

Không khí xung quanh - Xác định chỉ số ô nhiễm không khí bởi các khí axit – Phương pháp chuẩn độ phát hiện điểm cuối bằng chất chỉ thị màu hoặc đo điện thế

Ambient air - Determination of a gaseous acid air pollution index – Titrimetric method with indicator or potentiometric end - point detection.

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này mô tả phương pháp xác định chỉ số ô nhiễm không khí xung quanh bởi các khí axit (xem điều 3) bằng cách chuẩn độ dùng chất chỉ thị màu hoặc dùng phương pháp đo điện thế để phát hiện điểm cuối.

Phương pháp được áp dụng để xác định chỉ số ô nhiễm bởi các khí axit tương đương với nồng độ khối lượng của lưu huỳnh đioxit (SO_2) cao hơn $30\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Kết quả thu được theo phương pháp này phụ thuộc vào lượng của cả các (chất ô nhiễm) khí axit và khí/kiềm, những chất này có thể được xác định trong các điều kiện phân tích và lấy mẫu xác định.

Thời gian lấy mẫu là 24 hoặc 48 giờ. Phương pháp này không chỉ áp dụng riêng cho SO_2 .

2. Tiêu chuẩn trích dẫn

Tiêu chuẩn sau được áp dụng cùng với tiêu chuẩn TCVN 5969: 1995 này:

TCVN 5968: 1995 (ISO 4219), chất lượng không khí. Xác định các hợp chất khí của lưu huỳnh trong không khí xung quanh. Thiết bị lấy mẫu.

3. Định nghĩa

Chỉ số ô nhiễm không khí bởi các khí axit: là nồng độ của các chất khí axit hòa tan trong nước của mẫu không khí được biểu diễn quy về SO_2 .

Chú thích: Chỉ số ô nhiễm không khí bởi các khí axit không phải là chỉ số axit tổng vì nếu là tổng thì phải bao gồm cả bụi có tính axit.

4. Nguyên tắc

Hấp thụ và oxi hóa các chất khí hòa tan của mẫu không khí bằng cách cho đi qua dung dịch hidroperoxit (H_2O_2) đã được axit hóa với pH xác định trong một thời gian nhất định để tạo thành axit sunfuric H_2SO_4 – sản phẩm chính của sự oxi hoá.

Chuẩn độ (phát hiện điểm cuối bằng chỉ thị màu hoặc đo điện thế) dung dịch sinh ra với H_2SO_4 hoặc natri tetraborat để tạo lại giá trị pH ban đầu.

5. Thuốc thử

Khi phân tích chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích và nước cất 2 lần hoặc nước cất đã được loại iôn.

5.1. Hidro peroxit (H_2O_2), dung dịch 27 đến 30% (mlm).

5.2. Kali clorua (KCl): dung dịch bão hòa ở nhiệt độ phòng (chỉ dùng trong phương pháp đo điện thế).

Chú thích: Dung dịch này làm tăng độ dẫn điện và độ ổn định của chỉ số pH.

5.3. Dung dịch đệm. Dùng các dung dịch đệm thích hợp có bán sẵn ở thị trường hoặc điều chế các dung dịch đệm có chất lượng tương đương từ bột hoặc viên có bán sẵn hoặc bằng các phương pháp đã được thiết lập ở phòng thí nghiệm (chỉ dùng trong phương pháp đo điện thế) pH của các dung dịch sẽ được biết chính xác ở nhiệt độ đã cho.

5.4. Dung dịch hấp thụ, pH 4,5

Cho 10ml dung dịch H₂O₂ (5.1) (phương pháp chỉ thị màu) hoặc 10ml dung dịch H₂O₂ và 25ml dung dịch KCl (5.2) (phương pháp đo điện thế) vào bình định mức một vạch thể tích 1000ml, thêm nước đến vạch rồi lắc đều.

Lấy ra 50ml dung dịch vừa điều chế, thêm vào 1ml dung dịch chất chỉ thị (5.7) rồi chuẩn độ bằng dung dịch H₂SO₄ chuẩn (5.5) cho đến pH 4,5 (phương pháp chỉ thị màu) hoặc dùng pH mét để đo (phương pháp đo điện thế). Chuẩn độ lại lần thứ 2 ghi giá trị trung bình V₁ là thể tích dung dịch chuẩn H₂SO₄ đã dùng để chuẩn độ. Thêm 18 V₁ dung dịch chuẩn H₂SO₄ vào phần còn lại của dung dịch H₂O₂ đã pha ở trên. Trộn đều dung dịch này rồi đựng trong chai thủy tinh bosilicat, cất ở nơi tối.

Sau 1 tháng dung dịch này phải bỏ.

Chú thích: pH 4,5 được dùng ở đây một phần là vì sự có mặt của chất chỉ thị và một phần là vì cần phải tránh tác dụng cản trở của CO₂ sự cản trở này sẽ trở nên trầm trọng ở các pH lớn hơn 5,5.

5.5. Axit sunfuric, dung dịch chuẩn 0,002 mol/l.

5.6. Natri tetraborat, dung dịch chuẩn 0,002 mol/l

Điều chế bằng cách pha loãng dung dịch Na₂B₄O₇ có nồng độ xác định có bán sẵn hoặc nếu không có thì tiến hành như sau:

Điều chế một dung dịch gốc của Na₂B₄O₇ đặc hơn 0,02mol/l bằng cách hòa tan 4,2g Na₂B₄O₇ · 10H₂O trong 500ml nước. Lấy 25ml dung dịch gốc pha loãng bằng cách thêm 9 phần nước (225ml). Ghi thể tích V₂ (ml) của dung dịch Na₂B₄O₇ thu được có nồng độ gần đúng là 0,002mol/l. Hút ra 100ml dung dịch này và chuẩn lại như sau:

Cho 50ml dung dịch hấp thụ (5.4) vào bình nón (phương pháp chỉ thị màu) hoặc vào cốc (phương pháp đo điện thế) có dung tích thích hợp rồi thêm vào đó 25ml dung dịch H₂SO₄ chuẩn (5.5). Thêm 1ml dung dịch chất chỉ thị (5.7) (chỉ đối với phương pháp chỉ thị màu) rồi chuẩn độ bằng dung dịch Na₂B₄O₇ vừa pha loãng ở trên đến đổi màu chỉ thị chỉ rõ pH là 4,5 hoặc pH đo được là 4,5 (phương pháp đo điện thế).

Chuẩn độ lại lần thứ 2. Ghi giá trị trung bình V₃ (ml) - là thể tích của dung dịch Na₂B₄O₇ đã được dùng để chuẩn độ. Sau đó thêm nước vào phần còn lại của dung dịch Na₂B₄O₇ đã pha loãng ở trên với một thể tích bằng.

$$\frac{(V_2 \times 100)(25 - V_3)}{V_3}$$

Sau khi thêm thể tích nước cất thiết bị, lặp lại sự chuẩn độ trước để bảo đảm rằng nồng độ của Na₂B₄O₇ đã được chuẩn hoá là 0,002mol/l

Chú thích:

1) Vì sự chuẩn độ không kết thúc ở dung điểm tương đương nên nồng độ của dung dịch Na₂B₄O₇ chuẩn phụ thuộc vào thể tích V₁ của dung dịch H₂SO₄ chuẩn được dùng để điều chế dung dịch hấp thụ (5.4).

Thực nghiệm đã cho thấy rằng, với các giá trị của V_1 giữa 1 và 100ml khi dùng cùng một dung dịch $Na_2B_4O_7$ ($\approx 0,002\text{mol/l}$ để chuẩn độ tới pH 4,5 thì độ lệch tương đối là 3%. Độ lệch tương tự cũng đã tìm được ở độ chuẩn cuối khi pha loãng để thu được $V_3 = V_1$

2) Nếu dung dịch $Na_2B_4O_7$ chính xác là $0,002\text{mol/l}$ được dùng để chuẩn độ thì việc thêm 25ml dung dịch này không tạo lại pH đến 4,5 vì lí do đã nêu ở ghi chú 1, điều đó sẽ đưa đến 1 sai số nhỏ trong sự xác định chỉ số ở nhiệm không khí bởi các khí axit.

3) Việc chọn 25ml dung dịch H_2SO_4 chuẩn để thêm là tùy ý. Nó cho phép vì:

- a) Sự phù hợp với các phương pháp điều chế các dung dịch $Na_2B_4O_7$ được sử dụng đến bây giờ.
- b) Sai số nhỏ trong khi điều chế dung dịch $Na_2B_4O_7$ chuẩn vì những thể tích tương đối lớn được thêm vào.

5.7. Dung dịch chất chỉ thị (phương pháp chỉ thị mẫu)

Chất chỉ thị nào có sự đổi màu chính xác (nghĩa là với 0,1ml dung dịch chuẩn) ở pH 4,5 và không phản ứng với dung dịch H_2O_2 được chuẩn độ thì đều có thể dùng được.

Hỗn hợp sau đây là thích hợp:

Dung dịch A: Hòa tan 2g thymolsulfone-phthalein (thymol xanh) trong 45ml dung dịch NaOH 0,1mol/l rồi thêm trước cho đến 1000ml

Dung dịch B: Hòa tan 2g 3', 3'', 5', 5'' – tetrabrommophenolsulfonephthalein (bromophenol xanh) trong 30ml dung dịch NaOH 0,1mol/l thêm nước cho đến 1000ml.

Những dung dịch này được bảo quản tốt ở nơi tối.

Trước khi dùng trộn 20ml dung dịch A với 20ml dung dịch B rồi pha loãng bằng nước đến thể tích 250ml.

Màu của chất chỉ thị này ở pH ≤ 4 là màu vàng ở pH 4.5 là đỏ tía nhạt, ở pH ≥ 5 là từ xanh đến tím.

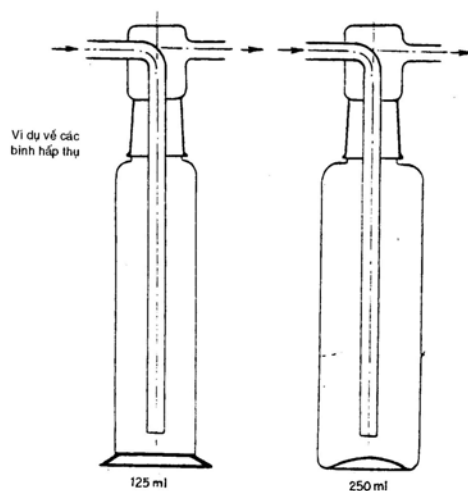
6. Dụng cụ

Dụng cụ thông thường ở phòng thí nghiệm, và các thiết bị sau:

6.1. Thiết bị lấy mẫu như đã mô tả trong TCVN 598: 1995 từ 5.1 đến 5.7 và ở 6.1.1 trong tiêu chuẩn này

6.1.1. Bình hấp thụ

Dùng bình thủy tinh bosilicat có các chỗ nối bằng thủy tinh kiểu drechsel (xem hình vẽ)



Nên sử dụng loại bình hấp thụ có nắp thủy tinh hình nón để tránh rị các chất lắng đọng vào dung dịch hấp thụ khi mở đầu lấy mẫu ra.

Dung tích của bình là 125ml khi lấy mẫu 24 giờ và 250ml khi lấy mẫu 48 giờ. Đường kính ngoài của các ống dẫn vào và ra của bình này là từ 10 đến 12mm. Ống dẫn khí vào dung dịch hấp thụ có đường kính trong là 6 đến 8mm và đầu cuối phải cách đáy bình phải từ 5 đến 10mm.

Chú thích: Thủy tinh làm bình hấp thụ không được gây ra phản ứng kiềm với dung dịch hấp thụ (5.4). Thử các bình hấp thụ trước khi dùng bằng cách rửa sạch và sau đó nạp dung dịch hấp thụ vào. Kiểm tra pH của dung dịch hấp thụ sau 4 ngày vỡ lại kiểm tra lại sau 4 ngày tiếp. Nếu pH của dung dịch hấp thụ không biến đổi cao hơn 0,02 đơn vị thì bình hấp thụ đạt yêu cầu. Nếu pH thay đổi lớn hơn 0,02 đơn vị thì bình hấp thụ không dùng được vì độ kiềm

- 6.2. Microburet dung tích 2ml, chia vạch đến 0,01ml.
Trước khi dùng phải rửa cẩn thận bằng nước.
- 6.3. Buret dung tích 10ml, chia vạch đến 0,02ml.
Trước khi dùng phải rửa cẩn thận bằng nước.
- 6.4. Máy đo pH đọc trực tiếp (phương pháp đo điện thế) đến 0,02 đơn vị, có hiệu chỉnh nhiệt độ được lắp các điện cực đo và điện cực so sánh.
Dùng dung dịch đệm (5.3) để chuẩn hóa máy đo pH theo hướng dẫn của hãng sản xuất. Sau khi chuẩn phải rửa sạch các điện cực cẩn thận trước khi dùng.
- 6.5. Máy khuấy từ (phương pháp đo điện thế) có con khuấy bọc bằng vật liệu không phản ứng với các thuốc thử được sử dụng (ví dụ bọc bằng PTFE).

7. Lấy mẫu

Lắp thiết bị được quy định trong TCVN 5968: 1995 phù hợp theo yêu cầu của TCVN 5968: 1995 và các yêu cầu riêng của khí quyển được lấy mẫu.

Đặt cái lọc bụi (theo 5.3 của TCVN 5968: 1995) vào giá đỡ (theo 5.3.2 trong TCVN 5968: 1995).

Cho một thể tích phù hợp dung dịch hấp thụ (5.4) vào bình hấp thụ (6.1.1) được chọn trước tùy theo thời gian lấy mẫu rồi đánh dấu mức dung dịch hấp thụ và nối bình hấp thụ vào dây chuẩn lấy mẫu. .

Trong điều kiện bình thường thể tích dung dịch hấp thụ là 50ml nếu lấy mẫu 24 giờ và 150ml nếu lấy mẫu 48 giờ.

Chú thích:

- 1) Nếu không khí đang khảo sát có nhiệt độ hơn 25°C hoặc rất khô thì thể tích dung dịch hấp thụ có thể phải dùng nhiều hơn. Thể tích cần thiết để thu giữ chất bị hấp thụ một cách hiệu quả phải được xác định bằng cách thử trước khi dùng 1 dây bình hấp thụ.
- 2) Có thể dùng thiết bị tự động để thay đổi các bình hấp thụ.

Rót một thể tích phù hợp của dung dịch hấp thụ vào bình hấp thụ thứ nhất đồng thời rót một thể tích tương tự vào bình hấp thụ thứ 2.

Nút chặt bình hấp thụ dùng để khi kiểm tra bằng nút thủy tinh mài và cất giữ trong phòng thí nghiệm hoặc ở ngay nơi lấy mẫu.

Điều chỉnh dòng khí (5.6 của ISO 4219) để đạt tốc độ 100l/h. Ghi chỉ số trên đồng hồ đo khí (5.6 của ISO 4219) và thời gian rồi khởi động bơm lấy mẫu (theo 5.7 của TCVN 5968: 1995).

Lúc kết thúc lấy mẫu (sau 24 hoặc 48 giờ) tắt bơm lấy mẫu, ghi chỉ số trên đồng hồ đo khí và thời gian.

Gỡ bình lấy mẫu khỏi dây chuyền lấy mẫu rồi pha thêm nước vào để cho dung dịch đạt đến mức đánh dấu ban đầu.

Nút chặt bình hấp thụ bằng nút thủy tinh mài hoặc nếu không tiện thì chuyển dung dịch mẫu vào trong lọ khô sạch.

Chú thích: Những lọ này phải trơ với dung dịch hấp thụ (6.1.1)

Tránh dùng nút cao su vì cao su có thể làm thay đổi pH của dung dịch mẫu.

Lấy cái lọc bụi ra và kiểm tra bằng mắt xem có bị ẩm không. Ghi kết quả kiểm tra này vào báo cáo phân tích.

Thay bình hấp thụ vừa lấy ra bằng bình hấp thụ khác chứa dung dịch hấp thụ mới và thay đổi cái lọc bụi.

8. Quy trình

8.1. Xử lí dung dịch kiểm tra

Chuyển dung dịch kiểm tra vào bình hình nón (phương pháp chỉ thị màu) hoặc vào cốc có dung tích phù hợp rồi khuấy bằng máy khuấy từ (6.4) (phương pháp đo điện thế).

Thêm 1ml dung dịch chỉ thị (5.7) và ghi pH được chỉ ra nhờ màu của dung dịch kiểm tra (phương pháp chỉ thị màu) hoặc đo pH bằng máy đo pH khi không thêm dung dịch chỉ thị (phương pháp đo điện thế).

Nếu pH của dung dịch kiểm tra khác 4,5 thì chuẩn lại dung dịch kiểm tra bằng dung dịch H_2SO_4 (pH > 4,5) hoặc dung dịch $Na_2B_4O_7$ (pH < 4,5) bằng cách dùng Microburet (6.2) cho đến khi đổi màu chỉ thị hoặc pH đo được là 4,5. Ghi thể tích chất chuẩn đã sử dụng tiêu tốn.

Ghi chú: Nếu pH khác xa 4,5 thì sự kiểm tra dụng cụ thủy tinh ban đầu có thể coi là không có hiệu quả.

8.2. Xác định

Khi thể tích dung dịch hấp thụ là 50ml thì chuyển toàn bộ dung dịch mẫu vào bình nón (phương pháp chỉ thị màu) hoặc vào cốc có dung dịch phù hợp và khuấy bằng máy khuấy từ (phương pháp đo điện thế). Nếu thể tích dung dịch hấp thụ là 150ml thì lấy ra 50ml rồi tiến hành như vừa nêu ở trên. Thêm dung dịch H_2SO_4 hoặc dung dịch $Na_2B_4O_7$ với thể tích đã tìm được ở 8.1 khi điều chỉnh pH của dung dịch kiểm tra.

Thêm 1ml dung dịch chỉ thị (5.7) và ước lượng pH bằng cách so độ màu của dung dịch kiểm tra (phương pháp chỉ thị màu) hoặc đo pH bằng máy đo pH mà không thêm dung dịch chỉ thị (phương pháp đo điện thế) [Nếu máy đo pH không được hiệu chỉnh nhiệt độ thì áp dụng sự hiệu chỉnh nhiệt độ cho các chỉ số pH].

Nếu pH của dung dịch nhỏ hơn 4,5 thì chuẩn độ với dung dịch $Na_2B_4O_7$ (5.6) cho đến khi pH bằng 4,5; bằng cách dùng Microburet (6.2) hoặc buret (6.3). Nếu pH lớn hơn 4,5 thì chuẩn độ bằng dung dịch H_2SO_4 (5.5) cho đến khi pH bằng 4,5. Ghi thể tích dung dịch H_2SO_4 hoặc dung dịch $H_2B_4O_7$, là V_4 (ml), đã được dùng để chuẩn độ.

9. Trình bày kết quả

9.1. Phương pháp tính toán.

Chỉ số ô nhiễm không khí bởi các khí axit, l_g , (tính bằng $\mu\text{g}/\text{m}^3$) được tính theo công thức sau:

$$l_g = \frac{128 V_4 V_5}{V_6 V_7}$$

Trong đó:

V_4 là thể tích (ml) của dung dịch ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (5.6) hoặc của dung dịch H_2SO_4 (5.5) được dùng trong khi xác định;

V_5 là thể tích (ml) của dung dịch hấp thụ nghĩa là 50 hoặc 150ml;

V_6 là thể tích (ml) của dung dịch mẫu được chuẩn độ, nghĩa là 50ml;

V là thể tích (m^3) của mẫu không khí;

128 là khối lượng tương đương (Mg) của SO_2 ứng với 1ml dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ có nồng độ chính xác 0,002 mol/l.

9.2. Phương pháp trình bày.

a) Trình bày chỉ số ô nhiễm không khí bởi khí axit, l_g . Là một, số dương khi V_4 ứng với việc thêm dung dịch $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

b) Là một số âm khi V_4 ứng với việc thêm dung dịch H_2SO_4

10. Báo cáo thử nghiệm

Trong báo cáo thử nghiệm ít nhất phải có những thông tin sau đây:

a) Toàn bộ những nét đặc trưng của mẫu;

b) Theo tiêu chuẩn này;

c) Theo TCVN 5968: 1995;

d) Phương pháp đã dùng; .

e) Kết quả và phương pháp trình bày kết quả đã dùng;

f) Những điểm khác thường trong khi xác định;

g) Những công việc đã làm không có trong tiêu chuẩn này hoặc trong tiêu chuẩn tham khảo khác (hoặc tùy ý chọn);

h) Độ chính xác của phép đo pH.