

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC	Mã số: HD.TN.018 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 29/6/2017 Trang: 1/6
--	--------------------------------	--

XÁC ĐỊNH NHU CẦU OXI HÓA HỌC HÀM LƯỢNG THẤP (SMEWW 5220B)

Biên soạn	Xem xét	Phê duyệt
Trịnh Thị Minh Nguyệt	Trần Thái Vũ	Trần Thái Vũ

THEO DÕI SỬA ĐỔI TÀI LIỆU

STT	Vị trí	Nội dung sửa đổi	Ngày sửa đổi
01	Header	Thay đổi header	04/01/2017

A. GIỚI THIỆU

I. Phạm vi áp dụng

- Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định nhu cầu oxi hóa học COD của nước với hàm lượng COD thấp.

II. Nguyên tắc

- Đun mẫu thử với một lượng Kali dichromate đã biết trước khi có mặt thủy ngân sulfate và xúc tác bạc trong acid sunfuric đặc trong 2 giờ ở 145-150°C, trong quá trình đó một phần dichromate bị khử do sự có mặt các chất có khả năng bị oxi hóa. Chuẩn độ lượng dichromate còn lại với sắt (II) amoni sunfat.

III. Tài liệu viện dẫn

- SMEWW 5220B, 2012

VI. Chữ viết tắt

COD: Chemistry oxygen demain

VI. An toàn phòng thí nghiệm

- Tuân thủ các nguyên tắc hoạt động trong phòng thí nghiệm.
- Báo cáo tất cả các vấn đề gây tổn thương tới con người và các sự cố gây đổ vỡ hóa chất.
- Acid sulfuric gây bỏng nặng rất nguy hiểm, Ag_2SO_4 và HgSO_4 đều là những chất rất độc nên cần tuân thủ nghiêm ngặt các yêu cầu trong phòng thí nghiệm là sử dụng áo blouse, tủ hút, găng tay, khẩu trang, kính bảo hộ lao động khi cần thiết.
- Các chất thải khi làm COD phải được thu gom vào bình chứa riêng biệt và có nhãn nhận biết.

B. PHÂN TÍCH

I. Lấy và bảo quản mẫu.

- Mẫu được lấy vào các chai mới, sạch hoặc chai thủy tinh đã rửa bằng axit. Không dùng chai có nắp làm bằng nhựa dẻo, vì nắp bằng nhựa dẻo, hoặc nhựa dính có thể làm nhiễm bẩn tới mẫu.
- Tại thời điểm lấy mẫu, các mẫu được bảo quản bằng axit (khoảng 1ml H_2SO_4 đặc/1 lít mẫu) tới pH <2. pH được kiểm tra trên từng mẫu đã lấy bằng giấy thử pH. Nếu có bất kỳ một vấn đề nào, lập tức liên lạc với người quản lý hoặc khách hàng.
- Nên phân tích ngay khi nhận mẫu, nếu không thì bảo quản tủ lạnh <4°C.
- Hạn chế tối thiểu để mẫu tiếp xúc với không khí.

II. Yếu tố cản trở

- Ở điều kiện phản ứng theo lý thuyết thì 95-100% các chất hữu cơ bị oxi hóa. Pyridine và các hợp chất nitơ bậc 4 sẽ chỉ phản ứng một phần. Những hợp chất béo mạch thẳng bị oxi hóa hiệu quả hơn khi có mặt của Ag_2SO_4 .
- Cản nhiễu chính phương pháp xác định nhu cầu oxi hóa học là ion chlorua. Chlorua phản ứng với bạc để hình thành kết tủa AgCl . Khắc phục ảnh hưởng này bằng cách cho tạo

phức với HgSO_4 . Cách này sử dụng được cho những mẫu có hàm lượng Cl^- không vượt quá 2000mg Cl^-/L .

- Ion Cl^- , Br^- , I^- có thể phản ứng với dichromat trong điều kiện phản ứng.
- Cản nhiễu của NO_2^- thường được bỏ qua vì hàm lượng của NO_2^- trong nước hiếm khi vượt quá 1-2 mg NO_2^-/L . Để loại bỏ cản nhiễu này ta sử dụng acid sulfamic cho mỗi mg NO_2^-/L . Lưu ý là khi dùng acid sulfamic để loại bỏ cản nhiễu trong mẫu thì đối với mẫu blank ta cũng thêm một lượng tương tự.
- Các ion Fe^{2+} , S^{2-} , Mn^{2+} ... cũng bị oxi hóa trong điều kiện phản ứng.

III. Thiết bị và dụng cụ

- Thiết bị phân tích máy phá mẫu COD của hãng Velp, model ECO 25.
- Pipet thủy tinh (thể tích 5 ± 0.1 mL và 10 ± 0.1 mL)
- MicroBuret thủy tinh (thể tích 5 ± 0.01 mL)
- Micro Pipet (pipet Eppendorf), có thể điều chỉnh được thể tích ($100\text{-}1000 \mu\text{L} \pm 0.6\%$; $1\text{-}5\text{mL} \pm 0.6\%$).
- Các đầu típ 1mL và 5mL.
- Các ống nghiệm có nắp, thể tích 15mL.
- Các bình erlen 150ml; 250ml.
- Các bình định mức 50mL; 100mL; 500mL; 1000mL.

IV. Hóa chất và chất chuẩn

- Chỉ sử dụng nước deion để pha hoá chất và chất chuẩn. Các hoá chất sử dụng phải đạt độ tinh khiết phân tích.
- Hóa chất sử dụng phải ở dạng tinh khiết phân tích.

1. Hoá chất

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: Tinh khiết phân tích.
- Acid Sulfuric (H_2SO_4): Tinh khiết phân tích.
- 1,10-phenanthroline monohydrate: Tinh khiết phân tích.
- ferrous ammonium sulfate (FAS): Tinh khiết phân tích.
- Kali phthalate: Tinh khiết phân tích.

2. Dung dịch hóa chất.

- ❖ Dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.025N: hòa tan 1.2259g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ đã được làm khô ở 150°C trong 2giờ vào và định mức 1000mL.
- ❖ Dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.01N: Hút 10mL dd $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1N pha loãng đến 100mL bằng nước cất.
- ❖ Tác nhân acid sulfuric: 5.5g Ag_2SO_4 trong 1kg H_2SO_4 tương đương với 10g Ag_2SO_4 trong 1L H_2SO_4 , sau đó để 1 hoặc 2 ngày cho tan hết. Đánh siêu âm để làm tăng sự hòa tan.

- ❖ Chỉ thị ferroin: 1.485g 1,10-phenanthrolin monohydrate và 695mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 100mL trong nước cất.
- ❖ Dung dịch FAS (ferrous ammonium sulfate) xấp xỉ 0.025M: Hòa tan 98g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất, thêm 20mL H_2SO_4 đậm đặc, để nguội đến nhiệt độ phòng và pha loãng 1000mL..
- ✓ Chuẩn lại nồng độ FAS 0.025N:
- ✓ Hút 25mL dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.025N, thêm vào 10mL H_2SO_4 đậm đặc, để nguội, thêm 2 – 3 giọt chỉ thị ferroin và chuẩn độ bằng dd FAS ở trên.
- ✓ Nồng độ chính xác của FAS được tính theo công thức:

$$C_{\text{FAS}} = \frac{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{FAS}}}$$

Trong đó:

- C_{FAS} : Nồng độ của FAS, M
 - $V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$: Thể tích của dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lấy đem chuẩn độ
 - $N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$: Nồng độ đương lượng của $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 - V_{FAS} : thể tích FAS tiêu tốn
- ❖ HgSO_4 , P.A (dạng bột hoặc tinh thể)

3. Chuẩn chuẩn.

- Pha dung dịch chuẩn trung gian và dung dịch chuẩn làm việc hàng ngày trước khi phân tích. Khi pha dung dịch chuẩn trung gian và chuẩn làm việc phải lấy dung dịch chuẩn gốc ra để ở nhiệt độ phòng rồi mới được tiến hành pha;
- Không được dùng pipét hút thẳng vào dung dịch chuẩn gốc mà phải đổ dung dịch đó ra cốc sạch, khô để hút. Nếu còn thừa không được đổ trở lại mà phải đổ đi.

❖ Dung dịch chuẩn gốc

- Sấy Kali phtalate (KHP) tinh khiết ở 103°C trong 3 giờ, để nguội trong bình hút ẩm.
- Cân 425mg KHP (đã sấy khô ở 110°C), hòa tan và định mức tới 1000ml bằng nước deion. Được dung dịch chuẩn có nồng độ 0.5g/l (500mg O_2/L).
- Ghi các thông tin về chuẩn bị chất chuẩn vào trong sổ nhật ký pha hóa chất.
- Bảo quản lạnh ở 4°C .
- Sử dụng được trong vòng 6 tháng kể từ ngày pha.

❖ Dung dịch chuẩn làm việc

- ✓ Dung dịch chất chuẩn 50mg O_2/L : Lấy 10 ml dung dịch chất chuẩn COD 500 mg O_2/L vào bình định mức thủy tinh 100ml, định mức lên vạch bằng nước deion. Pha mới hàng ngày.

V. Kiểm soát QA/QC

Trong mỗi đợt phân tích, Nhân viên phân tích phải thực hiện phân tích các mẫu sau:

- Mẫu Blank phòng thí nghiệm: Thực hiện với các hóa chất trong phòng thí nghiệm dùng để phân tích, không có mẫu và chuẩn. Để kiểm soát sự nhiễm bẩn.
- Mẫu lặp phòng thí nghiệm: Trong một lo mẫu phân tích phòng thí nghiệm phải thực hiện ít nhất một mẫu lặp.
- Mẫu Thêm chuẩn: Thay lượng mẫu bằng 50 mL chuẩn KHP 50mgO₂/L và thực hiện tương tự mẫu.

VI. Quy trình phân tích.

1. Chuẩn bị mẫu phân tích

Mẫu được đưa về nhiệt độ phòng trước khi phân tích. Nếu mẫu có hàm lượng lớn thì tiến hành pha loãng mẫu.

2. Thực hiện phân tích mẫu

- Lấy 50ml mẫu vào bình cầu 500ml, thêm 1g HgSO₄ (nếu hàm lượng chlorua trong mẫu ít thì có thể giảm khối lượng HgSO₄ sao cho theo tỉ lệ HgSO₄: Cl= 10:1, thêm từ từ 5ml tác nhân acid H₂SO₄, sau đó lắc mạnh để hòa tan Hg₂SO₄, làm lạnh trong khi lắc để tránh mất những hợp chất dễ bay hơi. Thêm 25ml dung dịch K₂Cr₂O₇ 0.025N và trộn đều. Nối bình cầu với hệ thống đun hoàn lưu. Thêm tiếp 70ml acid H₂SO₄ qua ống hoàn lưu, lắc nhẹ trong khi thêm acid vào. Sau khi thêm acid vào lấy becher nhỏ đầy phần hở của ống hoàn lưu để tránh bụi vào hệ thống, đun hoàn lưu trong 2h ở 150°C. Để mẫu nguội đến nhiệt độ phòng thêm 2 giọt chỉ thị Ferroin và chuẩn độ bằng dung dịch FAS 0.025M đến khi vừa chuyển từ màu lam lục sang màu mầu đỏ, ghi nhận lại thể tích FAS tiêu tốn (B),
- Làm song song mẫu trắng nhưng thay 50ml mẫu bằng 50ml nước cất. Ghi nhận lại thể tích dung dịch FAS chuẩn độ đối với mẫu trắng (A).

C. TÍNH KẾT QUẢ.

$$\text{COD (mg O}_2\text{/L)} = \frac{(A - B) \times C_{\text{FAS}} \times 8 \times 1000}{V_m}$$

Trong đó:

- A: Thể tích dung dịch FAS chuẩn độ mẫu trắng, mL.
- B: Thể tích dung dịch FAS chuẩn độ mẫu, mL.
- C_{FAS}: Nồng độ FAS, N

- V_m : Thể tích dung dịch mẫu, mL
- 8: đương lượng gam của O_2 , g/dlg
- 1000: Hệ số quy đổi từ gam sang mg, mg/g

D. BÁO CÁO KẾT QUẢ

Kết quả được báo cáo gồm:

- Biểu mẫu phiếu phân tích – BM.15.04b
- Thời gian phân tích, xử lý mẫu.
- Bảng tính kết quả
- Mẫu Blank
- Mẫu
- Mẫu lặp, độ lặp.
- Mẫu QC, hiệu xuất thu hồi.
- Báo cáo tất cả các yếu tố khác thường trong quá trình làm mẫu có ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

E. BẢO ĐẢM KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM.

- Mẫu lặp sai khác không quá 10%
- Mẫu QC có hiệu suất thu hồi phải nằm trong khoảng $45 \text{ mgO}_2/\text{L} - 55 \text{ mgO}_2/\text{L}$.