

KHÔNG SẠO CHỤP BỔ sung

Chất lượng nước - Xác định clorua -

Chuẩn độ bạc nitrat với chỉ thị cromat (phương pháp Mo)

Water quality - Determination of chloride -

Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method)

Chất	Đơn vị	Giá trị	Đơn vị	Chất
Cl^-	mg/l	5	mg/l	Cl^-
SO_4^{2-}	mg/l	0.8	mg/l	SO_4^{2-}
CO_3^{2-}	mg/l	1	mg/l	CO_3^{2-}
PO_4^{3-}	mg/l	2	mg/l	PO_4^{3-}

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Khoảng áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp chuẩn độ để xác định clorua hoà tan trong nước. Phương pháp này có thể áp dụng để xác định trực tiếp clorua hoà tan với nồng độ từ 5 mg/l đến 150 mg/l. Khoảng xác định có thể mở rộng đến 400 mg/l bằng cách sử dụng buret có dung tích lớn hơn hoặc bằng cách pha loãng mẫu. Do có nhiều chất gây nhiễu nên phương pháp không thể áp dụng đối với nước ô nhiễm nặng có hàm lượng clorua thấp.

1.2 Các chất gây nhiễu

Nồng độ bình thường của các thành phần thông thường của nước ngầm, nước bề mặt và nước sinh hoạt không ảnh hưởng đến việc xác định.

Các chất sau đây gây nhiễu tới phương pháp xác định:

- Các chất tạo nên các hợp chất bạc không tan như bromua, iodua, sunfit, xyanua, hexaxyno sắt (II) và hexaxyno sắt (III). Khi cần, ion bromua và iodua phải được xác định riêng rẽ, và kết quả xác định clorua được hiệu chỉnh theo.
- Các hợp chất tạo thành phức chất với ion bạc như ion amoni và ion thiosunfat.

- Các hợp chất khử ion cromat, bao gồm ion sắt (II) và ion sunfit.
- Các chất gây nhiễu trên làm cho kết quả hàm lượng clorua cao.

Các dung dịch đục hoặc có màu đậm có thể làm thay đổi điểm kết thúc thí dụ như sắt oxit ngậm nước.

Bảng 1 – Các chất gây nhiễu

Chất	Lượng gây nhiễu mg/l	Chất	Lượng gây nhiễu mg/l
Br^-	3	NH_4^{4+}	100
I^-	5	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	200
S^{2-}	0,8	SO_3^{2-}	70
CN^-	1	SCN^-	3
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	2	CrO_4^{2-}	1000
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	2	PO_4^{3-}	25

Bảng 1 cung cấp tóm tắt nồng độ các chất gây nhiễu tính theo miligam trên lít, chúng làm tăng khoảng 2 %, kết quả xác định khi nồng độ của clorua 70 mg/l.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 385 – 1:1984 Dụng cụ thủy tinh dùng trong phòng thí nghiệm – Buret – Phần 1 – Yêu cầu chung

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

TCVN 5992 – 1995 Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 2 : Hướng dẫn về kỹ thuật lấy mẫu.

ISO 5993:1985 (ISO 5667– 3:1985) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3: Hướng dẫn về vận chuyển và xử lý mẫu.

ISO 5725:1996 Độ chính xác của các phương pháp thử – Xác định độ lặp lại và độ tái lập đối với phương pháp thử chuẩn bằng các phép thử của các liên phòng thí nghiệm.

3 Nguyên tắc

Phản ứng của ion clorua với ion bạc thêm vào tạo thành kết tủa bạc clorua không hòa tan. Việc thêm dư một lượng nhỏ ion bạc tạo thành cromat màu nâu đỏ với ion cromat được thêm làm chất chỉ thị. Phản ứng này được dùng để nhận biết điểm kết thúc. Độ pH được duy trì trong khoảng từ 5 đến 9,5 trong suốt quá trình lọc để chuẩn độ.

4 Thuốc thử

Chú thích 1 – Tất cả các hợp chất bạc và dung dịch bạc đều rất nhạy với ánh sáng. Các muối bạc chỉ nhất thời làm biến màu nâu của da.

Chỉ sử dụng các thuốc thử loại phân tích, nước cất hoặc nước có chất lượng tương đương.

4.1 Bạc nitrat, dung dịch chuẩn $c(\text{AgNO}_3) \approx 0,02 \text{ mol/l}$.

Hoà tan trong nước 3,3974 g bạc nitrat (AgNO_3) đã được sấy khô ở 105°C và pha loãng đến 1000 ml trong bình định mức.

Nếu bảo quản trong chỗ tối trong chai thủy tinh màu nâu có nút thủy tinh, dung dịch có thể bền trong khoảng vài tháng. Dung dịch được chuẩn hoá bằng 10 ml dung dịch natri clorua chuẩn (đã được pha loãng đến 100 ml) theo quy trình đã nêu trong 6.1, tuy nhiên, không cần điều chỉnh pH.

4.2 Chất chỉ thị kali cromat, dung dịch 100 g/l.

Hoà tan 10 g kali cromat (K_2CrO_4) trong nước và pha loãng đến 100 ml.

4.3 Natri clorua, dung dịch so sánh chuẩn $c(\text{NaCl}) = 0,02 \text{ mol/l}$. Hoà tan trong nước 1,1688 natri clorua (NaCl), đã được sấy khô ở 105°C và pha loãng đến 1000 ml trong bình định mức.

4.4 Axit nitric $c(\text{HNO}_3) \approx 0,1 \text{ mol/l}$

Bảo quản trong chai thủy tinh, dung dịch có thể bền trong một thời gian dài.

4.5 Natri hidroxit dung dịch $c(\text{NaOH}) \approx 0,1 \text{ mol/l}$.

4.6 Thuốc thử, để làm tăng khả năng của dung dịch đệm

Canxi cacbonat (CaCO_3) hoặc natri bicacbonat (NaHCO_3) dạng bột.

5 Thiết bị

Thiết bị của phòng thí nghiệm thông thường, và

5.1 Buret, dung tích 25 ml theo ISO 385 – 1.

6 Cách tiến hành

Lấy mẫu và bảo quản mẫu theo ISO 5667 – 1, TCVN 5992:1995 (ISO 5667 – 2) và TCVN 5993:1995 (ISO 5667-3).

6.1 Chuẩn độ

Dùng pipet lấy 100 ml phần mẫu thử, hoặc một thể tích mẫu nhỏ hơn đã được pha loãng đến 100 ml (thể tích V_a) vào bát sứ trắng hoặc vào một bình nón hoặc cốc có mỏ trên một nền trắng.

Nếu pH của mẫu không nằm trong khoảng từ 5 đến 9,5, dùng axit nitric (4.4) để điều chỉnh pH hoặc natri hidroxit (4.5) và ghi lại thể tích đã sử dụng.

Nếu nồng độ ion amoni trong mẫu trên 10 mg/l thì điều chỉnh pH trong khoảng 6,5 đến 7.

Điều chỉnh pH của một lượng mẫu, sau đó lấy một mẫu khác và lần này không đo pH, thêm cùng một lượng dung dịch axit hoặc hidroxit.

Chú thích 2 – Nếu pH nhỏ hơn 5, tốt hơn nên điều chỉnh pH bằng canxi cacbonat hoặc natri bicacbonat (4.6). Điều này làm tăng khả năng của dung dịch đệm. Lượng thêm vào cần phải chọn sao cho cacbonat dư lại trong mẫu thậm chí cả sau khi chuẩn độ.

Thêm 1 ml dung dịch chỉ thị kali cromat (4.2). Chuẩn độ dung dịch bằng cách thêm từng giọt dung dịch bạc nitrat cho đến khi màu của dung dịch chóng chuyển thành màu nâu hơi đỏ (thể tích V_5)

Sau khi thêm một giọt dung dịch natri clorua (4.3) thì màu phi biến mất.

Dùng mẫu đã chuẩn độ và đã được xử lý bằng dung dịch natri clorua để so sánh với các chuẩn độ tiếp theo.

Khi thể tích chuẩn độ vượt quá 25 ml, lập lại phép xác định với việc sử dụng buret lớn hơn hoặc phần thể tích mẫu thử nhỏ hơn.

6.2 Thử mẫu trắng

Chuẩn độ dung dịch trắng theo mô tả ở điều 6.1, khi đó dùng 100 ml nước thay cho mẫu thử.

Giá trị thử mẫu trắng không được vượt quá 0.2 ml của 4.1 đồng thời kiểm tra độ tinh khiết của nước.

7 Biểu thị kết quả

7.1 Tính toán

Nồng độ clorua, ρ_{Cl} , tính bằng miligam trên lít, tính theo công thức

$$\rho_{Cl} = \frac{(V_s - V_0) c f}{V_2}$$

trong đó

ρ_{Cl} là nồng độ của clorua, tính bằng miligam trên lít;

V_2 là thể tích của mẫu thử, (lớn nhất 100 ml; cần phi tính đến sự pha loãng), tính bằng mililit;

V_c là thể tích, của dung dịch bạc nitrat dùng để chuẩn độ trắng, tính bằng mililit;

V_0 là thể tích, của dung dịch bạc nitrat (4.1) dùng để chuẩn mẫu thử, tính bằng mililit;

c là nồng độ thực của dung dịch bạc nitrat, biểu thị bằng mol của $AgNO_3$ trong 1 lit

f là hệ số chuyển đổi, $f = 35453 \text{ mg/mol}$

Ghi kết quả chính xác đến 1 mg/l, chỉ lấy đến 3 chữ số có nghĩa.

7.2 Độ chính xác

Độ chính xác của phương pháp được nêu trong bảng 2*.

8 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần phải gồm các thông tin sau:

- tham khảo tiêu chuẩn này;
- các thông tin cần thiết để nhận biết mẫu một cách đầy đủ;
- kết quả và phương pháp biểu thị đã sử dụng;
- bất kỳ chi tiết nào không ghi trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là tùy ý và bất kỳ các tình huống khác có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Bảng 2 – Số liệu về độ chính xác

Mẫu	L	N	x mg/l	\bar{x} mg/l	δ_r mg/l	CV _r %	δ_n mg/l	CVR %
Nước uống	11	44	12,57	2,57	0,213	1,7	0,572	4,5
Nước uống đã thêm ion clorua	9	36	63,79	4,20	0,372	0,6	0,787	1,2
Nước thải đô thị	10	39	106,4	106,6	0,676	0,6	1,287	1,2

trong đó

L là số phòng thí nghiệm

N là số giá trị

x là giá trị thực

\bar{x} là giá trị trung bình

δ_n là độ lệch chuẩn của độ tái lập

CV_n là hệ số biến thiên của độ tái lập

δ_r là độ lệch chuẩn của độ lặp lại

CV_r là hệ số biến thiên của độ lặp lại