

TCVN 6225-3 : 1996

ISO 7393/3 : 1986

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC –
XÁC ĐỊNH CLO DƯ VÀ CLO TỔNG SỐ –
PHẦN 3 : PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ IOT
XÁC ĐỊNH CLO TỔNG SỐ**

*Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine –
Part three: Iodometric titration method for the determination of total chlorine*

HÀ NỘI – 1996

Lời nói đầu

TCVN 6225-3 : 1996 hoàn toàn tương đương với ISO 7393/3 :1986.

TCVN 6225 : 1996 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.

Chất lượng nước – Xác định clo tự do và clo tổng số –

Phần 3 : Phương pháp chuẩn độ iot xác định clo tổng số

Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine –

Part three: Iodometric titration method for the determination of total chlorine

1 Phạm vi áp dụng

Phần này của tiêu chuẩn qui định phương pháp chuẩn độ iot xác định clo tổng số trong nước.

Phương pháp áp dụng để xác định nồng độ clo (Cl_2) từ 0,01 đến 0,21 mmol/l (0,71 đến 15 mg/l).

Có nhiều chất cản trở việc xác định (xem điều 10).

Phụ lục B quy định phương pháp chuẩn độ trực tiếp. Phương pháp này thường được dùng để xác định nồng độ clo trên 7 $\mu\text{mol/l}$ (0,5 mg/l) trong nước uống đã xử lý.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 5667-1 – Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu.

TCVN 5992 : 1995, ISO 5667-2 – Phần 2: Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

3 Định nghĩa (xem bảng 1)

Phần này của tiêu chuẩn dùng các định nghĩa sau:

- 3.1 Clo tự do: Clo tồn tại dưới dạng clo nguyên tố hòa tan, axit hypoclorơ, hoặc ion hypoclorit.
- 3.2 Clo liên kết: Phần của clo tổng số tồn tại dưới dạng các cloramin và cloramin hữu cơ.
- 3.3 Clo tổng số: clo tồn tại dưới dạng clo tự do hoặc clo liên kết hoặc cả hai.

3.4 Các cloramin: Những dẫn xuất của amoniac khi thế một, hai hoặc ba nguyên tử hydro bằng nguyên tử clo (monocloramin NH_2Cl , dicloramin NHCl_2 , và trichloramin hoặc nitơ trichlorua NCl_3) và tất cả các dẫn xuất clo hóa của các hợp chất hữu cơ chứa nitơ.

Bảng 1 — Thuật ngữ và từ đồng nghĩa của các chất trong dung dịch

Thuật ngữ	Từ đồng nghĩa		Hợp chất
Clo tự do	Clo tự do	Clo tự do hoạt động Clo tự do tiềm tàng	Clo nguyên tố, axit hypoclorơ hypoclorit
Clo tổng số	Clo dư tổng số		Clo nguyên tố, axit hypoclorơ, hypoclorit, các cloramin

4 Nguyên tắc

Cho clo tổng số phản ứng với kali iodua trong dung dịch axit để giải phóng iot tự do. Iot vừa sinh ra bị khử ngay bằng lượng dư chính xác dung dịch chuẩn thiosunfat đã thêm trước vào dung dịch. Chuẩn độ lượng dư thiosunfat bằng dung dịch chuẩn kali iodat.

5 Thuốc thử

Trong phân tích, chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích và nước quy định ở 5.1.

5.1 Nước không clo và các chất khử

Nước cất hoặc nước đã qua trao đổi ion cần được kiểm tra chất lượng như sau:

Dùng hai bình nón dung tích cỡ 250 ml, sạch các chất khử clo (xem điều 6), cho vào theo thứ tự sau:

- bình đầu: 100 ml nước cần kiểm tra, khoảng 1 g kali iodua KI (5.2), 2 ml axit photphoric H_3PO_4 (5.3) và 1 ml dung dịch hồ tinh bột. (5.6);
- bình thứ hai: 100 ml nước cần kiểm tra, khoảng 1 g kali iodua KI (5.2), 2 ml axit photphoric H_3PO_4 (5.3) và 1 ml dung dịch hồ tinh bột (5.6). Thêm 10 giọt dung dịch natri hypoclorit 0,1 g/l (pha loãng dung dịch natri hypoclorit mua ở thị trường và xác định nồng độ theo phương pháp iot).

Nếu nước là "không clo" thì bình thứ nhất sẽ không có màu, bình thứ hai có màu xanh nhạt.

Nếu nước cất hoặc nước đã qua trao đổi ion có chất lượng không đáp ứng yêu cầu mong muốn thì phải clo hóa nó, rồi sau một thời gian tiến hành loại clo và đem nước kiểm tra chất lượng. Phương pháp clo hóa và loại clo nêu ở phụ lục A.

5.2 Kali iodua (KI) tinh thể.

5.3 Axit photphoric (H_3PO_4), dung dịch khoảng 0,87 mol/l.

Hòa tan 64ml H_3PO_4 ($\rho = 1,69$ g/ml) trong nước, làm lạnh và pha thành 1000 ml.

5.4 Kali iodat, dung dịch chuẩn, $c(1/6 KIO_3) \approx 10$ mmol/l.

Cân (chính xác đến miligam) khoảng 0,36 g KIO_3 khô, hòa tan bằng nước trong bình định mức dung tích 1000 ml, thêm nước đến vạch và lắc đều.

5.5 Natri thiosunfat, dung dịch chuẩn, $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) = 10$ mmol/l.

5.5.1 Chuẩn bị dung dịch

Hòa tan 2,48 g natri thiosunfat vào khoảng 250 ml nước trong bình định mức 1000 ml. Thêm nước đến vạch mức và lắc đều.

5.5.2 Chuẩn hóa

Chuẩn hóa dung dịch hàng ngày, hoặc ngay trước khi dùng như sau:

Lấy 200 ml nước (5.1) vào một bình nón cỡ 500 ml. Thêm khoảng 1 g kali iodua (5.2), và sau đó dùng pipet lấy chính xác 10,0 ml dung dịch natri thiosunfat (5.5.1) cần chuẩn hóa, cho vào bình nón, thêm 2 ml axit photphoric H_3PO_4 (5.3) và 1 ml hồ tinh bột (5.6). Chuẩn độ ngay bằng dung dịch chuẩn kali iodat (5.4) đến khi xuất hiện màu xanh bền ít nhất 30s. Ghi số mililit dung dịch iodat tiêu tốn.

Tính nồng độ C_1 , tính theo milimol trên lít, của dung dịch natri thiosunfat theo công thức:

$$C_1 = \frac{V_2 C_2}{V_1}$$

trong đó

C_2 là nồng độ, của dung dịch chuẩn kali iodat KIO_3 [$c(1/6 KIO_3) \approx 10$ mmol/l], tính bằng milimol trên lít;

V_1 là thể tích, của dung dịch natri thiosunfat đem chuẩn hoá ($V_1 = 10$ ml); tính bằng mililit;

V_2 là thể tích, của dung dịch chuẩn kali iodat KIO_3 tiêu tốn trong chuẩn độ, tính bằng mililit.

5.6 Tinh bột, dung dịch 5 g/l, hoặc chất chỉ thị tương tự mua trên thị trường.

6 Thiết bị, dụng cụ: dụng cụ thí nghiệm thông thường và buret, có đầu nút nhỏ, cỡ 30 giọt/ml, đo được đến 25ml, chia độ đến 0,05 ml.

Chú ý khi chuẩn bị dụng cụ thủy tinh : Dụng cụ thủy tinh "không clo" (nghĩa là sạch các chất khử clo) được chuẩn bị bằng cách nạp đầy dung dịch natri hypoclorit 0,1 g/l. Sau 1 giờ, tráng sạch bằng nước cất sau đó bằng nước "không clo".

7 Lấy mẫu

Xem ISO 5667/1 và TCVN 5992 : 1995 (ISO5667/2).

8 Cách tiến hành

8.1 Phần mẫu thử

Tiến hành xác định ngay sau khi lấy mẫu. Hết sức tránh lắc mẫu, tránh để mẫu tiếp xúc với ánh sáng hoặc sức nóng.

Lấy phần mẫu thử không quá 200 ml và chứa không nhiều hơn 0,21 mmol/l (15 mg/l) clo tổng số. Nếu nồng độ clo tổng số vượt quá giá trị vừa nêu thì pha loãng mẫu bằng nước (5.1) và lấy phần mẫu thử nhỏ hơn 200 ml.

8.2 Xác định

Cho phần mẫu thử (8.1) vào bình nón cỡ 500 ml. Dùng pipét thêm 10,0 ml (V_4) dung dịch chuẩn natri thiosunfat (5.5), và sau đó thêm theo thứ tự: khoảng 1 g kali iodua KI (5.2), 2ml axit photphoric H_3PO_4 (5.3) và 1ml hồ tinh bột (5.6).

Chuẩn độ ngay bằng dung dịch tiêu chuẩn kali iodat KIO_3 (5.4) đến khi xuất hiện màu xanh bền ít nhất 30s. Ghi thể tích iodat tiêu tốn (V_3).

9 Biểu thị kết quả

9.1 Tính toán

Nồng độ clo tổng số, $c(Cl_2)$, tính bằng milimol trên lít, theo công thức:

$$c(Cl_2) = \frac{V_4 C_1 - V_3 C_2}{2V_0}$$

trong đó

C_1 là nồng độ, của dung dịch chuẩn natri thiosunfat $Na_2S_2O_3$ (5.5), tính bằng milimol trên lít;

V_0 là thể tích, của phần mẫu thử trước khi pha loãng (nếu có), tính bằng mililit;

V_3 là thể tích, của dung dịch chuẩn kali iodat KIO_3 (5.4) tiêu tốn trong chuẩn độ (8.2), tính bằng mililit;;

V_4 là thể tích, của dung dịch tiêu chuẩn natri thiosunfat $Na_2S_2O_3$ (5.5) đã dùng trong chuẩn độ (8.2) ($V_4 = 10$ ml), tính bằng mililit.

Có thể tính chuyển nồng độ mmol/l thành nồng độ mg/l, theo công thức:

$$\rho(Cl_2) = M \cdot c(Cl_2)$$

trong đó

M là khối lượng phân tử của clo ($M = 70,1$ g/mol), tính bằng gam trên mol.

9.2 Độ lặp lại và độ tái lập

Những số liệu sau đây là rút ra từ phương pháp chuẩn độ trực tiếp.

Chú thích — Phòng thí nghiệm và giám sát của cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ [1] đã đánh giá phương pháp chuẩn độ iot trực tiếp, dùng phenylasinooxit thay cho thiosunfat.

Với các mẫu nước có nồng độ clo tổng số $c(\text{Cl}) = 3,5$ và $56,7$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,25$ và $4,02$ mg/l], độ lệch chuẩn tương đối là 0,23 % và 0,76 % tương ứng. Mẫu nước uống có nồng độ clo tổng số $c(\text{Cl}_2) = 9,6$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,68$ mg/l], độ lệch chuẩn tương đối là 5,2 %. Với các mẫu nước bị ô nhiễm, độ chính xác kém hơn. Chú ý trường hợp nước sông có nồng độ clo tổng số $c(\text{Cl}_2) = 4,2$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 0,30$ mg/l], độ lệch chuẩn tương đối là 9,7 %.

Các kết quả chuẩn độ trực tiếp (do cục Môi trường [2] công bố) là dựa trên số liệu dùng dung dịch chuẩn kali iodat KIO_3 tương đương với nồng độ clo. Số liệu này cho thấy ở nồng độ clo tổng số tương đương $c(\text{Cl}_2) = 28,2$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 2$ mg/l], độ lệch chuẩn tương đối là 2,2 % đến 3,7 %, và với $c(\text{Cl}_2) = 282$ $\mu\text{mol/l}$ [$\rho(\text{Cl}_2) = 20$ mg/l], độ lệch chuẩn tương đối là 0,39 % đến 0,65 %.

Những kết quả nêu trên rút từ những phép thử được lặp lại tại cùng một phòng thí nghiệm và dùng làm thước đo độ lặp lại của phương pháp. Các trường hợp trên đều dùng phương pháp chuẩn độ trực tiếp (xem phụ lục B). Đã có những cố gắng nhằm xác định độ tái lập của phương pháp bằng cách phân phối mẫu cho nhiều phòng thí nghiệm khác nhau, nhưng kết quả thu được không đáng tin cậy bởi vì tính không bền của dung dịch chứa clo tự do và clo liên kết. Gần đây, một chi nhánh bảo hiểm chất lượng của EMSL-Cincinnati [4] đã thấy rằng natri hypoclorit pha trong nước rất tinh khiết và đựng trong lọ kín, giữ trong tối khi vận chuyển, có độ bền đáng kể. Kết quả là nhiều phòng thí nghiệm của tổ chức hội và quốc gia ở Mỹ đã có được những thông số phân tích clo phương pháp hiện hành và được nêu ở bảng 2.

10 Các chất cản trở

Không phải chỉ có clo oxi hóa iodua thành iot. Tùy theo nồng độ và hóa thế, sự oxi hóa có thể được gây ra bởi nhiều tác nhân oxi hóa. Bởi vậy, phương pháp chỉ áp dụng được khi trong mẫu không có các chất oxi hóa khác, đặc biệt là brom, iot, các bromamin, iodtamin, ozon, hydro peoxit, permanganat, iodat, bromat, cromat, clo dioxit, clorit, manganat, nitrit, các ion sắt (III), các ion đồng (II), các ion mangan (III).

11 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần có những thông tin sau:

- trích dẫn tiêu chuẩn này;
- mọi thông tin cần thiết để nhận dạng mẫu;
- kết quả và phương pháp thể hiện kết quả;
- chi tiết về bất kỳ thao tác nào không quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc xem như tự chọn, cùng mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Bảng 2 – Thông số phân tích liên phòng thí nghiệm xác định clo tự do

Giá trị thực		Phương pháp ¹⁾	Số phòng thí nghiệm	Trung bình		Độ lệch chuẩn	
$c(\text{Cl}_2)$	$\rho(\text{Cl}_2)$			$\mu\text{mol/l}$	mg/l	$\mu\text{mol/l}$	mg/l
$\mu\text{mol/l}$	mg/l						
7	0,50	A	3	9,2	0,65	5,1	0,36
		B	6	6,2	0,44	1,3	0,09
		C	7	6,8	0,48	1,8	0,13
		D	2	6,2	0,44	2,7	0,19
11,3	0,80	A	4	11,8	0,84	1,4	0,10
		B	10	10,9	0,77	1,1	0,08
		C	14	11,1	0,79	4,1	0,29
		D	6	11,6	0,82	1,3	0,09
15,5	1,10	A	4	15,9	1,13	1,6	0,11
		B	10	15,5	1,10	2,0	0,14
		C	14	16,2	1,15	5,5	0,39
		D	6	16,5	1,17	1,1	0,08
18,2	1,29	A	4	18,8	1,33	10,2	0,72
		B	6	18,6	1,32	1,3	0,09
		C	7	19,9	1,41	5,4	0,38
		D	2	20,0	1,42	0,6	0,04

- 1) A: chỉ thị điểm cuối bằng hồ tinh bột
 B: chuẩn độ ampe iot
 C: trắc quang dùng DPD
 D: chuẩn độ dùng DPD.

Tài liệu tham khảo

- [1] Bender D.F. So sánh các phương pháp xác định clo dư tổng số trong các mẫu có thành phần khác nhau, Báo cáo số EPA-600/4-78-019, Cincinnati, Ohio 45268, USA, US-EPA, 1978.
- [2] Cục môi trường, Hóa chất khử trùng trong nước và nước thải, và yêu cầu clo, các phương pháp kiểm tra nước và vật liệu liên quan. London, UK, HMSO, 1980.
- [3] Hallinan F.J. Chuẩn độ thiosunfat xác định clo dư. J.Am.Chem.Soc.61, 1939:265.
- [4] Công trình nghiên cứu WS007 và WS008, Cincinnati, Ohio 45268, USA, Ngành bảo hiểm Chất lượng, Giám sát môi trường và phòng thí nghiệm hỗ trợ, Cơ quan nghiên cứu và phát triển, US-EPA, 1980.
- [5] Wilson V.A. Xác định clo trong dung dịch hypoclorit bằng cách chuẩn độ trực tiếp bằng thiosunfat. Ind.Eng.Chem.Anal.Ed.7 1935:44.

Phụ lục A

(Quy định)

Chuẩn bị nước "không clo"

Để điều chế nước pha loãng có chất lượng mong muốn, trước hết clo hóa nước cất hoặc nước trao đổi ion đến khoảng 10 mg/l và giữ trong bình kín ít nhất 16 giờ. Sau đó loại clo bằng cách chiếu tia cực tím ít nhất nửa giờ hoặc để dưới ánh nắng nhiều giờ. Cuối cùng kiểm tra chất lượng theo phương pháp quy định ở 5.1.

Phụ lục B

Phương pháp chuẩn độ iot trực tiếp xác định clo tổng số trong nước có hàm lượng các chất hữu cơ thấp

(Phụ lục này không phải là một phần của tiêu chuẩn)

B.1 Phạm vi áp dụng

Phụ lục này qui định phương pháp chuẩn độ iot trực tiếp thường dùng để xác định clo tổng số trong nước uống đã xử lý. Với phần mẫu thử 500 ml, nồng độ thấp nhất có thể xác định được là $7 \mu\text{mol/l}$ ($0,5 \text{ mg/l}$). Xem điều 10 về các chất cản trở.

B.2 Nguyên tắc

Oxi hóa kali iodua KI bằng clo tự do và liên kết trong dung dịch axit, chuẩn độ lượng iot sinh ra bằng dung dịch chuẩn natri thiosunfat.

B.3 Thuốc thử

Xem điều 5.

B.4 Thiết bị, dụng cụ

Xem điều 6.

B.5 Cách tiến hành

B.5.1 Phần mẫu thử

Xem điều 8.1

Khi nồng độ nhỏ hơn $0,014 \text{ mmol/l}$ (1 mg/l) lấy 1000 ml, khi nồng độ trong khoảng từ $0,014 \text{ mmol/l}$ đến $0,14 \text{ mmol/l}$ (1 đến 10 mg/l) lấy 500 ml, và khi nồng độ càng cao, thể tích phần mẫu thử càng nhỏ. Ghi thể tích phần mẫu thử đã lấy.

B.5.2 Xác định

Cho phần mẫu thử (B.5.1) vào bình nón hoặc đĩa sứ trắng. Thêm 2 ml axit photphoric H_3PO_4 (5.3) để tạo pH 2-3, khoảng 1 g kali iodua KI (5.2). Lắc đều và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn natri thiosunfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (5.5) đến khi dung dịch có màu vàng. Thêm 1 ml hồ tinh bột (5.6) và tiếp tục chuẩn độ đến khi mất màu xanh. Ghi thể tích dung dịch thiosunfat tiêu tốn (V_5).

B.6 Biểu thị kết quả

Nồng độ clo tổng số $c(\text{Cl}_2)$, tính bằng milimol trên lít, theo công thức:

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{C_1 V_5}{2 V_0}$$

trong đó

C_1 là nồng độ chính xác của dung dịch chuẩn thiosunfat (5.5), tính bằng milimol trên lít;

V_0 là thể tích của phần mẫu thử, tính bằng mililit;

V_5 là thể tích của dung dịch chuẩn thiosunfat (5.5) tiêu tốn trong chuẩn độ (B.5.2), tính bằng mililit;

Có thể tính chuyển thành nồng độ miligam trên lít, theo công thức :

$$\rho(\text{Cl}_2) = M \cdot c(\text{Cl}_2)$$

trong đó

M là khối lượng phân tử của clo ($M = 70,91 \text{ g/mol}$).
