

**TCVN 6658 : 2000
ISO 11083 : 1994**

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH CROM (VI) –
PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ DÙNG
1,5-DIPHENYLCACBAZID**

*Water quality – Determination of chromium (VI) –
Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazide*

HÀ NỘI -2000

Lời nói đầu

TCVN 6658 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO 11083 : 1994.

TCVN 6658 : 2000 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 crom (VI) – Phương pháp đo phổ dùng 1,5-diphenylcacbazid

Water quality – Determination of chromium (VI) – Spectrometric method using 1,5-diphenylcarbazine

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp đo phổ để xác định crom (VI) trong nước. Phương pháp này áp dụng để xác định crom (VI) hoà tan trong nước ở khoảng nồng độ 0,05mg/l đến 3 mg/l. Khoảng này có thể được mở rộng nếu pha loãng mẫu.

2 Nguyên tắc

Sau khi mẫu được xử lý trước (để ổn định trạng thái oxy hoá crom (VI) và crom (III) nếu chúng có mặt) thì crom (VI) phản ứng với 1,5- diphenylcacbazid để tạo nên màu tím đỏ của phức crom-1,5- diphenylcacbazon. Đo độ hấp thụ của phức này nằm trong khoảng 540 nm đến 550 nm, bước sóng chính xác cần ghi trong báo cáo kết quả.

3 Thuốc thử

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

Có thể dùng các hoá chất có nồng độ được bảo đảm mua ở ngoài thị trường.

3.1 Dung dịch đệm phosphat, pH = 9,0 ± 0,2.

Hoà tan 456 g kali hydro phosphat ngậm ba phân tử nước ($K_2HPO_4 \cdot 3 H_2O$) trong 1000ml nước. Kiểm tra pH, nếu cần thì điều chỉnh.

3.2 Dung dịch natri hydroxit

TCVN 6658 :2000

Hoà tan 20 g natri hydroxit (NaOH) trong 100 ml nước.

3.3 Axit phosphoric dung dịch A

Hoà tan 10 ml axit phosphoric (H_3PO_4 , $\rho = 1,71$ g/ml) vào 100 ml nước.

3.4 Axit phosphoric dung dịch B

Hoà tan 700 ml axit phosphoric (H_3PO_4 , $\rho = 1,71$ g/ml) trong 1000 ml nước.

3.5 Dung dịch nhôm sunfat

Hoà tan 247 g nhôm sunfat [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$] trong 1000 ml nước.

3.6 Dung dịch sunfit

Hoà tan 11,8 g natri sunfit (Na_2SO_3) trong 100 ml nước.

Dung dịch bền khoảng một tuần lễ.

3.7 Giấy thử sunfit

3.8 Dung dịch 1,5-diphenylcacbazid

Hoà tan 1 g 1,5-diphenylcacbazid ($C_{13}H_{14}N_4O$) trong 100 ml propanon (axeton) C_3H_6O và axit hoá bằng một giọt axit axetic kết tinh.

Bảo quản trong bình màu nâu trong tủ lạnh, ở nhiệt độ 4 °C, dung dịch này bền hai tuần lễ. Khi dung dịch đổi màu thì loại bỏ

3.9 Dung dịch natri hypoclorit

Pha loãng 70 ml dung dịch natri hypoclorit (NaOCl, có khoảng 150 g Cl_2 tự do trên lít) đến 1000 ml bằng nước.

Bảo quản trong bình thuỷ tinh màu nâu trong tủ lạnh ở 4 °C, dung dịch bền khoảng một tuần lễ

3.10 Giấy thử tinh bột kali iodua.

3.11 Dung dịch gốc crom (VI)

Cảnh báo: Kali cromat có thể gây ung thư.

Hoà tan 2,829 g kali cromat ($K_2Cr_2O_7$) trong bình định mức 1000 ml bằng nước và thêm nước đến vạch.

Dung dịch này rất bền.

1 ml dung dịch này chứa 1 mg Cr.

3.12 Dung dịch tiêu chuẩn crom (VI)

Lấy 5 ml dung dịch gốc crom (VI) (3.11) vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch.

Dung dịch được pha ngay khi dùng.

1 ml dung dịch này chứa 5 μ g Cr.

3.13 Natri clorua, NaCl

4 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm và:

4.1 Máy đo quang hoặc máy đo phổ, có cuvet trong khoảng 10 mm đến 50 mm

4.2 Thiết bị lọc màng, trang bị màng lọc có cỡ lỗ từ 0,4 μ m đến 0,45 μ m

4.3 Máy đo pH

4.4 Thiết bị kiểm soát tốc độ khí

5 Lấy mẫu và xử lý mẫu trước

Xử lý mẫu ngay sau khi lấy. Nên phân tích mẫu ngay.

Chú thích 1– Nếu còn phân vân về cách tiến hành thì lấy hai mẫu và xử lý theo 5.1 và 7.1 hoặc 5.2 và 7.2.

Nếu kết quả khác biệt không đáng kể thì dùng phương pháp 5.1 và 7.1

5.1 Khi mẫu không có chất oxy hoá hoặc chất khử.

Lấy 1000 ml mẫu vào bình thuỷ tinh, thêm 10 ml dung dịch đệm (3.1) và trộn đều. Đo pH bằng máy đo pH (4.3), pH phải nằm trong khoảng 7,5 đến 8,0

Nếu pH nằm ngoài khoảng đó thì điều chỉnh bằng dung dịch natri hydroxit (3.2) hoặc axit phosphoric dung dịch A (3.3)

Thêm 1 ml dung dịch nhôm sunfat (3.5) và trộn đều. Kiểm tra pH, pH phải nằm trong khoảng 7,0 đến 7,2.

Nếu pH nằm ngoài khoảng đó thì điều chỉnh bằng axit phosphoric dung dịch A (3.3).

Để cho kết tủa lắng độ 2 h. Gạn phần trong ở phía trên và lọc lấy 200 ml qua màng lọc (4.2) lưu ý bỏ 50 ml nước qua lọc đầu tiên.

TCVN 6658 :2000

5.2 Khi mẫu có chất ôxy hoá hoặc chất khử

Lấy 1000 ml mẫu vào bình thuỷ tinh, thêm 10 ml dung dịch đệm (3.1) và trộn đều. Đo pH bằng máy đo pH (4.3), pH phải nằm trong khoảng 7,5 đến 8,0

Nếu pH nằm ngoài khoảng này thì điều chỉnh bằng dung dịch natri hydroxit (3.2) hoặc axit phosphoric dung dịch A (3.3).

Thêm 1ml dung dịch nhôm sunfat (3.5) và trộn đều và kiểm tra pH, pH phải nằm trong khoảng 7,0 đến 7,2.

Nếu pH nằm ngoài khoảng này thì điều chỉnh bằng axit phosphoric dung dịch A (3.3).

Thêm 1 ml dung dịch sunfit (3.6), kiểm tra xem sunfit đã dư chưa bằng giấy thử sunfit (3.7). Nếu sunfit chưa dư thì thêm nữa cho đến khi dư.

Để kết tủa lắng trong 2 h. Gạn phần dung dịch trong và lọc lấy 200 ml qua màng lọc (4.2), lưu ý bỏ 50 ml nước qua lọc đầu tiên.

6 Cản trở

Khi có mặt các ion chì, bari, bạc (các muối), thì các cromat độ tan thấp có thể được tạo thành và crom (VI) chứa trong đó sẽ không được xác định.

Molipden Mo (VI) và muối thuỷ ngân tạo thành màu vàng hoặc màu xanh tương ứng với thuốc thử, nhưng cường độ màu thấp hơn nhiều so với crom (VI). Sắt (III) cũng tạo màu vàng ở nồng độ trên 1mg/l, còn vanadi tạo màu vàng nhạt.

Crom (III) và các ion kim loại cản trở khác được kết tủa bằng nhôm sunphat trong môi trường đệm phosphat và kết tủa được loại bằng cách lọc.

Sự thay đổi hoá trị của crom do có chất oxy hoá khử có thể tránh được bằng các bước xử lý trước như sau:

Chất oxy hoá được khử bằng cách thêm sunfit vào mẫu đã trung tính, crom (VI) sẽ không phản ứng trong điều kiện này. Lượng sunfit dư và các chất khử khác được oxy hoá bằng hypochlorit. Hypochlorit dư và cloramin được tạo thành phân huỷ trong dung dịch axit bằng cách thêm natri clorua và clo được tạo ra trong dung dịch được sục bằng không khí.

Dù đã xử lý mẫu trước, sự khử chậm crom (VI) trong một vài loại nước có thể xảy ra. Nước rỉ từ bãi chôn lấp rác thải, nước thải sinh hoạt thô và một vài loại nước thải từ các nhà máy hoá chất sẽ bị mất crom (VI) sau vài giờ. Bởi vậy cần phân tích mẫu càng nhanh càng tốt sau khi lấy.

Nitơ trong amoniac không gây cản trở nếu nồng độ dưới 500 mg/l, nhưng các hợp chất amin có thể bị chuyển dạng bởi hypochlorit thành cloramin là chất không phải lúc nào cũng bị phân huỷ do thêm clorua vào dung dịch. Sự cản trở này thể hiện ở sự xuất hiện màu vàng hoặc nâu khi thêm 1,5-diphenylcacbazid.

Nitơ trong nitrit gây cản trở do tạo nên phức màu tím đỏ với crom (VI)-1,5-diphenylcacbazon khi nồng độ lớn hơn 20 mg/l.

Vanadi lớn hơn 4 mg/l và molipden, thuỷ ngân khi lớn hơn 200 mg/l có thể gây cản trở.

7 Cách tiến hành

7.1 Cách tiến hành khi không có chất oxy hoá hoặc chất khử trong mẫu

Chuyển 50 ml (thể tích V) nước qua lọc (5.1) vào bình định mức 100 ml. Thêm 2 ml axit phosphoric dung dịch B (3.4), 2 ml dung dịch diphenylcacbazid (3.8) và pha loãng đến 100 ml bằng nước.

Sau 5 đến 15 min, đo độ hấp thụ ở bước sóng 540 nm và 550 nm dùng nước làm so sánh (độ hấp thụ A_s) nếu nồng độ dưới 0,5 mg/l thì dùng cuvet 40 mm hoặc 50 mm, nếu nồng độ nằm trong khoảng 0,5 mg/l đến 3 mg/l thì dùng cuvet 10 mm.

Nếu nồng độ cao hơn 3 mg/l thì lặp lại phép xác định, dùng với phần nước qua lọc nhỏ hơn (thể tích V).

Thực hiện thử trắng đồng thời với phép xác định, dùng nước thay cho mẫu (độ hấp thụ A_b).

Chú thích 2 – Thử trắng không tính đến hàm lượng crom của thuốc thử kết tủa, nó có thể bỏ qua.

Nếu mẫu trắng được đo khác biệt đáng kể so với mẫu trắng lập đường chuẩn (7.3) thì kiểm tra lại đường chuẩn.

Nếu phần lọc có màu hoặc đục thì lấy phần lọc khác và xử lý như trên đã mô tả, bỏ qua dung dịch 1,5-diphenylcacbazid. Đo độ hấp thụ (A_t), dùng giá trị này để hiệu chỉnh màu.

7.2 Cách tiến hành khi có chất oxy hoá hoặc chất khử ở trong mẫu

Chuyển 50 ml (thể tích V) nước qua lọc (5.2) vào bình định mức 100 ml. Thêm 1 ml natri hypoclorit (3.9) sau khi kiểm tra sự dư clo trong 1 min bằng dùng giấy thử tinh bột kali iodua (3.10).

Nếu không dư clo thì cho thêm natri hypoclorit (3.9) đến dư clo.

Thêm 2 ml axit phosphoric dung dịch B (3.4), hoà tan 10 g natri clorua (3.13) vào mẫu và cho không khí sục qua mẫu ở tốc độ khoảng 40 l/h trong 40 min. Làm động tác này trong tủ hút.

Thêm 2 ml 1,5-diphenylcacbazid (3.8) và thêm nước đến 100 ml.

Sau 5 min đến 15 min đo độ hấp thụ ở bước sóng 540 nm và 550 nm dùng nước làm so sánh (độ hấp thụ A_s) nếu nồng độ nhỏ hơn 0,5 mg/l thì dùng cuvet 40 mm hoặc 50 mm, nếu nồng độ nằm trong khoảng 0,5 mg/l đến 3 mg/l thì dùng cuvet 10 mm.

Nếu nồng độ cao hơn 3 mg/l thì lặp lại phép xác định dùng phần nước qua lọc nhỏ hơn (thể tích V)

Đo mẫu trắng bằng cách lặp lại phép xác định dùng nước thay cho phần nước qua lọc (độ hấp thụ A_b)

Chú thích 3 – Thử trắng không tính đến hàm lượng crom trong thuốc thử kết tủa, nó có thể bỏ qua

Nếu mẫu trắng đã đo khác biệt nhiều so với mẫu trắng lập đường chuẩn (7.3) thì kiểm tra lại đường chuẩn.

Nếu phần qua lọc có màu hoặc đục thì lấy phần qua lọc khác và xử lý như trên đã mô tả, bỏ qua dung

TCVN 6658 :2000

dịch 1,5-diphenylcabbazid. Đo độ hấp thụ (A_t), dùng giá trị này để hiệu chỉnh màu.

7.3 Lập đường chuẩn

Dùng pipet hút vào một dãy bình định mức 100 ml những thể tích crom (VI) tiêu chuẩn (3.12): 0 ml; 0,5 ml; 1,0 ml; 2,0ml; 3,0 ml; 4,0 ml và 5,0 ml. Thêm khoảng 40 ml nước, 2 ml axit phosphoric dung dịch B (3.4) và 2 ml dung dịch 1,5-diphenylcabbazid (3.8) rồi thêm nước đến 100 ml.

Các dung dịch hiệu chuẩn này có nồng độ 0 mg/l; 0,025 mg/l; 0,05 mg/l; 0,10 mg/l; 0,15 mg/l; 0,20 mg/l và 0,25 mg/l crom (VI).

Đo độ hấp thụ sau 5 min đến 15 min ở bước sóng 540 nm và 550 nm (độ hấp thụ A_c) trong cuvet 40 mm hoặc 50 mm, dùng nước làm dung dịch so sánh. Bước sóng cần như nhau dùng khi lập đường chuẩn và khi đo mẫu.

Vẽ đường chuẩn nồng độ crom (VI) dựa vào độ hấp thụ. Có thể tính đường chuẩn bằng phương pháp phân tích hồi qui tuyến tính.

Độ dốc của đường chuẩn thể hiện độ nhạy của phương pháp. Điểm đường chuẩn cắt trục tung là độ hấp thụ của mẫu trắng. Kiểm tra độ dốc thường xuyên, nhất là khi dùng thuốc thử mới.

Lập đường chuẩn ở các dãy nồng độ khác cũng theo cách tương tự, chỉ khác là dùng các dung dịch hiệu chuẩn khác.

Với khoảng nồng độ cao hơn thì dùng cuvet 10 mm.

Nên lập các hàm chuẩn tách biệt với các cuvet khác nhau.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính toán

Tính nồng độ crom (VI) $\rho_{(CrVI)}$, bằng miligam trên lít, theo côngthức sau :

$$\rho_{(CrVI)} = \frac{f(A_s - A_b)}{b}$$

hoặc

$$\rho_{(CrVI)} = \frac{f(A_s - A_t - A_b)}{b}$$

(nếu đã thực hiện hiệu chỉnh cho các dung dịch có màu hoặc đục)

trong đó:

A_s là độ hấp thụ của mẫu;

A_b là độ hấp thụ của mẫu trắng;

A_t là độ hấp thụ của dung dịch hiệu chỉnh;

f là hệ số pha loãng (với $V = 50$ ml thì $f = 2$, nếu dùng phần mẫu qua lọc có thể tích khác thì

$$f = 100/V;$$

b là độ nhạy (độ dốc đường chuẩn)

Báo cáo kết quả chính xác đến phần mười miligam nếu kết quả vượt quá 10 mg/l, và phần trăm miligam nếu kết quả dưới 10 mg/l.

8.2 Độ chính xác và độ chuẩn xác

Một phép thử liên phòng thí nghiệm được thực hiện ở Cộng hoà Liên bang Đức cho các kết quả ghi trong bảng 1

Bảng 1 - Độ chính xác

Loại mẫu	l	n	o	n_a %	x mg/l	\bar{x} mg/l	δ_r mg/l	VC_r %	δ_R mg/l	VC_R %	WFR %
Nước mặt	15	58	14	19,4	0,072	0,067	0,002	3,3	0,004	5,5	93,2
Nước thải sinh hoạt	18	71	1	1,4	0,180	0,166	0,002	1,4	0,012	6,9	92,1
Nước thải đã xử lý (của nhà máy chế biến rau quả)	18	72	0	0,0	0,630	0,543	0,021	3,9	0,107	19,7	86,1
Nước thải đã xử lý (của nhà máy mạ)	17	67	5	6,9	1,180	1,112	0,020	1,8	0,088	7,9	94,2

l là số phòng thí nghiệm

n là số giá trị

o là số bị loại

n_a là phần trăm bị loại

x là giá trị thực

\bar{x} là giá trị trung bình

δ_r là độ lệch chuẩn lặp lại

VC_r là hệ số độ lệch lặp lại

δ_R là độ lệch chuẩn tái lập

VC_R là hệ số độ lệch tái lập

WFR là độ tìm thấy

9 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần có những thông tin sau :

- a) theo tiêu chuẩn này;
 - b) các thông tin về nhận biết mẫu;
 - c) chi tiết về xử lý trước, nếu có;
 - d) bước sóng đã dùng để đo;
 - e) kết quả và cách thể hiện kết quả;
 - f) chi tiết về mọi thao tác ngoài tiêu chuẩn này hoặc được coi là tùy chọn, và các tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.
-