

<b>CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ</b>	<b>HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC</b>	Mã số: HD.TN.014 Lần ban hành: 03 Ngày ban hành: 29/6/2017 Trang: 1/6
--	--------------------------------	--

**XÁC ĐỊNH NHU CẦU OXI HÓA HỌC  
(COD > 40 mg O<sub>2</sub>/L)  
(SMEWW 5220C)**

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
02		Tách riêng phương pháp SMEWW 5220C	29/6/2017

**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 có hàm lượng  $>40 \text{ mg O}_2/\text{L}$ .

**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, 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 sunfate.

**III. Tài liệu viện dẫn**

- SMEWW 5220C, 2012

**IV. Chữ viết tắt**

COD: Chemistry oxygen demain

**V. An toàn phòng thí nghiệm**

Nhân viên phân tích phải tuân thủ các quy định về an toàn khi làm việc trong phòng thí nghiệm sau:

- Phải mặc bảo hộ lao động khi làm việc trong phòng thí nghiệm: áo Blouse, gang tay, mắt kính và khẩu trang.
- Các hóa chất phải được để đúng nơi quy định.
- Các hóa chất phải được thao tác trong tủ hút.
- Các hóa chất thải phải được thu hồi vào bình thu hồi đúng chủng loại để chuyển giao cho đơn vị có chức năng xử lý.
- Tuân thủ các quy tắc về phòng chống cháy nổ trong công ty.

**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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $<4^\circ\text{C}$ .
- 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  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .
- 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  $\text{AgCl}$ . Khắc phục ảnh hưởng này bằng cách cho tạo phức với  $\text{HgSO}_4$ . Cách này sử dụng được cho những mẫu có hàm lượng  $\text{Cl}^-$  không vượt quá 2000mg  $\text{Cl}^-/\text{L}$ .
- Ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  có thể phản ứng với dichromat trong điều kiện phản ứng.
- Cản nhiễu của  $\text{NO}_2^-$  thường được bỏ qua vì hàm lượng của  $\text{NO}_2^-$  trong nước hiếm khi vượt quá 1-2 mg  $\text{NO}_2^-/\text{L}$ . Để loại bỏ cản nhiễu này ta sử dụng acid sulfamic cho mỗi mg  $\text{NO}_2^-/\text{L}$ . 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  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ... 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  $5 \pm 0.1$  mL và  $10 \pm 0.1$  mL)
- MicroBuret thủy tinh (thể tích  $5 \pm 0.01$  mL)
- Micro Pipet (pipet Eppendorf), có thể điều chỉnh được thể tích (  $100-1000 \mu\text{L} \pm 0.6\%$ ;  $1-5\text{mL} \pm 0.6\%$ ).
- 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 (  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): Tinh khiết phân tích.
- 1,10-phenanthroline monohydrate: Tinh khiết phân tích.
- ferrous ammonium sulfate (FAS): Tinh khiết phân tích.

➤ Kali hydrophthalate: Tinh khiết phân tích.

2. Dung dịch hóa chất.

❖ Dung dịch  $K_2Cr_2O_7$  0.1N: hòa tan 4.903g  $K_2Cr_2O_7$  đã được làm khô ở  $150^\circ C$  trong 2 giờ vào 500mL nước cất, thêm cẩn thận 167mL  $H_2SO_4$  đậm đặc và 33.3g  $HgSO_4$ , hòa tan, để nguội đến nhiệt độ phòng và định mức 1000mL.

❖ Dung dịch  $K_2Cr_2O_7$  0.01N: Hút 10mL dd  $K_2Cr_2O_7$  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  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  100mL trong nước cất.

❖ Dung dịch FAS (ferrous ammonium sulfate) xấp xỉ 0.01N: 3.92g  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  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 0.01N:

✓ Hút 25mL dung dịch  $K_2Cr_2O_7$  0.01N, 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:

$$C_{FAS} = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} \cdot N_{K_2Cr_2O_7}}{V_{FAS}}$$

Trong đó:

- $C_{FAS}$ : Nồng độ của FAS, M
- $V_{K_2Cr_2O_7}$ : Thể tích của dung dịch  $K_2Cr_2O_7$  lấy đem chuẩn độ
- $N_{K_2Cr_2O_7}$ : Nồng độ đương lượng của  $K_2Cr_2O_7$
- $V_{FAS}$ : thể tích FAS tiêu tốn

❖  $HgSO_4$ , P.A (dạng bột hoặc tinh thể)

❖ **Lưu ý:** Vì  $HgSO_4$  là chất rất độc, dung dịch sau phản ứng xác định COD phải được chứa trong bình thải riêng biệt (trên chai ghi rõ: "NƯỚC THẢI COD") để chờ xử lý.

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 170mg KHP (đã sấy khô ở 103°C), hòa tan và định mức tới 1000ml bằng nước deion. Được dung dịch chuẩn có nồng độ 0.2g/l (200mg O<sub>2</sub>/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.

## 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 QC: Thay lượng mẫu bằng 2.5 mL chuẩn KHP 200 mgO<sub>2</sub>/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

- Những mẫu có COD >400mgO<sub>2</sub>/L thực hiện sự pha loãng cho phù hợp.
- Rửa ống Hatch và nắp bằng dung dịch acid sulfuric 20% trước khi sử dụng để tránh sự nhiễm bẩn.
- Cho lần lượt 2.5mL mẫu, 1.5mL dung dịch K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> vào ống nghiệm và cẩn thận thêm từ từ 3.5mL tác nhân acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> chảy dọc thành ống nghiệm, *lưu ý phản ứng tỏa nhiệt mạnh, rất nóng*.
- Vặn chặt nắp ống nghiệm, vortex đều.
- Làm song song một mẫu trắng nhưng thay 2.5mL mẫu bằng 2.5 mL nước cất.
- Đặt các ống nghiệm trên vào block và gia nhiệt đến 150°C, đun trong 2h.

- Sau đó, để mẫu nguội đến nhiệt độ phòng và chuyển dung dịch trong ống Hatch qua erlen 100mL, tráng rửa ống lại 2 lần, mỗi lần 5mL nước cất, thêm 2 giọt chỉ thị Ferroin và chuẩn độ bằng dung dịch FAS đến *khi vừa chuyển từ màu xanh lục sang màu nâu đỏ*, mặc dù màu xanh lục có thể xuất hiện trở lại sau vài phút. Ghi nhận thể tích B của dung dịch FAS tiêu tốn.
- Định phân như vậy với mẫu trắng và ghi nhận thể tích 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.
- $C_{\text{FAS}}$ : Nồng độ FAS, N
- $V_m$ : Thể tích dung dịch mẫu, mL
- 8: đương lượng gam của  $\text{O}_2$ , 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 lại được thực hiện ít nhất 1 lần cho một lô mẫu ( $\geq 5$  mẫu)
- Mẫu Kiểm soát được thực hiện mỗi lô mẫu. Kết quả mẫu mẫu kiểm soát phải nằm trong khoảng:  $180 \pm 220 \text{ mgO}_2\text{/L}$