

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.151 Lần ban hành:02 Ngày ban hành: 06/9/2017 Trang: 1/6
---	----------------------------------	---

XÁC ĐỊNH H₂S TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOI MÀU (DETERMINATION OF H₂S IN WATER AND WASTEWATER BY SPECTROPHOTOMETER METHOD)

Nhân viên biên soạn	Nhân viên xem xét	Nhân viên phê duyệt
Nguyễn Hoàng Hoan	Phạm Thị Kim Cúc	Trần Thái Vũ

THEO DÕI SỬA ĐỔI TÀI LIỆU

STT	Vị trí	Nội dung sửa đổi	Ngày sửa đổi
01		Thay đổi format SOP	06/9/2017

A. TỔNG QUAN

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.151 Lần ban hành:02 Ngày ban hành: 06/9/2017 Trang: 2/6
---	----------------------------------	---

I. Phạm vi áp dụng.

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp để xác định H_2S trong nước và nước thải.

II. Tài liệu tham khảo.

Tiêu chuẩn này được xây dựng dựa theo: SMEWW 4500-S.D&I

III. Nguyên tắc.

Sulfua trong mẫu được chưng cất trong môi trường acid và hấp thu vào dung dịch NaOH 0.25M. Xác định lượng sulfua bằng phương pháp soi màu với thuốc thử tạo màu methylen xanh.

VI. Thông tin an toàn phòng thí nghiệm.

Các phương pháp an toàn phòng thí nghiệm cần phải được thực hiện nghiêm ngặt như sử dụng áo blouse, tủ hút, găng tay, khẩu trang, kính bảo hộ lao động khi cần thiết.

Các hoá chất thải phải được thu gom vào các bình chứa riêng biệt, cụ thể và có dán nhãn nhận biết.

B. PHÂN TÍCH

I. Thiết bị và dụng cụ phân tích.

1. Thiết bị cơ bản.

Hệ thống chưng cất: bình cầu 3 cổ, ống dẫn khí, ống hoàn lưu, ống chia vạch và bình hứng.
Máy soi màu UV-VIS.

2. Thiết bị phân tích

Cân phân tích (0.0001g).
Ống ly tâm và pipet các loại.

II. Hoá chất và chất chuẩn.

1. Hoá chất và dung dịch hóa chất:

- H_2SO_4 9M;
- NaOH 0.25M;
- DD thuốc thử: hòa tan 0.1g N,N-dimethyl-1,4phenylenediamindichloride bằng HCl (1:2) vào bình mức 100ml, bảo quản trong chai tối.
- DD $FeCl_3$: Cân 0.62g $FeCl_3.6H_2O$ hòa tan trong 9.6ml HCl đđ, ph loãng đến 100ml bằng nước cất.
- DD $(NH_4)_2HPO_4$: Cân 50g $(NH_4)_2HPO_4$ pha trong 100ml nước cất.
- DD $Zn(CH_3COO)_2$ 5%: hòa tan 6g $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ trong 100ml nước cất.

2. Chất chuẩn.

- Chất chuẩn:
Natri sulfua ($Na_2S.9H_2O$) 99.5%

<p>CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ</p>	<p>HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH</p>	<p>Mã số: HD.TN.151 Lần ban hành:02 Ngày ban hành: 06/9/2017 Trang: 3/6</p>
--	--	---

- Dung dịch chuẩn gốc 1000mg/l:
- o Cân chính xác khoảng 0.375g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ cho vào bình định mức 50 mL (ghi lại khối lượng cân), hòa tan và định mức đến vạch bằng NaOH 0.25M. Ta được dung dịch chuẩn gốc có nồng độ:

$$C_{\text{S}^{2-}} = 0.375 \cdot 1000 \cdot 32 / 240 / 50 \cdot 1000 \cdot 0.995 = 995 \text{ (mg/Kg)}$$

- o Ghi toàn bộ thông tin vào sổ nhật ký pha chất chuẩn
- o Bảo quản ở dưới 4°C
- o Sử dụng trong vòng 6 tháng kể từ ngày pha.
- o Chuẩn độ để xác định lại nồng độ chính xác của dung dịch chuẩn mỗi khi sử dụng như sau:
 - Cho vào erlen 5000ml khoảng 100ml nước cất, 5 ml H_2SO_4 25%, thêm vào chính xác 25ml (V_1) dung dịch sulfua có nồng độ sấp xỉ 1000ppm ở trên và 25ml I_2 0.1N (V_2) (3.2g I_2 , thêm 20g KI trong 250ml nước cất). Sau khi lắc khoảng một phút, cho từ từ dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1N vào đến khi dung dịch chuyển sang màu vàng nhạt, cho 2 giọt hồ tinh bột và tiếp tục chuẩn bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đến khi màu dung dịch chuyển sang màu trắng sữa, ghi thể tích $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã dùng (V_3).
 - *Xác định nồng độ chính xác của $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1N:* Hút 10ml dung dịch chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1N cho vào erlen 250ml, thêm 15ml nước cất, 3ml H_2SO_4 đặc, chính xác 5ml KI 10%, lắc nhẹ. Đậy kín và để yên trong bóng tối 10 phút để khử hoàn toàn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Sau đó chuẩn lại bằng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ghi nhận thể tích chuẩn độ (V). Làm song song một mẫu trắng (V_0).

$$\text{Nồng độ } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (N)} = \frac{V_{\text{pipet}} \cdot N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V - V_0}$$

- V: thể tích $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tiêu tốn, ml
- V_0 : thể tích mẫu trắng, ml
- V_{pipet} : thể tích $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (N)

$$\text{Nồng độ } \text{S}^{2-} \text{ (ppm)} = \frac{(V_2 \cdot N_2 - V_3 \cdot N_3) \cdot 16000}{V_1}$$

Trong đó:

- V_2, N_2 : là thể tích và nồng độ của I_2 , ml
- V_3, N_3 : là thể tích và nồng độ của $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ml
- V_1 : thể tích dung dịch S^{2-} đem đi xác định, ml
- Dung dịch chuẩn trung gian và chuẩn làm việc

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.151 Lần ban hành:02 Ngày ban hành: 06/9/2017 Trang: 4/6
---	----------------------------------	---

- o Từ chuẩn 1000ppm tiến hành pha loãng trong nước để được nồng độ chuẩn trung gian 25ppm S^{2-} : hút 1.25ml từ chuẩn gốc pha loãng bằng NaOH 0.25M và định mức thành 50ml dung dịch.
- o Pha dãy chuẩn từ 0.01ppm đến 4.0ppm S^{2-} :

Nồng độ dãy chuẩn (mg S^{2-} /L)	0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.5	2.5	4.0
Thể tích nước deion (ml)	25	25	25	25	25	25	25	25
Thể tích chất chuẩn 25mg S^{2-} /L (ml)	0	0.1	0.2	0.4	0.8	1.5	2.5	4.0

III. Kiểm soát QA/QC.

Trong mỗi đợt phân tích, nhân viên phân tích thực hiện các mẫu sau để kiểm soát chất lượng phân tích.

- Mẫu Blank hóa chất:
- Mẫu Blank matrix: Mẫu blank phù hợp với nền mẫu phân tích.
- Mẫu QC: Mẫu spike trên nền mẫu Blank matrix với nồng độ kiểm soát:....

Thực hiện mẫu Blank, blank matrix và mẫu QC theo mục IV.2.

IV. Phân tích mẫu.

1. Chuẩn bị mẫu.

- Trích dẫn “ hướng dẫn công việc đồng nhất mẫu trong phòng thí nghiệm – HD.KT.022”
- H_2S bị oxi hóa nhanh nên cần phân tích ngay sau khi nhận mẫu. Nếu chưa phân tích được thì bảo quản mẫu bằng cách cho vào 4 giọt $Zn(CH_3COO)_2$ 2M và đưa pH mẫu >9 với NaOH 6M, sau đó làm lạnh $<4^\circ C$.
- Trước khi phân tích đưa mẫu về nhiệt độ phòng, lắc trộn đều mẫu.

2. Phương pháp tiến hành.

- Tiến hành chưng cất sunfua trong môi trường acid và hấp thu vào dung dịch NaOH.
- Lắp hệ thống chưng cất, tùy thuộc vào hàm lượng sunfua có trong nước thải mà ta lấy từ 50-200ml mẫu cho vào bình cầu đã chứa sẵn 500ml nước, hấp thu vào ống đong chứa 30ml NaOH 0.25M (sao cho đầu của ống dẫn khí ngập sâu vào dung dịch hấp phụ), thêm vào phễu 50ml H_2SO_4 9M và mở khóa để acid chảy vào bình chưng cất, nên để lại khoảng 3ml acid trên phễu để tránh khí hydro sunfua thoát ra theo đường này. Sau 90 phút chưng cất thì ngưng, chuyển dung dịch hấp phụ này vào bình định mức 50ml, tráng rửa đường ống dẫn khí và ống đong bằng NaOH 0.25M, và định mức đến vạch bằng NaOH 0.25M. Nếu dung dịch này có hàm lượng sunfua vượt quá đường chuẩn thì phải pha loãng sao cho phù hợp.

3. Mẫu trắng:

- Thay dung dịch thử bằng nước cất và tiến hành phân tích như trên

4. Mẫu thêm chuẩn:

- Hút vào 1 mL chuẩn sulfua 20 mg/L và thực hiện tương tự như phân tích mẫu

<p>CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ</p>	<p>HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH</p>	<p>Mã số: HD.TN.151 Lần ban hành: 02 Ngày ban hành: 06/9/2017 Trang: 5/6</p>
--	--	--

5. Hiện màu:

- Hiện màu trong bình định mức 25ml, trước hết cho 1ml $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 5\%$, sau đó thêm 10ml chuẩn sulfua hoặc 10ml mẫu cần xác định, 8ml thuốc thử, 1.5ml dung dịch Fe(III) đầy nắp vào và lắc đều ngay lập tức. Thao tác này chỉ thực hiện một lần để tránh thất thoát H_2S trước khi kịp phản ứng. Đợi khoảng 15-20 phút, thêm 1.5ml $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ để che màu vàng của Fe còn dư, sau đó định mức đến vạch bằng nước cất, lắc đều và để yên ít nhất 10 phút trước khi đo độ hấp thụ ở bước sóng 670nm.

6. Đo quang:

- Thực hiện đo màu ở bước sóng λ 670nm.
- Trình tự phân tích trên thiết bị UV được thực hiện như sau:
- Cell Blank: Sử dụng nước cất hoặc chính mẫu Blank phòng thí nghiệm.
- Các điểm chuẩn từ thấp đến cao.
- Blank
- Mẫu, mẫu lặp.
- QC
- Chuẩn check: Sau 10 mẫu thì tiến hành đo 01 chuẩn check 1 lần. Chuẩn check có nồng độ gần nồng độ mẫu

C. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ.

- Hàm lượng H_2S trong nước được tính theo công thức sau:

$$\text{Hàm lượng } \text{H}_2\text{S}(\text{mg/L}) = \frac{Co * V * f * 1.0625}{Vm}$$

Trong đó:

- Co: nồng độ tính từ đường chuẩn (ppm)
- V: thể tích định mức (ml)
- f: thể tích pha loãng
- Vm: thể tích mẫu (ml)
- 1.0625: hệ số quy đổi từ S^{2-} qua H_2S

D. KIỂM SOÁT DỮ LIỆU QA/QC

Đường chuẩn phải có độ tuyến tính tốt (ít nhất là 05 điểm chuẩn), hệ số tương quan hồi qui tuyến tính (R^2) phải lớn hơn hoặc bằng 0.995.

CÔNG TY TNHH MTV KHOA HỌC CÔNG NGHỆ HOÀN VŨ	HƯỚNG DẪN CÔNG VIỆC PHÂN TÍCH	Mã số: HD.TN.151 Lần ban hành:02 Ngày ban hành: 06/9/2017 Trang: 6/6
---	----------------------------------	---

Độ lệch của các dung dịch chuẩn xen kẽ giữa các mẫu phân tích không vượt quá $\pm 10\%$ giá trị thật.

Mẫu thêm chuẩn được thực hiện ít nhất 1 lần cho một lô mẫu (≤ 5 mẫu). Hiệu suất thu hồi của mẫu thêm chuẩn phải nằm trong khoảng

Hàm lượng	Độ lệch cho phép, %
10 μ g/Kg	60 – 115
100 μ g/Kg	80 – 110
1mg/Kg	80 – 110
10mg/Kg	80 – 110
100mg/Kg	90 – 107
≥ 1 mg/g	95 – 105
≥ 1 g/g	97 - 103

(Codex alimentarius commission 19th, page 53)

Mẫu lặp lại được thực hiện ít nhất 1 lần cho một lô mẫu (≤ 5 mẫu). Độ lệch tương đối giữa hai mẫu lặp lại không quá giới hạn cho phép theo phụ lục f AOAC.

E. **BÁO CÁO KẾT QUẢ.**

- ✓ Kết quả phân tích được báo cáo theo biểu mẫu:
 - BM. BM.15.04b
 - BM.15.06