

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6200 : 1996

ISO 9280: 1990 (E)

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC - XÁC ĐỊNH SUNFAT - PHƯƠNG
PHÁP TRỌNG LƯỢNG SỬ DỤNG BARI CLORUA**

*Water quality - Determination of sunfate
Gravimetric method using barium chloride*

HÀ NỘI - 1996

TCVN 6200: 1996

Lời nói đầu

TCVN 6200: 1996 hoàn toàn tương đương với ISO 9280: 1990 (E)

TCVN 6200: 1996 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC F9/SC1 thuộc Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC/F9 Đồ uống biên soạn, Tổng cục TC-ĐL-CL đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

Chất lượng nước - Xác định sunfat- Phương pháp trọng lượng sử dụng bari clorua

*Water quality - Determination of sunfate-
Gravimetric method using barium chloride*

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp trọng lượng để xác định sunfat trong nước. Phương pháp này có thể áp dụng để phân tích tất cả các loại nước bao gồm nước biển và hầu hết nước thải công nghiệp. Thông tin về các chất có khả năng gây nhiễu xem điều 8.

Có thể xác định được nồng độ sunfat (biểu thị theo SO_4^{2-}) trong khoảng từ 10 mg/l đến 5000 mg/l khi dùng phần mẫu thử đã xác định (6.1). Có thể xác định được nồng độ cao hơn sau khi pha loãng mẫu thí nghiệm.

Giới hạn của sự phát hiện (với 9 bậc tự do) là $\text{SO}_4^{2-} = 10 \text{ mg/l}$.

2. Nguyên tắc

axit hoá mẫu bằng axit clohidric bằng cách đun sôi với dung dịch bari clorua ít nhất 20 phút để tăng sự kết tủa bari sunfat lọc qua phễu lọc thuỷ tinh xốp, rửa hết clorua khỏi kết tủa, sấy ở 105°C và cân lại khi đã nguội. Sự tăng khối lượng của phễu do kết tủa bari sunfat được tạo thành do phản ứng của ion bari và ion sunfat có trong mẫu.

3. Thuốc thử

TCVN 6200: 1996

Chỉ sử dụng các thuốc thử loại tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

3.1 Axit clohidric $c(\text{HCl}) = 6\text{ mol/l}$.

Khuấy cẩn thận 500 ml ± 10 ml axit clohidric đậm đặc [$\rho(\text{HCl}) = 1,18 \text{ g/ml}$] với nước và pha loãng đến 1 lit trong bình đong.

Bảo quản trong chai lọ thủy tinh hoặc chai polyetylen. Dung dịch bền trong thời gian dài.

3.2 Bari clorua ngậm hai phân tử nước dung dịch 100 g/l.

Cảnh báo - Bari clorua độc và có hại nếu nuốt phải.

Hoà tan 100 g ± 1 g bari clorua ngậm hai phân tử nước ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) trong khoảng 800 ml nước, đun nóng hỗn hợp để hoà tan tốt. Làm nguội dung dịch và thêm nước đến 1 lit trong ống đong.

Bảo quản trong chai lọ thủy tinh hoặc chai polyetylen. Dung dịch bền trong thời gian dài.

3.3 Dung dịch natri hidroxit

$c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$

Cảnh báo - Dung dịch natri hidroxit có hại khi tiếp xúc với da và mắt.

Vừa cho vừa khuấy để hoà tan 20.0 g natri hidroxit trong 100.0 ml nước. Bảo quản trong chai polyetylen.

3.4 Metyl da cam, dung dịch chỉ thị khoảng 1 g/l

Hoà tan 100 g metyl da cam trong khoảng 50 ml nước, đun nóng để hoà tan tốt. Làm nguội dung dịch và pha loãng đến 100 ml bằng nước trong ống đong.

Bảo quản trong chai lọ thủy tinh hoặc chai polyetylen. Dung dịch bền trong thời gian dài.

3.5 Bạc nitrat dung dịch khoảng 0.1 mol/l

Hoà tan 17 g \pm 1 g bạc nitrat (AgNO_3) trong khoảng 800 ml nước và pha loãng đến 1 lit trong ống đong.

Bảo quản trong chai màu hổ phách. Dung dịch bền trong thời gian dài nếu được bảo vệ khỏi ánh sáng.

3.6 Etanola, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hoặc rượu tinh chế (95% etanol, 5% metanol).

3.7 Hoà tan 10.0 g \pm 0.1 g natri clorua, dung dịch 100 g/l.

Bảo quản trong chai thuỷ tinh hoặc chai polyetylen.

3.8 Natri cacbonat, Na_2CO_3 , khan

4. Thiết bị

Các thiết bị phòng thí nghiệm thông thường, và

4.1 Phễu lọc thuỷ tinh xếp, dung tích khoảng 30 ml, độ xốp bằng 4.

4. 2 Bình thuỷ tinh có vòi (Buchner), có bảo hiểm để lọc chân không.

4.3 Cân phân tích, có thể cân chính xác đến 0.0002 g.

4.4 Bát cô bằng bạch kim dung tích 250 ml.

5. Lấy mẫu và chuẩn bị

5.1 Lấy mẫu

Lấy mẫu vào chai thuỷ tinh hoặc chai polyetylen và phân tích ngay trong ngày lấy mẫu hoặc bảo quản ở 2°C đến 5°C không quá một tuần. Đổ đầy chai đựng mẫu để loại hết không khí và do đó tránh nguy cơ bị oxy hoá mẫu chứa sunfit hoặc sunfua.

Chú thích 1 - Các mẫu có hàm lượng các chất hữu cơ thấp có thể bảo quản lâu hơn nhưng các phép thử cần được tiến hành để đảm bảo mẫu đủ bền.

5.2 Chuẩn bị mẫu thử

TCVN 6200: 1996

Để xác định sunfat trong dung dịch, để yên cho các chất rắn lơ lửng lắng xuống trước khi rút phần mẫu thử (6.1). Có thể lọc mẫu thí nghiệm qua giấy lọc xốp mịn không tro để chuẩn bị mẫu thử.

6. Cách tiến hành

6.1 Phần mẫu thử

Thể tích phần mẫu thử phải từ 10 ml đến 200 ml và phải chứa không ít hơn 50 mg ion sunfat. Dùng pipet hút một phần mẫu thử từ mẫu đã để lắng (xem 5.2).

Chú thích 2 - Đối với mẫu thử chứa một lượng lớn các chất rắn lơ lửng đã bị lắng thì cần đo lượng mẫu thử bằng ống đong nhưng có thể giảm độ chính xác của phương pháp này.

6.2 Xử lý sơ bộ

6.2.1 Đong phần mẫu thử (6.1) cho vào bình có mỏ dung tích 500 ml và thêm 2 giọt chỉ thị metyl da cam (3.4). Trung hoà phần mẫu thử bằng dung dịch axit clohidric (3.1) hoặc dung dịch natri hidroxit (3.3) tùy thuộc vào độ pH ban đầu. Thêm 2 ml \pm 0.2 ml axit clohidric và sau đó nếu cần thì thêm nước để đưa tổng thể tích trong bình có mỏ đến 200 ml \pm 20 ml. Đun sôi các chất chứa trong bình có mỏ ít nhất 5 phút.

Nếu sau khi sôi dung dịch trong, tiến hành theo 6.3. Nếu dung dịch có những chất không tan, tiến hành lọc hỗn hợp nóng qua giấy lọc xốp mịn không tro và rửa giấy lọc bằng một ít nước nóng, gộp dịch rửa vào dịch lọc. Chuyển toàn bộ dung dịch vào cốc có mỏ dung tích 500 ml và tiến hành theo 6.3.

6.2.2 Nếu nghi ngờ các chất không tan (bị giữ lại trên giấy lọc) có chứa sunfat không tan và muốn tính đến trong kết quả cuối cùng thì giữ lại giấy lọc và tiến hành theo trình tự nêu ở điều 9.2.

6.2.3 Nếu trong phần mẫu thử chứa silic với nồng độ có thể gây nhiễu (xem điều 8) thì tiến hành xử lý sơ bộ theo phương pháp nêu ở điều 9.1.

6.2.4 Nếu trong phần mẫu thử chứa các chất hữu cơ với nồng độ có thể gây nhiễu (xem điều 8), thì tiến hành xử lý sơ bộ theo phương pháp nêu ở điều 9.1.

6.3 Kết tủa

Đun sôi dung dịch đã được chuẩn bị ở cuối giai đoạn xử lý sơ bộ (6.2) và dùng pipet thêm từ từ 10 ml \pm 1 ml dung dịch bari clorua (3,2) nóng (khoảng 80°C). Đun nóng dung dịch ít nhất 1 giờ, đậy nắp, để nguội và để yên qua đêm ở nhiệt độ 50°C \pm 10°C.

Chú thích 3 - Việc thêm bari clorua nóng làm giảm khả năng đông kết của kết tủa. Việc đun nóng tiếp theo nhằm làm đông tụ các kết tủa và làm cho nó kết tinh tốt hơn đồng thời làm giảm sự đông kết sau đó.

6.4 Lọc

6.4.1 Cách tiến hành

Sấy phễu thủy tinh đến 105°C trong 1 giờ và để nguội trong bình hút ẩm.

Cân nôi một cách chính xác (chính xác đến 0,0002 g) và sau đó lắp nó lên bình Buchner (4.2). Lọc kết tủa có sử dụng hút nhẹ. Dùng đĩa thủy tinh có đầu bịt cao su để vét tất cả kết tủa còn sót lại trong bình có mỏ và tráng bằng nước lạnh vào nôi. Rửa kết tủa trong nôi bằng nước lạnh không chứa clorua.

6.4.2 Thử clorua trong nước rửa

Lấy khoảng 5 ml dịch lọc từ 6.4.1 vào một bình có mỏ nhỏ chứa khoảng 5 ml dung dịch bạc nitrat (3.5). Để chắc chắn là dịch rửa và do đó kết tủa bari sunfat không có chứa clorua, quan sát hỗn hợp nếu không bị đục là đạt kết quả. Nếu không thì phải tiếp tục rửa.

Chú thích 4 _ Điều quan trọng là cần kiểm tra không có clorua ở dưới đáy của nôi.

6.5 Sấy và cân

Lấy nôi ra và sấy ở 105°C \pm 2°C trong 1 giờ. Cho nôi vào bình hút ẩm, để nguội đến nhiệt độ phòng và đem cân để biết được khối lượng chính xác. Sấy lại nôi ở lò sấy trong 10 phút và lại làm nguội và đem cân. Đảm bảo khối lượng cân lần thứ hai khác với khối lượng cân lần thứ nhất không quá 0,0002 g. Nếu không thì phải lặp lại quá trình sấy, làm nguội và cân cho đến khi khối lượng giữa hai lần cân kế tiếp nhau không vượt quá 0,0002 g.

Chú thích 5 - Có thể rút ngắn quá trình sấy nếu rửa kết tủa bằng 5 ml etanol (3.6) 3 lần.

TCVN 6200: 1996

6.6 Thử mẫu trắng

Để kiểm tra nồi đã được sử dụng trong phép thử, tiến hành như trong 6.3 đến 6.5, nhưng sử dụng khoảng 200 ml ± 20 ml nước.

Lấy khối lượng của nồi sau khi lọc (6.5) trừ đi khối lượng nồi trước khi lọc để có khối lượng trắng tính bằng gam.

Chú thích 6 - Trong quá trình xử lý sơ bộ mẫu (6.2) nếu cần thiết phải lọc, thì lượng nước dùng trong thử trắng trước tiên phải lọc như đã mô tả trong đoạn 2 của 6.2.1, trừ khi phép thử trước đó đã chứng tỏ việc lọc không ảnh hưởng đến thử trắng.

7 Biểu thị kết quả

7.1 Tính toán

Khối lượng của bari sunfat trong mẫu thử, m , tính bằng gam theo công thức:

$$m = m_2 - m_1 - m_0$$

trong đó

m_0 là khối lượng thử trắng, ghi được theo 6.6, tính bằng gam;

m_1 là khối lượng nồi, ghi được theo 6.4, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng nồi, ghi được theo 6.5, tính bằng gam.

Tính nồng độ sunfat, tính bằng miligam trên lít, theo SO_4^{2-} theo công thức:

$$\frac{m \times 1000 \times 0,4116}{V}$$

trong đó

m là khối lượng của kết tủa bari sunfat, tính bằng gam;

V là thể tích phần mẫu thử, tính bằng mililit, (xem 6.1);

0,4116 là hệ số trọng lượng.

Bảng 1 _ Các hệ số chuyển đổi theo các đơn vị nồng độ khác

	SO_4^{2-} mg/l	$c(\text{SO}_4^{2-})$ mmol/l	S mg/l
$\text{SO}_4^{2-} = 1 \text{ mg/l}$	1	0,01041	0,3338
$c(\text{SO}_4^{2-}) = 1 \text{ mmol/l}$	96,06	1	32,06

7.2 Độ chính xác

Độ lệch chuẩn của độ tái lập và độ lặp lại được xác định và chỉ ra trong bảng 2.

TCVN 6200: 1996**Bảng 2 _ Độ lệch chuẩn của độ lặp lại và độ tái lập**

Mẫu	Thể tích phần mẫu thử ml	Nồng độ sunfat mg/l	σ_r mg/l	CV_r %	σ_R mg/l	CV_R %
1	200	50	3,3			
2	20	210	3,3	1,6	6,9	3,3
3	20	583	8,4	1,4	12,9	2,1
4	20	1160	9,3	0,8	11,6	1,0
5	20	1500	21,3			
6	20	5000	28,4			

trong đó

σ_r là độ lệch chuẩn của độ lặp lại;

CV_r là hệ số biến thiên của độ lặp lại;

σ_R là độ lệch chuẩn của độ tái lập;

CV_R là hệ số biến thiên của độ tái lập;

1,5,6: các dung dịch chuẩn, số liệu của Anh, một phòng thí nghiệm, 9 bậc tự do;

2: số liệu của Đức, 10 phòng thí nghiệm, 37 bậc tự do;

3: số liệu của Đức, 10 phòng thí nghiệm, 35 bậc tự do;

4: là số liệu của Đức, 9 phòng thí nghiệm, 32 bậc tự do;

Bảng 3 _ Mức chấp nhận đối với các ion khác

ion	Biểu thị theo	Khối lượng tối đa trong phần mẫu thử mg
cromat	CrO_4^{2-}	10
photphat	PO_4^{2-}	10
nitrat	NO_3^{2-}	100
silicat	SiO_2^{2-}	2,5
canxi	Ca^{2+}	100
sắt (III)	Fe^{3+}	50

8 Các chất gây nhiễu

Sunfua và sunfit có thể gây nhiễu nếu mẫu bị tiếp xúc với không khí quá mức gây nên sự oxi hoá thành sunfat trước khi phân tích. Do đó, sự có mặt của sunfua và sunfit, khi bắt đầu phân tích cần phải được chuyển thành khí hidrosunfua và sunfua dioxyt bằng cách đun sôi trong khi xử lý sơ bộ (6.2).

Các hợp chất hữu cơ với lượng đáng kể (thí dụ mẫu có chỉ số pemanganat > 30 mg/l O_2) có thể gây nhiễu bằng cách hấp thụ hoặc đồng kết tủa. Làm theo quy trình nêu trong điều 9 thì khắc phục được trở ngại này.

Các ion vô cơ khác trong mẫu thử dưới mức nêu trong bảng 3 thì không gây nhiễu.

9 Các trường hợp đặc biệt

9.1 Loại bỏ các hợp chất hữu cơ

TCVN 6200: 1996

Đong một phần mẫu thử (6.1) cho vào bát để bay hơi bằng bạch kim (4.4) và thêm 2 giọt chỉ thị metyl da cam.

Trung hoà phần mẫu thử bằng axit clohidric (3.10 hoặc natri hidroxit tùy thuộc vào độ pH lúc đầu, sau đó thêm 2,0 ml axit clohidric. Làm bay hơi đến gần khô trên bình cách thuỷ và sau đó thêm 5 giọt dung dịch natri clorua (3.7) để giữ lỏng.

Bay hơi đến khô hoàn toàn và sau đó đun nóng đĩa cho đến khi từ nóng đỏ mờ (khoảng 700°C) trên ngọn lửa bunsen hoặc trong lò nung đến khi tạo thành tro.

Để nguội và sau đó làm ẩm tro với khoảng 10 ml nước. Thêm 5 giọt axit clohidric (3.1) và làm bay hơi trên nồi cách thuỷ cho đến khô. Sau đó để đến hơi nguội, thêm 3 ml \pm 1 ml nước và đun hỗn hợp trong nồi (basin) đến gần sôi. Sau đó tiến hành theo mô tả trong 6.2, bắt đầu từ "... lọc hỗn hợp nóng ..." trong đoạn thứ 2 của 6.2.1.

9.2 Xác định sunfat trong chất không tan

9.2.1 Đặt giấy lọc từ 6.2.2 vào đĩa bạch kim (4.4), đậy nắp và đốt cho đến khi ngọn lửa bunsen thấp hoặc cho vào lò nung ở nhiệt độ phòng và nâng nhiệt độ đến 500°C để đốt cháy hết giấy lọc. Trộn cạn nung với 4 g \pm 0,1 g natri cacbonat khan (3.8) và đốt mạnh cho đến khi hỗn hợp nóng chảy, giữ ở trạng thái nóng chảy trong 15 phút. Để nguội.

Thêm 50 ml nước vào đĩa bạch kim, đun nóng để hoà tan hỗn hợp đã nóng chảy và sau đó lọc dung dịch qua giấy lọc thô. Rửa giấy lọc bằng 20 ml nước. Gộp dịch rửa vào dịch lọc, tiến hành theo mô tả từ 6.2 đến 6.6 bắt đầu từ "... thêm 2 giọt chỉ thị metyl da cam..." trong câu thứ nhất của 6.2.1.

Chú ý thêm axit vào sẽ có sự bay hơi mạnh của cacbon dioxit.

9.2.2 Tính nồng độ sunfat thêm vào SO_4^{2-} (miligam trên lít) theo mô tả ở điều 7 và thêm nó vào sunfat hoà tan đã được xác định trong dịch lọc khi xử lý sơ bộ (6.2) để nhận được nồng độ sunfat tổng số.

10 Chú ý khi tiến hành thử

Làm sạch nồi thuỷ tinh sau khi dùng.

Bari sunfat có thể loại bỏ khỏi nôi sau khi phân tích bằng cách ngâm nó qua đêm trong dung dịch chứa khoảng 5 g natri etylen diamin tetraaxetat (EDTA muối dinatri EDTA) và khoảng 25 ml etanolamin $[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}_2]$ trong 1 lít nước. Sau khi ngâm rửa nôi bằng cách hút nước qua phần dưới trước khi sấy và sử dụng lại cho phần sau.

11 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả phải bao gồm các thông tin sau:

- a) tham khảo tiêu chuẩn này;
- b) sự nhận biết đầy đủ về mẫu;
- c) kết quả làm tròn đến 1 mg/l (giá trị dưới 100 mg/l) nhưng không quá 3 chữ số có ý nghĩa (giá trị trên 100 mg/l làm tròn đến 10 mg/l) hoặc số liệu độ chính xác;
- d) tình hình độ lặp lại đạt được;
- e) các chi tiết chuẩn bị mẫu thử (xem điều 5);
- f) bất kỳ trình tự đặc biệt nào đã được sử dụng;
- g) mọi thao tác không quy định trong phương pháp này hoặc các tình huống bất thường khác liên quan đến trình tự đã sử dụng có thể ảnh hưởng đến kết quả.