

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

**TCVN 6177 : 1996
ISO 6332: 1988 (E)**

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC- XÁC ĐỊNH SẮT BẰNG PHƯƠNG
PHÁP TRẮC PHỔ DÙNG THUỐC THỬ
1.10 -PHENANTROLIN**

*Water quality - Determination of iron-
Spectrometric method using 1.10- phenantrolin*

HÀ NỘI - 1996

Lời nói đầu

TCVN 6177: 1996 hoàn toàn tương đương với ISO 6332: 1988 (E)

TCVN 6177: 1996 do Tiểu ban kỹ thuật nước tinh lọc TCVN/TC/F9/SC1 thuộc Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC/F9 Đồ uống 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 sắt bằng phương pháp trắc phổ dùng thuốc thử 1.10 -phenantrolin

Water quality - Determination of iron- Spectrometric method using 1.10- phenantrolin

1. Phạm vi và lĩnh vực áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp trắc phổ xác định sắt trong nước và nước thải bằng thuốc thử 1.10- phenantrolin. Quy trình được miêu tả để xác định:

- a. Sắt tổng (tổng sắt hoà tan và không tan)
 1. Xác định trực tiếp
 2. Xác định sau khi phân huỷ
- b. Tổng sắt hoà tan {tổng sắt (II) và (III) hoà tan}
- c. Xác định sắt (II) hoà tan

Phương pháp này có thể áp dụng để xác định nồng độ sắt trong khoảng 0.01 đến 5 mg/l. Có thể xác định nồng độ sắt cao hơn 5 mg/l bằng cách pha loãng mẫu thích hợp.

Đối với việc gây nhiễm xem điều 10.

2. Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 5667-1:1980 Chất lượng nước - Lấy mẫu. Phần 1: Hướng dẫn các phương án lấy mẫu.

3. Nguyên tắc

Thêm dung dịch 1.10- phenantrolin vào lượng mẫu và đo độ hấp thụ của phức chất màu da cam-đỏ ở bước sóng bằng 510 nm. Nếu xác định lượng sắt tổng hoặc tổng sắt hoà tan, thêm

TCVN 6177: 1996

hydroxyl- amoni clorua để khử sắt (II) đến sắt (III). Nếu có sắt không tan, oxyt sắt hoặc phức chất sắt, cần phải xử lý sơ bộ để hoà tan các chất đó (xem 7.1.2).

Phức chất sắt (II)- 1.10- phenantrolin bền trong khoảng pH từ 2.5 đến 9 và màu sắc tỷ lệ với hàm lượng Fe(II). Quan hệ giữa nồng độ sắt và độ hấp thu là tuyến tính với nồng độ sắt nhỏ hơn 5.0 mg/l. Độ hấp thu cao nhất khi đo ở $\lambda = 510$ nm {hệ số hấp thu phân tử 11×10^3 l (mol.cm)}

4. Thuốc thử

Sử dụng thuốc thử loại phân tích.

Dùng nước chứa càng ít sắt càng tốt; nồng độ sắt trong thuốc thử thấp hơn ít nhất 3 lần so với độ sai lệch tiêu chuẩn trong kết quả thí nghiệm trắng. Nước đã thử ion hoặc nước cất trong dụng cụ thủy tinh có thể thích hợp cho phân tích này.

4.1 Axit sunfuric $\rho = 1.84$ g/ml.

4.2 Dung dịch Axit sunfuric $c(1/2H_2SO_4) = 4.5$ mol/l

Vừa thêm từ từ vừa khuấy mạnh một thể tích Axit sunfuric đậm đặc(4.1) vào 3 thể tích nước mát.

4.3 Axit nitric đậm đặc $\rho = 1.40$ g/ml.

4.4 Dung dịch Axit clohidric HCl $\rho = 1.12$ g/ml $c(HCl) = 7.7$ mol/l.

4.5 Dung dịch đệm axetat

Hoà tan 40g amoni axetat CH_3COONH_4 và 50 ml Axit axetic băng (CH_3COOH) $\rho = 1.06$ g/ml trong nước và pha loãng bằng nước tới 100ml.

4.6 Hydro xyl- amoni clorua, dung dịch 100 g/l

Hoà tan 40g hydroxyl- amoni clorua ($NH_2OH.HCl$) trong nước. Thêm nước đến 100ml.

Dung dịch này ổn định ít nhất trong một tuần.

4.7 Dung dịch 1.10- phenantrolin

Hoà tan 0.5g 1.10- phenantrolin clorua, ngâm 1 phân tử nước ($C_{12}H_9ClN_2.H_2O$) trong nước và pha loãng tới ml.

Có thể thay thế bằng cách hoà tan 0.42g 1.10- phenantrolin ngậm 1 nước ($C_{12}H_9N_2.H_2O$) trong 100 ml nước chứa hai giọt axit clohydric HCl (4.4).

Dung dịch này ổn định trong một tuần nếu được bảo quản trong tối.

4.8 Kali peroxodisunfat ($K_2S_2O_8$) dung dịch 40g/l

Hoà tan 40g kali peroxodisunfat trong nước và pha loãng tới 100 ml. Dung dịch này ổn định trong vài tuần với điều kiện cất giữ trong lọ thủy tinh sẫm màu ở nhiệt độ phòng.

4.9 Sắt, dung dịch gốc chứa 0.10g sắt trong 1 lít

Cân 50.0 mg dây sắt (độ tinh khiết 99.99%) và cho vào bình định mức 500 ml. Thêm 20 ml nước, 5 ml dung dịch HCl (4.4) và hơ ầm từ từ cho hoà tan. Làm nguội và thêm nước tới vạch.

1 ml dung dịch gốc này chứa 0.10 mg sắt.

Dung dịch này ổn định ít nhất trong một tháng trong bình thủy tinh bền hoặc bình nhựa.

Có thể sử dụng dung dịch gốc bán sẵn.

4.10 Sắt, dung dịch chuẩn 1, chứa 20 mg sắt trong 1lít

Dùng pipet lấy 100 ml dung dịch sắt gốc (4.9) cho vào bình định mức 500 ml và thêm nước đến vạch.

Dung dịch này chỉ dùng trong ngày.

4.11 Dung dịch chuẩn 2, chứa 1 mg sắt trong 1 lít

Dùng pipet lấy 5 ml dung dịch sắt chuẩn (4.10) cho vào bình định mức 500 ml và thêm nước đến vạch.

Dung dịch này chỉ dùng trong ngày.

5 Thiết bị

Tất cả các dụng cụ thủy tinh, kể cả bình đựng mẫu, cần phải rửa bằng dung dịch HCl (4.4) và tráng bằng nước trước khi dùng.

Các dụng cụ trong phòng thí nghiệm bình thường

5.1 Phở kế, lăng kính hoặc loại vĩ grating, phù hợp với đo quang ở bước sóng $\lambda = 510$ nm.

TCVN 6177: 1996

5.2 Cuvet với chiều dài quang học nhỏ nhất là 10 mm và phù hợp với độ hấp thụ dự kiến của dung dịch thử.

Chú thích: - Có thể sử dụng các cuvet có chiều dài quang học lớn hơn khi nồng độ sắt nhỏ hơn 1.0 mg/l.

5.3 Màng lọc kích thước lỗ trung bình 0.45 μ m.

5.4 Bình oxy, dung dịch 100 ml.

6. Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Cảnh báo - Cần thận trọng và áp dụng biện pháp an toàn vì khi axit hoá mẫu có thể tạo ra các khí độc hại.

6.1 lấy mẫu

Lấy mẫu theo ISO 5667-1 và mọi hướng dẫn cụ thể cho loại nước kiểm tra. Dụng cụ đựng có thể sử dụng như nhựa polyetylen.

6.2 Sắt tổng

Axit hoá mẫu ngay đến pH bằng 1 sau khi lấy mẫu. Nói chung. Dùng 1 ml axit sunfuric đậm đặc (4.10 là đủ cho 100 ml mẫu. Nếu cần chỉnh pH bằng cách thêm dung dịch axit sunfuric loãng (4.20 và nhớ tính độ pha loãng trong khi tính kết quả cuối cùng.

6.3 Tổng sắt hoà tan

Lọc mẫu (6.1) ngay sau khi lấy mẫu.

Axit hoá dung dịch lọc cho đến khi pH bằng 1 (khoảng 1 ml axit sunfuric đậm đặc (4.1) cho 100 ml mẫu).

6.4 Sắt (II)

Cho 1 ml H₂SO₄ đậm (4.1) vào bình oxy (5.4). đổ đầy mẫu nước vào bình. Tránh để mẫu tiếp xúc với không khí.

7. Cách tiến hành

7.1 Sắt tổng

7.1.1 Xác định trực tiếp

Lấy 50.0 ml (chú ý: độ chính xác) mẫu đã axit hoá (6.2)

Nếu có mặt sắt không tan, oxit sắt, phức chất sắt thì chuyển mẫu (7.1) sang bình đun thể tích 100 ml và tiến hành xử lý sơ bộ như sau:

7.1.1.1 Oxy hoá

Thêm 5 ml dung dịch kali peroxodisunfit (4.8) và đun sôi nhẹ trong 40 phút, đảm bảo thể tích không cạn quá 20 ml. Làm nguội và chuyển vào bình định mức dung tích 50 ml và thêm nước tới vạch.

Chú thích: - Phương pháp thay thế: hỗn hợp có thể hấp trong bình kín 100 ml, trong 30 phút, sau đó làm nguội hoặc pha loãng tới 100 ml. Sự pha loãng này phải được tính khi tính toán kết quả bằng cách nhân với cơ số 2.

Nếu dung dịch đục sau khi oxy hoá trước khi pha loãng, cần lọc ngay qua màng lọc (5.3) vào bình định mức. Tráng giấy lọc với một ít nước, cho dịch rửa vào dịch lọc và thêm nước đến vạch.

7.1.1.2 Khử thành sắt (II)

Chuyển dung dịch sang bình 100 ml, thêm 1 ml hidroxylamoni clorua (4.6) và trộn kỹ. Thêm 2 ml dung dịch đệm axetat (4.5) và chỉnh pH 3.5 ÷ 5.5, tốt nhất là 4.5.

Chú thích: - Sự khử sắt (III) thành sắt (II) có hiệu quả nhất với pH = 1, do đó thêm dung dịch đệm sau cùng.

7.1.1.3 Sự tạo thành chất hấp thu

Thêm 2 ml dung dịch 1.10- phenantrolin (4.7) vào dung dịch 7.1.1.2 và để ở chỗ tối trong khoảng 15 phút.

7.1.1.4 Đo quang

Độ hấp thu của dung dịch 7.1.1.3 sử dụng phổ kế (5.1) với 510 nm dùng nước trong cuvet so sánh.

7.1.2 Sắt tổng sau khi phân huỷ

Cho 50.0 ml mẫu đã axit hoá (6.2) vào cốc có mỏ 100 ml thêm 5 ml HNO₃ (4.3) và 10 ml HCl (4.4), làm nóng tới 70- 80°C cho tới khi hoà tan hoàn toàn. Sau 30 phút, thêm 2 ml H₂SO₄ (4.1) và làm bay hơi dung dịch tới khi xuất hiện khói SO₃ màu trắng. Tránh đun cạn. Làm nguội tới nhiệt độ phòng và thêm 20 ml nước, chuyển sang bình định mức 50 ml và đổ nước đến vạch.

TCVN 6177: 1996

Làm tiếp như đã mô tả trong 7.1.1.2 đến 7.1.1.4.

7.2 Xác định sắt hoà tan

Lấy 50.0 ml mẫu thử (6.3) và chuyển sang bình định mức 100 ml.

Tiến hành như mô tả trong 7.1.1.2 đến 7.1.1.4.

7.3 Xác định sắt (II)

Lấy 50.0 ml mẫu (6.4) và chuyển sang bình định mức 100 ml.

Tiến hành như mô tả trong 7.1.1.2 nhưng không thêm hidroxylamoni clorua.

Tiến hành như mô tả trong 7.1.1.3 và 7.1.1.4.

Tránh để mẫu tiếp xúc với không khí.

7.4 Thử mẫu trắng

Chuẩn bị dung dịch thử trắng, thực hiện chính xác theo quy trình như đối với mẫu, nhưng thay 50 ml mẫu bằng 50 ml nước.

7.5 Hiệu chuẩn

7.5.1 Chuẩn bị dung dịch chuẩn

Chuẩn bị dãy dung dịch sắt chuẩn trong khoảng nồng độ như dự tính của mẫu thử bằng cách cho một thể tích chính xác đã biết dung dịch Fe chuẩn (4.10) và (4.11) vào một loạt bình định mức 50 ml. Thêm 0.5 ml dung dịch H_2SO_4 loãng (4.2) vào mỗi bình và thêm nước tới vạch.

Xử lý loạt dung dịch sắt chuẩn như đã làm với mẫu, tương ứng với quy trình cho mỗi dạng Fe cần xác định (xem 7.1 đến 7.3).

7.5.2 Dụng đường chuẩn

Với mỗi dãy dung dịch sắt chuẩn, chuẩn bị đồ thị chuẩn bằng cách đặt nồng độ dung dịch sắt (mg/l) trên trục hoành tương ứng với độ hấp thụ trên trục tung. Yêu cầu một đường chuẩn riêng cho mỗi dạng Fe, mỗi một máy quang phổ và mỗi chiều dài quang học của cuvet.

7.5.3 Thường xuyên lập đường chuẩn

Định kỳ kiểm tra đường chuẩn và đặc biệt đối với mỗi mẻ thuốc thử mới.

8. Biểu thị kết quả

8.1 Tính toán

Nồng độ sắt của mẫu, biểu thị bằng miligam trên lít được tính theo công thức:

$$F (A_1 - A_0)$$

Trong đó:

F là độ dốc của đường cong chuẩn tương ứng (7.5.2);

A_1 là độ hấp thụ của dung dịch đo (7.1.1.4);

A_0 là độ hấp thụ của dung dịch thử mẫu trắng (7.4).

Chú thích: - Thể tích H_2SO_4 thêm vào mẫu cần được đưa vào khi tính toán.

8.2 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả, ghi rõ dạng sắt xác định

- a. Làm tròn tới 0.010 mg/l với nồng độ sắt từ 0.010 đến 0.100 mg/l;
- b. Làm tròn tới 0.01 mg/l với nồng độ sắt lớn hơn 0.100 đến 10 mg/l;
- c. Làm tròn tới 0.1 mg/l với nồng độ sắt lớn hơn 10 mg/l.

9. Độ chính xác (Xem bảng 1)

Bảng 1 - Thống kê số liệu lặp lại của phương pháp

| Nồng độ sắt Mg/l | Phòng thí nghiệm | Chiều dài quang học ¹⁾ mm | Giá trị trung bình của 30 kết quả mg/l | Độ lệch chuẩn ²⁾ mg/l |
|---------------------|------------------|--------------------------------------|---|-------------------------------------|
| 0.100 | 1 | 100 | 0.010 | 0/002 |
| | 2 | - | 0.010 | 0 |
| | 3 | 50 | 0.010 | 0.001 |
| | 4 | 10 | 0.010 | 0.001 |
| | 5 | - | 0.010 | 0.000 |
| 0.040 | 5 | - | 0.041 | 0.002 |
| 0.050 | 1 | 100 | 0.046 | 0.005 |
| | 2 | - | 0.048 | 0.004 |
| | 3 | - | 0.045 | 0.0046 |
| | 4 | 10 | 0.048 | 0.011 |
| 0.100 | 1 | 50 | 0.104 | 0.015 |
| | 2 | - | 0.102 | 0.004 |
| | 3 | - | 0.096 | 0.006 |
| | 4 | 10 | 0.101 | 0.014 |
| | 5 | - | 0.099 | 0.006 |
| 0.500 | 1 | 50 | 0.48 | 0.025 |
| | 2 | - | 0.500 | 0.012 |
| | 3 | - | 0.494 | 0.005 |
| | 4 | 10 | 0.498 | 0.016 |
| 1.000 | 1 | 10 | 0.97 | 0.05 |
| | 2 | - | 1.003 | 0.008 |
| | 3 | - | 1.009 | 0.006 |
| | 4 | 10 | 1.004 | 0.019 |
| | 5 | - | 1.018 | 0.004 |
| 2.000 | 1 | 10 | 2.05 | 0.07 |
| | 3 | - | 2.016 | 0.008 |
| | 4 | 10 | 1.994 | 0.017 |
| 4.000 | 1 | 10 | 4.02 | 0.08 |
| | 3 | - | 3.989 | 0.013 |
| | 4 | 10 | 3.968 | 0.033 |
| | 5 | - | 4.003 | 0.019 |
| 5.000 | 1 | 10 | 5.01 | 0.07 |
| | 5 | - | 5.032 | 0.015 |

¹⁾ Một số phòng thí nghiệm không ghi rõ chiều dài quang học, do vậy để trống ở mục này.

10. Các chất gây nhiễu

Xác định nồng độ sắt bằng phương pháp sử dụng 1.10- phenantrolin gần như không có các nhiễu so với các phương pháp dùng các thuốc thử khác. tuy vậy cần chú ý các điều sau đây:

Đồng, coban, crom và kẽm có mặt trong dung dịch với nồng độ cao hơn nồng độ sắt 10 lần sẽ gây nhiễu cho kết quả. Niken với nồng độ lớn hơn 2 mg/l sẽ ảnh hưởng tới phân tích sắt. điều chỉnh pH tới 3.5- 5.5 các ảnh hưởng này sẽ được loại trừ.

Nếu bitmut, bạc và thủy ngân sẽ gây nhiễu nếu nồng độ lớn hơn 1 mg/l. Nồng độ cadimi lớn hơn 50 mg/l sẽ có ảnh hưởng tới kết quả.

ảnh hưởng của xianua lên kết quả phân tích có thể loại trừ bằng cách axit hoá mẫu, trừ một số phức chất của xianua khác phân huỷ trong các bước ghi trong 7.1.2.

Cảnh báo - Khi a xit hoá mẫu chứa xianua hoặc sunfit cần phải hết sức thận trọng vì tạo ra hơi rất độc.

A xit hoá mẫu cũng chuyển pyrophotphat và photphat thành octophotphat không ảnh hưởng nếu nồng độ PO_4^{3-} nhỏ hơn 10 lần nồng độ sắt. Nếu nồng độ PO_4^{3-} lớn hơn cần phải phân huỷ như trong 7.1.2 chỉ dẫn.

11. Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần ghi các thông tin sau:

- 1) Nhận biết mẫu
- 2) Tham khảo phương pháp sử dụng;
- 3) Kết quả phương pháp biểu thị kết quả;
- 4) Các phương pháp loại trừ nhiễu;
- 5) Các biểu hiện bất thường khi xác định;
- 6) Các thao tác không ghi trong tiêu chuẩn này hoặc các sự tự chọn khác.
