

# TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6636-2: 2000

ISO 9963-2: 1994

## CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH ĐỘ KIỀM

### PHẦN 2: XÁC ĐỊNH ĐỘ KIỀM CACBONAT

Water quality – Determination of alkalinity. Part 1: Determination of carbonate alkalinity

HÀ NỘI – 2000

#### Lời nói đầu

TCVN 6636-2: 2000 hoàn toàn tương đương với ISO 9963-2: 1994

TCVN 6636: 2000 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 147 “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.

#### 1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp để chuẩn độ xác định độ kiềm cacbonat trong nước tự nhiên và nước uống. Do dùng một giá trị pH điểm cuối cao hơn phương pháp trong TCVN 6636-1: 2000 (ISO 9963-1), ảnh hưởng của các chất nhận hydro như anion của axit humic tổng phương pháp này được giảm đi.

Phương pháp này nhằm đánh giá các mẫu có độ kiềm cacbonat giữa 0,01mmol/l và 4mmol/l ( $H^+$  tương đương). Các mẫu có nồng độ cao hơn thì lấy lượng mẫu nhỏ hơn để phân tích.

Độ kiềm cacbonat thường được gọi là độ kiềm tổng số và thông thường có giá trị gần với độ kiềm metyl da cam.

Xác định điểm cuối bằng pH mét bị ảnh hưởng hơn là dụng chỉ thị màu.

#### 2. Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 385-1: 1984 Dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm – Buret - Phần 1: Những yêu cầu chung.

TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696: 1987) Nước dùng trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và các phương pháp thử.

TCVN 5667: 1980 Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu.

TCVN 5992: 1995 (ISO 5667-2: 1991) Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

TCVN 5981: 1995 (ISO 6107-2: 1989) chất lượng nước - Thuật ngữ - Phần 2.

IEC 746-2: 1982: Biểu diễn kết quả của phân tích điện hóa - Phần 2: Giá trị pH.

#### 3. Định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, những định nghĩa sau đây được áp dụng:

3.1. Độ kiềm (A): Dung lượng của môi trường nước phản ứng với ion hidro [TCVN 5981: 1995 (ISO 6107-2)].

Trong phương pháp này, điểm cuối được chọn để cacbonat được trung hòa hoàn toàn.

$$A = c(\text{HCO}_3^-) - 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{X}) - c(\text{H}^+)$$

Thông thường các chất nhận proton (XX) khác cacbonat ở nồng độ thấp có thể bỏ qua. Các chất như vậy thường là amoniac, phosphat, anion của axit humic và các axit hữu cơ khác.

#### 4. Nguyên tắc

Độ kiềm được xác định bằng chuẩn độ với axit clohydric đồng thời với việc giải phóng khí cacbon dioxit. Như vậy điểm cuối chính xác và không phụ thuộc nồng độ kiềm ban đầu. Điểm cuối càng gần điểm trung hòa càng tốt và cần phải chậm để cacbon dioxit kịp thoát ra. Trong tiêu chuẩn này điểm cuối được đặt ở pH 5,4 vì giá trị pH này dễ xác định bằng chỉ thị đã chọn. Sai số hệ thống phát sinh được hiệu chỉnh bằng chuẩn độ mẫu trắng.

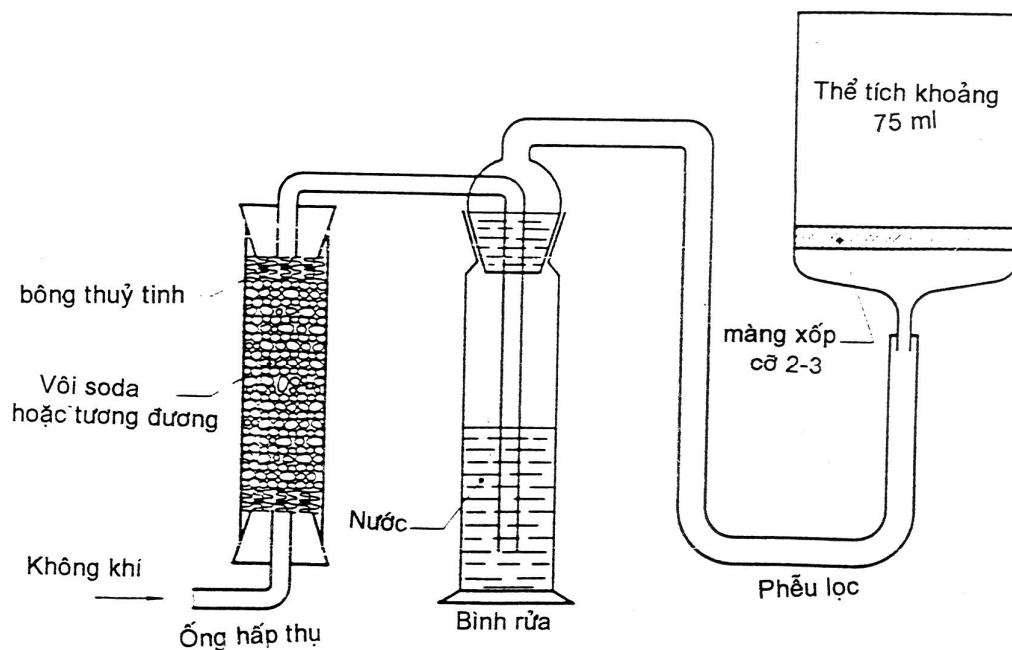
### 5. Thuốc thử

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích.

Có thể dùng những dung dịch mua ngoài thị trường.

5.1. Nước, độ 2 phù hợp với TCVN 4851: 1999 (ISO 3696), không chứa tạp chất axit hoặc kiềm, có độ dẫn điện nhỏ hơn 0,1 mS/.

5.2. Khí, không chứa cacbon dioxit, nitơ hoặc khí khác thu được bằng cách cho không khí đi qua ống đựng vôi soda hoặc chất khác hấp thụ cacbon dioxit. Sau đó cho khí đi qua bình rửa chứa nước và cuối cùng đi vào ống phân phối khí (hình 1).



Hình 1 – Nguyên tắc hấp thụ cacbon dioxit từ không khí

### 5.3. Chỉ thị hỗn hợp pH 5,4

Hòa tan  $0,040g \pm 0,005g$  metyl đỏ và  $0,060g \pm 0,005g$  bromocresol xanh trong 100ml ethanol [ $> 90\%$  (V/V)]. Trung hòa dung dịch bằng khoảng 2ml natri hydroxit 0,1 mol/l đến khi màu nâu xuất hiện. Kiểm tra độ trung hòa của dung dịch chỉ thị bằng cách chuẩn độ một mẫu đến điểm cuối. Nếu màu nâu không tồn tại sau khi thêm hơn 10 giọt chỉ thị thì điều chỉnh pH của dung dịch chỉ thị. Giữ trong bình thủy tinh màu nâu, dung dịch bên ít nhất 6 tháng.

### 5.4. Dung dịch natri cacbonat $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \sim 0,025\text{mol/l}$ .

Sấy khô natri cacbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) trong tủ sấy ở  $250^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$  trong 4h. Để nguội trong bình hút ẩm. Hòa tan  $2,65g \pm 0,20g$  (m, cân chính xác đến 0,001g) trong nước trong bình định mức và làm đầy đến 500ml.

Dung dịch này bền ít nhất 1 tháng nếu giữ trong tủ lạnh.

### 5.5. Axit clohydric, $c(\text{HCl}) \approx 0,020\text{ mol/l}$ .

Pha loãng  $1,7\text{ ml} \pm 0,1\text{ml}$  axit clohidric đặc ( $\rho \approx 1,18\text{g/l}$ ) đến 1000ml bằng nước trong bình định mức.

Có thể dùng dung dịch mua ngoài thị trường.

Định chuẩn dung dịch hàng tuần như sau:

Hút bằng pipet  $2,00 \pm 0,02$ ml dung dịch natri cacbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (5.4) vào bình chuẩn độ và thêm  $40 \text{ ml} \pm 5 \text{ ml}$  nước (5.1). Chuẩn độ theo cách dùng điện cực (xem 8,1) hoặc dùng chỉ thị (8.2) để phát hiện điểm cuối.

Chuẩn độ ít nhất ba lần và ghi thể tích ( $V_2$ ) của axit clohydric đã tiêu tốn. Chênh lệch thể tích cao nhất và thấp nhất của axit clohydric đã tiêu tốn khi chuẩn độ phải nhỏ hơn  $0,05 \text{ ml}$  axit clohydric. Nếu quá thì tiếp tục chuẩn độ để ba lần liên tiếp đạt yêu cầu. Dùng  $50 \text{ ml} \pm 5 \text{ ml}$  nước (5.1) để xác định mẫu trắng và ghi thể tích  $V_3$ , tính bằng mililit, của axit đã tiêu tốn.

Tính nồng độ của axit clohydric như sau:

$$c(\text{HCl}) = \frac{2mV_1}{53,00(V_2 - V_3)}$$

trong đó:

$c(\text{HCl}, 1)$  là nồng độ dung dịch axit clohydric (5.5), tính bằng mol trên lít;

$m$  là lượng natri cacbonat lấy để pha dung dịch (5.4), tính bằng gam;

$V_1$  là thể tích của dung dịch natri cacbonat (5.4) lấy để chuẩn độ (thường là  $2,0 \text{ ml}$ ) tính bằng mililit;

$V_2$  là thể tích của dung dịch axit clohydric (5.5) đã tiêu tốn để chuẩn độ dung dịch natri cacbonat (5.4), tính bằng mililit;

$V_3$  là thể tích của dung dịch axit clohydric (5.5) đã tiêu tốn để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit.

## 6. Thiết bị, dụng cụ

Những thiết bị trong phòng thí nghiệm và cần dùng những dụng cụ sau:

6.1. Buret dung tích  $10 \text{ ml}$ , chia đến  $0,02 \text{ ml}$ , phù hợp với yêu cầu của tiêu chuẩn ISO 385-1.

6.2. Bình chuẩn độ, dùng phễu lọc thủy tinh cỡ lỗ 2 – 3 và thể tích  $75 \text{ ml}$ , hoặc dùng ống phân phối khí nhúng sâu vào bình (một bình nón thể tích  $100 \text{ ml}$ ).

6.3. pH-mét, có điện cực thích hợp đo được  $\pm 0,05$  đơn vị pH trong khoảng từ 3 đến 10, dùng để xác định điểm cuối chuẩn độ. Thiết bị được lắp đặt và chuẩn IEC 746-2.

## 7. Lấy mẫu và xử lý mẫu

Lấy mẫu vào bình polyetylen hoặc thủy tinh bosilicat với thể tích ít nhất là  $100 \text{ ml}$ . Lấy thật đầy bình và đậy nút sao cho không còn không khí ở trong bình. Phân tích ngay sau khi lấy. Nếu không được thì giữ ở nhiệt độ từ  $4^\circ\text{C}$  đến  $8^\circ\text{C}$  để tránh bị nitrat hóa và tạo váng (xem ISO 5667-1 và TCVN 5992: 1995 (ISO 5667-2)).

## 8. Cách tiến hành

Lắp thiết bị như hình 1.

Chú thích 1 - Mẫu có màu cản trở việc dùng chỉ thị màu để xác định điểm cuối. Cần phân tích mẫu này bằng cách dùng pH mét.

### 8.1. Xác định điểm cuối bằng pH mét

Dẫn khí (5.2) vào bình chuẩn độ (6.2) ở tốc độ tạo nhiều bọt, và lấy  $50,0 \pm 0,1 \text{ ml}$  mẫu ( $V_4$ ) vào bình. Nhúng các điện cực và chuẩn độ chậm bằng axit clohydric (5.5) cho đến pH 5,4. Giá trị pH ổn định ít nhất là 30s, nếu không cần chuẩn độ tiếp. Ghi số thể tích  $V_5$ , tính bằng mililit, của axit tiêu tốn.

Nếu thể tích axit tiêu tốn vượt quá  $10 \text{ ml}$ , lấy thể tích mẫu ( $V_4$ ) nhỏ hơn và pha loãng đến  $50 \text{ ml} \pm 5 \text{ ml}$  bằng nước (5.1). Không để thể tích axit tiêu tốn nhỏ hơn  $3 \text{ ml}$ .

### 8.2. Xác định điểm cuối bằng chất chỉ thị.

Dẫn khí (5.2) vào bình chuẩn độ (6.2) ở tốc độ tạo nhiều bọt, và lấy 50,0ml  $\pm$  0,1ml mẫu ( $V_4$ ) vào bình.

Thêm ba giọt chỉ thị và chuẩn độ chậm bằng axit clohydric (5.5) đến khi mẫu chuyển thành xám với vết màu đỏ. Màu này phải bền ít nhất 30s, nếu không, phải chuẩn độ tiếp. Ghi thể tích  $V_5$ , tính bằng mililit, axit đã tiêu tốn.

Nếu thể tích axit tiêu tốn vượt quá 10ml thì lấy lượng mẫu nhỏ hơn và pha loãng bằng nước (5.1) đến 50ml  $\pm$  5ml. Trong trường hợp này, hông để thể tích axit tiêu tốn nhỏ hơn 3ml.

### 8.3. Mẫu trắng

Chuẩn độ 50ml nước (5.1) giống như chuẩn độ mẫu. Làm ít nhất ba lần và lấy kết quả trung bình ( $V_6$ ).

## 9. Biểu thị kết quả

### 9.1. Tính toán

Tính độ kiềm, milimol trên lít, theo công thức sau:

$$A = \frac{c(\text{HCl})(V_5 - V_6) \times 1000}{V_4}$$

trong đó:

A là độ kiềm của mẫu, tính bằng milimol trên lít;

c(HCl) là nồng độ dung dịch axit clohydric (5.5), tính bằng mol trên lít;

$V_4$  là của mẫu tính bằng mililit;

$V_5$  là thể tích axit clohydric (5.5) tiêu tốn bởi mẫu, tính bằng mililit.

$V_6$  là thể tích axit clohydric (5.5) tiêu tốn bởi mẫu trắng (8.3), tính bằng mililit.

Báo cáo kết quả theo milimol trên lít với hai số có nghĩa.

### 9.2. Độ chính xác

Hai phép thử liên phòng thí nghiệm thực hiện năm 1988 và 1992 cho kết quả ghi trong bảng 1.

Hai phép hiệu chuẩn liên phòng thí nghiệm đã được một phòng thí nghiệm sử dụng, kết quả ghi trong bảng 2.

Ở một phòng thí nghiệm, một dung dịch kiểm tra với nồng độ 0,200 mmol/l đã cho kết quả trung bình là 0,201mmol/l và hệ số độ lệch là 2,0% (số giá trị đo = 49).

## 10. Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần các thông tin sau:

- trích dẫn tiêu chuẩn này;
- nhận dạng mẫu;
- kết quả biểu diễn bằng milimol trên lít với 2 số có nghĩa;
- cách phát hiện điểm cuối đã dùng;
- bất kỳ sai khác nào với phương pháp này và tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Bảng 1. Dữ liệu về độ chính xác

Loại nước	Tham khảo	Số phòng thí nghiệm	Số loại bỏ	Nồng độ trung bình Mmol/l	Hệ số biến động %
Nước uống	SNV 3535	70	2	2,984	3,6
		69	3	4,480	3,6
		69	4	0,933	4,0

Nước tự nhiên	ITM 1993	100	2	1,142	3,4
		101	1	0,884	3,4
		100	1	1,406	3,0
		101	1	1,188	3,5

Bảng 2 – So sánh kết quả sử dụng phương pháp này với các phương pháp khác đối khi xác định độ kiềm.

Loại nước	Tham khảo	Số phòng thí nghiệm	Số loại bỏ	Nồng độ, mmol/l	
				Phương pháp này	Các phương pháp khác
9105 Mẫu A Mẫu B	NIVA 1991	20	1	0,298	0,300
		20	1	0,358	0,358
9206 Mẫu A Mẫu B	NIVA 1992	20	13	0,042	0,047
		20	13	0,151	0,155

### Phụ lục A (tham khảo)

Thông tin về hệ số chuyển độ kiềm thành đơn vị khác

Độ kiềm có thể biểu diễn bằng nhiều đơn vị khác. Hệ số chuyển từ milimol trên lit là cho trong bảng A.1.

Bảng A.1

Các đơn vị khác nhau để biểu thị kết quả	Hệ số chuyển
mmol/l CaCO <sub>3</sub>	0.50
mg/l CaCO <sub>3</sub>	50
mg/l HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61
Phần/100 000	5.0
Độ Anh (= 1 độ Clark)	3.50
Độ Đức	2.80
Độ Pháp	5.0
Độ Mỹ	2.90

### Phụ lục B (tham khảo)

Tài liệu tham khảo

1. Thoả ước về ô nhiễm không khí, Intercalibration 9105. Programme Centre, Norwegian Institute for Water Research, Oslo.
2. Thoả ước về ô nhiễm không khí, Intercalibration 9206 Programme Centre, Norwegian Institute for Water Research, Oslo.
3. STUMM, W và MORGAN.JJ. Hóa học nước J. Wiley (1981)

4. ITM 1993. So sánh phép thử 1992-1. Cân bằng ion (Tóm tắt bằng tiếng Anh và Thụy Điển). Học viện nghiên cứu môi trường ứng dụng, Đại học Tổng hợp Stockholm, Thụy Điển.
5. SVN 3535. Chuẩn hóa 1988-1. Phân tích hóa học nước uống (tóm tắt bằng tiếng Anh và Thụy Điển). Cơ quan bảo vệ Môi trường quốc gia Thụy Điển.