

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 7723 : 2007
ISO 14403 : 2002

Xuất bản lần 1

CHẤT LƯỢNG NƯỚC –
XÁC ĐỊNH CYANUA TỔNG SỐ VÀ CYANUA TỰ DO
BẰNG PHÂN TÍCH DÒNG CHẢY LIÊN TỤC

*Water quality — Determination of total cyanide and free cyanide
by continuous flow analysis*

HÀ NỘI – 2007

Lời nói đầu

TCVN 7723 : 2007 hoàn toàn tương đương với ISO 14403 : 2002.

TCVN 7723 : 2007 do Ban kĩ 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 công bố.

Lời giới thiệu

Phương pháp sử dụng qui trình phân tích dòng chảy liên tục tự động với hóa chất ướt và đặc biệt phù hợp với qui trình phân tích nước với loạt mẫu số lượng lớn có tần suất phân tích cao.

Việc phân tích có thể thực hiện bằng phân tích dòng chảy gián đoạn (FIA) hoặc phân tích dòng chảy liên tục. Tiêu chuẩn này sẽ qui định sau. Phương pháp CFA đưa ra đặc trưng về liều mẫu tự động đưa vào hệ thống dòng chảy (ống phân phổi) ở đó phân tích mẫu phản ứng với dung dịch thuốc thử. Quá trình chuẩn bị mẫu có thể được kết hợp trong ống phân phổi. Sản phẩm phản ứng được đo trong detector dòng chảy (ví dụ máy đo quang dòng chảy).

Quan trọng là phép thử được mô tả trong tiêu chuẩn này được tiến hành bởi những nhân viên đã được đào tạo phù hợp. Các vấn đề cụ thể sẽ yêu cầu qui định thêm điều kiện bổ sung ngoài yêu cầu của tiêu chuẩn phải được nghiên cứu, xem xét.

Chất lượng nước – Xác định cyanua tổng số và cyanua tự do bằng phân tích dòng chảy liên tục

Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis

CẢNH BÁO – Người sử dụng Tiêu chuẩn này cần phải thành thạo với các thực hành trong phòng thí nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập tới mọi vấn đề an toàn liên quan đến người sử dụng. Trách nhiệm của người sử dụng là phải xác lập độ an toàn, đảm bảo sức khỏe phù hợp với các quy định của quốc gia.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định các phương pháp xác định cyanua trong các loại nước (như nước dưới đất, nước uống, nước mặt, nước ngâm chiết, nước thải) với nồng độ cyanua thường lớn hơn $3 \mu\text{g/l}$ tính theo ion cyanua. Phương pháp phân tích dòng chảy liên tục (CFA) được áp dụng cho khoảng nồng độ $10 \mu\text{g/l}$ đến $100 \mu\text{g/l}$. Khoảng áp dụng này có thể thay đổi khi thay đổi điều kiện vận hành.

CHÚ THÍCH Có thể phân tích nước biển khi thay đổi về độ nhạy của phương pháp, thuốc thử và dung dịch chuẩn đổi với độ muối của mẫu.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm ban hành thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm ban hành thì áp dụng phiên bản mới nhất (bao gồm cả sửa đổi).

TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987) Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử

TCVN 6661-1 : 2000 (ISO 8466-1 : 1990) Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước định các đặc trưng thống kê – Phần 1 : Đánh giá thống kê hàm chuẩn tuyến tính.

TCVN 6910-2 : 2001 (ISO 5725-2 : 1994) Độ chính xác (độ đúng và độ chum) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 2 : Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lặp lại của phương pháp đo tiêu chuẩn.

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau

3.1

Cyanua tổng số (total cyanide)

Tổng cyanua hữu cơ, ion cyanua tự do, cyanua trong phức chất và cyanua liên kết với kim loại đơn giản, ngoại trừ cyanua liên kết phức với coban và thiocyanat.

3.2

Cyanua tự do (free cyanide)

Dễ giải phóng cyanua

Tổng ion cyanua và cyanua liên kết với kim loại đơn giản như xác định theo tiêu chuẩn này.

CHÚ THÍCH Không bao gồm cyanua hữu cơ.

4 Cản trở

4.1 Cản trở do thuốc thử oxy hóa

Các thuốc thử oxy hóa như clo phân hủy hầu hết các cyanua. Nếu nghi ngờ có thuốc thử oxy hóa, kiểm tra sự có mặt của chúng theo điều 8.

4.2 Cản trở do sulfua

Nồng độ sulfua $> 60 \text{ mg/l}$ ảnh hưởng đến phương pháp đo màu. Nếu nghi ngờ có sulfua, kiểm tra sự có mặt của chúng theo điều 8.

4.3 Cản trở khác

Khi tách hydro cyanua bằng cách chưng cất dòng, nồng độ muối cao hơn 10 g/l có thể gây ra tắc lõi chưng cất. Pha loãng các mẫu này trước khi đo để khắc phục vấn đề này.

Dưới các điều kiện chưng cất đã cho, aldehyd có thể chuyển cyanua thành nitril. Có thể loại aldehyd bằng cách thêm bạc nitrat vào mẫu.

CHÚ THÍCH Khi thêm AgNO_3 cần chú ý đến tỷ số nồng độ của cyanua tự do và tổng số. Người sử dụng phải đánh giá qui trình này.

Các hạt rắn trong mẫu có thể gây tắc ống dẫn và cản trở tới phép đo quang. Các hạt rắn $> 0,1 \text{ mm}$ cần được loại bỏ bằng cách lọc.

Thiocyanat có thể gây cản trở nhẹ và dẫn tới lệch dương (9.3.2). Cyanua không tinh khiết trong thiocyanat hoặc qui trình chưng cất không thích hợp (7.1) có thể làm tăng cản trở đáng kể.

5 Nguyên tắc

5.1 Xác định nồng độ cyanua tổng số

Phức cyanua được phân ly bằng ánh sáng tia cực tím (UV) trong một dòng liên tục ở pH 3,8. Một đèn UV-B (312 nm) và một vòng xoắn phân ly bằng thủy tinh bosilicat dùng để lọc ánh sáng UV ở bước sóng 290 nm và do vậy ngăn sự chuyển hóa thiocyanat thành cyanua. Cũng có thể dùng đèn UV có bước sóng dài (351 nm), không phát xạ ánh sáng thấp hơn 290 nm và được trang bị vòng xoắn phân ly bằng đèn thủy tinh thạch anh hoặc polytetrafloetylen (PTFE). Hydro cyanua tồn tại ở pH 3,8 và được chưng cất ra ở 125 °C hoặc được tách ra bằng dòng khí ở 30 °C đi qua màng ưa nước. Hydro cyanua sau đó được đo quang bằng phản ứng của cyanua với cloramin-T tạo thành cyanogen clorua. Cyanogen clorua phản ứng với axit pyridine-4-cacbonic và axit 1,3 – dimetylbarbituric cho mẫu đỏ.

5.2 Xác định nồng độ cyanua tự do

Khi xác định hàm lượng cyanua tự do thi tắt đèn UV. Trong khi cất ở pH 3,8 để tách hydro cyanua, thêm dung dịch kẽm sulphat vào dòng mẫu để kết tủa sắt cyanua dưới dạng phức kẽm cyanoferat. Để xác định, xem 5.1.

6 Thuốc thử

CẢNH BÁO – KCN, K₂Zn(CN)₄, và các dung dịch của chúng cùng chất thải là chất độc. Chất thải chứa các chất này cần được loại bỏ thích hợp.

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích

6.1 Nước tinh khiết loại 1 theo TCVN 4851 (ISO 3696).

6.2 Axit clohydric I, $c(HCl) = 12 \text{ mol/l}$

6.3 Axit clohydric II, $c(HCl) = 1 \text{ mol/l}$

6.4 Axit clohydric III, $c(HCl) = 0,1 \text{ mol/l}$

6.5 Dung dịch natri hydroxit I, $c(NaOH) = 2,5 \text{ mol/l}$

6.6 Dung dịch natri hydroxit II, $c(NaOH) = 1,0 \text{ mol/l}$

6.7 Dung dịch natri hydroxit III, $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol/l}$

6.8 Dung dịch natri hydroxit IV, $c(NaOH) = 0,01 \text{ mol/l}$

6.9 Chất hoạt động bề mặt, polyoxyetylen lauryl ete, $\text{OH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$

Thêm dần 30 g polyoxyetylen lauryl ete vào 100 ml nước (6.1) và trộn đều.

Cách khác, có thể dùng dung dịch chất hoạt động bề mặt mua ở thị trường.

6.10 Axit xitric ngậm một nước, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

6.11 Kẽm sunfat ngâm bay nước, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

6.12 Kali hydrophthalat, $KHC_6H_4CO_2$

6.13 Cioramin-T ngâm ba nước, $C_6H_5CINNaO_2S \cdot 3H_2O$

6.14 Axit 1,3-Dimethylbarbituric, $C_6H_8N_2O_3$

6.15 Axit pyridin-4-cacboxylic, $C_6H_5NO_2$

6.16 Kali thiocyanat, $KSCN$

6.17 Kali hexacyanoferat(III), $K_3Fe(CN)_6$

6.18 Cyanua tiêu chuẩn

6.18.1 Dung dịch gốc kali cyanua, KCN , $\rho(CN) = 100 \text{ mg/l}$ (xem phụ lục A).

Hòa tan 250 mg \pm 1 mg kali cyanua, KCN , vào dung dịch natri hydroxit IV (6.8) trong bình định mức 1000 ml và thêm dung dịch natri hydroxit IV (6.8) đến vạch mức.

Cách khác, có thể dùng dung dịch kali tetracyanozincat (6.18.2).

6.18.2 Dung dịch kali tetracyanozincat, $K_2Zn(CN)_4$, $\rho(CN) = 1000 \text{ mg/l} \pm 2 \text{ mg/l}$

Có thể mua ngoài thị trường.

6.18.3 Dung dịch cyanua I, $\rho(CN) = 10 \text{ mg/l}$

Dùng pipet hút 1 ml dung dịch kali tetracyanozincat (6.18.2) hoặc 10 ml dung dịch gốc kali cyanua (6.18.1) cho vào bình định mức 100 ml và thêm dung dịch natri hydroxit IV (6.8) đến vạch mức.

Dung dịch này bền trong một tuần nếu lưu giữ ở nhiệt độ phòng.

6.18.4 Dung dịch chuẩn

Chuẩn bị ít nhất năm dung dịch chuẩn có nồng độ cyanua cách đều trên toàn khoảng làm việc bằng cách pha loãng dung dịch cyanua I (6.18.3). Ví dụ, nếu phải chuẩn bị sáu dung dịch chuẩn thì tiến hành như sau:

Dùng pipet hút 10 ml dung dịch cyanua I (6.18.3) cho vào bình định mức 100 ml và thêm dung dịch natri hydroxit IV (6.8) đến vạch mức.

Từ bình định mức vừa pha, dùng pipet lần lượt hút 1 ml, 3 ml, 5 ml, 6 ml, 8 ml hoặc 10 ml dung dịch cyanua 1 mg/l và cho vào các bình định mức 100 ml rồi thêm natri hydroxit IV (6.8) đến vạch mức.

Các dung dịch này chứa tương ứng 10 $\mu\text{g/l}$, 30 $\mu\text{g/l}$, 50 $\mu\text{g/l}$, 60 $\mu\text{g/l}$, 8 $\mu\text{g/l}$ và 100 $\mu\text{g/l}$ cyanua [trừ trường hợp có hiệu chỉnh nồng độ khi chuẩn độ dung dịch kali cyanua (6.18.1)], (xem phụ lục A).

Các dung dịch này bền khoảng hai ngày nếu lưu giữ trong tủ lạnh ở 2 °C đến 5 °C.

6.19 Thuốc thử dùng để xác định cyanua

6.19.1 Dung dịch đậm (pH=3,8) dùng cho phương pháp chung cất và khuếch tán khí

Hòa tan 50 g axit citric (6.10) trong 350 ml nước (6.1). Thêm 120 ml dung dịch natri hydroxit I (6.5) và nếu cần thì điều chỉnh đến pH 3,8 bằng axit clohydric II (6.3) hoặc dung dịch natri hydroxyt II (6.6). Pha loãng đến 500 ml bằng nước.

Dung dịch này bền khoảng ba tháng nếu lưu giữ trong tủ lạnh ở 2 °C đến 5 °C.

6.19.2 Dung dịch kẽm sunfat (dùng cho phương pháp chung cất)

Hòa tan 10 mg kẽm sunfat ngâm bảy nước (6.11) trong 750 ml nước (6.1), lắc rồi pha loãng đến 1000 ml bằng nước.

6.19.3 Dung dịch nhện (dùng cho khuếch tán khí)

Dung dịch natri hydroxyt III (6.7).

6.19.4 Dung dịch đậm để đo quang (pH = 5,2)

Hòa tan 2,3 g natri hydroxyt (NaOH) trong 500 ml nước (6.1). Thêm 20,5 g kali hydrophthalat (6.12) và pha loãng đến khoảng 975 ml bằng nước.

Nếu cần thì điều chỉnh pH của dung dịch đến 5,2 bằng axit clohydric II (6.3) hoặc dung dịch natri hydroxyt II (6.6).

Thêm 1 ml chất hoạt động bề mặt (6.9) và thêm nước đúng đến 1000 ml.

Dung dịch này bền khoảng ba tháng nếu lưu giữ trong tủ lạnh ở 2 °C đến 5 °C.

6.19.5 Dung dịch cloramin-T ngâm ba nước

Hòa tan $2,0 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ cloramin-T ngâm ba nước (6.13) trong 1000 ml nước.

Dung dịch này bền trong ba tháng nếu lưu giữ trong tủ lạnh ở 2 °C đến 5 °C.

6.19.6 Thuốc thử màu

Hòa tan 7,0 g natri hydroxyt, NaOH, trong 500 ml nước (6.1). Thêm $16,8 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ axit 1,3-dimetylbarbituric (6.14) và $13,6 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ axit pyridin-4-cacboxylic (6.15) và pha loãng tới khoảng 975 ml bằng nước (6.1).

Nếu cần thì điều chỉnh pH đến 5,2 bằng axit clohydric II (6.3) hoặc dung dịch natri hydroxyt II (6.6).

Làm đầy đến 1000 ml bằng nước (6.1). Trộn mạnh dung dịch (ví dụ dùng máy khuấy từ) trong 1 h ở 30 °C, sau đã lọc qua giấy lọc (ví dụ giấy lọc không tro xếp nếp).

Dung dịch này bền được ba tháng nếu lưu giữ trong tủ lạnh ở 2 °C đến 5 °C

6.20 Dung dịch tiêu chuẩn thiocyanat. nồng độ cyanua tính toán $\rho(CN) = 100 \text{ mg/l}$

Hòa tan $373 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$ kali thiocyanat (6.16) vào dung dịch natri hydroxyt IV (6.8) trong bình định mức 1000 ml rồi thêm dung dịch natri hydroxyt IV(6.8) đến vạch mức.

Dung dịch này bền được hai tháng nếu lưu giữ trong tủ lạnh ở 2°C đến 5°C .

6.21 Dung dịch tiêu chuẩn kali hexacyanoferat (III) (muối kiềm mầu đỏ máu)

Nồng độ cyanua tính toán $\rho(CN) = 10 \text{ mg/l}$

Hòa tan $21.1 \text{ mg} \pm 0.1 \text{ mg}$ kali hexacyanofenat III (6.17) vào dung dịch natri hydroxyt IV (6.8) trong binh định mức 1000 ml và thêm dung dịch natri hydroxyt IV (6.8) đến vạch mức.

Dung dịch này bền được hai tháng nếu lưu giữ trong tủ lạnh ở 2°C đến 5°C .

6.22 Dung dịch tráng

Hòa tan 2 ml chất hoạt động bể mặt (6.9) trong 1000 ml nước.

6.23 Axit ascorbic, $C_6H_8O_6$

6.24 Bột chi cacbonat, $PbCO_3$

7 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng các thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm, và

7.1 Hệ thống phân tích dòng chảy liên tục đối với phương pháp chưng cất

Hệ thống này bao gồm các bộ phận sau (xem hình 1).

7.1.1 Bộ phận lấy mẫu tự động hoặc thiết bị khác có khả năng cấp mẫu lặp.

7.1.2 Bình chứa thuốc thử

7.1.3 Bơm xung thấp. có ống dẫn trơ với hóa chất và tốc dòng như trình bày ở hình 1 làm ví dụ.

7.1.4 Đèn UV, gồm một trong hai loại sau:

- Đèn UV có độ phát xạ tối đa là 351 nm, độ rộng băng 45 nm, công suất 8 W đến 12 W, cuộn phản ứng làm bằng thủy tinh thạch anh hoặc PTFE dung tích khoảng 4 ml (ví dụ 30 hoặc 60 vòng có đường kính 30 mm, bể dày thành ống tối đa 1 mm và đường kính trong từ 1 mm đến 2 mm).
- Đèn UV-B có độ phát xạ tối đa $312 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$, công suất 8W đến 12 W, cuộn phản ứng làm bằng thủy tinh bosilicat, dung tích khoảng 13 ml (ví dụ 45 vòng có đường kính 30 mm, bể dày thành ống tối đa 1 mm, đường kính trong 2 mm).

Cần đảm bảo không có tia UV có bước sóng thấp hơn 290 nm tới dòng mẫu nhằm tránh sự phân hủy thiocyanat thành cyanua.

7.1.5 **Thiết bị chưng cất tại chỗ**, điều chỉnh nhiệt độ $125^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ với cuộn cất bằng thủy tinh hoặc vật liệu polyme, chiều dài vòng xoắn ví dụ 80 cm, đường kính trong ví dụ cỡ 1,5 mm.

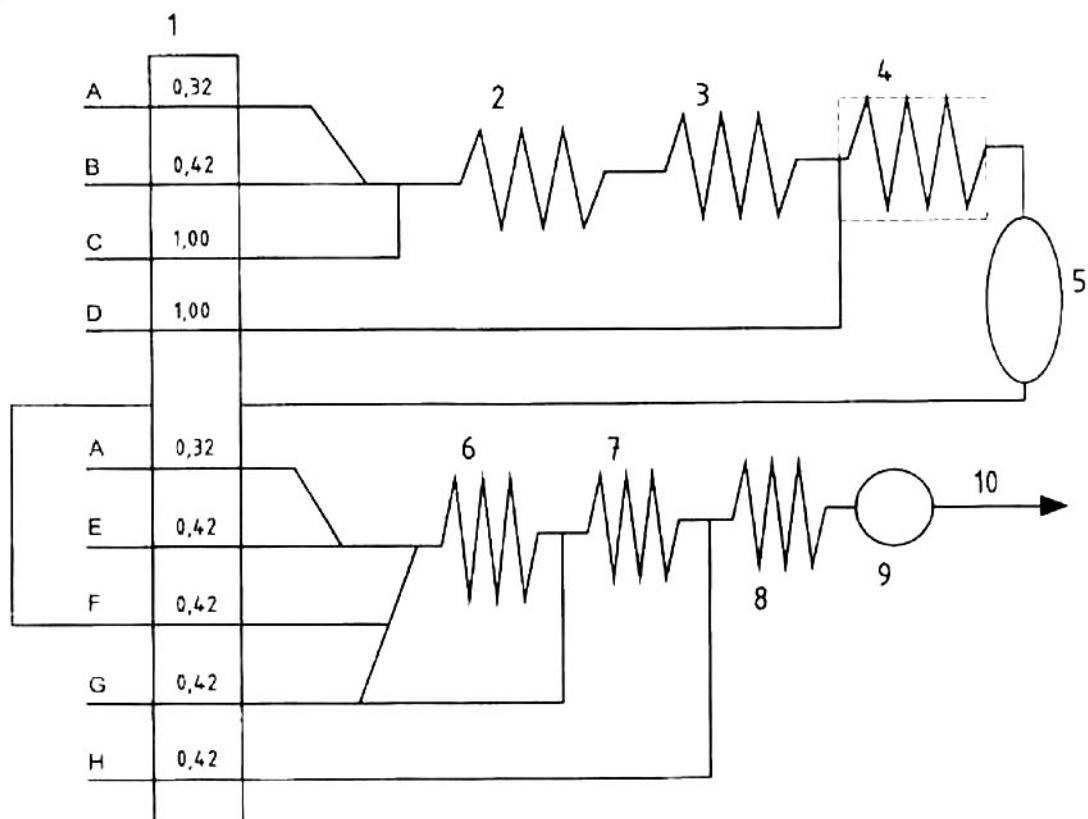
7.1.6 **Ống phân phối** có khả năng cấp liều khí, mẫu và thuốc thử, có hệ thống vận chuyển và kết nối thích hợp làm bằng thủy tinh, polyme hay kim loại trơ với hóa chất.

7.1.7 **Bể gia nhiệt**, dùng cho phản ứng màu, điều chỉnh nhiệt độ $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ với thể tích cuộn cho phép giữ mẫu trong khoảng 4 min.

7.1.8 **Detector quang**, với cuvet dòng chảy, có bước sóng $600\text{ nm} \pm 10\text{ nm}$.

Dùng cuvét có chiều dài quang thích hợp để đạt được độ hấp thụ tối thiểu (giá trị tuyệt đối) là 0,01 đối với dung dịch cyanua $10\text{ }\mu\text{g/l}$.

7.1.9 **Thiết bị ghi** (ví dụ bộ ghi đồ thị dạng dải, bộ tích phân hoặc máy in/máy vẽ). Nói chung, cần đo tín hiệu chiều cao pic.



Chú giải

- A Dòng khí ngắt quãng (không khí)
- B Dung dịch đậm để chưng cất hoặc khuếch tán khí (6.19.1)
- C Mẫu
- D Dung dịch $ZnSO_4$ (6.19.2)
- E Dung dịch đậm để đo quang (6.19.4)
- F Mẫu
- G Dung dịch cloramin-T ngâm ba nước (6.19.5)
- H Thuốc thử màu (6.19.6)
- 1 Bơm (tốc độ dòng tính bằng ml/min)
- 2 Cuộn phản ứng (50 cm, đường kính trong ϕ 1 mm)
- 3 Bộ phận phân ly UV (351 nm)
- 4 Bể gia nhiệt ($30^\circ C$)
- 5 Bộ phận chưng cất ($125^\circ C$)
- 6 Cuộn phản ứng (50 cm, đường kính trong ϕ 1 mm)
- 7 Cuộn phản ứng (50 cm, đường kính trong ϕ 1 mm)
- 8 Bể gia nhiệt ($37^\circ C$, 100 cm, đường kính trong ϕ 1 mm)
- 9 Detector (ví dụ chiều dài quang 1 cm), bước sóng 590 nm đến 610 nm
- 10 Thải

**Hình 1 – Hệ thống dòng chảy liên tục để đo quang cyanua tự do và cyanua tổng số
($10 \mu g/l$ đến $100 \mu g/l$) với qui trình chưng cất**

7.2 Hệ thống phân tích dòng chảy liên tục đối với phương pháp khuếch tán khí

Một hệ thống điển hình gồm những phần sau (xem hình 2).

7.2.1 Bộ phận lấy mẫu tự động, hoặc thiết bị khác có khả năng cấp mẫu lặp.

7.2.2 Bình chứa thuốc thử

7.2.3 Bơm xung thấp, có ống dẫn trơ với hóa chất. Hình 2 đưa ra ví dụ về tốc độ dòng.

7.2.4 Đèn UV gồm một trong hai loại sau:

- Đèn UV có độ phát xạ tối đa 351 nm, độ rộng băng 45 nm, công suất 8 W đến 12 W, cuộn phản ứng làm bằng thủy tinh thạch anh hoặc PTFE dung tích khoảng 4 ml (ví dụ 30 hoặc 60 vòng đường kính 30 mm, bể dày thành ống tối đa 1 mm, đường kính trong từ 1 mm đến 2 mm),
- Đèn UV-B có độ phát xạ tối đa $312 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$, công suất 8 W đến 12 W, cuộn phản ứng làm bằng thủy tinh bosilicat, dung tích khoảng 13 ml (ví dụ 45 vòng đường kính 30 mm, bể dày thành ống tối đa 1 mm, đường kính trong 2 mm).

Cần đảm bảo không có tia UV có bước sóng thấp hơn 290 nm tới dòng mẫu nhằm tránh sự phân hủy thiocyanat thành cyanua.

7.2.5 Cuvet khuếch tán khí, có màng bán thấm ưa nước làm bằng, ví dụ polypropen hoặc PTFE, độ dày từ 90 μm đến 200 μm , cỡ lỗ từ 0,1 μm đến 1 μm .

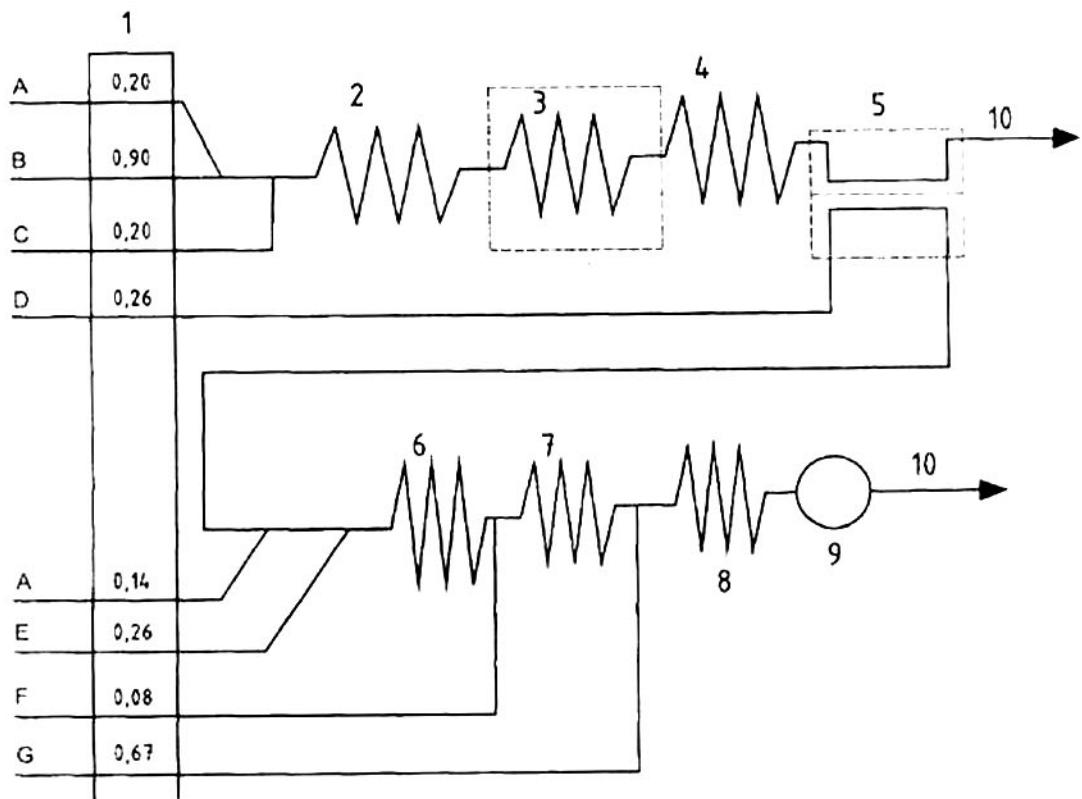
7.2.6 Hai bể gia nhiệt để ổn định nhiệt độ khuếch tán khí, điều chỉnh đến $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, dung tích cuộn, ví dụ 2 ml, đường kính trong, ví dụ 1 mm.

7.2.7 Ống phân phối có khả năng cấp liều khí, mẫu và thuốc thử, có hệ thống vận chuyển và kết nối thích hợp làm bằng thủy tinh, polyme hay kim loại trơ với hóa chất.

7.2.8 Bể gia nhiệt, dùng cho phản ứng màu, điều chỉnh nhiệt độ $37^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, kích thước vòng xoắn cho phép giữ mẫu khoảng 4 min.

7.2.9 Detector quang, với cuvét dòng chảy, có bước sóng $600 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. Dùng cuvét có chiều dài quang thích hợp để độ hấp thụ tối thiểu (giá trị tuyệt đối) là 0,01 đối với dung dịch cyanua 10 $\mu\text{g/l}$.

7.2.10 Thiết bị ghi (bộ ghi, bộ tích phân hoặc máy in/máy vẽ). Nói chung cần đo tín hiệu chiều cao pic.



Chú giải

- A Dòng khí ngắt quãng (không khí)
- B Mẫu
- C Dung dịch đậm để chưng cất hoặc khuếch tán khí (6.19.1)
- D Dung dịch dùng cho khuếch tán khí (6.19.3)
- E Dung dịch đậm để đo quang (6.19.4)
- F Dung dịch cloramin-T ngâm ba nước (6.19.5)
- G Thuốc thử màu (6.19.6)
- 1 Bơm (tốc độ dòng tinh bằng ml/min)
- 2 Cuộn phản ứng (50 cm, đường kính trong ϕ 1 mm)
- 3 Bộ phận phân ly UV (351 nm, 420 cm, đường kính trong ϕ 2 mm)
- 4 Bể gia nhiệt (30 °C, 50 cm, đường kính trong ϕ 1 mm)
- 5 Bộ phận khuếch tán khí (125 °C)
- 6 Cuộn phản ứng (50 cm, đường kính trong ϕ 1 mm)
- 7 Cuộn phản ứng (50 cm, đường kính trong ϕ 1 mm)
- 8 Bể gia nhiệt (37 °C, 50 cm, đường kính trong ϕ 1 mm)
- 9 Detector (ví dụ chiều dài quang 1 cm), bước sóng 590 nm đến 610 nm
- 10 Thải

Hình 2 – Hệ thống dòng chảy liên tục để đo quang cyanua tự do và tổng số (10 µg/l đến 100 µg/l) với phương pháp tách khí khuếch tán

7.3 Dụng cụ bổ sung

7.3.1 Bình định mức dung tích 100 ml, 250 ml, 500 ml và 1000 ml.

7.3.2 Giấy thử chì axetat (có thể mua ngoài thị trường).

7.3.3 Pipét, dung tích 100 μ l, 1 ml, 2 ml, 5 ml, 20 ml, 50 ml và 100 ml hoặc bộ chia thể tích.

7.3.4 Cốc mỏ, dung tích 25 ml, 50 ml, 100 ml và 1000 ml.

7.3.5 Màng lọc, màng lọc có cỡ lỗ 0,45 μ m.

7.3.6 Máy đo pH.

8 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu thử

8.1 Chuẩn bị mẫu thử

Nếu cần, loại bỏ cặn ($> 0,1$ mm) bằng màng lọc ngay sau khi lấy mẫu.

Điều chỉnh pH mẫu đến 12 bằng natri hydroxyt I đến IV (6.5 đến 6.8) sao cho lượng kiềm thêm vào là không đáng kể so với thể tích mẫu.

Thử các chất cản trở và xử lý nếu cần (xem điều 4 và 8.2).

Phân tích mẫu theo điều 9 càng sớm càng tốt ngay sau khi lấy mẫu, nhưng chậm nhất là ba ngày. Lưu giữ mẫu ở nơi tối.

8.2 Xử lý cản trở

8.2.1 Các chất oxy hóa

Trong trường hợp nếu có chất oxy hóa, cần xử lý mẫu ngay sau khi lấy mẫu. Thử một giọt mẫu với giấy thử có hổ tinh bột và kali iodua (giấy KI hổ tinh bột), màu xanh xuất hiện cho thấy cần xử lý. Thêm vài hạt axit ascobic (6.23) đến khi giọt mẫu không tạo mầu trên giấy thử. Sau đó thêm 0,6 g axit ascobic cho từng 1000 ml mẫu.

8.2.2 Sulfua

Nếu giọt mẫu trên giấy thử chì axetat cho thấy có sulfua, thì xử lý thêm 25 ml mẫu đã ổn định ($\text{pH} > 12$) với bột chì cacbonat (6.24) để xác định cyanua.

Chì sulfua sẽ kết tủa nếu mẫu chứa sulfua.

Lặp lại thao tác này cho đến khi một giọt mẫu đã xử lý không làm đen giấy thử chì axetat.

Lọc dung dịch qua giấy lọc khô và hứng dung dịch vào cốc mỏ khô. Lấy mẫu để phân tích từ phần dung dịch đã lọc. Tránh dư nhiều chì và để lâu để giảm thiểu mất mát do tạo phức hoặc cyanua bị hấp tàng trong kết tủa.

9 Cách tiến hành

9.1 Đặt thông số cho hệ thống dòng chảy

Cài đặt thông số và điều chỉnh hệ thống dòng chảy liên tục theo Bảng 1 hoặc Bảng 2 tùy theo phép xác định.

Bảng 1 – Điều chỉnh hệ thống dòng chảy liên tục đối với phương pháp chung cất

Cách thức	Thành phần/thông số	Cài đặt thông số để xác định	
		Cyanua tổng số	Cyanua tự do
Phân hủy bằng UV	Đèn UV 351 nm với cuộn phản ứng bằng thạch anh hoặc PTFE hoặc Đèn UV 312 nm với cuộn phản ứng bằng thủy tinh bosilicat	Mở	Đóng
Chung cất	Dung môi sau khi phân hủy UV pH Nhiệt độ	Nước loại khoáng (6.1) 3,8 125 °C	Dung dịch kẽm sunfat (6.1.2) 3,8 125 °C
Đo quang cuối cùng	Thuốc thử màu (6.19.6) pH Bước sóng	– 5,2 600 nm	– 5,2 600 nm

Bảng 2 – Điều chỉnh hệ thống dòng chảy liên tục đối với phương pháp khuếch tán khí

Cách thức	Thành phần/thông số	Cài đặt thông số để xác định	
		Cyanua tổng số	Cyanua tự do
Phân hủy bằng UV	Đèn UV 351 nm với cuộn phản ứng bằng thạch anh hoặc PTFE hoặc Đèn UV 312 nm với cuộn phản ứng bằng thủy tinh bosilicat	Mở	Đóng
Khuếch tán khí	Đệm axit hóa (6.19.1) pH Nhiệt độ	– 3,8 30 °C	– 3,8 30 °C
Đo quang cuối cùng	Thuốc thử màu (6.19.6) pH Bước sóng	– 5,2 600 nm	– 5,2 600 nm

9.2 Đo thuốc thử trắng

Vận hành hệ thống phân tích bằng cách bơm nước qua hệ thống.

Đợi đến khi đường nền và đường "không" ổn định.

Bơm qua hệ thống dung dịch đậm (pH = 3,8) [để chưng cất và khuếch tán khí (6.19.1)], dung dịch kẽm sunfat (6.19.2), dung dịch nhện (6.19.3), dung dịch đậm để đo quang (6.19.4), dung dịch cloramin-T ngâm ba nước (6.19.5), hoặc thuốc thử màu (6.19.6) và đo độ hấp thụ tăng lên so với nước.

Nếu độ hấp thụ trên centimet thay đổi lớn hơn $0,003 \text{ cm}^{-1}$ trên chiều dài quang thì hoặc là nước hoặc dung dịch thuốc thử bị nhiễm bẩn. Tiến hành các biện pháp phù hợp để loại bỏ cảm trở.

CHÚ THÍCH Khi dùng hệ thống dòng chảy theo 9.1, giá trị điển hình đối với sự thay đổi độ hấp thụ là 0,01 trên độ dài quang 50 mm.

9.3 Kiểm tra hệ thống dòng chảy

9.3.1 Độ hấp thụ tối thiểu

Chạy một dung dịch chuẩn cyanua (6.18.4) với nồng độ $50 \mu\text{g/l}$.

Dung dịch chuẩn này (6.18.4) sẽ tạo ra độ hấp thụ ít nhất là $0,027 \text{ cm}^{-1}$.

CHÚ THÍCH 1 Khi dùng hệ thống dòng chảy theo 9.1, giá trị điển hình đối với sự thay đổi độ hấp thụ là 0,200 trên độ dài quang 50 mm.

CHÚ THÍCH 2 Nếu detector quang không ghi số đọc độ hấp thụ thì độ hấp thụ có thể được xác định với một máy đo phổ hấp thụ bên ngoài.

9.3.2 Dung dịch tiêu chuẩn

Chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn cyanua (dung dịch A), hexacyanoferat (III) (dung dịch B) và thiocyanat (dung dịch C) bằng cách lấy 1 ml dung dịch cyanua I (6.18.3), 1 ml dung dịch tiêu chuẩn kali hexacyanoferat (III) và 1 ml dung dịch tiêu chuẩn thiocyanat (6.20) cho vào từng bình định mức 100 ml. Thêm dung dịch natri hydroxyt IV (6.8) đến vạch mức của từng bình.

Các dung dịch này chứa:

- a) **Dung dịch A** dung dịch cyanua: $100 \mu\text{g/l CN}$
- b) **Dung dịch B** hexacyanoferat (III): $100 \mu\text{g/l CN}$
- c) **Dung dịch C** thiocyanat: $1000 \mu\text{g/l CN}$

9.3.3 Hiệu suất tìm thấy

Đo hàm lượng cyanua (CN) từ dung dịch A đến C (9.3.2) bằng hệ thống dòng chảy, dùng phương pháp cyanua tổng số và tính hiệu suất tìm thấy η như sau:

$$\eta(\text{hexacyanoferat}) (\%): (\rho_B/\rho_A) \times 100$$

$$\eta(\text{thiocyanat}) (\%): (\rho_C/\rho_A) \times 100$$

Trong đó ρ_A , ρ_B và ρ_C là nồng độ khối lượng đo được của các dung dịch A, B và C tương ứng.

TCVN 7723 : 2007

Hệ thống được xem là phù hợp để đo cyanua tổng số nếu $\eta(\text{hexacyanoferat}) \geq 90\%$. Nếu hexacyanoferat (III) quá thấp chứng tỏ hiệu ứng phân hủy UV không hoàn toàn.

Đối với việc xác định cyanua tự do hệ thống được xem là phù hợp nếu $\eta(\text{hexacyanoferat}) \leq 5\%$. Đối với cả hai phép xác định, cyanua thu được nên nhỏ hơn 1% khi đo dung dịch thiocyanat [$\eta(\text{thiocyanat}) < 1\%$].

9.4 Hiệu chuẩn

Lựa chọn chế độ làm việc của hệ thống dòng chảy và hiệu chuẩn dựa vào các dung dịch chuẩn (6.18.4) và dung dịch trắng.

Trước khi hiệu chuẩn, điều chỉnh điểm "không" của máy theo hướng dẫn của nhà sản xuất và phù hợp với tính năng kỹ thuật trong tiêu chuẩn này.

Xác định các giá trị đo được từ dung dịch hiệu chuẩn.

Trên đồ thị chuẩn: các giá trị đo được trên trục tung Y, nồng độ cyanua ρ tính bằng $\mu\text{g/l}$.

Xây dựng đường chuẩn hệ thống dòng chảy theo TCVN 6661-1 (ISO 8466-1).

Với một hệ thống phù hợp, hệ số hồi qui ít nhất có thể đạt 0,999. Sử dụng công thức tổng quát (1) sau đây [TCVN 6661-1 (ISO 8466-1)]:

$$y = b\rho + a \quad (1)$$

Trong đó

y là giá trị đo được của dung dịch chuẩn, thể hiện theo đơn vị của máy (ví dụ chiều cao pic tính bằng centimet hoặc đơn vị khác);

b độ dốc của hàm chuẩn, tính bằng đơn vị của máy/microgam trên lít;

ρ là nồng độ các dung dịch tiêu chuẩn, tính bằng microgam trên lít ($\mu\text{g/l}$);

a là điểm giao của đường chuẩn cắt trục tung, tính bằng đơn vị của máy.

9.5 Đo mẫu

Phân tích mẫu đã xử lý sơ bộ theo điều 8 theo đúng qui trình như dung dịch chuẩn bằng hệ thống dòng chảy liên tục.

Nếu nồng độ khối lượng của mẫu vượt quá giá trị của khoảng làm việc hiệu chuẩn thì pha loãng mẫu.

Kiểm tra giá trị của hàm chuẩn sau mỗi loạt đo mẫu, và kiểm tra tốt nhất là sau 10 đến 20 mẫu bằng cách dùng một dung dịch chuẩn thấp và một dung dịch chuẩn cao hơn khoảng làm việc.

Nếu cần thì lập đường chuẩn mới.

10 Tính toán kết quả

Xác định nồng độ khối lượng mẫu dựa vào giá trị đo được, như nêu trong 9.4 cho các dung dịch chuẩn.

Tính ρ theo công thức (2):

$$\rho = \frac{(y - a)}{b} \quad (2)$$

Giải thích các ký hiệu xem 9.4.

Báo cáo kết quả với hai số có nghĩa

VÍ DỤ 1 $\rho(\text{CN tổng số}) = 2,9 \times 10^2 \mu\text{g/l}$

VÍ DỤ 2 $\rho(\text{CN tự do}) = 45 \mu\text{g/l}$

11 Độ chum và độ chính xác

Số liệu thống kê trong bảng C.1 và C.2 đã được xác lập trong phép thử liên phòng thí nghiệm năm 2000 bởi DIN.

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm những thông tin sau:

- a) Mọi thông tin cần thiết để nhận dạng đầy đủ mẫu;
- b) Viện dẫn tiêu chuẩn này, nghĩa là TCVN 7723 (ISO 14403);
- c) Qui trình áp dụng (chưng cất hoặc khuếch tán khí);
- d) Cách xử lý mẫu sơ bộ;
- e) Nồng độ cyanua (tự do hoặc tổng số) tính bằng microgam trên lit ($\mu\text{g/l}$), theo điều 10;
- f) Những nhận xét đặc biệt trong khi xác định;
- g) Những sai khác so với tiêu chuẩn này mà có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm.

Phụ lục A

(Quy định)

Xác định nồng độ cyanua thực trong dung dịch gốc kali cyanua**A.1 Khái quát**

Nếu dung dịch gốc KCN được dùng để pha các dung dịch chuẩn cyanua (6.18.4) thì nồng độ các dung dịch chuẩn cần được chuẩn theo cách sau.

A.2 Thuốc thử bổ sung

A.2.1 ρ -dimethylaminobenzyliden Rhodanin, $C_{12}H_{12}N_2OS_2$.

A.2.2 Dung dịch chỉ thị

Hòa tan 0,02 g ρ -dimethylaminobenzyliden Rhodanin (A.2.1) trong 100 ml axeton (C_3H_6O).

Dung dịch này bền trong một tuần nếu giữ trong tủ lạnh ở 2 °C đến 5 °C.

A.2.3 Dung dịch bạc nitrat, $c(AgNO_3) = 1 \text{ mmol/l}$.

A.3 Xác định nồng độ cyanua trong dung dịch kali cyanua

Dùng pipét hút 10 ml dung dịch gốc kali cyanua (6.18.1) cho vào cốc. Thêm 0,25 ml dung dịch chỉ thị (A.2.2).

Chuẩn độ bằng dung dịch bạc nitrat (A.2.3) đến khi mẫu vàng chuyển từ vàng sang đỏ-vàng (ghi thể tích V_1).

Tính nồng độ cyanua trong dung dịch kali cyanua (6.18.1) dùng công thức (A.1):

$$\rho_{CN} = \frac{V_1 \times c_{AgNO_3} \times M_{2CN}}{V} \quad (\text{A.1})$$

Trong đó

ρ_{CN} là nồng độ cyanua, tính bằng miligam trên lit (mg/l), của dung dịch kali cyanua (6.18.1);

V_1 là thể tích, tính bằng mililit (ml), của dung dịch bạc nitrat (A.2.3) đã dùng;

c_{AgNO_3} là nồng độ bạc nitrat, tính bằng milimol trên lit (mmol/l) của dung dịch bạc nitrat;

M_{2CN} là khối lượng phân tử của 2 CN (= 52 g/mol);

V là thể tích, tính bằng mililit (ml), của dung dịch kali cyanua (6.18.1).

Phụ lục B

(Tham khảo)

**Ví dụ xác định cyanua tổng số và cyanua tự do bằng phân tích dòng chảy liên tục (CFA)
dùng phương pháp khuếch tán khí và phát hiện dòng điện**

B.1 Nguyên tắc

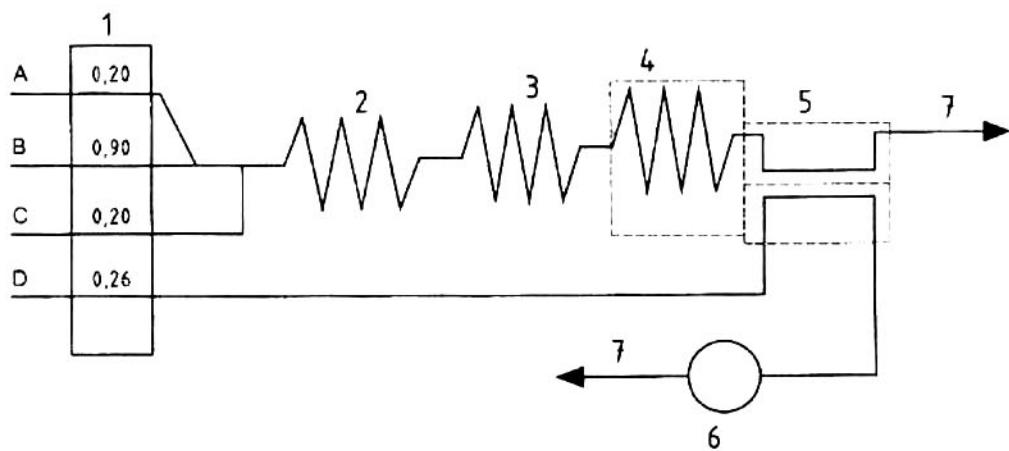
Có thể dùng phương pháp phát hiện dòng điện được thay cho phương pháp đo quang. Theo cách này, tránh được khi dùng các chất độc và nguy hại, độ nhạy của phương pháp xác định cyanua tự do và tổng số có thể tăng lên đến dưới mức $\mu\text{g/l}$.

Hình B.1 đưa ra sơ đồ xác định cyanua tự do và tổng số dùng phương pháp khuếch tán khí và phát hiện dòng điện. Cũng có thể áp dụng khi kết hợp giữa phương pháp chưng cất và phát hiện dòng điện.

B.2 Thiết bị, dụng cụ

Detector dòng điện bao gồm:

- Một điện cực làm việc: bạc;
- Một điện cực so sánh: Ag/AgCl;
- Một điện cực bổ trợ: platin;
- Thế đặt vào: + 0,1 V



Chú giải

- A Dòng khí ngắt quãng (không khí)
- B Mẫu
- C Đệm cho chung cất hoặc khuếch tán khí (6.19.1);
- D Dung dịch nhận cho khuếch tán khí (6.19.3);
- 1 Bơm (tốc độ dòng tính bằng ml/min);
- 2 Cuộn phản ứng (50 cm, đường kính trong 1 mm);
- 3 Bộ phận phân ly bằng UV (351 nm, 420 cm, đường kính trong 2 mm);
- 4 Bể gia nhiệt (30 °C, 50 cm, đường kính trong 1 mm);
- 5 Bộ phận khuếch tán khí;
- 6 Detector dòng điện (tính năng kỹ thuật xem ở trên)
- 7 Thải

Hình B.1 – Ví dụ về hệ thống dòng chảy liên tục dùng phát hiện dòng điện để xác định cyanua tự do và tổng số (10 µg/l đến 100 µg/l) đối với phương pháp khuếch tán khí (theo B.1)

Phụ lục C

(Tham khảo)

Kết quả thử liên phòng thí nghiệm để xác định cyanua

Kết quả thử liên phòng thí nghiệm để xác định cyanua dùng phân tích dòng chảy được đưa ra trong bảng C.1 và C.2. Phép thử này được DIN tiến hành vào năm 2000 theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2).

Bảng C.1 – Số liệu thống kê xác định cyanua tự do bằng CFA

Mẫu	Loại mẫu	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	x_{dung} $\mu\text{g/l}$	X $\mu\text{g/l}$	η %	s_R $\mu\text{g/l}$	CV_R %	s_t $\mu\text{g/l}$	CV_t %
CN-1	Nước uống	16	56	12,5	50	45,2	91	2,93	6,48	0,916	2,03
CN-2	Nước uống	16	60	6,25	25	24,5	98	4,98	20,3	0,726	2,96
CN-3	Nước thải	16	48	25	30	31,6	105	2,50	7,91	0,485	1,53
CN-4	Nước mặn	15	52	13,3	20	18,5	92	2,55	13,8	0,428	2,31

Mẫu dùng để phân tích là:

CN-1 Nước uống (thành phố Wiesbaden), cyanua tự do, thêm $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$

CN-2 Nước uống, cyanua tự do, thêm $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ và $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

CN-3 Nước mặn (sông Rhine), cyanua tự do, thêm $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ và $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

CN-4 Nước thải sinh hoạt (thành phố Wiesbaden), cyanua tự do, thêm $\text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$ và $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

l là số loạt mẫu phòng thí nghiệm (kể cả bị loại);

n là số giá trị phân tích;

o là phần trăm bị loại;

x_{dung} là giá trị đúng theo thông lệ;

X là tổng trung bình, phụ thuộc vào giá trị phân tích;

η là hiệu suất tìm thấy;

s_R là độ lệch chuẩn tái lập;

CV_R là hệ số tái lập của độ lệch liên quan đến X;

s_t là độ lệch chuẩn lập lại;

CV_t là hệ số tái lập của độ lệch liên quan đến X.

Bảng C.2 – Số liệu thống kê xác định cyanua tổng số bằng CFA

Mẫu	Loại mẫu	<i>t</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	$x_{đúng}$ $\mu\text{g/l}$	X $\mu\text{g/l}$	η %	s_R $\mu\text{g/l}$	CV_R %	s_r $\mu\text{g/l}$	CV_r %
CN-1	Nước uống	18	64	11,1	50	48,3	97	3,91	8,09	0,784	1,62
CN-2	Nước uống	18	72	0	55	44,7	81	12,1	27,1	0,971	2,17
CN-3	Nước thải	18	64	11,1	70	57,7	82	16,2	28,1	0,729	1,26
CN-4	Nước mặt	18	67	6,9	40	33,8	85	8,62	25,5	0,535	1,58

Xem bảng C.1 về giải thích mẫu và các ký hiệu.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] EPA-600/4-79-020, Methods for Chemical Analysis of water and wastes, STORET NO.00720, EPA cincinnati, OH 1979; EPA 336.3 "Cyanide, Total (Colorimetric, Automated UV)". 1978.
- [2] NEN 6655, Water and soil – Photometric determination of the content of total and free cyanide by continuous flow analysis¹⁾
- [3] KELADA, N.P., Automated direct measurements of total cyanide species and thioxyanates, and their distribution in waste water and sluge. Journal WPCF, 61 (3), 1989, pp. 350-356
- [4] MEEUSSEN, J.C.L., TEMMINGHOF, E.J.M., KEIZER, M.G. and NOVOZAMSKY, I. Spectrophotometric determination of total cyanide, iron-cyanide complexes and thiocyanate in water by a continuous flow system. Analyst, 114 (118), 1989, pp.959-963.
- [5] TAUW Infra Consult BV. Laboratory study on cyanide determination. Project No. 3162052, Deventer, May 1992.
- [6] BERMAN, R., CHRISTMANN, D. and RENN, C. Automated determinaination of weak acid dissociable and total cyanide without thiocyanate interfeence. American Environmental Laboratory, 5, 1993, pp. 32-34.
- [7] SEKERKA, I. and LECHNER, J.F. Determination of cyanide by continuous flow iso-thermal distillation with amperometric detection. National Water Research Instituted of Canada, NWRI Report, pp.91-108.
- [8] PIHLAR, B., KOSTA, L. and HRISTOVSKI, B. Amperometric Determination of cyanide by use of a flow-through electrode. Talanta, Pergamon Press Ltd., 26, 1979, pp.805-810.
- [9] NAGY, A. and NAGY, G., Amperometric air gap cell for the measurement of free cyanide. Analytica Chimica Acta, Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, 283, 1993, pp. 795-802.
- [10] NIKOLIC, S., MILOSAVLJEVIC, E., HENDRIX, J. and NELSON, J. Flow injection amperometric determination of cyanide on a modified silver electrode. Analyst, January 1992, p.117.

¹⁾ Tiêu chuẩn Quốc gia của Hà Lan cũng có thể phù hợp để xác định cyanua tổng số và cyanua tự do trong đất và bùn.