

TCVN 6491 : 1999

ISO 6060 : 1989

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC –
XÁC ĐỊNH NHU CẦU OXI HÓA HỌC**

Water quality – Determination of the chemical oxygen demand

HÀ NỘI - 1999

Lời nói đầu

TCVN 6491 : 1999 hoàn toàn tương đương với tiêu chuẩn ISO 6060 : 1989;

TCVN 6491 : 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 nhu cầu oxi hoá học

Water quality – Determination of the chemical oxygen demand

1 Phạm vi

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định nhu cầu oxi hoá học COD của nước.

Tiêu chuẩn này áp dụng được cho các loại nước có giá trị COD từ 30 mg/l đến 700 mg/l. Hàm lượng clorua không được vượt quá 1000 mg/l. Mẫu nước phù hợp với các điều kiện này được sử dụng trực tiếp cho phân tích.

Nếu giá trị COD vượt quá 700 mg/l, mẫu nước cần được pha loãng. Giá trị COD nằm khoảng 300mg/l đến 600mg/l đạt được độ chính xác cao nhất.

Trong điều kiện phản ứng đã cho, các hợp chất hữu cơ bị oxi hoá triệt để. Ngoại trừ các chất có các nguyên tố có cấu trúc nhất định (ví dụ nhân pyridine, các hợp chất nitơ bậc 4). Một ít chất kỵ nước có thể bay hơi và thoát khỏi sự oxi hoá. Các chất vô cơ bị oxi hoá trong điều kiện phản ứng là, ví dụ :

- các ion brom, ion iốt;
- một số hợp chất lưu huỳnh nhất định;
- các ion nitrit;
- một số hợp chất kim loại.

Mặt khác một số chất nhất định có thể tham gia phản ứng như là tác nhân oxi hoá. Tùy thuộc vào mục đích sử dụng kết quả phép thử, cần lưu ý các tình huống này.

Các chất cản trở, đáng chú ý là clorua, xin xem thêm điều 10.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 1609 : 1988 Dụng cụ đo dung tích bằng thuỷ tinh dùng trong phòng thí nghiệm Buret, hoặc

ISO 385 -1 : 1984 Dụng cụ thuỷ tinh phòng thí nghiệm – Buret – Phần 1 : Yêu cầu chung.

ISO 5790 : 1979 Sản phẩm hoá chất vô cơ dùng trong công nghiệp – Phương pháp chung xác định hàm lượng clorua – Phương pháp thuỷ ngân.

3 Định nghĩa

Tiêu chuẩn này áp dụng định nghĩa sau

Nhu cầu oxi hoá học (COD): Nồng độ khối lượng của oxi tương đương với lượng dicromat tiêu tốn bởi các chất lơ lửng và hoà tan trong mẫu nước khi mẫu nước được xử lý bằng chất oxi hoá đó ở điều kiện xác định.

4 Nguyên lý

Đun hồi lưu mẫu thử với lượng kali dicromat đã biết trước khi có mặt thuỷ ngân (II) sunfat và xúc tác bạc trong axit sunfuric đặc trong khoảng thời gian nhất định, trong quá trình đó một phần dicromat bị khử do sự có mặt các chất có khả năng bị oxi hoá. Chuẩn độ lượng dicromat còn lại với sắt (II) amoni sunfat. Tính toán giá trị COD từ lượng dicromat bị khử, 1 mol dicromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) tương đương với 1,5 mol oxi (O_2).

Nếu phần mẫu thử có chứa clorua lớn hơn 1000 mg/l cần phải áp dụng quy trình khác.

5 Thuốc thử và nguyên liệu

Cảnh báo: Phương pháp này liên quan đến việc xử lý và đun sôi các dung dịch axit sunfuric đặc và dicromat. Cần phải sử dụng quần áo bảo hộ, găng tay và mặt nạ. Khi xảy ra rơi rớt, nhanh chóng rửa nhiều lần bằng nước sạch là cách làm hiệu quả và đơn giản nhất.

Khi thêm axit sunfuric đặc vào nước cần phải luôn luôn tiến hành rất cẩn thận và lắc nhẹ bình chứa.

Cần phải cẩn thận khi chuẩn bị và xử lý dung dịch chứa bạc sunfat và thuỷ ngân sunfat vì đây là những chất độc.

Các thuốc thử đã qua sử dụng chứa muối thuỷ ngân, bạc và cromat khi thải ra ngoài cần phải được xử lý theo các quy định của quốc gia hoặc địa phương (xem thêm ISO 5790 : 1979, phụ lục B).

Khi phân tích, chỉ sử dụng các thuốc thử có độ tinh khiết phân tích đã được thừa nhận và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

Chú thích 1 – Chất lượng nước là yếu tố rất quan trọng đối với độ chính xác của kết quả. Kiểm tra chất lượng nước bằng cách thực hiện mẫu trắng (mô tả trong 8.2) và tiến hành song song mẫu thử không đun nóng nhưng giữ nguyên các điều kiện khác. Lưu ý sự tiêu tốn của dung dịch sắt (II) amoni sunfat (5.4) trong cả hai trường hợp. Sự khác nhau lớn hơn 0,5 ml chứng tỏ chất lượng nước kém. Để xác định giá trị COD dưới 100 mg/l thì sự khác biệt không được vượt quá 0,2 ml. Chất lượng của nước cất thường có thể được cải thiện bằng cách cất lại từ dung dịch kali dicromat axit hoá hoặc dung dịch kali pecmanganat, dùng thiết bị chưng cất bằng thuỷ tinh toàn bộ.

5.1 Axit sunfuric, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4 \text{ mol/l}$

Thêm từ từ và cẩn thận 220 ml axit sunfuric ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$) vào khoảng 500 ml nước cất. Để nguội và pha thành 1000 ml.

5.2 Bạc sunfat - axit sunfuric

Cho 10 g bạc sunfat (Ag_2SO_4) vào 35 ml nước. Cho từ từ 965 ml axit sunfuric đặc ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$). Để 1 hoặc 2 ngày cho tan hết. Khuấy dung dịch để tăng nhanh sự hoà tan.

5.3 Kali dicromat

Dung dịch chuẩn có nồng độ 0,040 mol/l, chứa muối thuỷ ngân.

Hoà tan 80 g thuỷ ngân (II) sunfat (HgSO_4) trong 800ml nước. Thêm vào một cách cẩn thận 100ml axit sunfuric ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$). Để nguội và hoà tan 11,768 g kali dicromat đã sấy khô ở 105°C trong 2 giờ vào dung dịch. Chuyển toàn bộ dung dịch vào bình định mức và định mức đến 1000 ml.

Dung dịch bền ít nhất 1 tháng.

Chú thích 2 – Nếu muốn, có thể sử dụng dung dịch dicromat không có muối thuỷ ngân. Khi đó, thêm 0,4 g thuỷ ngân (II) sunfat vào phần mẫu thử trước khi thêm dung dịch dicromat (5.3) vào bình phản ứng mô tả trong 8.1 và lắc đều.

5.4 Sắt (II) amoni sunfat, dung dịch chuẩn có nồng độ, $c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \approx 0,12 \text{ mol/l}$

Hoà tan 47,0 g sắt (II) amoni sunfat ngậm 6 phân tử nước vào trong nước. Thêm 20 ml axit sunfuric đặc ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$). Làm lạnh và pha loãng bằng nước thành 1000 ml.

Dung dịch này phải chuẩn lại hàng ngày theo cách như sau:

Pha loãng 10,0 ml dung dịch kali dicromat (5.3) đến 100 ml với axit sunfuric (5.1). Chuẩn độ dung dịch này bằng dung dịch sắt (II) amoni sunfat nói trên sử dụng 2 hoặc 3 giọt chỉ thị feroin (5.6).

Nồng độ, c , của sắt (II) amoni sunfat tính bằng mol trên lít, được tính theo công thức:

$$\frac{10,0 \cdot 0,040 \cdot 6}{V} = \frac{2,4}{V}$$

Trong đó : V là thể tích dung dịch sắt (II) amoni sunfat tiêu tốn tính bằng mililit.

5.5 Kali hidro phtalat, dung dịch chuẩn, $c(\text{K}_1\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4) = 2,0824 \text{ mmol/l}$

Hoà tan 0,4251 g kali hidro phtalat đã được sấy khô ở 105°C , vào trong nước và định mức đến 1000ml.

Dung dịch này có giá trị COD lý thuyết là 500 mg/l.

Dung dịch bền ít nhất một tuần nếu bảo quản trong xấp xỉ 4°C .

5.6 Feroin, dung dịch chỉ thị.

Hoà tan 0,7 g sắt (II) sunfat ngậm 7 phân tử nước ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) hoặc 1g sắt (II) amoni sunfat ngậm 6 phân tử nước $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ trong nước. Thêm 1,50 g 1,10- phenantrolin ngậm một phân tử nước $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ và lắc cho đến khi tan hết. Pha loãng thành 100 ml.

TCVN 6491 : 1999

Dung dịch này bền trong vài tháng nếu được bảo quản trong tối. Có bán sẵn các dung dịch này trên thị trường.

6 Thiết bị, dụng cụ

Các dụng cụ thông thường của phòng thí nghiệm, và

6.1 Bộ chung cất hồi lưu, gồm có một bình hoặc ống phản ứng 250 ml có cổ nhám để nối với một ống sinh hàn để tránh mất mát đáng kể các chất bay hơi.

Có thể phải làm mát sinh hàn bằng nước lạnh hoặc không khí lạnh.

Làm sạch dụng cụ mới bằng cách tiến hành mẫu trắng như được mô tả trong 8.2. Làm sạch dụng cụ dùng để xác định COD bằng cách súc với nước cất sau mỗi lần chuẩn độ. Không được sử dụng bất kì chất tẩy rửa nào.

6.2 Bếp đun hoặc các phương tiện đốt nóng khác, có khả năng đun sôi mẫu trong vòng 10 phút. Phải bảo đảm rằng các dụng cụ làm việc không gây ra quá nóng cục bộ cho dung dịch đang được đun.

6.3 Buret chính xác, dung tích 10ml, có vạch chia 0,02 ml phù hợp với TCVN 1609 : 1988 (hoặc ISO 385 -1).

6.4 Hạt sôi, hạt thủy tinh thô đường kính 2 mm đến 3 mm hoặc các loại hạt sôi khác, được làm sạch theo qui trình được mô tả trong 6.1.

Lưu ý khi chuẩn bị dụng cụ thủy tinh

Các dụng cụ thủy tinh cần được rửa sạch cẩn thận và giữ không để bị bám bụi và chỉ để dùng riêng cho phép thử COD.

7 Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Mẫu phòng thí nghiệm phải được ưu tiên lấy vào lọ thủy tinh, mặc dù lọ polyethylen cũng thích hợp.

Phân tích mẫu càng sớm càng tốt và không để quá 5 ngày sau khi lấy mẫu. Nếu mẫu cần phải được bảo quản trước khi phân tích, thêm 10ml axit sunfuric (5.1) cho 1 lít mẫu. Giữ mẫu ở 0°C đến 5°C. Lắc các lọ mẫu bảo quản và phải đảm bảo chắc chắn rằng mẫu trong các lọ được đồng nhất khi lấy một phần mẫu đem phân tích.

8 Cách tiến hành

8.1 Xác định

Chuyển 10,0 ml mẫu (pha loãng nếu cần thiết) vào bình phản ứng (xem 6.1), thêm 5,00ml ± 0,01ml dung dịch kali dicromat (5.3). Thêm vào vài hạt sỏi (6.4) vào phần mẫu thử (thường là 10 ml) và lắc trộn đều.

Thêm từ từ 15 ml dung dịch bạc sunfat trong axit sunfuric (5.2) và nhanh chóng lắp bình vào ống sinh hàn.

Đưa hỗn hợp phản ứng tới sôi trong vòng 10 phút và tiếp tục đun 110 phút nữa.

Nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng cần phải đạt là 148°C ± 3°C.

Làm nguội ngay bình phản ứng bằng nước lạnh cho đến khoảng 60 °C và rửa ống sinh hàn với lượng nhỏ nước. Tháo ống sinh hàn và pha loãng hỗn hợp phản ứng cho đến khoảng 75 ml và làm nguội đến nhiệt độ phòng.

Chuẩn độ lượng dư dicromat bằng sắt (II) amoni sunfat (5.4) sử dụng 1 hoặc 2 giọt chỉ thị feroin (5.6).

Chú thích

- 3 Cần phải đun sôi nhẹ hỗn hợp phản ứng và không để xảy ra trào. Hỗn hợp bị sôi trào chứng tỏ dung dịch bị đốt quá nóng cục bộ, có thể dẫn đến kết quả sai. Hỗn hợp phản ứng bị trào còn do đốt nóng quá mạnh hoặc do hạt chống sôi kém hiệu quả.
- 4 Mặc dầu lượng feroin thêm vào không có chỉ định, nhưng cần phải cho lượng như nhau cho mỗi lần chuẩn độ. Điểm cuối là thời điểm chuyển màu rõ rệt đầu tiên từ xanh lục sang nâu đỏ, mặc dù mẫu xanh lục có thể xuất hiện trở lại sau vài phút.

8.2 Phép thử trắng

Tiến hành hai phép thử trắng song song cho mỗi lần xác định theo quy trình đã mô tả trong 8.1, nhưng thay thế mẫu thử bằng 10,0 ml nước. Cần xem thêm chú thích trong điều 5.

8.3 Thử kiểm chứng

Mỗi lần xác định cần kiểm tra kỹ thuật và độ tinh khiết của hoá chất bằng cách phân tích 10,0ml dung dịch chuẩn (5.5) theo cùng quy trình tiến hành như với phần mẫu thử.

Nhu cầu oxi lý thuyết của dung dịch này là 500 mg/l, quy trình thử nghiệm đạt yêu cầu nếu kết quả của thử kiểm chứng ít nhất đạt 96% giá trị này.

Thử trắng phải được tiến hành như đã nêu ra trong 8.2.

9 Biểu thị kết quả

9.1 Tính toán

Nhu cầu oxi hoá học COD, tính bằng miligam trên lít, được tính theo công thức:

$$\frac{8000c(V_1 - V_2)}{V_0}$$

TCVN 6491 : 1999

Trong đó:

c là nồng độ của sắt (II) amoni sunfat như đã được tính trong 5.4, tính bằng mol trên lít;

V_0 là thể tích của phần mẫu thử trước khi pha loãng (nếu có), tính bằng mililit;

V_1 là thể tích của sắt (II) amoni sunfat sử dụng khi chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit;

V_2 là thể tích của sắt (II) amoni sunfat sử dụng khi chuẩn độ mẫu thử, tính bằng mililit;

8000 là khối lượng mol của $1/2 O_2$, tính bằng miligam trên lít.

Kết quả được tính chính xác đến miligam trên lít.

Nếu các giá trị COD dưới 30 mg/l phải ghi trong báo cáo là "< 30 mg/l".

9.2 Độ tái lập

Số liệu nhận được với một quy trình rất giống nhau¹⁾ thực hiện bằng các phòng thí nghiệm khác nhau với cùng mẫu nước thải có bán sẵn cho thấy độ lệch chuẩn nhỏ hơn 10 mg/l.

Khoảng 40 phòng thí nghiệm khác nhau đã phân tích một số mẫu có giá trị COD = 500 mg/l. Độ lệch chuẩn là 20 mg/l cho dung dịch kali hidro phtalat và 25 mg/l cho nước thải công nghiệp lấy từ nhà máy giấy và bột giấy. Ở mức 50 mg/l, độ lệch chuẩn là 10 mg/l cho loại nước thải tương tự.

Trong nghiên cứu khác, 2 mẫu nước thải công nghiệp đã được 32 phòng thí nghiệm phân tích. Mức COD là 140 mg/l và 160 mg/l, độ lệch chuẩn giữa các phòng thí nghiệm là gần 14 mg/l cho cả 2 mẫu.

10 Yếu tố cản trở

Phép thử nhạy với vài yếu tố cản trở, về nguyên lý là với clorua. Các tác nhân khử vô cơ như nitrit, sulfua, và sắt (II) sẽ làm tăng kết quả. Thực tế có thể chấp nhận rằng nhu cầu oxi hoá bao gồm cả các tác nhân này và coi như một phần của giá trị COD tổng số của mẫu.

Để giảm sự cản trở của clorua nhưng không loại trừ được hoàn toàn bằng cách thêm thủy ngân (II) sunfat. Chất này cùng với ion clo hình thành phức tan thủy ngân clorua (II). Khi hàm lượng ion clorua vượt quá 1000mg/l, phải áp dụng một quy trình được cải biên cho phù hợp.

Các hidro cacbon thơm và pyridin bị oxi hoá không đáng kể. Một vài chất hữu cơ dễ bay hơi có thể tránh khỏi sự oxi hoá do bay hơi. Các chất béo mạch thẳng bị oxi hoá mạnh bởi bạc sunfat-axit sunfuric (5.2).

11 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần phải có các thông tin sau:

a) trích dẫn tiêu chuẩn này;

¹⁾ Nhu cầu ôxy hoá học cho nước thải và nước bị ô nhiễm. London, Her Majesty's Stationery Office, 1978.

- b) sự nhận biết chính xác mẫu thử;
 - c) kết quả, được biểu thị bằng miligam trên lít O₂;
 - d) bất kỳ sự thao tác nào khác với quy trình đã quy định hoặc bất kỳ tình huống nào có thể làm ảnh hưởng đến kết quả.
-