

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6186:1996

ISO 8467:1993 (E)

CHẤT LƯỢNG NƯỚC - XÁC ĐỊNH CHỈ SỐ PEMANGANAT

Water quality - Determination of permanganate index

Lời nói đầu

TCVN 6186:1996 hoàn toàn tương đương với ISO 8467:1993(E);

TCVN 6186:1996 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC 135/F9/SC1 Nước tinh lọc 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 CHỈ SỐ PEMANGANAT

Water quality - Determination of permanganate index

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định chỉ số pemanganat trong nước. Phương pháp này trước hết là dùng cho nước tiêu dùng của con người, nước sinh hoạt, nước uống, nước khoáng thiên nhiên, nước giếng và nước bề bơi. Phương pháp này dùng để xác định thông số "khả năng oxi hóa". Nó có khả năng áp dụng cho nước có nồng độ ion clorua nhỏ hơn 300 mg/l. Khi mẫu thử có chỉ số pemanganat lớn hơn 10 mg/l thì phải pha loãng trước khi phân tích. Giới hạn dưới tối ưu của mẫu thử là 0,5 mg/l.

2. Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 385 - 1:1984 Dụng cụ thủy tinh của phòng thí nghiệm - Buret - Phần 1: Qui định chung.

3. Định nghĩa

3.1. Chỉ số pemanganat (của nước) là nồng độ khối lượng của oxi tương đương với lượng ion pemanganat được sử dụng khi mẫu nước được xử lý bị oxi hóa dưới các điều kiện xác định.

4. Nguyên tắc

Đun nóng mẫu thử trong nồi cách thủy với một lượng kali pemanganat và axit sunfuric đã biết trong khoảng thời gian nhất định (10 phút). Khử phần pemanganat bằng chất có khả năng oxi hóa trong mẫu và xác định lượng pemanganat đã dùng bằng việc thêm dung dịch oxalat dư, sau đó chuẩn độ với pemanganat.

Chú thích 1 - Chỉ số pemanganat tối đa 10 mg/l là tương đương với việc tiêu thụ khoảng 60% pemanganat thêm vào bởi mẫu không pha loãng.

5. Thuốc thử

Chỉ dùng các loại thuốc thử thuộc loại phân tích và chỉ dùng nước cất, nước lọc thẩm thấu ngược chiều hoặc nước có độ tinh khiết tương đương trong suốt quá trình phân tích. Không sử dụng nước đã khử ion từ nhựa trao đổi ion hữu cơ.

Chú thích 2 - Nước chưa khử có thể được chuẩn bị như sau. Thêm 10 ml axit sunfuric (5.3) và một lượng dư nhỏ dung dịch gốc kali pemanganat (5.6) vào một lít nước cất. Dùng tất cả các dụng cụ bằng thủy tinh để cất nước và loại bỏ 100 ml nước cất ban đầu. Bảo quản trong chai thủy tinh đầy nút mài.

Thể tích dung dịch chuẩn kali pemanganat đã dùng V_o (xem 8.4) không được vượt quá 0,1 ml, nếu không thì phải làm lại hoặc dùng nước có hàm lượng hữu cơ thấp hơn.

5.1. Axit sunfuric, $\rho(H_2SO_4) = 1,84$ g/ml, 18 mol/l.

5.2. Axit sunfuric, $c(H_2SO_4) = 7,5$ mol/l.

Vừa thêm từ từ vừa khuấy liên tục 420 ml axit sunfuric (5.1) vào 500 ml nước. Để nguội và pha loãng tới 1 lít.

5.3. Axit sunfuric, $c(H_2SO_4) = 2$ mol/l.

Vừa thêm từ từ vừa khuấy liên tục 110 ml/l axit sunfuric (5.1) vào khoảng 500 ml nước. Thêm từ từ dung dịch kali pemanganat (5.7) đến màu hồng nhạt bền. Làm nguội, pha loãng với nước tới 1 lít và lắc đều.

5.4. Natri oxalat, dung dịch gốc, $c(Na_2C_2O_4) = 0,05$ mol/l.

Sấy khô natri oxalat ở 120°C trong 2 giờ. Hòa tan 6,700 g chất rắn khô trong nước trong một bình định mức tích 1 000 ml. Thêm nước cho tới vạch và lắc đều.

Dung dịch này có thể bền trong 6 tháng nếu bảo quản trong chỗ tối.

5.5. Natri oxalat, dung dịch chuẩn, $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5 \text{ mmol/l}$.

Dùng pipet lấy 100 ml $\pm 0,25$ ml dung dịch gốc natri oxalat (5.4) cho vào bình định mức dung tích 1 000 ml, thêm nước vào cho tới vạch và lắc đều.

Dung dịch chuẩn này có thể bền trong 2 tuần.

Chú thích 3 - Có thể sử dụng các dung dịch đã pha chế có sẵn trong thương mại.

5.6. Kali pemanganat, dung dịch gốc, $c(\text{KMnO}_4) \approx 20 \text{ mmol/l}$.

Hòa tan khoảng 3,2 g kali pemanganat trong nước và thêm nước cho tới 1 000 ml. Đun nóng dung dịch tới 90°C - 95°C trong 2 giờ, làm nguội và bảo quản không ít hơn 2 ngày. Gạn lấy dung dịch trong và bảo quản trong chai màu tối.

5.7. Kali pemanganat, dung dịch chuẩn, $c(\text{KMnO}_4) \approx 2 \text{ mmol/l}$.

Dùng pipet lấy 100 ml dung dịch gốc kali pemanganat (5.6) cho vào bình định mức dung tích 1000 ml. Thêm nước cho tới vạch và lắc đều.

Dung dịch này tương đối bền vững trong vài tháng nếu được bảo quản trong chỗ tối. Trình tự mô tả ở 8.5 đương nhiên có tính đến nồng độ chính xác của dung dịch được tính trong 9.1.

6. Thiết bị

Thiết bị thông thường của phòng thí nghiệm, và

6.1. Nồi cách thủy, có giá giữ các ống nghiệm, có dung tích và nhiệt đủ để đảm bảo các dung dịch trong tất cả các ống nghiệm nhanh chóng đạt được và duy trì ở nhiệt độ giữa 96°C và 98°C trong suốt cả hai giai đoạn đun nóng ban đầu và giai đoạn phản ứng.

6.2. Ống nghiệm có chiều dài từ 150 mm đến 200 mm, đường kính từ 25 mm đến 35 mm và độ dày của thành ống từ 0,5 mm đến 1 mm. Giữ riêng các ống nghiệm để xác định chỉ số pemanganat.

Rửa sạch tất cả các ống nghiệm mới bằng cách đun nóng với dung dịch pemanganat đã axit hóa. Và được kiểm tra bằng cách tiến hành thử trắng cho đến khi các giá trị này đủ thấp và không thay đổi.

Giá trị trắng V_0 điển hình không vượt quá 0,1 ml.

6.3. Buret, có dung tích 10 ml, thích hợp hơn cả là buret có dạng pitông được chia vạch theo các khoảng 0,02 ml, và phù hợp với ISO 385 - 1 : 1984.

6.4. Bình đong có dung tích 100 ml và 1000 ml.

6.5. Pipet định mức có dung tích 5 ml, 10 ml, 25 ml, 50 ml và 100 ml.

7. Lấy mẫu

Ngay sau khi nhận được mẫu ở phòng thí nghiệm, thêm 5 ml axit sunfuric (5.2) cho 1 lít mẫu, nếu như trong quá trình lấy mẫu chưa thêm, cho dù mẫu đã được bảo quản trước khi phân tích.

Phân tích mẫu càng sớm càng tốt và không để quá 2 ngày sau khi lấy mẫu. Nếu thời gian bảo quản quá 6 giờ thì phải để mẫu trong chỗ tối và ở nhiệt độ từ 0°C đến 5°C.

Khi lấy phần mẫu thử để phân tích cần lắc chai đựng mẫu để đảm bảo mẫu đã đồng nhất.

8. Cách tiến hành

8.1. Phải kiểm tra tất cả các bình định mức và các ống nghiệm (6.2) dùng trong quá trình phân tích phải thật sạch (xem 6.2).

8.2. Các mẫu có chỉ số pemanganat cao cần phải pha loãng, sao cho các kết quả của các mẫu này nằm trong khoảng 0,5 mg/l đến 10 mg/l.

8.3. Dùng pipet lấy 25,0ml $\pm 0,25$ ml mẫu thử (hoặc mẫu đã pha loãng) cho vào ống nghiệm. Thêm 5 ml $\pm 0,5$ ml axit sunfuric (5.3) và trộn bằng cách xoay nhẹ ống nghiệm.

Đặt ống nghiệm trong nồi cách thủy (6.1) trong 10 phút ± 2 phút.

Thêm 5 ml $\pm 0,05$ ml dung dịch chuẩn kali pemanganat (5.7) và bắt đầu bấm giờ.

Sau 10 phút ± 15 giây, thêm 5 ml $\pm 0,05$ ml dung dịch chuẩn natri oxalat (5.5) và đợi đến khi dung dịch trở nên không màu. Chuẩn độ khi còn nóng với dung dịch chuẩn kali pemanganat (5.7) tới màu hồng nhạt bên trong khoảng 30 giây. Ghi lại thể tích V_1 của dung dịch pemanganat đã dùng.

8.4. Tiến hành thử mẫu trắng song song với xác định, theo cùng một qui trình nhưng thay phần mẫu thử bằng 25 ml nước. Ghi thể tích V_0 của dung dịch pemanganat đã dùng.

Dùng dung dịch đã chuẩn độ để chuẩn hóa dung dịch thể tích kali pemanganat (5.7) theo mô tả ở 8.5.

8.5. Thêm 5,00 ml ± 0,05 ml dung dịch chuẩn natri oxalat (5.5) vào dung dịch đã chuẩn độ dùng để thử trắng (8.4). Đun nóng lại dung dịch, nếu cần, tới khoảng 80°C và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn kali pemanganat (5.7) đến khi xuất hiện màu hồng bền vững trong khoảng 30 giây. Ghi thể tích V_2 của dung dịch pemanganat đã dùng.

Chú thích 4 - Thực tế cho thấy tốt là để các dung dịch đã chuẩn độ trong các ống nghiệm đến khi xác định tiếp theo của chỉ số pemanganat.

9. Biểu thị kết quả

9.1. Tính toán

Chỉ số pemanganat, I_{Mn} , tính bằng miligam oxi trên lít theo công thức:

$$I_{Mn} = \frac{V_1 - V_0}{V_2} \cdot f \quad \dots(1)$$

trong đó

V_0 là thể tích của dung dịch pemanganat đã dùng khi chuẩn độ trong phép thử trắng (8.4), tính bằng mililit;

V_1 là thể tích của dung dịch pemanganat đã dùng để chuẩn độ phần mẫu thử (8.3), tính bằng mililit;

V_2 là thể tích của dung dịch pemanganat đã dùng để chuẩn độ chuẩn (8.5), tính bằng mililit.

f là hệ số để tính toán lại đối với oxi và tính đến thể tích mẫu đã sử dụng, tính bằng miligam trên lít, theo công thức:

$$f = \frac{V_4 \cdot c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot M_0 \cdot 1000}{1000 \cdot V_5}$$

trong đó

V_4 là thể tích của dung dịch natri oxalat chuẩn (5.5) dùng trong xác định (8.5), tính bằng mililit (trong trường hợp này là 5);

$c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ là nồng độ của dung dịch thể tích natri oxalat chuẩn (5.5), tính bằng milimol trên lít (trong trường hợp này là 5);

1000 (tử số) là hệ số tính chuyển của $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ từ milimol trên lít tới milimol trên mililit;

M_0 là khối lượng phân tử dùng để tính chuyển oxi, tính bằng miligam oxi/milimol (trong trường hợp này là 16);

V_5 là thể tích mẫu đã dùng, tính bằng mililit (trong trường hợp này là 25);

1000 (mẫu số) là hệ số dùng để tính chuyển giá trị đo được tới 1 lít mẫu, tính bằng mililit trên lít.

9.2. Độ chính xác

9.2.1. Độ lệch chuẩn trong phòng thí nghiệm

Bảng 1

Mẫu thử	Chỉ số pemanganat tìm được mg/l	Độ lệch chuẩn mg/l	Số bậc tự do
Nước vòi ¹⁾	1,28 đến 1,94	0,06 đến 0,21	10
Resorcinol ²⁾ (1,0 mg/l)	1,63 đến 2,04	0,06 đến 0,20	10
Resorcinol ²⁾ (6,0 mg/l)	9,32 đến 10,28	0,07 đến 0,27	10
Các loại nước thô và nước sinh hoạt ³⁾	0,23 đến 8,17	0,05 đến 0,60	Biến đổi đến 10

¹⁾ Khoảng các kết quả thu được đối với nước cung cấp ở vòi được phân tích trong 6 phòng thí nghiệm, N.B. Khoảng các chỉ số tìm được không nói lên được độ lệch của liên phòng thí nghiệm, do khả năng không ổn định của mẫu.

²⁾ Khoảng các kết quả thu được của 7 phòng thí nghiệm riêng rẽ đối với dung dịch resorcinol từ mẫu resorcinol.

³⁾ Khoảng độ lệch chuẩn đối với các loại nước thô và nước sinh hoạt; số liệu thu được từ 5 phòng thí nghiệm.

9.2.2. Độ lệch chuẩn tổng số

Bảng 2

Mẫu thử	Chỉ số pemanganat tìm được	Độ lệch chuẩn	Số bậc tự do
	mg/l	mg/l	
Resorcinol ¹⁾ (1,0 mg/l)	1,83	0,10	20
Resorcinol ¹⁾ (6,0 mg/l)	9,95	0,12	23

¹⁾ Các độ lệch chuẩn tổng số thu được của một phòng thí nghiệm độc lập sau vài lần thử

10. Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả phải gồm các thông tin sau:

- a) tham khảo tiêu chuẩn này;
- b) nhận biết mẫu;
- c) bất kỳ sự xử lý trước nào, thí dụ như lọc hoặc sự đóng cặn mà có thể ảnh hưởng đến kết quả;
- d) các kết quả, lấy đến hai con số có nghĩa và tính theo miligam trên lít;
- e) bất kỳ sự thay đổi nào so với trình tự đã qui định, các chi tiết thao tác khác, hoặc các tình tiết bất thường khác có thể ảnh hưởng tới kết quả.