

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 7324: 2004

ISO 5813: 1983

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH OXY HOÀ TAN –
PHƯƠNG PHÁP IOD**

*Water quality – Determination of dissolved oxygen –
Iodometric method*

HÀ NỘI – 2004

Lời nói đầu

TCVN 7324: 2004 hoàn toàn tương đương với ISO 5813: 1983.

TCVN 7324: 2004 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 và Công nghệ ban hành.

Chất lượng nước – Xác định oxy hoà tan – Phương pháp iod

Water quality – Determination of dissolved oxygen – Iodometric method

1 Phạm vi và lĩnh vực áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp iod để xác định oxy hoà tan trong nước gọi là "phương pháp Winkler" cải tiến để khắc phục một số cản trở.

Phương pháp iod là phương pháp chuẩn để xác định oxy hoà tan trong nước. Phương pháp này được dùng cho mọi loại nước có nồng độ oxy hoà tan từ 0,2 mg/l đến gấp đôi nồng độ oxy bão hoà (khoảng 20 mg/l) khi không có các chất cản trở. Các chất hữu cơ dễ bị oxy hoá như tanin, axit humic, lignin cản trở việc xác định. Các hợp chất lưu huỳnh dễ bị oxy hoá như sunphua, thioure cũng gây cản trở, như các hệ hô hấp tích cực thường cần oxy. Khi có các chất như vậy thì nên dùng phương pháp đầu đo điện hoá được qui định trong TCVN 7325: 2004 (ISO 5814.)

Nồng độ nitrit đến 15 mg/l không gây cản trở phép xác định vì chúng bị phân huỷ khi thêm natri azid.

Nếu có các chất oxy hoá hoặc chất khử thì cần áp dụng phương pháp đã cải tiến mô tả ở điều 9.

Nếu có huyền phù có khả năng cố định hoặc tiêu hao iod thì có thể dùng phương pháp cải tiến nêu trong phụ lục A, nhưng tốt nhất vẫn là dùng phương pháp đầu đo điện hoá.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

TCVN 7325 : 2004 (ISO 5814) Chất lượng nước – Xác định oxy hoà tan – Phương pháp đầu đo điện hoá.

3 Nguyên tắc

Phản ứng của oxy hoà tan trong mẫu với mangan (II) hydroxit mới sinh (do thêm natri hoặc kali hydroxit vào mangan (II) sunphat). Quá trình axit hoá và iodua các hợp chất mangan có hoá trị cao hơn mới hình

thành sẽ tạo ra một lượng iod tương đương. Xác định lượng iod được giải phóng bằng cách chuẩn độ với natri thiosunphat.

4 Thuốc thử

Khi phân tích, chỉ dùng thuốc thử phân tích và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Dung dịch axit sunphuric¹

Thêm cẩn thận 500 ml axit sunphuric đặc ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$) vào 500 ml nước, khuấy liên tục.

4.2 Dung dịch axit sunfuric, $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/l}$

4.3 Thuốc thử kiểm ioda- azid

Cảnh báo: Natri azid là chất độc cực mạnh. Nếu biết chắc không có nitrit trong mẫu thì không nên dùng azid.

Hoà tan 35 g natri hydroxit (NaOH) [hoặc 50 g kali hydroxit (KOH)] và 30 g kali ioda (KI) [hoặc 27 g natri ioda (NaI)] trong khoảng 50 ml nước.

Hoà riêng 1g natri azid (NaN_3) trong vài mililit nước.

Trộn lẫn 2 dung dịch trên và pha loãng đến 100 ml.

Giữ dung dịch trong bình thuỷ tinh nâu, đậy kín.

Sau khi pha loãng và axit hoá, thuốc thử này không có mẫu với dung dịch chỉ thị (4.7)

4.4 Mangan (II) sunfat khan, dung dịch 340 g/l (hoặc mangan sunfat ngậm một phân tử nước, dung dịch 380 g/l).

Có thể dùng mangan (II) clorua ngậm bốn nước, dung dịch 450 g/l.

Nếu dung dịch đục thì lọc.

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

Sấy khô vài gam kali iodat (KIO_3) ở 180°C . Cân $3,567 \pm 0,003 \text{ g}$ và hoà tan trong nước. Pha loãng đến 1000 ml.

Hút 100 ml và pha loãng bằng nước đến 1000 ml trong bình định mức.

4.6 Natri thiosunphat, dung dịch thể tích chuẩn, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 10 \text{ mmol/l}$.

¹ Nếu nghi ngờ sự có mặt của sắt (III), dùng axit phosphoric (H_3PO_4), $\rho = 1,70 \text{ g/ml}$.

4.6.1 Chuẩn bị

Hoà tan 2,5 g natri thiosunphat ngậm năm nước ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) trong nước mới đun sôi để nguội. Thêm 0,4 g natri hydroxit (NaOH) và pha loãng đến 1000 ml.

Giữ dung dịch trong bình thuỷ tinh sẫm màu.

4.6.2 Chuẩn hoá

Hoà tan trong bình nón khoảng 0,5 g kali hoặc natri iodua (KI hoặc NaI) với 100 ml đến 150 ml nước. Thêm 5 ml dung dịch axit sunfuric 2 mol/l (4.2).

Lắc đều và thêm 20,00 ml dung dịch tiêu chuẩn kali iodat (4.5). Pha loãng đến khoảng 200 ml và chuẩn độ ngay iod được giải phóng bằng dung dịch natri thiosunphat, gần cuối chuẩn độ thêm dung dịch chỉ thị (4.7) khi dung dịch có màu vàng rơm và tiếp tục chuẩn độ đến mất màu hoàn toàn.

Nồng độ, c , thể hiện bằng milimol trên lit được tính bằng công thức:

$$c = \frac{6 \times 20 \times 1,66}{V}$$

Trong đó V là thể tích dung dịch natri thiosunphat đã dùng để chuẩn độ, tính bằng mililit.

Việc chuẩn hoá dung dịch cần làm hàng ngày.

4.7 Hồ tinh bột, dung dịch mới chuẩn bị, 10 g/l

Chú thích: Có thể dùng chỉ thị thích hợp khác.

4.8 Phenolphthalein, dung dịch 1 g/l pha trong etanol.

4.9 Iod, dung dịch khoảng 0,005 mol/l.

Hoà tan 4 g đến 5 g kali hoặc natri iodua trong một ít nước rồi thêm khoảng 130 mg iod. Sau khi iod tan hết, pha loãng đến 100 ml.

4.10 Kali iodua hoặc natri iodua.

5 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị phòng thí nghiệm thông thường và

5.1 Bình thuỷ tinh miệng hẹp, dung tích từ 130 ml đến 350 ml, định chuẩn chính xác đến 1 ml, có nắp (bình Winkler hoặc các loại bình thích hợp khác, tốt nhất là loại vai vuông). Mỗi bình và nắp của nó cần đánh số. Thể tích mỗi bình có thể xác định bằng cách cân.

6 Cách tiến hành

6.1 Khi có huyền phù hoặc nghi ngờ có huyền phù có khả năng cố định hoặc tiêu hao iod, tiến hành theo qui trình ở phụ lục hoặc xác định oxy hoà tan bằng phương pháp điện hoá được qui định trong TCVN 7325 : 2004 (ISO 5814).

6.2 Kiểm tra sự có mặt của chất oxy hoá hoặc chất khử

Nếu có chất oxy hoá hoặc chất khử cản trở kết quả thì lấy 50 ml mẫu nước để phân tích và trung hoà khi có 2 giọt phenolphthalein (4.8). Thêm 0,5 ml dung dịch axit sunfuric (4.2), vài tinh thể kali hoặc natri iodua (4.10) (khoảng 0,5 g) và vài giọt dung dịch chỉ thị (4.7).

Nếu dung dịch chuyển sang màu xanh chứng tỏ có chất oxy hoá.

Nếu dung dịch giữ nguyên không màu, thêm 0,2 ml dung dịch iod (4.9) và lắc. Để yên trong 30 s. Nếu màu xanh không xuất hiện thì chứng tỏ có chất khử.¹⁾

Khi có chất oxy hoá, tiến hành theo 9.1.

Khi có chất khử, tiến hành theo 9.2.

Khi không có chất oxy hoá và chất khử, tiến hành theo 6.3, 6.4 và 6.5.

6.3 Lấy mẫu

Trừ trường hợp đặc biệt, mẫu được lấy vào bình (5.1) mà bình đó sẽ dùng để phân tích.

Mẫu phân tích gồm tất cả các chất của bình đầy tràn.

Chú thích: Khi có chất oxy hoá hoặc chất khử cần tiến hành lấy mẫu thử thứ hai (xem 9.1.2.1 và 9.2.3.1).

6.3.1 Lấy mẫu nước mặt

Nạp nước đầy bình (5.1) đến tràn, cần chú ý để tránh bất cứ thay đổi nào về nồng độ của oxy hoà tan.

Đối với vùng nước nông, nên dùng phương pháp điện hoá.

Sau khi loại hết bọt khí dính trên thành bình thuỷ tinh, cần cố định ngay oxy hoà tan (xem 6.4).

6.3.2 Lấy mẫu nước từ đường ống phân phối nước

Nối một ống bằng vật liệu trơ vào đường ống và đầu kia cắm vào đáy bình (5.1).

Nạp nước đầy bình bằng cách cho chảy qua một thể tích khoảng gấp mười dung tích bình. Sau khi loại hết bọt khí dính trên thành bình thì cố định oxy hoà tan ngay (xem 6.4).

¹ Thêm tiếp dung dịch iod cho phép ước lượng thể tích dung dịch natri hypoclorit cần thêm theo 9.2.3.

6.3.3 Lấy mẫu nước ở các độ sâu khác nhau

Dùng dụng cụ lấy mẫu đặc biệt có bình chứa (5.1) và một ống cao su dài cắm vào tận đáy bình.

Bình được nạp đầy bằng cách đẩy không khí ra ngoài. Tránh cuộn xoáy. Nhiều loại dụng cụ cho phép nạp đầy nhiều bình cùng một lúc.

6.4 Cố định oxy

Sau khi lấy mẫu, tốt nhất là ở ngay tại hiện trường, lập tức thêm 1 ml dung dịch mangan (II) sunfat (4.4) và 2 ml thuốc thử kiềm (4.3). Thêm thuốc thử ở dưới bề mặt nước của mẫu bằng cách dùng các pipet có mũi nhọn. Cần mở nắp cẩn thận để tránh không khí lọt vào.

Nếu dùng các hệ lấy mẫu khác cần chú ý để tránh làm thay đổi lượng oxy hoà tan.

Lật ngược bình vài lần để trộn đều mẫu. Nếu có kết tủa, cần để yên ít nhất 5 min rồi lại trộn đều bằng cách đảo ngược bình để đảm bảo mẫu là đồng thể.

Sau đó bình mẫu có thể chuyển đến phòng thí nghiệm.

Nếu mẫu được che sáng thì có thể lưu giữ đến 24 h.

6.5 Giải phóng iod

Cần để kết tủa đã tạo thành được lắng xuống khoảng một phần ba bình.

Thêm từ từ 1,5 ml dung dịch axit sunfuric (4.1) [hoặc một thể tích tương đương dung dịch axit phosphoric (xem chú thích ở 4.1)], đậy nắp bình và lắc cho kết tủa tan hết và iod được phân bố đều trong dung dịch.

Chú thích: Nếu tiến hành chuẩn độ trực tiếp bình này thì cần hút phần trong ở trên ra, chú ý không khuấy động đến phần cặn.

6.6 Chuẩn độ

Lấy một phần dung dịch ở bình hoặc phần nước trong (thể tích V_1) vào bình nón.

Chuẩn độ bằng dung dịch natri thiosunphat (4.6), hoặc dùng hồ tinh bột làm chỉ thị (4.7), thêm vào lúc gần cuối chuẩn độ, hoặc dùng chỉ thị thích hợp khác.

7 Thể hiện kết quả

Hàm lượng oxy hoà tan, tính bằng miligam oxy trên lít, được tính bằng công thức

$$\frac{M_r V_2 c f_1}{4 V_1}$$

Trong đó

M là khối lượng phân tử của oxy ($M_r = 32$);

V là thể tích của mẫu thử hoặc của phần nước trong, tính bằng mililit ($V_1 = V_0$ nếu chuẩn độ toàn bộ mẫu);

V_0 là thể tích của dung dịch natri thiosunphat (4.6) dùng để chuẩn độ toàn bộ mẫu hoặc phần nước trong, tính bằng mililit;

c là nồng độ của dung dịch natri thiosunphat (4.6), tính bằng milimol trên lít;

$$f_1 = \frac{V_0}{V_0 - V_1}$$

Trong đó

V_0 là dung tích bình (5.1), tính bằng mililit;

V là tổng thể tích của dung dịch mangan (II) sunphat (4.4) (1 ml) và thuốc thử kiềm (4.3) (2 ml).

Báo cáo kết quả lấy một số thập phân.

8 Độ tái lập

Sự xác định oxy hoà tan bão hoà không khí trong nước với số bậc tự do là 10 (8,5 đến 9 mg/l) được thực hiện ở 4 phòng thí nghiệm riêng biệt cho độ lệch chuẩn từ 0,03 mg đến 0,05 mg oxy hoà tan trên lít.

9 Những trường hợp đặc biệt

9.1 Khi có chất oxy hoá

9.1.1 Nguyên tắc

Xác định hàm lượng chất oxy hoá bằng cách chuẩn độ mẫu thứ hai. Hiệu chỉnh kết quả thu được theo điều 7.

9.1.2 Cách tiến hành

9.1.2.1 Lấy hai mẫu thử theo 6.3

9.1.2.2 Tiến hành xác định oxy hoà tan trong mẫu thử thứ nhất theo 6.4, 6.5 và 6.6.

9.1.2.3 Chuyển toàn bộ mẫu thử hai vào bình nón có cỡ thích hợp. Thêm 1,5 ml axit sunfuric (4.1) [hoặc axit phosphoric có thể tích tương đương, (xem chú thích ở 4.1)], 2 ml thuốc thử kiềm (4.3) và 1 ml dung dịch mangan (II) sunphat (4.4). Để yên 5 min. Chuẩn độ bằng dung dịch natri thiosunphat (4.6), hoặc dùng hồ tinh bột (4.7) làm chỉ thị, thêm vào ở gần cuối chuẩn độ, hoặc dùng chỉ thị thích hợp khác.

9.1.3 Biểu thị kết quả

Hàm lượng oxy hoà tan tính bằng miligam oxy trên lít được cho bởi công thức

$$\frac{M_r V_2 c_1}{4V_1} - \frac{M_r V_3 c}{4V_2}$$

Trong đó

M_r , V_1 , V_2 , c và f_1 xem giải thích ở điều 7;

V_3 là dung tích của bình chứa mẫu thứ hai, tính bằng mililit;

V_4 là thể tích của dung dịch natri thiosunphat (4.6) tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu thứ hai, tính bằng mililit.

9.2 Khi có chất khử

9.2.1 Nguyên tắc

Oxy hoá chất khử ở cả mẫu thứ nhất và mẫu thứ hai bằng cách thêm dư dung dịch natri hypoclorit.

Xác định hàm lượng oxy hoà tan trong một mẫu.

Xác định lượng dư natri hypoclorit trong mẫu còn lại.

9.2.2 Thuốc thử

Các thuốc thử qui định ở điều 4 và

9.2.2.1 Natri hypoclorit, dung dịch chứa khoảng 4 g clo tự do trong lít, thu được bằng cách pha loãng dung dịch natri hypoclorit đặc mua ngoài thị trường. Xác định nồng độ hypoclorit bằng phương pháp iod.

9.2.3 Cách tiến hành

9.2.3.1 Lấy hai mẫu thử theo 6.3.

9.2.3.2 Thêm vào cả hai mẫu 1,00 ml natri hypoclorit (9.2.2.1) (nếu cần thì thêm thể tích lớn hơn và chính xác) (xem chú thích 6.2). Đậy nắp bình và lắc đều.

Với một mẫu thử, tiến hành theo 6.4, 6.5 và 6.6, và mẫu kia tiến hành theo 9.1.2.3.

9.2.4 Biểu thị kết quả

Hàm lượng oxy hoà tan, tính bằng miligam trên lít được tính bằng công thức

$$\frac{M_r V_2 c f_2}{4V_1} - \frac{M_r V_4 c}{4(V_3 - V_3)}$$

Trong đó

M , V_1 , V_2 và c xem giải thích ở điều 7;

V_3 và V_4 xem giải thích trong 9.1.3;

V_5 là thể tích của dung dịch natri hypoclorit được thêm vào mẫu thử tính bằng mililit (thông thường $V_5 = 1,00$ ml);

$$f_2 = \frac{V_0}{V_0 - V_s - V'}$$

Trong đó

V' có nghĩa giống như giải thích ở điều 7;

V_0 là dung tích bình chứa mẫu thử nhất, tính bằng mililit.

10 Báo cáo kết quả

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

- Nhận dạng chính xác mẫu;
- Tham khảo phương pháp được dùng;
- Kết quả và phương pháp thể hiện đã dùng;
- Nhiệt độ và áp suất ngoài trời;
- Bất cứ chi tiết đặc biệt nào được ghi chú trong khi xác định;
- Mọi khác biệt với tiêu chuẩn này.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Phương pháp cải tiến khi huyền phù có khả năng cố định hoặc tiêu hao iod¹⁾

A.1 Nguyên tắc

Làm đông tụ huyền phù và tách ra nhờ nhôm hydroxit.

A.2 Thuốc thử

Các thuốc thử qui định ở điều 4 và

A.2.1 Nhôm kali sunphat ngậm 12 nước ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), dung dịch 10% (m/m)

A.2.2 Dung dịch amoniac, $c(\text{NH}_3) = 13 \text{ mol/l}$, $\rho = 0,91 \text{ g/ml}$.

A.3 Cách tiến hành

Nạp đầy tràn bình thủy tinh có nút dung tích cỡ 1000 ml bằng mẫu nước cần phân tích, chú ý các yêu cầu ở 6.3.

Dùng pipet đưa vào dưới mặt nước 20 ml dung dịch nhôm kali sunphat (A.2.1) và 4 ml dung dịch amoniac (A.2.2).

Đậy bình và lắc cẩn thận bằng cách lật ngược bình nhiều lần. Để yên cho kết tủa lắng xuống.

Hút phần nước trong ở phía trên cho vào hai bình (5.1).

Kiểm tra sự có mặt của chất oxy hoá hoặc chất khử theo 6.2 và tiến hành theo 6.4, 6.5 và 6.6 hoặc 9.1 và 9.2.

A.4 Biểu thị kết quả

Nhân công thức phù hợp ở điều 7, 9.1.3 hoặc 9.2.4 với hệ số hiệu chỉnh

$$\frac{V_6}{V_6 - V''}$$

Trong đó

V_6 là dung tích bình dùng ở A.3 để lấy mẫu, tính bằng millilit;

V'' là tổng thể tích của dung dịch nhôm sunphat (A.2.1) (20 ml) và dung dịch amoniac (A.2.2) (4 ml).

¹⁾ Trong trường hợp này, phương pháp được mô tả ở TCVN 7325: 2004 (ISO 5814) cũng được khuyến nghị áp dụng.

Phụ lục B
(Tham khảo)

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] MONTGOMERY, H.A.C., THOM, N.S., AND COCKBUN, A. Determination of dissolved oxygen by the Winkler method and the solubility of oxygen in pure and sea water. J. Appl. chem. 14 1964: 280-295. (Xác định oxy hoà tan bằng phương pháp Winkler và độ tan của oxy trong nước biển tinh khiết).
- [2] CARPENTER, J. H. The accuracy of the Winkler method for dissolved oxygen analysis. Limnol. Oceanogr. 10 1965: 135-140. (Độ đúng của phương pháp Winkler khi xác định oxy hoà tan).
- [3] CARPENTER, J. H. New measurements of oxygen solubility in pure and natural water. Limnol. Oceanogr. 10 1966: 264-277. (Những phép đo mới độ tan của oxy trong nước tự nhiên tinh khiết).
-