($\rho = 1,84 \text{ g/mL}$). Làm mát tới nhiệt độ phòng và chuyển dung dịch vào bình định mức một vạch 1000 mL. Làm đầy tới vạch mức bằng nước và lắc đều.

4.6 Natri hydroxit $c(\text{NaOH}) \approx 2 \text{ mol/L}$.

TCVN 6225-2:2012

Cân 80 g natri hydroxit dạng viên và thêm 800 mL nước (4.1) vào bình nón. Khuấy liên tục cho đến khi tất cả các viên được hòa tan. Đợi cho đến khi dung dịch được làm mát đến nhiệt độ phòng và chuyển dung dịch này vào bình định mức một vạch 1000 mL. Làm đầy tới vạch mức bằng nước và lắc đều.

4.7 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 sẵn ngoài thị trường.

4.8 Kali iodat, dung dịch gốc, $\rho(\text{KIO}_3) = 1,006 \text{ g/L}$.

Hòa tan 1,006 g kali iodat (KIO_3) với khoảng 250 mL nước (4.1) trong bình định mức một vạch 1000 mL. Làm đầy tới vạch mức bằng nước và lắc đều.

4.9 Kali iodat, dung dịch chuẩn, $\rho(\text{KIO}_3) = 10,06 \text{ mg/L}$.

Lấy 10 mL dung dịch gốc (4.8), cho vào bình định mức một vạch 1000 mL, thêm khoảng 1 g kali iodat (4.4) và làm đầy tới vạch mức bằng nước (4.1).

Chuẩn bị dung dịch này trong ngày sử dụng.

1 mL dung dịch chuẩn này chứa 10,06 μg KIO_3 .

10,06 μg KIO_3 tương đương với 0,141 μmol Cl_2 .

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

5 Dụng cụ, thiết bị

Dụng cụ thiết bị phòng thí nghiệm thông thường, và thiết bị đo màu bao gồm một trong các thiết bị sau:

5.1 Bộ so sánh, được lắp một thang đo màu chuẩn bằng thủy tinh vĩnh cửu được lập riêng cho kỹ thuật DPD và phù hợp cho dải nồng độ clo từ 0,0004 mmol/L đến 0,07 mmol/L (0,03 mg/L đến 5 mg/L).

5.2 Máy đo phổ, có bộ chọn lọc sự biến đổi bước sóng liên tục, phù hợp cho sử dụng tại 510 nm và được trang bị ngăn đo hình chữ nhật với chiều dài quang 10 mm hoặc lớn hơn.

5.3 Máy đo phổ, có bộ chọn lọc sự biến đổi bước sóng không liên tục, độ truyền tối đa càng gần 510 nm càng tốt và ngăn đo hình chữ nhật với chiều dài quang 10 mm hoặc lớn hơn.

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 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 Quy trình

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 (V_0). 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, V_1 , và pha loãng với nước (4.1) tới 100,0 mL.

6.3 Hiệu chuẩn

Trong một dãy bình định mức một vạch 100 mL, cho tăng dần lượng dung dịch chuẩn kali iodat (4.9) theo cách như lắp đặt thang đo kéo dài từ $c(\text{Cl}_2) = 0,423 \mu\text{mol/L}$ đến 70,5 $\mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,03 \text{ mg/L}$ tới 5 mg/L; từ 0,3 mL đến 50 mL dung dịch chuẩn (4.9)]. Thêm 1,0 mL axit sunfuric (4.5) và sau 1 min, cho 1,0 mL dung dịch natri hydroxit (4.6). Pha loãng tới 100 mL với nước (4.1). Chuyển nhẹ nhàng dung dịch trong mỗi bình vào bình nón 250 mL có chứa 5 mL dung dịch đệm (4.2) và 5 mL thuốc thử DPD (4.3), để thêm 1 min trước khi chuyển, và lắc đều (xem Chú thích). Sau đó lần lượt làm đầy ngăn đo bằng các dung dịch chuẩn tương ứng đã chuẩn bị và đo sau 2 min bằng một trong những cách sau:

- Cường độ màu bằng bộ so sánh (5.1),
- Độ hấp thụ, bằng máy đo phổ (5.2 hoặc 5.3) với nước trong ngăn so sánh.

Khi yêu cầu, kiểm tra và thực hiện mọi hiệu chỉnh cần thiết đối với thang so sánh chuẩn hoặc chuẩn bị đường chuẩn cho máy đo phổ. Tiến hành hiệu chuẩn mỗi khi thuốc thử DPD mới được chuẩn bị và hàng ngày kiểm tra một điểm trên thang đo hoặc đường chuẩn.

CHÚ THÍCH: Chuẩn bị từng dung dịch chuẩn riêng rẽ để tránh sự pha trộn của dung dịch đệm và thuốc thử quá lâu và xuất hiện màu đỏ giả.

6.4 Xác định clo tự do

Chuyển nhẹ nhàng phần mẫu thử đầu tiên vào bình nón 250 mL chứa 5 mL dung dịch đệm (4.2) và 5 mL thuốc thử DPD (4.3) và lắc đều (xem Chú thích 6.3). Cho dung dịch đã xử lý này vào đầy ngăn đo và đo ngay màu trong cùng điều kiện như khi hiệu chuẩn (6.3). Ghi nồng độ c_1 , đọc từ thang đo của bộ so sánh hoặc đường chuẩn (6.3).

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.

TCVN 6225-2:2012

6.5 Xác định tổng clo

Chuyển nhẹ nhàng phần mẫu thử thứ hai vào bình nón 250 mL có chứa 5 mL dung dịch đệm (4.2) và 5 mL thuốc thử DPD (4.3), thêm khoảng 1 g kali iodua (4.4) và lắc đều (xem Chú thích 6.3). Cho dung dịch đã xử lý này vào đầy ngăn đo và sau 2 min đo màu trong cùng điều kiện như khi hiệu chuẩn (6.3). Ghi nồng độ c_2 , đọc từ thang đo của bộ so sánh hoặc đường chuẩn (6.3).

Trong trường hợp không biết nước có tính rất axit hoặc rất kiềm hoặc có nồng độ muối cao, thì nên xác nhận lại thể tích 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 (4.10) 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 (4.10) hoặc dung dịch thioaxetamit (4.10) và lắc đều. Lại thêm 5,0 mL dung dịch đệm (4.2) và 5,0 mL thuốc thử DPD (4.3) và lắc đều.

Cho dung dịch đã xử lý này vào đầy ngăn đo và đo ngay màu trong cùng điều kiện như khi hiệu chuẩn (6.3). Ghi nồng độ c_3 , đọc từ thang đo của bộ so sánh hoặc đường chuẩn (6.3), tương ứng với sự có mặt của mangan bị oxy hóa.

Khi sử dụng bộ so sánh với chuẩn màu thủy tinh vĩnh cửu, mẫu đã xử lý asenit hoặc thioaxetamit có thể được sử dụng làm mẫu trắng để bổ chính cho màu nhiễu nếu thời gian thêm thuốc thử là như nhau đối với mẫu trắng và mẫu.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Phương pháp tính

8.1.1 Tính nồng độ clo tự do

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

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{(c_1 - c_3)V_0}{V_1}$$

trong đó:

c_1 là nồng độ clo được xác định trong 6.4, tính bằng milimol Cl_2 trên lít;

c_3 là nồng độ tương ứng khi mangan bị oxy hóa, tính bằng milimol Cl_2 trên lít (xem Điều 7);

CHÚ THÍCH: Nếu mangan không bị oxy hóa, thì $c_3 = 0$.

V_0 là thể tích lớn nhất của phần mẫu thử (6.2) ($V_0 = 100,0$ ml), tính bằng mililit;

V_1 là thể tích mẫu thử trong phần mẫu thử (6.2), tính bằng mililit.

8.1.2 Tính nồng độ tổng clo

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

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{(c_2 - c_3)V_0}{V_1}$$

trong đó:

c_2 là nồng độ clo như đã xác định trong 6.5, tính theo milimol trên lít;

c_3 , V_0 và V_1 như đã nêu trong 8.1.1.

8.2 Chuyển đổi nồng độ chất sang nồng độ khối lượng

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

8.3 Độ lặp lại và độ tái lập

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 clo $c(\text{Cl}_2) = 5,5$ và $50,9 \mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,39$ và $3,61 \text{ mg/L}$], độ lệch chuẩn tương đối tương ứng là 3,1 % và 3,2 %. Sử dụng mẫu nước uống có nồng độ tổng clo $c(\text{Cl}_2) = 13,3 \mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,94 \text{ mg/L}$] và độ lệch chuẩn tương đối là 0,8 %. Với nước sông ở nồng độ tổng clo là $c(\text{Cl}_2) = 12,1 \mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,86 \text{ mg/L}$] và nước thải sinh hoạt ở nồng độ tổng clo $c(\text{Cl}_2) = 15,1 \mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 1,07 \text{ mg/L}$], độ lệch chuẩn tương đối tương ứng là 1,9 % và 2,4 %.

Các kết quả do bộ Môi trường Anh^[2] công bố dựa trên số liệu thu được từ Trung tâm Nghiên cứu Nước^[3] đã chỉ ra rằng nồng độ clo tự do $c(\text{Cl}_2) = 1,4$ và $7,1 \mu\text{mol/L}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,1$ và $0,5 \text{ mg/L}$], độ lệch chuẩn tương đối tương ứng là 4,0 % và 2,0 %.

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, 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

TCVN 6225-2:2012

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 mà có thể có mặt 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, iodamin, ozon, hydro peoxit, cromat, mangan oxit, 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.^[7]

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) 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

Phép xác định riêng của clo liên kết kiểu monochloramin, clo liên kết kiểu dicloramin và clo liên kết dạng nitơ tricolorua

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 tricolorua. Lĩnh vực áp dụng của phương pháp giống như phương pháp đối với nồng độ của clo tự do và tổng clo (xem Điều 1).

A.2 Nguyên tắc

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

- a) Phần mẫu thử thứ ba: phản ứng với DPD bị giới hạn bởi clo tự do và clo liên kết kiểu monochloramin bằng cách thêm một lượng nhỏ kali iodua;
- b) Phần mẫu thử thứ tư, bằng cách thêm một lượng nhỏ kali iodua trước khi thêm chất đệm và DPD: clo phản ứng với DPD, clo liên kết kiểu monochloramin và một nửa nitơ tricolorua.

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

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 Hiệu chuẩn

Xem 6.3.

A.5.4 Xác định clo tự do và clo liên kết kiểu monocloramin

Cho nhanh 5,0 mL dung dịch đệm (4.2), 5,0 mL thuốc thử 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. Làm đầy ngăn đo với dung dịch đã xử lý này và đo màu ngay dưới cùng điều kiện theo hiệu chuẩn (A.5.3). Ghi nồng độ c_4 đọc từ thang đo của bộ so sánh hoặc biểu đồ hiệu chuẩn (A.5.3).

A.5.5 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 lắc 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. Làm đầy ngăn đo với dung dịch đã xử lý này và đo màu ngay dưới cùng điều kiện theo hiệu chuẩn (A.5.3). Ghi nồng độ c_5 đọc từ thang đo của máy đo màu hoặc biểu đồ hiệu chuẩn (A.5.3).

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:

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{(c_4 - c_1)V_0}{V_1}$$

trong đó:

c_4 là nồng độ của clo như đã xác định trong A.5.4, tính theo milimol Cl_2 trên lít;

c_1 , V_0 và V_1 như đã nêu trong 8.1.

A.6.1.2 Tính nồng độ clo liên kết kiểu dicloramin

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

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{(c_2 - 2c_3 + c_4)V_0}{V_1}$$

trong đó:

c_2 , V_0 và V_1 như đã nêu trong 8.1;

TCVN 6225-2:2012

c_4 như đã nêu trong A.6.1.1;

c_5 là nồng độ của clo như đã nêu trong A.5.5, tính theo milimol Cl_2 trên lít.

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

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

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{2(c_5 - c_4)V_0}{V_1}$$

trong đó:

c_3 như đã nêu trong A.6.1.2.

c_4 như đã nêu trong A.6.1.1.

V_0 và V_1 như đã nêu trong 8.1.

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

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

Phụ lục B**Chuẩn bị nước không có 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 tiếp xúc với cacbon hoạt tính. Cuối cùng kiểm tra chất lượng 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.
-