

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 6225-3:2011

ISO 7393-3:1990

CHẤT LƯỢNG NƯỚC - XÁC ĐỊNH CLO TỰ DO VÀ CLO TỔNG SỐ
PHẦN 3: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ IOT XÁC ĐỊNH CLO TỔNG SỐ
Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine

Part three: Iodometric titration method for the determination of total chlorine

Lời nói đầu

TCVN 6225-3:2011 thay thế TCVN 6225-3:1996 (ISO 7393-3:1986).

TCVN 6225-3:2011 hoàn toàn tương đương với ISO 7393-3:1990.

TCVN 6225-3:2011 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

CHẤT LƯỢNG NƯỚC - XÁC ĐỊNH CLO TỰ DO VÀ CLO TỔNG SỐ
PHẦN 3: PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ IOT XÁC ĐỊNH CLO TỔNG SỐ
Water quality - Determination of free chlorine and total chlorine

Part three: Iodometric titration method for the determination of total chlorine

1. Phạm vi áp dụng

Phần tiêu chuẩn này qui định phương pháp chuẩn độ iot để xác định clo tổng số trong nước

Phương pháp này áp dụng để xác định nồng độ clo (Cl_2), từ 0,01 mmol/l đến 0,21 mmol/l (0,71 mg/l đến 15 mg/l)

Có nhiều chất cản trở việc xác định (xem điều 10).

Phụ lục B qui định phương pháp chuẩn độ trực tiếp. Phương pháp này thường được dùng để xác định nồng độ clo lớn hơn 7 $\mu\text{mol/l}$ (0,5 mg/l) trong nước uống đã xử lý.

2. Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 6663-1:2002 (ISO 5667-1:1980) Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu.

TCVN 5992:1995 (ISO 5667-2:1982), Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 2 : Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

3. Thuật ngữ và định nghĩa (xem bảng 1)

Trong tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ sau:

3.1. Clo tự do: Clo tồn tại dưới dạng axit hypochloric, hoặc ion hypochlorit, clo nguyên tố hòa tan

3.2. Clo liên kết: Phần của clo tổng số tồn tại dưới dạng các cloramin và cloramin hữu cơ

3.3. Clo tổng số: Clo tồn tại dưới dạng clo tự do hoặc clo liên kết hoặc cả hai.

3.4. Các cloramin: 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 trichloramin hoặc nitơ trichlorua NCl_3) và tất cả các dẫn xuất clo hóa của các hợp chất hữu cơ chứa nitơ.

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
		Clo tự do tiềm năng	axit hypochloric
Clo tổng số	Clo dư tổng số		Clo nguyên tố, axit hypochloric, hypochlorit các cloramin

4. Nguyên tắc

Clo tổng số phản ứng với kali iodua trong dung dịch axit để giải phóng iot tự do. Iot vừa sinh ra bị khử ngay bằng dung dịch chuẩn thiosunfat đã biết, đã được thêm vào dung dịch. Chuẩn độ lượng thiosunfat chưa phản ứng bằng dung dịch chuẩn kali iodat.

5. Thuốc thử

Trong phân tích chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích và nước qui định ở 5.1.

5.1. Nước, không chứa clo và các chất khử

Nước cất và nước đã loại khoáng cần được kiểm tra chất lượng như sau:

Dùng hai bình nón dung tích 250 ml, không có các chất khử clo (xem điều 6), cho vào theo thứ tự sau:

a) Bình thứ nhất: 100 ml nước cần kiểm tra, khoảng 1 g kali iodua (5.2), 2 ml axit photphoric (5.3) và 1 ml dung dịch hồ tinh bột (5.6);

b) Bình thứ hai: 100 ml nước cần kiểm tra, khoảng 1 g kali iodua (5.2), 2 ml axit photphoric (5.3) và 1 ml dung dịch hồ tinh bột (5.6). Thêm 10 giọt dung dịch natri hypochlorit 0,1 g/l (thu được bằng cách pha loãng dung dịch natri hypochlorit mua ở thị trường và xác định nồng độ theo phương pháp iot).

Nếu nước “không clo” thì bình thứ nhất sẽ không có màu. Bình thứ hai có màu xanh nhạt.

Nếu nước cất hoặc nước đã loại khoáng có chất lượng không như mong muốn thì phải clo hóa rồi sau một thời gian tiến hành loại clo và đem nước kiểm tra chất lượng.

Quy trình clo hóa và loại clo nêu ở Phụ lục A.

5.2. Kali iodua (KI) tinh thể.

5.3. Axit photphoric, dung dịch $c(\text{H}_3\text{PO}_4) \approx 0,87 \text{ mol/l}$.

Hòa tan 64 ml axit phosphoric ($\rho = 1,69 \text{ g/ml}$) làm lạnh và pha thành 1000ml.

5.4. Kali iodat, dung dịch chuẩn so sánh, $c(1/6 \text{ KIO}_3) = 10 \text{ mmol/l}$.

Cân, chính xác đến miligam, khoảng 0,360 g kali iodat khô. Hòa tan bằng nước trong bình định mức dung tích 1000 ml, thêm nước đến vạch và lắc đều.

5.5. Natri thiosunfat, dung dịch chuẩn thể tích, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 10 \text{ mmol/l}$.

5.5.1. Chuẩn bị dung dịch

Hòa tan 2,48 g natri thiosunfat vào khoảng 250 ml nước trong bình định mức 1000 ml. Thêm nước đến vạch và lắc đều.

5.5.2. Chuẩn hóa

Chuẩn hóa dung dịch hằng ngày, hoặc ngay trước khi dùng như sau:

Lấy 200 ml nước (5.1) vào một bình nón 500 ml. Thêm khoảng 1 g kali iodua (5.2) và sau đó dùng pipet lấy chính xác 10,0 ml dung dịch natri thiosulfat (5.5.1) cần chuẩn hóa, thêm 2 ml axit photphoric (5.3) và 1 ml hồ tinh bột (5.6). Chuẩn độ ngay bằng dung dịch chuẩn so sánh kali iodat (5.4) đến khi xuất hiện màu xanh bền ít nhất 30 s. Ghi số thể tích dung dịch iodat tiêu tốn.

Tính nồng độ, c_1 , tính theo milimol trên lít, của dung dịch natri thiosulfat theo công thức

$$c_1 = \frac{V_2 c_2}{V_1}$$

Trong đó:

c_2 là nồng độ, của dung dịch chuẩn kali iodat [$c(1/6 \text{ KIO}_3) = 10 \text{ mmol/l}$], tính bằng milimol trên lít.

V_1 là thể tích, của dung dịch natri thiosulfat được dùng để chuẩn hóa (5.5.1) ($V_1 = 10 \text{ ml}$); tính bằng mililit;

V_2 là thể tích, của dung dịch chuẩn kali iodat sử dụng trong chuẩn độ, tính bằng mililit.

5.6. Tinh bột, dung dịch 5 g/l, hoặc chất chỉ thị tương tự mua trên thị trường.

6. Thiết bị, dụng cụ

Dụng cụ thí nghiệm thông thường và

Buret, có đầu mút nhỏ, cỡ 30 giọt/ml, đo được đến 25 ml, chia độ đến 0,05 ml

CHÚ Ý KHI CHUẨN BỊ DỤNG CỤ THỦY TINH

Dụng cụ thủy tinh “không clo” (nghĩa là sạch các chất khử clo) được chuẩn bị bằng cách nạp đầy dung dịch natri hypoclorit 0,1 g/l, sau 1 h, tráng sạch bằng nước cất sau đó bằng nước “không clo”.

7. Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Xem TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) và TCVN 5992 (ISO 5667-2).

8. Cách tiến hành

8.1. Phần mẫu thử

Tiến hành xác định ngay sau khi lấy mẫu. Hết sức tránh lắc mẫu, tránh để mẫu tiếp xúc với ánh sáng, bị kết tủa và làm nóng.

Lấy phần mẫu thử không quá 200 ml và chứa không nhiều hơn 0,21 mmol/l (15 mg/l) clo tổng số. Nếu nồng độ clo tổng số dự kiến vượt quá giá trị vừa nêu thì pha loãng mẫu bằng nước (5.1) và lấy phần mẫu thử nhỏ hơn 200 ml.

8.2. Xác định

Cho phần mẫu thử (8.1) vào bình nón 500 ml. Dùng pipét thêm 10,0 ml (V_4) dung dịch chuẩn natri thiosulfat (5.5) và sau đó thêm theo thứ tự: khoảng 1 g kali iodua (5.2), 2 ml axit photphoric (5.3) và 1 ml dung dịch hồ tinh bột (5.6).

CHÚ Ý: Thứ tự thuốc thử phải được tuân thủ nghiêm ngặt nếu không có thể xảy ra sự chuyển đổi không đúng của hypoclorit với thiosulfat.

Chuẩn độ ngay bằng dung dịch chuẩn kali iodat (5.4) đến khi xuất hiện màu xanh bền ít nhất trong 30 s. Ghi thể tích iodat tiêu tốn (V_3).

9. Biểu thị kết quả

9.1. Tính toán

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

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{V_1c_1 - V_3c_2}{2V_0}$$

Trong đó:

c_1 là nồng độ thực tế, của dung dịch chuẩn natri thiosunfat (5.5), tính bằng milimol trên lít;

c_2 được ghi ở 5.5.2;

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

V_1 là thể tích, của dung dịch chuẩn kali iodat (5.4) tiêu tốn trong chuẩn độ (8.2), tính bằng mililit;

V_3 là thể tích của dung dịch chuẩn natri thiosunfat (5.5), đã dùng chuẩn độ (8.2) ($V_1 = 10$ ml) tính bằng mililit.

Nồng độ đương lượng chất có thể được chuyển đổi thành nồng độ khối lượng, $\rho(\text{Cl}_2)$, tính bằng miligam trên lít, theo công thức sau:

$$\rho(\text{Cl}_2) = M.c(\text{Cl}_2)$$

Trong đó M là khối lượng mol của clorua ($M = 70,91$ g/mol), tính bằng gam trên mol.

9.2. Độ lặp lại và độ tái lập

Những số liệu sau đây là rút gọn từ phương pháp chuẩn độ trực tiếp

Phòng thí nghiệm nền và quan trắc môi trường của cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ USA-EPA^[1] đã đánh giá phương pháp chuẩn độ iot trực tiếp, dùng phenylasinoxit làm tác nhân thử chuẩn thay cho thiosunfat.

Với các mẫu nước cất có nồng độ clo tổng số $c(\text{Cl}_2) = 3,5$ và $56,7$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,25$ mg/l và $4,02$ mg/l], độ lệch chuẩn tương đối là $0,23\%$ và $0,76\%$ tương ứng. Sử dụng mẫu nước uống có nồng độ clo tổng số $c(\text{Cl}_2) = 9,6$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,68$ mg/l], độ lệch chuẩn tương đối là $5,2\%$. Với các mẫu nước bị ô nhiễm độ chính xác thu được thấp hơn. Chú ý trường hợp nước sông có nồng độ clo tổng số $c(\text{Cl}_2) = 4,2$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,30$ mg/l], độ lệch chuẩn tương đối là $9,7\%$.

Các kết quả thu được từ chuẩn độ trực tiếp do Bộ Môi trường^[2] công bố dựa trên số liệu đã thu được từ việc sử dụng dung dịch đối chứng chuẩn kali iodat tương đương với nồng độ clo đã dùng ban đầu. Các số liệu này đã cho biết nồng độ clo tổng số tương đương $c(\text{Cl}_2) = 28,2$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 20$ mg/l], độ lệch chuẩn tương đối $2,2\%$ đến $3,7\%$ và đối với $c(\text{Cl}_2) = 28,2$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 20$ mg/l], độ lệch chuẩn tương ứng từ $0,39\%$ đến $0,65\%$.

Các kết quả nêu trên gắn liền với phép xác định được lặp lại trong cùng một phòng thí nghiệm và dùng làm thước đo độ lặp lại của phương pháp. Các trường hợp trên đều dùng qui trình chuẩn độ trực tiếp (xem phụ lục B). 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 bền của dung dịch chứa clo tự do và clo liên kết. Gần đây, một chi nhánh bảo hiểm chất lượng của EMSL-Cincinnati^[4] đã thấy rằng natri hypoclorit pha trong nước rất tinh khiết và đựng trong lọ kín, giữ trong tối khi vận chuyển, có độ bền đáng kể. Đánh giá tiếp sau do nhiều phòng thí nghiệm của các bang và phòng thí nghiệm quốc gia ở Mỹ đã có được những thông số phân tích đối với phương pháp sử dụng hiện hành và được nêu trong bảng 2.

10. Các yếu tố cản trở

Không phải chỉ có clo oxi hóa ioda thành iot. Tùy theo nồng độ và hóa thể, sự oxi hóa có thể được gây ra bởi nhiều tác nhân oxi hóa. Do vậy, phương pháp chỉ áp dụng được khi trong mẫu không có các chất oxi hóa khác, đặc biệt là brom, iot, các bromamin, iodtamin, ozon, hydro peoxit, permanganate, iodat, bromat, cromat, clo dioxit, clorit, manganat, nitrit, ion sắt (III), ion đồng (II), ion mangan (III).

11. Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm gồm những thông tin sau:

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- mọi thông tin cần thiết để nhận dạng đầy đủ mẫu;
- kết quả và phương pháp thể hiện kết quả;
- 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.

Bảng 2 - Thông số phân tích liên phòng thí nghiệm xác định clo tự do

Giá trị thực		Mã phương pháp ¹⁾	Số phòng thí nghiệm (quan sát)	Giá trị trung bình		Độ lệch chuẩn	
$c(\text{Cl}_2)$ $\mu\text{mol/l}$	$\rho(\text{Cl}_2)$ mg/l			$\mu\text{mol/l}$	Mg/l	$\mu\text{mol/l}$	Mg/l
7	0,50	A	3	9,2	0,65	5,1	0,36
		B	6	6,2	0,44	1,3	0,09
		C	7	6,8	0,48	1,8	0,13
		D	2	6,2	0,44	2,7	0,19
11,3	0,08	A	4	11,8	0,84	1,4	0,10
		B	10	10,9	0,77	1,1	0,08
		C	14	11,1	0,79	4,1	0,29
		D	6	11,6	0,82	1,3	0,09
15,5	1,10	A	4	15,9	1,13	1,6	0,11
		B	10	15,5	1,10	2,0	0,14
		C	14	16,2	1,15	5,5	0,39
		D	6	16,5	1,17	1,1	0,08
18,2	1,29	A	4	18,8	1,33	10,2	0,72
		B	6	18,6	1,32	1,3	0,09
		C	7	19,9	1,41	5,4	0,38
		D	2	20,0	1,42	0,6	0,04

1) A: chỉ thị điểm cuối bằng hồ tinh bột

B: chuẩn độ ampe iot

C: đo mẫu dùng DPD

D: chuẩn độ dùng DPD.

PHỤ LỤC A

(Qui định)

CHUẨN BỊ NƯỚC KHÔNG CLO

Để thu được nước pha loãng có chất lượng mong muốn, trước hết clo hòa nước cất hoặc nước đã loại bỏ chất khoáng đến khoảng 10 mg/l và bảo quản trong bình kín ít nhất 16 h. Sau đó loại

clo bằng cách chiếu thẳng tia UV ít nhất nửa giờ hoặc để dưới ánh nắng trực tiếp trong nhiều giờ. Cuối cùng kiểm tra chất lượng theo các bước qui định tại 5.1.

PHỤ LỤC B

(tham khảo)

QUI TRÌNH CHUẨN ĐỘ IOT TRỰC TIẾP ĐỂ XÁC ĐỊNH CLO TỔNG SỐ TRONG NƯỚC CÓ HÀM LƯỢNG CÁC CHẤT HỮU CƠ THẤP

B.1. Phạm vi áp dụng

Phụ lục này qui định phương pháp chuẩn độ iot trực tiếp thường dùng để đo clo tổng số trong nước uống đã xử lý. Với phần mẫu thử 500 ml, nồng độ thấp nhất có khoảng áp dụng là 7 $\mu\text{mol/l}$ (0,5 mg/l) Xem điều 10 về các chất cản trở.

B.2. Nguyên tắc

Oxi hóa kali iodua bằng clo tự do và liên kết trong dung dịch axit, chuẩn độ lượng sinh ra bằng dung dịch chuẩn thể tích natri thiosunfat.

B.3. Thuốc thử

Xem điều 5.

B.4. Thiết bị, dụng cụ

Xem điều 6.

B.5. Cách tiến hành

B.5.1. Phần mẫu thử

Chú ý xem 8.1.

Đối với nồng độ nhỏ hơn 0,014 mmol/l (1 mg/l), lấy 1000 ml, để nồng độ nằm trong khoảng từ 0,014 mmol/l đến 0,14 mmol/l (1 mg/l đến 10 mg/l) lấy 500 ml, và nếu nồng độ càng cao thì thể tích phần mẫu thử càng nhỏ. Ghi thể tích phần mẫu thử đã lấy.

B.5.2. Xác định

Cho phần mẫu thử (B.5.1) vào bình nón hoặc đĩa sứ trắng. Thêm 2 ml axit photphoric (5.3) để giảm pH nằm trong khoảng từ 2 đến 3, và khoảng 1 g kali iodua (5.2). Lắc đều và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn thể tích natri thiosunfat (5.5) đến khi dung dịch có màu vàng. Thêm 1 ml hồ tinh bột (5.6). Tiếp tục chuẩn độ đến khi mất màu xanh. Ghi thể tích dung dịch thiosunfat tiêu tốn (V_5).

B.6. Biểu thị kết quả

Nồng độ clo tổng số $c(\text{Cl}_2)$, tính bằng milimol trên lít, theo công thức

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{c_1 V_5}{2V_0}$$

Trong đó:

c_1 là nồng độ chính xác của dung dịch chuẩn thể tích thiosunfat (5.5), tính bằng milimol trên lít;

V_0 là thể tích của phần mẫu thử (B.5.1), tính bằng mililit;

V_5 là thể tích của dung dịch chuẩn thiosunfat (5.5) đã dùng trong chuẩn độ theo B.5.2, tính bằng mililit.

Nồng độ lượng chất có thể chuyển thành nồng độ khối lượng, $\rho(\text{Cl}_2)$, tính bằng miligam trên lít, theo công thức:

$$\rho(\text{Cl}_2) = M.c(\text{Cl}_2)$$

Trong đó M là khối lượng phân tử của clo, tính bằng gam trên mol, ($M = 70,91$ g/mol).

PHỤ LỤC C

(tham khảo)

THƯ MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] BENDER, D.F., *Comparison of method 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] Department of the Environment. *Chemical disinfecting agents in waters and effluents, and chlorine demand - Method for the examination of water and associated materials*, London: UK, HMSO (1980)

[3] HALLINAN, F.J., Thiosulphate titration for determining chlorine residuals, *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939), p.261.

[4] Studies WS007 and WS008, Cincinnati, Ohio 45268; USA, Quality Assurance Branch, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency (1980)

[5] WILSON, V.A., Determination of available chlorine in hypochlorite solution by direct titration with sodium thiosulphate. *Ind. Eng. Chem. Anal.* Ed 7 (1935), p.44.