

TCVN 6490 : 1999

ISO 10359-2 : 1994

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH FLORUA –
XÁC ĐỊNH TỔNG FLORUA LIÊN KẾT VỚI CÁC CHẤT VÔ CƠ SAU KHI
PHÂN HUỖ VÀ CHỨNG CẤT**

Water quality – Determination of fluoride –

*Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and
distillation*

HÀ NỘI - 1999

Lời nói đầu

TCVN 6490 : 1999 hoàn toàn tương đương với tiêu chuẩn ISO 10359-2 : 1994;

TCVN 6490 : 1999 do Ban kỹ thuật TCVN/TC147 “Chất lượng nước” biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường ban hành.

Chất lượng nước – Xác định florua –

Xác định tổng florua liên kết với các chất vô cơ sau khi phân huỷ và chưng cất

Water quality – Determination of fluoride –

Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Lĩnh vực áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp để xác định tổng florua liên kết với các chất vô cơ. Phương pháp áp dụng cho nước thải bị ô nhiễm nặng bởi các chất vô cơ có nồng độ ion florua lớn hơn 0,2 mg/l.

1.2 Các chất cản trở

Một số các cation (xem phần mở đầu) và bo có thể xuất hiện trong khi xác định florua gây cản trở phép xác định, cần phải loại bỏ chúng bằng cách chưng cất.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 5993:1995 Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3: Hướng dẫn giữ gìn và bảo quản mẫu.

3 Nguyên tắc

Cô cạn mẫu trong môi trường kiềm. Nung chảy phần cặn với natri hidroxit. Tách florua bằng cất lôi cuốn hơi nước sử dụng hỗn hợp H_3PO_4 / H_2SO_4 . Xác định nồng độ florua trong phần cất bằng điện cực chọn lọc ion florua (xem ISO 10359-1).

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích chỉ dùng những thuốc thử tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước có chất lượng tương đương.

4.1 Axit clohidric (HCl), $\rho = 1,12$ g/ml

TCVN 6490 : 1999

4.2 Axit photphoric (H_3PO_4), $\rho = 1,71 \text{ g/ml}$

4.3 Axit sunphuric (H_2SO_4), $\rho = 1,64 \text{ g/ml}$; 72,5 % (V/V)

4.4 Natri hidroxit (NaOH), rắn

4.5 Dung dịch natri hidroxit, $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$

Hoà tan cẩn thận $100 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$ natri hidroxit vào nước và pha loãng đến 500 ml.

4.6 Dung dịch metyl đỏ

Hòa tan 0,2 muối natri của metyl đỏ ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_2$) trong 100 ml etanol.

4.7 Đệm để điều chỉnh lực ion (TISAB)

Hòa tan 58 g natri clorua và 57 ml axit axetic kết tinh $\rho(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,05 \text{ g/ml}$ vào 500 ml nước trong bình 1 l. Khuấy cho tan. Thêm 150 ml dung dịch natri hidroxit (4.5) và 4 g CDTA (trans-1,2-diaminocyclohexan-*N,N,N',N'*-tetraaxetic axit). Tiếp tục khuấy đến tan hết và điều chỉnh pH 5.2 bằng dung dịch natri hidroxit, dùng pH-mét. Chuyển sang bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch, lắc đều.

Dung dịch này bền 6 tháng, nhưng không dùng nếu thấy có kết tủa.

Chú ý – Có thể mua dung dịch này ngoài thị trường.

4.8 Florua, dung dịch gốc $\rho = 1000 \text{ mg/l}$

Sấy natri florua 4 giờ ở $150 \text{ }^\circ\text{C}$ và để nguội trong bình hút ẩm.

Hòa tan $2,210 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ chất đã được sấy khô trong nước trong bình định mức 1000 ml. Thêm nước đến vạch mức và lắc đều. Chứa dung dịch trong bình polyetylen có nút vặn.

4.8.1 Florua, dung dịch tiêu chuẩn I, $\rho = 10 \text{ mg/l}$

Dùng pipet hút 10 ml dung dịch florua gốc (4.8) cho vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch và lắc đều.

4.8.2 Florua, dung dịch tiêu chuẩn II, $\rho = 5 \text{ mg/l}$

Dùng pipet hút 5 ml dung dịch gốc (4.8) cho vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch mức.

4.8.3 Florua, dung dịch tiêu chuẩn III, $\rho = 1 \text{ mg/l}$

Dùng pipet hút 100 ml dung dịch tiêu chuẩn I (4.8.1) cho vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch mức.

4.8.4 Florua, dung dịch tiêu chuẩn IV, $\rho = 0,5 \text{ mg/l}$

Dùng pipet hút 100 ml dung dịch tiêu chuẩn II (4.8.2) cho vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch mức.

4.8.5 Florua, dung dịch tiêu chuẩn V, $\rho = 0,2 \text{ mg/l}$

Dùng pipet hút 20 ml dung dịch tiêu chuẩn I (4.8.1) cho vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch mức.

Tất cả các dung dịch tiêu chuẩn đều phải chứa trong bình chất dẻo và dùng trong 1 tháng.

5 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm và

5.1 Vôn mét, dùng milivonmet có trở kháng không nhỏ hơn $10^{12} \Omega$, có khả năng cho đọc đến 0,1 mV hoặc hơn.

5.2 Điện cực ion chọn lọc florua, phải cho số đọc ổn định. Sức điện động đo với dung dịch tiêu chuẩn không nhỏ hơn 55 mV khi nồng độ florua biến đổi 10 lần ở 25 °C .

5.3 Điện cực so sánh, dùng điện cực calomet chứa dung dịch kali clorua bão hòa hoặc dùng điện cực Ag/AgCl.

Chú thích – Cầu nối đơn làm giảm điện thế tiếp xúc, nên dùng loại này.

5.4 Bình đo, dung tích 100 ml, làm bằng polyetylen, có vỏ điều nhiệt.

5.5 Nối cách thủy, có khả năng cung cấp nước cho vỏ bình đo (5.4) với nhiệt độ $25 \text{ °C} \pm 0,2 \text{ °C}$.

5.6 Máy khuấy từ, con khuấy bọc PTFE.

5.7 Cốc polyetylen, dung tích 100 ml.

5.8 Bát niken, dung tích 700 ml.

5.9 Chén nung, dung tích 60 ml, làm bằng sứ hoặc niken.

5.10 Máy chung cất (thí dụ chỉ ra trên hình 1) làm bằng thủy tinh bosilicat, thích hợp để cất lòi cuốn hơi nước, bao gồm một thiết bị điều chế hơi nước, bình cất 250 ml có kèm theo nhiệt kế có cổ nối 14/ 23 nối với bộ phận đun nóng, một sinh hàn xoắn và phễu có khóa nhỏ giọt (vỏ bao dài ít nhất 30 cm). Nhiệt kế 14/ 23 thích hợp để đo nhiệt độ đến 200 °C .

5.11 Thiết bị đun bình cất, có áo bao nhiệt thích hợp.

5.12 Bình cầu đáy tròn dung tích 500 ml và 1000 ml.

5.13 Bình định mức dung tích 100 ml, 250 ml và 500 ml.

5.14 Pipet bầu 1 vạch, dung tích 10 ml, 20 ml, 25 ml và 50 ml.

5.15 Các loại pipét.

5.16 Bình thuốc thử hẹp miệng, dung tích 500 ml, làm bằng thủy tinh nâu.

6 Lấy mẫu

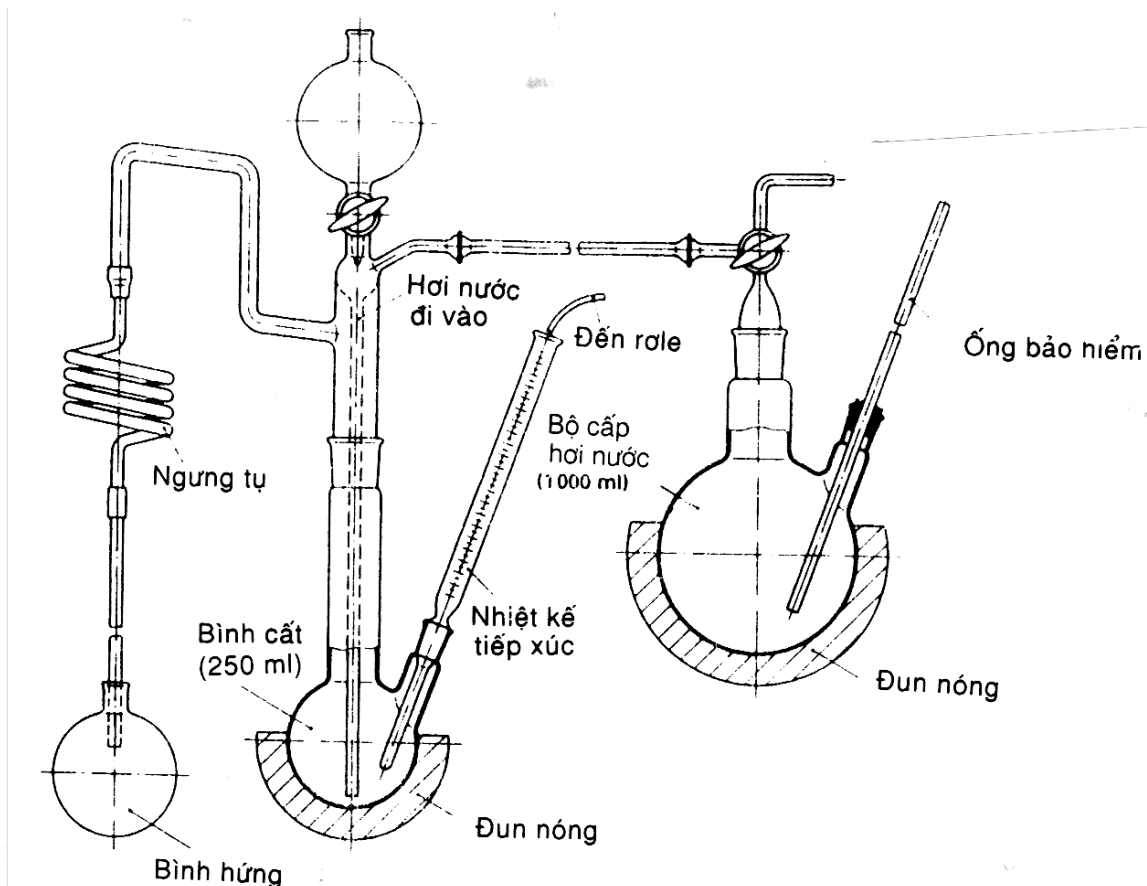
Mẫu được lấy vào bình polyetylen đã rửa và tráng bằng nước không chứa florua. Không cần chất bảo vệ nào, nhưng phân tích càng sớm càng tốt, nên làm trong vòng 3 ngày. Về lưu giữ mẫu xem TCVN 5993 : 1998 (ISO 5667 – 3 : 1994).

7 Cách tiến hành

7.1 Cô cạn và phân huỷ mẫu

Lấy 500 ml mẫu nước, đã được làm đồng thể bằng cách lắc, cho vào bát niken (5.8). Nồng độ florua nằm trong khoảng từ 0,2 mg/l đến 2000 mg/l. Nếu nồng độ florua cao hơn thì lấy thể tích mẫu nhỏ hơn thích hợp.

Điều chỉnh pH mẫu nước đến 11 – 12 bằng natri hidroxit (4.5) và cô đến còn khoảng 30 ml. Chuyển vào chén (5.9) và cô cẩn thận đến cạn, tránh làm bắn hoặc quá nhiệt.



Hình 1 – Thí dụ một máy chưng cất

Phủ phần cạn bằng 2 g natri hidroxit (4.4)

Đun nóng chén nung đến 400 °C – 500 °C (nóng đỏ) rồi đợi 10 phút.

Để nguội và hòa tan chất chảy trong 1 lượng nhỏ nước.

7.2 Chung cất

Chuyển chất chảy đã hòa tan (xem 7.1) vào bình cất (xem 5.10) và đảm bảo thể tích không quá 50 ml.

Nối bình cất với các phần còn lại của máy (5.10).

Dùng phễu nhỏ giọt thêm cẩn thận 60 ml H_2SO_4 (4.3) và sau đó thêm 10 ml H_3PO_4 (4.2).

Đặt bình định mức 500 ml chứa 20 ml dung dịch natri hidroxit (4.5) vào chỗ hứng của ống sinh hàn. Nhúng ngập đầu sinh hàn vào dung dịch.

Bật điện bình sản xuất hơi nước và phần đun của bình cất (5.11).

Khi dung dịch trong bình cất bắt đầu sôi thì dẫn hơi nước vào.

Tiếp tục đun đến khi dung dịch trong bình cất đạt 155 °C.

Điều chỉnh việc đun nóng để giữ nhiệt độ gần như không đổi.

Điều chỉnh dòng hơi nước để điều chỉnh tốc độ cất khoảng 10 ml/min.

Chú thích 3 – Để phân tích nhiều mẫu, nên thay nhiệt kế bằng nhiệt kế tiếp xúc và điều khiển việc đốt nóng bằng rơle.

Dừng cất khi lượng dung dịch thu được khoảng 450 ml.

Tráng đầu ống ra cả trong lẫn ngoài bằng một ít nước.

Trung hòa lượng dung dịch trong bình định mức với chỉ thị metyl đỏ (4.6) và thêm nước đến vạch mức.

Chú thích 4 – Máy cất có thể dẫn tới nồng độ florua quá lớn sau khi chưng cất, có thể loại ảnh hưởng này bằng dung dịch trắng trước khi xác định.

7.3 Chuẩn bị xác định

Vì đặc tính của điện cực ion chọn lọc florua (5.2) thay đổi theo thời gian, kiểm tra đường chuẩn vào ngày đo (xem 7.4).

Để điện cực đo tốt, trước khi đo cần xử lý điện cực như sau: Nhúng điện cực vào bình đựng dung dịch so sánh 5 (xem bảng 1) trong vòng một giờ.

Sau khi tráng điện cực bằng dung dịch cần đo đầu tiên, điện cực như vậy là sẵn sàng làm việc.

7.4 Chuẩn hóa

Lập hàm chuẩn với năm dung dịch có khoảng nồng độ phù hợp.

Với khoảng 0,2 mg/l đến 10 mg/l làm như sau:

- Hút 25 ml dung dịch đệm (4.7) vào mỗi bình đo;
- Hút một thể tích tương ứng dung dịch tiêu chuẩn florua như bảng 1 vào mỗi bình đo.

TCVN 6490 : 1999

Để thiết lập hàm chuẩn, thực hiện từng bước từ dung dịch loãng nhất đến đặc nhất, tráng điện cực mỗi lần đo bằng dung dịch sẽ đo tiếp theo.

Sau khi đo như trên lại ngâm điện cực trong 5 phút đến 10 phút vào dung dịch đối chứng 5 (xem bảng 1) để loại bỏ hiệu ứng.

Đo theo thứ tự sau (theo bảng 1):

5 – tráng – 4 – tráng – 3- tráng – 2 – tráng – 1 – tráng bằng 5 – ngâm điện cực 5 phút đến 10 phút trong 5 - lặp lại phép đo.

Nếu giá trị đo của lần sau lệch khỏi lần trước trên $\pm 0,5$ mV thì phải đo lại.

Thường xuyên kiểm tra đường chuẩn. Đảm bảo rằng độ dốc không nhỏ hơn 55 mV, nếu không thì kiểm tra lại thiết bị và lập lại đường chuẩn.

Bảng 1 – Chuẩn bị dung dịch so sánh (xem 7.4)

Dung dịch so sánh No.	Dung dịch đệm ml	Dung dịch tiêu chuẩn		Nồng độ ¹⁾ florua mg/l
		No. ²⁾	ml	
1	25	I	25	10
2	25	II	25	5
3	25	III	25	1
4	25	IV	25	0,5
5	25	V	25	0,2

¹⁾ Thuật ngữ nồng độ là đề cập đến nồng độ dung dịch tiêu chuẩn và dung dịch mẫu, không phải là dung dịch đo sau khi thêm dung dịch đệm.
²⁾ Xem 4.8.1 đến 4.8.5.

7.5 Chuẩn hóa sau khi chung cất

Để thường xuyên kiểm tra đường chuẩn (thí dụ sau 20 lần đo), tiến hành chuẩn hóa kể cả phân huỷ mẫu và chung cất.

7.6 Đo

Hút 25 ml dung dịch đệm (4.7), rồi 25 ml dịch cất (7.2) cho vào bình đo khô (5.4).

Bảo đảm pH là $5,2 \pm 0,2$. Nếu cần, điều chỉnh pH bằng từng lượng rất nhỏ axit clohidric hoặc natri hidroxit.

Khi đo, bắt đầu với nồng độ thấp nhất và kết thúc với nồng độ lớn nhất đối với loạt mẫu cần xác định.

Sau khi đo nồng độ lớn, hồi phục lại điện cực (xem 7.3) trước khi đo các nồng độ.

Đo tất cả các dung dịch theo cách sau:

Đợi đến khi nhiệt độ không đổi (ví dụ $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) và thực hiện tất cả phép đo ở nhiệt độ này.

Đặt con khuấy từ vào bình đo (5.4) rồi đặt bình đo lên máy khuấy từ (5.6).

Nhúng các điện cực (5.2) vào dung dịch và cố định chúng.

Điều chỉnh tốc độ khuấy khoảng 180 phút đến 200 phút.

Khi điện thế không biến đổi hơn 0,5 mV trong 5 phút thì ngừng khuấy. Sau ít nhất 15 s, ghi kết quả thu được.

Tráng que khuấy và các điện cực bằng dung dịch sấp đo, trước khi đo tiếp.

Chú thích 5 – Khi tính toán kết quả phải chú ý đến mọi việc pha loãng phần cất.

7.7 Xác định giá trị trắng

Mỗi loạt mẫu, thực hiện xác định trắng bằng cách làm đầy đủ từ 7.1 đến 7.5 nhưng thay dung dịch mẫu bằng nước cất.

8 Tính toán kết quả

Vẽ đường chuẩn từ số liệu nhận được ở 7.4 trên giấy semilogarit, với nồng độ của florua, tính bằng miligam trên lít, trên trục hoành và điện thế của bình đo, tính bằng milivon, trên trục tung, rồi dựng đường hồi quy.

Từ đường hồi quy đọc giá trị nồng độ khối lượng florua, tính bằng miligam trên lít, của phần cất.

Chú thích 6 – Có thể tính theo phương trình Nernst (xem [1] trong phụ lục A).

Tính nồng độ khối lượng của florua ρ_F trong mẫu nước theo công thức:

$$\rho_F = \frac{V_D(\rho_{F,D} - \rho_{F,O})}{V}$$

trong đó

ρ_F là nồng độ khối lượng của ion florua trong mẫu nước, tính bằng miligam trên lít;

$\rho_{F,D}$ là nồng độ khối lượng của ion florua trong phần cất của mẫu, tính bằng miligam trên lít;

$\rho_{F,O}$ là nồng độ khối lượng của florua trong phần cất của dung dịch trắng, tính bằng miligam trên lít;

V là thể tích của mẫu nước, tính bằng miligam trên lít;

V_D là thể tích của phần cất, tính bằng miligam trên lít.

9 Độ chính xác

Một phép thử liên phòng thí nghiệm đã được thực hiện vào tháng 4-1983, cho kết quả trong bảng 2.

Các mẫu được dùng là nước thải công nghiệp

Bảng 2 – Độ chính xác

No.	<i>l</i>	<i>n</i>	Loại bỏ %	ρ mg/l	\bar{x} mg/l	WFR	σ_r mg/l	VC_r %	σ_R mg/l	VC_R %
1	13	48	12,7	0,60	0,667	111,2	0,152	22,7	0,026	3,90
2	12	48	14,3	6,00	5,63	93,8	0,316	5,6	0,233	4,13
3	13	50	9,1	60,0	55,5	92,5	3,806	6,9	1,757	3,17
<i>l</i>	Số phòng thí nghiệm, kể cả số loại bỏ				σ_r	Độ lệch chuẩn lặp lại				
<i>n</i>	Số các giá trị, kể cả số loại bỏ				VC_r	Hệ số biến thiên lặp lại				
ρ	Nồng độ khối lượng florua				σ_R	Độ lệch chuẩn tái lập				
\bar{x}	Trung bình				VC_R	Hệ số biến thiên tái lập				
WFR	Tỷ lệ thu hồi									

10 Báo cáo kết quả

Báo cáo phải gồm các thông tin sau:

- trích dẫn tiêu chuẩn này;
- ngày tháng và địa điểm thử;
- nhận dạng chính xác mẫu ;
- mô tả cặp điện cực đã dùng;
- kết quả và phương pháp biểu diễn kết quả;
- những sai lệch khỏi phương pháp hoặc tình huống ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả.