BỘ NÔNG NGHIỆP VÀ PHÁT TRIỂN NÔNG THÔN

TRUNG TÂM QUỐC GIA NƯỚC SẠCH
VÀ VỆ SINH MÔI TRƯỜNG NÔNG THÔN

NCERWASS

SỔ TAY
ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG NƯỚC

SỬ DỤNG CHO CÁC PHÒNG THÍ NGHIỆM THUỘC TRUNG TÂM NƯỚC SẠCH VÀ VỆ SINH MÔI TRƯỜNG NÔNG THÔN CÁC TỈNH









HÀ NỘI, NĂM 2013

SỔ TAY
ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG NƯỚC

SỬ DỤNG CHO CÁC PHÒNG THÍ NGHIỆM THUỘC TRUNG TÂM NƯỚC SẠCH VÀ VỆ SINH MÔI TRƯỜNG NÔNG THÔN CÁC TỈNH

Biên soạn: **Lê Văn Cát (Chủ biên)**
Trần Hữu Quang
Nguyễn Thị Nga
Vũ Cẩm Tú
Trần Thị Kim Hoa

HÀ NỘI, NĂM 2013

LỜI GIỚI THIỆU

Tài liệu "*Sổ tay đánh giá chất lượng nước sử dụng cho các phòng thí nghiệm thuộc Trung tâm Nước sạch và Vệ sinh Môi trường Nông thôn các tỉnh*" được biên soạn với mục đích trang bị một trong những phương tiện cần thiết cho hoạt động kiểm soát chất lượng nước phục vụ cung cấp nước sạch cho vùng nông thôn Việt Nam.

An toàn về phương diện chất lượng nước cấp cho người sử dụng là đòi hỏi chính đáng và cấp thiết, có vai trò quan trọng đối với sức khỏe của cả cộng đồng rộng lớn, vì vậy là nghĩa vụ và trách nhiệm của của các cở sở cung cấp nước và các cơ quan quản lý. Kiểm soát chất lượng nước đòi hỏi một chương trình hành động quy mô rộng, toàn diện, liên tục, không những của các cơ quan có trách nhiệm mà còn của cả cộng đồng.

Chất lượng nước đến tay người sử dụng bị chi phối bởi các điều kiện: chất lượng của nguồn nước cấp, hiệu quả của các công trình xử lý nước, hoạt động an toàn của hệ thống phân phối và tích trữ nước.

Chất lượng của nguồn nước cấp phụ thuộc vào điều kiện tự nhiên và các giải pháp bảo vệ nguồn nước. Bảo vệ nguồn nước liên quan chặt chẽ với các chính sách quản lý nước thải, chất thải rắn, bảo vệ thực vật, canh tác nông nghiệp, nuôi trồng thủy sản, sử dụng nước với quy mô quốc gia, liên vùng và địa phương, thậm chí giữa các quốc gia trong vùng.

Chất lượng nước luôn có xu hướng suy thoái so với chất lượng của nó khi ra khỏi hệ thống xử lý, xảy ra trong hệ thống phân phối và tích trữ nước. Ổn định chất lượng nước khi vận chuyển trong mạng phân phối nước và tại điểm sử dụng cũng là đối tượng không thể không quan tâm.

Yếu tố đầu tiên không thể thiếu trong cả quá trình kiểm soát chất lượng nước là nhận biết đặc trưng chất lượng nước hay phân tích các thông số đặc trưng phản ánh chất lượng nước trong các phòng thí nghiệm và tại hiện trường. Kết quả đánh giá cho phép lựa chọn nguồn nước cấp, thiết lập công nghệ xử lý nước, vận hành hệ thống xử lý nước, bảo trì hệ thống phân phối nước cũng như sự biến đổi của chất lượng nước trong quá trình cung cấp nước.

Để thực hiện được vai trò quan trọng đó cần tới hoạt động của các phòng thí nghiệm kiểm định chất lượng nước cùng với những đánh giá bổ sung tại hiện trường. Yêu cầu đối với một phòng thí nghiệm kiểm nghiệm chất lượng nước là cung cấp thông tin đúng, đại diện, bảo đảm tin cậy để sử dụng cho những mục đích được xác định.

Khả năng hoàn thành nhiệm vụ của một phòng thí nghiệm phụ thuộc vào nguồn nhân lực, trang bị phương tiện vật chất cần thiết và phương thức quản lý.

Nội dung trong tài liệu trước hết phục vụ công việc của các phòng kiểm nghiệm chất lượng thuộc Trung tâm Nước sạch và Vệ sinh Môi trường (VSMT) Nông thôn các tỉnh. Kết quả kiểm nghiệm chất lượng nước giúp cho việc quyết định lựa chọn nguồn nước, thiết lập công nghệ xử lý, vận hành hệ thống và duy trì hệ thống phân phối nước, kiểm soát chất lượng nước trong quá trình cung cấp nước.

Mặt khác, nội dung tài liệu cũng là những thông tin giúp thêm cho các cấp quản lý đưa ra các quyết định về định hướng xây dựng các phòng thí nghiệm hoạt động theo hệ thống quản lý tiêu chuẩn trong tương lai.

Ngoài việc bám sát các chỉ tiêu chất lượng nước cấp cho sinh hoạt (đến tay người sử dụng) theo QCVN 02:2009/BYT, tài liệu còn cung cấp cho người đọc thêm những nội dung liên quan khác như các phương pháp đánh giá tại hiện trường, lấy mẫu và bảo quản mẫu nước, so sánh tiêu chuẩn chất lượng nước cấp với các nước phát triển cũng như phương pháp quản lý chất lượng.

Ngoài ra, tài liệu cũng trình bày tiêu chí tổng quát về chất lượng và các đối tượng kiểm soát chất lượng nước cũng như đặc trưng ô nhiễm trong các nguồn tại một số vùng điển hình ở Việt Nam và khái quát về các công nghệ xử lý nước đang sử dụng tại các cơ sở xử lý nước.

Một số kiến thức cơ bản trong quá trình đánh giá chất lượng nước, sử dụng thiết bị, công cụ, hoá chất, an toàn lao động, tổ chức hoạt động của phòng thí nghiệm cũng được trình bày trong tài liệu.

Tài liệu biên soạn nội dung cuốn sổ tay được sử dụng từ các nguồn chính thống của Tổ chức y tế thế giới (WHO), Cục môi trường Mỹ (EPA), Hiệp hội sức khỏe cộng đồng Mỹ (APHA), Hiệp hội ngành nước của Mỹ (AWWA), Liên hiệp môi trường nước (WEF), Cơ quan quản lý chất lượng nước ăn uống của EU và các tài liệu chuyên môn thích hợp khác.

MỤC LỤC

1. GIỚI THIỆU CHUNG 1
2. HỆ THỐNG QUẢN LÝ PHÒNG KIỂM NGHIỆM 3
2.1 Nhiệm vụ và yêu cầu 3
2.2 Cơ cấu tổ chức 4
2.3 Hệ thống quản lý nguồn lực 6
2.3.1 Nhân sự 6
2.3.2 Tiện nghi và môi trường làm việc 6
2.3.3 Hồ sơ, tài liệu 7
2.3.4 Thiết bị 7
2.3.5 Hóa chất 8
2.3.6 An toàn lao động 9
2.3.7 Quy định hoạt động trong phòng thí nghiệm 10
2.3.8 Quy định khi sử dụng hóa chất 10
2.3.9 Sử dụng các dụng cụ thủy tinh 13
2.3.10 Sử dụng các thiết bị điện, điện tử 13
CHẤT LƯỢNG NƯỚC SINH HOẠT 14
3. ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG NƯỚC CẤP 14
3.1 Chất lượng cảm quan 15
3.2 Nhiễm bẩn sinh học 16
3.3 Nhiễm bẩn hóa học 18
3.4 Tiêu chuẩn nước sinh hoạt áp dụng cho vùng nông thôn Việt Nam 21
4. NGUỒN NƯỚC VÀ ĐẶC TRƯNG CHẤT LƯỢNG 28
4.1 Nước mặt 28
4.2 Nước ngầm 31
4.3 Nước mưa 36
5. KIỂM SOÁT CHẤT LƯỢNG NƯỚC CẤP 36
5.1 Công nghệ xử lý nước 37
5.2 Quản lý chất lượng nước 41
TỔNG QUAN VỀ PHÂN TÍCH 49
6. SAI SỐ VÀ SỐ LIỆU THỐNG KÊ 49
6.1 Sai số 49
6.1.1 Khái niệm 49

6.1.2 Các loại sai số 50
6.2 Số liệu thống kê 51
6.2.1 Quy định cách ghi dữ liệu thực nghiệm theo chữ số có nghĩa 51
6.2.2 Cách lấy giá trị gần đúng 52
6.2.3 Biểu diễn số liệu thực nghiệm 53
7. THUẬT NGỮ CƠ BẢN 54
8. ĐƠN VỊ ĐO LƯỜNG 56
8.1 Nồng độ thể tích 56
8.2 Nồng độ phần trăm (%) 56
8.3 Nồng độ gam - lít (g/l) 57
8.4 Nồng độ phân tử gam hay nồng độ mol (mol/l, ký hiệu là C_M) 57
8.5 Nồng độ molan (C_m) 57
8.6 Nồng độ đương lượng (C_N) 57
8.7 Mối liên hệ giữa một số loại nồng độ 58
8.8 Một số ký hiệu nồng độ khác thường gặp 59
9. CHUẨN BỊ HÓA CHẤT 60
9.1 Pha hóa chất 60
9.1.1 Pha dung dịch tính theo nồng độ mol/l (C_M) 60
9.1.2 Pha dung dịch tính theo nồng độ đương lượng (C_N) 60
9.1.3 Pha dung dịch tính theo nồng độ phần trăm khối lượng - khối lượng 61
9.1.4 Pha dung dịch tính theo nồng độ phần trăm khối lượng - thể tích 61
9.1.5 Pha dung dịch tính theo nồng độ phần trăm thể tích – thể tích 61
9.2 Chuẩn bị dung dịch chuẩn 62
9.2.1 Chất gốc 62
9.2.2 Chuẩn bị các dung dịch chuẩn từ hóa chất 62
9.2.3 Pha loãng dung dịch 63
10. MỘT SỐ HÓA CHẤT CƠ BẢN 65
10.1 Hóa chất thí nghiệm 65
10.2 Chất chỉ thị 65
10.3 Một số axit thường gặp và lưu ý khi pha 66
10.4 Một số kiềm thường gặp và lưu ý khi pha 69
10.5 Một số hóa chất khác 70
11. DỤNG CỤ THỦY TINH 71
11.1 Yêu cầu đối với dụng cụ thủy tinh phòng thí nghiệm 71

11.2 Một số dụng cụ thủy tinh phòng thí nghiệm 71
11.3.1 Loại dùng để chứa đựng 71
11.3.2 Loại dùng để đun nóng 73
11.3.3 Loại dùng để đo, định mức 74
11.3.4 Một số loại dụng cụ thủy tinh khác.....77
12. DỤNG CỤ VÀ THIẾT BỊ CƠ BẢN 80
12.1 Bình tia nước cất.....80
12.2 Quả bóp cao su 80
12.3 Chén nung.....81
12.4 Cân phân tích.....82
12.5 Tủ sấy 84
12.6 Lò nung.....84
12.7 Máy nước cất 86
12.8 Bếp điện.....87
12.9 Tủ hút.....87
12.10 Một số thiết bị khác 88
13. MỘT SỐ KỸ THUẬT TÁCH CHẤT TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM ... 88
13.1 Chưng cất.....88
13.2 Lọc 90
13.3 Ly tâm.....91
14. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CƠ BẢN 92
14.1 Phương pháp chuẩn độ hóa học.....92
14.1.1 Chuẩn độ axit – bazơ 92
14.1.2 Chuẩn độ oxy hóa - khử.....104
14.1.3 Chuẩn độ phức chất 108
14.2 Đo quang.....111
14.3 Hấp thụ nguyên tử 113
14.4 Sắc ký 115
15. LẤY MẪU VÀ BẢO QUẢN MẪU NƯỚC 122
15.1 Tầm quan trọng.....122
15.2 Lấy mẫu nước 124
15.2.1 Nguyên tắc chung 124
15.2.2 Vị trí lấy mẫu 126
15.2.3 Thao tác lấy mẫu.....128

15.2.4 Chai đựng mẫu 128
15.2.5 Kỹ thuật lấy mẫu 129
15.2.6 Dụng cụ lấy mẫu 130
15.3 Bảo quản mẫu 131
15.3.1 Nguyên tắc chung 131
15.3.2 Thời gian lưu giữ mẫu 132
15.3.3 Kỹ thuật bảo quản mẫu 132
PHÂN TÍCH CÁC CHỈ TIÊU TRONG PHÒNG KIỂM NGHIỆM 135
16. pH 135
16.1 Khái niệm cơ bản 135
16.2 Phương pháp đo điện thế [1:4500-H^+ B] 137
16.3 Chất chuẩn pH 138
17. THẾ OXY HÓA KHỬ [1:2580] 140
17.1 Khái niệm căn bản 140
17.2 Hóa chất 142
18. ĐỘ MÀU 143
18.1 Khái quát 143
18.2 Phương pháp so sánh màu [1:2120 B] 144
18.3 Phương pháp đo quang [1:2120 C]:2012 146
19. ĐỘ ĐỤC 147
19.1 Khái quát 147
19.2 Phương pháp tán xạ [1:2130 B]:2012 149
20. MÙI 152
20.1 Khái quát 152
20.2 Phương pháp đánh giá ngưỡng phát hiện mùi [1:2150 B]:2012 154
21. MÙI VỊ 158
21.1 Khái quát 158
21.2 Phương pháp đánh giá ngưỡng mùi vị [1:2160 B]:2012 159
21.3 Đánh giá mức mùi vị 162
22. ĐỘ DẪN ĐIỆN [1:2510] 162
23. ĐỘ MUỐI 165
23.1 Phương pháp đo theo độ dẫn điện [1:2510 B] 165
23.2 Phương pháp đo theo khối lượng riêng [1:2510 C] 165
24. CHẤT RẮN 167

24.1 Phân loại chất rắn 167
24.2 Tổng chất rắn sấy khô ở nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C [1:2540 B].....168
24.3 Tổng chất rắn hòa tan sấy khô tại 180 ^{0}C [1:2540 C] 169
24.4 Tổng cặn không tan sấy khô tại nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C [1:2540 D].....170
24.5 Chất rắn cố định và bay hơi nung ở nhiệt độ 550 ^{0}C [1:2540 E] 171
25. OXY HÒA TAN 171
25.1 Khái quát.....171
25.2 Phương pháp chuẩn độ iod 174
25.2.1 Phương pháp Winkler biến tính với azid [1:4500-O C] 175
25.2.2 Phương pháp Winkler biến tính với kali permanganat [1:4500-O D]....177
25.3 Phương pháp điện cực màng [1:4500-O G].....178
26. ĐỘ AXIT..... 179
26.1 Khái quát.....179
26.2 Phương pháp chuẩn độ [1:2310 B].....179
27. ĐỘ KIỀM..... 184
27.1 Khái quát.....184
27.2 Phương pháp chuẩn độ [1:2320 B].....187
28. ĐỘ CỨNG..... 191
28.1 Khái quát.....191
28.2 Xác định độ cứng tổng [1:2340 C].....193
28.3 Xác định độ cứng canxi [1:3500-Ca D] 197
29. HỢP CHẤT HỮU CƠ 199
29.1 Tổng carbon hữu cơ và carbon hòa tan 199
29.2 Khả năng tiêu hao chất oxy hóa 201
29.2.1 Độ oxy hóa [2] 202
29.2.2 Nhu cầu oxy hóa học [1: 5220, 2].....205
29.2.2.1 Hệ phản ứng hở [1: 5220 B].....206
29.2.2.2 Hệ phản ứng kín [1: 5220 C, D].....208
29.3 Nhóm chất hữu cơ 214
30. HỢP CHẤT NITƠ 215
30.1 Khái quát.....215
30.2 Phân tích amoni 217
30.2.1 Chưng cất amoniac [1:4500-NH_3 B]:2012 217
30.2.2 Chuẩn độ [1:4500-NH_3 C]:2012.....219

30.2.3 Phương pháp điện cực chọn lọc [1:4500-NH_3 D]:2012.....220
30.2.4 Phương pháp đo quang 222
30.2.4.1 Phương pháp Nessler 222
30.2.4.2 Phương pháp phenat [1:4500-NH_3 F]:2012.....226
30.3 Nitrit.....227
30.3.1 Khái quát.....227
30.3.2 Phương pháp đo quang [1:4500-NO_2^- B] :2012.....227
30.4 Nitrat.....231
30.4.1 Khái quát.....231
30.4.2 Sàng lọc mẫu bằng phương pháp hấp thụ tia cực tím [1:4500-NO_3^- B] 231
30.4.3 Phương pháp đo điện cực [1:4500-NO_3^- D].....232
30.4.4 Phương pháp khử với cadmi [1:4500-NO_3^- E].....234
30.4.5 Phương pháp đo quang với natri salicylate [2].....237
30.4.6 Phương pháp đo quang với 2,6 – dimetylphenol [2] 238
30.5 Nitơ trong hợp chất hữu cơ.....239
30.5.1 Khái quát.....239
30.5.2 Kỹ thuật Kjeldahl lớn [1:4500-N_{org} B] 240
30.5.3 Kỹ thuật Kjeldahl trung bình [1:4500-N_{org} C].....242
31. KIM LOẠI NẶNG..... 244
31.1 Tổng quát.....244
31.2 Arsen.....245
31.2.1 Khái quát.....245
31.2.2 Phương pháp hấp thụ nguyên tử kết hợp kỹ thuật hydrua hóa (HVG-AAS) [1:3114 B].....245
31.2.3 Phương pháp đo quang với bạc dietyldithiocarbamat [1:3500-As B]....247
31.3 Chì 250
31.3.1 Khái quát.....250
31.3.3 Phương pháp đo quang với dithizon [1:3500-Pb B].....251
31.4 Crom 252
31.4.1 Khái quát.....252
31.4.2 Phương pháp đo quang với diphenylcarbazide [1:3500-Cr B].....253
31.5 Đồng 256
31.5.1 Khái quát.....256
31.5.4 Phương pháp đo quang với neocuproine [1:3500-Cu B].....256

31.6 Kẽm 258
31.6.1 Khái quát 258
31.6.2 Phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử zincon [1:3500-Zn B] 259
31.6.3 Phương pháp đo quang với dithizon [2] 261
31.7 Mangan 263
31.7.1 Khái quát 263
31.7.2 Phương pháp đo quang [1:3500-Mn B] 263
31.8 Sắt 265
31.8.1 Khái quát 265
31.8.2 Phương pháp đo quang với O–phenanthrolin [1:3500-Fe B] 266
31.9 Thủy ngân 268
31.9.1 Khái quát 268
31.9.2 Phương pháp đo quang với dithizon 269
32. NHÔM 271
32.1 Khái quát 271
32.2 Phương pháp đo quang với Eriochrome cyanine R [1:3500-Al B] 272
33. CLO DƯ 274
33.1 Khái quát 274
33.2 Phương pháp chuẩn độ iod [1:4500-Cl B]:2012 277
33.3 Phương pháp chuẩn độ phức sắt - DPD [1:4500-Cl F]:2012 279
33.4 Phương pháp đo quang DPD [1:4500-Cl G] 283
34. CLORUA 285
34.1 Khái quát 285
34.2 Phương pháp bạc nitrat [1:4500-Cl^- B] 286
34.3 Phương pháp thủy ngân nitrat [1:4500-Cl^- C] 288
34.4 Phương pháp đo quang [1:4500-Cl^- E] 290
35. CYANUA 291
35.1 Khái quát 291
35.2 Phương pháp chưng cất xử lý mẫu [1:4500-CN^- C] 297
35.3 Phương pháp chuẩn độ [1:4500-CN^- D] 298
35.4 Phương pháp đo quang [1:4500-CN^- E] 299
36. FLORUA 300
36.1 Khái quát 300
36.2 Phương pháp chưng cất [1:4500-F^- B]:2012 301

36.3 Phương pháp so màu với thuốc thử SPADNS [1:4500-F^- D]:2012 303
36.4 Phương pháp so màu với thuốc thử ziriconializarin 305
37. HYDRO SUNFUA 306
37.1 Khái quát 306
37.2 Phương pháp xanh metylen [1:4500-S^{2-} D] 309
37.3 Phương pháp iod [1:4500-S^{2-} F] 311
38. PHOSPHAT 312
38.1 Khái quát 312
38.2 Phương pháp axit vanadomolybdophosphoric [1:4500-P C] 317
38.3 Phương pháp axit Ascobic [1:4500-P E] 318
39. SILIC 320
39.1 Khái quát 320
39.2 Phương pháp molybdosilicat [1:4500-Si D] 321
39.3 Phương pháp màu xanh heteropoly [1:4500-Si E] 323
40. SUNFAT 325
40.1 Khái quát 325
40.2 Phương pháp đo độ đục [1:4500-SO_4^{2-} E] 325
40.3 Phương pháp trọng lượng với cặn sau nung [1:4500-SO_4^{2-} C] 327
41. CHỈ TIÊU VI SINH 329
41.1 Định nghĩa Coliforms và E.coli 329
41.2 Phương pháp MPN (Most Probable Number) 330
41.3 Phương pháp đếm khuẩn lạc 334
41.4 Phương pháp xác định E. Coli/Coliform trên đĩa petrifilm 336
42. ĐÁNH GIÁ TẠI HIỆN TRƯỜNG 341
42.1 Nguyên tắc 341
42.2 Chuẩn bị mẫu đo tại hiện trường 342
42.3 Một số đánh giá đơn giản 343
43. MỘT SỐ HƯỚNG DẪN 346
43.1 Đánh giá nguồn nước 346
43.2 Đánh giá chất lượng nước trong các hệ thống xử lý nước 347
43.3 Đánh giá chất lượng nước trong hệ thống phân phối 348
TÀI LIỆU SỬ DỤNG 350
HỆ THỐNG ISO/IEC 17025 351

YÊU CẦU CHUNG VỀ NĂNG LỰC CỦA PHÒNG THỬ NGHIỆM VÀ HIỆU CHUẨN 351
DỤNG CỤ, HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ CHO 380
PHÒNG KIỂM NGHIỆM CHẤT LƯỢNG NƯỚC 380
TRA CỨU THEO NỘI DUNG 386

1. GIỚI THIỆU CHUNG

Tầm quan trọng của chất lượng nước và những thách thức

Nước sinh hoạt có chất lượng đạt mức an toàn là điều kiện cần thiết để bảo vệ sức khỏe và phát triển, tuy nhiên điều kiện cần thiết đó vẫn chưa được tiếp cận của hàng trăm triệu người đang sinh sống ở các nước đang phát triển. Tình trạng cấp nước không an toàn về chất lượng cùng với mất vệ sinh đã gây ra chết chóc cho trên 3 triệu người mỗi năm, trong đó phần lớn là trẻ em.

Kiểm soát chất lượng nước đòi hỏi một chương trình hành động quy mô rộng, toàn diện, liên tục, không những của các cơ quan có trách nhiệm mà còn của cả cộng đồng.

Chất lượng nước đến tay người sử dụng bị chi phối bởi các điều kiện:

1. Chất lượng của nguồn nước cấp.
2. Hiệu lực của các công trình xử lý nước.
3. Hoạt động an toàn của hệ thống phân phối nước.

Chất lượng của nguồn nước cấp phụ thuộc vào điều kiện tự nhiên và các giải pháp bảo vệ nguồn nước. Bảo vệ nguồn nước liên quan chặt chẽ với các chính sách quản lý nước thải, chất thải rắn, bảo vệ thực vật, canh tác nông nghiệp, nuôi trồng thủy sản, bảo vệ tầng nước ngầm với quy mô ở tầm quốc gia, liên vùng và địa phương, thậm chí giữa các quốc gia trong vùng.

Hệ thống xử lý nước về nguyên tắc có nhiệm vụ tách loại các tạp chất có hại ra khỏi môi trường nước, đảm bảo an toàn về phương diện sức khỏe cho người sử dụng. Khả năng tách loại các tạp chất có hại phụ thuộc vào hiệu lực của các kỹ thuật sử dụng và sự lựa chọn tổ hợp kỹ thuật trong một hệ thống xử lý nước.

Vận hành hệ thống xử lý nước luôn là điều kiện không thể thiếu nhằm kiểm soát chất lượng nước.

Về mặt khách quan, kỹ thuật xử lý nước được sử dụng để tách loại các tạp chất đã được biết và mức độ hiểu biết về các tạp chất có hại là chưa có điểm cuối, khi đó kỹ thuật hiện hành không có khả năng đáp ứng, chúng luôn trong tình trạng "bị trễ". Nhận thức về tạp chất có hại là một quá trình dần hoàn thiện và kiểm soát được chúng còn diễn ra chậm hơn. Ví dụ, trước thập kỷ 1970 chưa phát hiện hết được độc tính của sản phẩm phụ trong quá trình khử trùng nước với clo hoạt động là họ chất trihalometan và axit haloacetic, vì thế chúng chỉ được đưa vào danh mục cần kiểm soát vào thập niên 1990 ở phần lớn các nước. Một ví dụ khác là sự điều chỉnh nồng độ cho phép của arsen trong nước uống: tiêu chuẩn nồng độ arsen trong nước uống trước đây được quy định là 50 µg/l, sau được chỉnh sửa lại là 10 µg/l. Để thực hiện điều chỉnh đó, nước Mỹ cần thời gian thực hiện mất trên 10 năm.

Về nguyên tắc, mỗi tạp chất trong nước đều có thể tách loại với kỹ thuật thích hợp hiện có, tuy nhiên trong thực tế không thể thực hiện được do yếu tố kinh tế, thường xảy ra với các nước đang phát triển và các vùng nghèo do tiềm lực kinh tế thấp của họ.

Chất lượng nước luôn có xu hướng suy thoái so với chất lượng của nó khi ra khỏi hệ thống xử lý, trong quá trình vận chuyển trong hệ thống phân phối. Hiện tượng thường quan sát thấy là sự tái nhiễm vi sinh trong nước do hiệu lực của chất khử trùng giảm

trong đường ống dẫn nước, sự thẩm thấu từ bên ngoài vào hay do điều kiện môi trượng nước thích hợp cho vi sinh tái phát triển. Đóng cặn trong đường ống, già hóa vật liệu đường ống cũng gây ra thoái hóa chất lượng nước khi đến tay người sử dụng nước.

Do bị chi phối bởi nhiều yếu tố, kiểm soát được chất lượng nước đòi hỏi nhiều phương tiện cần thiết và ngày càng cao hơn, đồng hành với sự phát triển của khoa học, kỹ thuật, kinh tế và nhu cầu bức thiết của con người.

Vai trò của đánh giá chất lượng nước

Yếu tố đầu tiên không thể thiếu trong cả quá trình kiểm soát chất lượng nước là nhận biết đặc trưng chất lượng nước hay phân tích các thông số đặc trưng phản ánh chất lượng nước trong các phòng thí nghiệm và tại hiện trường. Kết quả đánh giá cho phép lựa chọn nguồn nước cấp, thiết lập công nghệ xử lý nước, vận hành hệ thống xử lý nước cũng như bảo trì hệ thống phân phối nước. Nó đóng vai trò hết sức quan trọng với tư cách là tiền đề trong kiểm soát chất lượng nước.

Để thực hiện được vai trò quan trọng đó cần tới hoạt động của các phòng thí nghiệm kiểm định chất lượng nước cùng với những đánh giá bổ sung tại hiện trường. Yêu cầu đối với một phòng thí nghiệm kiểm nghiệm chất lượng nước là cung cấp thông tin đúng, đại diện, bảo đảm tin cậy để sử dụng cho những mục đích được ấn định. Khả năng hoàn thành nhiệm vụ của một phòng thí nghiệm phụ thuộc vào nguồn nhân lực, trang bị phương tiện vật chất cần thiết và phương thức quản lý (xem phần tham khảo).

Nội dung tài liệu

Tài liệu "Sổ tay đánh giá chất lượng nước" (sử dụng cho các phòng thí nghiệm thuộc Trung tâm Nước sạch và Vệ sinh Môi trường nông thôn các tỉnh) được biên soạn với những nội dung sau:

1. Cung cấp cho người đọc những nét khái quát về đặc trưng chất lượng nước.
2. Đặc điểm chất lượng nước nguồn ở một số vùng của Việt Nam.
3. Khái quát về công nghệ xử lý nước đang áp dụng tại vùng nông thôn và hiệu lực của chúng.
4. Cơ sở vật chất cần thiết của một phòng thí nghiệm đánh giá chất lượng nước.
5. Kiến thức cơ sở về các phương pháp phân tích nước.
6. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu nước.
7. Phân tích một số chỉ tiêu trên cơ sở trang thiết bị thông dụng hiện có tại các phòng thí nghiệm.
8. Phương pháp đánh giá tại hiện trường.
9. Giới thiệu tiêu chuẩn hóa phương pháp phân tích nước của EU (ISO/TC147, CEN/TC 230) và hệ thống quản lý ISO – ICE 1725 – 2005 (phần tham khảo).

Mục đích và phạm vi sử dụng tài liệu

Nội dung trong tài liệu trước hết phục vụ công việc của các phòng kiểm nghiệm chất lượng nước sinh hoạt tại trung tâm nước sạch và vệ sinh môi trường nông thôn các tỉnh. Kết quả kiểm nghiệm chất lượng nước giúp cho việc lựa chọn nguồn nước, thiết lập công nghệ xử lý, vận hành hệ thống và duy trì hệ thống phân phối nước.

Mặt khác, nội dung tài liệu cũng là những thông tin giúp thêm cho các cấp quản lý đưa ra các quyết định về định hướng xây dựng các phòng thí nghiệm hoạt động theo hệ thống quản lý tiêu chuẩn trong tương lai.

Trên hết, nội dung trong tài liệu được hy vọng sẽ đóng góp và mục tiêu kiểm soát chất lượng nước, cấp nước an toàn cho người sử dụng.

2. HỆ THỐNG QUẢN LÝ PHÒNG KIỂM NGHIỆM

2.1 Nhiệm vụ và yêu cầu

Phòng thí nghiệm kiểm định chất lượng nước (PTN) là một đơn vị thuộc Trung tâm Nước sạch và Vệ sinh Môi trường (VSMT) Nông thôn các tỉnh, có nhiệm vụ cung cấp thông tin về đặc trưng chất lượng nước làm cơ sở cho các hoạt động lựa chọn nguồn nước cấp, thiết lập công nghệ và vận hành hệ thống xử lý nước, bảo trì hệ thống phân phối nước, kiểm soát chất lượng nước đến tay người sử dụng.

Để đáp ứng nhiệm vụ trên, các kết quả đánh giá đưa ra từ phòng thí nghiệm cần phải chính xác, có độ tin cậy cao và tính đại diện tốt, tóm lại phải đảm bảo chất lượng của các kết quả kiểm nghiệm.

Đòi hỏi trên chỉ đáp ứng được khi một phòng thí nghiệm được xây dựng và quản lý có hiệu quả, thể hiện trên các phương diện: nhân lực, trang thiết bị, công tác quản lý và đòi hỏi hoạt động của PTN từ phía khách hàng.

Các thành tố trên liên quan mật thiết với nhau, chi phối lẫn nhau và thể hiện ở hiệu quả cuối cùng là sự chính xác và độ tin cậy cao của kết quả kiểm định chất lượng nước. Một đội ngũ có trình độ chuyên môn cao, có kỷ luật lao động tốt không thể phát huy tác dụng nếu họ không được trang bị cơ sở vật chất làm việc thích hợp. Ngược lại, nhưng có kết quả tương tự nếu cơ sở vật chất đảm bảo nhưng trình độ chuyên môn không đáp ứng và không được quản lý đúng.

Nhu cầu từ phía khách hàng là động lực cho hoạt động của phòng thí nghiệm kiểm nghiệm chất lượng nước, nó chỉ hoạt động và phát triển được khi nó trở thành nhu cầu thực sự của xã hội, các nhà sản xuất và dịch vụ. Nhu cầu của khách hàng chính là "nguồn nuôi" hoạt động của PTN. Nhu cầu của khách hàng không đến từ một phía mà cả từ hai bên có nhu cầu và khả năng đáp ứng nhu cầu cùng với những thông tin cần thiết để kết nối nhu cầu của hai bên.

Phòng thí nghiệm kiểm định chất lượng nước có chức năng chính là phân tích các thành phần hóa học (chiếm trên 90 % chỉ tiêu) và thành phần vi sinh (dưới 10 % chỉ tiêu) trong nước. Trong quá trình thực hiện kiểm định chất lượng nước, PTN sử dụng các thiết bị, dụng cụ, hóa chất khác nhau phù hợp với mục đích cần phân tích. Các đánh giá có thể thực hiện trong phòng thí nghiệm hoặc tại hiện trường, đôi khi kết hợp cả công cụ điều tra, phỏng vấn, tuy nhiên công việc chủ yếu là phân tích trong phòng thí nghiệm.

Để có được các kết quả phân tích đảm bảo độ tin cậy cao, các phòng thí nghiệm cần xây dựng một hệ thống đảm bảo chất lượng mà hệ thống này có khả năng nhận ra những sai sót tối thiểu và xử lý các sai sót trong suốt quá trình trước, trong và sau khi phân tích.

Ngoài phần việc thao tác chuyên môn cho từng đối tượng phân tích cụ thể, PTN phải thiết lập, thực hiện và duy trì một hệ thống quản lý phù hợp với phạm vi hoạt động. PTN phải lập thành văn bản các chính sách, hệ thống, chương trình, thủ tục và hướng dẫn

trong phạm vi cần thiết để đảm bảo chất lượng kết quả thử nghiệm và hiệu chuẩn. Tài liệu hệ thống phải được phổ biến, hiểu rõ, luôn sẵn có và được nhân viên thích hợp áp dụng. Các mục tiêu chung phải được thiết lập và phải được xem xét của lãnh đạo. Bản công bố chính sách chất lượng phải được ban hành theo thẩm quyền của lãnh đạo cao nhất với đầy đủ thông tin rõ ràng và chặt chẽ.

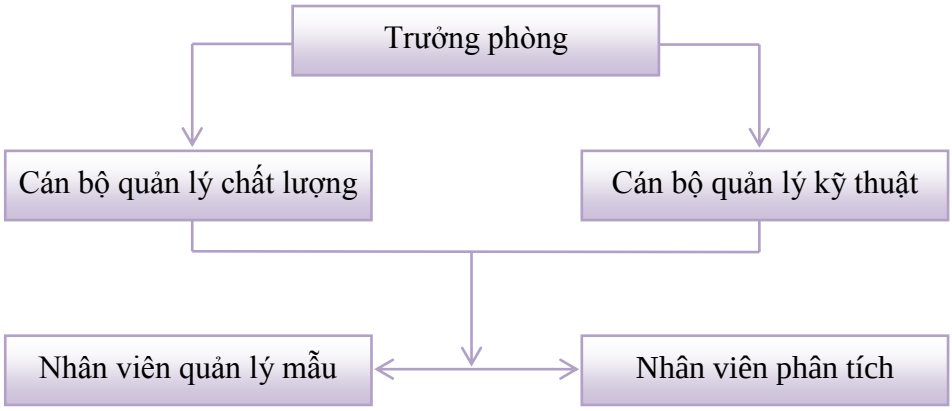
2.2 Cơ cấu tổ chức

Phòng thí nghiệm phải xác định được cơ cấu tổ chức, chức năng nhiệm vụ, mối quan hệ giữa các bộ phận và có khả năng chịu trách nhiệm về mặt pháp lý.

PTN có trách nhiệm thực hiện các hoạt động phân tích, thử nghiệm và hiệu chuẩn các phương pháp phân tích chỉ tiêu đánh giá chất lượng nước, đảm bảo độ chính xác, độ lặp lại cao. Bên cạnh đó, hệ thống quản lý PTN phải bao quát được các hoạt động được thực hiện tại cơ sở PTN và tại hiện trường bên ngoài PTN.

Tổ chức một PTN với chức năng, nhiệm vụ của từng bộ phận được cơ cấu theo sơ đồ sau:

Sơ đồ cơ cấu tổ chức phòng thí nghiệm:



a) Trưởng phòng.

Là người chịu trách nhiệm quản lý trực tiếp các hoạt động chung của phòng thí nghiệm, đưa ra các đường lối, định hướng các hoạt động để chất lượng phân tích đạt hiệu quả cao, phù hợp với các chính sách chất lượng đã cam kết với Lãnh đạo cơ quan và các hợp đồng đã được ký kết. Bên cạnh đó, trưởng phòng thí nghiệm có thẩm quyền ký và phê duyệt các văn bản của hệ thống tài liệu, chịu trách nhiệm về mọi hoạt động của phòng thí nghiệm, đồng thời đưa ra các ý kiến đề xuất với Lãnh đạo cơ quan những nhu cầu về tăng, giảm nhân sự, trang thiết bị, máy móc, dụng cụ, hóa chất và phương pháp phân tích cho phòng thí nghiệm.

Ngoài ra, trưởng phòng thí nghiệm phải giải quyết được những rủi ro, kiến nghị hoặc khiếu nại gặp phải trong quá trình điều hành hoạt động PTN.

b) Cán bộ quản lý chất lượng.

- Phụ trách chất lượng PTN, giám sát hệ thống quản lý chất lượng, đảm bảo mọi hoạt động của PTN được tuân thủ và thực hiện đúng theo quy định có sẵn, chịu trách nhiệm trước các hoạt động kiểm tra, phân tích chất lượng nước.

- Chủ trì hoạt động đánh giá chất lượng nội bộ, thiết kế và thực hiện chương trình kiểm soát chất lượng.
- Cán bộ quản lý chất lượng liên hệ và đề xuất với Lãnh đạo cơ quan các chính sách, nguồn lực phát triển PTN.
- Theo dõi, ban hành, phân phối, lưu giữ và sửa đổi tài liệu của hệ thống quản lý chất lượng.
- Nhận xét, kiểm tra, đánh giá năng lực của nhân viên cũ và quá trình tập sự của nhân viên mới để duy trì và đảm bảo chất lượng nhân viên PTN.

c) Cán bộ quản lý kỹ thuật.

- Chịu trách nhiệm về các hoạt động kỹ thuật của PTN, quản lý các trang thiết bị và giám sát các điều kiện về môi trường, vệ sinh an toàn lao động của PTN.
- Lập kế hoạch và tổ chức các chế độ kiểm tra, bảo dưỡng, kiểm định hiệu chuẩn các trang thiết bị, tiến hành xử lý sửa chữa hoặc đề nghị thay thế khi xảy ra sự cố hư hỏng thiết bị của PTN nhằm bảo đảm mọi hoạt động về kỹ thuật của thiết bị đạt chất lượng cao nhất.
- Quản lý hồ sơ máy móc, thiết bị PTN, theo dõi tình trạng hoạt động và chu kỳ kiểm tra, bảo dưỡng hoặc kiểm định, hiệu chuẩn các trang thiết bị để đảm bảo tính chính xác và ổn định của thiết bị phân tích.
- Thực hiện các nhiệm vụ khác do Lãnh đạo Phòng và Lãnh đạo cơ quan phân công.

d) Nhân viên bộ phận quản lý mẫu.

- Các nhân viên lấy mẫu phải được đào tạo đầy đủ kỹ năng và hiểu biết về quy trình lấy mẫu sao cho chính xác và đại diện cho khu vực cần nghiên cứu.
- PTN phải có các thủ tục vận chuyển, tiếp nhận, quản lý, lưu trữ để bảo vệ tính toàn vẹn của mẫu thí nghiệm.
- Các mẫu không phân tích tại hiện trường, được đưa về phòng phân tích phải được các nhân viên bộ phận nhận mẫu mã hóa đầy đủ các thông tin cần thiết để đảm bảo mẫu nhận được không bị hư hỏng, thay đổi chất lượng hoặc nhầm lẫn ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Nhân viên tiếp nhận mẫu chuyển đến bộ phận phân tích cần có văn bản và hồ sơ lưu trữ với các thủ tục sẵn có tại PTN.
- Nhân viên bộ phận lưu mẫu có nhiệm vụ thực hiện đúng quy trình bảo quản mẫu sau khi phân tích, đảm bảo chất lượng mẫu trong những thời hạn xác định với các thông tin đã được mã hóa. Các mẫu chưa thử nghiệm phải được bảo quản để đảm bảo tính toàn vẹn của mẫu.
- Loại bỏ các mẫu đã hết thời hạn phân tích theo đúng quy định và thủ tục quản lý mẫu.

e) Nhân viên phân tích mẫu.

- Nhân viên trực tiếp thử nghiệm, phân tích các chỉ tiêu trong PTN phải tuân thủ theo sự phân công và các quy định của PTN và các quy định trong phương pháp thử nghiệm.

- Chịu trách nhiệm với các kết quả trực tiếp phân tích, hoàn thành phiếu kết quả sau quá trình phân tích
- Tham gia xây dựng, áp dụng và cải tiến hệ thống quản lý.

2.3 Hệ thống quản lý nguồn lực

2.3.1 Nhân sự

Lãnh đạo phòng thí nghiệm phải bố trí những người có đủ năng lực và trình độ chuyên môn để vận hành các thiết bị cụ thể, thực hiện thử nghiệm, hiệu chuẩn, đánh giá và báo cáo kết quả.

Các nhân viên PTN phải có đủ kiến thức, trình độ, được đào tạo, có kinh nghiệm phù hợp với lĩnh vực phân tích và kiểm định chất lượng nước. Nhân viên PTN phải chịu trách nhiệm về các nhận xét, diễn dải trong báo cáo kết quả phân tích, nắm bắt được những sai lệnh đôi khi gặp phải trong quá trình phân tích, có kiến thức về các yêu cầu chung do luật pháp và các tiêu chuẩn quy định.

PTN phải sử dụng những người làm việc dài hạn hoặc hợp đồng với PTN và đảm bảo những nhân viên này được giám sát, có năng lực và phù hợp với công việc thực tế của PTN. Lãnh đạo PTN cần có sự cân nhắc khi xác định nhân viên thích hợp để thực hiện công việc và phải lập và duy trì bản mô tả trách nhiệm và quyền hạn cụ thể của từng nhân viên trong PTN.

Đối với việc cải tiến kỹ thuật và nâng cao năng suất lao động dựa trên việc thực hiện các phương pháp phân tích mới, lãnh đạo PTN phải xây dựng kế hoạch, liên hệ với các đơn vị liên ngành về huấn luyện, đào tạo kỹ năng cho nhân viên phù hợp với nhiệm vụ hiện tại và tương lai PTN.

Nhân viên phải được thông báo, hướng dẫn các thông tin liên quan, tham gia các lớp tập huấn về các vấn đề vệ sinh an toàn PTN.

Nhân viên phải ký cam kết bảo mật các thông tin theo quy định và có trách nhiệm hoàn thành tốt công việc được giao.

2.3.2 Tiện nghi và môi trường làm việc

Về tiện nghi và môi trường làm việc trong phòng thí nghiệm phải thuận tiện để thực hiện chính xác việc kiểm tra, xét nghiệm, bao gồm nguồn năng lượng và các điều kiện môi trường xung quanh (ánh sáng, nhiệt độ và độ ẩm liên quan, kiểm soát thông gió, sự nhiễm bẩn, vệ sinh, tiếng ồn).

Phòng thí nghiệm phải đảm bảo điều kiện môi trường không ảnh hưởng đến kết quả hoặc đến chất lượng cần có của bất kỳ phép đo nào, đảm bảo không xảy ra nhiễm bẩn mẫu. Đặc biệt quan tâm khi lấy mẫu, thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn, đôi khi phải lập thành văn bản, quy trình các yêu cầu kỹ thuật về tiện nghi và điều kiện môi trường mà chúng có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phòng thí nghiệm phải theo dõi, kiểm tra ghi chép các điều kiện môi trường theo yêu cầu của các quy định kỹ thuật liên quan, các phương pháp và thủ tục hoặc nơi mà các điều kiện môi trường có thể ảnh hưởng đến chất lượng việc kiểm tra, xét nghiệm (vô trùng sinh học, bụi, nhiễu điện từ, bức xạ, độ ẩm, nguồn điện, nhiệt độ, âm thanh và độ rung thích hợp với các hoạt động của phòng thí nghiệm). Cần phải dừng ngay nếu phát hiện có yếu tố nào đó ảnh hưởng lên kết quả kiểm tra xét nghiệm, do vậy, phải có sự

ngăn cách có hiệu quả giữa các khu vực có các hoạt động không tương thích ở gần nhau và các biện pháp phải được thực hiện nhằm đảm bảo vệ sinh môi trường tốt trong PTN.

Khu vực đặt thiết bị, hóa chất cần đảm bảo không bị ảnh hưởng lẫn nhau và đảm bảo an toàn chống cháy nổ cho phòng thí nghiệm.

2.3.3 Hồ sơ, tài liệu

PTN phải thiết lập và duy trì các thủ tục kiểm soát tất cả các hồ sơ, tài liệu thuộc hệ thống quản lý (các tài liệu nội bộ hoặc có nguồn gốc từ bên ngoài) như: các chế định, tiêu chuẩn, tài liệu chuẩn hóa khác, phương pháp thử và/hoặc hiệu chuẩn cũng như các tài liệu, phần mềm, quy định kỹ thuật, hướng dẫn và sổ tay.

Thời gian lưu hồ sơ không được dưới 3 năm trừ khi có giao ước hợp đồng hoặc quy định pháp lý.

Hồ sơ kiểm nghiệm cần bao gồm các nội dung sau:

- Nhận dạng mẫu.
- Xác nhận phương pháp kiểm nghiệm.
- Thời gian kiểm nghiệm.
- Hiệu chuẩn thiết bị thử nghiệm.
- Dữ liệu quan trắc gốc, tính toán kết quả bao gồm cả dấu hiệu, dữ liệu để có thể nhận biết, truy xuất tới điều kiện thực hiện phân tích.
- Nhân viên thực hiện kiểm nghiệm.
- Bằng chứng về kiểm tra, xác nhận việc tính toán và truyền dữ liệu.

Các tài liệu được định kì xem xét, nếu cần thiết, được sửa đổi để đảm bảo rằng chúng tiếp tục phù hợp và tuân thủ theo các yêu cầu được áp dụng. Tất cả các tài liệu không còn hiệu lực hoặc lỗi thời phải bị thu hồi ở tất cả các nơi sử dụng, hoặc bằng cách khác nhằm đảm bảo không cho tái sử dụng các tài liệu đó. Các tài liệu lỗi thời được lưu giữ do yêu cầu pháp lý hoặc vì mục đích lưu lại thông tin phải được đánh dấu thích hợp.

Các hạng mục hồ sơ được quản lý lưu giữ cần được định dạng và đánh dấu rõ ràng, được ghi chép cụ thể về vị trí, thời gian từ lúc tiếp nhận, sử dụng và lưu giữ.

Khi sử dụng máy tính hoặc trang thiết bị tự động hóa để thu nhận, xử lý, ghi lại, báo cáo, lưu giữ hoặc tra cứu các dữ liệu PTN phải đảm bảo có đầy đủ, chi tiết thông tin và được phê duyệt là thích hợp để dễ sử dụng. Các văn bản dữ liệu được lưu dưới dạng này cũng phải được giới hạn ở tính toàn vẹn, tính bảo mật khi đăng nhập hoặc thu thập dữ liệu, lưu giữ dữ liệu, truyền và xử lý dữ liệu.

Cán bộ quản lý và nhân viên PTN phải có kế hoạch bảo trì cho máy tính và các thiết bị tự động hóa để đảm bảo chúng được hoạt động tốt trong các điều kiện môi trường và mọi điều kiện hoạt động để duy trì tính toàn vẹn của dữ liệu.

2.3.4 Thiết bị

Phòng thí nghiệm phải được trang bị đầy đủ mọi thiết bị lấy mẫu, đo và phân tích cần thiết để thực hiện chính xác công việc kiểm nghiệm.

Thiết bị được sử dụng để kiểm nghiệm và lấy mẫu phải có khả năng đạt độ chính xác cần thiết, phù hợp với quy định kỹ thuật liên quan. Trước khi đưa vào sử dụng, thiết

bị phải được kiểm tra hoặc hiệu chuẩn để khẳng định rằng thiết bị đáp ứng các yêu cầu quy định kỹ thuật của PTN.

Chỉ những người được phép mới có quyền sử dụng thiết bị. PTN phải luôn có hướng dẫn về sử dụng và bảo trì trang thiết bị.

Các thông tin kỹ thuật của thiết bị sử dụng phải được quản lý với đầy đủ các thông tin liên quan như: nguồn gốc, quy định kỹ thuật, hiện trạng của thiết bị, hiện trạng sử dụng (sự cố, hư hỏng, sửa chữa thay đổi thiết bị, tình hình hoạt động), vị trí hiện tại của thiết bị và kế hoạch bảo trì thích hợp.

Thiết bị phải được để riêng, được dán nhãn hay đánh dấu rõ ràng, có các thủ tục về bảo quản, vận chuyển, lưu giữ, sử dụng an toàn và bảo dưỡng theo kế hoạch đảm bảo cho thiết bị hoạt động tốt, nhằm ngăn ngừa sự nhiễm bẩn hoặc tránh xuống cấp.

PTN phải thực hiện hiệu chuẩn kiểm tra thiết bị thường kỳ để duy trì mức độ tin cậy về tình trạng hoạt động của thiết bị, việc hiệu chuẩn này phải được thực hiện theo một thủ tục đã quy định, các thiết bị, hóa chất hiệu chuẩn phải được bảo vệ và kiểm soát để đảm bảo tính đúng đắn của kết quả hiệu chuẩn.

2.3.5 Hóa chất

PTN phải có thủ tục để kiểm soát việc tiếp nhận, kiểm tra, sử dụng, bảo quản và thanh lý các hóa chất, thuốc thử.

Nhãn gốc trên bao bì hóa chất, thuốc thử phải được thể hiện bằng ngôn ngữ mà nhân viên có thể đọc, hiểu được và phải có đủ thông tin về tiêu chuẩn kỹ thuật của hóa chất, thuốc thử như:

- Nguồn gốc xuất xứ
- Tên hóa chất
- Các thành phần và nồng độ
- Hạn sử dụng
- Cảnh báo (nếu có)

Các hóa chất, thuốc thử hoặc dung dịch chuẩn PTN đã pha chế cần có hồ sơ thể hiện việc thực hiện pha hóa chất, thuốc thử hoặc dung dịch chuẩn. Trên mỗi chai hóa chất, thuốc thử hoặc dung dịch chuẩn pha chế cần có nhãn với đủ nội dung sau:

- Tên hóa chất
- Nồng độ
- Ngày pha
- Người pha
- Hạn sử dụng
- Cảnh báo (nếu cần thiết)
- Chế độ bảo quản

Các hóa chất được quy định rõ ràng về tình trạng sử dụng, vị trí lưu giữ, và chế độ bảo quản để đảm bảo độ an toàn, và hiệu quả tốt cho quá trình phân tích. Các hóa chất phải được chuẩn hóa nồng độ trước khi sử dụng.

PTN phải có biện pháp thu gom, xử lý rác thải hóa chất tránh gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng không tốt tới sức khỏe nhân viên PTN.

2.3.6 An toàn lao động

Phòng thí nghiệm là nơi thực hành, học tập, nghiên cứu của mọi người. Tuy nhiên, đó cũng là nơi đặc biệt nguy hiểm nếu không tuân thủ nội quy, quy định an toàn phòng thí nghiệm.

Vì vậy, tất cả mọi người bước vào phòng thí nghiệm phải biết và hiểu hướng dẫn an toàn phòng thí nghiệm để đảm bảo an toàn cho chính bản thân và những người khác mình cùng làm việc, cũng như đảm bảo an toàn môi trường.

Trang bị bảo hộ.

- Phải mặc áo blu khi làm việc trong phòng thí nghiệm; sử dụng công cụ bảo hộ lao động (găng tay, khẩu trang,…) khi làm việc với chất độc, chất dễ cháy, chất dễ nổ, axit và kiềm đặc, dung môi hữu cơ (hình 2.1a).
- Đeo kính bảo hộ khi làm việc trong phòng thí nghiệm (hình 2.1b). Không đeo kính sát tròng.
- Đeo mặt nạ chống khí độc, hạn chế các khí độc hại bay ra trong khi đang làm thí nghiệm.
- Đeo găng tay cao su khi làm việc với hóa chất (hình 2.1c), cần chú ý trước khi sử dụng phải xem bao tay có bị thủng không.
- Trong phòng thí nghiệm, cần phải có tủ hút khí độc (là một tủ kính có bộ phận hút gió, các khí độc sẽ theo ống dẫn ra ngoài) (hình 2.1d).



(a)



(b)


(c)

(d)

Hình 2.1 Trang bị bảo hộ, áo blu (a); kính bảo hộ (b); găng tay cao su (c) và tủ hút khí độc (d)

2.3.7 Quy định hoạt động trong phòng thí nghiệm

- Đồ dùng cá nhân (túi, cặp…) phải được để gọn gàng. Không được để hóa chất lên trên bàn làm việc hay bàn uống nước.
- Nghiêm cấm ăn, uống trong phòng thí nghiệm, cũng như để đồ ăn uống trong tủ lạnh để hóa chất.
- Không được hút thuốc, đùa nghịch trong phòng thí nghiệm.
- Không để vật dụng, hóa chất trên sàn nhà, trên lối đi.
- Tuyệt đối không dùng một dụng cụ lấy cùng lúc nhiều loại hoá chất.
- Các thí nghiệm với các chất độc, chất bay hơi phải tiến hành trong tủ hút.
- Không được nếm thử hóa chất gì trong phòng, không ngửi trực tiếp các chất khí hay chất có mùi.
- Rửa tay và các dụng cụ thí nghiệm khi làm xong thí nghiệm và trước khi ra khỏi phòng thí nghiệm. Dụng cụ, thiết bị thí nghiệm phải được dọn dẹp gọn gàng và để về đúng nơi quy định.
- Tìm ngay thiết bị ứng cứu sự cố khi bước vào phòng gồm thiết bị chữa cháy, vòi nước rửa mắt, hoá chất cấp cứu...

2.3.8 Quy định khi sử dụng hóa chất

Quy định chung.

- Cần tuân thủ nghiêm các quy định sử dụng hóa chất, chú ý các ký hiệu vật tư ghi trên các chai lọ đựng hóa chất về độ độc, tính an toàn (hình 2.2).


Chất độc (T) và rất độc (T^+)


Chất dễ cháy (F) và rất dễ cháy (F^+)


Chất dễ bắt lửa (X_i) và độc (X_n)



Chất gây nổ (E)



Chất oxi hóa mạnh



Chất ăn mòn (C)



Chất gây nguy hiểm với môi trường (N)



Chất phóng xạ



Chất độc sinh học



Chất phản ứng mạnh với nước

Hình 2.2 Những ký hiệu cần chú ý

- Hóa chất phải được sắp xếp trong kho hay tủ theo từng loại (hữu cơ, vô cơ, muối, axit, bazơ, kim loại,...) hay theo một thứ tự a, b, c để khi cần dễ tìm.
- Tất cả các chai lọ đều phải có nhãn ghi, phải đọc kỹ nhãn hiệu hóa chất trước khi dùng, dùng xong phải trả về đúng vị trí ban đầu.
- Chai lọ hóa chất phải có nắp. Trước khi mở chai hóa chất phải lau sạch nắp, cổ chai, tránh bụi bẩn bay vào làm hỏng hóa chất đựng trong chai.
- Các loại hóa chất dễ bị thay đổi ngoài ánh sáng cần phải được giữ trong chai lọ màu vàng hoặc nâu và bảo quản trong tối hoặc để trong túi nilon màu đen.
- Không ngửi trực tiếp các chất dễ cháy, dễ bay hơi..., và phải đưa vào tủ hút, chú ý đậy kín nắp sau khi lấy hóa chất xong.
- Các chất, dung môi độc khi pha chế và sử dụng phải được tiến hành trong tủ hút và làm cẩn thận để tránh đổ vỡ, rơi rớt hóa chất. Ví dụ, không đổ nước vào axit đậm đặc, kiềm đặc; natri kim loại không để gần nước...
- Không được hút hóa chất bằng miệng mà phải sử dụng dụng cụ riêng như pipet và quả bóp, hay pipet nhựa…
- Các chất, dung môi dễ cháy không để gần lửa, không đun dưới ngọn lửa trần.
- Các dung môi đã sử dụng nên thu gom riêng vào các can, thùng chứa riêng để xử lý, tuyệt đối không nên xả vào nguồn nước thải.

Quy định đối với hóa chất dễ cháy nổ.

- Trong khu vực có hóa chất dễ chảy nổ, phải có biển báo cấm lửa, cấm hút thuốc. Tất cả các dụng cụ điện, thiết bị điện đều phải là loại phòng chống cháy nổ.
- Không dùng thiết bị, thùng chứa, chai lọ không chịu nhiệt cho hóa chất dễ cháy nổ. Khi dùng chai lọ thủy tinh, sành sứ, phải có vỏ đệm chống vỡ do va đập. Thùng chứa, chai lọ đựng hóa chất dễ cháy nổ phải có nhãn và ký hiệu rõ ràng.
- Không để hóa chất dễ cháy nổ cùng chỗ với các chất duy trì sự cháy (như oxy hoặc các chất thải oxy), không để gần nguồn phát nhiệt.
- Trong mỗi phòng thí nghiệm không được để quá 20 lít tổng số các loại dung môi dễ cháy nổ.

- Nhất thiết phải tiến hành trong tủ hút khi chưng cất dung môi dễ cháy nổ, kể cả rót dung môi. Hệ thống chưng cất phải kín, kể cả lắp bình hứng để thu dung môi.
- Không được đun nóng chất lỏng dễ cháy bằng ngọn lửa trực tiếp. Thiết bị pha chế dung môi phải cách xa bếp lửa, lò nấu từ 10 m trở lên.
- Phải đeo kính bảo hiểm khi chưng cất chân không.
- Khi đun nóng chất lỏng dễ cháy, chỉ được mở nắp nồi sau khi đã đun xong và hỗn hợp bên trong đã đủ nguội.
- Trong khu vực có hóa chất dễ cháy nổ đều phải thông thoáng bằng thông gió tự nhiên hoặc nhân tạo không để ở góc chết.

Quy định đối với hóa chất ăn mòn.

- Khi di chuyển, nâng hạ hoặc đóng rót các hóa chất ăn mòn không được bê trực tiếp mà phải có thiết bị chuyên dụng.
- Các phòng thí nghiệm sản xuất và sử dụng hóa chất ăn mòn phải có biện pháp hạn chế sự ăn mòn. Phải có hệ thống cống rãnh thoát chất ăn mòn và hệ thống thu hồi xử lý.
- Tại nơi có hóa chất ăn mòn phải có vòi nước, dung dịch natri bicarbonat ($NaHCO_3$) có nồng độ 0,3 %, dung dịch axit axetic nồng độ 0,3 % hoặc các chất khác có tác dụng cấp cứu kịp thời tại chỗ khi xảy ra tai nạn.
- Tất cả các chất thải đều phải được xử lý không còn tác dụng ăn mòn trước khi đi ra ngoài.

Quy định đối với hóa chất độc.

- Cơ sở sử dụng hóa chất độc phải có trách nhiệm bảo vệ môi trường xung quanh khu vực làm việc, đặc biệt là bảo vệ nguồn nước. Tất cả các chất thải phải được xử lý đạt tiêu chuẩn vệ sinh cho phép trước khi thải vào môi trường.
- Nơi có hơi khí độc, bụi phải có hệ thống hút đảm bảo nồng độ chất độc trong môi trường làm việc không vượt quá nồng độ giới hạn cho phép.
- Phải có chế độ kiểm tra định kỳ nồng độ các chất độc trong môi trường.
- Phải đeo khẩu trang có tẩm chất phòng độc thích hợp khi tiếp xúc với hóa chất độc.
- Các bình lọ chứa hóa chất độc phải kín, có dán nhãn ký hiệu độc theo quy định.
- Nghiêm cấm dùng các dụng cụ, bình chứa các hóa chất độc để chứa đựng các chất khác.
- Cấm hút dung dịch hóa chất độc bằng miệng, không được cầm nắm hóa chất độc trực tiếp bằng tay. Các dụng cụ cân, đong hóa chất độc sau khi đã dùng phải lau rửa sạch sẽ.

Quy định về bảo quản và vận chuyển hóa chất.

Khi làm việc với hóa chất, nhân viên phòng thí nghiệm cần hết sức cẩn thận, tránh gây những tai nạn đáng tiếc cho mình và cho mọi người. Những điều cần nhớ khi sử dụng và bảo quản hóa chất như sau:

- Hóa chất nguy hiểm nhất thiết phải để trong kho. Nghiêm cấm để ngoài trời.
- Kho chứa hóa chất nguy hiểm phải chia khu vực sắp xếp theo tính chất của hóa chất.
- Không được xếp trong cùng một kho những hóa chất có tính chất đối nhau hoặc có phương pháp chữa cháy hoàn toàn khác nhau.
- Việc chuyển rót hóa chất độc không được làm trong phòng làm việc phải làm trong tủ hút hoặc phòng riêng đảm bảo vệ sinh an toàn, có hệ thống hút hơi độc tốt. Khi cân đong hóa chất độc không được làm rơi vãi hoặc tung bụi.
- Phải có quy chế cấp phát hóa chất độc nghiêm ngặt, ghi chép xuất, nhập đầy đủ.
- Bao bì thiết bị chứa hóa chất độc phải chắc chắn, kín, không rò rỉ, thoát hơi, không được để hóa chất vương vãi trong phòng làm việc. Phải có nhãn hiệu đầy đủ, rõ ràng.

2.3.9 Sử dụng các dụng cụ thủy tinh

- Nhìn chung tất cả các dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm đều phải rửa rất cẩn thận, phải thật sạch, thật khô trước khi sử dụng. Có thể rửa bằng nước, xà phòng, các dung dịch kiềm yếu, dung môi hữu cơ, dung dịch axit rửa (pha 20 g $K_2Cr_2O_7$ trong 500 ml axit H_2SO_4 đặc).
- Đối với các dụng cụ thủy có nút nhám như bình tam giác, bình cầu, khóa của buret,... khi dùng cần lưu ý bôi vaselin vào chỗ nhám để cho kín, không bị kẹt rít và dễ mở.
- Khi cho ống thủy tinh qua nút cao su phải cẩn thận rất dễ gãy.
- Không được cho nước nóng, nước sôi vào dụng cụ thủy tinh đang lạnh hoặc ở nhiệt độ thường rất dễ vỡ.
- Không được đặt đột ngột các đồ thủy tinh đang nóng xuống nền đá lạnh vì dễ gây nứt, vỡ đồ thủy tinh.
- Nếu bị đứt tay bằng thủy tinh cho chảy máu vài giây để chất bẩn ra hết rồi dùng cồn 90^o rửa và băng lại.
- Thủy tinh khi vỡ, gẫy tạo ra những góc cạnh sắc rất nguy hiểm, có thể làm tổn thương người làm công tác dọn dẹp trong phòng thí nghiệm. Tất cả các dụng cụ thủy tinh khi đã loại bỏ cần phải được khử trùng và phải bỏ vào thùng rác chuyên dụng có cảnh báo chứa vật sắc nhọn.

2.3.10 Sử dụng các thiết bị điện, điện tử

- Phải kiểm tra các thiết bị điện trước khi sử dụng, tránh bị hở điện hay thiết bị đã hỏng không sử dụng được.
- Không nên sử dụng thiết bị điện khi tay đang ướt hay có nước, hoặc các thiết bị bị đổ nước hay hóa chất khác.
- Khi cất nước phải thường xuyên kiểm tra nguồn nước vào thiết bị, không để xảy ra cạn nước.

- Khi sử dụng xong thiết bị như lò nung, tủ sấy, bếp đun... trong phòng thí nghiệm, phải tắt công tắc thiết bị và tắt nguồn điện để tránh làm hỏng thiết bị cũng như an toàn cháy nổ.
- Thực hiện đúng quy trình phân tích, tuân thủ tuyệt đối quy trình vận hành máy móc và thiết bị trong quá trình làm việc tại phòng thí nghiệm. Ghi nhật ký sử dụng máy móc, thiết bị thí nghiệm vào sổ nhật ký sau mỗi lần sử dụng.
- Tuyệt đối không sử dụng các thiết bị, máy móc, dụng cụ không liên quan và chưa biết quy trình sử dụng.

CHẤT LƯỢNG NƯỚC SINH HOẠT

3. ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG NƯỚC CẤP

Theo tổ chức y tế thế giới (WHO), có tới 80 % bệnh tật của con người có liên quan trực tiếp đến chất lượng không an toàn của nước sinh hoạt.

Trong quá trình lưu chuyển của nước mặt, lưu giữ trong lòng đất của nước ngầm, một loạt các tác nhân có khả năng gây độc cho người sử dụng hình thành và tồn tại trong nước. Chất gây độc cũng có thể hình thành trong quá trình xử lý và chuyển tải nước đến người tiêu dùng nếu các công đoạn trên không được thực hiện hợp lý. Hoạt động trong sản xuất nông nghiệp, công nghiệp, dịch vụ, sinh hoạt thải ra nhiều loại tạp chất, chúng thâm nhập vào các nguồn nước và rất nhiều loại trong chúng có tính độc hại rất lớn ngay với nồng độ rất thấp.

Có đủ nước sử dụng cho sinh hoạt là nhu cầu cơ bản của cuộc sống. Nước sinh hoạt đảm bảo về chất lượng là một trong các yếu tố quan trọng để giữ gìn sức khỏe, ngăn ngừa bệnh tật.

Nước sinh hoạt khai thác từ các nguồn khác nhau chứa chủng loại tạp chất khác nhau và với mức độ khác nhau. Loại tạp chất có lợi hoặc vô hại cho người sử dụng không nhiều, phần lớn thuộc loại có hại và rất nguy hại.

Nước đảm bảo an toàn về chất lượng là loại nước không chứa các loại tạp chất độc hại hoặc có mặt nhưng chỉ với mức độ (nồng độ) tối đa cho phép được quy định theo tiêu chuẩn của tổ chức y tế thế giới, của quốc gia, của ngành hay địa phương. Tiêu chuẩn chất lượng nước sinh hoạt có tính linh hoạt, không cứng nhắc, thường thay đổi theo thời gian do điều kiện xã hội, văn hóa, kinh tế của từng khu vực là khác nhau. Mặt khác, nhận thức và hiểu biết của con người cũng hoàn thiện theo thời gian nên các tiêu chuẩn được quy định thường là ngày càng trở nên ngặt nghèo hơn.

Dĩ nhiên, tiêu chuẩn ngặt nghèo sẽ đảm bảo tính an toàn cao cho người sử dụng, tuy vậy với những quốc gia, vùng không đủ khả năng về mặt kinh tế, xã hội, văn hóa, điều kiện tự nhiên để thực hiện các tiêu chuẩn đó thì sẽ không có khả năng cấp đủ lượng nước cho người dùng. Trong hoàn cảnh đó cần có những quy định linh hoạt để phù hợp với điều kiện thực tế, có thể thông tin rộng rãi đến người tiêu dùng về các chỉ tiêu chưa đạt mức an toàn để những người sử dụng có thể khắc phục mang tính cục bộ, ví dụ với những

gia đình có khả năng kinh tế, họ sẽ lắp đặt thêm các thiết bị xử lý tương ứng cho mục đích sử dụng cụ thể.

Chủng loại tạp chất gây độc cho sức khỏe trong nước khá phong phú, có thể phân thành ba nhóm chính :

- Tạp chất vi sinh vật.
- Tạp chất hóa học.
- Tạp chất phóng xạ.

Với mức độ khác nhau, các nguồn nước phần lớn nhiễm bẩn bởi vi sinh và các hợp chất hóa học. Tạp chất phóng xạ ít gặp ở các nguồn nước trừ những khu vực đặc biệt (do bản chất tự nhiên hay nhân tạo). Ngoài các thành phần độc tố, nước sử dụng cho sinh hoạt cũng yêu cầu về phương diện cảm quan, tuy các thành phần này ít tác động trực tiếp tới sức khỏe của người sử dụng.

3.1 Chất lượng cảm quan

Yếu tố cảm quan là các đặc trưng có khả năng nhận biết thông qua các cơ quan cảm nhận của người và động vật. Chất lượng cảm quan trong nước bao gồm các chỉ tiêu mùi, vị, màu, độ đục, độ khoáng và độ cứng. Các đặc trưng trên có thể xuất phát từ nguồn nước, từ quá trình xử lý, vận chuyển nước trong mạng phân phối.

Độ đục và độ màu.

Độ đục của nước hình thành do các thành phần chất rắn không tan trong nước, nó gây ra hiện tượng tán xạ ánh sáng, gây ra màu tối cho nước. Độ đục của nước tự nhiên ít tác động đến cuộc sống của thủy động vật, tuy nhiên nó cản trở tính thấu quang của môi trường nước, cản trở quá trình quang hợp của thủy thực vật sống chìm trong nước.

Nước tinh khiết không có màu. Màu trong nước hình thành do sự có mặt của các tạp chất màu tan trong nước và thường bền trong môi trường nước. Trong các nguồn nước mặt tự nhiên, màu của nước chủ yếu là các sản phẩm của quá trình phân hủy thực vật, động vật. Màu hấp thụ ánh sáng, vì vậy cũng tác động tiêu cực đến thủy thực vật.

Nước ngầm thường có độ màu thấp do các thành phần gây màu bị hấp phụ trong tầng đất.

Mùi.

Mùi của nước có nguyên nhân từ các chất dễ bay hơi có mặt trong môi trường nước. Đặc tính chung của các chất tạo thành mùi là khả năng bay hơi cao của chúng, mức độ bay hơi tăng trong vùng nhiệt độ cao. Mùi chỉ cảm nhận được khi chúng thoát khỏi nước. Tính năng bay hơi của mùi phụ thuộc vào nhiều yếu tố như pH, độ muối của nước. Ví dụ chỉ cảm nhận được mùi khai của amoniac khi môi trường có pH cao, không cảm nhận được khi môi trường có pH thấp. Mùi hôi bốc lên từ nước ô nhiễm chất hữu cơ (do thành phần axit béo, ví dụ do ô nhiễm nước thải chăn nuôi) chỉ cảm nhận được khi pH thấp.

Trong nước ngầm hoặc trong đường ống dẫn nước mùi cũng có thể hình thành do hợp chất hydro sunfua (H_2S), nó tạo thành do quá trình phân hủy sunfat (SO_4^{2-}) của vi sinh dạng *Desulfovibrito desulfilvicans*.

Vị và mùi vị.

Vị được lưỡi cảm nhận với đặc trưng đắng, mặn, chua và ngọt, gây ra bởi các kích thích hóa học lên cơ quan thần kinh cảm nhận nằm ở đầu lưỡi và phần mềm ở cuống lưỡi.

Mùi vị hay hương vị (ví dụ vị ngon, flavor) là cảm nhận phức tạp hơn so với vị vì nó là tổ hợp của các cảm nhận vị giác (lưỡi), khứu giác (mũi) và thần kinh sọ (bậc ba).

Vị của nước chủ yếu tạo ra bởi muối và một số kim loại đặc thù như sắt (tanh), đồng, mangan và kẽm. Tổng chất rắn hòa tan là một chỉ số đặc trưng về vị của nước. Hàm lượng tổng chất rắn hòa tan thấp không tạo ra hương vị khó chịu. Một vài loại muối có ảnh hưởng rõ rệt đến vị, không được ưa chuộng của nước như muối clorua và magie carbonat. Ngược lại muối sunfat của canxi và magie không gây vị khó chịu, thậm chí còn tạo ra vị "êm hơn".

Độ cứng của nước cũng được coi là yếu tố cảm quan do nó đóng góp vào thành phần tổng chất rắn hòa tan.

Vị và mùi khó chịu cũng bị gây ra bởi một số loại các hợp chất hữu cơ nhân tạo hay do quá trình xử lý nước. Ví dụ, mùi gây ra bởi các loại dung môi hữu cơ chứa clo như 1,4 diclorobenzen (0,0003 mg/l), tricloetylen (0,5 mg/l), tetracloroetylen (0,3 mg/l), carbontetraclorua (0,2 mg/l). Giá trị trong ngoặc đơn là nồng độ của chất đó trong nước có thể phát hiện bằng cảm quan.

Nhiều người không ưa mùi vị clo trong nước sau khử trùng, mức cảm nhận được là 0,2 mg/l tại pH trung tính. Vị của flo có thể cảm nhận khá rõ khi nồng độ của nó vượt quá 2,4 mg/l. Cây cỏ bị thối rữa hoặc các hợp chất hữu cơ tạo thành do quá trình trao đổi chất của sinh vật là nguồn chính gây ra mùi và vị trong các nguồn nước mặt. Sinh vật có liên quan đến mùi và vị của nước mặt là loại vi khuẩn dạng sợi và tảo lam, và chừng mực nào đó là các giống tảo khác, vi khuẩn khác, nấm mốc, động vật nguyên sinh.

Hợp chất sinh hóa gây mùi, vị trong nước mặt có nguồn gốc từ tảo và vi khuẩn dạng sợi là geomin và metylisobornel (MIB), chúng có mùi tanh của bùn và có thể cảm nhận được với nồng độ rất thấp: 10 ●g/l.

3.2 Nhiễm bẩn sinh học

Bệnh lây nhiễm do vi khuẩn gây bệnh, do virus, động vật nguyên sinh hoặc ký sinh trùng là rất phổ biến có liên quan đến nước ăn uống.

Bệnh truyền nhiễm chủ yếu lây lan qua các loại vi sinh vật gây bệnh, chúng tồn tại và phát triển trong các nguồn thải, đặc biệt là từ nguồn phân người và phân của động vật máu nóng. Khi nguồn nước bị ô nhiễm bởi các tác nhân gây bệnh trên được sử dụng vào ăn uống, tắm giặt sẽ dễ gây ra các bệnh truyền nhiễm, có thể trở thành dịch.

Phương thức gây bệnh của vi sinh vật có thể chia thành các nhóm :

1. Bệnh truyền nhiễm do tiêu thụ nước có chứa tác nhân gây bệnh. Nước khi đó đóng vai trò chuyển tải tác nhân gây bệnh vào cơ thể một cách thụ động. Ví dụ bệnh tả, sốt thương hàn là loại bệnh lây truyền từ người sang người hay từ gia súc sang người qua đường nước, trong đó nguồn nước có chứa các tác nhân gây bệnh.

2. Bệnh liên quan đến tình trạng vệ sinh không đảm bảo. Không đủ nước cho mục đích tắm giặt hay không đạt yêu cầu về chất lượng cũng gây bệnh, đặc biệt là các bệnh ngoài da và bệnh mắt. Bệnh phát sinh do các vi sinh vật gây bệnh tích lũy trên các bộ phận thích hợp của cơ thể và chúng phát triển trên đó. Đau mắt hột, bệnh phụ khoa hoặc một số bệnh ngoài da là những thí dụ về nhóm bệnh trên.

3. Bệnh do nước lan truyền và là môi trường phát triển của các tác nhân gây bệnh như bệnh sốt rét là do các loại côn trùng (muỗi) sinh sản và cư trú ở trong hay gần các nguồn nước.

Vi sinh vật có tiềm năng gây bệnh thông qua con đường nước uống có thể phân chia ra làm bốn nhóm: vi khuẩn, virus, động vật nguyên sinh và giun sán.

- Vi khuẩn là loài động vật có kích thước nhỏ (cỡ khoảng phần ngàn của đường kính sợi tóc), có phương thức sinh sản bằng cách nhân đôi tế bào. Chủng loại vi khuẩn rất phong phú và là tác nhân gây ra nhiều bệnh cho con người. Vi khuẩn liên quan đến nước sinh hoạt đáng quan tâm là: *Salmonella, Shigella, Yersinia, Etoropathogenic, Campylobacter jejuni, Legionella, Entopathogenic, E.coli, Vibro cholerae, Mycobacterium* và một số vi khuẩn cơ hội khác

- Virus là nhóm tác nhân gây bệnh, chúng có kích thước khá nhỏ (10 - 25nm). Virus không có cấu tạo tế bào, là tiểu phần gồm protein và nhân axit nucleic. Virus sống ký sinh trên tế bào (vi khuẩn) chủ, không có quá trình trao đổi chất độc lập. Virus gây bệnh thông qua con đường tiêu hóa. Hiện nay người ta phát hiện được hơn 1000 loại virus gây bệnh. Loại virus gây bệnh liên quan đến nước sinh hoạt gồm: *Hepatitis A, Norwark - type, rotaviruses, adenovirus, enterovirus* và *reovirus*.

- Động vật nguyên sinh là loại sinh vật đơn bào có khả năng chuyển động. Sinh vật đơn bào không có thành tế bào. Động vật nguyên sinh có thể chia làm nhiều nhóm: amip, trùng lông roi, trùng lông tơ, trùng bào tử. Động vật nguyên sinh gây bệnh liên quan đến nước sinh hoạt gồm: *Giardia lamblia, Entamobea histotica, Cryptosporidium* và *Naegleria fowleri*. Các loài động vật nguyên sinh có khả năng gây bệnh đường ruột thông qua nước uống. Do có kích thước khá lớn (một vài chục •m) nên chúng có sức chống chịu cao với chất khử trùng và có thể tách loại chúng thông qua phương pháp lọc.

- Tảo cũng là loại sinh vật đơn bào, là loại thực vật (phần lớn) không có khả năng tự di chuyển. Kích thước của tảo nằm trong khoảng 5 - 100 •m. Tảo không gây độc trực tiếp cho người nhưng một số chất độc tiết ra từ tảo có tính nội hay ngoại độc tố. Khi các độc tố trên thâm nhập vào cơ thể với lượng đủ lớn có thể sẽ gây độc. Có ba loại tảo lam là *Anabaena flos aquae, Microcyatis aeruginosa* và *Aphanizomenon flos aquae* sinh ra ngoại độc tố. Nồng độ độc tố cao vào thời điểm bùng nổ tảo (nước nở hoa), có thể gây tử vong cho thủy động vật, chim, cò nếu chúng ăn phải với lượng lớn. Nếu nguồn nước chứa nhiều độc tố được sử dụng cho ăn uống có thể sẽ gây bệnh đường tiêu hóa. Nội độc tố là các thành phần thông dụng bên ngoài thành tế bào của vi khuẩn dị tính gram âm và tảo lam. Chúng luôn có mặt ở trong nước và có thể gây độc đường máu.

Chỉ thị sinh học.

Tách và nhận dạng các loại sinh vật nằm ngoài khả năng của phần lớn các phòng thí nghiệm liên quan đến nước hay công nghệ xử lý nước. Mặt khác chủng loại vi sinh vật gây bệnh là rất ít so với tổng thể loại vi sinh nên chỉ thị (tiêu chuẩn) xác định được chỉ mang tính chất gián tiếp thể hiện tính an toàn của nguồn nước hoặc hiệu quả của công nghệ xử lý nước. Chỉ thị sinh học trước tiên nhằm cung cấp bằng chứng về ô nhiễm nguồn nước do phân của động vật máu nóng. Có thể sử dụng đồng thời nhiều loại vi sinh vật làm tín hiệu chỉ thị, ví dụ bao gồm: tổng coliform, coliform đường phân (fecal), *E.coli, fecal streptococci, Pseudomonas aeruginosa, enterocolli* hoặc HPC. Bào tử nấm men cũng có thể sử dụng để làm chỉ thị một cách hữu hiệu. Tuy nhiên, tổng coliform là

chỉ thị được sử dụng rộng rãi nhất cho đến nay. *E. coli* và HPC cũng được sử dụng trong những trường hợp cụ thể.

Tổng coliform.

Nhóm vi sinh vật coliform gọi là tổng coliform, là nhóm vi khuẩn hiếu khí, tùy nghi và yếm khí, dạng gram âm, không tạo bào tử, dạng que. Loại vi khuẩn trên có thể lên men đường lactose, tạo ra khí carbonic ở nhiệt độ 35 ^{0}C trong thời gian 48 giờ. Tổng coliform bao gồm cả *E. coli* là loại vi khuẩn dạng tùy nghi chiếm số đông trong phân của động vật máu nóng và loại *Entrobacter, Ktebsicilla, Citribacter*. Các loại vi khuẩn sau có mặt trong nước thải, trong đất và thực vật.

Không có loại sinh vật nào đáp ứng đầy đủ đòi hỏi tiêu chí của "chỉ thị sinh học" nhưng tổng coliform là lựa chọn tốt nhất. Nhược điểm của tổng coliform với tư cách chỉ thị là chúng có thể "tái phát triển" trong môi trường nước, có nghĩa là trị số xác định được có nguy cơ cao hơn giá trị thực trong nguồn nước. Mặt khác, có nhiều loại vi sinh vật có khả năng sống dai hơn nhóm thuộc tổng coliform. Tuy vậy, tổng coliform là tiêu chí thích hợp đặc trưng cho chất lượng nước sinh hoạt về phương diện sinh học.

Fecal coliform.

Chỉ số fecal coliform (vi khuẩn đường phân) là tiêu chuẩn thể hiện rõ nhất sự có mặt của vi khuẩn gây bệnh từ ô nhiễm phân, nó là một nhóm nhỏ nằm trong coliform (xác định ở nhiệt độ cao hơn đối với trường hợp tổng coliform, tại 43 – 45 ^{0}C). Các phương pháp đánh giá không cho phép phân biệt được dạng vi khuẩn có nguồn gốc từ phân người hay động vật. Trị số fecal coliform nhỏ hơn nhiều so với tổng coliform. Giá trị này ít được sử dụng hơn so với tổng coliform để đặc trưng cho chất lượng nước về phương diện sinh học.

3.3 Nhiễm bẩn hóa học

Bất kỳ một loại hóa chất nào cũng có ảnh hưởng đến cơ thể sống hoặc có lợi, vô hại hay có hại tới sức khỏe khi tiếp nhiễm với chúng.

Với những ảnh hưởng có hại, khi cơ thể tiếp nhiễm với hóa chất sẽ xuất hiện hai trường hợp: ngay lập tức (cấp tính), thể hiện ngay trong thời gian 24 – 48 giờ hoặc chậm (trễ), ví dụ sau 3 – 5 năm hoặc lâu hơn như tác nhân gây bệnh ung thư ở người.

Phản ứng của cơ thể sống đối với hóa chất phụ thuộc vào nồng độ (liều lượng) của hóa chất khi tiếp nhiễm. Thông thường thì tác hại càng lớn khi liều lượng càng cao. Điều này rất quan trọng vì dễ dẫn đến cách hiểu không chính xác là sự có mặt của một tạp chất nào đó sẽ gây ra bệnh tật. Chính xác và đầy đủ cần bổ sung là thời gian và liều lượng tiếp nhiễm với thành phần đó mới trở thành nguyên nhân gây bệnh. Vì lý do đó, tạp chất gây độc trong nước được quy định với một giá trị nào đó, nó chỉ gây hại khi nồng độ của nó vượt quá giá trị đó.

Tính chất "độc" của hóa chất thể hiện ở các phương diện:

1. Độc: gây ra phản ứng có hại đối với hệ sinh học, làm tổn thương nghiêm trọng đến chức năng hoạt động của các cơ quan trong cơ thể, có thể gây ra tử vong. Tác dụng độc có thể là cấp tính (liều cao thời gian ngắn), mãn tính (dài hạn, thời gian dài, liều lượng thấp).
2. Độc thần kinh: hiệu quả gây độc hoặc tê liệt tế bào thần kinh.

3. Tác nhân gây ung thư: gây ra hiện tượng sinh trưởng và phát triển tế bào không thể kiểm soát, sai lệch, tạo ra ung, bướu.
4. Tác nhân gây đột biến gien: gây ra đột biến di truyền trong tế bào sống.
5. Tác nhân gây quái thai đối với trẻ sơ sinh.

Hóa chất độc hại được chia thành hai nhóm: vô cơ và hữu cơ

Độc tố vô cơ.

Hóa chất dạng vô cơ có thể tồn tại trong nước tự nhiên, trong các nguồn nước bị nhiễm bẩn, thậm chí do thiết bị xử lý, đường ống dẫn nước, dụng cụ nấu nướng, chứa nước (ví dụ như chì, đồng, amiang là các thành phần có thể có nguồn gốc từ các mối hàn đường dẫn nước, hứng nước mưa trên tấm lợp amiang).

Một số chất vô cơ trong nước có tác dụng độc hại đối với người, thậm chí gây bệnh ung thư như arsen, chì, cadmi. Một số chất vô cơ cần thiết cho cơ thể người nhưng trở thành độc tố với liều lượng cao như arsen, selen, crom, đồng, molipđen, niken, kẽm. Natri nguyên tố cần cho cơ thể nhưng trở thành độc tố khi nồng độ của chúng cao ở trong nước uống. Natri và bari là hai nguyên tố có liên quan đến huyết áp cao. Nhiều báo cáo cho thấy mối liên quan giữa độ cứng của nước với bệnh tăng huyết áp của tim.

Nhóm độc tố dạng vô cơ trong nước phải kể đến trước tiên là các kim loại nặng như chì, arsen, thủy ngân, antimon, bari, cadmi, crom, đồng, selen, kẽm, vanadi. Các kim loại nặng tác động xấu đến hoạt động của máu, tủy sống, có thể gây ra bệnh hiểm nghèo như ung thư, thần kinh, máu trắng.

Nhôm liên quan đến sử dụng chất keo tụ trong công nghệ xử lý nước, tuy có độc tính thấp nhưng khi tiếp nhiễm lâu dài có thể gây ra bệnh thần kinh thể hiện ở bệnh Alzheimer (bệnh đãng trí).

Hợp chất nitơ vô cơ tồn tại trong nước bao gồm chủ yếu các thành phần: amoni, nitrit, nitrat và xianua. Amoni không gây độc trực tiếp cho con người nhưng chúng dễ bị chuyển hóa thành nitrit trong quá trình xử lý và tích trữ nước. Nitrit cũng hình thành từ nitrat trong cơ thể người. Nitrit là độc tố do nó kết hợp với hemoglobin trong máu, chuyển hóa Fe (II) thành Fe (III) làm cho máu có màu nâu thẫm (thay vì màu đỏ tươi), cùng với nitrat gây ra bệnh xanh trẻ em. Nitrit cũng có thể chuyển hóa thành hợp chất nitrosamin trong cơ thể, là hợp chất có tiềm năng gây ung thư.

Nước tự nhiên (chủ yếu là nước ngầm) có thể chứa một hàm lượng florua ($F^{\bullet}$) nhất định, thường là nhỏ hơn 1,5 mg/l. Một số nguồn nước ngầm có thể chứa tới 10 mg/l, ở những vùng chứa nhiều khoáng chất flo. Nước chứa flo có tác dụng ngăn ngừa bệnh sâu răng. Kết quả của khảo sát cho thấy nếu hàm lượng flo trong nước vượt quá 1,5 mg/l sẽ dẫn tới bệnh đốm và ròn răng (dental fluorosis), với nồng độ 1,0 mg/l tác dụng chống sâu răng là tốt nhất, dưới mức nồng độ đó có tác dụng hạn chế. Một số nghiên cứu khác cho thấy, flo làm giảm quá trình xơ cứng động mạch ở người già, thúc đẩy quá trình phát triển xương.

Độc tố hữu cơ.

Mặc dù nồng độ của một số chất hữu cơ chỉ ở dạng vết nhưng tính năng độc hại của nó rất lớn và chưa có khả năng cụ thể hóa tính chất độc hại của từng thành phần riêng rẽ. Trong 27 chỉ tiêu thanh tra của Nhật về nước sinh hoạt thì có 23 chỉ tiêu là các hợp chất

hữu cơ, trong QCVN 01:2009/BYT các chỉ tiêu về chất hữu cơ chiếm trên 66 % của tổng số các chỉ tiêu quy định.

Khả năng định dạng và định lượng từng loại cấu tử hữu cơ trong nước là rất khó khăn nên người ta xếp chúng thành các nhóm chất, mỗi nhóm có thể có những tác dụng độc hại hay tính chất hóa học gần nhau, ví dụ chúng xếp thành các nhóm: hợp chất clo; hợp chất bảo vệ thực vật; hydrocarbon, hydrocarbon thơm đa vòng; chất hoạt động bề mặt; chất tạo phức tổng hợp (nhân tạo). Trong từng nhóm các hợp chất lại được phân chia nhỏ thành từng hợp chất hay một số hợp chất có những tính chất riêng. Ví dụ: dễ bay hơi hay có khả năng bị hấp thụ trên than hoạt tính.

Hợp chất hữu cơ chứa clo.

Phần lớn những hợp chất hữu cơ chứa clo là những hợp chất ít tan trong nước, khối lượng riêng lớn, có tính bền cao, khó phân hủy trong môi trường tự nhiên. Hợp chất hữu cơ clo mạch thẳng (và của brom) có tính độc cao. Chất hữu cơ chứa flo là chất phá hủy tầng ozon. Hữu cơ mạch vòng (thơm) chứa clo cũng độc và có tác dụng gây ung thư. Hợp chất hữu cơ chứa clo chủ yếu có nguồn gốc tổng hợp, tuy vậy nó có thể hình thành trong quá trình khử trùng nước bằng clo, do clo phản ứng với một số chất hữu cơ trong nước (axit humic, fulvic) khi tiến hành khử trùng không không hợp lý. Trong các hợp chất đó dạng trihalometan (THM) được quan tâm nhiều vì tính độc của nó.

Hợp chất biphenyl chứa nhiều clo (polyclorinated biphenyl - PCB), PCB là dẫn xuất của hợp chất diphenyl được gắn nhiều clo ở những vị trí khác nhau, là hợp chất hóa học nhân tạo. Họ của nó bao gồm 209 hợp chất. Trong nước, PCB chứa nhiều clo thì độ tan giảm và rất bền trong nước bề mặt, bị hấp phụ mạnh trên các hạt huyền phù, trên thân rong, tảo. Do tính ưa mỡ nên chúng tích tụ trong cơ thể động vật. Trong nhiều loại cá biển hàm lượng PCB có thể lên tới 1 mg/kg. Người ta cho rằng PCB là tác nhân gây ung thư.

Chất bảo vệ thực vật và họ chất liên quan.

Chất bảo vệ thực vật là chất hữu cơ tổng hợp có cấu trúc hóa học đa dạng. Ngoài thành phần carbon, hydro chúng còn chứa các nguyên tố lưu huỳnh, phospho, clo, nitơ. Chúng thể hiện tính độc hoặc tác động lên quá trình phát triển của cơ thể sinh vật. Ngoài ra, chúng còn có các đặc tính: linh động, trơ và tích lũy. Người ta cho rằng nhiều hợp chất loại này và cả sản phẩm phân hủy của chúng là tác nhân gây ung thư.

Hydrocarbon.

Hydrocarbon là hợp chất hóa học chủ yếu chứa các nguyên tố carbon và hydro: chúng là các hợp chất no, không no, mạch vòng, mạch nhánh và thuộc họ thơm. Hợp chất điển hình thuộc họ trên gồm benzen, toluen, xylen, styren, etyl benzen.

Độc tính của hydrocarbon mạch thẳng thấp hơn loại thơm. Đối với người, nồng độ benzen cao gây độc cấp tính cho hệ thần kinh trung ương, nồng độ thấp gây độc hệ máu dẫn đến bệnh bạch cầu. Benzen là tác nhân gây ung thư.

Hydrocarbon thơm đa vòng.

Hydrocarbon thơm đa vòng (polynuclear aromatic hydrocarbon, PAH) là các hợp chất chứa ít nhất ba nhân benzen và ngoài thành phần carbon chỉ có chứa thêm hydro. Trong một số trường hợp có thể có nhân chứa 5 nguyên tử carbon tham gia vào cấu trúc. Họ chất này bao gồm cả trăm hợp chất.

Độ tan của PAH trong nước rất thấp, cỡ khoảng mg/l và giảm khi số lượng nguyên tử carbon trong phân tử tăng. Độ tan của fluoranthen là 260 ●g/l, trong khi của benzen (ghi) perylen là 0,3 ●g/l.

Trong nước chúng không tan và bị hấp phụ trên các hạt sa lắng. Chúng có khả năng bị quang phân và có thể bị oxy hóa hóa học. Lượng PAH chính xâm nhập vào cơ thể là từ nguồn thức ăn. Tính năng độc hại của nó chưa đánh giá được nhiều, chỉ mới xác định được là benzo (a) pyren là chất gây ung thư cục bộ. Nồng độ giới hạn trong nước nhiều quốc gia quy định là nhỏ hơn 1 ●g/l, với benzo (a) pyren theo WHO là 0,7 ●g/l.

Chất khử trùng và sản phẩm phụ.

Chất khử trùng nước cho đến nay thông dụng nhất là clo. Một số chất khác cũng có tính năng khử trùng là cloamin, clodioxit, ozon, thuốc tím, iod, brom, ferrat, bạc, hydro peroxit.

Các chất khử trùng nêu trên (trừ bạc) là các chất oxy hóa, nó thấm qua thành tế bào của vi sinh vật, phá hủy chức năng hoạt động của các tế bào, dẫn đến giết chết hoặc vô hiệu hóa hoạt động của chúng.

Trong nước tồn tại nhiều hợp chất hóa học có khả năng phản ứng với chất khử trùng, qua đó có thể hình thành các độc tố ảnh hưởng có hại đến sức khỏe của người sử dụng và chính bản thân chất khử trùng, trong một phạm vi nào đó cũng là những độc tố.

Clo và cloamin.

Trong nguồn nước có chứa amoni (amoniac), clo phản ứng rất nhanh với nó tạo ra các sản phẩm: monocloamin, (NH_2Cl), dicloamin ($NHCl_2$), tricloamin (NCl_3). Monocloamin cũng có tác dụng khử trùng nhưng hiệu quả thấp, chỉ xấp xỉ 1 % so với HOCl.

Trong cơ thể người, cloamin có thể oxy hóa hemoglomin, phá hoại thành methemoglobin, phá hoại hồng cầu. Monocloamin còn phá hoại thành phần hexose monophosphat, thành phần có chức năng bảo vệ tế bào máu trước các phản ứng oxy hóa. Đánh giá thực nghiệm tại phòng thí nghiệm cho thấy, monocloamin cũng có tác dụng gây đột biến gien, tác dụng gây ung thư vẫn chưa có kết luận.

Clo hoạt động phản ứng với các chất hữu cơ trong nước tạo ra nhiều hợp chất hóa học chứa clo hoặc dạng oxy hóa, trong đó hợp chất có độc tính cao là loại trihalometan (hợp chất metan CH_4 được thay thế ba nguyên tử hydro bởi ba nguyên tử halogen). Các sản phẩm tương tự cũng hình thành trong đường ruột.

Trihalometan hình thành trong quá trình khử trùng với clo, nó là một họ chất: triclorometan ($CHCl_3$), cloroform, dibrommoclorometan ($CHCl_2Br$) và bromoform ($CHBr_3$), trong đó cloroform thường chiếm tỷ trọng cao nhất trong nguồn nước.

Các nghiên cứu chỉ ra mối liên quan rõ rệt giữa sự có mặt của hợp chất trihalometan với nhiều loại bệnh ung thư.

3.4 Tiêu chuẩn nước sinh hoạt áp dụng cho vùng nông thôn Việt Nam

Trước khi trình bày về tiêu chuẩn chất lượng quy định trong QCVN 01:2009/BYT và QCVN 02:2009/BYT, cần tham khảo một vài quy định tương ứng của một số nước khác.

Hệ thống luật pháp về kiểm soát chất lượng nước sinh hoạt tại EU.

Luật về kiểm soát chất lượng nước sinh hoạt (nước uống) của cộng đồng EU (Drinking Water Directive, DWD, 80/77/EEC) ban hành vào năm 1980 dựa trên sự phát triển của các tiến bộ khoa học và kỹ thuật của giai đoạn 25 năm mới qua. Văn bản đó chẳng những kế thừa những quy định trước đó (luật nước bề mặt ban hành vào năm 1975, Surface Water Directive), sử dụng những thành tựu khoa học, kỹ thuật mới đạt được và đưa thêm vào những nguyên tắc bổ trợ bằng cách quy định (giảm) một số thông số cần kiểm soát đối với một số thành viên của EU mà họ bắt buộc phải kiểm soát để đảm bảo chất lượng nước cấp, bảo vệ sức khỏe của người sử dụng nước.

DWD 80/778/EEC được xem xét lại vào các năm 1993, 1998 về những điều khoản cơ bản và có hiệu lực vào năm 1988 (DWD 98/83/EC, OJL330,5.12.98). DWD 1998 chuyển thành luật của các nước thành viên và có hiệu lực vào cuối năm 2000 và lại phải thêm điều khoản bổ sung (cuối năm 2003) về một số chỉ tiêu như chì và sản phẩm phụ trong quá trình khử trùng.

Thời gian kể từ khi bắt đầu cho tới khi DWD có hiệu lực là 5 năm và dự kiến đánh giá lại sau 10 năm (2008). DWD 98/83/EC đang được áp dụng cho 25 thành viên EU (2006).

Nội dung của DWD 98/83/EC bao gồm các phương diện: luật liên quan đến cộng đồng, nguyên tắc hướng dẫn chất lượng nước, loại hình nước trong DWD, thông số và giá trị giới hạn, số lượng thông số trong DWD 98/83/EC, cơ sở của các giá trị thông số áp dụng, thông số vi sinh, thông số liên quan đến bệnh ung thư và những điều quan tâm khác.

Luật liên quan đến cộng đồng.

Điều luật về nước trước đó của EU có rất ít gắn kết và tương tác với các luật khác. Luật hiện hành tạo được mối liên kết và tương tác với luật:

- Luật bảo vệ thực vật (91/414/EEC) và luật về hóa chất bảo vệ thực vật (98/8/EC). Cả hai luật trên liên quan đến các thông số hóa chất bảo vệ thực vật.
- Luật về sản phẩm xây dựng (89/106/EEC). Luật về vật liệu và sử dụng trong sản xuất và phân phối nước.

Trong tương lai, DWD sẽ tiếp tục phát triển các điều khoản về mạng cấp nước và vật liệu sử dụng khi tiếp xúc với môi trường nước.

Nguyên tắc hướng dẫn chất lượng nước.

Khác với các quy định trước đây của DWD là gán cho đối tượng (thông số) cần kiểm soát một "giá trị tiêu chuẩn nhằm bảo vệ sức khỏe", quy định hiện thời nhắm tới bảo vệ sức khỏe trước những tác động bất lợi của những tạp chất trong nước đối với người sử dụng, với đảm bảo rằng "lành mạnh và sạch" (Wholesome and clean). Nguyên tắc đó áp dụng cho tất cả các loại nước liên quan đến tiêu thụ nước (ăn uống hàng ngày) cũng như các loại nước liên quan đến sản xuất, chế biến thực phẩm. Các thành viên của EU được yêu cầu quan trắc chất lượng nước ăn uống, sử dụng các giải pháp để đảm bảo rằng đã đáp ứng chất lượng tối thiểu theo đòi hỏi. Ngoài ra, các thành viên EU cũng phải thông báo cho các cơ quan chức năng của EU và công khai trước công chúng về chất lượng nước cấp. Đối với nước ăn uống, DWD hiện hành giảm thiểu các chỉ tiêu cần kiểm soát, chỉ giữ những thông số chính liên quan đến sức khỏe. Các thành viên EU được quyền bổ sung thêm những chỉ tiêu mang tính địa phương mà họ cho là hợp lý.

Nguyên tắc khác là phòng ngừa và sử dụng bền vững nước và các nguồn nước, chính sách sử dụng chung nguồn nước giữa các nước.

Một nguyên tắc cơ bản khác là tôn trọng luật pháp đang áp dụng tại các nước thành viên EU. Bảo vệ nguồn nước và sử dụng nước bền vững là những tiêu chí quan trọng của nguyên tắc.

Loại hình nước.

DWD trước đây bao quát tất cả các loại hình nước cho người sử dụng, trừ nước khoáng, nước y tế và nước chế biến thực phẩm không tác động đến sản phẩm cuối cùng. DWD hiện hành chỉ bao quát một số loại nước và có một số ngoại lệ. Các thành viên EU có thể mở rộng thêm đối với một số loại nước khác, ví dụ nước vòi nóng, nước có chất lượng thứ cấp không sử dụng cho ăn uống trực tiếp, nước cấp có công suất nhỏ hơn 10 m^3/ngày.

DWD trước đây đưa vào danh sách hơn 62 thông số cần kiểm soát với giá trị nồng độ tối đa cho phép, thông số hướng dẫn thực hiện và mức tối thiểu. Đó là các thông số nhận cảm (organoleptic), hóa lý, thành phần không mong muốn, độc tố, vi sinh và đòi hỏi tối thiểu đối với nước làm mát và nước cần khử độ cứng. Không phải tất cả các thông số đều có giá trị giới hạn và cũng không đề cập đến những điều chỉnh cần thiết về phương diện khoa học. Thành phần sử dụng trong quá trình sản xuất nước cấp được phép tồn tại trong nước với giới hạn thấp hơn mức cho phép đối với nó. DWD hiện hành giới hạn các thông số cần kiểm soát, chỉ quan tâm tới các thông số liên quan trực tiếp tới sức khỏe và an toàn đối với người sử dụng. Các thành viên EU có quyền bổ sung thêm những thông số mà họ cho là cần thiết. Số lượng thông số cần kiểm soát trong DWD hiện hành là 48 (vi sinh, hóa chất, chỉ thị). Tất cả 48 thông số đều có giá trị giới hạn hay lưu ý về đặc điểm "có thể chấp nhận sử dụng và không có biến động bất thường". Các giá trị miễn cưỡng và giá trị hướng dẫn không có mặt trong DWD hiện hành. Trong tương lai, DWD sẽ bổ sung thêm các thành phần mới cần kiểm soát như hóa chất kìm hãm nội tiết, dược phẩm, động vật nguyên sinh (ví dụ *Giardia* spp và *Cryptosporidium* spp. hoặc *Legionella* spp).

Thông số trong DWD 98/83/EC.

Trong DWD 98/83/EC có sự cân bằng giữa chỉ tiêu vi sinh và các chỉ tiêu hóa học. Quá trình khử trùng nước sinh hoạt với clo hoạt động gây ra nguy cơ hình thành các sản phẩm phụ rất có hại cho sức khỏe người tiêu thụ nước, ví dụ các hợp chất trihalometan và bromat. Tuy nhiên, khử trùng làm giảm thiểu nguy cơ tiếp nhiễm với vi khuẩn gây bệnh trong nước. Chất lượng nước được đặc trưng không chỉ với 48 thông số, tuy nhiên có thể những thông số khác cũng gây tác hại nhưng chưa được nhận biết, vì vậy DWD luôn thúc đẩy các biện pháp phòng ngừa, ví dụ theo nguyên tắc "lành mạnh và sạch" hay "hóa chất sử dụng trong sản xuất nước không vượt quá nồng độ so với sự cần thiết tuyệt đối trong sản phẩm cuối cùng" (điều khoản 10). Một nội dung quan trọng khác của điều khoản 10 là quy định về vật liệu sử dụng trong các công trình cấp nước sinh hoạt (ví dụ ống dẫn nước).

Cơ sở về giá trị giới hạn của các thông số.

Quy định về giá trị giới hạn của các thông số cần kiểm soát, cả về ngắn hạn/ cấp tính và kinh niên/mãn tính đều được bao quát một cách thích hợp. Nguyên tắc căn bản cho các quy định là nước được con người ăn uống và sử dụng cho các mục đích sinh hoạt khác trong suốt cuộc đời không chứa tiềm năng gây hại cho sức khỏe. Quy định cũng tập trung vào các đối tượng dễ bị tổn thương như trẻ em và phụ nữ mang thai, ví dụ tiêu

chuẩn về nitrat, nitrit và chì cho trẻ em. Giá trị hướng dẫn thực hiện của WHO, thông qua 1992, được sử dụng làm cơ sở cho những giá trị giới hạn trong DWD 1998, đối với những chỉ tiêu đã có. Đối với một số chỉ tiêu khác thì sử dụng phương pháp tiếp cận khác như tham khảo ý kiến của hội đồng tư vấn CSTEE (về các chỉ tiêu chì, PAH, thuốc trừ sâu, đồng, bo).

Chỉ tiêu vi sinh.

Giá trị giới hạn đối với các chỉ tiêu vi sinh là bằng không (0), không chấp nhận kết quả dương tính đối với các loại vi sinh vật gây bệnh.

Chỉ tiêu liên quan đến bệnh ung thư.

Đối với các chất gây ung thư thì thông thường không đưa ra giới hạn mà dưới mức đó thì không có nguy cơ gây bệnh. Tổ chức WHO sử dụng tiêu chí đối với một tác nhân gây ung thư là không có quá một người bị bệnh trong số 10 vạn người khi tiếp nhiễm trong một đời người. Trong DWD thì quy định ngặt nghèo hơn là trong một triệu người.

Những điều khoản khác.

Trong thực tế cần chú ý tới tính chất khả thi của các phương pháp phân tích các chỉ tiêu với mức độ phát hiện của chúng. Vào thời điểm thông qua DWD 1998, ba chỉ tiêu (epiclohydrin, acrylamide, vinyl clorua) không thể xác định tới nồng độ quy định vì phương pháp phân tích chưa đạt đến mức đó và vì vậy phải điều chỉnh thông qua tiêu chuẩn kỹ thuật của sản phẩm.

Nguyên tắc tiếp theo là khả năng kiểm soát chỉ tiêu của công nghệ xử lý nước, tức là các chỉ tiêu cần kiểm soát có thể thực hiện với các kỹ thuật có thể tiếp cận. Nguyên tắc khác là tính chất hài hòa giữa nguy cơ tác động xấu đến người sử dụng nguồn nước không đảm bảo tiêu chuẩn cao trong DWD và tình trạng nguồn cung nước bị đứt quãng (đôi khi chấp nhận tiêu chuẩn thấp hơn).

Lấy mẫu và quan trắc.

DWD 80/778/EEC xác định nhu cầu tần số quan trắc và lấy mẫu trong mối ràng buộc với lượng nước cấp. Có sự phân biệt rõ giữa quan trắc phổ biến, định kỳ và đột xuất. DWD 1998 chỉ quy định quan trắc tối thiểu liên quan đến lượng nước cấp. Theo dõi chất lượng nước cấp định kỳ với tần số thấp thông qua một số chỉ tiêu cơ bản trong quan trắc chất lượng nước. Theo dõi chất lượng toàn diện thông qua quan trắc tất cả các chỉ tiêu gọi là quan trắc kiểm toán. Sự khác biệt giữa hai kiểu quan trắc trên của DWD hiện hành là đánh giá tại vòi nước của người sử dụng nước trừ trường hợp đối với các chỉ tiêu có khả năng biến động giữa địa điểm điểm sản xuất nước và vòi nước. Đó là nguyên tắc kiểm tra vào phút chót và nguyên tắc đó là quá muộn: khi chất lượng nước không được như ý thì nó đã được sử dụng rồi. Phương pháp đánh giá và quản lý rủi ro có thể làm thay đổi chiến lược lấy mẫu và quan trắc đối với nước cấp. Địa điểm kiểm tra từ nguồn nước cấp đến hệ thống xử lý tới vòi nước luôn mang lại lợi ích đối với kiểm soát chất lượng nước.

Kiểm soát chất lượng và bảo đảm chất lượng.

Kiểm soát chất lượng trong DWD 80/778/EEC chỉ hạn chế về so sánh của các phương pháp phân tích. DWD 1998 đòi hỏi áp dụng hệ thống quản lý ISO/CEN và xác lập tiêu chí (phần lớn) đối với các chỉ tiêu hóa lý. Các thành viên EU cần có hệ thống quản lý chất lượng QC/QA (Quality Control, QC và đảm bảo chất lượng, Quality Assurance, QA) tại chỗ để cải thiện chất lượng của các phòng thí nghiệm phân tích nước.

Trong tương lai, dựa trên phân tích rủi ro, hệ thống quản lý QC/QA sẽ đóng vai trò quan trọng hơn chẳng những trong công nghệ xử lý nước mà còn đảm bảo chất lượng nước cấp tại vòi nước.

Hệ thống quản lý chất lượng: xem phần phụ lục.

Tiêu chuẩn chất lượng nước sinh hoạt tại vùng nông thôn ở Việt Nam.

Nước sinh hoạt tại vùng nông thôn Việt Nam được cung cấp theo nhiều phương thức và quy mô khác nhau, từ quy mô của hộ gia đình đến cấp nước từ các trạm tập trung. Nguồn nước cấp sử dụng cho sinh hoạt là nước mặt, nước ngầm, nước suối, nước mưa, phụ thuộc vào điều kiện tự nhiên của địa phương.

Ở Việt Nam hiện nay đang áp dụng hai hệ thống quy chuẩn QCVN 01:2009/BYT và QCVN 02:2009/BYT.

Tiêu chuẩn cấp nước sinh hoạt theo QCVN 01:2009/BYT do bộ y tế ban hành bao gồm 109 chỉ tiêu, được phân chia thành 6 nhóm:

1. Cảm quan và thành phần vô cơ (32 chỉ tiêu);
2. Chất hữu cơ (24 chỉ tiêu);
3. Hóa chất bảo vệ thực vật (32 chỉ tiêu);
4. Hóa chất khử trùng và sản phẩm phụ (17 chỉ tiêu).
5. Chất phóng xạ (2 chỉ tiêu).
6. Vi sinh vật (2 chỉ tiêu).

QCVN 02:2009/BYT bao gồm 14 chỉ tiêu (bảng 3.1), phân chia thành các nhóm:

1. Chỉ tiêu vô cơ (sắt, amoni, arsen): 3
2. Chỉ tiêu thành phần hữu cơ: 1 chỉ tiêu (permanganat).
3. Chỉ tiêu vi sinh: 2
4. Chỉ tiêu cảm quan: 8

Bảng 3.1 QCVN 02:2009/BYT

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Giới hạn tối đa		Phương pháp thử	Mức giám sát
			I	II		
1	Độ màu	TCU	15	15	TCVN 6185-1996 (ISO7887-1985) hoặc SMEWW 2120	A
2	Mùi vị	-	Không	Không	Cảm quan hoặc SMEWW 2150 B và 2160 B	A
3	Độ đục	NTU	5	5	TCVN 6184-1996 (ISO7027-1990) hoặc SMEWW 2130 B	A
4	Clo dư	mg/l	0,3-0,5		SMEWW 4500 Cl hoặc USEPA 300.1	A
5	pH	-	6,5-8,0	6,5-8,0	TCVN 6492-1999 hoặc SMEWW 4500 H^+	
6	Amoni	mg/l	3	3	SMEWW 4500-NH_3C hoặc	

					SMEWW 4500-NH_3D	B
7	Sắt tổng	mg/l	0,5	0,5	TCVN 6117-1996 (6332-1988) hoặc SMEWW 3500-Fe	
8	Perman-ganat	mg/l	4	4	TCVN 6186-1996 hoặc ISO 84677-1993 (E)	A
9	Độ cứng	$CaCO_3$/l	350	-	TCVN 6224-1996 hoặc SMEWW 2340 C	B
10	Clorua	mg/l	300	-	TCVN 6224-1996 (ISO 92977-1989) hoặc SMEWW 4500-Cl-D	A
11	Florua	mg/l	1,5	-	TCVN 6195-1996 (ISO10359-1985) hoặc SMEWW 4500-F	B
12	Arsen	mg/l	0,01	0,05	TCVN 6626-2000 hoặc SMEWW 3500-As B	B
13	Tổng Coliform	Vi khuẩn /100 ml	50	150	TCVN 6187-1,2-1996 (ISO 9308-1,2-1990) hoặc SMEWW 9222	A
14	E. coli	Vi khuẩn /100 ml	0	20	TCVN 6187-1,2:1996 (ISO 9308-1,2-1990) hoặc SMEWW 9222	A

Các nước khác như Mỹ, Nhật cũng quy định những chỉ tiêu tương tự nhưng giới hạn có thể khác nhau. Các chỉ tiêu thuộc nhóm độc tố luôn được mở rộng và quy định ngày càng chặt chẽ hơn. Bảng 3.2 liệt kê một số chỉ tiêu đối với nước sinh hoạt của các nước cộng đồng châu Âu EU (1991), của Mỹ (US Environmental Protection Agency, 1993) của WHO (1993) và của Việt Nam (QCVN 02:2009/BYT). Riêng QCVN 01:2009/BYT không khác nhiều so với tiêu chuẩn khuyến cáo của WHO (1992) và 09/2005/QĐ-BYT. Cần lưu ý rằng tài liệu của WHO chỉ mang tính chất khuyến cáo chứ không phải mang tính tiêu chuẩn hay quy chuẩn.

Bảng 3.2 Tiêu chuẩn nước sinh hoạt của một số quốc gia

Thông số	**Đơn vị**	**QCVN 02:2009/BYT**	**EU**	**USA**	**WHO**
Màu	Pt/Co	15	20	15	15
Độ đục	NTU	5	4	2	5
pH	-	6,0 - 8,5	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5	-
Độ dẫn	●s/cm, 20 ^{0}C	-	400	-	-
Clorua (Cl^-)	mg/l	300	25	250	250
Sunfat (SO_4^{2-})	mg/l	-	250	250	250
Canxi (Ca)	mg/l	-	100	-	-
Magie (Mg)	mg/l	-	50	-	-
Natri (Na)	mg/l	-	150	-	200
Kali (K)	mg/l	-	12	-	-

Nhôm (Al)	mg/l	-	0,2	-	0,2
Cặn tan	mg/l	-	1500	-	1000
Nitrat (NO_3^-)	mg NO_3/l	-	50	45	50
Nitrit (NO_2^-)	mg NO_2/l	-	0,1	3,3	3
Amoni	mg NH_4/l	3,0	0,5	-	1,5
Nitơ Kjehdahl	mg/l	-	1,0	-	-
Độ oxy hóa ($KMnO_4$)	mg/l	4	5	-	-
Hydro sunfua (H_2S)	mg/l	-	-	-	0,05
Phenol	●g/l	-	0,5	-	-
Bo (B)	●g/l	-	1000	-	300
Sắt (Fe)	mg/l	0,5	0,2	0,3	0,3
Mangan (Mn)	mg/l	-	0,05	0,05	0,5
Đồng (Cu)	mg/l	-	0,01	1	2
Kẽm (Zn)	mg/l	-	0,01	5	3
Phospho	●g P_2O_5/l	-	5000	-	-
Florua (F^-)	mg/l	-	1,5	2	1,5
Bari (Ba)	mg/l	-	0,1	2	0,7
Bạc (Ag)	mg/l	-	10	-	-
Arsen (As)	●g/l	-	50	50	100
Berili (Be)	●g/l	-	-	4	-
Cadmi (Cd)	●g/l	-	5	5	3
Cyanua (CN^-)	●g/l	-	50	200	70
Crom (Cr)	●g/l	-	50	100	50
Thủy ngân (Hg)	●g/l	-	1	2	1
Niken (Ni)	●g/l	-	50	100	20
Chì (Pb)	●g/l	-	50	15	100
Antimon (Sb)	●g/l	-	10	6	5
Selen (Se)	●g/l	-	10	50	10
Vanadi (Va)	●g/l	-	-	-	-

4. NGUỒN NƯỚC VÀ ĐẶC TRƯNG CHẤT LƯỢNG

Nước tồn tại trong tự nhiên luôn chứa các tạp chất ở một mức độ nào đó. Tạp chất trong nước có nguồn gốc từ chất thải do hoạt động của con người tạo ra và có nguồn gốc từ thiên nhiên trong suốt chu trình vận động của nước.

Thể tích nước trên trái đất hầu như không thay đổi, đại lượng thay đổi là chất lượng của nước. Nước luôn được tuần hoàn theo một chu trình: bốc hơi và lắng đọng. 97,5 % nước trên trái đất nằm ở đại dương và bị nhiễm mặn. Trong 2,5 % nước không nhiễm mặn thì 3/4 tồn tại dưới dạng băng ở hai cực trái đất và trên núi cao, 1/4 còn lại thì 96 % tồn tại ở dưới bề mặt đất (ngầm), chỉ có 4 % là ở sông ngòi, ao, hồ (nước mặt). Về tổng thể, nước mặt chiếm khoảng 1 % và nước ngầm chiếm 24 % của lượng nước không bị nhiễm mặn. Trong số nước dưới mặt đất, số lượng nước nằm trong đất (độ ẩm) cũng tương đương với lượng nước mặt.

Hầu như tất cả các nguồn nước ngọt đều có nguồn gốc từ nước mưa thu gom ở vùng lưu vực, đó là diện tích đất giữa các đồi núi mà khi mưa xuống được gom chảy về một nguồn sông suối nào đó. Một sông chính có thể bao gồm một hệ thống sông nhỏ và một lưu vực nhỏ. Mỗi lưu vực nhỏ có đặc điểm riêng về đất đai, khoáng vật và phương thức canh tác, sản xuất nông nghiệp, là những yếu tố tác động đến chất lượng nước. Chất lượng nước chảy qua các tiểu lưu vực khác nhau là khác nhau và biến động khi hòa chung trong dòng sông lớn. Nước có bản chất hóa học khác nhau đối với mỗi tiểu lưu vực. Diễn biến của nước mưa sau khi tiếp xúc với mặt đất có thể theo ba dạng sau:

- Được giữ lại trên mặt đất dưới dạng độ ẩm của đất đai, dạng tuyết, đóng băng và một phần bị bay hơi lại vào khí quyển. Dạng băng, tuyết là nguồn nước quan trọng cho các vùng có khí hậu lạnh.
- Từ các lưu vực, nước mưa chảy theo các hệ thống dẫn nước nhỏ vào các sông lớn, ao, hồ tạo ra nguồn nước mặt. Một phần nguồn nước này bốc hơi, thấm vào đất trở thành nước ngầm và chảy về biển.
- Nước thấm qua đất, tích tụ lại trong đất, đá xốp. Thời gian tồn tại trong lớp đất đá xốp có thể rất ngắn (vài ngày), có thể rất lâu (triệu năm). Nguồn nước ngầm có thể thoát ra khỏi lòng đất do hiện tượng mao mạch thấm lên lớp mặt, do cây cối thực vật hút và nhả lại vào không khí, có thể chảy ra theo mạch nước ngầm hòa nhập lại vào nước mặt, vào nước biển và do hiện tượng khoan hút của con người.

Nước cung cấp cho hoạt động của con người từ hai nguồn chính: nước ngầm và nước mặt. Hai nguồn nước này cũng có liên quan tới nhau. Mỗi nguồn đều có những ưu điểm và nhược điểm tùy thuộc vào mục đích sử dụng vì mỗi nguồn nước đều có những đặc trưng riêng.

4.1 Nước mặt

Nước mặt là nước trên bề mặt trái đất, ở dạng chảy (sông, suối, mương, máng) hay nước lặng (ao, hồ, đầm, ruộng). Nguồn nước mặt ở Việt Nam khá dồi dào, phục vụ sản xuất nông nghiệp và công nghiệp chiếm tỉ trọng khoảng 70 %. Hầu hết các nhà máy của các khu dân cư tập trung sử dụng nước mặt (trừ Hà Nội trước đây khi chưa có nguồn nước từ hồ Hòa Bình).

Khi tiếp xúc, chảy trên mặt đất hay thấm qua đất, đá, nước hòa tan hay cuốn theo các muối vô cơ: sunfat, nitrat, carbonat, clorua và ion canxi, magie, các tạp chất hữu cơ tan, các chất huyền phù, nhũ và rất nhiều chủng loại vi sinh vật, cùng một loạt các tạp chất phân hủy từ các nguồn tự nhiên hay nhân tạo.

Nước chảy vào các sông luôn ở trạng thái động, tính động của nó phụ thuộc vào lưu lượng và theo mùa. Ở Việt Nam, lưu lượng giữa mùa mưa và mùa khô khác biệt có thể tới trăm lần. Thành phần tạp chất trong nước phụ thuộc vào lưu lượng dòng chảy, thường là thấp khi lưu lượng dòng lớn.

Nước trong các sông lớn.

Nước chảy qua các vùng chứa nhiều đất đá có tính thấm kém thì nước đục và mềm do các hạt mịn (vô cơ, hữu cơ) bị cuốn theo và khó sa lắng. Vùng lưu vực nước chứa nhiều đá vôi, đá phấn thì nước trong và cứng. Nước chảy qua các vùng đồi trọc không cây cối thì đất đá bị rửa trôi, cuốn theo hầu hết các thành phần trong đất; qua rừng rậm thì nước trong và chứa nhiều chất hữu cơ tan. Do dòng chảy liên tục nên nhiệt độ của nước trong các dòng sông khá đều ở các vị trí khác nhau, biến động theo mùa không nhiều.

Thành phần hóa học của từng con sông cũng tương đối ổn định trong từng mùa của các năm. Nước cứng chứa nhiều canxi và magie, độ pH thường cao, ít khi nhỏ hơn 7. Nước có pH thấp hơn 6 (ví dụ sông Đồng Nai, Sài Gòn, một số sông ở Nam Bộ về mùa khô) thường là mềm, độ pH thấp do chảy qua các vùng đồng bằng, vùng có bùn và chứa nhiều tạp chất hữu cơ (humic), một số tạp chất kim loại, đặc biệt là nhôm và sắt ở dạng ion hay phức chất. Nước ở trong vùng đó thường có độ màu cao.

Nguồn nước từ các dòng sông của phía Bắc nhìn chung có chất lượng tốt nếu ít bị ô nhiễm do hoạt động của con người. Nước của các con sông ở vùng phía bắc thường có độ pH cao (7,2 – 7,6), độ kiềm và độ cứng khoảng 100 – 150 mg/l tính theo $CaCO_3$, độ oxy hóa theo $KMnO_4$ thường ít khi vượt quá 5 mgO_2/l. Độ đục cao về mùa mưa, có nơi, có lúc đạt 5000 mg/l và nhìn chung trong về mùa đông (nhỏ hơn 50 mg/l).

Các con sông ở phía Nam có độ đục thấp hơn, nước mềm, độ kiềm và độ cứng thấp (nhiều nơi dưới 30 mg/l theo $CaCO_3$), tuy nhiên độ màu và hàm lượng chất hữu cơ cao, độ pH thấp, nhất là vùng đồng bằng Nam Bộ vào mùa khô.

Nước trong các sông vùng miền Trung có tốc độ dòng chảy biến động lớn theo mùa, mực nước sông biến động mạnh, dễ bị nhiễm mặn vào mùa khô ở vùng hạ lưu.

Nước từ các kênh mương nội đồng.

Một nguồn nước mặt khác cũng rất hay được sử dụng để cấp nước sinh hoạt cho vùng nông thôn là nước từ kênh mương nội đồng hay nước thủy lợi. Nước kênh mương nội đồng phục vụ sản xuất nông nghiệp, chủ yếu cho cây lúa nên nó luôn tiếp xúc với phân bón, thuốc bảo vệ thực vật, chứa nhiều tạp chất hữu cơ phân hủy từ thực vật. Mặt khác, nước mương nội đồng còn dễ bị ô nhiễm bởi phân, chất bài tiết của các loại gia cầm, gia súc, thậm chí cả với các nguồn phân hữu cơ, rác thải sinh hoạt. Đó là nguồn nước không thích hợp cho mục đích cấp cho nước sinh hoạt.

Nước trong các ao hồ.

Nước bề mặt trong các ao hồ, hồ thủy lợi, đầm là loại nước lặng được bổ sung thêm và chảy ra ngoài nên về nguyên tắc được coi là nguồn nước có dòng chảy chậm, thời gian lưu trữ lớn. Những nguồn nước như vậy có độ đục thấp và do quá trình vi sinh, quang hóa nên hàm lượng các chất hữu cơ thường là nhỏ, thích hợp cho mục đích sử dụng làm

nguồn nước sinh hoạt. Tuy vậy, các nguồn nước lặng dễ chịu hậu quả của hai tác động là sự phát triển của thực vật như rong, rêu, tảo trong các nguồn nước nông, đối với nguồn nước có độ sâu nhất định thì chịu sự phân tầng nhiệt. Hai yếu tố kể trên tác động nhiều đến chất lượng nguồn nước.

Vào mùa hè, do nhận năng lượng từ mặt trời, tầng nước bề mặt bị đốt nóng, do khối lượng riêng của nước nhỏ ở nhiệt độ cao nên chúng không được khuấy đảo theo cơ chế đối lưu. Kết quả là hình thành các tầng nước có nhiệt độ khác nhau: lớp trên có nhiệt độ cao, lớp sâu hơn có nhiệt độ thấp. Lớp nước có nhiệt độ cao và nhận được nhiều ánh sáng mặt trời là yếu tố thúc đẩy sự phát triển của các loài thủy thực vật. Thông thường, nguồn dinh dưỡng cho các loài thủy thực vật (N, P, K) bị hạn chế nên sự phát triển của chúng bị khống chế. Nếu nguồn dinh dưỡng được cung cấp dồi dào (các nguồn thải nhân tạo) chúng sẽ phát triển rất mạnh và tạo ra hiện tượng phú dưỡng, khi đó nước sẽ bị ô nhiễm chất hữu cơ, gây mùi khó chịu. Trong tầng thủy sinh vật phát triển, về ban ngày do quá trình quang hợp của thực vật, nước chứa nhiều oxy và tăng pH. Về ban đêm (ít ánh sáng), thủy thực vật hấp thụ oxy (hô hấp) nên lượng oxy trong nước khi đó rất thấp, pH giảm, tác động xấu đến các loài cá sống trong đó và trong cả các tầng sâu hơn. Trong các nguồn nước có hiện tượng phú dưỡng, pH thay đổi trong khoảng rất rộng (5 – 10, tùy thuộc tình trạng phú dưỡng và độ kiềm của nước). Sự thay đổi mạnh pH chẳng những ảnh hưởng đến đời sống của thủy động vật mà còn tác động bất lợi đến hiệu quả của công nghệ xử lý nước (ví dụ đến quá trình keo tụ). Các loài thủy thực vật khi chết sẽ lắng xuống đáy và bị phân hủy ở bề mặt lớp bùn bởi chủng loại vi sinh vật yếm khí. Quá trình phân hủy tiếp tục tiêu hao lượng oxy hòa tan trong nước và giải phóng vào nước các tạp chất hữu cơ, sắt, mangan, amoniac, nitrit, sunfua hydro, phosphat. Các vi sinh yếm khí phát triển trong các điều kiện đó có thể gây ra các dịch bệnh tác động đến sức khỏe của cả cộng đồng dân cư sinh sống vùng đó.

Đặc điểm nổi bật khác của nước mặt là chứa rất ít kim loại nặng (mangan, arsen, sắt...) amoni, nitrit do hàm lượng oxy và thế oxy hóa khử (ORP) trong nguồn nước cao, là điều kiện không thuận lợi cho sự tồn tại của các thành phần trên khi nguồn nước không (ít) bị ô nhiễm bởi các nguồn nhân tạo. Nhìn chung, khả năng tự làm sạch của nguồn nước mặt trong điều kiện khí hậu của Việt Nam là cao, tạo ra chất lượng đáp ứng cho nhu cầu nước sinh hoạt nếu có biện pháp hữu hiệu bảo vệ nguồn nước.

Ô nhiễm nước mặt

Ngoài các yếu tố tự nhiên có khả năng gây ô nhiễm nguồn nước mặt kể trên, yếu tố nhân tạo cũng có tác động rất lớn, đặc biệt ở các quốc gia đang phát triển không kiểm soát được ô nhiễm từ các nguồn nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp và các nguồn thải rắn khác.

Ô nhiễm cục bộ trong các nguồn nước mặt là rất đáng kể, đặc biệt là những con sông chảy qua các khu dân cư có mật độ dân số cao (các thành phố) và chảy qua các khu công nghiệp. Thành phần tạp chất trong nước của các con sông khi đó tăng cao, vượt quy định tiêu chuẩn cho phép rất nhiều do nước thải không được xử lý, thải trực tiếp vào nó.

Sông Đáy sau khi chảy qua Hà Tây và hòa trộn với nước từ sông Nhuệ và Châu Giang (tại Phủ Lý) và với sông Hoàng Long (Ninh Bình, chất lượng nước tốt) có nguồn nước mang đặc trưng của nước thải vào thời điểm mùa khô, không thích hợp làm nguồn cấp cho sinh hoạt.

Nước trong ao hồ dễ bị ô nhiễm bởi các tạp chất có nguồn gốc từ sinh hoạt của con người, chất thải từ canh tác nông nghiệp, chăn nuôi gia súc, gia cầm, thủy sản khi không áp dụng các biện pháp bảo vệ nguồn nước có hiệu quả.

Nước mặt bị nhiễm bẩn thường có nồng độ oxy hòa tan thấp do quá trình hoạt động của vi sinh ưa khí, chúng sử dụng nguồn chất hữu cơ có khả năng sinh hủy (BOD) và oxy để sinh trưởng và phát triển. Sinh khối tạo thành lắng xuống đáy, tạo ra các lớp bùn và có thể tiếp tục bị phân hủy bởi các vi sinh vật bị yếm khí. Sự suy giảm oxy hòa tan trong nước do nhiễm bẩn chất hữu cơ, có thể xảy ra nhanh khi các chất hữu cơ hòa tan và chậm đối với các chất hữu cơ dạng hạt ở dạng lơ lửng trong nước.

Ô nhiễm đặc thù

Ngoài đặc điểm chung nêu trên, một số nguồn nước mặt tại một số địa phương, vùng còn có một số đặc thù riêng biệt: nhiễm chua phèn và nhiễm mặn.

Ở vùng đồng bằng Nam Bộ và một số các vùng khác thuộc khu vực trũng của đồng bằng sông Hồng (Hà Nam, Nam Định, Hải Dương, Hưng Yên) nước dễ bị nhiễm phèn, thể hiện rõ về mùa khô. Đặc trưng của nước phèn là độ pH thấp (pH = 4 – 6), hàm lượng các ion nhôm, sắt và các kim loại nặng khác cao do chúng hòa tan từ đất. Ngoài ra, nước phèn thường chứa sunfat với nồng độ tới 1000 mg/l (tác nhân gây ỉa chảy) và rất nhiều chất hữu cơ khó nhận dạng.

Nguồn nước bị nhiễm chua không thích hợp cho sử dụng làm nguồn nước sinh hoạt vì chứa nhiều kim loại nặng, chất hữu cơ và có thể cả flo.

Nước nhiễm mặn (nước lợ) tồn tại chủ yếu ở các vùng ven biển do nước mặn thấm nhập từ biển hoặc từ vùng nước lợ. Nước lợ là nguồn không thích hợp cho sinh hoạt, nếu phải xử lý để cho mục đích sinh hoạt thì giá thành sẽ rất cao.

Ở vùng ven biển, nước mặt thường bị nhiễm mặn do nước biển thâm nhập vào sâu trong đất liền, nồng độ muối tăng rõ rệt về mùa khô và có hàm lượng tới 1000 – 6000 mg/l.

4.2 Nước ngầm

Nguồn nước ngầm

Nước ngầm tồn tại trong các tầng nước trong lòng đất, được phân ra hai loại tầng: tầng giới hạn và tầng không giới hạn. Tầng không giới hạn là lớp đá xốp không bị phủ trên nó lớp đất đá không thấm nước. Trong tầng không giới hạn có hai vùng: vùng bão hòa nước và vùng không bão hòa nước, được phân chia gianh giới bởi mực nước trong đó. Lớp không bão hòa nước chứa nhiều oxy.

Tầng nước giới hạn là tầng bị phủ trên nó một lớp đất hoặc đá không có khả năng thấm nước. Nước tích tụ trong đó là do các dòng chảy ngang, chậm từ các tầng không giới hạn đến. Cấu trúc của tầng nước giới hạn giống như kiểu bánh kẹp, giữa các lớp không thấm nước. Áp lực thủy tĩnh của tầng giới hạn lớn nên khi khoan hoặc đào giếng nước từ đó được phun lên, áp suất của giếng phun sẽ bị giảm nếu nguồn nước không được bổ sung.

Nước ngầm trong tầng không giới hạn có nguồn gốc chính từ nước mưa thấm đến, nằm ở độ sâu không lớn lắm. Nguồn nước này dễ bị bẩn do các tạp chất có trong nước mặt hoặc trong đất, các tạp chất có nguồn gốc từ sinh hoạt, từ các hoạt động nông nghiệp và công nghiệp. Nước trong tầng này là các dạng mạch nước ngầm, nước suối. Nước

giếng đào thường có độ sâu thấp, nguồn nước đó thường dễ bị ô nhiễm bởi các tạp chất kể trên

Tầng nước không giới hạn có lớp không bão hòa nằm giữa mực nước và mặt đất, lớp không bão hòa có thể có dộ dày tới 50 m. Lớp không bão hòa có khả năng loại bỏ một số tạp chất nhưng vai trò quan trọng nhất của nó là sự kìm hãm tốc độ di chuyển của tạp chất xuống nguồn nước, tức là sự phát hiện một số tạp chất ô nhiễm nào đó dưới nước sau thời gian khá lâu so với ở trên mặt đất, thông thường từ 10 – 20 năm. Lớp không bão hòa có vai trò đặc biệt quan trọng trong việc bảo vệ nguồn nước ngầm khi xảy ra các sự cố ô nhiễm trên mặt đất hay từ không khí. Nước ở trong tầng không giới hạn luôn được nạp thêm nước mưa, nhiều lần trong năm. Các vết nứt hay các lỗ khoan không đúng quy cách hay không còn hoạt động, không bịt nhám đúng, thường phá hoại tính năng kìm hãm di chuyển của lớp không bão hòa.

Tầng không giới hạn có trữ lượng nước cao hơn tầng giới hạn nên thường là nguồn nước ngầm chính. Nước trong tầng giới hạn có tuổi cao hơn và chứa ít nitrat, chất hữu cơ (kể cả chất bảo vệ thực vật) và vi sinh vật. Nguồn nước này ít được sử dụng nếu có các nguồn khác thay thế do chi phí khai thác cao và liên quan đến một số yếu tố về chất lượng: nhiều muối ở nguồn sâu, nhiều sắt, mangan, hydro sunfua, carbon dioxit do thiếu oxy. Dĩ nhiên có thể áp dụng các công nghệ thích hợp để xử lý các tạp chất kể trên nhưng giá thành sẽ tăng.

Nguồn nước ngầm ở Việt Nam khá phong phú do điều kiện mưa nhiều, khắp các vùng ở Việt Nam đều có nguồn nước ngầm có thể khai thác phục vụ cho mục đích sinh hoạt.

Ở vùng đồng bằng Bắc Bộ có hai tầng nước chủ yếu là tầng Holocen (không giới hạn) và tầng Pleitocen (tầng giới hạn). Tầng Holocen phân bố rộng ở trong vùng, thường gặp ở chiều sâu 20 – 40 m. Đất đá ở vùng này chủ yếu là đất cát két, sạn. Nước trong tầng có quan hệ trực tiếp với nước mặt, dễ bị ô nhiễm, lưu lượng không cao và dễ bị nhiễm mặn.

Ở vùng đồng bằng Nam bộ có thể phân ra 5 tầng chứa nước: tầng thứ nhất ở độ sâu 20 – 70 m, nằm trong vùng cát sỏi hạt mịn, chất lượng nước xấu, hay bị nhiễm phèn, mặn, chứa nhiều clorua, bicarbonat natri, canxi, nitrat và một lượng nhỏ chất hữu cơ. Tầng thứ hai nằm ở độ sâu 40 – 80 m, nằm trong lớp cát, sỏi, tầng này có trữ lượng nước lớn, chất lượng tốt. Tầng thứ ba nằm ở độ sâu 150 – 200 m được phân cách với tầng trên bởi lớp sét có độ dày 20 – 25 m, đất đá trong tầng là cát sỏi. Tầng thứ tư nằm ở độ sâu 150 – 300 m, chiều dày lớp nước 90 – 100 m nằm trong vùng cát, sạn, trữ lượng nước trong tầng phong phú nhưng có thể bị nhiễm mặn. Tầng thứ năm ở độ sâu 250 – 450 m, bị ngăn cách với tầng trên bởi lớp sét dày 20 – 50 m và có bề dày là 40 – 100 m. Trữ lượng nước phong phú, có chất lượng tốt, vùng ven biển bị nhiễm mặn.

Ở vùng miền Đông bắc (Bắc Ninh, Bắc Giang, Quảng Ninh, Lạng Sơn) sự phân bố các thành tạo đất đá chứa nước phức tạp, trữ lượng nước và chất lượng nước khác nhau. Tầng trên cùng có trữ lượng nước lớn, phân bố rộng, nước dễ bị nhiễm bẩn, nhiễm mặn và chua. Tầng giữa có trữ lượng thấp, không đồng đều, nhìn chung có chất lượng tốt, trong thành phần của nước có chứa Ca, Na, Cl^-, Mg, SO_4^{2-}, độ cứng và độ kiềm cao. Tầng sâu hơn có trữ lượng thấp.

Nước ngầm ở vùng Tây bắc (phía tây sông Hồng kéo dài từ Lai Châu đến Ninh Bình) cũng nằm ở ba tầng và các tầng chứa nước ít chồng gối lên nhau, nhìn chung nước có chất lượng tốt và có độ khoáng, độ cứng, độ kiềm cao.

Ở tất cả các vùng khác: Bắc trung bộ (Thanh Hóa, Nghệ An, Hà Tĩnh), đồng bằng ven biển miền Trung các tầng chứa nước có diện phân bố hẹp, ở cả tầng sâu và nông và hay bị nhiễm mặn.

Ở Tây Nguyên, nước ngầm có mặt ở trong các thành tạo bazan, tạo thành Neogen và trong các đứt, gãy, kiến tạo. Nhìn chung nước có chất lượng tốt đáp ứng được tiêu chuẩn sử dụng cho mục đích sinh hoạt. Nước trong các thành tạo bazan nằm ở độ sâu không lớn, thường không quá 30 m được nạp bởi lượng nước mưa. Lượng nước ngầm này chiếm khoảng 30 % tỷ trọng của nước mặt. Chất lượng nước đảm bảo và hiện đang là nguồn chủ yếu dùng cho sinh hoạt. Mức nước ngầm dao động theo mùa với biên độ 0,5 – 5 m, lệch pha với lượng mưa một tháng.

Chất lượng nguồn nước ngầm

Chất lượng nước ngầm phụ thuộc vào một loạt các yếu tố: chất lượng nước mưa, tuổi của nước trong lòng đất, bản chất lớp đất đá nước thấm qua, bản chất lớp đá chứa tầng nước. Thông thường, nước ngầm chứa ít tạp chất hữu cơ, ít vi sinh và giàu thành phần vô cơ như canxi, magie, natri, kali, sắt, mangan, carbonat, bicarbonat, sunfat, clorua.

Nước ngầm trong vùng đá vôi, đá phấn chứa nhiều canxi, bicarbonat; trong vùng đá dolomit (hỗn hợp magie và canxi carbonat) chứa nhiều magie bicarbonat. Tầng nước trong vùng đá sa thạch, cát két, chứa nhiều NaCl, tầng trong vùng đá granit chứa nhiều sắt, mangan. Nước ngầm vùng ven đô thị, đặc biệt có nguồn nước thải chảy qua, nơi chôn cất rác chứa nhiều các tạp chất là sản phẩm phân hủy của quá trình vi sinh: nitrit, amoniac, nitrat, hydro sunfua, phosphat. Nước ngầm ở khu vực lân cận khu vực công nghiệp chứa các tạp chất do quá trình sản xuất thải ra.

So với nước mặt, nồng độ của các ion (độ dẫn điện) trong nước ngầm cao hơn và tăng cùng độ sâu của nguồn nước do các nguồn nước sâu ít được nạp thêm nước mới và do thời gian tiếp xúc lâu với đất đá tạo điều kiện hòa tan các khoáng vật trong tầng. Ở các nguồn nước sâu, già cỗi, nồng độ ion cao và ở vùng đồng bằng rất dễ nhiễm mặn

Chất lượng nguồn nước ngầm thường được coi là tốt, thích hợp cho mục đích sử dụng làm nguồn nước sinh hoạt. Tuy vậy ở một số vùng nước ngầm thường có chứa những thành phần cần phải xử lý trước khi sử dụng.

Ô nhiễm đặc thù

Do đặc điểm địa chất của các vùng khác nhau dẫn đến một số ô nhiễm trong nước ngầm mang tính chất địa phương. Phần tiếp theo sẽ đề cập đến các ô nhiễm mang tính chất đặc thù đó.

Sắt là yếu tố hay gặp nhất trong các nguồn nước ngầm tại Việt Nam. Sắt trong nước ngầm, do điều kiện thiếu oxy nên tồn tại ở dạng sắt hoá trị +2, sắt này tan trong nước và có mùi tanh rất đặc trưng. Sắt (II) trong nước tồn tại dưới dạng hợp chất sắt vô cơ (muối sắt bicarbonat, sunfat, clorua), sắt ở dạng hợp chất phức hữu cơ và hỗn hợp của hai loại trên. Thật ra trong tất cả các nguồn nước ngầm sắt đều tồn tại ở cả hai dạng: vô cơ và hữu cơ, chỉ khác nhau về mặt tỷ lệ của từng loại. Sắt dạng vô cơ chiếm tỷ lệ chủ yếu trong

nước ngầm sẽ dễ tạo ra hydroxit sắt $Fe(OH)_3$, dễ lắng trong quá trình xử lý. Sắt hữu cơ cũng tạo thành chất không tan (đục) nhưng rất khó lắng khi tiếp xúc với không khí.

Hàm lượng sắt trong nước ngầm biến động trong một khoảng rất rộng, có thể tới 150 mg/l (150 g/m^3 nước), nước chứa nhiều sắt có pH thấp, đôi khi tới dưới 5,5. Tốc độ oxy hoá sắt (II) thành sắt (III) (quá trình thoáng khí) trong nước có pH thấp rất chậm và khó lắng sắt (III) hydroxit tạo thành.

Sắt không phải là thành phần gây độc hại cho sức khoẻ nhưng nước chứa sắt có mùi tanh, bẩn, gây màu vàng ố lên mọi vật khi tiếp xúc với nước chứa sắt. Hàm lượng sắt cho phép trong nước sinh hoạt được quy định khác nhau tuỳ thuộc cơ quan ra quyết định nhưng có thể chấp nhận được ở mức 0,3 mg/l và tốt hơn cả là 0,1 mg/l mặc dù tiêu chuẩn trong QCVN 01:2009/BYT là 0,3 mg/l và QCVN 02:2009/BYT là 0,5 mg/l.

Sắt trong nước cũng có tác dụng tích cực nếu trong nguồn nước đó có mặt arsen: khi kết tủa sắt có thể giảm hàm lượng arsen trong nước do quá trình đồng kết tủa và hấp phụ của sắt hydroxit.

Mangan tồn tại trong nước dưới dạng Mn^{2+}, thường song hành cùng với sắt (xác suất 40 – 50 %). Hàm lượng mangan trong nước ngầm không lớn, thường từ 1 – 3 mg/l, rất ít khi vượt 8 mg/l. Mangan được cho là chất gây độc thần kinh, nước chứa mangan gây ra các vết đen trên đồ dùng gốm sứ như bồn rửa, thiết bị vệ sinh. Hàm lượng mangan cho phép trong nước sinh hoạt của tổ chức y tế thế giới là 0,3 mg/l (1993), của các nước cộng đồng Châu Âu và Mỹ là 0,04 mg/l, của Việt Nam theo QCVN 01:2009/BYT là 0,3 mg/l.

Mangan có mặt trong nước ngầm thường gặp ở các vùng trung du và miền núi: Bắc Ninh, Bắc Giang, Phúc Yên, Vĩnh Yên, Thái Nguyên, bắc Hà Nội, Phú Thọ. Ở vùng đồng bằng sông Hồng xác suất có mặt mangan trong nước ngầm không cao.

Độ cứng của nước gây ra bởi ion canxi, magie và một số các cation hoá trị +2 khác (Fe^{2+}, Sr^{2+}) nhưng không đáng kể. Nước bị coi là "cứng" vì khi sử dụng chất tẩy giặt không phát huy được tác dụng tạo bọt, giảm khả năng tẩy rửa và khi gội đầu cảm thấy tóc không trơn, mượt. Độ cứng của nước không có tác dụng gây độc cho người, một số nước Châu Âu còn có quy định là độ cứng không được dưới giá trị nào đó. Tuy nhiên nước có độ cứng cao khi đun nóng sẽ tạo ra cặn trong nồi đun, phích nước, bình tắm nước nóng, nồi hơi và các vật dụng khác.

Độ cứng của nước biến động rất mạnh tuỳ theo vùng: nước trong vùng nhiều đá vôi thường cứng (Lạng Sơn, Lai Châu, Sơn La, Ninh Bình); vùng trung du, đồng bằng, nơi có tầng đá granit, phù sa thì nước thường có độ cứng thấp.

Amoniac hoặc amoni là hai dạng tồn tại của một hợp chất hoá học phụ thuộc vào pH của môi trường, khi pH < 7 thì dạng tồn tại (●100 %) là amoni, NH_4^+. Khi pH > 11 thì dạng tồn tại (●100 %) là amoniac, NH_3. Tại pH = 9,25 thì mỗi dạng chiếm 50 %. Số liệu phân tích là tổng của cả hai dạng trên.

Độc tính của amoni – amoniac không cao đối với người nhưng trong quá trình bơm, lọc, vận chuyển, lưu giữ, amoni sẽ chuyển hoá (do vi sinh vật) thành dạng độc là nitrit, chất có tiềm năng gây ung thư (cùng với nitrat) khi tiếp tục chuyển hoá trong cơ thể người.

Ô nhiễm amoni trong nước ngầm ở vùng đồng bằng sông Hồng và đồng bằng Nam Bộ rất nặng nề cả về diện và mức độ. Ở các tỉnh Hà Tây, Hà Nam, Nam Định, Hải

Dương, Hưng Yên, Hải Phòng, nam Hà Nội, An Giang, Đồng Tháp… rất khó khăn khi tìm thấy một nguồn nước ngầm không nhiễm (hoặc nhiễm ở mức độ cho phép) amoni đáp ứng mục đích dùng cho sinh hoạt. Nguyên nhân ô nhiễm amoni trong nguồn nước ngầm ở các vùng trên rất có thể là do cấu trúc địa chất là chủ yếu còn một phần là do canh tác nông nghiệp. Hàm lượng amoniac trong các vùng kể trên thông thường có giá trị 20 – 30 mg/l, cá biệt có nguồn đạt giá trị 120 mg/l. Tiêu chuẩn cho phép mức độ ô nhiễm amoni trong nước ngầm của tổ chức sức khoẻ thế giới là 1,5 mg/l, của các nước thuộc EU là 0,5 mg/l, của QCVN 02:2009/BYT là 3,0 mg/l.

Nitrat, nitrit tồn tại thường với hàm lượng rất nhỏ trong nguồn nước ngầm khi vừa khai thác lên. Tuy vậy, nếu nước nguồn chứa sẵn amoni thì chúng sẽ hình thành từ đó, với thời gian đủ dài thì amoni chuyển hoá gần như hoàn toàn thành nitrit và nitrat.

Nitrit không phải là một độc tố trực tiếp đối với cơ thể người mà là dẫn xuất của nó, hợp chất nitroso, nitroamin hình thành trong cơ thể người mới là chất độc có tiềm năng gây ung thư. Tiêu chuẩn về hàm lượng nitrit của các quốc gia rất khác nhau, ví dụ các nước EU quy định tiêu chuẩn nitrit là 0,1 mg/l, ở Mỹ là 1 mg/l theo nitơ (1 mg nitrit tương đương với 0,304 mgN), tiêu chuẩn của tổ chức sức khoẻ thế giới là 3 mg/l.

Arsen trong nước ngầm tồn tại ở dạng hợp chất vô cơ hay hữu cơ. Arsen dạng hữu cơ ít độc. Arsen dạng vô cơ trong nước tồn tại ở hai dạng hoá trị là +3 và +5, tỷ lệ giữa hai dạng hoá trị phụ thuộc vào tính khử của môi trường (thế oxy hoá khử ORP cao thì loại hoá trị +5 nhiều hơn và ngược lại) và pH của nguồn nước. Arsen hoá trị +3 có tính độc cao hơn loại hoá trị +5. Arsen (III) oxit là chất độc rất mạnh, có thể làm chết người với liều lượng 70 – 180 mg. Tính độc của arsen gây ra qua đường thần kinh, đau đầu, bỏng da. Arsen dạng vô cơ được liệt vào danh sách các chất gây ung thư da và các dạng ung thư khác. Có tồn tại mối tương quan giữa mức độ ung thư với hàm lượng arsen trong nước và tuổi tác trong cộng đồng sử dụng nước có hàm lượng arsen cao.

Nồng độ arsen tối đa cho phép trong nước sinh hoạt theo quy định của tổ chức sức khoẻ thế giới và phần lớn các quốc gia là 10 μg/l (trong QCVN 02:2009/BYT là 50 μg/l).

Gần đây vấn đề ô nhiễm arsen trong nước ngầm ở Việt Nam được phát hiện và được đánh giá trên diện rộng. Kết quả đánh giá ban đầu cho thấy những vùng nhiễm arsen với xác suất khá cao là Hà Nam, Hà Tây, phía nam Hà Nội, Phú Thọ và một vài nơi ở vùng đồng bằng sông Cửu Long.

Mức độ ô nhiễm arsen của một số nguồn nước khá nặng nề, có nơi cao hơn tiêu chuẩn cho phép 50 – 70 lần. Tuy vậy các nguồn nước nhiễm arsen đồng thời với nhiễm sắt, quá trình lọc sắt làm giảm đáng kể hàm lượng arsen trong nước.

Một số vùng của Việt Nam, đặc biệt là miền trung, từ Nghệ An cho tới Khánh Hoà, Bình Thuận, nước ngầm dễ bị nhiễm flo, có nơi lên tới 5 – 7 mg/l, thông thường là 2 – 4 mg/l.

Hàm lượng flo trong nước cho phép ở hầu hết các quốc gia và tổ chức sức khoẻ thế giới là 1,5 mg/l. Các nước EU quy định chặt chẽ hơn: 1,5 mg/l tại nhiệt độ 8 – 12 ^{0}C, trong khoảng 25 – 30 ^{0}C thì nồng độ cho phép là 0,7 mg/l do sự tác động của flo lên cơ thể người phụ thuộc vào nhiệt độ.

Ô nhiễm chất hữu cơ trong nước sinh hoạt là vấn đề luôn thường trực, không những trong các nguồn nước mặt mà còn trong nước ngầm, đặc biệt đối với nguồn nằm sát với canh tác nông nghiệp, chăn nuôi, với khu vực dân cư đông đúc, nguồn nước nhận chất

thải công nghiệp. Không phải tất cả các chất hữu cơ đều gây độc, có những hợp chất hữu cơ chỉ với hàm lượng rất thấp, khó phát hiện đã gây ra hậu quả nghiêm trọng, đó là lý do trong khuyến cáo của WHO cần chi tiết hóa các hợp chất hữu cơ.

4.3 Nước mưa

Sử dụng nước mưa đã trở thành thói quen lâu đời tại khắp vùng miền ở Việt Nam. Hiện nay nước mưa không còn được sử dụng ở các thành phố, đô thị, và ở những nơi được cấp nước tập trung đã thỏa mãn nhu cầu sử dụng. Nước mưa vẫn còn được sử dụng rộng rãi ở các vùng nông thôn, vùng ven biển, hải đảo.

Có hai phương pháp thu gom nước mưa: lấy từ mái che và thu gom trên mặt đất. Từ các mái lợp thích hợp: ngói, nhựa, xi măng có thể thu gom nước mưa với chất lượng khá tốt. Mái lợp bằng rơm, rạ, tấm lợp amiăng không thích hợp. Mái lợp tráng nhựa đường (giấy dầu) hoặc có sơn phủ cũng ảnh hưởng đến màu, vị của nước. Bụi, lá cây rụng, phân chim và một số chất bẩn khác tụ tập trên mái trong mùa khô cần được loại bỏ ra khỏi nước bằng cách tách bỏ phần nước chảy lúc đầu mùa mưa. Thu gom nước mưa trên mặt đất được tiến hành trên một mặt phẳng có độ nghiêng nhất định. Để có được hiệu suất thu hồi cao, có thể trải trên đó một lớp không thấm nước: tấm nhựa, nền lát gạch, xi măng hay nền đất được xử lý để hạn chế tính thấm. Xung quanh diện tích đó tạo các máng rãnh thu gom vào bể chứa. Có thể trồng cỏ trên khoảng đất đó để hạn chế sự rửa trôi và trồng cây xung quanh để che chắn bớt bụi bẩn. Bể chứa nước có thể là loại chìm hay nổi và cần tránh sự thâm nhập các tạp chất sinh hoạt của người, gia súc, gia cầm, lá rụng.

Nước mưa chỉ có thể thu gom về mùa mưa và thông thường khi đó thì khả năng tiếp cận các nguồn nước khác cũng không khó khăn, vậy vấn đề đặt ra là khả năng tích trữ nước mưa để sử dụng cho thời gian không có mưa và bảo quản nó hợp vệ sinh.

Tích trữ nước mưa phụ thuộc vào thể tích của bể chứa, dung tích bể càng lớn thì lượng nước sử dụng càng nhiều. Đó là bài toán kinh tế và quy hoạch cụ thể của từng địa phương. Trong quá trình cất giữ nước, sự thâm nhập thêm của các tạp chất không nhiều. Biện pháp cần thực hiện là đậy kín bể nước, biện pháp đó đồng thời cũng ngăn cản sự phát sinh của muỗi. Ở một số nơi người ta thả một vài con cá nhỏ vào bể để chúng tiêu diệt bọ gậy là tiền thân của muỗi.

Tạp chất trong nước mưa gồm hai thành phần là vi sinh và hóa học. Vi khuẩn gây bệnh có thể xuất phát từ phân chim, các loại động vật tiếp nhiễm với nước mưa trong lúc thu hay tích trữ nước. Ô nhiễm vi sinh không có sự khác biệt lớn giữa các vùng nông thôn và thành thị. Đặc trưng ô nhiễm hóa chất thì có sự khác biệt rõ rệt giữa các vùng. Trong các thành phố thì ô nhiễm chủ yếu gây ra bởi phát thải của các hoạt động công nghiệp và giao thông, còn ở vùng nông thôn chủ yếu do các hoạt động sản xuất nông nghiệp như phân bón, thuốc bảo vệ thực vật. Tuy nhiên, các nhà hoạt động trên lĩnh vực vệ sinh và sức khỏe đều cho rằng nước mưa đáp ứng được cho mục đích ăn uống khi không có điều kiện tiếp cận các nguồn nước tập trung được kiểm soát đầy đủ về chất lượng.

5. KIỂM SOÁT CHẤT LƯỢNG NƯỚC CẤP

Chất lượng nước khi đến tay người sử dụng bị chi phối bởi nhiều yếu tố: chất lượng nước nguồn, công nghệ xử lý, phân phối và tích trữ nước. Về nguyên tắc có thể sử dụng công nghệ xử lý để đưa một nguồn nước có chất lượng bất kỳ thành sản phẩm an toàn về phương diện sức khỏe cho người sử dụng, tuy vậy trong thực tế đó là điều không khả thi, nhất là trong điều kiện thực tại của vùng nông thôn Việt Nam do bị chi phối bởi điều kiện

tự nhiên, kinh tế, kỹ thuật, hạ tầng cơ sở và quản lý. Công nghệ xử lý nước có chức năng tách loại các thành phần độc hại ra khỏi nước, là một khâu quan trọng để kiểm soát chất lượng nước.

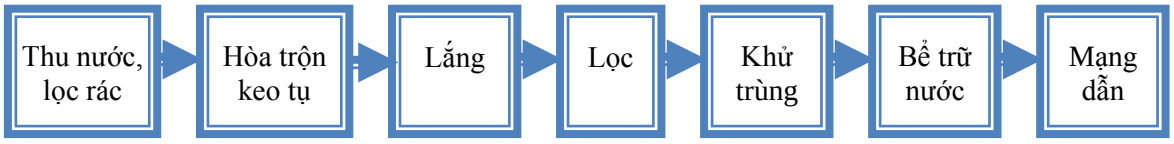
5.1 Công nghệ xử lý nước

Hai nguồn nước chính được sử dụng cho cấp nước sinh hoạt là nước mặt, nước ngầm và được xử lý theo hai sơ đồ công nghệ khác nhau..

Công nghệ xử lý nước mặt

Sơ đồ công nghệ xử lý nước mặt điển hình (truyền thống) bao gồm các đơn vị công nghệ: thu nước, tách rác dạng thô, keo tụ, lắng, lọc, khử trùng (hình 5.1)

Trên cơ sở hệ thống xử lý căn bản đó có thể có những cải tiến, bổ sung thêm các công đoạn nhỏ hoặc các thiết bị, phụ kiện có trình độ kỹ thuật, chất lượng cao hơn nhưng vẫn có cùng chức năng hoặc sử dụng các loại hóa chất mới và hiệu quả hơn.



Hình 5.1 Sơ đồ công nghệ điển hình xử lý nước mặt.

Nguồn nước

Nguồn nước mặt sử dụng để cấp cho sinh hoạt tại vùng nông thôn được lấy từ các dòng sông nhỏ, từ mương máng nội đồng, nước suối, nước ao hồ, ít nơi có điều kiện tiếp cận nguồn nước từ các con sông lớn.

Lưu lượng dòng chảy của các con sông nhỏ và kênh mương nội đồng thường là thấp, nhất là về mùa khô.

Tại nhiều trạm cấp nước, nước từ kênh mương nội đồng được dự trữ bằng cách đưa về một hồ sơ lắng, được xây dựng trong khuôn viên của hệ thống xử lý.

Nước trong ao hồ đôi khi cũng được sử dụng để làm nguồn cấp, phần lớn các nguồn nước đó có trữ lượng không nhiều, thường nằm sát khu vực sản xuất và dân cư sinh sống.

Keo tụ

Làm trong nước là khâu chủ yếu trong các hệ thống xử lý nước mặt, bao gồm các công đoạn keo tụ, lắng và lọc nối tiếp nhau. Sử dụng biện pháp lắng hoặc lọc riêng rẽ hay kết hợp giữa lắng và lọc cũng có thể làm trong nước. Phối hợp cả ba phương pháp trên mang lại hiệu quả lọc và chất lượng nước cao, tuy nhiên trong nhiều trường hợp không phải tối ưu về hiệu quả kinh tế.

Yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình keo tụ bao gồm: loại chất keo tụ và trợ keo tụ, liều lượng sử dụng và điều kiện khuấy trộn.

Chất keo tụ chủ yếu hiện nay đang sử dụng tại các trạm cấp nước là poly nhôm clorua (polyaluminum chloride, PAC), một số ít sử dụng phèn nhôm (nhôm sunfat) là loại chất keo tụ truyền thống. So với phèn nhôm, sử dụng PAC có lợi thế là đạt hiệu quả keo tụ cao đối với các nguồn nước có độ đục lớn, nước chứa ít chất hữu cơ và thích hợp trong vùng có khí hậu lạnh. Ưu điểm khác của PAC là ít làm thay đổi pH của nước, ít gây hiện tượng ăn mòn thiết bị kim loại và hàm lượng nhôm dư tan trong nước thấp. Tuy nhiên,

PAC không có ưu điểm nổi trội trên đối với các nguồn nước chứa nhiều chất hữu cơ và có độ kiềm thấp.

Trợ keo tụ (flocculants hay coagualant aids) là các polyme hữu cơ tan trong nước, nó có khả năng tăng tốc độ keo tụ và tốc độ lắng cặn lên nhiều lần với liều lượng sử dụng rất thấp (0,15 – 0,30 g/m^3), đồng thời làm giảm liều lượng chất keo tụ tới 40 – 50 % so với khi không sử dụng chất trợ keo tụ để đạt cùng hiệu quả. Do tính năng trên, tốc độ lọc (qua tầng cát) ở bước sau có tốc độ nhanh hơn, thời gian của một chu kỳ rửa lọc dài hơn, tiết kiệm nước rửa tầng lọc. Sử dụng chất trợ keo tụ cho phép nâng công suất xử lý của một trạm cấp nước mà không cần xây dựng thêm thể tích bể lắng và lọc (tất nhiên trong một phạm vi nhất định).

Số lượng trạm cấp nước có sử dụng chất trợ keo tụ hiện nay khá hạn chế cho nên chưa phát huy được các lợi thế của nó.

Liều lượng chất keo tụ và trợ keo tụ cần thiết phụ thuộc vào độ đục của nước nguồn, được xác định cụ thể tương ứng với hoàn cảnh. Tại các trạm cấp nước, việc tối ưu hóa liều lượng chất keo tụ thường không được thực hiện, chủ yếu theo kinh nghiệm.

Hòa trộn chất keo tụ và trợ keo tụ tại các trạm cấp nước được thực hiện theo nhiều cách: sử dụng bể khuấy trộn với thiết bị cơ khí, dùng bơm nước (điểm trộn đặt trước bơm nước) hay sử dụng trực tiếp dòng chảy trong đường ống để hòa trộn. Các biện pháp hòa trộn chất keo tụ trên đều có khả năng sử dụng trong những tình huống cụ thể, tuy vậy hòa trộn chất trợ keo tụ có thể sẽ không đạt hiệu quả như mong muốn khi sử dụng biện pháp hòa trộn nhờ dòng chảy do hòa trộn đều chất trợ keo tụ đòi hỏi điều kiện ngặt nghèo hơn.

Lắng trong nước

Hệ lắng đang áp dụng trong các trạm cấp nước sử dụng kỹ thuật lắng ngang, lắng đứng (trung tâm) và mới đây là lắng nghiêng (không nhiều). Lắng ngang và lắng đứng mang lại hiệu quả không khác nhau nhiều và có ưu điểm là chi phí xây dựng thấp. Lắng nghiêng có hiệu quả cao nhưng chi phí ban đầu cũng cao. Hiệu quả lắng không những phụ thuộc vào kỹ thuật lắng, thông số kỹ thuật của bể lắng (tải lượng bề mặt, thời gian lưu thủy lực, phân bố nước tại đầu vào và ra, khả năng tích lũy bùn …) mà còn phụ thuộc vào chế độ vận hành, ví dụ chế độ thải bùn cặn.

Các hệ thống lắng hiện nay hoạt động khá tốt, nhìn chung đáp ứng được tính năng lắng trong điều kiện biến động hàm lượng cặn trong nước nguồn.

Lọc cát

Lọc cát là một trong những giai đoạn làm trong nước, thực hiện sau bước lắng. Hiệu quả lọc thể hiện ở hàm lượng cặn dư sau lọc (độ trong của nước), tốc độ lọc và hao tổn nước cho quá trình vệ sinh tầng lọc

Tốc độ lọc do trọng lực (áp suất thủy tĩnh của cột nước) phụ thuộc chủ yếu vào kích thước của vật liệu lọc (cát) và chiều cao của lớp lọc. Tốc độ lọc tỷ lệ thuận với bình phương của kích thước vật liệu lọc, tức là vật liệu lọc càng thô thì tốc độ lọc càng lớn. Chiều cao lớp vật liệu lọc cũng tác động lên tốc độ lọc, tốc độ lọc giảm khi chiều dày của lớp lọc tăng. Ảnh hưởng của chiều cao của tầng lọc lên tốc độ lọc không mạnh như trong trường hợp của kích thước vật liệu lọc. Tầng lọc dày có tác dụng loại bỏ cặn triệt để hơn (nước trong hơn) và kéo dài thời gian của một chu kỳ lọc. Lọc nước qua tầng cát có tác dụng giảm thiểu mật độ vi khuẩn trong nước.

Kích thước vật liệu lọc nhỏ, chiều cao tầng lọc lớn có tác dụng loại bỏ triệt để hơn cặn không tan (chất lượng nước tốt hơn) nhưng tăng số lần làm vệ sinh tầng lọc (tốn nhiều nước).

Tính chất đồng đều của vật liệu lọc (khoảng cách kích thước của vật liệu lọc giữa hạt lớn nhất và bé nhất, ví dụ 0,5 mm – 1,0 mm) ảnh hưởng toàn diện lên hiệu quả lọc. Lớp lọc chứa vật liệu có kích thước khác nhau sẽ ít giữ được cặn không tan (chất lượng nước kém), thời gian của một chu kỳ vệ sinh ngắn. Nguyên nhân của hiện tượng trên là: trong tầng lọc đó tạo ra các dòng chảy có tốc độ khác nhau, nhanh tại vùng hạt có kích thước lớn, thấp tại vùng có kích thước nhỏ, tạo thành rãnh chảy cục bộ. Trong quá trình làm vệ sinh (sục rửa ngược), các hạt lọc mịn sẽ bị dồn lên phía trên (và có thể bị trôi ra ngoài) làm giảm tốc độ lọc và làm giảm hiệu quả lọc của lớp cát phía dưới do không tận dụng được tính chất phân bố cặn (bám) đều trong cả tầng lọc của cơ chế lọc sâu.

Một số trạm cấp nước sử dụng vật liệu lọc nổi với mục đích loại bỏ sơ bộ lượng cặn ban đầu trong nước ("lọc phá") là biện pháp không cần thiết và có thể gây hại, thúc đẩy sự phát triển của vi sinh bám trên vật liệu lọc và làm tăng hàm lượng chất hữu cơ trong nước thành phẩm.

Kỹ thuật lọc nhờ áp lực thủy tĩnh là phương thức thông dụng nhất trong các trạm xử lý nước cấp cho vùng nông thôn hiện nay, lọc áp lực ít được sử dụng.

Kỹ thuật lọc rửa tự động đang bắt đầu được sử dụng.

Khử trùng

Các trạm cấp nước có hệ thống khử trùng đều áp dụng chất khử trùng là clo hoạt động: khí clo (Cl_2), dung dịch javel và điện phân từ dung dịch muối NaCl (NaOCl), canxi hypocloro [$Ca(OCl)_2$]. Một vài trạm sử dụng chất khử trùng cloamin B. Các loại hóa chất khác (ozon, clo dioxit…) chưa được sử dụng.

Hiệu quả khử trùng của clo hoạt động phụ thuộc vào liều lượng clo sử dụng, hàm lượng tạp chất có tính khử trong nước (Fe^{2+}, Mn^{2+}, NH_4^+, thành phần hữu cơ…) và độ trong của nước. Sự có mặt của amoni (NH_4^+) trong nước với nồng độ lớn hơn 0,5 mg/l làm giảm hiệu quả khử trùng khoảng 100 lần do hình thành hợp chất cloamin, tuy không làm giảm nồng độ của clo hoạt động (hàm lượng clo xác định được bằng phương pháp chuẩn độ hóa học). Các hợp chất hóa học có tính khử (có khả năng cho điện tử) phản ứng với clo, làm tăng lượng clo tiêu hao và liều lượng sử dụng.

Một nguy cơ lớn tiềm ẩn là sự hình thành sản phẩm phụ trong quá trình khử trùng với clo, đó là các hợp chất hữu cơ chứa clo, đặc biệt là họ trihalometan. Chúng là họ chất có tiềm năng gây ung thư. Các sản phẩm phụ hình thành thuận lợi trong điều kiện nguồn nước chứa nhiều chất hữu cơ và sử dụng liều lượng clo lớn.

Cloamin B (chất khử trùng thường được sử dụng trong bộ y tế) chứa khoảng 30 % clo hoạt động (hàm lượng clo hoạt động trong dung dịch javel khoảng 8 %, trong canxi hypocloro 60 – 64 %, trong khí clo 100 %). Hiệu lực khử trùng của clo trong cloamin B thấp hơn so với clo trong các hợp chất hóa học khác từ 100 đến 200 lần, giá thành tính theo clo đắt hơn khoảng 10 lần. Nguy hại hơn là thành phần chất hữu cơ trong cloamin B (B là benzen, chiếm trên 50 % khối lượng của cloamin B, chất gây ung thư) tồn tại trong nước sau khi khử trùng với hàm lượng cao hơn gấp vài trăm lần so với chỉ tiêu cho phép (không quy định trong QCVN 02:2009/BYT nhưng có trong QCVN 01:2009/BYT).

Tuy thuận lợi về phương thức cung cấp chất khử trùng do được chế tạo tại chỗ, nhược điểm của phương pháp điện phân muối ăn là khó ổn định được nồng độ clo hoạt động trong dung dịch điện phân, chủ yếu do chất lượng của nguyên liệu muối NaCl không ổn định (thành phần tạp chất canxi, magie, sunfat). Các tạp chất (đặc biệt là các cation hóa trị +2) trong dung dịch điện phân sẽ làm thay đổi mật độ dòng điện phân (tỷ lệ giữa cường độ dòng và diện tích của điện cực), dẫn tới thay đổi nồng độ của clo hoạt động và phá hỏng điện cực.

Công nghệ xử lý nước bề mặt hiện đang sử dụng chỉ có thể có khả năng làm trong nước và đảm bảo tiêu chuẩn vi sinh (nếu thực hiện đúng), không có khả năng xử lý được các chất hữu cơ, chất gây mùi hay thành phần clorua (gây mặn).

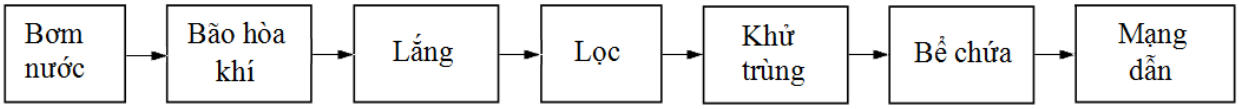
Khi sử dụng chất keo tụ là phèn nhôm hoặc PAC sẽ tách loại được một phần nhỏ florua và arsen cũng như phosphat do các thành phần trên được hấp phụ trên bề mặt nhôm hydroxit hình thành từ chất keo tụ. Tuy nhiên các thành phần đó nếu có trong nguồn nước mặt thì cũng với nồng độ thấp, dưới mức tiêu chuẩn cho phép. Xử lý nước bề mặt theo sơ đồ công nghệ trên chỉ làm giảm được một phần nhỏ thành phần hữu cơ tan trong nước.

Tác động thật sự của công nghệ xử lý nước mặt hiện đang sử dụng tại vùng nông thôn chỉ thể hiện ở khả năng làm trong nước (tiêu chí cảm quan) và chỉ tiêu vi sinh.

Công nghệ xử lý nước ngầm

Xử lý nước ngầm nhằm mục đích chủ yếu là tách loại sắt, mangan và độ cứng và hiệu quả kèm theo là giảm được một phần các kim loại nặng, phosphat, khí sunfua hudro (H_2S), mùi.

Một nguồn nước có độ cứng chấp nhận được thì sơ đồ hệ thống xử lý cơ bản bao gồm: bão hòa khí, lắng, lọc và khử trùng (hình 5.2).



Hình 5.2 *Sơ đồ công nghệ điển hình xử lý nước ngầm*

Khả năng lựa chọn sơ đồ công nghệ xử lý nước ngầm không nhiều, các đơn vị công nghệ cần bổ sung thêm vào hệ thống được quyết định dựa trên đặc trưng của nước nguồn, ví dụ thêm đơn vị công nghệ xử lý arsen, amoni hay flo.

So sánh với hệ xử lý nước mặt, hệ thống xử lý nước ngầm chỉ khác ở công đoạn bão hòa khí.

Các hệ thống xử lý nước ngầm ở vùng nông thôn Việt Nam thường có quy mô nhỏ nên kỹ thuật bão hòa khí ưa được sử dụng là kỹ thuật hút khí. Thiết bị trên còn được gọi là "oxy hóa cao tải". Thiết bị hút khí kiểu venturi có hiệu quả đối với nguồn nước với hàm lượng sắt không cao, trong trường hợp không đủ khí có thể mắc nối tiếp thêm để tăng cường oxy cho quá trình oxy hóa và tăng pH. Phương pháp dàn mưa cũng được sử dụng nhưng với tỷ lệ rất thấp.

Quá trình bão hòa khí nhằm mục đích làm tăng lượng oxy hòa tan trong nước, thông qua quá trình vận chuyển khí oxy từ không khí vào nước. Khi tồn tại trong nước và cùng với khí nitơ, chúng đẩy các khí khác và các thành phần dễ bay hơi (khí carbonic, sunfua

hydro, chất hữu cơ dễ bay hơi, mùi hôi) ra khỏi nước, làm giảm nồng độ của các tạp chất đó trong nước. Đẩy khí carbonic ra khỏi nước làm tăng pH của nước.

Tăng hàm lượng oxy hòa tan trong nước làm tăng thế oxy hóa khử của môi trường (tăng giá trị ORP) cùng với tăng pH (với nguồn nước có độ kiềm thấp thì pH tăng không nhiều, có thể phải bổ sung thêm kiềm) tạo điều kiện cho quá trình oxy hóa Fe (II) thành Fe (III) (chỉ có tác dụng đối với Fe (II) dạng vô cơ). Sắt (III) bị thủy phân với tốc độ rất nhanh (tính bằng giây) thành dạng sắt hydroxit không tan, tạo thành tập hợp (keo tụ) dễ lắng. Khả năng oxy hóa Mn (II) thành Mn (IV) rất thấp trong điều kiện pH < 9. Khả năng tách loại amoni cũng không cao do trong môi trường có pH không lớn của nước tự nhiên, amoniac (NH_3) là thành phần có thể bay hơi có tỷ lệ rất thấp so với dạng amoni ($NH_4^{\bullet}$) không có khả năng bay hơi. Tuy vậy, sự có mặt của oxy được tăng cường trong nước dẫn đến sự hình thành của các hợp chất độc hơn từ amoni là nitrit, nitrat do hoạt động của vi sinh hiếu khí tự dưỡng (*Nitrosomonas, Nitrobater*)

Nguồn nước ngầm nhiễm sắt hữu cơ không thể xử lý theo sơ đồ công nghệ trên vì không tạo ra thành phần sắt có khả năng lắng và lọc. Công nghệ xử lý sắt hữu cơ phải sử dụng tới chất oxy hóa mạnh để phá vỡ cấu trúc của phức chất sắt – hữu cơ (ví dụ dùng H_2O_2) hay biện pháp keo tụ tiếp theo giai đoạn oxy hóa với oxy của khí quyển.

Mọi đơn vị công nghệ khác (lắng, lọc, khử trùng) được thiết kế và vận hành giống như trong hệ xử lý nước mặt.

Hệ thống xử lý nước ngầm trên về nguyên tắc chỉ có thể tách loại được sắt dạng vô cơ và cải thiện mùi của nước. Trong khi loại bỏ sắt cũng giảm được một phần các kim loại nặng (trong đó có arsen), phosphat và florua trong nước do quá trình đồng kết tủa với sắt hay hấp phụ trên sắt hydroxit tạo thành

5.2 Quản lý chất lượng nước

Chất lượng nước khi đến tay người sử dụng (tại vòi nước) bị chi phối bởi một chuỗi sự kiện và quá trình, đó là nguồn nước, công nghệ xử lý nước, mạng phân phối nước và tích trữ nước. Trong mỗi quá trình kể trên lại bao gồm các sự kiện và quá trình đơn lẻ hợp thành các sự kiện và quá trình chính. Trục trặc hay sai sót chỉ một quá trình đơn lẻ đều có thể dẫn đến không kiểm soát được chất lượng nước.

Nguồn nước

Nguồn nước cấp cho sinh hoạt tại vùng nông thôn chủ yếu dựa vào khả năng cung cấp tại chỗ, ít khi được lấy từ nguồn cách xa nơi tiêu thụ (không kể tới các trạm cấp nước tự chảy được đưa về từ nơi cách vài km hoặc các trạm cấp nước quy mô lớn mang tính chất liên kết giữa các thôn, xã). Đó là các nguồn nước ngầm được khai thác từ các giếng khoan cho các trạm cấp nước tập trung, giếng đào trong từng hộ gia đình hoặc cho cụm hộ gia đình. Nước mặt cũng được khai thác rộng rãi làm nguồn cấp hoặc cho các trạm cấp nước tập trung và cho quy mô nhỏ lẻ. Đó là các nguồn nước sông, nước suối, nước kênh mương nội đồng (mương thủy lợi, nước kênh rạch, nước ao hồ).

Tạp chất ô nhiễm trong nước ngầm có nguyên nhân chủ yếu là sự hòa tan khoáng vật từ đất đá trong quá trình di chuyển của nước vào lòng đất (quá trình lọc) và môi trường lưu giữ nước. Thành phần hữu cơ và vi sinh vật thường bị giữ lại trong quá trình lọc qua tầng đất, do vậy nên hàm lượng của chúng nhìn chung là thấp trong nước ngầm

Chất lượng nước ngầm ít bị tác động bởi ô nhiễm ngoại lai do nó được che chắn bởi lớp đất đá. Tuy nhiên, ô nhiễm nguồn nước ngầm cũng vẫn xảy ra, đặc biệt đối với tầng

nước không giới hạn và trong chừng mực nhất định đối với tầng nước giới hạn. Ô nhiễm nước ngầm chủ yếu là do các thành phần chất thải của các hoạt động công nghiệp, nông nghiệp và sinh hoạt của con người, các chất thải thấm qua tầng đất và xâm nhiễm vào nguồn nước. Quá trình dịch chuyển của các tạp chất vào nguồn nước ngầm xảy ra với tốc độ chậm đối với các tạp chất có tính chất tương tác lớn với tầng đất (khả năng hấp phụ cao), tốc độ nhanh với các tạp chất có tương tác nhỏ. Lớp đất sét phía trên túi nước của tầng giới hạn có khả năng chặn hiệu quả quá trình di chuyển của các tạp chất vào nguồn nước. Trong tầng không giới hạn, phía trên lớp nước, tầng đất thường là xốp, có mặt oxy ở mức bão hòa thúc đẩy quá trình thấm và cũng là môi trường cho vi sinh vật phát triển, do vậy nước dễ bị tổn thương về chất lượng do yếu tố ngoại lai hơn so với nước của trong tầng giới hạn.

Tạp chất ngoại lai tác động đến chất lượng nước ngầm là các kim loại nặng dạng oxyanion (kim loại nặng nằm dưới dạng phức chất, ví dụ $CrO_4^{2\bullet}$, $AsO_4^{3\bullet}$, $AsO_3^{3\bullet}$, khác với các ion đơn như $Pb^{2\bullet}$, $Cr^{3\bullet}$), amoni, nitrat, florua. Các thành phần trên có tương tác thấp với tầng đất nên có nhiều cơ hội thấm vào nguồn nước.

Bảo vệ nguồn nước ngầm là áp dụng các giải pháp cách ly và ngăn chặn sự thâm nhập của các tạp chất vào nguồn nước, nó liên quan chặt chẽ tới hiệu quả quản lý nước thải và nguồn thải rắn, tức là làm mất sự hiện diện của các tạp chất và sự di chuyển của chúng tới nguồn nước. Trong nhiều trường hợp không chủ động được (do tính chất quy mô rộng, tầm quốc gia, địa phương) thì tìm các nguồn nước ngầm ở vị trí cách xa nguồn phát thải ô nhiễm. Bịt nhám các lỗ khoan không còn sử dụng đúng kỹ thuật cũng là một biện pháp tốt bảo vệ chất lượng nguồn nước ngầm.

So với nước ngầm, chất lượng nước mặt dễ bị tổn thương hơn. Nhiều dòng sông là vực nhận nước thải chưa được xử lý, nước kênh rạch nội đồng luôn bị các loại hóa chất sử dụng trong canh tác nông nghiệp, chăn nuôi xâm nhiễm. Nước trong ao hồ không chỉ là nguồn nước riêng cấp cho sinh hoạt mà còn sử dụng cho nhiều mục đích khác và chúng không được cách ly với các hoạt động khác.

Bảo vệ chất lượng nguồn nước mặt nằm trong khuôn khổ rộng giữa các quốc gia, giữa các tỉnh và các địa phương trong một vùng, nó đòi hỏi cả một bộ luật về bảo vệ nguồn nước mặt. Hơn thế, bảo vệ nguồn nước mặt còn đòi hỏi những quy định khác về bảo vệ thực vật, sử dụng thuốc trừ sâu, quy định xả thải ở quy mô cấp quốc gia. Giải pháp khả thi hiện nay ở vùng nông thôn là tạo lập ra nguồn nước bề mặt riêng biệt chỉ dành cho mục đích cấp nước và cách ly nó ra khỏi những hoạt động khác. Ví dụ sử dụng một quỹ đất, xây dựng hồ chứa nước (dễ dàng nạo vét bùn thường xuyên), đặt vị trí hồ càng cách xa các hoạt động khác càng tốt, trồng cây xanh với thảm dày để giảm thiểu sự xâm nhiễm của các tạp chất từ không khí.

Chất lượng nước cấp hiện nay phụ thuộc rất nhiều vào chất lượng nước nguồn. Để đảm bảo chất lượng nước nguồn cần phải có các giải pháp quản lý nguồn nước hiệu quả**.**

Công nghệ xử lý nước

Hệ thống xử lý nước có nhiệm vụ loại bỏ các thành phần có hại, cải thiện chất lượng cảm quan của nước nguồn. Nhiệm vụ đó đòi hỏi hai mảng công việc là xây dựng hệ thống xử lý phù hợp với mục đích tách loại các tạp chất có mặt trong nước nguồn và vận hành hệ thống xử lý phù hợp với quá trình công nghệ xử lý.

Phải thừa nhận rằng, các hệ thống xử lý nước cấp hiện hành đang sử dụng các công nghệ đã có cách đây 100 – 200 năm, chúng không đủ năng lực để giải quyết (xử lý) các

đối tượng nhạy cảm hơn mới phát hiện (arsen, sản phẩm phụ của quá trình khử trùng, hữu cơ độc hại...). Các hệ thống xử lý nước hiện nay mới chỉ đáp ứng bảo đảm các chỉ tiêu cảm quan và vi sinh vật khi được vận hành phù hợp.

Lựa chọn và thiết kế công nghệ xử lý

Lựa chọn và thiết kế công nghệ xử lý phù hợp với từng nguồn nước cụ thể dựa trên đặc trưng chất lượng của nước nguồn; chi phí xây dựng và vận hành: khả năng trả phí thu nước của người sử dụng là bước đi cơ bản đầu tiên để có được chất lượng nước ổn định, thiếu yếu tố đó là thiếu đi điều kiện cần để có được điều kiện đủ.

Cần phải thẳng thắn thừa nhận là khâu lựa chọn công nghệ và thiết kế hệ thống xử lý nước hiện nay được thực hiện thiếu tính chuyên nghiệp, thường mang tính chất "sao chép" và "truyền thống" nhiều hơn là dựa trên cơ sở đặc thù của từng nguồn nước cụ thể. Hơn thế nữa, lựa chọn công nghệ xử lý cần hiểu rõ bản chất tương tác và hỗ trợ lẫn nhau của các đơn vị công nghệ trong cả hệ thống xử lý nước, từ đó phát huy tác dụng và giảm chi phí xây dựng cũng như vận hành.

Điển hình cho tình trạng trên là việc sử dụng biện pháp lọc nổi, điện phân để chế tạo chất khử trùng, bão hòa khí.

Lọc nổi tuy tạo điều kiện dễ dàng cho khâu làm vệ sinh tầng lọc nhưng làm giảm chất lượng, làm tăng hàm lượng chất hữu cơ tan trong nước. Khi tiến hành khử trùng với clo hoạt động, yếu tố chất hữu cơ (tạo thành sản phẩm phụ, độc), amoni (giảm hiệu quả khử trùng) rất ít khi được cân nhắc. Nhiều hệ thống sử dụng biện pháp bão hòa khí trong khi nguồn nước đó không cần đòi hỏi đó hoặc không phát huy được tác dụng (ví dụ nguồn nước chứa sắt hữu cơ).

Thiết kế kỹ thuật các đơn vị công nghệ cũng thường mắc các sai sót: thừa hoặc thiếu (ví dụ thiết kế bể lắng), kích thước vật liệu lọc thô, tính đồng nhất về kích thước kém (tiêu chí quan tâm chỉ là cát vàng). Có những bể lắng trung tâm (đứng) khi hoạt động nước chảy tràn chỉ qua 20 – 30 % chu vi của thành bể (lẽ ra phải 100 %), làm mất hiệu quả lắng tới trên 50 %. Ví dụ khác là ít quan tâm đến việc phân bố nước tại đầu vào và ra khỏi bể lắng, là yếu tố ảnh hưởng mạnh đến hiệu quả lắng.

Không thiếu những cơ sở sử dụng hồ sơ lắng (và tích trữ nước) với thiết kế chỉ với một đường ống ra và vào. Tuy với dung tích và diện tích hồ lớn nhưng hiệu quả lắng kém.

Chậm áp dụng các tiến bộ kỹ thuật cũng là nét khá đặc trưng, ví dụ việc sử dụng kỹ thuật lọc rửa tự động mang lại nhiều lợi ích nhưng chỉ mới được áp dụng gần đây tại một số ít cơ sở trong khi giải pháp đó đã được thực hiện đại trà tại Thái Lan từ khá lâu.

Lựa chọn và thiết kế công nghệ theo kiểu "sao chép", "quy trình" , "truyền thống" không mang lại hứa hẹn kiểm soát được chất lượng nước mà còn làm tăng chi phí xây dựng, gây khó khăn cho giai đoạn vận hành. Cách tiếp cận đúng đắn là lựa chọn công nghệ hợp lý, tương thích với nước nguồn và mối tương tác giữa các đơn vị công nghệ trong hệ thống xử lý.

Xây dựng hệ thống xử lý nước

Vật liệu xây dựng hệ thống xử lý nước, hóa chất sử dụng trong vận hành, vật liệu xây dựng đường phân phối nước tác động đến chất lượng nước qua quá trình ăn mòn vật liệu, giải phóng tạp chất từ vật liệu trong quá trình lão hóa. Nguyên tắc quản lý chất lượng về phương diện sử dụng vật liệu là các tạp chất giải phóng vào nước không được

vượt quá giá trị giới hạn cho phép đối với chỉ tiêu đó. Trong trường hợp không có chỉ tiêu được ấn định thì phải có kỹ thuật xử lý tương ứng để đảm bảo các tạp chất hình thành không có tác động xấu đến chất lượng nước.

Hóa chất sử dụng trong hệ thống xử lý nước phải đảm bảo là loại sử dụng với chất lượng trong công nghệ thực phẩm.

Vận hành hệ thống xử lý nước

Khi tiến hành xử lý nước là đã đặt ra mục tiêu cải thiện chất lượng nước so với chất lượng của nước nguồn. Ngay cả khi đã lựa chọn và thiết kế hệ thống xử lý hoàn hảo thì chất lượng nước cũng chỉ có thể kiểm soát khi vận hành đúng.

Người vận hành trước hết phải đòi hỏi có tay nghề, am hiểu công việc mà mình phụ trách chứ không phải chỉ có thao tác "bật và tắt máy" hay bảo dưỡng bơm. Nhiều cơ sở xử lý nước đạt được tiêu chí trên nhưng phần lớn là không đáp ứng.

Cần lưu ý rằng, an toàn thực phẩm là một chính sách lớn của nhà nước liên quan đến sức khỏe của người tiêu dùng mà nước sinh hoạt là "nguồn thực phẩm" lớn nhất đối với con người.

Thiếu kiến thức và kinh nghiệm chuyên môn cộng với chế độ ưu đãi (tiền lương) không thỏa đáng, nhiều người vận hành hệ thống xử lý nước xem công việc của họ chỉ mang tính chất "nghề phụ", khi đó khó đòi hỏi về tính chất nghiêm túc trong việc duy trì chất lượng nước cấp.

Trong công tác vận hành cần đảm bảo ít nhất hai yếu tố liên quan đến chất lượng nước: sử dụng hóa chất và công tác vệ sinh công nghiệp.

Sử dụng hóa chất trong các trạm xử lý nước chủ yếu liên quan đến chất keo tụ, trợ keo tụ và chất khử trùng. Trong một hệ thống xử lý nước, liều lượng chất keo tụ, trợ keo tụ thay đổi theo thời theo mùa, tháng, thậm chí theo ngày. Nắm vững đặc tính đó sẽ sử dụng các loại hóa chất trên ở mức độ hợp lý, tiết kiệm, thậm chí không phải dùng tới mà vẫn đảm bảo được chất lượng nước.

Tình trạng sử dụng hóa chất không đúng liều lượng dẫn đến làm mất hiệu quả khử trùng (thiếu) hay gây độc cho người sử dụng nước do hình thành các sản phẩm phụ (dư). Không ở nhiều nơi nhưng có xuất hiện tình trạng chỉ sử dụng hóa chất khử trùng vào những đợt kiểm tra (thường là quá dư, có thể dẫn đến sự phàn nàn về mùi khó chịu), còn bình thường thì bỏ qua.

Công tác vệ sinh hệ thống xử lý cũng đóng vai trò quan trọng trong việc duy trì, đảm bảo chất lượng nước cấp. Thải bùn từ bể lắng, vệ sinh tầng lọc đúng sẽ tránh được khả năng tích lũy bùn, qua đó tăng cường được độ trong của nước và giảm thành phần chất hữu cơ tan trong nước. Vệ sinh cơ học các thành phần rong, rêu, bụi bám trên thành bể cũng góp phần đảm bảo chất lượng nước.

Duy trì kỷ luật vận hành trên cơ sở hiểu biết về bản chất của quá trình xử lý nước là điều kiện quan trọng để kiểm soát chất lượng nước.

Bảo dưỡng, bảo trì hệ thống phân phối nước

Chất lượng nước được đánh giá tại điểm cuối cùng, tại vòi nước của người sử dụng. Trên chặng đường chuyển tải nước từ hệ thống xử lý nước đến tay người tiêu dùng có khả năng xảy ra nhiều biến cố dẫn đến sự xuống cấp về chất lượng nước so với khi nó vừa ra khỏi hệ thống xử lý. Một trong những hiện tượng phổ biến là sự tái nhiễm vi sinh

gây bệnh trong đường ống dẫn nước do suy giảm hóa chất khử trùng (tự phân hủy) hay hiện tượng ăn mòn, tắc, vỡ đường ống dẫn nước. Khắc phục những hiện tượng trên rất khó khăn và tốn kém do phần lớn hệ thống đường ống được chôn ngầm dưới đất. Những hiện tượng trên xảy ra có nguyên nhân từ khâu lựa chọn công nghệ xử lý, vận hành hệ xử lý, lựa chọn nguyên vật liệu sử dụng, thiết kế hệ thống phân phối nước (ví dụ nhiều đoạn đường ống chết, không có nước chảy qua).

Khi hiện tượng có khả năng xảy ra hay đã xuất hiện thì trước hết cần tới số liệu quan trắc để có giải pháp khắc phục, vì vậy cần phải xây dựng những vị trí quan trắc và phương tiện đánh giá cho hệ thống phân phối nước.

Điều kiện kinh tế, văn hóa, xã hội

Chất lượng nước sinh hoạt luôn bị ảnh hưởng bởi điều kiện kinh tế (mức sống của cộng đồng trong vùng) bởi lý do để đạt được chất lượng nước cao cần chi phí tương ứng.

Mức sống của cộng đồng dân cư trong các vùng là khác nhau: giữa vùng đồng bằng và miền núi, giữa các làng xã trong cùng vùng có hay không có nghề phụ (thu nhập ngoài sản xuất nông nghiệp), các vùng lân cận các đô thị và vùng xa cách hơn.

Do thu nhập khác nhau nên người sử dụng nước ở một số vùng có khả năng chi trả cao, trong khi mức chi trả rất thấp ở nhiều nơi (vùng núi) đã là khó khăn.

Tại một số địa phương, do thiếu kinh phí duy tu hệ thống xử lý và mạng dẫn nước dẫn đến tình trạng không cấp được nước và xuống cấp về chất lượng.

Hiện nay, người dân sống trong vùng nông thôn đã có ý thức rõ rệt về tầm quan trọng của chất lượng nước sinh hoạt so với trước đây. Họ đã tận dụng mọi cơ hội có thể để cải thiện chất lượng nước sinh hoạt trên cơ sở hiểu biết và khả năng có thể có của họ. Một trong những khiếm khuyết của họ là hiểu biết chưa đầy đủ về những việc cần và phải làm để cải thiện chất lượng nước trong hoàn cảnh cụ thể, ví dụ như các biện pháp bảo vệ nguồn nước, tích trữ nước đúng cách.

Sử dụng nước phù hợp mục đích

Các cộng đồng dân cư có những đặc trưng rất khác nhau về phong tục, tập quán, lối sống và quy mô tập trung nhưng tất cả đều có mối quan tâm đặc biệt tới nguồn cấp nước cho sinh hoạt và sản xuất. Nước cấp cho sinh hoạt bao gồm nước vệ sinh, ăn uống, chế biến thực phẩm kể cả nước tưới cây, phòng hỏa.

Lượng nước sử dụng trực tiếp cho sinh hoạt hàng ngày vào khoảng 80 – 100 lít/người, tất nhiên giá trị nêu trên dao động theo mùa nóng lạnh, vào khả năng đáp ứng nhu cầu và cả thói quen của người sử dụng nước. Tuy lượng nước sử dụng tính theo đầu người có thể dao động khá lớn phụ thuộc vào hoàn cảnh cụ thể nhưng lượng nước ăn uống của mọi người, kể cả trẻ em và người lớn không khác nhau nhiều, khoảng 3 – 5 lít/người. Lượng nước sử dụng trực tiếp cho ăn uống chiếm tỷ lệ rất thấp.

Nước dùng cho các mục đích khác nhau đòi hỏi chất lượng khác nhau.

Nước ăn uống đòi hỏi chất lượng an toàn về phương diện đảm bảo sức khỏe cho người sử dụng, không gây ra các loại bệnh mãn tính (tích lũy theo thời gian) và cấp tính (phát triển nhanh). Kim loại nặng, chất hữu cơ độc hại ít gây độc cấp tính mà chúng tích lũy dần trong cơ thể, bệnh liên quan chỉ xuất hiện sau một thời gian nhất định. Tích lũy độc tố không chỉ thông qua con đường nước ăn uống mà còn thông qua chuỗi thức ăn

hàng ngày từ lương thực, thực phẩm, rau quả và cả từ không khí. Đến lượt nó, lương thực, thực phẩm cũng tích lũy các độc tố từ đất, nước, không khí của môi trường xung quanh. Ví dụ ốc, trai, sò, hến (thủy động vật sống ở lớp đáy) có khả năng tích lũy các kim loại nặng khá cao có mặt trong bùn, nước bị ô nhiễm.

Gây độc cấp tính thông thường là các loại vi sinh vật, động vật nguyên sinh. Chúng và một số loại hóa chất khác cũng là thủ phạm gây các bệnh ngoài da.

Nước tưới cây thì cần hàm lượng chất tan thấp, các chất rắn không tan ít tác động đến sinh trưởng và phát triển của thực vật.

Hiện tại, tiêu chuẩn quy định cho nước sinh hoạt mang tính chất "cả gói", không phân biệt chi tiết cho mục đích sử dụng riêng biệt. Do tính đa dạng của mục đích sử dụng nên việc quy định chi tiết là khó khả thi cho một cộng đồng, tuy nhiên trong một phạm vi hẹp thì việc áp dụng các chi tiết về chất lượng cho các mục đích cụ thể mang lại lợi ích thiết thực.

Nước sinh hoạt có chất lượng tốt là nhu cầu tất yếu của từng người, không loại trừ ai, tuy vậy không phải tất cả mọi người đều có nước với chất lượng tốt để sử dụng. Có được chất lượng nước tốt cần một quá trình phát triển mà điểm khởi đầu là nhận thức và hoàn thiện dần theo thời gian. Tốc độ hoàn thiện phụ thuộc vào nhiều yếu tố như mức độ phát triển văn hóa, kinh tế, xã hội, điều kiện tự nhiên cũng như trình độ khoa học công nghệ của cả cộng đồng.

Trong điều kiện kinh tế và văn hóa – xã hội hiện nay ở Việt Nam nói chung và ở vùng nông thôn nói riêng thì sự đòi hỏi hoàn hảo về chất lượng nước sinh hoạt là chưa thể đáp ứng, còn cần tới sự vận động trong tương lai. Lịch sử phát triển về kiểm soát chất lượng nước sinh hoạt của các quốc gia tiên tiến cũng phải trải qua các chặng đường dần hoàn thiện.

Phương thức "sử dụng nước theo điểm" (Point of Use, POU) trong chừng mực nhất định giúp người sử dụng nước chủ động cải thiện chất lượng nước của bản thân họ mà chi phí bỏ ra dễ chấp nhận được vì tính hợp lý của cách tiếp cận vấn đề.

Sử dụng nước theo điểm xuất phát từ quan điểm đơn giản: "đúng người, đúng việc" thì sẽ đạt hiệu quả cao. Nguyên tắc thực hiện quy tắc trên khá đơn giản: nước sử dụng hàng ngày cho nhiều mục đích (ăn uống, tắm giặt, làm vệ sinh nơi ở, tưới cây), chất lượng nước sử dụng cho từng mục đích là khác nhau; có mục đích đòi hỏi chất lượng rất cao (ăn uống vào người), có mục đích đòi hỏi chất lượng vừa phải (nước lau sàn nhà, nước dội nhà vệ sinh). Sử dụng nước có chất lượng cao cho mục đích không cần thiết phải đến thế dĩ nhiên là không gây hại nhưng tốn kém. Ngược lại, sử dụng nước không an toàn về chất lượng cho mục đích ăn uống sẽ gây hại đôi khi không thể cứu vãn.

Để thực hiện có hiệu quả phương thức sử dụng nước theo điểm cần phải hiểu biết khá chi tiết về tác động của các thành phần có lợi, gây hại trong nước, sự chuyển hóa và tác động giữa chúng với nhau vá các biện pháp xử lý tương ứng.

Một vài quy tắc sau có thể sử dụng khi thực hiện cấp nước sử dụng theo điểm:

- Nắm chắc tiêu chuẩn, quy chuẩn chất lượng nước sử dụng cho các mục đích khác nhau (ví dụ tiêu chuẩn nước sinh hoạt, nước khoáng, nước khoáng chữa bệnh, nước đóng chai, nước uống trực tiếp từ vòi, nước tưới tiêu, nước dành cho bơi lội, nuôi thủy sản…). Cần tìm hiểu kỹ lý do để đặt ra các tiêu chuẩn đó.

- Nguồn nước cấp có thể khai thác chưa qua xử lý có thể sử dụng vào mục đích cao nhất nào? Sau khi xử lý với công nghệ có thể triển khai thì nước đạt cấp độ sử dụng nào và khả năng kiểm soát chất lượng đó có duy trì được lâu dài không?
- Trong trường hợp không thể đảm bảo về chất lượng nước cho ăn uống thì cần thông báo công khai về các chỉ tiêu chưa đáp ứng để cho những người có điều kiện tìm cách khắc phục hoặc ít nhất thì cũng có ý thức về sự kiện đó.
- Các nhà cung cấp kỹ thuật, dịch vụ, thiết bị cần phải biết rõ và cho người sử dụng biết rõ tính năng, hiệu quả của dịch vụ mà mình cung cấp. Không những cung cấp dịch vụ đúng và (vừa) đủ phục vụ mục đích sử dụng mà còn phải hướng dẫn cho người sử dụng cách sử dụng đúng và bảo dưỡng để duy trì hiệu quả sử dụng.
- Hướng dẫn và định hướng người sử dụng tiếp cận phương thức sử dụng nước theo điểm.

Nguồn nước của Việt Nam không quá thiếu, trừ một vài địa phương ở vùng cao hoặc miền Trung trong mùa khô hạn nhưng chất lượng nước đảm bảo an toàn cho mục đích ăn uống thì còn nhiều việc phải tiếp tục thực hiện. Hoàn cảnh kinh tế của nhiều vùng chưa cho phép có đầy đủ những điều mong muốn, nhưng trong một số trường hợp thì có thể khắc phục một phần theo phương thức cấp nước theo điểm sử dụng.

Phần tiếp theo sẽ trình bày sơ lược về một số quan điểm và giải pháp cấp nước theo điểm sử dụng:

- Ở Việt Nam có nhiều vùng đất chua phèn. Chua phèn được hiểu trước hết là nước ở vùng đó có nồng độ axit cao, pH thấp (khác với cách hiểu của một số nơi là nhiễm phèn sắt). Khi nước bị nhiễm phèn thì nó chứa nhiều ion sunfat (tác nhân gây ỉa chảy), hòa tan nhiều chất hữu cơ và chứa nhiều các loại kim loại nặng, nhôm và sắt. Nước mặt, nước ngầm ở các khu vực khai thác mỏ kể cả khai thác than ở Quảng Ninh đều có tính chất tương tự. Nước chua phèn hầu như không thích hợp cho mọi mục đích sử dụng nhưng dễ dàng đưa nó thành dạng có thể sử dụng cho mục đích thấp cấp. Trước hết cần phải trung hòa pH của nước phèn với hóa chất. Dễ sử dụng và rẻ tiền là đá vôi dạng bột, dạng viên, vỏ sò, vỏ ốc (dạng bột có tốc độ trung hòa axit nhanh hơn các dạng khác). Khi sử dụng vật liệu đá vôi thì không ngại pH tăng quá cao, vượt mức cần thiết. Đá vôi chỉ tan đến khi pH đạt một khoảng giá trị nào đó (dưới 8) thì dừng lại, tan tiếp khi pH giảm. Trong quá trình trung hòa, nước sẽ tăng độ kiềm và độ cứng (vô hại) nhưng không nhiều, và chuyển hóa hầu hết các kim loại tan thành dạng kết tủa và lắng. Biện pháp xử lý đơn giản đó cho sản phẩm nước đủ cho mục đích tắm giặt vệ sinh với chi phí thấp. Để xử lý thành nước ăn uống được thì cần loại bỏ tiếp ion sunfat (ví dụ sử dụng phương pháp trao đổi ion hoặc màng thẩm thấu ngược và chất hữu cơ bằng phương pháp hấp phụ trên than hoạt tính. Giai đoạn trung hòa axit sẽ thực hiện với lượng nước lớn đủ đáp ứng cho mục tiêu sử dụng (tốt nhất là thực hiện ngay tại các bể chứa nước của gia đình). Giai đoạn trao đổi ion, màng lọc hay than hoạt tính có thể thực hiện bằng cách mua vật liệu hay thiết bị có sẵn trên thị trường.
- Trong nguồn nước ngầm tại rất nhiều nơi trên lãnh thổ Việt Nam (đồng bằng sông Hồng, Cửu Long) nước bị nhiễm amoni. Sử dụng nguồn nước trên để tưới cây thì tốt, tắm giặt và để làm vệ sinh cũng có thể tạm chấp nhận; khi đun nấu cũng giảm được một phần do quá trình bốc hơi nhưng không thích hợp cho mục đích ăn uống. Vì lượng nước sử dụng trực tiếp cho ăn uống nhỏ nên có thể xử lý cho đạt tới tiêu chuẩn cần thiết.

Các giải pháp xử lý có thể áp dụng tuy không nhiều song vẫn có những khả năng để lựa chọn.

- Nitrit hình thành từ amoni khi tích trữ nước trong bể, đó là một độc tố đối với nước ăn uống. Xử lý triệt để nó thì sẽ gặp một vài khó khăn đối với quy mô xử lý hộ gia đình nhưng chuyển nó về dạng ít tính độc hơn là nitrat thì khá đơn giản bằng cách sử dụng các chất oxy hóa thích hợp: hydro peroxit (H_2O_2, oxy già), clo hoạt động, hoặc thuốc tím.

- Ô nhiễm arsen cũng là vấn đề đáng quan ngại hiện nay ở một số vùng. Ngoài việc tìm nguồn nước thích hợp để thay thế thì cần cảnh báo cho người sử dụng biết để phòng tránh và khắc phục, ít nhất là đối với nước ăn uống của họ bằng các giải pháp kỹ thuật có thể áp dụng trong hoàn cảnh cụ thể hoặc mua nước đủ tiêu chuẩn cho mục đích ăn uống

- Ô nhiễm flo xảy ra ở một số nguồn nước ngầm tại một số vùng miền Trung. Nó chỉ gây hại cho người sử dụng khi vượt quá mức nồng độ cho phép. Xử lý flo cho nước ăn uống hoàn toàn có thể thực hiện trên quy mô nhỏ, ví dụ chỉ cần hòa vào nước đủ một lượng bột nhôm oxit và để lắng trong bể chứa và tách loại cặn lắng sau một thời gian nhất định. Nếu tiến hành khử flo cho quy mô lớn và tập trung thì sẽ rất tốn kém mà hiệu quả cuối cùng cũng không hơn nhiều.

- Độ cứng trong nước không gây hại cho sức khỏe của người dùng mà chỉ gây phiền toái vì vậy không cần thiết phải loại bỏ triệt để mà chỉ cần giảm bớt là đủ. Giảm bớt có thể thực hiện theo nhiều cách như pha loãng với nước có độ cứng thấp (nước mưa), đun sôi rồi để nguội, hoặc sử dụng vôi để loại bớt độ cứng tạm thời, sử dụng sô đa để loại bớt độ cứng vĩnh cửu.

- Độ mặn của nước chỉ gây cảm giác khó chịu khi uống chứ không ảnh hưởng bao nhiêu đến đồ ăn, vì vậy trong hoàn cảnh không cho phép thì chỉ xử lý cho phần nước uống.

- Hầu như tất cả các nguồn nước mặt đều nhiễm bẩn chất hữu cơ, trong đó có một số thành phần độc. Nước không chứa chất hữu cơ là mong muốn chính đáng nhưng để xử lý nó thì khá tốn kém do phải lọc qua than hoạt tính, mà thời gian hoạt động của than không dài, vật liệu đắt. Nước ăn uống có thể xử lý bằng cách lọc trên than với các bộ lọc tự thiết kế hoặc sử dụng các nến lọc (than) để xử lý. Đun sôi nước ngoài tác dụng khử trùng cũng có tác dụng loại bỏ một phần chất hữu cơ, có hiệu quả cao đối với chất dễ bay hơi.

- Cùng một loại nước mà sử dụng cho nhiều mục đích tại nơi công cộng thì hoặc là rất lãng phí hoặc sẽ không đảm bảo chất lượng cho tất cả các mục tiêu sử dụng. Ví dụ tại trường học, bệnh viện, bến tàu xe, lượng nước sử dụng chủ yếu để rửa tay và xả cho nhà vệ sinh. Nước rửa tay cần trong và vô trùng, trong khi nước xả cho nhà vệ sinh chỉ cần không chứa quá nhiều cặn không tan là đủ. Xử lý nước cho rửa tay có giá thành cao hơn nhiều so với loại kia.

Giải pháp sử dụng nước theo điểm là khái niệm linh hoạt có thể vận dụng để đảm bảo chất lượng nước thỏa mãn cho từng mục đích cụ thể với chi phí hợp lý và nó càng đáng được áp dụng trong hoàn cảnh cấp nước hiện nay cho vùng nông thôn Việt Nam.

Phương tiện và công cụ đánh giá chất lượng nước.

Đánh giá chất lượng nước của các phòng thí nghiệm thuộc Trung tâm nước sạch của các tỉnh phục vụ trực tiếp cho sản xuất nước (giám sát sản xuất) chứ không phải chỉ là giám sát về phương diện chất lượng như chức năng của y tế dự phòng và vì vậy nó được thực hiện ở quy mô rộng hơn (tại nguồn, hệ thống xử lý, trong mạng dẫn, hộ tiêu dùng) và với tần suất lớn.

Theo dõi, đánh giá chất lượng nước từ nguồn, trong quá trình vận hành, nước trong mạng phân phối đến tay người sử dụng sẽ đề ra được các giải pháp kịp thời để lựa chọn nguồn nước, vận hành ổn định hệ thống xử lý nước, khắc phục những hiện tượng và sự cố xảy ra nhằm đảm bảo chất lượng nước.

Theo dõi, đánh giá chất lượng nước không những đóng góp về ổn định chất lượng nước mà còn giúp tiết kiệm giá thành sản xuất.

Ví dụ khi theo dõi chặt chẽ lượng clo dư trong trong bể lưu trữ nước, trong mạng theo tiêu chuẩn kỹ thuật là điều kiện cần (chưa đủ) để đảm bảo về chỉ tiêu vi sinh.

Phương tiện đánh giá chất lượng nước cần đáp ứng được các đánh giá tại hiện trường và các chỉ tiêu đánh giá trong phòng thí nghiệm.

Muốn có kết quả đánh giá tin cậy thì ngoài trang thiết bị, hóa chất cần thiết thì trình độ hiểu biết, kinh nghiệm chuyên môn và phương thức quản lý là các điều kiện rất quan trọng, không thể thiếu.

TỔNG QUAN VỀ PHÂN TÍCH

6. SAI SỐ VÀ SỐ LIỆU THỐNG KÊ

6.1 Sai số

6.1.1 Khái niệm

Trong phân tích việc đánh giá các kết quả là một trong những bước không thể thiếu được. Trong bước này việc tính sai số là quan trọng nhất vì nó cho ta biết kết quả phân tích thu được đúng và chính xác tới mức nào.

Khi tiến hành một phép phân tích, kết quả ta thu được chắc chắn không thể không mắc sai số. Điều đó có nghĩa là ta không thể biết được giá trị thực của một đại lượng cần xác định. Ta chỉ có thể cố gắng thực hiện phân tích sao cho sai số nhỏ nhất, kết quả thu được cho ta một giá trị chấp nhận được tốt nhất; bằng phương pháp thống kê học ta có thể xác định được giới hạn trong đó chứa giá trị thực của đại lượng cần xác định với một mức độ xác suất cho trước.

Giả sử chúng ta tiến hành xác định một đại lượng nào đó n lần bằng một quy trình phân tích duy nhất (ta nói phép xác định được lặp lại n lần), cho ta các kết quả tương ứng x_1, x_2, x_3… x_n. Giá trị trung bình số học $\bar{x}$, thường khác với giá trị thực μ của đại lượng cần xác định, sự sai khác đó chính là sai số của phép phân tích.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + ... + x_n}{n} \qquad (6\text{-}1)$$

Giá trị trung bình $\bar{x}$ là đáng tin cậy hơn cả và được lấy làm kết quả của phép phân tích.

Kết quả của phép phân tích được đánh giá ở tính đúng (độ đúng: accuracy) và tính chính xác (precision).

Tính đúng phản ánh sự phù hợp giữa kết quả thực nghiệm thu được $\bar{x}$ với giá trị thực (μ) của đại lượng cần xác định.

Tính chính xác (độ lặp lại) phản ánh sự phù hợp giữa các kết quả thu được (x_1, x_2, x_3… x_n.) trong các thí nghiệm lặp lại trong cùng điều kiện thực nghiệm quy định của phép phân tích (các phép phân tích song song).

Có thể biểu thị sai số dưới dạng sai số tuyệt đối (ε) và sai số tương đối (S).

Sai số tuyệt đối (ε): là hiệu số giữa giá trị trung bình $\bar{x}$ và giá trị thực μ (hoặc giá trị được chấp nhận đáng tin cậy nhất).

$$\varepsilon = \bar{x} - \mu \qquad (6\text{-}2)$$

Sai số tuyệt đối không cho ta thấy mức độ gần nhau của giá trị xác định được và giá trị thực tức là không cho ta thấy được độ đúng của phép phân tích. ε có giá trị dương là sai số thừa, giá trị âm là sai số thiếu

Sai số tương đối (S): là tỉ số giữa sai số tuyệt đối ε và giá trị thực μ hoặc giá trị trung bình $\bar{x}$.

$$S = \frac{\varepsilon}{\bar{x}} \qquad (6\text{-}3)$$

Thông thường sai số tương đối được biểu thị theo %:

$$S = \frac{\varepsilon \cdot 100}{\bar{x}} = \frac{100}{\bar{x}} \qquad (6\text{-}4)$$

6.1.2 Các loại sai số

Sai số thô

Thường là những sai số lớn, hầu hết do sự cẩu thả, sự nhầm lẫn hoặc sự cố ý gian lận, sự cố (trục trặc) bất ngờ (do hỏng thiết bị, mất điện, mất nước..)... Sai số thô có thể chỉ làm hỏng một dữ liệu nhưng cũng có khi làm sai cả một tập hợp dữ liệu. Trong phân tích cần phải tránh và loại bỏ sai số này bằng cách cẩn thận trong khi làm thí nghiệm, tăng số thí nghiệm, xử lý thống kê loại bỏ các dữ liệu ngoại lai...

Sai số hệ thống

Sai số hệ thống có nguyên nhân mà trên nguyên tắc có thể xác định được, nó làm cho các kết quả phân tích có xu hướng nhất định: cao, thấp hoặc biến đổi theo quy luật nào đó. Sai số hệ thống làm giảm tính đúng của kết quả phân tích.

Ví dụ: khi cân Na_2CO_3 trong một chén cân không đậy nắp thì kết quả cân sẽ tăng dần theo thời gian vì Na_2CO_3 là chất hút ẩm mạnh, sai số này tăng theo thời gian cân.

Một số nguyên nhân gây sai số hệ thống:

1. Do sử dụng dụng cụ, thiết bị có sai số, hóa chất và thuốc thử có lẫn tạp chất lạ... (ví dụ: dùng cân không đúng cách, các dụng cụ đo thể tích không chính xác...). Có thể khắc phục sai số này bằng cách hiệu chỉnh lại, thay hóa chất thuốc thử đạt tiêu chuẩn...

2. Sai số do cá nhân người làm: có thể do chủ quan người phân tích gây ra vì thiếu kinh nghiệm, làm việc thiếu suy nghĩ, không cẩn thận dẫn đến các thao tác không chuẩn (có thể khắc phục bằng cách làm việc cẩn thận, nghiêm túc, rèn luyện kỹ năng, chịu khó học tập...); có thể do tâm lý của người phân tích khi lặp lại thí nghiệm muốn chọn giá trị phù hợp với giá trị đã đo trước đó, hoặc gần với giá trị của người khác.

3. Sai số do phương pháp: Nguyên nhân này khó phát hiện và là nguyên nhân quan trọng dẫn đến sai số hệ thống. Sai số do phương pháp có liên quan với tính chất hóa học hoặc hóa lý của hệ đo. Ví dụ: phản ứng phân tích xảy ra không hoàn toàn hoặc có phản ứng phụ xảy ra làm sai lệch tính hợp thức của phản ứng chính... Sai số phương pháp có liên quan với thao tác của người làm. Trong nhiều trường hợp nếu thao tác tốt có thể làm giảm sai số phương pháp và ngược lại. Ví dụ, trong phân tích khối lượng, nếu rửa kết tủa với thể tích nước rửa thích hợp sẽ làm giảm sự mất kết tủa do độ tan.

Sai số ngẫu nhiên

1. Là những sai số làm cho dữ liệu phân tích dao động ngẫu nhiên quanh giá trị trung bình. Nguồn gốc của nó là do các biến đổi nhỏ không kiểm soát được (không phát hiện và không đo được), nhưng những biến đổi nhỏ này có thể kết hợp với nhau theo nhiều cách tạo ra sai số lớn thấy được, làm ảnh hưởng đến độ lặp lại của kết quả đo và làm giảm độ chính xác của phép phân tích.

2. Sai số ngẫu nhiên luôn xuất hiện dù phép phân tích được thực hiện hết sức cẩn thận và điều kiện thực nghiệm được giữ cố định nghiêm ngặt. Có thể làm giảm sai số ngẫu nhiên bằng cách tiến hành phân tích cẩn thận, tăng số thí nghiệm và xử lý các số liệu bằng phương pháp thống kê (theo các luật thống kê của các biến thiên ngẫu nhiên)

6.2 Số liệu thống kê

6.2.1 Quy định cách ghi dữ liệu thực nghiệm theo chữ số có nghĩa

Một giá trị số học dùng biểu diễn kết quả đo trực tiếp như giá trị đọc được trên cân, ghi giá trị pipet… hoặc kết quả tính gián tiếp như khối lượng chất, nồng độ,… sẽ không có nghĩa nếu không biết độ chính xác của nó, do đó không được ghi một cách tùy tiện. Khi biểu diễn kết quả cần phải ghi rõ độ tin cậy của số liệu và các số liệu cần được làm tròn để chỉ độ chính xác của nó hay số liệu chỉ được chứa các số có ý nghĩa.

Số có nghĩa trong một dãy số là tất cả các số chắc chắn đúng và số không chắc chắn đúng (số gần đúng) đầu tiên. Một vài ví dụ sau được sử dụng để minh họa:

1. Khi đọc thể tích dung dịch đựng trong pipet 25 ml (với độ chia 0,1 ml), chúng ta có thể thấy vạch chất lỏng ở vị trí lớn hơn 20,2 ml và nhỏ hơn 20,3 ml. Nếu có thể ước đoán vị trí vạch chất lỏng ở cấp độ chia khoảng ±0,02 ml thì có thể ghi thể tích là 20,24±0,02 ml. Với số 20,24 này, 3 con số đầu tiên là số chắc chắn đúng, số cuối cùng (số 4) là số không chắc chắn đúng. Như vậy có thể viết 20,24 ml hoặc 0,02024 lít hay được hiểu là kết quả có 4 chữ số có nghĩa.

2. Khối lượng một chất trên cân phân tích hiển thị đến bốn chữ số sau dấu phảy (độ chính xác của cân là 0,0001 g) là 15,0980 g. Trong giá trị này số 8 là số chắc chắn đúng, số 0 sau cùng là số không chắc chắn đúng đầu tiên. Như vậy, nếu ghi 15,098 g thì có nghĩa số 8 sẽ trở thành số không chắc chắc đúng (người đọc sẽ hiểu cân trên cân phân tích có độ chính xác là 0,001 gam). Vì vậy, kết quả khối lượng cân được là 15,0980 sẽ gồm 6 số có nghĩa, trong đó có 4 số có nghĩa sau dấu phảy.

3. Cân 0,5 g hóa chất trên cân kỹ thuật phải ghi là 0,50 g (vì cân kỹ thuật cho phép sai ±0,01 g). Nếu cân trên cân phân tích phải ghi là 0,5000 g (vì cân phân tích cho phép sai ±0,0002 g).

4. Lấy 10 ml dung dịch bằng pipet chính xác phải ghi là 10,00 ml (vì sai số cho phép ±0,02 ml).

Số có nghĩa có thể được quy ước như sau:

- Gồm các chữ số tự nhiên 1, 2,…., 9
- Số "0" có thể là số có nghĩa hoặc không phải là số có nghĩa tuỳ thuộc vào vị trí của nó trong dãy số.
  - Nếu số "0" nằm giữa các số có nghĩa là số có nghĩa.

    Ví dụ: số 1,206 thì số "0" ở đây là số có nghĩa vì nó nằm giữa 2 số có nghĩa là 2 và 6; hay số 3007 thì các số "0" ở đây là số có nghĩa, vậy có 4 số có nghĩa.
  - Nếu số "0" nằm trước dấu thập phân thì không phải là số có nghĩa.

    Ví dụ: số 0,0124 thì số "0" trước dấu phảy (dấu thập phân) là không có nghĩa, chỉ có 3 số có nghĩa (số 1, 2 và 4). Hay số 00,0245 thì hai số "0" trước dấu phảy là không có nghĩa, chỉ có 3 số có nghĩa là 2, 4 và 5.
  - Nếu số "0" nằm ngay sau dấu thập phân và trước các số có nghĩa khác là số không có nghĩa.

    Ví dụ: số 0,00526 thì hai số "0" sau dấu phảy là số không có nghĩa.
  - Nếu số "0" nằm ở cuối dãy số thì chỉ là số có nghĩa nếu đứng sau dấu phảy.

    Ví dụ: Số 5,00 thì các số "0" đều là số có nghĩa. Hay số 7,90 thì số "0" cũng là số có nghĩa.
  - Nếu số "0" nằm ở cuối dãy của các số tròn chục, tròn trăm, tròn ngàn….

    Ví dụ: số 8200, có ít nhất 2 số có nghĩa (số 8 và 2), còn hai số "0" ở đây chưa rõ ràng là số có nghĩa hay không. Để tránh sự không rõ ràng này, sử dụng cách viết chính xác như sau:

    $8{,}200\times10^3$: có 4 số có nghĩa (8, 2, 0 và 0)

    $8{,}20\times10^3$: có 3 số có nghĩa (8, 2 và 0)

    $8{,}2\times10^3$: có 2 số có nghĩa (8, 2)

Cách làm tròn số

Khi ghi kết quả thực nghiệm, người phân tích cần ghi đúng số có nghĩa, tức là phải loại bỏ các số không có nghĩa trong kết quả. Vì vậy, cần phải làm tròn số.

- Nếu chữ số cuối cùng là 1-4: bỏ đi.
- Nếu chữ số cuối cùng là 6-9: bỏ đi và cộng thêm 1 vào chữ số đứng trước.
- Nếu chữ số 5: làm tròn thành số chẵn gần nó nhất.

Ví dụ: 60,55 → 60,6; hay 60,45 → 60,4

6.2.2 Cách lấy giá trị gần đúng

Đại lượng đo trực tiếp

Số liệu đối với các đại lượng đo trực tiếp là các giá trị nhận được do đọc hoặc đo, đếm được từ các dụng cụ đo. Số liệu thí nghiệm được ghi theo nguyên tắc số cuối cùng là số gần đúng và số trước số cuối cùng là số chính xác. Ví dụ:

1. Khi cân trên cân phân tích có độ chính xác là 0,01; 0,001 hay 0,0001 g thì kết quả phải ghi tương ứng như sau: ghi số sau dấu phảy 2, 3 hay 4 số (ví dụ là: 4,73; 3,458 hay 42,0144 gam).

2. Với bình định mức, pipet, buret có dung sai là ± 0,1 ml thì kết quả ghi sẽ chỉ thể hiện sau dấu phảy 1 số (ví dụ: ghi thể tích là 12,8 ml). Còn nếu ghi là ± 0,01 ml thì kết quả sẽ ghi sau dấu phảy 2 số (ví dụ: ghi thể tích là 12,84 ml)

Như vậy, khi nhìn vào cách ghi trên dụng cụ, ta có thể biết được cần phải sử dụng dụng cụ nào để có độ chính xác mong muốn.

Đại lượng đo gián tiếp.

Đại lượng đo gián tiếp là kết quả tính được từ các đại lượng đo trực tiếp nhờ các phép cộng trừ, nhân chia, logarit… như kết quả cân khối lượng mẫu từ hai lần cân cốc và cân cả cốc lẫn mẫu, tính nồng độ từ khối lượng cân và thể tích dung dịch. Cách thể hiện kết quả các đại lượng đo gian tiếp như sau:

1. Khi sử dụng các phép tính cộng và trừ thì tính kết quả cuối cùng, sau đó làm tròn số và ghi số có nghĩa sau dấu phảy theo giá trị nào có ít số có nghĩa nhất sau dấu phảy. Ví dụ: 2,5 + 2,57 + 2,632 = 7,702 = 7,7 (vì 2,5 ở đây có 1 chữ số có nghĩa sau dấu phảy, nên kết quả chỉ biểu thị 1 con số sau dấu phảy là 7,7)

2. Khi sử dụng các phép nhân và chia thì kết quả của phép nhân và phép chia được làm tròn số sao cho nó chứa số có nghĩa như giá trị có ít số có nghĩa nhất, ví dụ:

$$\frac{25,62 \bullet 0,5472 \bullet 100\%}{19,5842} \bullet 71,584563\% \bullet 71,58\%$$

3. Khi sử dụng các phép tính logarit thì lấy các chữ số sau dấu phảy bằng tổng các số có nghĩa trong số ban đầu lấy logarit. Ví dụ: $\log(9,57.10^4) = 4 - \log 9,57 = 4,981$ (vì ở đây giá trị 4 có 1 số có nghĩa; giá trị 9,57 có 2 số có nghĩa nên kết quả cuối cùng sẽ ghi 3 chữ số có nghĩa sau dấu phảy)

Chú ý: Trong quá trình tính toán, đôi khi giá trị thu được của đại lượng đo gián tiếp lại được dùng để tính toán trong các phép tính khác nữa. Do vậy, để tránh sai số gây ra do việc làm tròn số, chúng ta có thể giữ lại thêm 1 hoặc nhiều hơn một số không có nghĩa nữa trong kết quả tính, khi đó số này được viết thấp xuống phía dưới của số có nghĩa. Số không có nghĩa được ghi thêm này cũng nhắc chúng ta biết số con số có nghĩa cần dùng trong kết quả tính cuối cùng.

6.2.3 Biểu diễn số liệu thực nghiệm

Các kết quả thực nghiệm, kết quả phân tích thu được bao giờ cũng là kết quả trung bình số học của nhiều lần thí nghiệm lặp lại (cùng điều kiện) để giảm sai số ngẫu nhiên. Do đó, cần ghi đúng số có nghĩa cho giá trị trung bình. Tuy nhiên, giá trị thực tế không phải bao giờ cũng là giá trị thực mà nó tồn tại trong khoảng $\bar{x} \bullet \bullet x$, đại lượng $\bullet x$ thường được gọi là độ không đảm bảo.

7. THUẬT NGỮ CƠ BẢN

Nguyên tử: là phần tử nhỏ nhất của một nguyên tố hóa học, tham gia vào thành phần phân tử của các đơn chất và hợp chất.

Phân tử: Là phần tử nhỏ nhất của một chất, có khả năng tồn tại độc lập và có đầy đủ tính chất hóa học đặc trưng cho chất đó. Nguyên tử của phân tử có thể từ một nguyên tố (đơn chất, ví dụ: O_2, H_2, ...) hay nhiều nguyên tố hóa học (hợp chất, như H_2O, NH_3, $CaCO_3$, ...).

Chất tan: Chất có khả năng hòa tan trong dung dịch.

Dung môi: Chất dùng để hòa tan một chất khác thành dung dịch. Ví dụ: muối NaCl hòa tan trong nước thì nước là dung môi dùng để hòa tan muối, còn muối là chất tan.

Dung dịch: là một hệ đồng nhất gồm hai hay nhiều chất trong đó các phân tử chất tan phân bố đều trong toàn bộ thể tích của dung môi. Giữa chất tan và dung môi trong dung dịch không có bề mặt phân chia (các chất trong dung dịch tạo một hệ đồng nhất, không phân biệt được bằng mắt thường, giữa các chất trong dung dịch)

Dung dịch đệm: là dung dịch có giá trị pH không thay đổi hoặc thay đổi rất ít khi thêm một lượng nhỏ axit mạnh hoặc một lượng nhỏ bazơ mạnh vào dung dịch đó, kể cả khi pha loãng dung dịch.

Mol: Một đơn vị khối lượng được dùng trong hóa học. Thuật ngữ này đề cập đến một số lượng rất lớn các hạt cơ bản (nguyên tử, phân tử, ion, electron...vv..) của một chất bất kỳ. Một mol có khoảng $6{,}02\times10^{23}$ hạt cơ bản của một chất nào đó (số Avogadro).

Định luật đương lượng: trong các phản ứng hoá học, khối lượng các chất tham gia phản ứng tỉ lệ với đương lượng của chúng, hay nói cách khác một đương lượng của chất này tác dụng vừa hết với một đương lượng của chất kia.

Đương lượng của một chất: Đương lượng được định nghĩa chính thức là khối lượng tính bằng gam của một chất sẽ phản ứng với $6{,}02\times10^{23}$ electron, (*Đây là* số Avogadro, nghĩa là số hạt trong một mol chất). Tuy nhiên để dễ hiểu hơn, đương lượng của một chất là số phần khối lượng của chất đó có thể thay thế hay phản ứng vừa đủ với 1 phần khối lượng hyđro (hydrogen, H) hay 8 phần khối lượng oxy (oxygen, O). Đương lượng thường được ký hiệu là Đ.

Ví dụ: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ (7-1)

2 g 16 g

1 g 8 g $\rightarrow$ $Đ_H = 1$ và $Đ_O = 8$

$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ (7-2)

80 g 2 g

40 g 1 g $\rightarrow$ $Đ_{CuO} = 40$

$2Al + 3/2\ O_2 \rightarrow Al_2O_3$ (7-3)

54 g 48 g

9 g 8 g $\rightarrow$ $Đ_{Al} = 9$

Đương lượng của hợp chất: Là lượng chất tác dụng vừa đủ với một đương lượng hydro hay với một đương lượng của một chất bất kỳ.

Dưới đây là quy tắc tính đương lượng của một số loại hợp chất trong các phản ứng trao đổi:

Đương lượng của một oxit kim loại bằng khối lượng phân tử của oxit đó chia cho tổng hóa trị của kim loại trong oxit đó. Ví dụ, đương lượng của Al_2O_3 là 102/(3×2) = 17

Đương lượng của một axit bằng khối lượng phân tử của axit đó chia cho số nguyên tử H được thay thế trong phân tử axit. Ví dụ, đương lượng của H_2SO_4 khi 2 nguyên tử H được thay thế là 98/2=49 và khi một nguyên tử H được thay thế là 98.

Đương lượng của một bazơ bằng khối lượng phân tử của bazơ chia cho hóa trị của nguyên tử kim loại trong phân tử. Ví dụ, đương lượng của NaOH là 40.

Đương lượng của một muối bằng khối lượng phân tử của muối chia cho tổng hóa trị của các nguyên tử kim loại trong phân tử.

Ví dụ: Đương lượng của $Al_2(SO_4)_3$ là 342/(3×2)=57

Đượng lượng gam của một chất hay hợp chất: Là lượng chất đó biểu thị theo gam có trị số bằng trị số đương lượng chất đó. Đây là khối lượng tính bằng gam của chất đó có thể phản ứng hay thay thế vừa đủ với 1 gam H hay 8 gam O.

Như vậy khái niệm đương lượng với đương lượng gam cũng giống như khái niệm nguyên tử lượng, phân tử lượng với nguyên tử gam, phân tử gam, và do đó 1 đương lượng gam một chất có thể thay thế hay phản ứng vừa đủ với 1 mol H (1 nguyên tử gam H) hay 0,5 mol O (0,5 nguyên tử gam O).

Ví dụ:

$Đ_H$ = 1: đương lượng gam của Hydro (H) là 1 gam

$Đ_O$ = 8: đương lượng gam của Oxy (O) là 8 gam

$Đ_{Al}$ = 9: đương lượng gam của Nhôm (Al) là 9 gam

$Đ_{CuO}$ = 40: đương lượng gam của đồng oxit (CuO) là 40 gam

Sự liên hệ giữa đương lượng với khối lượng nguyên tử, khối lượng phân tử được thể hiện qua công thức:

$$Đ_A = \frac{M_A}{n_A} \qquad (7\text{-}4)$$

$Đ_A$: Đương lượng (đương lượng gam) của chất A

M_A: Khối lượng nguyên tử, khối lượng phân tử (khối lượng mol nguyên tử, khối lượng mol phân tử, nguyên tử gam, phân tử gam) của chất A

n_A có thể là những giá trị sau:

- Hóa trị của A (nếu A là kim loại).
- Số ion H^+ mà một phân tử axit đã tham gia phản ứng (trao đổi).
- Số ion $OH^•$ mà một phân tử bazơ đã tham gia phản ứng (trao đổi).
- Số điện tử mà một phân tử chất oxy hóa đã nhận.

- Số điện tử mà một phân tử chất khử đã cho.
- Số điện tích âm hay số điện tích dương mà một phân tử muối, oxit, kim loại, axit, bazơ đã tham gia phản ứng trao đổi.

Nói chung một phân tử A có chứa n_A đương lượng A hay 1 mol (1 nguyên tử gam, 1 phân tử gam) A có chứa n_A đương lượng gam A.

Nồng độ dung dịch: đại lượng biểu diễn lượng (tính bằng gam, mol...) chất tan trong một lượng (khối lượng hoặc thể tích) dung dịch hoặc dung môi xác định.

8. ĐƠN VỊ ĐO LƯỜNG

8.1 Nồng độ thể tích

Nồng độ thể tích của một chất lỏng là thể tích giữa chất lỏng và thể tích của dung môi. Loại nồng độ này không biểu thị chính xác hàm lượng của chất tan. Đại lượng nồng độ thể tích không được sử dụng để tính toán chính xác nồng độ của các chất tan.

Ví dụ: dung dịch HNO_3 1:4 (hoặc viết 1+4) là dung dịch gồm một thể tích HNO_3 đặc và 4 thể tích nước.

8.2 Nồng độ phần trăm (%)

Nồng độ phần trăm khối lượng.

Nồng độ phần trăm tính theo khối lượng [ký hiệu C% (w/w)] là số gam chất tan có trong 100g dung dịch. Ví dụ, dung dịch H_2SO_4 98 % thể hiện là trong 100g dung dịch có chứa 98g H_2SO_4.

Nếu hòa tan a gam chất tan A trong b gam dung môi, thì nồng độ phần trăm của A trong dung dịch là:

$$C(\%) = \frac{a \bullet 100}{a + b} \qquad (8\text{-}1)$$

Nồng độ phần trăm khối lượng thường không được dùng để biểu thị nồng độ của các dung dịch chuẩn dùng cho phân tích thể tích và trong hóa phân tích. Những dung dịch biểu thị nồng độ bằng cách này thường được chuẩn bị một cách gần đúng. Nó thích hợp cho cách thể hiện nồng độ trong sản xuất và trong hàng hóa thương phẩm (ví dụ, nồng độ HCl 36 %)

Ví dụ: để chuẩn bị dung dịch NH_4OH 10 %, thường pha loãng 2,5 lần dung dịch NH_4OH 25 %.

Nồng độ phần trăm khối lượng – thể tích.

Nồng độ phần trăm khối lượng – thể tích [ký hiệu là C% (w/v)] là số gam chất tan có trong 100ml dung dịch. Ví dụ, dung dịch $CuSO_4$ 10 % (w/v) có nghĩa là trong 100ml dung dịch chứa 10g $CuSO_4$.

Nồng độ phần trăm thể tích – thể tích.

Nồng độ phần trăm thể tích – thể tích [ký hiệu là C% (v/v)] là số ml dung chất có trong 100 ml dung dịch. Ví dụ: dung dịch glycerin 10 % (v/v) mang ý nghĩa là trong 100 ml dung dịch chứa 10 ml glycerin.

8.3 Nồng độ gam - lít (g/l)

Nồng độ gam-lít là số gam chất tan có trong 1 lít dung dịch. Ví dụ, dung dịch NaOH 5 g/l là trong 1 lít dung dịch có 5 gam NaOH

8.4 Nồng độ phân tử gam hay nồng độ mol (mol/l, ký hiệu là C_M)

Nồng độ phân tử gam hay nồng độ mol (C_M) là số phân tử gam (hay số mol) chất tan trong 1 lít dung dịch. Ví dụ, dung dịch Ethylenediaminetetraacetic axit (EDTA) 0,01 M là trong 1 lít dung dịch chứa 0,01 mol EDTA (hay 2,92 g EDTA).

8.5 Nồng độ molan (C_m)

Nồng độ molan (C_m) là số mol chất tan trong 1 kg dung môi.

8.6 Nồng độ đương lượng (C_N)

Nồng độ đương lượng là số đương lượng gam (đlg) chất tan có trong 1 lít dung dịch. Nồng độ đương lượng thường được dùng để biểu thị nồng độ của dung dịch chuẩn của một thuốc thử dùng trong phản ứng chuẩn độ chất cần xác định, vì dùng như vậy sẽ rất dễ tính nồng độ hoặc hàm lượng của chất cần định phân.

Nếu hoà tan a gam chất tan trong V (ml) dung dịch nồng độ đương lượng tính theo công thức:

$$C_N = \frac{a \times 1000}{Đ \times V} \qquad (8\text{-}2)$$

Đ: đương lượng gam.

V: thể tích

Đương lượng gam của một chất (Đ) phụ thuộc vào phản ứng mà chất đó tham gia, vì vậy khi dùng nồng độ này để biểu thị nồng độ phải nêu rõ phản ứng sử dụng nó.

Đương lượng gam của một chất là số gam chất đó về mặt hoá học tương đương với một đương lượng hoặc một ion gam hydro hoặc hydroxyl. Trong các phản ứng khác nhau cách tính đương lượng gam như sau:

1. *Đối với phản ứng trung hoà:* đương lượng của các axit hoặc bazơ trong phản ứng trung hoà phụ thuộc vào số ion $H^•$ hoặc ion $OH^•$ mà axit hoặc bazơ tham gia phản ứng. Ví dụ, đương lượng gam của HCl hoặc NaOH trong phản ứng:

   $$HCl + NaOH \rightleftharpoons NaCl + H_2O$$

   Khi đó đương lượng của HCl (36) và NaOH (40) sẽ được tính như sau: $Đ_{HCl} = M_{HCl}$ và $Đ_{NaOH} = M_{NaOH}$ vì chỉ có 1 ion $H^•$ hay 1 ion $OH^•$ tham gia phản ứng.

   Với phản ứng:

   $$H_3PO_4 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + 2H_2O$$

   thì đương lượng của H_3PO_4 và NaOH sẽ được tính như sau: $Đ_{H3PO4} = 1/2M_{H3PO4}$ và $Đ_{NaOH} = M_{NaOH}$.

2. *Đối với phản ứng kết tủa*: đương lượng gam của các chất tạo kết tủa phụ thuộc vào điện tích ion của chất tạo thành kết tủa tham gia phản ứng.

   Ví dụ, đương lượng gam của NaCl hoặc $AgNO_3$ trong phản ứng:

   $$NaCl \bullet AgNO_3 \rightleftharpoons AgCl \bullet NaNO_3$$

   sẽ được tính như sau: $Đ_{NaCl} = M_{NaCl}$ và $Đ_{AgNO3} = M_{AgNO3}$.

   Đương lượng của $Pb(NO_3)_2$ và HCl trong phản ứng:

   $$Pb(NO_3)_2 + 2HCl \rightarrow PbCl_2 + 2HNO_3$$

   sẽ được tính như sau: $Đ_{HCl} = M_{HCl}$ và $Đ_{Pb(NO3)2} = M_{Pb(NO3)2}$.

3. *Đối với phản ứng tạo phức:* đương lượng gam của các chất tạo hợp chất phức phụ thuộc vào số phối tử đơn (hoặc ion kim loại liên kết với phối tử) tham gia phản ứng tạo hợp chất phức.

   Ví dụ, đương lượng gam của $AgNO_3$ hoặc KCN trong phản ứng:

   $$2KCN \bullet AgNO_3 \rightleftharpoons Ag(CN)_2 \bullet KNO_3 \bullet K^{\bullet}$$

   Khi đó đương lượng của $AgNO_3$ và KCN sẽ được tính như sau: $Đ_{KCN} = 2M_{KCN}$ và $Đ_{AgNO3} = M_{AgNO3}$.

4. *Đối với phản ứng oxy hóa khử* thì đương lượng gam của các chất trong phản ứng oxy hóa khử phụ thuộc vào số electron chất oxy hóa nhận hoặc chất khử nhường (cho).

   Ví dụ, đương lượng gam của $FeSO_4$ và $KMnO_4$ trong phản ứng:

   $$2KMnO_4 \bullet 10FeSO_4 \bullet 8H_2SO_4 \rightleftharpoons 2MnSO_4 \bullet 5Fe_2(SO_4)_3 \bullet K_2SO_4 \bullet 8H_2O$$

   Khi đó đương lượng của $KMnO_4$ và $FeSO_4$ sẽ được tính như sau: $Đ_{KMnO4} = 1/5M_{KMnO4}$ và $Đ_{FeSO4} = M_{FeSO4}$.

Để tìm đương lượng gam Đ của các chất trong phản ứng oxy hóa khử, chỉ cần viết phương trình cho hoặc nhận electron của từng chất.

Ví dụ: đương lượng gam của các chất trong phản ứng:

$Cr_2O_7^{2-} + 6e \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	Đ = M/6
$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	Đ = M/5
$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	Đ = M/3
$2S_2O_3^{2-} + 2e \leftrightarrow S_4O_6^{2-}$	Đ = M
$Fe(CN)_6^{4-} - e \leftrightarrow Fe(CN)_6^{3-}$	Đ = M
$C_2O_4^{2-} - 2e \leftrightarrow 2CO_2$	Đ = M/2
$As_2O_3^{2-} + 5H_2O - 4e \leftrightarrow 2AsO_4^{3-} + 10H^+$	Đ = M/2

8.7 Mối liên hệ giữa một số loại nồng độ

$$C_M \rightleftharpoons \frac{10 \cdot C(\%) \cdot d}{M} \qquad (8\text{-}3)$$

$$C_N = \frac{10 \cdot C(\%) \cdot d}{Đ} \quad (8\text{-}4)$$

$$C_M = \frac{C_N}{n} \quad (8\text{-}5)$$

C(%): nồng độ phần trăm của dung dịch (%).

C_M: nồng độ mol của dung dịch (mol/l).

C_N: nồng độ đương lượng của dung dịch (đlg/l).

d: khối lượng riêng của dung dịch (g/ml).

M: phân tử gam chất tan (g)

Đ: đương lượng gam chất tan (g)

n: số electron trao đổi trong 1 mol; hay số H^+, OH^- hay ion tham gia phản ứng trung hòa.

Ví dụ: Tính nồng độ C_M và C_N của dung dịch axit H_2SO_4 98 %, có khối lượng riêng d = 1,84 g/ml.

Nồng độ mol sẽ được tính là:

$$C_M = \frac{10 \times 98 \times 1{,}84}{98} = 18{,}4M$$

Nồng độ đương lượng:

$$C_N = \frac{10 \cdot 98 \cdot 1{,}84}{49} = 36{,}8N$$

Hay có thể tính như sau: $C_N = n \times C_M = 2 \times 18{,}4 = 36{,}8$ N (do H_2SO_4 có 2 H^+)

8.8 Một số ký hiệu nồng độ khác thường gặp

- Phần triệu, ppm (part per million):
  - Với dung dịch: 1 ppm = 1 µg/ml = 1 mg/l = 1 g/m^3.
  - Với chất rắn: 1 ppm = 1 µg/g = 1 mg/kg.
- Phần tỷ, ppb (part per billion):
  - Với dung dịch: 1 ppb = 10^{-3} ppm = 1 µg/l = 1 mg/m^3 .
  - Với chất rắn: 1 ppb = 10^{-3} ppm = 1 µg/kg.

9. CHUẨN BỊ HÓA CHẤT

9.1 Pha hóa chất

Pha hóa chất từ một chất rắn hay một chất lỏng (tan) hoặc từ một dung dịch (đặc) với một dung môi (pha loãng) nhằm thu được một dung dịch có nồng độ ấn định. Nồng độ của dung dịch được tính theo mol/l (C_M) hay tính theo nồng độ đương lượng (C_N).

9.1.1 Pha dung dịch tính theo nồng độ mol/l (C_M)

Đối với hóa chất ở dạng rắn.

Lượng hóa chất cần thiết (m, tính theo g) để pha một thể tích (V, tính theo ml) dung dịch có nồng độ mol/l (C_M) được tính:

$$m = \frac{C_M \times M \times V \times 100}{1000 \times P} \qquad (9\text{-}1)$$

C_M: Nồng độ dung dịch mol/l (M)

M: Khối lượng phân tử của hóa chất (g/mol).

P: Độ tinh khiết của hóa chất.

Đối với hóa chất ở dạng lỏng.

Thể tích (V_1) hay khối lượng (m) hóa chất ở dạng lỏng cần thiết để pha V (ml) dung dịch có nồng độ mol/l (C_M) tính từ:

$$V_1 = \frac{C_M \times M \times V \times 100}{1000 \times d \times C(\%)} \qquad (9\text{-}2)$$

$$m = \frac{C_M \times M \times V \times 100}{1000 \times C(\%)} \qquad (9\text{-}3)$$

V_1: thể tích hóa chất (dạng lỏng) cần pha (ml).

m: khối lượng hóa chất (dạng lỏng) (g).

C_M: nồng độ dung dịch tính theo mol/l (M) dung dịch cần pha.

M: khối lượng phân tử của hóa chất (g/mol).

V: thể tích dung dịch cần pha (ml).

C(%): nồng độ tính theo phần trăm của dung dịch.

d: khối lượng riêng của dung dịch (đặc) cần pha loãng (g/ml).

9.1.2 Pha dung dịch tính theo nồng độ đương lượng (C_N)

Đối với hóa chất ở dạng rắn

Lượng hóa chất cần thiết (m, tính theo g) để pha một thể tích (V, tính theo ml) dung dịch có nồng độ đương lượng (C_N) được tính từ:

$$m = \frac{C_N \times Đ \times V \times 100}{1000 \times P} \qquad (9\text{-}4)$$

C_N: nồng độ đương lượng dung dịch cần pha (đlg/l).

Đ: đương lượng gam (g/đl).

V: thể tích cần pha (ml).

P: độ tinh khiết của hóa chất

Đối với hóa chất ở dạng lỏng

Thể tích (V_1) hay khối lượng (m) hóa chất ở dạng lỏng cần thiết để pha V (ml) dung dịch có nồng độ đương lượng (C_N) tính từ:

$$V_1 = \frac{C_N \cdot Đ \cdot V \cdot 100}{1000 \cdot d \cdot C(\%)} \qquad (9\text{-}5)$$

$$m = \frac{C_N \cdot Đ \cdot V \cdot 100}{1000 \cdot C(\%)} \qquad (9\text{-}6)$$

V_1: thể tích hóa chất (dạng lỏng) cần lấy (ml).

m: khối lượng hóa chất (dạng lỏng) (g).

C_N: nồng độ tính theo đlg/l (N) dung dịch cần pha.

Đ: đương lượng gam của hóa chất (g/đl).

V: thể tích dung dịch cần pha (ml).

C(%): nồng độ tính theo phần trăm của dung dịch.

d: khối lượng riêng của dung dịch (đặc) cần pha loãng (g/ml).

9.1.3 Pha dung dịch tính theo nồng độ phần trăm khối lượng - khối lượng

Lượng hóa chất (m) tính theo g cần thiết để pha một khối lượng (m_D) dung dịch tính theo g có nồng độ C% tính từ:

$$m = \frac{m_D \cdot C(\%)}{100 \cdot P} \qquad (9\text{-}7)$$

m: khối lượng hóa chất (g).

m_D: khối lượng dung dịch cần pha (g).

P: độ tinh khiết của hóa chất.

C(%): nồng độ phần trăm của dung dịch

9.1.4 Pha dung dịch tính theo nồng độ phần trăm khối lượng - thể tích

Cân số gam chất rắn ấn định bằng C(%) muốn pha để pha thành 100ml dung dịch.

Ví dụ, pha dung dịch NaOH 5 % (w/v) ta cân 5 g NaOH pha thành 100 ml với nước.

9.1.5 Pha dung dịch tính theo nồng độ phần trăm thể tích – thể tích

$$V_1 \bullet C_1(\%) \bullet V_2 \bullet C_2(\%) \qquad (9\text{-}8)$$

$C_1(\%)$: nồng độ phần trăm của dung dịch gốc.

$C_2(\%)$: nồng độ phần trăm của dung dịch cần pha.

V_1: thể tích của dung dịch gốc.

V_2: thể tích của dung dịch cần pha

9.2 Chuẩn bị dung dịch chuẩn

9.2.1 Chất gốc

Chất gốc là những chất dùng để điều chế các dung dịch chuẩn và chúng phải đáp ứng được các điều kiện dưới đây:

- Chất gốc phải là hóa chất có độ tinh khiết phân tích hoặc tinh khiết hóa học (lượng tạp chất trong hóa chất phải nhỏ hơn 0,1%).
- Thành phần hóa học phải ứng đúng với một công thức xác định kể cả nước kết tinh trong tinh thể.
- Chất gốc và dung dịch của nó phải bền.
- Khối lượng mol phân tử của chất càng lớn càng tốt để giảm sai số khi điều chế dung dịch chuẩn.

Một số hóa chất thường được sử dụng làm chất gốc như: $K_2Cr_2O_7$, $H_2C_2O_4.H_2O$, EDTA,… và các kim loại nguyên chất Cu, Ag, Au…

9.2.2 Chuẩn bị các dung dịch chuẩn từ hóa chất

Dung dịch chuẩn là các dung dịch có nồng độ chính xác được dùng để phân tích định lượng.

Trong các phòng phân tích nước thường sử dụng các ống chuẩn H_2SO_4, HCl, HNO_3, NaOH, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $Na_2S_2O_3$, $AgNO_3$, $FeSO_4$, Trilon B... Pha dung dịch chuẩn từ ống chuẩn là thao tác đơn giản.

Nếu không có ống chuẩn, để pha dung dịch chuẩn từ chất gốc (là hóa chất tinh khiết) ta có thể tiến hành: cân một lượng xác định chất gốc trên cân phân tích có độ chính xác 0,1 – 0,2 mg, hòa tan khối lượng chất gốc này trong bình định mức có dung tích thích hợp rồi định mức bằng nước cất tới vạch mức.

Khi pha dung dịch chuẩn khác từ hóa chất tinh khiết thì cần biết rằng đa số các dung dịch chỉ có thể pha được với nồng độ gần đúng do các chất ở thể rắn hút ẩm hoặc không nguyên chất, do vậy dung dịch pha được có nồng độ không chính xác. Thông thường phải pha dung dịch có nồng độ cao hơn tính toán lý thuyết một chút, sau đó điều chỉnh lại để được nồng độ cần thiết bằng dung dịch chuẩn từ chất gốc hay dung dịch chuẩn thích hợp khác.

Ví dụ, theo lý thuyết thì để pha 1 lít dung dịch NaOH 0,1 N cần 0,4 g NaOH. Không cần thiết cân chính xác mà cân nhanh trên cân kỹ thuật 4,1 g pha thành 1 lít để được dung dịch khoảng 0,1 N. Sau đó phải xác định nồng độ chính xác của dung dịch bằng cách chuẩn độ với một dung dịch chuẩn khác (khởi đầu) và điều chỉnh (với nước cất) để có nồng độ mong muốn.

Dung dịch chuẩn khởi đầu là những dung dịch chuẩn bắt đầu từ nó để xác định nồng độ các dung dịch khác. Các dung dịch chuẩn khởi đầu được chuẩn bị bằng hai cách:

1. Sử dụng các chất khởi đầu (chất gốc) là những chất tinh khiết, bền, có thành phần không thay đổi khi hòa tan, đương lượng gam lớn để có thể cân một lượng chính xác pha thành một dung dịch có nồng độ chính xác. Các chất khởi đầu thường sử dụng là natri tetraborat $Na_2B_4O_7.10H_2O$, axit oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$, kali dicromat $K_2Cr_2O_7$, natri clorua NaCl, magie clorua $MgCl_2$...

2. Sử dụng các ống chuẩn (ống thủy tinh chứa khối lượng tiêu chuẩn đủ để pha thành 1 lít dung dịch tiêu chuẩn bằng nước cất).

Dưới đây là bảng tính toán lượng hóa chất dùng để pha một số dung dịch có nồng độ chuẩn xác định.

Bảng 9.1 Lượng hóa chất để pha dung dịch có nồng độ chuẩn xác định.

Dung dịch chuẩn	Nồng độ	Lượng hóa chất để pha thành 1 lít dung dịch
H_2SO_4	0,1N	2,8 ml H_2SO_4 (d = 1,84 g/ml)
NaOH	0,1N	4,0 gam NaOH
$KMnO_4$	0,1N	3,16 gam $KMnO_4$
$Na_2S_2O_3$	0,1N	21,8 gam $Na_2S_2O_3.5H_2O$
$AgNO_3$	0,02N	3,40 gam $AgNO_3$
EDTA (Trilon B)	0,05N	9,305 gam EDTA (có thể pha chính xác)

Bảo quản dung dịch chuẩn

- Độ chính xác của dung dịch chuẩn có ý nghĩa quyết định sự chính xác của sự xác định. Do đó cần thiết pha chế và bảo quản tốt.
- Dung dịch kiềm (NaOH, KOH...) cần đựng trong bình có "bẫy" vôi tôi xút chống xâm nhập CO_2. Xác định nồng độ trước khi sử dụng.
- Dung dịch $KMnO_4$, $AgNO_3$ cần đựng trong lọ nâu, để nơi tối, xác định nồng độ trước khi sử dụng.
- Các dung dịch chuẩn gốc cần bảo quản nơi mát, tối và có sự quản lý chặt chẽ.

9.2.3 Pha loãng dung dịch

Trong trường hợp ta có một dung dịch có nồng độ lớn hơn nồng độ dung dịch chuẩn mà ta cần điều chế, ta có thể thực hiện bằng cách pha loãng dung dịch có nồng độ đã biết đó thành dung dịch có nồng độ mong muốn. Để tiến hành pha loãng cần dùng nước cất và các dụng cụ đo thể tích chính xác như pipet, các bình định mức.

Cho C_1, C_2 và V_1, V_2 là nồng độ và thể tích dung dịch trước và sau khi pha loãng, giữa chúng có mối tương quan:

$$C_1 \cancel{V_1 C_2} \quad V \qquad (9\text{-}9)$$

Sử dụng phương trình (9-9) để tính thể tích dung dịch khi tiến hành pha loãng. Cần chú ý rằng các nồng độ C_1 và C_2 phải cùng thứ nguyên (hay đơn vị) và thể tích V_1 và V_2 cũng phải cũng thứ nguyên.

Ví dụ, pha loãng dung dịch H_2SO_4 0,5 N thành 1 lít dung dịch H_2SO_4 0,2 N.

Áp dụng công thức (9-9) để tính thể tích cần để pha loãng (V_1):

$$V_1 = \frac{V_2 \cdot C_2}{C_1} = \frac{1000ml \cdot 0,2N}{0,5N} = 400ml$$

Điều chỉnh nồng độ

Khi pha dung dịch từ hóa chất gốc thường chỉ nhận được nồng độ có giá trị gần đúng theo giá trị ấn định, khi đó cần điều chỉnh nồng độ của dung dịch đã pha về giá trị

theo mong muốn. Thông thường, nồng độ của dung dịch cần điều chỉnh được pha với nồng độ lớn hơn nồng độ mong muốn để quá trình điều chỉnh là pha loãng.

Ví dụ, pha dung dịch NaOH có nồng độ 0,1 N từ một dung dịch có nồng độ gần đúng (đã pha trước đó). Chuẩn độ 20 ml dung dịch pha sẵn hết 20,2 ml dung dịch chuẩn HCl 0,1N với chỉ thị màu phenolphtalein. Tính nồng độ (thực) của dung dịch NaOH từ công thức (9-9):

$$C_{NaOH} = \frac{20,2ml \times 0,1N}{20ml} = 0,101N$$

Muốn điều chỉnh dung dịch NaOH 0,101 N thành 0,1 N cần pha loãng thêm với nước theo cách tính sau:

Pha 1,0 lít (V_2) dung dịch 0,1 N (sử dụng bình định mức 1,0 lít), sử dụng công thức (9-9) để tính thể tích V_1:

$$V_1 = \frac{1000ml \times 0,1N}{0,101N} = 990ml$$

Đong 990 ml dung dịch 0,101 N vào bình định mức 1,0 lít rồi bổ sung thêm nước cất vào cho đến vạch định mức (hay bổ sung thêm đúng 10 ml nước cất).

Xác định chính xác nồng độ của dung dịch gốc (tự pha chế) bắt buộc phải sử dụng loại hóa chất tiêu chuẩn hay loại dung dịch đã biết nồng độ chính xác. Bảng 9.2 là các chỉ dẫn kiểm tra nồng độ của dung dịch gốc.

Bảng 9.2 Kiểm tra nồng độ một số dung dịch gốc.

Dung dịch chuẩn độ	**Chất gốc**	**Khối lượng sử dụng để pha 100ml dung dịch gốc 0,1N**	**Bình tam giác ngoài 20ml chất gốc phải thêm các chất phụ sau**	**Chuẩn độ đến**
H_2SO_4 0,1N	Natri tetraborat $Na_2B_4O_7.10H_2O$	1,910	2 giọt chỉ thị metyl da cam	Vàng sang đỏ nhạt
NaOH 0,1N	Axit Oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$	0,630	2 giọt chỉ thị phenolphtalein	Xuất hiện hồng nhạt
$KMnO_4$ 0,1N	Axit Oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$	0,630	15ml H_2SO_4 1:4 Đun nóng nhẹ (80 ^{0}C)	Xuất hiện hồng nhạt
$Na_2S_2O_3$ 0,1N	Kali bicromat $K_2Cr_2O_7$ (sấy ở 100 ^{0}C)	0,490	15ml KI 10 %, 3ml HCl đặc, 150ml nước cất. Chuẩn độ đến vàng nhạt thì thêm 2ml dung dịch tinh bột 0,5 %	Mất màu xanh
$AgNO_3$ 0,02N	Natri clorua khan NaCl (sấy ở 120 ^{0}C)	0,580	Chỉ hút vào bình tam giác 5 ml NaCl 0,1 N và 20 ml nước cất. Thêm 1ml K_2CrO_4 10%	Xuất hiện màu nâu
EDTA 0,05N (Trilon B)	Megie sunphat $MgSO_4.7H_2O$	1,2325	2 ml đệm NH_4OH:HCl và một ít chỉ thị ETOO	Từ đỏ sang xanh nước biển

10. MỘT SỐ HÓA CHẤT CƠ BẢN

10.1 Hóa chất thí nghiệm

Các hoá chất dùng để phân tích, tiến hành phản ứng,... trong phòng thí nghiệm được gọi là hóa chất thí nghiệm.

Hoá chất có thể ở dạng rắn (Na, MgO, NaOH, KCl,...); lỏng (H_2SO_4, aceton, etanol, cloroform,...) hoặc khí (Cl_2, NH_3, N_2, C_2H_2,...) và mức độ tinh khiết khác nhau. Mức độ tinh khiết của hóa chất được xếp hạng như sau:

- Tinh khiết hoá học (TKHH) (PC – pure chemical) (độ tinh khiết $\geq$ 99,9 %)
- Tinh khiết phân tích (TKPT) (PA – pure analysis) (độ tinh khiết = 99,9 %),
- Tinh khiết (TK) (P – purity)) (độ tinh khiết = 95 %)
- Kỹ thuật (KT) (PT – pure technical) (độ tinh khiết 80 – 85 %).

Hóa chất có độ tinh khiết khác nhau được sử dụng phù hợp theo những yêu cầu khác nhau và chỉ nên sử dụng hóa chất còn nhãn hiệu.

10.2 Chất chỉ thị

Chất chỉ thị là chất có khả năng cho tín hiệu nhất định (đổi màu, kết tủa,...) tại điểm tương đương. Việc dừng quá trình chuẩn độ là dựa vào hiệu ứng của chất chỉ thị. Phụ thuộc vào pH của dung dịch mà chúng có sự chuyển màu khác nhau. Do đó việc hiểu bản chất của chất chỉ thị cho phép ta tính được sai số của phép phân tích. Bảng 10.1 dưới đây là một số chất chỉ thị cơ bản:

Bảng 10.1 Một số chất chỉ thị cơ bản.

Tên chỉ thị	Khoảng biến đổi pH	Chuyển đổi màu		Loại chỉ thị
		Môi trường axit	Môi trường kiềm	
Phenolphtalein	8,0 – 9,6	Không màu	Đỏ	$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$
Metyl da cam	3,1 – 4,4	Đỏ	Vàng	$In^- + H_2O \rightarrow InH + OH^-$
Metyl vàng	2,9 – 4,0	Đỏ	Vàng	$In^- + H_2O \rightarrow InH + OH^-$
Metyl đỏ	4,2 – 6,3	Đỏ	Vàng	$In^- + H_2O \rightarrow InH + OH^-$
Timol chàm	1,2–2,8 8,0 – 9,6	Đỏ Vàng	Vàng Xanh biển	$HIn + H_2O \rightarrow H_3O^+ + In^-$
Alizarin vàng	10,1 – 12,0	Không màu	Tím	$In^- + H_2O \rightarrow InH + OH^-$
Bromcresol lục	3,8 – 5,4	Vàng	Xanh biển	$HIn + H_2O \rightarrow H_3O^+ + In^-$
Clophenol đỏ	4,8 – 6,4	Vàng	Đỏ	$HIn + H_2O \rightarrow H_3O^+ + In^-$
Bromtymol xanh	6,0 – 7,6	Vàng	Xanh biển	$HIn + H_2O \rightarrow H_3O^+ + In^-$

Phenol đỏ	6,4 – 8,0	Vàng	Đỏ	$HIn + H_2O \rightarrow H_3O^+ + In^-$
Đỏ trung tính	6,8 – 8,0	Đỏ	Vàng da cam	$In^- + H_2O \rightarrow InH + OH^-$
Crezol đỏ	7,4 – 9,0 1,2 – 2,8	Vàng Đỏ	Đỏ gạch Vàng	$HIn + H_2O \rightarrow H_3O^+ + In^-$
Tymolphtalein	9,3 – 10,5	Không màu	Xanh biển	$HIn + H_2O \rightarrow H_3O^+ + In^-$

Cách pha một số chỉ thị

- Chỉ thị phenolphtalein: hòa tan 0,1 g chỉ thị phenolphtalein vào 100 ml cồn tuyệt đối (khoảng 96 %).
- Chỉ thị metyl da cam: hòa tan 0,5 g chỉ thị metyl da cam vào 100 ml cồn 20 % hoặc 100 ml nước cất.
- Chỉ thị hồ tinh bột 1 %: cân 1 g hồ tinh bột, cho vào cốc chứa 100 ml nước cất, đun sôi cho đến khi tan hết hồ tinh bột (dung dịch trong suốt). Để nguội, cho thêm vài giọt formalin (HCHO) để bảo quản hồ tinh bột được lâu hơn.
- Chỉ thị Eriochrome black T ($C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$) (ETOO): nghiền kỹ 0,5 – 1 g chỉ thị ETOO với 100 g NaCl hoặc KCl tinh khiết đã sấy khô để nguội.
- Chỉ thị Murexit ($C_8H_8N_6O_6$): nghiền kỹ 0,5 – 1 g chỉ thị murexit với 100 g NaCl hoặc KCl tinh khiết đã sấy khô để nguội.

10.3 Một số axit thường gặp và lưu ý khi pha

Axit percloric ($HClO_4$)

Axit percloric là một hợp chất vô cơ có công thức hóa học là $HClO_4$ (khối lượng phân tử là 100,46 g/mol), thường ở dạng chất lỏng, dung dịch không màu, tỷ trọng là 1,67 g/ml, và là một axit rất mạnh so với axit sunfuric và axit nitric, đồng thời cũng là một chất oxy hóa mạnh. Axit này thường được dùng để điều chế các muối perclorat, đặc biệt là amoni perclorat, một loại nhiên liệu quan trọng cho tên lửa. Axit percloric còn là một hợp chất ăn mòn mạnh, và rất dễ gây cháy nổ.

Axit percloric thường được sử dụng trong phòng thí nghiệm hóa phân tích để phân hủy mẫu, nhất là những mẫu có chứa carbon. $HClO_4$ được dùng trong các phòng thí nghiệm thường là dung dịch có nồng độ khoảng 70 – 72 %; với loại trên 73 % sẽ bốc khói trong không khí và hút ẩm.

Dung dịch $HClO_4$ có tính axit mạnh và gây ra các vết thương khó chữa lành. Axit càng đặc càng nguy hiểm. Chính vì vậy, khi làm việc với axit percloric cần phải sử dụng kính (hoặc mặt nạ bảo vệ) và đi găng tay cao su.

Khi bị bỏng axit này, cần nhanh chóng trung hòa bằng dung dịch $NaHCO_3$ 1 – 2 %, sau đó rửa bằng tia nước (như sử dụng nước dưới vòi hoa sen).

Axit flohydric (HF)

Axit flohydric là một dung dịch axit không màu, có công thức là HF, khối lượng phân tử là 20,006 g/mol, khối lượng riêng là 1,15 g/ml cho dung dịch có nồng độ 48 %, là

một axit có tính oxy hóa mạnh, có khả năng ăn mòn và hòa tan thủy tinh, vì vậy axit này chỉ được chứa trong bình nhựa polyetylen (PE) hay teflon.

Axit flohydric (HF) sử dụng trong các phòng thí nghiệm thường là dung dịch có nồng độ 40 %. Đây là một axit dễ gây ra các vết bỏng nặng, sâu có khi vào tận xương. Hít phải hơi HF sẽ gây nguy hiểm đến hệ thống hô hấp.

Khi làm việc với HF cần phải sử dụng kính (hoặc mặt nạ bảo vệ) và đi găng tay cao su. Những công việc có dùng HF đặc phải được tiến hành trong tủ hút.

Các chai chứa HF cần phải lưu trữ ở những vị trí riêng trong tủ hút.

Axit clohydric (HCl)

Axit clohydric là một axit vô cơ mạnh, do sự hòa tan của khí hydro clorua (HCl) vào trong nước. Axit clohydric đậm đặc nhất có nồng độ tối đa là 40 %, khối lượng phân tử là 35,46 g/mol, khối lượng riêng là 1,18 g/ml cho dung dịch có nồng độ 36 – 38 %.

Axit HCl được tìm thấy trong dịch vị dạ dày, và cũng là một trong những yếu tố gây bệnh loét dạ dày khi hệ thống tự bảo vệ của dạ dày hoạt động không hiệu quả.

Axit clohydric (HCl) đặc được sử dụng trong các phòng thí nghiệm thường là loại dung dịch có nồng độ khoảng 37 %. HCl đặc bay hơi rất mạnh (bốc khói) tạo sương mù axit, hơi HCl có thể gây tổn thương mắt, hệ thống hô hấp (viêm họng, khí quản và phổi, có thể dẫn đến ho ra máu hay phù phổi)

Khi làm việc với axit clohydric cần phải sử dụng kính (hoặc mặt nạ bảo vệ), đi găng tay cao su và phải làm trong tủ hút.

Axit Sunfuric (H_2SO_4)

Axit sunfuric là một axit vô cơ mạnh, nó hòa tan trong nước theo bất kỳ tỷ lệ nào (tan vô hạn). Axit sunfuric đậm đặc có nồng độ là 98 %, khối lượng phân tử là 98,078 g/mol, khối lượng riêng là 1,84 g/ml. Axit sunfuric cũng là một chất oxy hóa mạnh, axit sunfuric cần được bảo quản xa nơi chứa các bazơ và các chất khử. Nó là một chất ăn mòn mạnh thậm chí ngay cả khi bị pha loãng, nó ăn mòn nhiều kim loại chẳng hạn như sắt và nhôm.

Axit sunfuric tinh khiết hoàn toàn không được tìm thấy trên Trái đất, do ái lực rất lớn giữa axit sunfuric và nước. Ngoài ra, axit sunfuric là thành phần của mưa axit, được tạo thành từ đioxit lưu huỳnh trong nước bị oxy hoá, hay là axit sunfuric bị oxy hoá. Axit sunfuric được tạo thành trong tự nhiên bởi quá trình oxy hoá quặng pyrit.

Trong các phòng thí nghiệm, axit H_2SO_4 được sử dụng có nồng độ khoảng 96 – 98%. Axit H_2SO_4 đặc có thể gây bỏng nặng và gây ăn mòn mô rất mạnh, vì khả năng hút nước và than hóa mô sinh vật, gây ra các vết bỏng sâu, khó chữa.

Một đặc điểm cần chú ý với axit H_2SO_4 là khi chúng kết hợp với nước sẽ có một lượng nhiệt hydrat hóa rất cao được sinh ra, khiến nước bị sôi đột ngột và dễ làm cho một phần axit bị bắn ra ngoài gây nguy hiểm. Chính vì vậy, khi muốn pha loãng H_2SO_4 đặc bao giờ cũng phải đổ từ từ axit vào lượng lớn nước và đồng thời khuấy đều. Tuyệt đối cấm việc đổ nước vào axit H_2SO_4 đặc.

Khi làm việc với axit sunfuric cần phải sử dụng kính (hoặc mặt nạ bảo vệ), đi găng tay cao su và phải làm trong tủ hút

Axit nitric (HNO_3)

Axit nitric là một hợp chất hóa học có công thức hóa học là HNO_3, là một dung dịch nitrat hyđro (axit nitric khan). Trong tự nhiên, axit nitric hình thành trong những cơn mưa giông kèm sấm chớp và hiện nay chúng là một trong những tác nhân gây ra mưa axit. Nó là một chất axit độc và ăn mòn có thể dễ gây cháy. Axit nitric tinh khiết không màu sắc còn nếu để lâu sẽ có màu hơi vàng do sự tích tụ của các oxit nitơ. Axit nitric có khối lượng phân tử là 63,01 g/mol, khối lượng riêng 1,51 g/ml.

Axit nitric HNO_3 là một trong những axit hay được sử dụng trong các phòng thí nghiệm. Axit HNO_3 đặc tác động làm cháy da rất mạnh và gây ra các vết bỏng da (màu vàng) lâu lành. Hơi HNO_3 chứa các nitơ oxit (NO_x) kích thích mạnh đường hô hấp và mắt nên cũng rất nguy hiểm.

Khi làm việc với axit nitric cần phải sử dụng kính (hoặc mặt nạ bảo vệ), đi găng tay cao su và phải làm trong tủ hút.

Nơi làm việc với axit HNO_3 cần phải được thông gió tốt. Bảo quản và vận chuyển axit này cần phải tuân thủ nghiêm ngặt.

Một số axit khác

Ngoài các axit kể trên, trong các phòng thí nghiệm cũng còn sử dụng một số loại axit khác nữa như: dạng lỏng (axit phosphoric H_3PO_4, axit acetic CH_3COOH…) hay dạng rắn (axit oxalic $H_2C_2O_4$…)

Axit oxalic là một hợp chất hóa học với công thức tổng quát $H_2C_2O_4$, ở trạng thái tinh thể màu trắng. Công thức phân tử ở dạng khan là HOOC-COOH (khối lượng phân tử là 90,03 g/mol) hay dạng ngậm nước là HOOC-COOH.$2H_2O$ (khối lượng phân tử là 126,07 g/mol). Độ hòa tan trong nước là 143 g/l ở nhiệt độ 25 ^{0}C.

Axit acetic (dấm chua) là một axit hữu cơ, nó có tính axit (phân ly) mạnh hơn axit carbonic H_2CO_3. Phân tử gồm có nhóm metyl (-CH_3) liên kết với nhóm cacboxyl (-COOH). Công thức phân tử là $C_2H_4O_2$, khối lượng phân tử là 60,05 g/mol. Axit acetic là chất lỏng không màu, có mùi chua (mùi dấm) và có thể tan hoàn toàn trong nước.

Axit phosphoric H_3PO_4 còn gọi là axit orthophotphoric, là một axit yếu. Axit này có khối lượng riêng khoảng 1,87 g/ml. Khối lượng phân tử là 98,00 g/mol, tan trong etanol và nước ở bất kỳ tỷ lệ nào. Dung dịch đậm đặc của axit phosphoric bán trên thị trường thường có nồng độ 85%.

Lưu ý khi pha một số axit

Đối với axit nitric

Axit nitric gây bỏng nặng. Khí nâu NO_2 thoát ra từ axit làm tổn thương đường hô hấp và mắt. Axit này còn có thể gây nổ khi tiếp xúc với các chất khử như H_2S, rượu. Khi tiếp xúc với những chất cháy được thì có thể bốc cháy sinh ra khí NO_2. Vì vậy khi chữa cháy cần phải đeo mặt nạ chống độc. Trong trường hợp bị ngộ độc khi hít phải khí NO_2 thì phải cho nạn nhân thở bằng khí oxy và nằm yên.

Đối với axit H_2SO_4

Gây bỏng nặng khi tiếp xúc với da. Trong trường hợp axit rơi vào người thì ta phải nhanh chóng rửa bằng dung dịch kiềm nhẹ như $NaHCO_3$ 2 %... sau đó rửa lại bằng nước.

Đối với axit HF

Axit và hơi đều vô cùng độc, làm tổn thương da, mắt và đường hô hấp. Axit này có thể phá huỷ thuỷ tinh và nhiều chất khác. Nếu trong trường hợp bị cháy ta có thể dùng nước để dập tắt. Nếu trong không khí có HF thì ta phải đeo mặt nạ chống độc để cách ly.

Đối với axit HCl

Làm bỏng da. Hơi axit làm tổn thương mạnh đến màng niêm mạc mắt và mũi. Khi tiếp xúc với nhiều kim loại làm thoát khí H_2 tạo nên hỗn hợp nổ với không khí. Trong trường hợp bị cháy thì phải dập tắt bằng nước, Na_2CO_3, vôi. Khi làm việc, chúng ta phải mang khẩu trang hoạt tính, việc pha chế phải tuyệt đối được tiến hành trong tủ hút.

Đối với axit acetic

Axit làm bỏng da, hơi axit làm tổn thương nặng niêm mạc. Nguy hiểm khi tiếp xúc với anhydrit cromic, natri peroxyt và axit nitric vì có thể bốc cháy, dập tắt bằng nước.

10.4 Một số kiềm thường gặp và lưu ý khi pha

Các loại kiềm hay được sử dụng trong phòng thí nghiệm là amoni hydroxit (NH_4OH), natri hydroxit (NaOH), kali hydroxit (KOH)….

Trong phòng thí nghiệm hóa học, khi làm việc với kiềm, nguy hiểm thường gặp với kiềm là những trường hợp:

- Dung dịch kiềm đặc (đặc biệt kiềm nóng) và kiềm rắn nóng chảy bắn vào da, vào mắt.
- Uống hay nuốt phải dung dịch kiềm

Những tai nạn bỏng với kiềm cũng thuộc loại nguy hiểm vì vết bỏng có thể ăn sâu, gây viêm loét và rất lâu khỏi. Khi uống hay nuốt phải kiềm sẽ có nguy cơ thủng dạ dày, có thể dẫn đến tử vong.

Amoniac

Amoniac là một hợp chất vô cơ có công thức phân tử là NH_3. Ở điều kiện tiêu chuẩn, nó là một chất khí độc, có mùi khai, tan nhiều trong nước (độ hòa tan trong nước là 89,9 g/100 ml ở 0 ^{0}C). Amoniac có khối lượng phân tử là 17,03 g/mol, tồn tại ở pha khí, hóa lỏng ở –33,3 ^{0}C và có khối lượng riêng 0,6813 g/l. Nếu hít nhiều amoniac sẽ bị bỏng đường hô hấp (rát cổ họng).

Amoni hydroxit

Amoni hydroxit là một chất lỏng không màu, trong suốt, có mùi khai đặc trưng và có phản ứng kiềm mạnh. Amoni hydroxit là dạng tan của amoniac trong nước, có công thức hoá học là NH_4OH, với khối lượng phân tử là 35,04 g/mol, khối lượng riêng 0,91 g/ml ở nồng độ 25 % và 0,88 g/ml ở nồng độ 32 %. Trong phòng thí nghiệm chủ yếu sử dụng loại NH_4OH nồng độ 25 %.

Amoni hydroxit là chất lỏng gây ăn da, tạo hỗn hợp nổ với nhiều kim loại nặng (Ag, Pb, Zn…) và muối của chúng.

Natri hydroxit

Natri hydroxit có công thức là NaOH, thường được gọi là xút hoặc xút ăn da. Natri hydroxit tạo thành dung dịch kiềm mạnh khi hòa tan trong dung môi như nước, với khả năng hòa tan 111 g/100 ml ở 20 ^{0}C. Nó được sử dụng nhiều trong các ngành công nghiệp như giấy, dệt nhuộm, xà phòng và chất tẩy rửa.

Natri hydroxit tinh khiết dạng rắn có màu trắng ở dạng viên, vảy hoặc hạt hoặc ở dạng dung dịch bão hòa 50 %. Natri hydroxit có khối lượng phân tử là 39,997 g/mol và khối lượng riêng là 2,1 g/ml khi ở dạng rắn. Natri hydroxit rất dễ hấp thụ CO_2 trong không khí vì vậy nó thường được bảo quản ở trong bình có nắp kín. Nó phản ứng mãnh liệt với nước và giải phóng một lượng nhiệt lớn, hòa tan trong etanol và metanol. Nó cũng hòa tan trong ete và các dung môi không phân cực, và để lại màu vàng trên giấy và sợi.

Kali hydroxit

Kali hydroxit có công thức là KOH và là một hydroxit kiềm mạnh có tính ăn mòn, tên thông dụng là potash ăn da. Nó là một chất rắn kết tinh màu trắng, ưa ẩm. Kali hydroxit có khối lượng phân tử là 56,1056 g/mol và có tỷ trọng là 2,044 g/ml khi ở dạng rắn. Nó hòa tan tốt trong nước, với khả năng hòa tan 97 g/100 ml ở 0 ^{0}C, 121 g/100 ml ở 25 ^{0}C và 178 g/100 ml ở 100 ^{0}C

KOH là tiền chất của phần lớn xà phòng lỏng và mềm, cũng như các hóa chất có chứa kali khác.

Một số kim loại kiềm

Một số kim loại kiềm như Na, K, Li, Ca phản ứng cực mạnh với nước, CO_2, halogen, axit mạnh, dẫn xuất clo của hydrocarbon. Tạo hơi ăn mòn khi cháy. Vì vậy, cần mang dụng cụ bảo vệ da mắt. Chỉ sử dụng cồn khô khi tạo dung dịch natri alcoholate, cho vào từ từ, tránh tạo tinh thể cứng khi hoà tan. Tương tự khi hoà tan với nước, đồng thời phải làm lạnh nhanh.

Oxit canxi (vôi chín chưa tôi) có tính ăn da mạnh, phản ứng cực mạnh với nước, cần bảo vệ da mắt, đường hô hấp do dễ nhiễm bụi oxit

Lưu ý khi làm việc với một số loại kiềm:

- Kiềm có thể làm cháy da, mắt, gây hại nghiêm trọng cho hệ hô hấp.
- Khi làm việc với các loại kiềm, đặc biệt là dung dịch kiềm đặc và kiềm rắn nóng chảy, cần phải đeo kính bảo vệ, đeo găng tay cao su và làm trong tủ hút.
- Có thể phải mang mặt nạ chống độc để ngừa bụi và hơi kiềm.

10.5 Một số hóa chất khác

Ngoài các axit, kiềm kể trên, trong các phòng thí nghiệm cũng còn sử dụng một số loại hóa chất khác:

- Dung môi hữu cơ: carbon tetraclorua (CCl_4), cloroform ($CHCl_3$), cồn hay etanol (C_2H_5OH), aceton ($(CH_3)_2CO$)…
- Một số chất oxy hóa: kali permanganat (thuốc tím) ($KMnO_4$), kali dicromat ($K_2Cr_2O_7$)…
- Một số muối: kali sunfat (K_2SO_4), đồng sunfat ($CuSO_4$), sắt sunfat ($FeSO_4$), bạc nitrat ($AgNO_3$), amoni acetat (CH_3COONH_4), natri acetat (CH_3COONa), phenol (C_6H_5OH), etylenediamintetraacetat axit (EDTA)…

11. DỤNG CỤ THỦY TINH

11.1 Yêu cầu đối với dụng cụ thủy tinh phòng thí nghiệm

Thủy tinh là một chất rắn vô định hình đồng nhất, có gốc silicat, thường được pha trộn thêm các tạp chất để có tính chất theo ý muốn. Các loại dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm thường bằng thủy tinh borosilicat, thạch anh nấu chảy hoặc oxit sillic nấu chảy khác. Thủy tinh sử dụng trong các phòng thí nghiệm đòi hỏi các tính năng:

- Chịu hóa chất: là thủy tinh trung tính, chịu được hầu hết các hóa chất, dung dịch ăn mòn mạnh ở nhiệt độ cao (ngoại trừ HF là dung dịch axit có độ ăn mòn cao nhất thậm chí tại nồng độ thấp).
- Tính chịu nhiệt: chịu được nhiệt độ cao, thay đổi nhiệt độ đột ngột (sốc nhiệt). Chú ý rằng chỉ được đun nóng các dụng cụ thủy tinh chịu nhiệt. Không được đun nóng dung dịch trong các bình định mức hoặc các chai lọ thông thường dùng để đựng.
- Ngoài ra dụng cụ thủy tinh dùng cho phòng thí nghiệm cần phải sạch về mặt hoá học (không dính các chất hữu cơ hoặc vô cơ) và sạch về mặt vi sinh vật học (không chứa bất kỳ tế bào vi sinh vật hay bào tử của chúng). Do vậy, trước khi sử dụng thì cần được rửa sạch và trong trường hợp nào đó cần phải khử trùng (ví dụ: khi ta cần phân tích vi sinh vật).

11.2 Một số dụng cụ thủy tinh phòng thí nghiệm

Có nhiều loại dụng cụ bằng thủy tinh được sử dụng trong phòng thí nghiệm, khi tiến hành phân tích định tính hay định lượng. Về cơ bản có thể chia thành ba loại sau:

1. Loại dùng để đựng, bảo quản, chứa hóa chất như bình, chai, lọ thủy tinh…
2. Loại dùng để làm thí nghiệm, có thể chịu được nhiệt (đun nóng) như cốc có mỏ, bình tam giác (bình nón)…
3. Loại dùng để đo, xác định thể tích như bình định mức, ống đong, buret, pipet, phễu chiết…

Ngoài ra, còn một số loại khác như: đĩa petri, ống nghiệm, ống sinh hàn….

11.3.1 Loại dùng để chứa đựng

Bình đựng hóa chất

Hóa chất có thể được đựng, bảo quản trong các bình, lọ thủy tinh. Các bình, lọ thủy tinh đựng hóa chất có thể là thủy tinh trong suốt hay có màu (chủ yếu là màu nâu), phải có nắp nhựa xoáy hay nắp thủy tinh có mài nhám (hình 11.1).

Khi đựng các hóa chất, các bình, lọ thủy tinh phải được dán nhãn mác đầy đủ (tên hóa chất, công thức hóa học, mức độ sạch, khối lượng phân tử, điều kiện bảo quản, nơi sản xuất).

Trước khi đựng hóa chất, các bình, lọ thủy tinh phải được rửa thật sạch.





Hình 11.1 Bình đựng hóa chất

Bình chống ẩm (desiccator)

Bình chống ẩm là một bình thủy tinh có 2 đáy, ở dưới là đáy nhỏ để chứa chất hút ẩm (silica gel), phần trên được làm rộng hơn là nơi đặt các vật cần hút ẩm, bình được đậy kín bằng nắp đậy thủy tính mài nhám (hình 11.2). Bình chống ẩm cũng có nhiều kích thước khác nhau.

Bình chống ẩm dùng để đựng các dụng cụ, mẫu, hóa chất lấy từ tủ sấy, lò nung ra, cần làm nguội trong điều kiện hoàn toàn khô trước khi cân hoặc để cất giữ các mẫu thí nghiệm, hóa chất khi cần bảo quản.

Chất hút ẩm (silica gel) là vật liệu oxit silic tổng hợp, dạng hạt và có cấu trúc xốp với các lỗ xốp nhỏ. Các hạt silica gel này có khả năng hút nước mạnh, nên nó thường đóng vai trò là chất hút ẩm. Silica gel có thể hút được một lượng nước bằng 40% khối lượng của nó. Để chỉ thị tình trạng hơi nước của silica gel, người ta thường tẩm một lượng muối coban clorua vào silica gel. Khi còn khô, muối coban clorua sẽ có màu xanh dương, khi bắt đầu ngậm hơi nước nó sẽ chuyển dần sang màu xanh nhạt rồi màu hồng khi đã ngậm đủ hơi nước. Để tái sử dụng lại, các hạt silica gel này thường được đem sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 110 – 120 ^{0}C, cho đến khi các hạt silica gel có màu xanh dương trở lại của muối coban clorua.





Hình 11.2 Bình chống ẩm và hạt silica gel

11.3.2 Loại dùng để đun nóng

Cốc thủy tinh có mỏ

Trong các phòng thí nghiệm, cốc thủy tinh có mỏ được sử dụng rất nhiều để làm thí nghiệm. Các cốc này có chia vạch thể tích nhưng độ chính xác rất thấp, không sử dụng chúng để xác định thể tích chính xác. Có thể được dùng để chứa đựng các dung dịch, để pha hóa chất, thực hiện phản ứng…

Các cốc loại này có thể chịu được nhiệt đun nóng có thể lên tới 200 – 300 ^{0}C khi thực hiện các thí nghiệm, phản ứng cần gia nhiệt. Các cốc này thường được dùng để phân hủy mẫu, đun nóng dung dịch mẫu, hóa chất. Nhìn chung, dụng cụ thủy tinh cũng như các cốc thủy tinh có mỏ này có thể chịu tốt axit (trừ axit HF), chịu kiềm tương đối tốt, tuy vậy nếu dùng để đựng các dung dịch kiềm đặc trong thời gian dài (từ vài tuần trở lên) có thể sẽ bị mờ đục.

Cần phải chú ý là khi đun nóng xong không được đặt ngay cốc xuống mặt nền đá lạnh, bởi dễ gây ra nứt vỡ cốc.

Có nhiều loại cốc thủy tinh với thể tích khác nhau như 50, 100, 250, 500, 1000 và 2000 ml (hình 11.3)



Hình 11.3 Cốc thủy tinh có mỏ

Bình tam giác (bình nón)

Bình tam giác là bình có hình nón, cổ bình hẹp, đáy phẳng rộng và còn được gọi là bình nón. Bình tam giác có thể được chế tạo bằng thủy tinh thường hoặc thủy tinh chịu nhiệt.

Bình tam giác thường được sử dụng để chứa đựng dung dịch hóa chất, dùng để chứa mẫu cho phép chuẩn độ hóa học, thực hiện các phản ứng, đôi khi còn thích hợp cho các phản ứng cần xúc tác nhiệt độ (phá mẫu).

Bình tam giác thường có thể tích từ 50ml đến 2 lít tùy theo nhu cầu sử dụng cho thí nghiệm để chọn loại bình thích hợp. Bình tam giác được chia làm 2 loại chính: loại bình không có cổ mài nhám và loại bình có cổ mài nhám (hình 11.4).



(1)



(2)

Hình 11.4 Bình tam giác thường (1) và bình tam giác cổ nhám (2)

Bình cầu

Cũng như bình tam giác, bình cầu thường được sử dụng để chứa đựng dung dịch hóa chất, thực hiện các phản ứng, thích hợp cho các phản ứng cần xúc tác nhiệt độ (phá mẫu)...

Bình cầu cũng có nhiều loại khác nhau: loại nút nhám, loại không nút nhám, loại đáy tròn, loại đáy bằng, bình 2 cổ, bình 3 cổ (hình 11.5); bình cầu cũng có nhiều loại thể tích khác nhau từ 100 ml đến 10 lít, tùy thuộc vào mục đích sử dụng (các phản ứng, thí nghiệm cần thực hiện…) mà chọn loại bình cầu thích hợp.



(1)



(2)



(3)

Hình 11.5 Bình cầu đáy tròn 2 cổ và 3 cổ (1 và 2) và bình cầu đáy bằng (3)

11.3.3 Loại dùng để đo, định mức

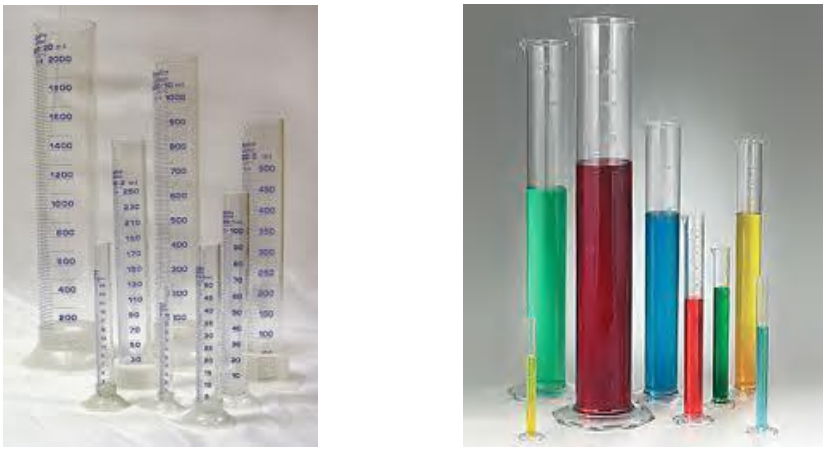
Ống đong

Ống đong là một ống thủy tinh hình trụ tròn, trên ống có vạch chia thể tích. Ống đong dùng để đong thể tích dung dịch không cần phải có độ chính xác cao.

Khi đong, nên chọn ống đong nào có thể tích gần nhất với thể tích cần đong để có độ chính xác cao hơn. Ví dụ, đong 45 ml dùng ống đong loại 50 ml, đong 850 ml dùng ống đong 1000 ml.

Để tránh sai lầm trong lúc đọc mức đong, phải đặt ống đong trên một mặt phẳng và tầm mắt ngang tầm với bề mặt chất lỏng.

Có nhiều loại ống đong với thể tích khác nhau như 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 và 2000 ml. (hình 11.6)



Hình 11.6 Ống đong

Bình định mức

Bình định mức là bình có đáy phình to phẳng, cổ bình dài và có đường kính nhỏ, trên phần cổ có khắc một vạch để xác định dung tích chính xác của bình. Bình định mức thường được sử dụng trong việc pha các dung dịch chuẩn từ chất gốc, dùng để pha loãng một cách chính xác từ các dung dịch nồng độ cao (đặc) thành dung dịch có nồng độ thấp hơn, hoặc để lấy một thể tích xác định dung dịch phân tích (mẫu). Khi định mức, nên để bình định mức ở vị trí bằng phẳng và phải tính cho mặt cong phía dưới của dung dịch chạm vào vạch định mức. Trong các phòng thí nghiệm thường dùng các loại bình định mức khác nhau có thể tích như 10, 25, 50, 100, 250, 500 và 1000 ml (hình 11.7)



Hình 11.7 Bình định mức

Pipet

Pipet là dụng cụ để lấy một thể tích dung dịch xác định và chính xác. Pipet thủy tinh thường được chia làm 2 loại: pipet thẳng có chia độ và pipet bầu (hình 11.8a). Pipet thẳng chia độ cũng được khắc độ tương tự như buret; sử dụng pipet loại này có thể lấy được khá chính xác những thể tích khác nhau của chất lỏng (dung dịch). Các pipet thẳng thường được sử dụng có nhiều loại khác nhau với các thể tích như 1; 2; 5; 10 và 25 ml Các loại pipet chia độ có độ chính xác thấp hơn các loại pipet bầu, nên để lấy chính xác thể tích của các dung dịch phân tích, người ta vẫn thường sử dụng các loại pipet bầu. Pipet bầu cũng có một số loại khác nhau với các thể tích như 5, 10, 25 và 50 ml.


(1)

(2)

Hình 11.8a Pipet thẳng (1) và pipet bầu (2)

Khi lấy dung dịch bằng pipet, tay cầm đầu trên của pipet bằng ngón cái và ngón giữa của tay thuận rồi nhúng đầu dưới của pipet vào dung dịch (gần đáy bình). Tay kia cầm quả bóp cao su, bóp lại rồi đưa vào đầu trên của pipet để hút dung dịch vào pipet đến khi dung dịch trong pipet cao hơn vạch mức 2 – 3 cm. Dùng ngón tay trỏ bịt nhanh đầu trên của pipet lại để chất lỏng không chảy khỏi pipet. Dùng tay không thuận nâng bình đựng dung dịch lên, điều chỉnh nhẹ ngón tay trỏ để chất lỏng chảy từ từ ra khỏi pipet cho đến khi mặt cong phía dưới của chất lỏng trùng với vạch của pipet thì dùng ngón tay trỏ bịt chặt đầu trên của pipet và chuyển pipet có chứa một thể tích chính xác chất lỏng sang bình chuẩn độ. Khi lấy dung dịch và khi cho chất lỏng chảy khỏi pipet cần giữ cho pipet ở vị trí thẳng đứng. Khi chất lỏng chảy xong cần chạm nhẹ pipet vào phần bình không có dung dịch.

Ngoài các pipet bằng thủy tinh ở trên, còn có một số loại pipet khác như pipet nhựa và pipet bán tự động (hình 11.8b). Pipet nhựa thường có thể tích khoảng 2 – 4 ml, nó tương tự như các đầu ống của công tơ hút; các pipet nhựa này không được dùng để lấy thể tích chính xác dung dịch, mà thường được dùng để nhỏ giọt hoặc lấy thể tích dung dịch không cần độ chính xác cao. Pipet bán tự động thường được sử dụng để lấy chính xác thể tích dung dịch; khi cần lấy một thể tích nào đó, ta chỉ cần điều chỉnh nút xoáy ở đầu trên của pipet, còn đầu dưới của pipet có gắn 1 đầu côn nhựa để chứa dung dịch hay chất lỏng khi hút. Pipet bán tự động được chế tạo để có thể lấy dung dịch theo nguyên tắc pittong, chính nhờ vậy cho phép pipet này có thể lấy chính xác thể tích dung dịch cần thiết, đặc biệt là thể tích nhỏ cỡ vài µl hoặc vài chục µl.



(1)



(2)

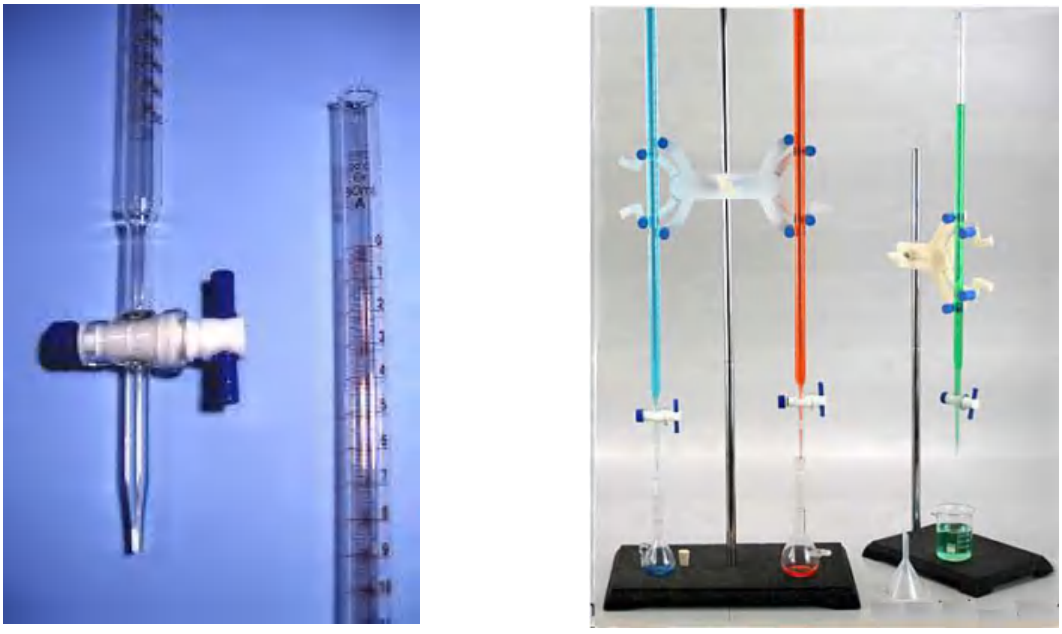

Đầu côn cho pipet bán tự động

Hình 11.8b . Pipet nhựa (1) và pipet bán tự động (2)

Buret

Buret là một ống thủy tinh dài hình trụ có chia độ, phần cuối ống là một vòi có khóa bằng thủy tinh mài nhám để điều khiển cho dung dịch đựng trong buret chảy ra thành dòng hay nhỏ thành từng giọt. Hình 11.9 là buret dùng trong phòng thí nghiệm. Có 2 loại buret là buret lớn (macroburet) và buret nhỏ (microburet). Macroburet thường được dùng là loại có dung tích 50ml được khắc độ đến ml (đánh số) và 0,1 ml (khắc vạch không đánh số). Các microburet có nhiều loại ứng với dung tích 1; 2,5 và 10 ml được khắc độ từng 0,01 – 0,02 ml. Công dụng của buret là để dùng chuẩn độ và khi đó đo trực tiếp thể tích dung dịch chuẩn đã tiêu tốn khi chuẩn độ. Ngoài ra có thể dùng buret để đo chính xác một thể tích dung dịch hoặc dung môi.

Khi làm việc với buret cần kiểm tra đầu khóa buret có đảm bảo kín và trơn không, cần thiết phải bôi lên khóa với một lớp mỏng vaselin để tăng độ kín và trơn. Kẹp buret vào giá buret ở vị trí thẳng đứng. Trước mỗi lần chuẩn độ cần tráng buret bằng chính dung dịch sẽ đựng trong buret và phải đổ dung dịch vào buret tới vạch "0" phía trên và chú ý làm đầy cả phần cuối và cả khóa buret. Khi đọc thể tích buret, mắt phải để ở vị trí ngang mặt cong phía dưới dung dịch trong suốt hoặc phần trên mặt lồi với dung dịch không màu. Khi tiến hành chuẩn độ phải để cho dung dịch chảy khỏi buret từ từ để tất cả chất lỏng chảy ra hết khỏi buret và sau 30 giây kể từ khi khóa dung dịch mới đọc kết quả. Cuối quá trình chuẩn độ phải nhỏ từng giọt dung dịch và làm vài lần để lấy giá trị trung bình. Phép chuẩn độ được coi là kết thúc khi hiệu thể tích giữa các lần chuẩn độ song song không quá ● 0,1 ml.

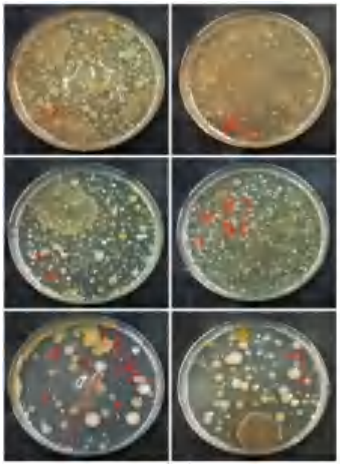


Hình 11.9 Buret

11.3.4 Một số loại dụng cụ thủy tinh khác

Đĩa petri

Đĩa petri là một đĩa thủy tinh tròn (hình 11.10), chủ yếu dùng trong các thí nghiệm về vi sinh vật như để nuôi cấy, phân lập các chủng vi sinh vật hoặc làm các kiểm tra chẩn đoán, các thử nghiệm tính cạnh tranh giữa các chủng vi sinh,... trên môi trường thạch dinh dưỡng, mà qua đó ta có thể quan sát được hình thái, tính chất khuẩn lạc của quần thể vi sinh vật.



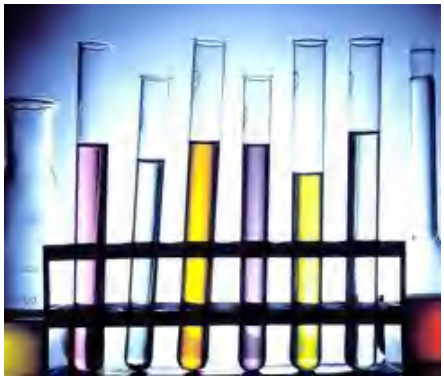


Hình 11.10 Đĩa petri

Ống nghiệm

Ống nghiệm là ống thủy tinh nhỏ, hình trụ (hình 11.11), thường được dùng để chứa đựng dung dịch với dung tích nhỏ, nuôi cấy vi sinh vật trên môi trường lỏng hoặc môi trường thạch, thử các tính chất sinh vật hoá học, thực hiện các phản ứng hóa học nhỏ....



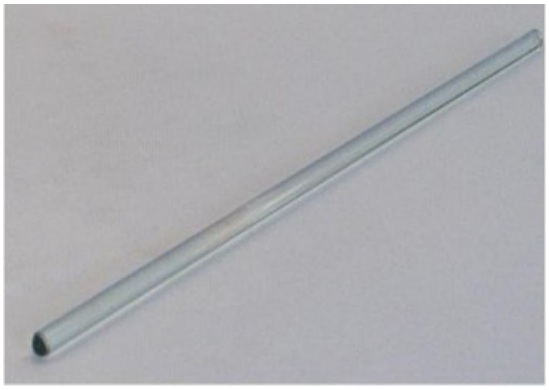


Hình 11.11 Ống nghiệm

Đũa thủy tinh

Trong phòng thí nghiệm không thể thiếu đũa thủy tinh. Nó thường xuyên được sử dụng để khuấy khi pha hóa chất. Đũa thủy tinh gần giống chiếc đũa, dài khoảng 25 cm, nó rất giòn và dễ gãy (hình 11.12). Khi pha hóa chất không được lấy đũa thủy tinh chọc vào các hóa chất vón cục mà vẫn phải khuấy cho đến khi tan hóa chất để tránh làm gãy đũa thủy tinh hay làm vỡ, nứt cốc thủy tinh pha hóa chất và làm đổ hóa chất.

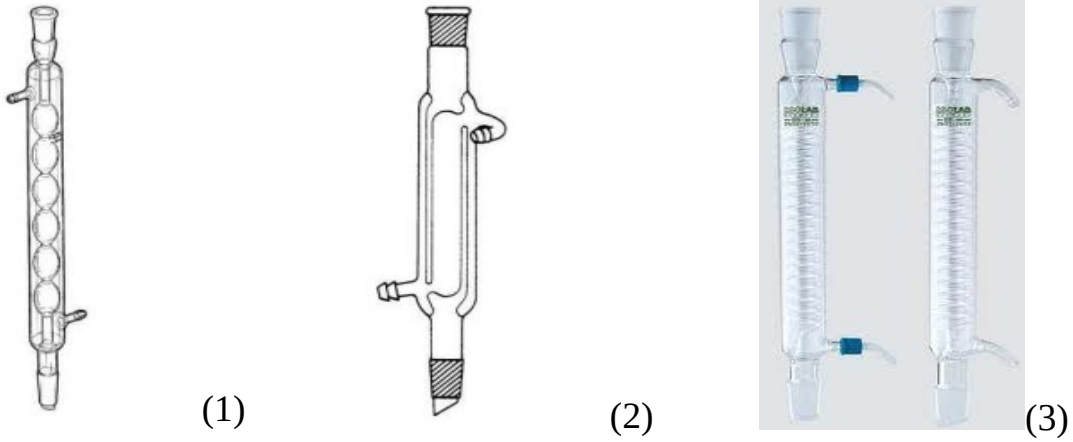




Hình 11.12 Đũa thủy tinh

Ống sinh hàn

Trong phòng thí nghiệm, ống sinh hàn là một bộ phận không thể thiếu trong thiết bị chưng cất và thường được làm bằng thuỷ tinh gồm hai ống đặt lồng vào nhau: ống trong có một đầu được nối với các bình cầu phản ứng, đầu ra còn lại sẽ có dụng cụ để hứng dòng hơi được ngưng tụ thành lỏng (cốc, bình tam giác…); trong khi chưng cất dòng hơi sẽ đi qua ống trong và ngưng tụ thành lỏng nhờ dòng nước làm mát ở ống ngoài; ống ngoài bao lấy ống trong và có 2 đầu nối để cho nước làm mát chảy qua, dòng nước làm mát (lạnh) thường được bố trí chảy ngược chiều với dòng hơi ở ống trong. Tuỳ theo yêu cầu sử dụng, mà ống trong có các hình dạng khác nhau: thẳng, bầu, ruột gà.



Hình 11.12 Ống sinh hàn dạng bầu (1), dạng thẳng (2) và dạng xoắn ruột gà (3)

Lọ công tơ hút

Lọ công tơ hút hay còn gọi là lọ nhỏ giọt, gồm có một lọ thủy tinh nhỏ miệng hẹp có mài nhám và một ống hút thủy tinh trên gắn một bóp cao su (hình 11.14). Ống hút thủy tinh này cũng giống như pipet nhựa, chỉ dùng để nhỏ giọt, không dùng để lấy thể tích chính xác dung dịch. Các lọ công tơ hút thường được dùng cho các loại chất chỉ thị (dùng để nhỏ giọt chỉ thị).



Hình 11.14 Lọ công-tơ hút

Nắp kính đồng hồ

Nắp kính đồng hồ là nắp thủy tinh, hình tròn dạng cầu lồi, dùng để đậy các cốc thủy tinh thí nghiệm (hình 11.15). Có một số loại nắp kính đậy vừa các cốc thủy tinh, loại có đường kính 6, 8, 10 và 12 cm.



Hình 11.15 Nắp kính đồng hồ

12. DỤNG CỤ VÀ THIẾT BỊ CƠ BẢN

12.1 Bình tia nước cất

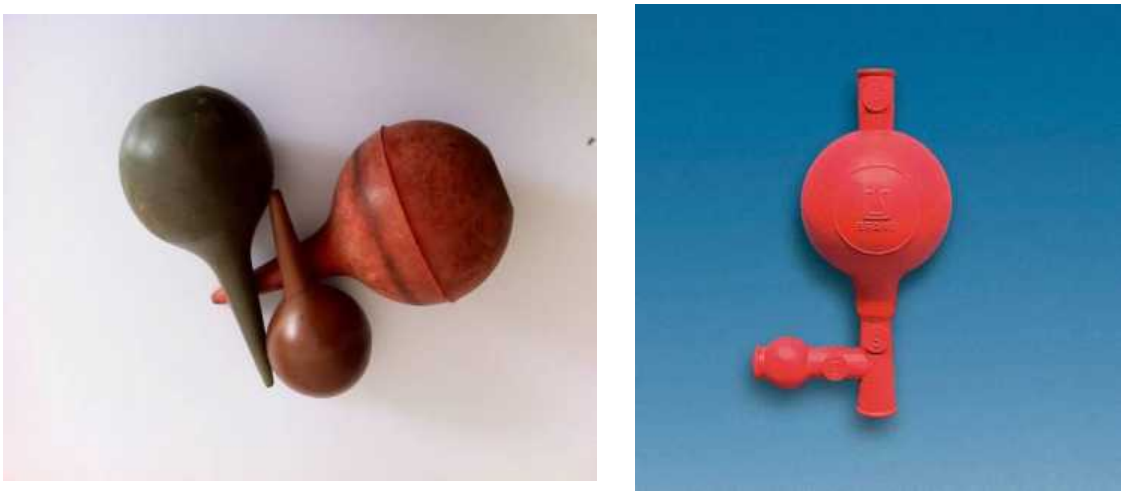
Trong phòng thí nghiệm không thể thiếu bình tia nước cất, nó được sử dụng để đựng nước cất, dùng trong các thí nghiệm để tia nước cất lúc định mức, tráng rửa các dụng cụ thí nghiệm... Bình tia nước cất là một bình nhựa, có thể tích 500 ml và có 1 vòi dài để tia nước (hình 12.1).



Hình 12.1 Bình tia nước cất

12.2 Quả bóp cao su

Trong phòng thí nghiệm, khi sử dụng các loại pipet thủy tinh để hút hóa chất hay mẫu, nghiêm cấm việc hút hóa chất bằng miệng, thay vào đó người ta sử dụng quả bóp cao su (hình 12.2). Khi sử dụng quả bóp cao su để hút hóa chất hay mẫu, phải thả quả bóp từ từ, không được thả nhanh để tránh trường hợp hút hóa chất vào quả bóp và làm hỏng quả bóp, không những thế mà có thể gây đổ hóa chất hay hóa chất dính vào người, quần áo.



Hình 12.2 Quả bóp cao su

12.3 Chén nung

Chén nung sử dụng trong phòng thí nghiệm được chia thành hai loại chính là chén nung hệ silicat và chén nung kim loại (hình 12.3).

1. Chén nung hệ silicat: bao gồm chén sứ và chén thạch anh.

- Chén sứ có thành phần ngoài oxit silic từ thạch anh có thêm oxit nhôm từ cao lanh. Chén có thể chịu nhiệt độ tới 1000 ^{0}C, bền với các axit vô cơ , bền cơ học tốt. Tuy nhiên nó chịu kiềm kém, không thể sử dụng chén sứ để thực hiện phản ứng kiềm chảy.
- Chén thạch anh có thành phần là SiO_2 nóng chảy cho nên rất bền với axit, hơn nữa nó có thể chịu nhiệt tới 1200 ^{0}C. Cũng như chén sứ, chén thạch anh không chịu được kiềm, đặc biệt là phương pháp kiềm chảy. Một số kim loại nóng chảy làm hỏng chén thạch anh như là Al, Cu, Ag ...

2. Chén nung kim loại: gồm 5 loại chính:

- Chén sắt (Fe) chịu cơ học tốt, không chịu axit, tuy nhiên chịu kiềm tốt, thường được sử dụng cho mục đích kiềm chảy. Sắt có nhiệt độ nóng chảy 1539 ^{0}C cho nên nó hoàn toàn đáp ứng được cho phản ứng kiềm chảy. Tuy nhiên ở nhiệt độ cao sắt bị phá huỷ, hình thành các lớp oxit, một phần tan trong kiềm, vì vậy đối với các chén mỏng thường sử dụng một lần.
- Chén niken (Ni) có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của sắt không nhiều (1455 ^{0}C), tuy nhiên niken bền hơn sắt ở nhiệt độ cao, có thể dùng lại được.
- Chén vàng (Au) có nhiệt nóng chảy tương đối cao (1000 ^{0}C), trơ đối với các hoá chất, sử dụng cho phản ứng kiềm chảy, tuy nhiên cũng cần tránh các hoá chất độc hại làm hỏng chén, đó là nước cường thuỷ, đặc biệt các kim loại có khả năng tạo hợp kim.
- Chén bạc (Ag) chịu axit kém hơn chén vàng (Ag tan trong HNO_3, trong khi Au chỉ tan trong cường thuỷ). Chén bạc cũng được sử dụng để thực hiện phản ứng kiềm chảy, tuy nhiên nhiệt độ chịu được đến 900 ^{0}C. Những điều cần tránh đối với chén vàng cũng áp dụng đối với chén bạc.


(1)


(2)

Hình 12.3 Chén nung bằng sứ (1) và chén nung bằng kim loại (2)

- Chén Platin (Pt) là chén tốt nhất trong các chén kim loại, nó có thể chịu nhiệt độ tới 1770 ^{0}C, nó chịu các axit vô cơ rất tốt, kể cả HF, cho nên người ta thực hiện phản ứng xác định thành phần silic trong các mẫu silicat khi cho tác dụng với HF trong chén Pt. Tuy nhiên nó bị tan trong nước cường thuỷ, vì vậy có 4 điểm cần tránh khi sử dụng chén platin: (1) không cho chén Pt tiếp xúc với dung dịch cường thuỷ; (2) không nung các kim loại Cu, Fe, Bi, Pb, và hợp chất của nó trong chén Pt vì chúng tạo hợp kim với Pt khi nung ở nhiệt độ cao; (3) không thực hiện phản ứng kiềm chảy có chất oxy hoá trong chén Pt vì nó cũng bị hoà tan trong điều kiện đó; (4) không đốt chén Pt trên ngọn lửa có nhiều muội than, khi đó tạo carbua Pt làm hỏng chén.

12.4 Cân phân tích

Cân là thiết bị thường xuyên phải dùng trong các phòng thí nghiệm hóa phân tích. Đó là thiết bị chính xác, đắt tiền và dễ hỏng. Có hai loại cân chính đó là cân kỹ thuật và cân phân tích.

Cân kỹ thuật: dùng cho phép cân kém chính xác, có thể cân sơ bộ trước khi cân phân tích; cân các vật, hóa chất có hơi ẩm không cần sấy để sau đó xác định lại nồng độ bằng các chất chuẩn. Sai số của phép cân này từ 0,01 đến 0,1 gam (hình 12.4a).



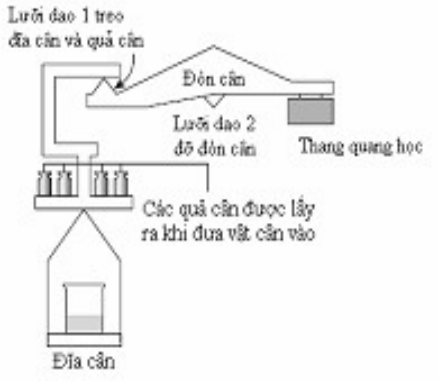
Hình 12.4a Cân kỹ thuật

Cân phân tích thường cân các vật có khối lượng cân tối đa không quá 200 gam, có độ chính xác tới 10^{-4} – 10^{-5} gam, bao gồm hai loại chính là cân cơ học và cân điện tử.

Cân cơ học ngày nay ít được sử dụng trong các phòng thí nghiệm, nguyên lý hoạt động của cân đơn giản là dùng quả cân và đòn cân để đo khối lượng của vật cân. Quang cân và đòn cân được đỡ bằng các lưỡi dao hợp kim chịu mài mòn tốt. Cân Mettler có cấu tạo gồm hai lưỡi dao cân, một lưỡi dùng để treo quang cân, lưỡi dao còn lại dùng để nâng

đòn cân ở vị trí cân bằng. Khi đưa vật vào cân ta phải lấy bớt quả cân ra với khối lượng tương ứng để giữ cho đòn cân về lại vị trí cân bằng ban đầu (Hình 12.4b).

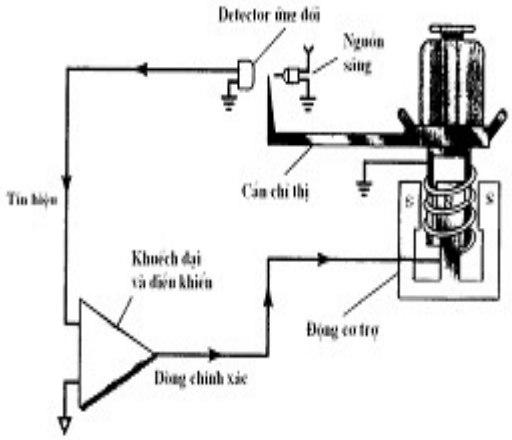




Hình 12.4b Cân cơ học và nguyên lý hoạt động

Ngày nay cân điện tử ra đời sử dụng kỹ thuật số và hiển thị bằng màn hình tinh thể lỏng nên đã giảm bớt được rất nhiều thao tác cho người phân tích. Nguyên lý hoạt động của cân điện tử là vật cân kéo đĩa cân xuống với lực F = m.g với m là khối lượng của vật cân; g là gia tốc trọng trường. Cân điện tử sẽ dùng một lực phản hồi điện tử để kéo đĩa cân về vị trí ban đầu của nó. Khi đặt vật cân vào đĩa cân, do khối lượng của vật cân kéo đĩa cân xuống, điều đó sẽ được detector phát hiện và gửi tín hiệu đến bộ chỉnh dòng, dòng phản hồi được sinh ra đưa tới động cơ trợ. Dòng điện cần thiết để sinh ra lực phản hồi tỷ lệ với khối lượng của vật và được hiển thị trên màn hình hiện số (hình 12.4c).





Hình 12.4c Cân điện tử và nguyên lý hoạt động

Một số chú ý khi sử dụng cân phân tích:

1. Trước khi cân phải kiểm tra độ thăng bằng của cân qua bọt nước của bộ phận điều chỉnh thăng bằng, bọt nước phải nằm ở giữa vòng tròn giới hạn.
2. Khi cân phải đối diện với cân, mọi thao tác phải nhẹ nhàng tránh va đập.
3. Nguồn điện cấp cho cân phải đúng, bật công tác nguồn, đợi cho cân ổn định, màn hình hiển thị chỉ "0,0000 g".
4. Không được cho vật quá khối lượng giới hạn của cân (khối lượng này được ghi trên từng loại cân cụ thể).
5. Đặt vật cân ở chính giữa đĩa cân.

6. Chỉ cân vật ở nhiệt độ bằng nhiệt độ xung quanh không gian của cân vì vậy đối với những vật lấy ở lò nung, tủ sấy... ra nhất thiết phải đặt vào bình chống ẩm tới nhiệt độ phòng rồi mới được cân.
7. Trong thời gian cân các cửa tủ cân phải đóng kín.
8. Trong bất kỳ trường hợp nào cũng không đặt trực tiếp hóa chất lên đĩa cân (phải đựng trong các cốc cân, thuyền cân hoặc giấy cân phù hợp). Khi cân các chất dễ bay hơi phải đựng trong bình có nút kín.
9. Cân xong phải tắt cân, rút nguồn và vệ sinh sạch sẽ cân.

12.5 Tủ sấy

Tủ sấy là thiết bị được sử dụng rất rộng rãi trong các phòng thí nghiệm. Tủ sấy thường có nhiệt độ nhỏ hơn 300 ^{0}C (hình 12.5), có tác dụng sau:

- Dùng để làm khô các dụng cụ thuỷ tinh, dụng cụ thí nghiệm.
- Dùng để sấy khô một số hóa chất, sấy khô chất hút ẩm.
- Dùng để làm khô mẫu trước khi nung, làm khô một số loại mẫu phân tích.

Nguyên lý cấp nhiệt cho tủ sấy là sử dụng sợi đốt niken – crom, có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ mong muốn. Người sử dụng cần phải cấp điện cho tủ sấy đúng (220V hoặc 110 V), đồng thời đặt nhiệt độ sấy cần thiết.

Chú ý: Tuyệt đối cấm sấy các hóa chất dễ cháy, nổ trong tủ sấy.



Hình 12.5 Tủ sấy

12.6 Lò nung

Trong phòng thí nghiệm, có nhiều loại lò nung, tuy nhiên người ta chia ra làm ba loại chính tuỳ theo nhiệt độ tối đa có thể đạt của chúng.

1. Loại lò nung có thể đạt 800 ^{0}C – 1000 ^{0}C. Loại này thường dùng sợi đốt niken-crom quấn xung quanh một hộp làm bằng vật liệu chịu lửa (silicat), còn gọi là lò "muf". Để điều chỉnh nhiệt độ, người ta sử dụng cặp nhiệt điện (tạo ra một dòng điện rất nhỏ), nối với các rơ le cần thiết và một nguồn cung cấp điện áp. Đây là loại lò nung phổ thông nhất vì nó dễ trang bị, tuy nhiên nó cũng có hạn chế về nhiệt độ, một số hợp chất không thể phân huỷ ở nhiệt độ này.
2. Loại lò nung đạt 1100 ^{0}C – 1200 ^{0}C. Là loại lò "muf" thông thường nhưng các vật liệu chế tạo lò cũng đặc biệt hơn để chịu nhiệt độ cao hơn. Sợi đốt cho loại lò này

là hợp kim đặc biệt, ví dụ hợp kim titan. Để tăng cường hiệu quả nung các nhà chế tạo cố gắng sắp xếp để sợi đốt gần với vật nung hơn.

3. Loại lò nung có nhiệt độ 1350 ^{0}C – 1400 ^{0}C. Đây là loại có đẳng cấp về nhiệt độ hoàn toàn khác hai loại trên. Lúc này không thể dùng các sợi đốt thông thường, phải dùng các thanh đốt bằng vật liệu là hợp chất silic, đó là các thanh carbua silic. Vật nung thường được xếp vào ống hình trụ đặt giữa các thanh carbua silic.

Lò nung cũng là thiết bị quan trọng hàng đầu trong phân tích, nó được sử dụng vào các mục đích sau:

- Phân huỷ mẫu theo phương pháp kiềm chảy, đó là các mẫu không tan trong các axit vô cơ, thí dụ các mẫu silicat, đối với các mẫu này, phá mẫu theo lối kiềm chảy là một cách dễ làm và rất có hiệu quả.
- Nung các sản phẩm phản ứng, đưa chất phân tích về dạng cân, thí dụ chuyển $Fe(OH)_3$ về dạng Fe_2O_3, đưa $Al(OH)_3$ về Al_2O_3 v.v.



Hình 12.6 Lò nung

Lò nung là thiết bị dễ sử dụng, tuy nhiên phải tuân theo các quy tắc sau:

- Nung trước chén nung trong điều kiện tương tự khi nung mẫu đến trọng lượng không đổi.
- Làm khô mẫu bằng các thiết bị phù hợp (tủ sấy hoặc bếp điện) và đưa vào chén nung đã biết trọng lượng.
- Sử dụng chén nung đúng loại, phù hợp về nhiệt độ và yêu cầu của chất phân tích. Tuỳ theo nhiệt độ cần thiết để phân huỷ mẫu, chọn chén nung có nhiệt độ cho phép phù hợp. Ví dụ chén sứ chỉ được nung đến 1000 ^{0}C, chén thạch anh chịu được đến 1200 ^{0}C... Chén nung cũng phải phù hợp với chất phân tích, tránh nung các chất có thể bị nhiễm bẩn do chén nung gây ra hoặc ngược lại chất phân tích có thể làm hỏng chén nung, đặc biệt là các chén nung bằng kim loại quý (Au, Pt).

Chú ý cần tuyệt đối tránh:

1. *Nung các hoá chất khi phân huỷ tạo thành các chất độc hại cho lò nung và người sử dụng, ví dụ nung các muối nitrat, các muối Hg v.v.*

2. *Làm đổ hoá chất, đặc biệt là các chất kiềm ra lò nung. Chúng ta biết rằng, lò "muf" làm bằng vật liệu silicat, dễ dàng bị phá huỷ bởi kiềm. Nếu điều này xảy ra, lò nung xem như bị hỏng hoàn toàn do ở nhiệt độ cao kiềm làm chảy lò "muf", đồng thời với việc phóng điện làm đứt sợi đốt.*

12.7 Máy nước cất

Máy cất nước dùng để chưng cất nước, tạo ra nước tinh khiết bằng cách chưng cất nước 1 lần hoặc 2 lần (hình 12.7). Quá trình chưng cất dùng nhiệt độ để đun sôi nước, làm nước bay hơi và ngưng tụ. Nước thu được từ việc làm bay hơi và ngưng tụ này gọi là nước cất.

Trong các phòng thí nghiệm, do việc thường xuyên cần nước cất để thực hiện một số công đoạn trong thí nghiệm, chính vì vậy nước cất hay máy cất nước là cần thiết phải có. Nước cất thường không để được lâu. Máy cất nước thường có công suất từ 4 lít, 8 lít, 12 lít/giờ.

Về cấu tạo của máy cất nước, thành phần quan trọng nhất là điện trở hay còn gọi là thanh đốt để tạo nhiệt, làm cho nước bốc hơi. Tiếp đó là các bộ phận sinh hàn như bình ngưng tụ, ruột gà…; bộ phận sinh hàn này hiện nay được làm bằng thủy tinh để đảm bảo vệ sinh cho nước cấp thành phẩm và dễ lau chùi, vệ sinh sau này. Thanh đốt là thành phần quan trọng, bởi nó quyết định việc có tạo ra được nước cất hay không. Do đó, khi trang bị thiết bị máy cất nước này, nên làm rõ với nhà cung cấp về thời gian bảo hành bao lâu. Ngoài ra, máy có chế độ ngắt tự động hay không khi quá nhiệt, hoặc khi hết nước cấp đầu vào. Việc thêm chế độ tự động này sẽ làm giá thành của máy cất nước cao hơn so với máy cất nước không có chế độ tự động vận hành.



(1)



(2)

Hình 12.7 Máy cất nước 2 lần (1) và máy cấy nước 1 lần (2)

Khi thực hiện vận hành máy nước cất cần chú ý:

- Trước khi vận hành máy cần kiểm tra hệ thống điện, nguồn nước vào ra.
- Kiểm tra ống nước xả có bị gấp, gãy, nghẹt không, tránh hiện tượng ống xả cao hơn bình đun.
- Khoá van xả bình đun, mở van nước vào cho ổn định, bật nguồn chính. Khi đó nước sẽ vào bình đun. Máy sẽ tự động chạy.
- Chỉnh van nước vào bình đun sao cho ngập khoảng 2/3 bình đun là được.

- Chỉ xả nước bình đun khi cần làm vệ sinh.
- Với máy cất nước không có chế độ tự động ngắt khi không có nguồn nước vào, thì khi mất nước (hay không có nguồn nước cấp vào) cần phải tắt ngay nguồn điện để tránh việc gây hỏng thanh đốt hay hỏng thiết bị.

12.8 Bếp điện

Trong phòng thí nghiệm, bếp điện cũng thường được sử dụng để thực hiện các phản ứng hay sử dụng trong quá trình phân tích, tuy nhiên cần chọn những loại bếp rộng và có rơle điều khiển nhiệt độ (hay công tắc điều khiển tăng giảm nhiệt độ) (hình 12.8) để đảm bảo an toàn cũng như có được nhiệt độ thích hợp cho thí nghiệm. Chú ý không nên sử dụng những loại bếp điện có dây may so trần



(1) (2)

Hình 12.8 Bếp điện đôi (1) và bếp điện đơn (2)

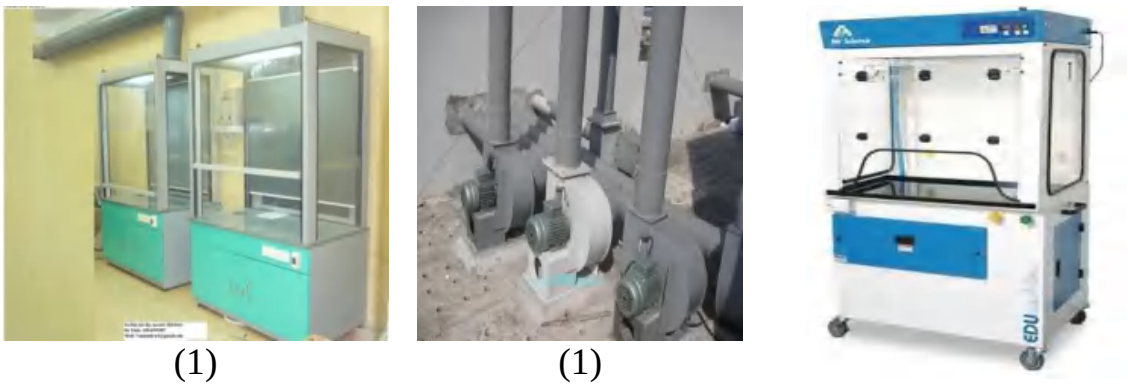
12.9 Tủ hút

Trong các phòng thí nghiệm, không thể thiếu tủ hút khí độc, đặc biệt dùng trong các phòng thí nghiệm hóa học, phòng thí nghiệm sinh học. Tủ hút khí độc phòng thí nghiệm là một trong những thành phần quan trọng nhất được sử dụng để bảo vệ nhân viên phòng thí nghiệm tránh việc tiếp xúc với hoá chất độc hại và các tác nhân được sử dụng trong phòng thí nghiệm. Các công việc thực hiện với hóa chất đều cần phải sử dụng đến tủ hút.

Tủ hút có rất nhiều loại, tuy nhiên cũng chỉ chia ra làm 2 loại chính: loại tủ hút thường và loại tủ hút có gắn đèn cực tím (hình 12.9).

Tủ hút thường là tủ hút có gắn với động cơ hút, với ống nối hút khí ra ngoài, sử dụng đơn giản và phổ biến trong các phòng thí nghiệm.

Tủ hút có gắn đèn cực tím là loại tủ hút có thêm bộ lọc khí phía trên nóc tủ và có gắn đèn cực tím để làm những thí nghiệm về sinh học (cần tránh sự lây nhiễm vi sinh).



(1) (1) (2)

Hình 12.9 Tủ hút thường và động cơ (1) và Tủ hút có gắn đèn cực tím (2)

12.10 Một số thiết bị khác

Ngoài ra còn rất nhiều loại thiết bị và dụng cụ cần thiết khác trong phòng thí nghiệm như: máy lắc, máy khuấy từ, máy đo pH, máy đo quang phổ UV-VIS, máy hấp thụ nguyên tử AAS, máy sắc ký.

13. MỘT SỐ KỸ THUẬT TÁCH CHẤT TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

13.1 Chưng cất

Chưng cất là một phương pháp tách các hợp chất dựa trên sự khác nhau về tính chất bay hơi trong một dung dịch sôi. Đây là một quá trình phân tách vật lý, không phải là một phản ứng hóa học.

Yếu tố chính trong kỹ thuật chưng cất là nhiệt độ sôi của chất lỏng. Nhiệt độ sôi là nhiệt độ mà tại đó áp suất hơi của chất lỏng bằng với áp suất trong khí quyển. Áp suất hơi của một dung dịch lý tưởng phụ thuộc vào áp suất hơi của từng thành phần hóa học và tỷ lệ phân tử của các thành phần hiện diện trong dung dịch.

Chưng cất đơn giản

Tất cả các thành phần hơi tạo ra sẽ được làm lạnh tức thì do đó việc chưng cất không được sạch. Việc tính toán thành phần của các chất dựa vào nhiệt độ và áp suất biết trước. Vì vậy chưng cất đơn giản chỉ áp dụng khi nhiệt độ sôi các thành phần chênh lệch rất lớn (khoảng 25 ^{0}C) hoặc tách chất lỏng từ chất rắn không bay hơi hoặc dầu mỏ.

Chưng cất phân đoạn

Đó là một phương pháp tách rất hiệu quả các thành phần thông qua việc lặp lại nhiều lần quá trình bay hơi – ngưng tụ bên trong cột chưng cất phân đoạn.

Chưng cất hơi nước

Đó là kỹ thuật được sử dụng khi chưng cất các hợp chất không bền nhiệt. Dòng hơi nước sẽ được sục vào trong dung dịch và làm bay hơi các hợp chất. Hỗn hợp khí thu được sẽ được làm lạnh và ngưng tụ.

Chưng cất chân không

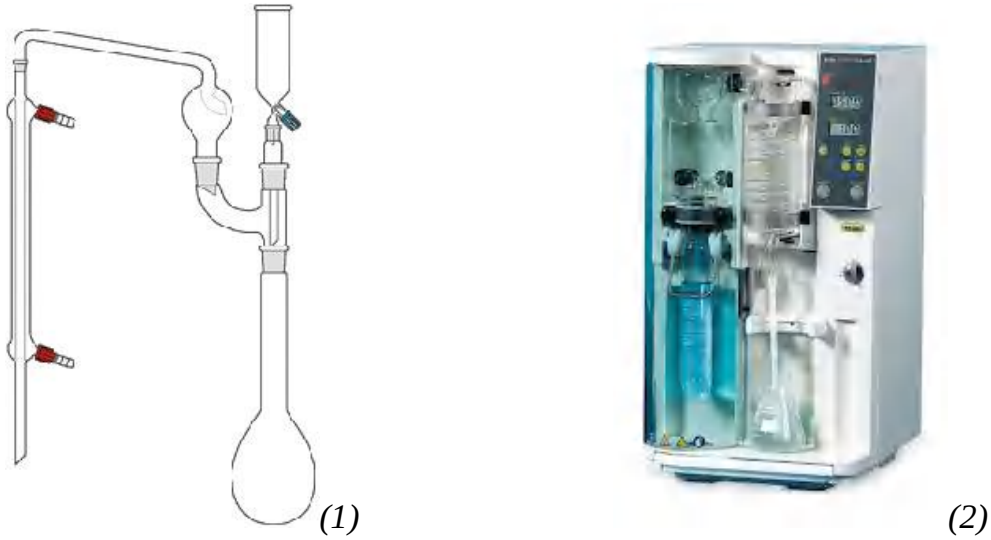
Trong môi trường chân không (chính xác là môi trường có áp suất thấp), áp suất bão hòa của chất bay hơi đạt được ngay tại nhiệt độ dưới điểm sôi bình thường, đồng nghĩa với nó sôi ở nhiệt độ thấp. Áp suất trong pha hơi càng thấp kéo nhiệt độ sôi thấp theo (và ngược lại, như trường hợp nồi áp suất). Kỹ thuật chưng cất chân không được dùng tách các hợp chất có nhiệt độ sôi cao hoặc có nhiệt độ sôi cao hơn nhiệt độ phân hủy. Trong phương pháp này áp suất sẽ được làm giảm và nhiệt độ sẽ được nâng lên từ từ cho đến khi quá trình sôi bắt đầu xuất hiện.

Kỹ thuật trên cũng được sử dụng để chưng cất các hợp chất có nhiệt độ sôi cao và dễ bị phân hủy trong không khí. Tương tự như hệ thống chưng cất chân không, kỹ thuật này đòi hỏi thêm là phải bơm khí trơ vào hệ thống để thay thế tình trạng chân không sau khi quá trình chưng cất kết thúc.

Chưng cất ngắn

Đó là kỹ thuật chưng cất mà trong đó chất bay hơi chỉ di chuyển trong một khoảng đường rất ngắn (khoảng vài cm). Phương pháp này thường dùng cho các hợp chất không bền nhiệt.

Trong các phòng kiểm nghiệm chất lượng nước, quá trình chưng cất cũng thường được sử dụng như chưng cất amoniac để xác định amoni, nitơ Kjeldahl trong nước (xem 30.2.1, 30.5.2, 30.5.3), chưng cất axit béo dễ bay hơi. Thiết bị sử dụng cho quá trình chưng cất trong phòng thí nghiệm thường là bộ chưng cất Kjeldahl (hình 13.1).



(1) *(2)*

Hình 13.1 Bộ chưng cất kjeldahl bằng thủy tinh (1) và bộ chưng cất bán tự động (2)

Trong các phòng thí nghiệm, một số hợp chất có thể được tách ra một cách thuận lợi, nhanh chóng bằng cách chưng cất đơn giản (bảng 13.1)

Bảng 13.1 Một số chất vô cơ được tách bằng phương pháp chưng cất.

Chất cần phân tích	Xử lý mẫu	Chất bay hơi	Phương pháp thu
CO_3^{2-}	Axit hóa	CO_2	$Ba(OH)_{2\,(n)} + CO_{2\,(khí)} \bullet BaCO_{3\,(rắn)} + H_2O$
SO_3^{2-}	Axit hóa	SO_2	$SO_{2\,(khí)} + H_2O_{2\,(n)} \rightarrow H_2SO_{4\,(n)}$
S^{2-}	Axit hóa	H_2S	$Cd^{2+}_{(n)} + H_2S_{(khí)} \rightarrow CdS_{(rắn)} + 2H^+$
F^-	Thêm SiO_2 và Axit hóa	H_2SiF_6	Dung dịch bazơ
Si	Thêm HF	SiF_4	Dung dịch bazơ
H_3BO_3	Thêm H_2SO_4 và metanol	$B(OCH_3)_3$	Dung dịch bazơ
Cr_2O_7	Thêm HCl đặc	CrO_2Cl_2	Dung dịch bazơ
NH_4^+	Thêm NaOH	NH_3	Dung dịch axit
As,Sb	Thêm HCl đặc và H_2SO_4	$AsCl_3$, $SbCl_3$	Nước
Sn	Thêm HBr	$SnBr_4$	Nước

13.2 Lọc

Lọc là phương pháp để tách chất rắn ra khỏi chất lỏng bằng cách cho hỗn hợp đi qua một màng lọc.

Có nhiều loại màng lọc như giấy lọc, bông thường, bông thủy tinh, bông amian, phễu đáy thủy tinh xốp. Việc lựa chọn màng lọc tuỳ thuộc vào bản chất dung dịch và chất rắn cần tách. Nếu chất rắn hay dung dịch lọc phá huỷ màng lọc loại nào thì không dùng loại ấy.

Axit hoặc kiềm đặc sẽ phá huỷ giấy lọc cellulose nên khi lọc phải dùng màng lọc amiang; CrO_3 có tính oxy hóa mạnh, đốt cháy các chất hữu cơ thì không dùng bông, giấy lọc thông thường mà phải dùng bông thủy tinh hoặc phễu lọc có màng thủy tinh xốp.

Tuỳ thuộc vào kích thước của chất rắn hay kết tủa định lọc mà chọn loại màng lọc có kích thước lỗ rỗng cho phù hợp. Các loại giấy lọc, phễu thủy tinh xốp có các số hiệu khác nhau để chỉ kích thước lỗ rỗng.

Với giấy lọc, thường phân biệt chúng dựa vào màu sắc của băng giấy dán ngoài hộp (hình 13.2):

- Giấy lọc băng đỏ là loại có kích thước lỗ xốp lớn (đường kính 10 µm).
- Giấy lọc băng trắng hoặc vàng có lỗ rỗng trung bình (đường kính 3 µm).
- Giấy lọc băng xanh có kích thước lỗ rỗng nhỏ (đường kính 1 – 2,5 µm).
- Giấy lọc tiêu chuẩn có kích thước lỗ rỗng rất nhỏ (đường kính 0,2 – 0,45 µm).



Hình 13.2 Giấy lọc

Để tăng cường tốc độ lọc có thể áp dụng biện pháp tạo ra chênh lệch áp suất giữa phía trên và dưới của tầng lọc. Sử dụng áp suất cao hơn áp suất của khí quyển áp đặt vào phía trên (áp suất dương) của tầng lọc thì gọi là lọc áp suất (nén). Tạo ra áp suất thấp hơn áp suất của khí quyển phía dưới lớp lọc bằng cách làm giảm áp suất tại vùng đó gọi là lọc chân không. Hình 13.3 là một bộ lọc hút chân không thường được sử dụng.





Hình 13.3 Bộ lọc hút chân không

13.3 Ly tâm

Ly tâm cũng là một phương pháp để tách hỗn hợp hai pha rắn – lỏng hoặc lỏng – lỏng thành các cấu tử riêng biệt dựa trên lực ly tâm khác nhau của các thành phần có khối lượng riêng khác biệt. Máy để thực hiện quá trình đó gọi là máy ly tâm.

Trong quá trình ly tâm các cấu tử có khối lượng riêng khác nhau phân lớp theo hướng của gia tốc trường lực. Thành phần có khối lượng riêng lớn nhất sẽ tập trung ở vùng xa tâm nhất, còn phần có khối lượng riêng nhỏ nhất tập trung ở tâm của bình (ống) ly tâm.

Trong công nghiệp, tùy theo cấu tạo bề mặt roto mà quá trình ly tâm tiến hành theo nguyên tắc lọc ly tâm hay lắng ly tâm. Do đó cũng có hai loại máy ly tâm: máy ly tâm lắng và máy ly tâm lọc.

Trong phòng thí nghiệm, khi cần tách các chất rắn ra khỏi pha lỏng (như tách chất rắn lơ lửng trong nước, tách kết tủa khỏi dung dịch), người ta cũng thường sử dụng máy ly tâm lắng (hình 13.3). Trên roto của máy có một số lỗ để các ống ly tâm (thường là số chẵn: 4, 6, 8, 10, 12 lỗ…); sau khi ly tâm các chất rắn sẽ nằm ở dưới đáy của ống ly tâm, phần dung dịch trong sẽ ở phía trên ống ly tâm.





Hình 13.3 Máy ly tâm

Khi dùng máy ly tâm cần theo đúng những nguyên tắc sau đây:

- Dùng các ống ly tâm có kích thước, hình dạng như nhau.
- Không đổ dung dịch quá 2/3 thể tích ống.
- Mỗi ống đựng dung dịch cần ly tâm phải có một ống đối trọng (đựng nước) nặng tương ứng và đặt 2 ống đối xứng qua trục quay.

- Đậy nắp máy (nếu là ly tâm điện), cho quay chậm rồi nhanh dần.
- Khi tắt máy phải giảm tốc độ dần.

14. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH CƠ BẢN

Phân tích định lượng các thành phần hóa học trong nước là công việc chủ yếu tiến hành trong các phòng thí nghiệm kiểm định chất lượng nước. Các phương pháp thông dụng, truyền thống sử dụng để phân tích bao gồm: phương pháp chuẩn độ hóa học, đo quang, hấp thụ nguyên tử và sắc ký. Gần đây phương pháp phổ cảm ứng plasma (inductive coupled plasma ICP) và kết hợp với khối phổ (ICP – MS) ngày càng được sử dụng rộng rãi, đặc biệt tại các nước phát triển (xem phần phụ lục).

14.1 Phương pháp chuẩn độ hóa học

Một số chỉ tiêu hóa học (độ cứng, độ kiềm, clorua, clo dư,...) cần được phân tích để xác định hàm lượng bằng phương pháp chuẩn độ với các tác nhân gây phản ứng trung hòa, oxy hóa khử, kết tủa hoặc tạo phức. Nồng độ chất cần xác định thể hiện qua lượng hóa chất chuẩn sử dụng để đạt tới điểm tương đương của phép chuẩn.

14.1.1 Chuẩn độ axit – bazơ

Nguyên lý

Phương pháp chuẩn độ axit – bazơ dựa trên phản ứng trung hòa của một axit với một bazơ. Trong quá trình chuẩn độ, khối phản ứng tiến về điểm trung hòa và khi phản ứng kết thúc sẽ xảy sự biến đổi đột ngột về giá trị pH của môi trường phản ứng. Axit và bazơ được phân chia thành loại mạnh và yếu. Axit mạnh là loại có khả năng phân ly (tách H^+) ra khỏi phân tử axit trong khoảng pH rất rộng (0 – 14). Điển hình cho loại axit mạnh là axit clohydric, sunfuric, nitric. Axit yếu là loại chỉ có khả năng phân ly trong môi trường có pH cao, tồn tại ở dạng trung hòa trong môi trường pH thấp. Các axit yếu điển hình là các loại axit hữu cơ (acetic, malic, benzoic), axit phosphoric cũng thuộc loại yếu.

Tương tự, bazơ cũng được phân thành loại mạnh và yếu. Bazơ mạnh là loại có khả năng thu nhận proton (H^+) trong khoảng pH rộng như NaOH, KOH. Bazơ yếu chỉ có khả năng thu nhận proton trong vùng pH thấp (tích điện dương), nó tồn tại ở trạng thái trung hòa trong môi trường pH cao. Bazơ yếu điển hình là các hợp chất nitơ có hóa trị – 3 (amoniac, axit amin), gốc phosphat, gốc carbonat, bicarbonat. Trong trường hợp amoniac chẳng hạn: trong nước có pH < 7, nó tồn tại ở dạng amoni (NH_4^+) còn trong môi trường pH > 11,5 nó tồn tại ở dạng amoniac trung hòa (NH_3).

Trong quá trình chuẩn độ giữa một axit với một bazơ, việc xác định điểm kết thúc của phản ứng ảnh hưởng mạnh đến kết quả phân tích. Tại điểm kết thúc của phản ứng xảy ra sự biến đổi đột ngột của pH nhưng chỉ quan sát được ở gần điểm tương đương.

Phương tiện để quan sát sự thay đổi pH là sử dụng công cụ máy đo pH (chuẩn độ điện thế) hoặc sử dụng sự thay đổi màu của chất chỉ thị.

Bản chất, nồng độ của cả chất bị chuẩn và chất chuẩn quyết định khoảng biến đổi pH. Để lựa chọn chất chỉ thị thích hợp và xác định sai số chuẩn độ cần phải biết sự biến đổi pH trong quá trình chuẩn độ.

Dung dịch chuẩn độ

Trong phương pháp chuẩn độ axit – bazơ, chất chuẩn độ sử dụng luôn là các axit mạnh (HCl, H_2SO_4) hoặc bazơ mạnh (NaOH, KOH), bất kể chất bị chuẩn là axit, bazơ thuộc loại mạnh hay yếu vì phản ứng với sự tham gia của chúng xảy ra hoàn toàn hơn so với phản ứng với sự tham gia của axit hoặc bazơ yếu, tạo điều kiện cho phản ứng xảy ra hoàn toàn, dễ dàng cho việc xác định điểm cuối của phản ứng.

Chất chỉ thị để chuẩn độ axit – bazơ

Trong quá trình chuẩn độ nồng độ của các ion H^+ và OH^- thay đổi, tức là pH của dung dịch thay đổi. Vì vậy, để xác định điểm tương đương người ta thường dùng những chất mà màu sắc của chúng thay đổi theo pH của dung dịch. Những chất này được gọi là chất chỉ thị axit – bazơ hoặc chất chỉ thị pH.

Các chất chỉ thị axit – bazơ phần lớn là các phẩm nhuộm hữu cơ. Chúng là các axit hoặc bazơ hữu cơ yếu trong đó dạng axit và bazơ liên hợp có màu sắc khác nhau, vì vậy màu của chúng phụ thuộc vào pH của dung dịch. Chất chỉ thị axit thường được ký hiệu là HInd và bazơ là IndOH. Trong nước các chất chỉ thị đó phân ly như sau:

$$HInd + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ind^- \qquad (K_{aInd}) \qquad (14\text{-}1)$$

(màu axit) (màu kiềm)

$$Ind^- + H_2O \rightleftharpoons IndH^+ + OH^- \qquad (K_{bInd}) \qquad (14\text{-}2)$$

(màu kiềm) (màu axit)

Nếu sự chênh lệch nồng độ giữa các dạng liên hợp không vượt quá 10 lần thì mắt người sẽ thấy được sự tồn tại của cả hai dạng màu.

Nếu sự chênh lệch nồng độ của chúng vượt quá 10 lần thì mắt người nhìn thấy màu của dạng có nồng độ lớn hơn.

Ví dụ, chỉ thị metyl dacam là axit yếu (HInd) trong dung dịch tồn tại cân bằng phân ly.

$$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^- \qquad (14\text{-}3)$$

Đỏ Vàng

- Khi pH giảm (nghĩa là nồng độ H^+ tăng): cân bằng chuyển dịch về phía trái ⬬ nồng độ HInd tăng đến khi $C_{Ind^-}/C_{HInd} \leq 10$, dung dịch có màu đỏ.
- Khi pH tăng (nghĩa là nồng độ H^+ giảm): cân bằng chuyển dịch về phía phải ⬬ nồng độ Ind^- tăng đến khi $C_{Ind^-}/C_{HInd} \geq 10$, dung dịch có màu vàng.

Bảng 14.1 Một số chỉ thị axit – bazơ thường dùng.

Tên thường dùng	Dung môi	Màu dạng axit	Màu dạng bazơ	Khoảng pH đổi màu
Metyl dacam (Heliantin)	Nước	Đỏ hồng	vàng	3,1 – 4,4
Bromphenol xanh	Nước	Vàng	Nâu tím	3,0 – 4,6

Brom crezol lục	Nước	Vàng	Xanh	3,8 – 5,4
Metyl đỏ	Nước	Đỏ hồng	Vàng	4,4 – 6,2
Phenol đỏ	Nước	Vàng	Đỏ	6,4 – 8,0
Brom thymol xanh	Nước	Vàng	Xanh	6,2 – 7,6
Thymol xanh	Nước	Vàng	Xanh	8,0 – 9,6
Phenolphtalein	Rượu 70%	Không màu	Đỏ	8,0 – 9,8
Thymolphtalein	Rượu 90%	Không màu	Xanh	9,4 – 10,6

Những yếu tố ảnh hưởng tới tính chất của chỉ thị

Nhiệt độ, lực ion, sự có mặt của những dung môi hữu cơ và các hạt keo ảnh hưởng đến giá trị khoảng pH chuyển màu của một số chất chỉ thị nhất định. Một số trong những yếu tố đó, đặc biệt là hai yếu tố cuối cùng có thể làm chuyển dịch khoảng đổi màu đi một hoặc một số lớn hơn đơn vị pH.

Đường định phân và nguyên tắc chọn chỉ thị

Đường định phân (đường chuẩn độ) trong chuẩn độ axit – bazơ là đường biểu diễn sự liên hệ giữa nồng độ cân bằng của ion H^+ và lượng axit hoặc bazơ đã chuẩn độ. Dựa vào đường định phân ta có thể thấy được sự biến thiên pH của dung dịch trong quá trình chuẩn độ để chọn chất chỉ thị thích hợp cho việc chuẩn độ.

Quá trình sử dụng bazơ mạnh chuẩn độ axit mạnh

Phản ứng giữa một axit mạnh HA với một bazơ mạnh BOH tạo thành nước:

$$H^{\bullet} \bullet OH^{\bullet} \bullet H_2O \qquad (14\text{-}4)$$

Trong khi phản ứng xảy ra, cả proton lẫn ion hydroxyl đều bị tiêu hao. Giả sử quá trình trung hòa xảy ra giữa một axit là chất bị chuẩn với một chất chuẩn là bazơ với nồng độ C (M) và bị tiêu hao một thể tích V (ml) cho thể tích của axit HA là V_0 (ml) với nồng độ của nó là C_0. Chúng ta sẽ quan sát sự biến động của pH trong quá trình chuẩn độ:

- Khi mới chuẩn độ còn tương đối xa điểm tương đương, trong dung dịch còn nhiều $[H^{\bullet}]$ nên $[OH^{\bullet}] << [H^{\bullet}]$. Dung dịch chủ yếu là dung dịch axit mạnh HA có nồng độ C_0 (M). Khi đó:

$$pH \bullet \bullet \lg[H^{\bullet}] \bullet \bullet \lg C_0 \qquad (14\text{-}5)$$

- Khi chuẩn độ tới rất gần điểm tương đương: dung dịch gồm axit mạnh HA dư và muối BA (muối được tạo bởi axit mạnh HA và bazơ mạnh BOH), khi đó:

$$pH \bullet \bullet \lg[H^{\bullet}] \bullet \bullet \lg\frac{C_0V_0 \bullet CV}{V_0 \bullet V} \qquad (14\text{-}6)$$

- Tại điểm tương đương: khi chuẩn độ càng gần điểm tương đương càng phải kể đến sự phân ly của nước, do đó tại điểm tương đương dung dịch là dung dịch muối BA.

$$[H^{\bullet}] \bullet [OH^{\bullet}] \bullet \sqrt{K_{H_2O}} \bullet 10^{\bullet 7} \qquad (14\text{-}7)$$

$$pH \bullet \bullet \lg[H^{\bullet}] \bullet 7{,}0 \qquad (14\text{-}8)$$

- Sau điểm tương đương: dung dịch hỗn hợp gồm BA và BOH dư:

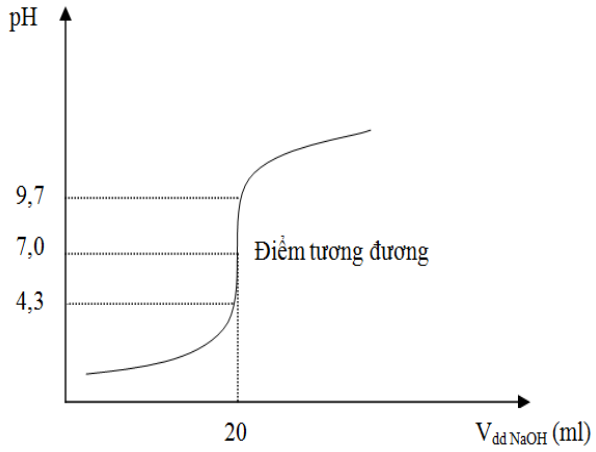
$$pH \bullet 14 \bullet pOH \bullet 14 \bullet \lg\frac{CV \bullet C_0V_0}{V_0 \bullet V} \qquad (14\text{-}9)$$

Ví dụ, thiết kế đường định phân khi sử dụng dung dịch HCl (chất bị chuẩn) có nồng độ mol 0,1 M, thể tích của axit 20 ml và chất chuẩn độ là dung dịch NaOH có nồng độ mol 0,1 M.

Áp dụng các công thức (14-5), (14-6) và (14-9) để tính pH khi chọn thể tích NaOH khác nhau cho quá trình chuẩn độ vào dung dịch HCl để chuẩn độ. Kết quả được tổng hợp trong bảng sau:

Bảng 14.2 Giá trị pH thay đổi trong quá trình chuẩn độ (tăng dần thể tích của dung dịch NaOH).

V_{NaOH} (mL)	0,00	18,00	19,80	19,98	20,00	20,02	20,20	22,00	40,00
pH	1	2,3	3,3	4,3	7	9,7	10,7	11,7	12,5



Hình 14.1 Đường định phân của quá trình chuẩn độ dung dịch HCl

Ví dụ trên cho thấy:

- Đường định phân là đường cong không đều, trước và sau (khi cách xa) điểm tương đương độ dốc của đường cong rất nhỏ (pH ít phụ thuộc vào thể tích dung dịch chuẩn cho vào), còn ở lân cận điểm tương đương độ dốc đường cong lớn (pH phụ thuộc nhiều vào thể tích dung dịch NaOH chuẩn đưa vào).
- *Cách chọn chỉ thị*: Về nguyên tắc, chọn chỉ thị thay đổi màu đúng điểm tương đương (pH = 7,0) như bromthymol xanh (6,2 – 7,6), phenol đỏ (6,4 – 8,0).

Quá trình sử dụng axit mạnh chuẩn độ bazơ mạnh.

Khi sử dụng dung dịch chuẩn độ axit mạnh (chất chuẩn độ, ví dụ HCl) để chuẩn độ một bazơ mạnh (chất bị chuẩn, ví dụ NaOH hoặc KOH), pH của dung dịch giảm dần trong quá trình chuẩn độ và tại điểm tương đương có sự giảm đột ngột pH, tạo nên bước nhảy pH trên đường định phân. Khi sử dụng dung dịch axit mạnh để chuẩn độ dung dịch

bazơ mạnh thì sự thay đổi pH trong quá trình chuẩn độ cũng xảy ra tương tự như trong trường hợp sử dụng một bazơ mạnh để chuẩn độ một axit mạnh, chỉ khác là pH giảm trong quá trình chuẩn độ. Phương trình đường định phân cũng được thiết lập tương tự, ta có thể hoán vị phương trình đường định phân của trường hợp trước bằng cách thay $[H^+]$ bằng $[OH^\bullet]$ cho đường định phân của trường hợp này.

Giả sử quá trình trung hòa xảy ra giữa một bazơ mạnh BOH là chất bị chuẩn với một chất chuẩn là axit mạnh HA. Thể tích của chất bị chuẩn là V_0 (ml) với nồng độ C_0 (M). Chất chuẩn có nồng độ là C và bị tiêu hao một thể tích V (ml) cho quá trình chuẩn độ. Chúng ta sẽ quan sát sự biến động của pH trong quá trình chuẩn độ:

- Phản ứng giữa một axit mạnh HA với một bazơ mạnh BOH tạo thành nước:

$$H^\bullet + OH^\bullet \rightarrow H_2O \qquad (14\text{-}10)$$

- Trước khi chuẩn độ: dung dịch là dung dịch bazơ mạnh BOH có nồng độ C_0(M).

$$pH = 14 + \lg C_0 \qquad (14\text{-}11)$$

- Trước điểm tương đương: dung dịch hỗn hợp gồm bazơ mạnh BOH dư và muối của nó với axit mạnh BA.

$$pH = 14 - pOH + \lg\frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V} \qquad (14\text{-}12)$$

- Tại điểm tương đương: dung dịch là dung dịch BA.

$$pH = -\lg[H^+] = \lg 10^{-7} = 7{,}0 \qquad (14\text{-}13)$$

- Sau điểm tương đương: dung dịch hỗn hợp gồm BA và HA dư.

$$pH = -\lg\frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V} \qquad (14\text{-}14)$$

Trong trường hợp này đường định phân cũng có đặc tính như trường hợp trên, chỉ khác là pH giảm trong quá trình chuẩn độ.

Đường định phân của quá trình chuẩn độ dung dịch NaOH khi sử dụng dung dịch HCl 0,1 M là đường đối xứng hoàn toàn với đường định phân khi dùng dung dịch NaOH 0,1 M chuẩn độ dung dịch HCl 0,1 M. Vì vậy việc tính toán bước nhảy của đường định phân để chọn chỉ thị cũng hoàn toàn giống nhau, ta dễ dàng suy ra được, ở đây không lặp lại nữa.

Quá trình sử dụng đơn bazơ mạnh chuẩn độ axit yếu

Khảo sát quá trình chuẩn độ dung dịch axit yếu HA (chất bị chuẩn) có thể tích V_0 (ml), nồng độ C_0 (M) và hằng số axit K_A với một dung dịch bazơ mạnh BOH (chất chuẩn) có nồng độ C (M), thể tích dung dịch bazơ mạnh tiêu hao trong quá trình chuẩn độ là V (ml). Chúng ta sẽ quan sát sự biến động của pH trong quá trình chuẩn độ:

- Phản ứng chuẩn độ:

$$HA + OH^\bullet \rightarrow A^\bullet + H_2O \qquad (14\text{-}15)$$

- Trước khi chuẩn độ: dung dịch là dung dịch axit yếu HA nồng độ C_0 (M) có hằng số axit K_A.

$$pH = -\lg[H^+] = \frac{1}{2}(pK_A - \lg C_0) \qquad (14\text{-}16)$$

- Khi chuẩn độ rất gần điểm tương đương: dung dịch gồm axit yếu HA dư và muối của nó với bazơ mạnh BA, dung dịch là hệ đệm pH.

$$pH = -\lg[H^+] = pK_A - \lg\frac{C_A}{C_B} \qquad (14\text{-}17)$$

$$\text{Với } C_A = \frac{C_0V_0 - CV}{V_0 + V};\ C_B = \frac{CV}{V_0 + V}$$

- Tại điểm tương đương: dung dịch là dung dịch của muối BA được tạo bởi axit yếu và bazơ mạnh nên có tính bazơ. pH của dung dịch được xác định theo công thức tính pH của dung dịch bazơ yếu A^- có hằng số bazơ $K_B = \frac{10^{-14}}{K_A}$.

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \lg C_B) \qquad (14\text{-}18)$$

- Sau điểm tương đương: dung dịch gồm bazơ mạnh BOH dư và bazơ yếu A^- nên pH của dung dịch có thể tính gần đúng theo công thức tính pH của dung dịch bazơ mạnh.

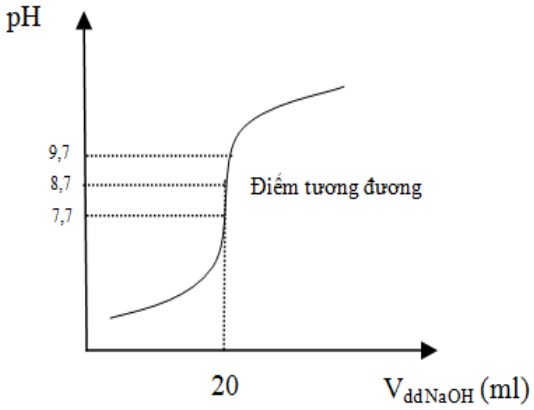
$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg C_B \qquad (14\text{-}19)$$

$$\text{Với } C_B = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

Ví dụ vẽ đường chuẩn độ trong trường hợp sử dụng dung dịch NaOH 0,1 M chuẩn độ 20 ml thể tích dung dịch CH_3COOH 0,1 M có hằng số axit $K_A = 10^{-4,75}$.

Bảng 14.3 Các giá trị pH trong quá trình chuẩn độ CH_3COOH

V_{NaOH} (ml)	0,00	18,00	19,80	19,98	20,00	20,02	20,20	22,00	40,00
pH	2,9	5,7	6.7	7,7	8,7	9,7	10,7	11,7	12,5



Hình 14.2 Đường định phân của quá trình chuẩn độ dung dịch axit yếu CH_3COOH

Ví dụ trên cho thấy, khác với trường hợp chuẩn độ axit mạnh, khi chuẩn độ axit yếu pH tại điểm tương đương không bằng 7 mà lớn hơn 7 vì sản phẩm của phản ứng chuẩn độ là bazơ yếu $CH_3COO^{\bullet}$.

Quá trình sử dụng axit mạnh chuẩn độ bazơ yếu.

Khảo sát quá trình axit mạnh HA có nồng độ C (M) chuẩn độ một bazơ yếu BOH có nồng độ C_0 (M), thể tích V_0 (ml) và hằng số bazơ K_B; giả sử thể tích dung dịch HA tiêu thụ trong quá trình chuẩn độ là V (ml). Chúng ta sẽ quan sát sự biến động của pH trong quá trình chuẩn độ:

- Phản ứng chuẩn độ:

$$H^+ + BOH \rightleftharpoons B^+ + H_2O \qquad (14\text{-}20)$$

- Trước khi chuẩn độ: dung dịch là dung dịch bazơ yếu BOH nồng độ C_0 (M) và có hằng số bazơ K_B.

$$pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_B - \lg C_0) \qquad (14\text{-}21)$$

- Chuẩn độ ngay sát điểm tương đương: dung dịch hỗn hợp gồm bazơ yếu và muối của nó với axit mạnh, dung dịch là dung dịch đệm pH.

$$pH \bullet 14 \bullet pOH \bullet 14 \bullet \frac{1}{2}(pK_B \bullet \lg\frac{C_B}{C_A}) \qquad (14\text{-}22)$$

$$C_B \bullet \frac{C_0V_0 - CV}{V_0 \bullet V}; C_A \bullet \frac{CV}{V_0 \bullet V}$$

- Tại điểm tương đương: dung dịch là dung dịch muối BA được tạo bởi bazơ yếu và axit mạnh nên có tính axit. pH của dung dịch được xác định theo công thức tính pH của dung dịch axit yếu B^+ có hằng số axit $K_A \bullet \frac{10^{\bullet 14}}{K_B}$.

$$pH = \bullet \lg[H^+] = \frac{1}{2}(pK_A \bullet \lg C_A) \qquad (14\text{-}23)$$

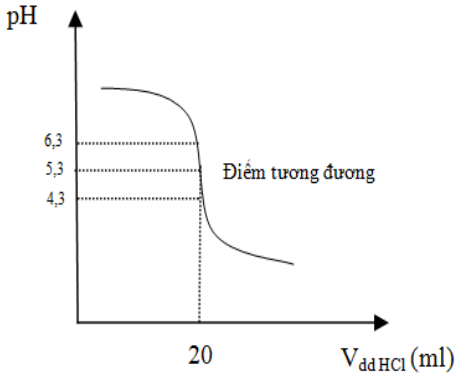
$$C_B = \frac{C_0V_0}{V_0 \bullet V} = \frac{CV}{V_0 \bullet V}$$

- Sau điểm tương đương: dung dịch hỗn hợp gồm axit mạnh HA và axit yếu B^+ nên pH của dung dịch có thể tính gần đúng theo công thức tính pH của dung dịch bazơ mạnh.

$$pH = -\lg[H^{\bullet}] = -\lg C_A \qquad (14\text{-}24)$$

$$C_B = \frac{CV - C_0V_0}{V_0 + V}$$

Ví dụ, vẽ đường chuẩn độ trong trường hợp chuẩn độ 20 ml dung dịch NH_3 0,1 M; hằng số bazơ $K_B = 10^{-4,75}$ khi sử dụng dung dịch HCl 0,1 M.



Hình 14.3 Đường định phân của quá trình chuẩn độ dung dịch bazơ NH_3

Quá trình sử dụng bazơ mạnh chuẩn độ axit có nhiều bước phân ly.

Một axit chứa nhiều proton sẽ phân ly theo nhiều bậc (bước): tách proton thứ nhất ra khỏi phân tử (hằng số axit pK_1), tách proton thứ hai (hằng số axit pK_2)... Bước phân ly về sau khó hơn bước trước đó (pK có giá trị cao hơn, cường độ axit thấp hơn), vì vậy nên các bước phân ly về sau chỉ được thực hiện trong môi trường pH cao.

Khảo sát quá trình chuẩn độ axit phosphoric H_3PO_4 sử dụng dung dịch chuẩn là một bazơ mạnh, NaOH. Giả sử V_0 (ml) là thể tích dung dịch H_3PO_4 có nồng độ mol C_0, C là nồng độ dung dịch chuẩn NaOH.

Các phương trình phản ứng chuẩn độ dung dịch H_3PO_4 xảy ra theo ba bậc:

$$H_3PO_4 + OH^- \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_2O \quad \text{bậc thứ nhất, } pK_1 \qquad (14\text{-}25)$$

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_2O \quad \text{bậc thứ hai, } pK_2 \qquad (14\text{-}26)$$

$$HPO_4^{2-} + OH^- \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_2O \quad \text{bậc thứ ba, } pK_3 \qquad (14\text{-}27)$$

- Khi chưa chuẩn độ: pH của dung dịch được tính theo nồng độ $[H^+]$ theo phương trình sau:

$$[H^+] = \frac{C_0 K_1}{K_1 + [H^+]} \qquad (14\text{-}28)$$

- Chuẩn độ bậc thứ nhất:
  - Trước điểm tương đương:

$$[H^+] = K_1 \frac{C_0 V_0 - CV}{CV} \qquad (14\text{-}29)$$

K_1 là hằng số phân li axit của nấc thứ nhất, $K_1 = 10^{-2,21}$, $pK_1 = 2,21$

  - Ngay sát điểm tương đương:

$$\frac{CV}{C_0 V_0} - 1 = -[H^+]\frac{C_0 - C}{C_0 C} - \frac{K_1 K_2 - [H^+]^2}{K_1 [H^+]} \qquad (14\text{-}30)$$

  - Tại điểm tương đương.

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} \qquad (14\text{-}31)$$

- Chuẩn độ bậc thứ hai:

➢ Khi còn xa điểm tương đương:

$$[H^{\bullet}] \bullet K_2 \frac{2C_0V_0 \bullet CV}{CV - C_0V_0} \qquad (14\text{-}32)$$

K_2 là hằng số phân li axit nấc thứ hai, $K_2 = 10^{\bullet 7,21}$, $pK_2 = 7,21$

➢ Ngay sát điểm tương đương:

$$\frac{CV}{C_0V_0} - 2 = \frac{10^{\bullet 14}}{[H^{\bullet}]} \frac{2C_0 \bullet C}{C_0C} \bullet \frac{K_1K_2K_3 - K_1[H^{\bullet}]^2}{K_1K_2[H^{\bullet}]} \qquad (14\text{-}33)$$

➢ Tại điểm tương đương:

$$[H^+] \bullet K_2K_3 + K_{H_2O}K_2 \frac{2C_0 + C}{CC_0} \qquad (14\text{-}34)$$

K_3 là hằng số phân li axit nấc thứ ba, $K_3 \bullet 10^{\bullet 12,36}$, $pK_1 = 12,36$

- Chuẩn độ bậc thứ ba:

➢ Trước điểm tương đương:

$$\frac{CV}{C_0V_0} \bullet 3 \bullet \frac{10^{\bullet 14}}{[H^+]} \frac{V_0 + V}{C_0V_0} \bullet \frac{[H^+]}{K_3 + [H^+]} \qquad (14\text{-}35)$$

➢ Ngay sát điểm tương đương:

$$\frac{CV}{C_0V_0} \bullet 3 = \frac{10^{-14}}{[H^{\bullet}]} \frac{3C_0 \bullet C}{C_0C} \bullet \frac{[H^{\bullet}]}{K_3 \bullet [H^{\bullet}]} \qquad (14\text{-}36)$$

➢ Tại điểm tương đương:

$$\frac{10^{\bullet 14}}{[H^+]} \frac{3C_0 \bullet C}{C_0C} = \frac{[H^+]}{K_3 \bullet [H^+]} \qquad (14\text{-}37)$$

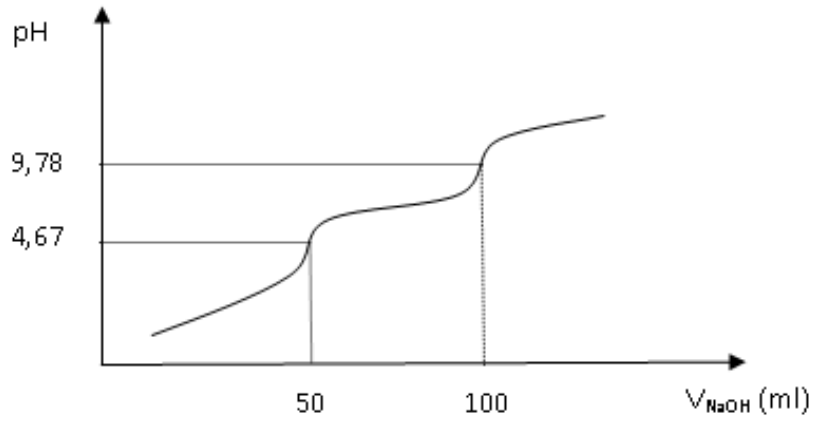
➢ Sau điểm tương đương: ta vẫn không bỏ qua được sự thủy phân của $PO_4^{3\bullet}$ do đó vẫn phải dùng công thức (14-35) để tính.

Ví dụ, vẽ đường chuẩn độ 50 ml dung dịch của dung dịch axit phosphoric có nồng độ 0,05 M, sử dụng chất chuẩn độ là dung dịch NaOH có nồng độ 0,05 M.

Áp dụng các công thức tính pH tại các thời điểm chuẩn độ: (14-28 đến (14-37) ta có được bảng giá trị sau:

Bảng 14.4 Các giá trị pH tại các thời điểm chuẩn độ.

V_{NaOH} (ml)	0,00	10	25	45	49	49,5	50	50,5
pH	0,8	1,61	2,21	3,16	3,99	4,25	4,67	5,21
V_{NaOH} (ml)	51	55	75	99,5	100	100,5	110	125
pH	5,52	6,25	7,21	9,2	9,78	10,36	11,7	12,36



Hình 14.4 Đường định phân của quá trình chuẩn độ axit H_3PO_4

Từ đồ thị 14.4 cho thấy:

- Đường định phân chỉ có hai bước nhảy ở điểm tương đương thứ nhất và điểm tương đương thứ hai. Điểm tương đương thứ ba hoàn toàn không có bước nhảy và hằng số axit của bậc thứ ba rất nhỏ.
- Bước nhảy pH thứ nhất nằm trong khoảng đổi màu của metyl đỏ, bước nhảy thứ hai trong khoảng đổi màu của phenolphtalein.

Quá trình sử dụng axit mạnh chuẩn độ bazơ đa bậc.

Khảo sát quá trình chuẩn độ khi sử dụng dung dịch HCl nồng độ mol C, chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 có thể tích V_0 (ml) nồng độ mol C_0. Gốc $CO_3^{2\bullet}$ là một bazơ (có khả năng tiếp nhận proton) để tạo thành bicarbonat và tiếp theo thành axit carbonic.

Chuẩn độ $CO_3^{2\bullet}$ theo bậc thứ nhất:

$$CO_3^{2\bullet} \bullet H^{\bullet} \bullet HCO_3^{\bullet} \qquad (14\text{-}38)$$

➢ Khi chưa chuẩn độ:

$$[H^{\bullet}] \bullet \frac{K_2 10^{-14}}{K_2 C_0 - 10^{-14}} \qquad (14\text{-}39)$$

K_2 là hằng số cường độ axit của axit H_2CO_3, trong bước phân ly thứ hai $K_2 \bullet 10^{-10,32}$

➢ Tại vùng gần điểm tương đương thứ nhất:

$$\frac{CV}{C_0 V_0} - 1 = \frac{[H^+]^2 - K_1 K_2}{K_1 [H^+]} \qquad (14\text{-}40)$$

K_1 là hằng số phân ly bậc 1 của axit H_2CO_3, $K_1 \bullet 10^{\bullet 6,35}$

➢ Tại điểm tương đương thứ nhất:

$$[H]^2 = K_1 K_2 \qquad (14\text{-}41)$$

- Chuẩn độ tiếp theo bậc thứ hai:

$$HCO_3^- \bullet H^+ \bullet CO_2 \bullet H_2O \qquad (14\text{-}42)$$

➢ Tại vùng sát điểm tương đương thứ hai:

$$\frac{CV}{C_0V_0} \bullet 2 \bullet [H^\bullet] \frac{2C_0 \bullet C}{C_0C} \bullet \frac{K_1}{K_1 \bullet [H^\bullet]} \qquad (14\text{-}43)$$

➢ Tại điểm tương đương thứ hai:

$$[H^+] \bullet K_1 \frac{C_0C}{2C_0 \bullet C} \qquad (14\text{-}44)$$

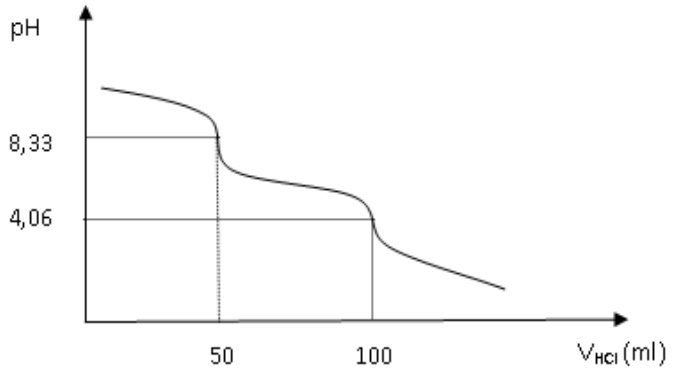
➢ Sau điểm tương đương thứ hai: pH được tính theo nồng độ $[H^\bullet]$ dư.

Ví dụ, vẽ đường định phân khi sử dụng dung dịch HCl có nồng độ mol 0,1 M chuẩn độ 50 ml dung dịch Na_2CO_3 0,1 M.

Áp dụng các công thức tính pH tại các thời điểm chuẩn độ khác nhau về thể tích HCl ta thu bảng kết quả sau:

Bảng 14.5 Giá trị pH tại các thời điểm chuẩn độ

V_{NaOH} (ml)	10	25	45	49	50	51
pH	10,02	10,32	9,36	8,63	8,33	8,04
V_{NaOH} (ml)	75	99,5	100	100,5	105	125
pH	6,35	4,35	4,06	3,78	2,79	2,1



Hình 14.5 Đường định phân của quá trình chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3

Từ đồ thị 14.5 nhận thấy:

Bước nhảy pH thứ nhất nằm trong khoảng đổi màu của phenolphtalein, bước nhảy thứ hai trong khoảng đổi màu của metyl da cam.

Chuẩn độ hỗn hợp axit và hỗn hợp bazơ.

Đây là trường hợp thường gặp trong thực tế. Có rất nhiều hỗn hợp axit hoặc bazơ nhưng không có nhiều trường hợp có thể chuẩn độ lần lượt từng axit hoặc bazơ như các phần trên.

Chuẩn độ hỗn hợp axit.

- Giả sử có hỗn hợp 2 đơn axit HCl và CH_3COOH nồng độ khác nhau nhiều. HCl là axit mạnh có hằng số phân ly axit rất lớn và axit CH_3COOH có hằng số phân ly nhỏ $K \bullet 10^{\bullet 4,75}$. Khi thêm từ từ dung dịch NaOH vào hỗn hợp 2 axit đó, đầu tiên HCl bị trung hòa vì nó là axit mạnh, nhưng axit CH_3COOH cũng bị chuẩn độ đồng thời với HCl khi lượng HCl còn khá nhiều. Nếu dùng máy đo pH để theo dõi sự diễn biến pH trong quá trình chuẩn độ hỗn hợp này thì ta thấy trên đường định

phân chỉ có một bước nhảy pH ứng với sự chuẩn độ tổng cả hai axit chứ hầu như không có bước nhảy pH ở điểm tương đương thứ nhất đối với sự chuẩn độ một mình HCl. Ở vùng gần điểm tương đương thứ nhất vì CH_3COOH đã bắt đầu sinh ra $CH_3COO^•$ tạo thành hệ đệm $CH_3COOH/CH_3COO^•$ nên pH biến thiên rất từ từ làm đường định phân không có bước nhảy pH ở điểm tương đương thứ nhất đó.

- Đối với việc sử dụng NaOH để chuẩn độ hỗn hợp dung dịch HCl và H_3PO_4 có thể dùng cả hai chỉ thị metyl đỏ và phenolphtalein cho từng bậc chuẩn độ:

1. Khi thêm dần dung dịch NaOH vào dung dịch hỗn hợp hai axit đó, đầu tiên HCl bị chuẩn độ.
2. Sau đó đến H_3PO_4 được chuẩn độ theo bậc thứ nhất:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O \qquad (14\text{-}45)$$

3. Khi metyel đỏ hoặc metyl da cam đổi màu thì toàn bộ HCl và bậc thứ nhất của H_3PO_4 đã được chuẩn độ. Vì vậy khi tiếp tục chuẩn độ thì lúc này chỉ một mình bậc thứ hai của H_3PO_4 được chuẩn độ.

$$NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O \qquad (14\text{-}46)$$

4. Để chuẩn độ bậc thứ hai ta có thể dùng chỉ thị phenolphtalein. Thể tích dung dịch NaOH được chuẩn độ cho đến khi phenolphtalein đổi màu.
5. Nếu đặt C_0 là nồng độ mol của dung dịch HCl, C_1 là nồng độ mol của H_3PO_4, C là nồng độ mol của NaOH, V_1 và V_2 lần lượt là thể tích dung dịch NaOH thêm vào đến khi metyl da cam và phenolphtalein đổi màu thì ta có kết quả như sau:

$$C_0 \bullet C_{HCl} \bullet \frac{(2V_1 - V_2)C}{V_0} \qquad (14\text{-}47)$$

$$C_1 = C_{H_3PO_4} = \frac{(V_2 - V_1)C}{V_0} \qquad (14\text{-}48)$$

Chuẩn độ hỗn hợp bazơ

Khi sử dụng dung dịch HCl chuẩn độ hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3 ta có thể dùng hai chỉ thị là metyl da cam và phenolphtalein tương tự như chuẩn độ dung dịch hỗn hợp hai axit HCl và H_3PO_4 bằng dung dịch NaOH đã trình bày phần trên.

- Khi phenolphathalein đổi màu, ta đã chuẩn độ NaOH và bậc thứ nhất của Na_2CO_3.
- Khi metyl da cam đổi màu, ta đã chuẩn độ Na_2CO_3 theo nấc thứ hai

Giả thiết dung dịch hỗn hợp hai bazơ trên là V_0, nồng độ dung dịch chuẩn HCl là C, thể tích dung dịch HCl khi phenolphtalein đổi màu là V_1, khi methyl da cam đổi màu là V_2. Ta có kết quả sau:

$$C_{NaOH} \bullet \frac{(2V_1 - V_2)C}{V_0} \qquad (14\text{-}49)$$

$$C_{Na_2CO_3} \bullet \frac{(V_2 - V_1)C}{V_0} \qquad (14\text{-}50)$$

Trong thực tế, khi xác định độ axit và độ kiềm của một mẫu nước, thành phần axit và kiềm trong đó luôn là một hỗn hợp của nhiều cấu tử. Sử dụng phương pháp chuẩn độ

điện thế (đo pH) hay sử dụng một chất chỉ thị để nhận biết điểm tương đương của phản ứng mang tính chất quy ước chứ không đại diện cho điểm tương đương của phản ứng trung hòa của một hỗn hợp cấu tử (xem 26.2, 27.2)

14.1.2 Chuẩn độ oxy hóa - khử

Nguyên lý

Trong phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử, quá trình chuẩn độ dựa trên phản ứng oxy hóa – khử, là phản ứng trao đổi điện tử giữa dung dịch chuẩn chứa chất oxy hóa (hoặc khử) với dung dịch phân tích chứa chất khử (hoặc chất oxy hóa). Điểm khác biệt giữa phản ứng oxy hóa – khử so với phản ứng trung hòa là sự trao đổi điện tử thay vì trao đổi proton trong phản ứng giữa axit và bazơ.

Để nhận ra điểm tương đương của phản ứng chuẩn độ, người ta cũng dùng các chất chỉ thị.

Chỉ thị trong phản ứng oxy hóa khử

Những chỉ thị oxy hóa – khử thông thường là những chất chuyển màu khi bị oxy hóa hoặc khử, trong một số trường hợp có thể nhận ra điểm cuối của phản ứng chuẩn độ bằng sự thay đổi màu của dung dịch khi dư một giọt dung dịch chuẩn.

Ví dụ khi chuẩn độ dung dịch các chất khử không màu bằng dung dịch chuẩn permanganat thì một giọt dung dịch chuẩn dư ra cũng đủ làm dung dịch có màu hồng.

Chỉ thị trong chuẩn độ oxy hóa – khử là những chất oxy hóa hoặc khử mà dạng oxy hóa và dạng khử của nó có màu khác nhau, vì vậy, màu của chất chỉ thị phụ thuộc vào thế oxy hóa – khử của dung dịch. Mỗi chất chỉ thị oxy hóa – khử cũng có một khoảng đổi màu, giữa dạng oxy hóa và dạng khử của chất chỉ thị tồn tại một thế cân bằng, trong đó tỷ lệ nồng độ của hai dạng trên phụ thuộc vào thế oxy hóa khử của cặp chất oxy hóa và khử của phản ứng.

Mắt người chỉ có khả năng nhận biết sự biến đổi màu khi nồng độ cân bằng của một dạng (khử hoặc oxy hóa) lớn hơn dạng kia khoảng 10 lần. Bảng 14.6 liệt kê danh sách một số chất chỉ thị sử dụng trong chuẩn độ oxy hóa – khử.

Bảng 14.6 Chỉ thị trong phản ứng oxy hóa – khử.

Chất chỉ thị	Màu		Thế chuyển dịch (V)	Điều kiện
	Dạng oxy hóa	Dạng khử		
Phức Fe(II) - 5 nitro 1,10 – phenantrolin	Xanh nhạt	Đỏ tím	+1,25	H_2SO_4
Axit diphenylamin dicacboxylic	Xanh tím	Không màu	+1,12	H_2SO_4 7 – 10 M
Phức Fe (III) – 5 – metyl, 1,10 – phenantrolin	Xanh nhạt	Đỏ	+1,02	H_2SO_4 1 M
Erioglancin A	Xanh đỏ	Vàng lục	+0,98	H_2SO_4 0,5

				M
Diphenylamin sunfomic axit	Đỏ tím	Không màu	+0,85	Axit loãng
Diphenylamin	Tím vàng	Không màu	+0,76	Axit loãng
p- Etoxycrisidin	Vàng	Đỏ	+0,76	Axit loãng
Metylen xanh	Xanh	Không màu	+0,53	Axit 1 M
Indigo tetrasunfonat	Xanh	Không màu	+0,36	Axit 1 M
Phenosafranin	Đỏ	Không màu	+0,28	Axit 1 M

Đường định phân trong phương pháp oxy hóa - khử

Đường định phân trong phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử biểu diễn mối quan hệ giữa điện thế của dung dịch (E_{dd}) và lượng thuốc thử thêm vào trong quá trình chuẩn độ lên trục tọa độ.

Xét trường hợp chuẩn độ sau đây:

Chuẩn độ V_0 (ml) dung dịch Fe^{2+} có nồng độ C_0 (chất bị chuẩn) với dung dịch Ce^{4+} nồng độ C (chất chuẩn độ) trong môi trường axit H_2SO_4 có $[H^+] = 1$ M. Thế oxy hóa khử của cặp $E = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77$ V và của $E = E^0_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,54$ V. Chúng ta sẽ quan sát sự biến động thế oxy hóa – khử (E) của phản ứng giữa chất khử (Fe^{2+}) và chất oxy hóa (Ce^{4+}) trên.

- Phương trình phản ứng.

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+} \qquad (14\text{-}51)$$

Hằng số cân bằng của phản ứng K_{CB} có giá trị $10^{11,52}$. Giá trị hằng số cân bằng lớn thể hiện phản ứng xảy ra khá triệt để.

Ở mỗi thời điểm định phân, phản ứng sẽ đạt một trạng thái cân bằng mới, ta có: $E_{Fe^{3\bullet}/Fe^{2\bullet}} = E_{Ce^{4\bullet}/Ce^{3\bullet}}$ và chính là điện thế của dung dịch ngay tại thời điểm đó:

$$E_{dd} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} \qquad (14\text{-}52)$$

Hay

$$E_{dd} = E_{Ce^{4\bullet}/Ce^{3\bullet}} = E^0_{Ce^{4\bullet}/Ce^{3\bullet}} + 0,059 \lg \frac{[Ce^{4\bullet}]}{[Ce^{3\bullet}]} \qquad (14\text{-}53)$$

$$E_{dd} = E_{Fe^{3\bullet}/Fe^{2\bullet}} = E^0_{Fe^{3\bullet}/Fe^{2\bullet}} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3\bullet}]}{[Fe^{2\bullet}]} \qquad (14\text{-}54)$$

Do đó, muốn tính thế năng của dung dịch E_{dd} trong quá trình chuẩn độ ta có thể tính theo thế năng của một trong hai cặp. Để thuận lợi, trước điểm tương đương ta tính thế điện thế dung dịch theo cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}, sau điểm tương đương ta tính điện thế dung dịch theo cặp Ce^{4+}/Ce^{3+}.

- Tính thế năng tại các thời điểm trong quá trình chuẩn độ.

➢ Trước lúc chuẩn độ ($V<V_{td}$), trong dung dịch có Fe^{2+}.

$$E_{dd} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \approx 0,77 + 0,059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (14\text{-}55)$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \approx \frac{CV}{C_0V_0 - CV}$$

➢ Tại thời điểm tương đương ($V=V_{td}$), toàn bộ Ce^{4+} chuyển thành Ce^{3+}, Fe^{2+} chuyển thành Fe^{3+}, lúc đó $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}=1$.

Thế của dung dịch được tính như sau:

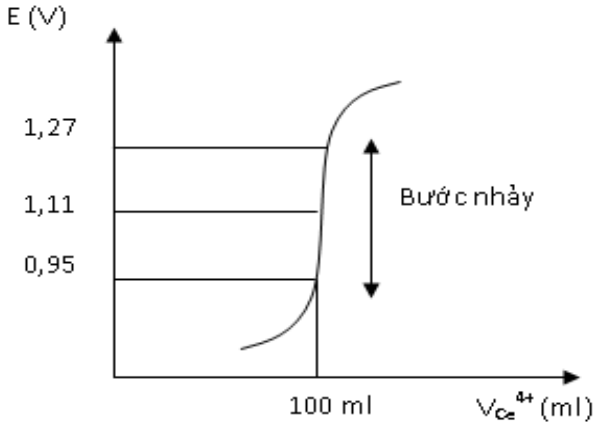
$$E_{dd} = 0,77 + 0,059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (14\text{-}56)$$

$$E_{dd} = 1,45 + 0,059\lg\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} \quad (14\text{-}57)$$

Cộng theo từng vế của hai phương trình (14 – 56), (14 – 57) ta được:

$$2E_{dd} = 1,45 + 0,77 + 0,059\lg\frac{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]} \quad (14\text{-}58)$$

➢ Sau điểm tương đương ($V>V_{td}$), tính thế năng dựa vào cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} (coi như Fe^{2+} đã phản ứng hết) theo phương trình (14 – 57).



Hình 14.6 Đường định phân khi sử dụng dung dịch Ce^{3+} có nồng độ 0,5 M chuẩn độ dung dịch Fe^{2+} nồng độ 0,5 M

Nhận xét:

- Dạng của đường định phân không phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch chuẩn cũng như chất cần xác định.
- Khi mới bắt đầu chuẩn độ và đặc biệt ở vùng điểm tương đương độ dốc của đường cong rất cao và tại điểm tương đương có bước đột biến về thế năng.

- Dạng của đường định phân không phụ thuộc vào pH. Tuy nhiên, độ axit làm thay đổi dạng của các chất Fe^{3+} và Ce^{4+} do làm mất khả năng thủy phân hoặc khả năng tạo phức làm thay đổi thế tiêu chuẩn của các hệ.

Một vài phương pháp chuẩn độ oxy hóa - khử thông dụng

Phương pháp permanganat

Đây là phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử dựa trên phản ứng khử Mn^{7+} về Mn^{2+} trong môi trường axit.

Phương trình phản ứng:

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (14\text{-}59)$$

Với $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51\ V$

Phương pháp này thường được sử dụng để xác định chất hữu cơ, nồng độ Fe^{2+}... và sử dụng chính $KMnO_4$ là chất chỉ thị màu.

Lưu ý:

- $KMnO_4$ là một chất oxy hóa mạnh, không bền, trong dung dịch dễ bị phản ứng phân tích do ánh sáng, cần bảo quản trong bình nâu và xác định nồng độ trước khi sử dụng.
- Phản ứng khử Mn^{7+} ⬬ Mn^{2+} cần có đủ môi trường axit, sử dụng H_2SO_4 (Cl^- bị oxy hóa).

Phương pháp dicromat

Đây là phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử dựa trên phản ứng khử Cr^{6+} về Cr^{3+} trong môi trường axit.

Phương trình phản ứng chuẩn độ:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad (14\text{-}60)$$

Với $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1,33\ V$

Phương pháp này thường được sử dụng để xác định Fe^{2+}, xác định chất hữu cơ... Trong phản ứng $Cr_2O_7^{2-}$ màu da cam chuyển thành Cr^{3+} màu xanh lá cây.

Phương pháp cần sử dụng các chỉ thị oxy hóa khử, thường dùng là: diphenylamin, axit phenylantranilic, bari diphenylamin sunfonat...

Lưu ý:

- $K_2Cr_2O_7$ là một chất oxy hóa mạnh nhưng bền, có thể sử dụng làm chất chuẩn gốc, nồng độ dung dịch không thay đổi trong quá trình bảo quản.
- $K_2Cr_2O_7$ oxy hóa trong môi trường axit từ Cr^{6+} ⬬ Cr^{3+} khi đun nóng có khả năng oxy hóa HCl và do đó không sử dụng môi trường HCl.
- Sự chuẩn độ dicromat khi sử dụng các chỉ thị màu oxy hóa khử thường có một vài yếu tố ảnh hưởng thường gặp là Fe^{3+} làm sự đổi màu không rõ rệt, cần giấu Fe^{3+} bằng H_3PO_4.

Phương pháp Iod – thiosunfat

Phương pháp này được sử dụng trên nguyên lý chuẩn độ I_2 với $Na_2S_2O_3$, sử dụng chỉ thị hồ tinh bột.

Phương trình phản ứng chuẩn độ:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6 \ , \ E^0_{I_2/2I^-} = 0,54 \ V \qquad (14\text{-}61)$$

Lưu ý:

- Hồ tinh bột là một chỉ thị rất nhạy, không nên cho hồ tinh bột vào khi dung dịch có nhiều I_2, thường cho vào cuối định phân khi I_2 đã bị khử sắp hết (dung dịch có màu vàng rơm).
- Phương pháp iod được sử dụng để đánh giả nồng độ clo hoạt động.

14.1.3 Chuẩn độ phức chất

Nguyên lý

Phương pháp chuẩn độ phức chất dựa trên các phản ứng tạo phức của các chất. Phức chất là loại hợp chất bao gồm một ion trung tâm (thường là ion kim loại) hóa hợp với phân tử hoặc ion khác nằm xung quanh nó gọi là phối tử. Liên kết hóa học giữa các phối tử với ion trung tâm thông qua nhiều loại tương tác giữa ion với vị trí xác định của từng phối tử hoặc với nhiều vị trí khác nhau của một phối tử (phức chelat, phức vòng càng cua). Số lượng phối tử trong một phức chất (số phối trí) phụ thuộc vào tương tác giữa ion trung tâm và phối tử, vào kích thước tương đối giữa ion và phối tử, thường là số chẵn, 4, 6, 8. Các ion kim loại đơn, ví dụ Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{4+} (khác so với ion kim loại trong phức chất oxyanion,ví dụ CrO_4^{2-}, $MnO_4^{\bullet}$) cũng là loại phức chất mà phối tử của nó là các phân tử nước (lớp vỏ hydrat), thường có số phối trí là 6. Các oxyanion kim loại là các phức chất mà phối tử của chúng là oxy.

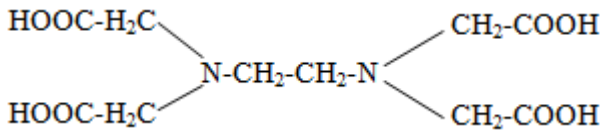
Phản ứng tạo thành phức chất của ion kim loại với một phối tử nào đó xảy ra theo mối quan hệ tỷ lượng, do đó có thể định lượng ion kim loại hay phối tử khi biết một trong hai thành phần trên. Điểm kết thúc của phản ứng tạo phức chất có thể nhận biết qua chất chỉ thị thích hợp.

Thuốc thử trong chuẩn độ phức chất

Trong phân tích chuẩn độ phức chất, các thuốc thử tạo phức vòng càng có ưu thế hơn các thuốc thử tạo phức không vòng càng (phức vòng càng là loại phức đa càng mà phối tử tạo với ion trung tâm một hoặc nhiều vòng kín).

Thuốc thử được sử dụng phổ biến nhất (đặc biệt là phân tích các chỉ tiêu trong nước, ví dụ: độ cứng tổng, canxi, magie,…) là axit ethylendiamintetraacetic (viết tắt là EDTA) hay còn gọi là complexon II. Thuốc thử này tạo phức vòng càng (hay còn gọi là phức càng cua) với nguyên tố kim loại.

Công thức cấu tạo của EDTA (viết tắt là HY_4):



Vì axit này ít tan trong nước nên trong thực tế người ta thường dùng ở dạng muối dinatri (Na_2H_2Y hay complexon III, trilon B).

EDTA là một axit yếu có bốn bậc phân ly với $pK_1 = 2,0$; $pK_2 = 2,67$; $pK_3 = 6,16$; $pK_4 = 10,26$. Chất này có khả năng phản ứng với kim loại theo tỉ lệ 1:1 không phụ thuộc vào điện tích cation. Trong các dung dịch axit vừa phải, có thể viết các phản ứng đó dưới dạng:

$$Me^{2\bullet} \bullet H_2Y^{2\bullet} \rightarrow MeY^{2\bullet} \bullet 2H^{\bullet} \qquad (14\text{-}62)$$

$$Me^{3+} \bullet H_2Y^{2-} \rightarrow MeY^{-} \bullet 2H^{+} \qquad (14\text{-}63)$$

$$Me^{4\bullet} + H_2Y^{2\bullet} \leftrightarrows MeY + 2H^{\bullet} \qquad (14\text{-}64)$$

Các complexon nói chung và complexon III nói riêng tạo phức bền với hàng chục ion kim loại. Các phản ứng tạo phức này thỏa mãn các điều kiện của các phản ứng dùng trong phân tích, do đó, ngày nay phương pháp complexon là phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất trong phân tích chuẩn độ tạo phức.

Chỉ thị trong phương pháp chuẩn độ complexon

Để xác định điểm tương đương trong phương pháp complexon, người ta thường dùng một số loại chất chỉ thị. Loại chất chỉ thị được sử dụng nhiều nhất (có tới hàng chục chất khác nhau) là chất chỉ thị màu kim loại.

Chất chỉ thị màu kim loại là những chất màu hữu cơ, có khả năng tạo với các ion kim loại phức càng cua có màu và trong những điều kiện xác định, màu của phức đó khác với màu của chỉ thị tự do. Các chất chỉ thị màu kim loại thường là những axit hữu cơ yếu hoặc bazơ yếu, phân tử của chúng chứa những nhóm mang màu và trợ màu nên cũng là những chất chỉ thị pH. Do đặc điểm trên, màu của chất chỉ thị loại này biến đổi theo nồng độ thuốc thử và theo pH của dung dịch.

Khi chọn chất chỉ thị cho sự chuẩn độ một ion kim loại nào đó bằng phương pháp complexon, người ta phải chọn pH thích hợp (bằng cách dùng các dung dịch đệm thích hợp) để phản ứng tạo complexonat kim loại xảy ra hoàn toàn, chất chỉ thị tự do và phức của chất chỉ thị với ion kim loại phải có màu khác nhau, dễ phân biệt sự đổi màu của chất chỉ thị phải xảy ra ở rất gần điểm tương đương. Một số chất chỉ thị sử dụng trong chuẩn độ phức chất được liệt kê trong bảng 14.7.

Bảng 14.7 Một số chỉ thị thường dùng trong chuẩn độ complexon III

Tên chỉ thị	Cách pha chế chỉ thị	Ion kim loại được xác định trực tiếp	pH môi trường	Phức màu chỉ thị
Murexit	1 % trong NaCl	Ca^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}	12, 7 - 9, đệm amoni	Màu đỏ Màu da cam
Eriocrom T đen (ET – OO)	1 % trong NaCl	Mg^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+},..	10, đệm amoni	Đỏ hoặc hồng
Xylenol da cam	0,5 % trong etanol	Hg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+},...	5 – 6	Xanh hoặc đỏ
Fluorexon	2 % trong nước	Ca^{2+}	12	Màu xanh
Axit sunfosalixylic	5 % trong nước	Fe^{3+}	2	Màu đỏ

Các yếu tố ảnh hưởng trong chuẩn độ phức chất complexon

Ảnh hưởng của pH.

Sự cân bằng trong dung dịch chứa ion kim loại và EDTA chỉ rõ rằng mức độ tạo phức phụ thuộc vào pH của dung dịch. Để chuẩn độ những cation tạo phức kém bền (ví dụ: Ca^{2+}, Mg^{2+}) phải chuẩn độ trong môi trường kiềm. Ngược lại, để chuẩn độ những cation tạo phức bền hơn (ví dụ: Zn^{2+}, Ni^{2+}) có thể thực hiện thành công ngay trong cả môi trường axit vừa phải.

Quá trình tạo thành phức chất phụ thuộc vào pH của môi trường phản ứng, vì vậy khi thực hiện chuẩn độ với dung dịch EDTA thường phải sử dụng hệ đệm để duy trì ổn định pH cho môi trường phản ứng.

Ảnh hưởng của thuốc thử tạo phức lạ

Thường quá trình sử dụng EDTA để chuẩn độ gặp phải một số vấn đề phức tạp do hiện tượng kết tủa một phần ion cần xác định dưới dạng hydroxit hay hỗn hợp hydroxit và oxit kim loại ở pH cần thiết cho quá trình chuẩn độ. Để duy trì ion kim loại trong dung dịch, đặc biệt là ở giai đoạn đầu của phép chuẩn độ, cần thiết phải thêm chất tạo phức phụ vào dung dịch chất cần định phân.

Ví dụ, khi chuẩn độ Zn^{2+} thường phải dùng một lượng lớn amoniac và amoni clorua. Cặp axit – bazơ liên hợp này tạo thành dung dịch đệm có giá trị pH cần thiết. Ngoài ra, amoniac còn ngăn cản sự kết tủa kẽm hydroxit nhờ sự tạo thành các phức amoniacat.

$$Zn(NH_3)_4^{2\bullet} \bullet HY^{3\bullet} \rightleftharpoons ZnY^{2\bullet} \bullet 3NH_3 \bullet NH_4^{\bullet} \qquad (14\text{-}65)$$

Những phương pháp chuẩn độ complexon

Chuẩn độ trực tiếp

Có thể thực hiện chuẩn độ trực tiếp với những ion kim loại phản ứng nhanh với EDTA và có chỉ thị thích hợp để xác định điểm cuối.

Chuẩn độ ngược

Chuẩn độ ngược được sử dụng để chuẩn những cation tạo phức rất bền với EDTA nhưng phản ứng chậm hoặc không tìm được chỉ thị thích hợp. Trong trường hợp này, lượng dư EDTA phải tạo phức bền hơn với dung dịch chỉ thị, nếu không kim loại sẽ bị đẩy ra từ phức.

Chuẩn độ thay thế

Trong chuẩn độ thay thế, người ta đưa vào dung dịch phân tích một lượng dư phức của EDTA với Mg^{2+} hoặc Zn^{2+}. Nếu cation kim loại cần xác định tạo với EDTA phức bền hơn phức tương ứng của Zn^{2+} hoặc Mg^{2+} thì phản ứng sẽ diễn ra như sau:

$$Me^{2+} + MgY^{3-} \rightarrow MeY^{-} + Mg^{2+} \qquad (14\text{-}66)$$

Sau đó người ta chuẩn Mg^{2+} bị đẩy ra khỏi phức bằng dung dịch chuẩn EDTA

Chuẩn độ axit – bazơ

Trong phương pháp chuẩn độ axit – bazơ, người ta thêm vào dung dịch trung tính của ion kim loại một lượng dư EDTA. Phản ứng xảy ra như sau:

$$Me^{2\bullet} \bullet H_2Y^{2\bullet} \rightarrow MeY^{2\bullet} \bullet 2H^{\bullet} \qquad (14\text{-}67)$$

Chuẩn độ lượng ion hydro được giải phóng ra bằng dung dịch kiềm để suy ra lượng ion kim loại cần xác định.

14.2 Đo quang

Nguyên lý

Phương pháp đo quang là phương pháp đo cường độ màu dựa trên nguyên lý của định luật Lambert – Beer .

Nội dung của định luật có thể tóm tắt như sau:

Khi chiếu một chùm bức xạ đơn sắc (cường độ bức xạ ban đầu là I_0) đi qua một lớp dung dịch có bề dày L và có nồng độ là C, sau khi đi qua dung dịch, cường độ bức xạ bị giảm đi (cường độ của bức xạ đi ra khỏi dung dịch là I_t) do quá trình hấp thụ, phản xạ, tán xạ. Độ hấp thụ quang của dung dịch tỷ lệ thuận với C và L.

$$A_{\bullet} = \lg\frac{I_0}{I_t} = L.C.\bullet \qquad (14\text{-}68)$$

$A_{\bullet}$: độ hấp thụ

$\bullet$: hệ số hấp thụ mol (lít.mol^{-1}.cm^{-1}), $\bullet$ đặc trưng cho khả năng hấp thụ ánh sáng của dung dịch, phụ thuộc vào bản chất hấp thụ ánh sáng của dung dịch và bước sóng hấp thụ.

L: Bề dày dung dịch (cm)

C: Nồng độ dung dịch (mol/l)

Dựa vào định luật Lambert – Beer về mối quan hệ giữa cường độ ánh sáng với nồng độ dung dịch có thể dùng công cụ đo cường độ ánh sáng để xác định nồng độ dung dịch theo phương pháp trắc quang.

Một số thuật ngữ và đại lượng sử dụng trong phương pháp trắc quang

Độ truyền qua (T) là tỷ số cường độ của chùm sáng đi qua dung dịch (I_t) với chùm sáng đi vào (I_0):

$$T \bullet \lg\frac{I_t}{I_0} \bullet 10^{\bullet L.C.\bullet} \qquad (14\text{-}69)$$

Mật độ quang D hay độ tắt E:

$$D \bullet E \bullet \lg\frac{1}{T} \bullet \bullet \lg\frac{I_t}{I_0} L.C.\bullet \qquad (14\text{-}70)$$

Từ công thức này ta thấy mật độ quang D tỷ lệ thuận với nồng độ C và tỷ lệ nghịch với độ truyền qua T.

Hấp thụ ánh sáng của các hợp chất màu có tính chọn lọc. Nói cách khác, một hợp chất màu chỉ hấp thụ tại một (vùng) bước sóng (tia đơn sắc) khi chiếu qua. Do đó, khi sử dụng phương pháp trắc quang cần chọn bước thích hợp nhất. Xác định bước sóng hấp thụ cực đại khá dễ bằng cách quét một dải phổ rộng hoặc tra từ tài liệu đối với hợp chất đã biết.

Xác định nồng độ của một hợp chất là đo mật độ quang của nó trong một dung dịch (nước) so với mật độ quang của chính hợp chất đó với nồng độ đã biết (so sánh cường độ ánh sáng bằng trắc quang).

Các phương pháp phân tích định lượng trong đo quang

Phương pháp đường chuẩn

Mối quan hệ cơ bản của phép đo định lượng theo phổ UV – Vis là:

$$A_{\bullet} \bullet L.C.\bullet \qquad (14\text{-}71)$$

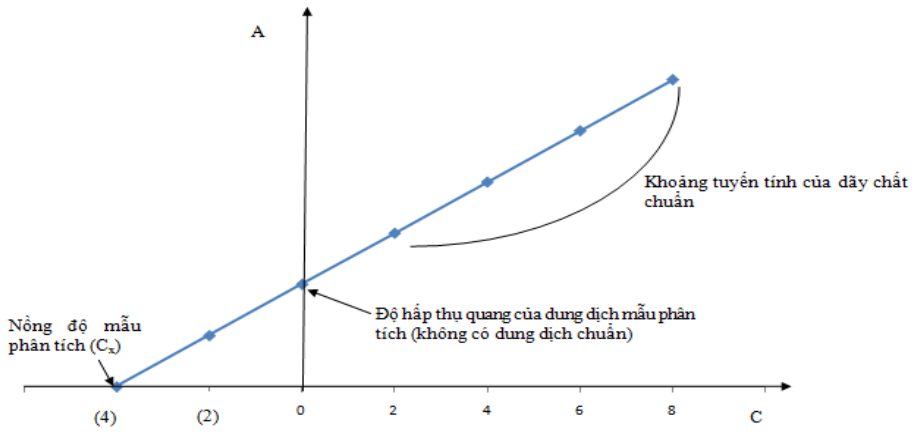
Đối với một hợp chất xác định và cùng chế độ đo quang (bước sóng đo) ε và L có giá trị xác định, vì vậy độ hấp thụ phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ. Mối tương quan đó cho phép xác định nồng độ của một hợp chất qua phương pháp so sánh với đường chuẩn.

Đường chuẩn được xây dựng bằng cách chuẩn bị một dãy dung dịch màu có nồng độ tăng dần C_1, C_2, C_3,... (thường là 5 – 7 nồng độ nằm trong vùng tuyến tính của mối quan hệ A_λ – C). Chuẩn bị dung dịch chuẩn được thực hiện trong cùng điều kiện phân tích như đối với mẫu cần phân tích. Chọn điều kiện phù hợp đo phổ của các mẫu chuẩn và mẫu phân tích như các thông số về thời gian, môi trường, loại cuvet, bước sóng hấp thụ là yếu tố rất quan trọng tác động đến kết quả phân tích. Đo độ hấp thụ quang của các dung dịch chuẩn, dựng đường chuẩn theo hệ tọa độ A_λ – C , sau đó đo độ hấp thụ quang của dung dịch chất màu cần xác định nồng độ (giả sử là A_x), rồi áp vào đường chuẩn ta sẽ có nồng độ C_x tương ứng với nồng độ chất cần xác định.

Phương pháp này có ưu điểm là rất tiện lợi để phân tích hàng loạt mẫu của cùng một chất trong một loại đối tượng nghiên cứu, nhanh chóng, hiệu suất cao.

Phương pháp thêm chuẩn

Nội dung của phương pháp là dùng ngay một mẫu phân tích (nồng độ C_x) làm chất nền để pha một dãy mẫu chuẩn. Bổ sung thêm nồng độ (chính xác) từ dung dịch chuẩn vào mẫu phân tích và xác định nồng độ của thành phần quan tâm. Kết quả phân tích các mẫu bao gồm hai thành phần là từ dung dịch chuẩn và từ mẫu nước và hàm lượng trong mẫu nước có giá trị không đổi. Lượng dư ra trong mỗi dung dịch chuẩn chính là nồng độ trong mẫu nước. Tiến hành đo quang dãy dung dịch và xây dựng đồ thị thêm chuẩn với trục x là nồng độ dung dịch chuẩn được thêm vào, y là độ hấp thụ quang đo được. Ngoại suy nồng độ mẫu phân tích bằng cách kéo dài đường chuẩn cắt trục x tại đâu đó chính là nồng độ mẫu cần tìm (hình 14.7).



Hình 14.7 Đường chuẩn của phương pháp thêm chuẩn.

14.3 Hấp thụ nguyên tử

Nguyên lý

Nguyên tử là phần tử cơ bản nhỏ nhất còn giữ được tính chất của nguyên tố hóa học. Ở trạng thái cơ bản, nguyên tử không thu, cũng không phát ra các năng lượng dưới dạng bức xạ. Nhưng khi nguyên tử ở trạng thái hơi tự do, nếu ta chiếu một chùm tia sáng có những bước sóng xác định vào đám hơi nguyên tử đó thì chúng sẽ bị hấp thu bởi các nguyên tử tự do và chuyển lên trạng thái kích thích có năng lượng cao hơn. Trạng thái kích thích rất không bền, nguyên tử sẽ mau chóng quay trở lại trạng thái cơ bản và phát ra các tia bức xạ có bước sóng (năng lượng) đúng với tia chiếu. Quá trình đó gọi là quá trình hấp thụ năng lượng.

Phổ phát sinh từ hiện tượng hấp thụ bức xạ trên gọi là phổ hấp thụ nguyên tử (Atomic Absorption Spectrometry, AAS).

Năng lượng E bị hấp thu bởi nguyên tử tỷ lệ nghịch với độ dài của bước sóng ($\bullet$) hay tỷ lệ thuận với tần số ν ($\nu = C/\bullet$):

$$\bullet E = \frac{h \bullet C}{\bullet} = h\bullet \qquad (14\text{-}72)$$

h: hằng số Planck.

C: vận tốc ánh sáng.

$\bullet$: độ dài sóng của bức xạ hấp thụ.

Quá trình phát xạ thì $\bullet E < 0$, quá tình hấp thụ thì $\bullet E > 0$.

Trong phương pháp phân tích phổ, trước hết phải tạo ra được đám hơi nguyên tử tự do. Các nguyên tử tự do được tạo ra khi phun dung dịch phân tích chứa chất khảo sát ở trạng thái aerosol tại nhiệt độ cao. Khi đó chất khảo sát bị phân hủy, chuyển thành các nguyên tử tự do.

Điều này có nghĩa là sau khi nguyên tử hóa, nếu đưa một chùm tia bức xạ điện từ có tần số bằng tần số cộng hưởng, các nguyên tử tự do có thể hấp thụ các bức xạ cộng hưởng này và làm giảm cường độ của chùm bức xạ điện từ của chùm tia chiếu. Phần cường độ của chùm bức xạ điện từ bị giảm là do số nguyên tử bị hấp thụ tỷ lệ với số nguyên tử tự do ở trạng thái cơ bản.

Trong phân tích bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử, tùy thuộc vào kỹ thuật nguyên tử hóa mẫu dùng ngọn lửa (F – AAS): bằng cách phun dung dịch phân tích ở trang thái aerosol vào ngọn đèn khí; hay không ngọn lửa (ETA – AAS): nhờ tác dụng nhiệt của lò graphit, độ nhạy của phương pháp sẽ tăng lên rất nhiều.

Trong phương pháp ngọn lửa hoặc trong lò graphit, chất nghiên cứu bị nhiệt phân và tạo thành các nguyên tử tự do. Trong điều kiện nhiệt độ không quá cao (1500 – 3000 ^{0}C), đa số các nguyên tử được tạo thành sẽ ở trạng thái cơ bản. Khi hướng vào luồng hơi nguyên tử, một chùm bức xạ điện từ có tần số bằng tần số cộng hưởng, các nguyên tử tự do có thể hấp thụ các bức xạ cộng hưởng này và làm giảm cường độ của chùm bức xạ điện từ. Các nguyên tử sẽ hấp thụ bức xạ điện từ tuân theo định luật Bouguer:

$$A = \lg\frac{I_0}{I_t} = K_I.L.C \qquad (14\text{-}73)$$

A: mật độ quang.

I_0, I_t: cường độ ánh sáng trước và sau khi bị các nguyên tử hấp thụ.

K_I: hệ số phụ thuộc bước sóng λ,

L: độ dày lớp hơi nguyên tử.

C: nồng độ nguyên tử chất cần nghiên cứu trong lớp hơi.

Điều kiện tạo thành phổ hấp thụ nguyên tử

Quá trình nguyên tử hóa

Để có thể phân tích các chất theo phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử, ta phải biến chất nghiên cứu từ trạng thái tập hợp nào đó thành trạng thái nguyên tử tự do, đó là quá trình nguyên tử hóa. Quá trình nguyên tử hóa thường được thực hiện với tác dụng của các loại nguồn nhiệt theo phương pháp ngọn lửa hay không ngọn lửa.

Giả sử kim loại cần xác định là Me, tồn tại trong môi trường nước ở dạng hợp chất MeX, dung dịch MeX được phun vào ngọn lửa đèn khí ở dạng aerosol. Trong ngọn lửa đèn khí sẽ xảy ra quá trình nhiệt phân của phân tử MeX:

$$MeX \leftrightarrows Me + X \qquad (14\text{-}74)$$

Bên cạnh quá trình (14-74) cũng có thể xảy ra các quá trình khác như quá trình tạo các hợp chất như MeO, MeOH, MeH làm giảm nồng độ nguyên tử Me.

Để giảm quá trình tạo hợp chất chứa oxy của kim loại, người ta phải tạo điều kiện để bầu khí ngọn lửa có tính khử mạnh.

Sự hấp thụ bức xạ cộng hưởng

Khi ta hướng vào lớp hơi nguyên tử kim loại Me, chùm bức xạ điện từ có tần số đúng bằng tần số cộng hưởng của nguyên tố kim loại Me, sẽ xảy ra hiện tượng hấp thụ cộng hưởng để chuyển lên mức năng lượng kích thích gần nhất:

$$Me + h\nu \rightarrow Me^* \qquad (14\text{-}75)$$

Quá trình hấp thụ bức xạ (14-75) tuân theo định luật hấp thụ Bouguer ở vùng nhiệt độ không quá cao ($t \leq 3000\ ^0C$). Đối với nhiều nguyên tố, nồng độ các nguyên tử bị kích thích là không đáng kể (1 – 2 % so với nồng độ chung của nguyên tử) và ít bị thay đổi theo nhiệt độ. Do đó, trong phổ hấp thụ nguyên tử, số nguyên tử có khả năng hấp thụ bức xạ cộng hưởng thực tế bằng số nguyên tử chung của nguyên tố cần xác định và ít bị ảnh hưởng của nhiệt độ nguồn nhiệt.

Các thiết bị của phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử

1. *Nguồn phát bức xạ cộng hưởng*: thường là các nguồn phát bức xạ có độ ổn định cao như đèn catot rỗng hay các đèn cao tần hình cầu phát hồ quang hoặc các tia lửa điện của nguyên tố cần xác định.
2. *Thiết bị nguyên tử hóa*: trong phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử người ta hay dùng ngọn lửa làm phương tiện nguyên tử hóa (F – AAS).
3. *Máy phát tia đơn sắc*: phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử thường dùng loại máy phát tia đơn sắc với phần tử tán sắc là cách tử nhiễu xạ có một khe vào và một hay nhiều khe ra. Khe vào nhận ánh sáng từ phía ngọn lửa, ở khe ra có lắp tế bào quang điện hoặc nhân quang điện tử cùng một số thiết bị ghi tín hiệu phân tích.

4. *Thiết bị ghi phổ*: dòng quang điện nhận được từ tế bào quang điện (nhân quang điện tử) được khuếch đại để có thể đo được bằng các máy chỉ thị ghi tín hiệu đã được mã hóa thông qua kỹ thuật số ghép nối với máy tính cá nhân.

Phân tích phổ hấp thụ nguyên tử

Việc giảm cường độ bức xạ cộng hưởng do hiện tượng hấp thụ cộng hưởng của các nguyên tử nguyên tố nghiên cứu tuân theo định luật Bouguer – Lambert – Beer theo phương trình (14-73). Theo phương trình (14-73) mật độ quang A của ánh sáng sau khi xảy ra quá trình hấp thụ tỷ lệ với nồng độ nguyên tố nghiên cứu trong mẫu:

$$A \bullet \lg\frac{I_0}{I_t} \bullet K_I.L.C \qquad (14\text{-}76)$$

Dựa vào sự phụ thuộc tuyến tính giữa mật độ quang A và nồng độ nguyên tố nghiên cứu người ta có thể xây dựng phương pháp xác định theo phương pháp đường chuẩn, nhưng thông thường người ta thực hiện theo phương pháp thêm dung dịch chuẩn

Trong phương pháp đường chuẩn, người ta đo mật độ quang của vài dung dịch chuẩn rồi xây dựng đồ thị hệ tọa độ A – C. Sau đó, người ta đo mật độ quang của dung dịch nghiên cứu với cùng điều kiện đã đo dung dịch chuẩn, rồi dựa vào đồ thị chuẩn để xác định nồng độ dung dịch nghiên cứu.

Khi sử dụng phương pháp thêm chuẩn, trước hết người ta đo mật độ quang A_x của dung dịch nghiên cứu. Sau đó đưa vào dung dịch nghiên cứu một lượng dung dịch chuẩn để thu được dung dịch có nồng độ C_{X+ch}. Lại đo mật độ quang của dung dịch C_{X+ch} là A_{X+ch}. Ở đây C_X là nồng độ chưa biết của nguyên tố nghiên cứu; C_{ch} là nồng độ dung dịch chuẩn (đã được tính lại sau khi thêm một lượng nhất định vào dung dịch nghiên cứu).

Từ các kết quả ta có:

$$A_x \bullet K_I.L.C_X \qquad (14\text{-}77)$$

$$A_{X+ch} = K_I.L.C_{X+ch} \qquad (14\text{-}78)$$

Từ các phương trình (14-77), (14-78) có thể dễ dàng tính được:

$$C_X = \frac{A_X.C_{ch}}{A_{X+ch} - A_X} \qquad (14\text{-}79)$$

14.4 Sắc ký

Nguyên lý

Sắc ký là phương pháp tách, phân ly, phân tích các chất dựa vào sự phân bố khác nhau của chúng giữa hai pha động và pha tĩnh.

Một cột sắc ký bao gồm hai pha: pha động và pha tĩnh. Pha tĩnh, như tên gọi của nó là pha cố vị trí cố định trong cột là các loại vật liệu hấp phụ, hấp thụ, trao đổi ion. Chất hấp thụ thường ở dạng lỏng nên để cố định nó thường phải tẩm trên một chất mang có tính trơ. Pha động là chất khí hay chất lỏng, chuyển động trong cột theo kiểu dòng chảy.

Trong quá trình sắc ký, thành phần hỗn hợp cần phân tích được đưa vào đầu cột sắc ký, được dòng chảy của pha động vận chuyển qua cột. Trong quá trình vận chuyển đó, các thành phần cần phân tích tương tác với pha tĩnh theo các cơ chế khác nhau: hấp phụ trên chất hấp phụ, hấp thụ trên các chất hấp thụ hay trao đổi ion trên vật liệu trao đổi ion. Mỗi cột (pha tĩnh) chỉ chứa một loại vật liệu.

Các cấu tử trong hỗn hợp cần phân tích có mức độ tương tác khác nhau đối với pha tĩnh, thành phần có tương tác mạnh được lưu giữ lâu hơn trong cột so với các thành phần có tương tác yếu hơn và kết quả là các thành phần có tương tác yếu xuất hiện sớm và thành phần có tương tác mạnh xuất hiện muộn hơn ở cuối cột sắc ký. Đó là quá trình phân tách hỗn hợp thành từng đơn chất trong quá trình sắc ký.

Thời gian lưu của các cấu tử khác nhau trong một hệ sắc ký cho phép nhận dạng hợp chất đó (định tính). Bộ phận phát hiện tín hiệu của máy sắc ký (detector) gắn ở cuối cột cho phép nhận biết nồng độ của từng cấu tử qua diện tích của pic sắc ký (ghi tín hiệu, ví dụ độ dẫn nhiệt, độ dẫn điện của pha động theo thời gian).

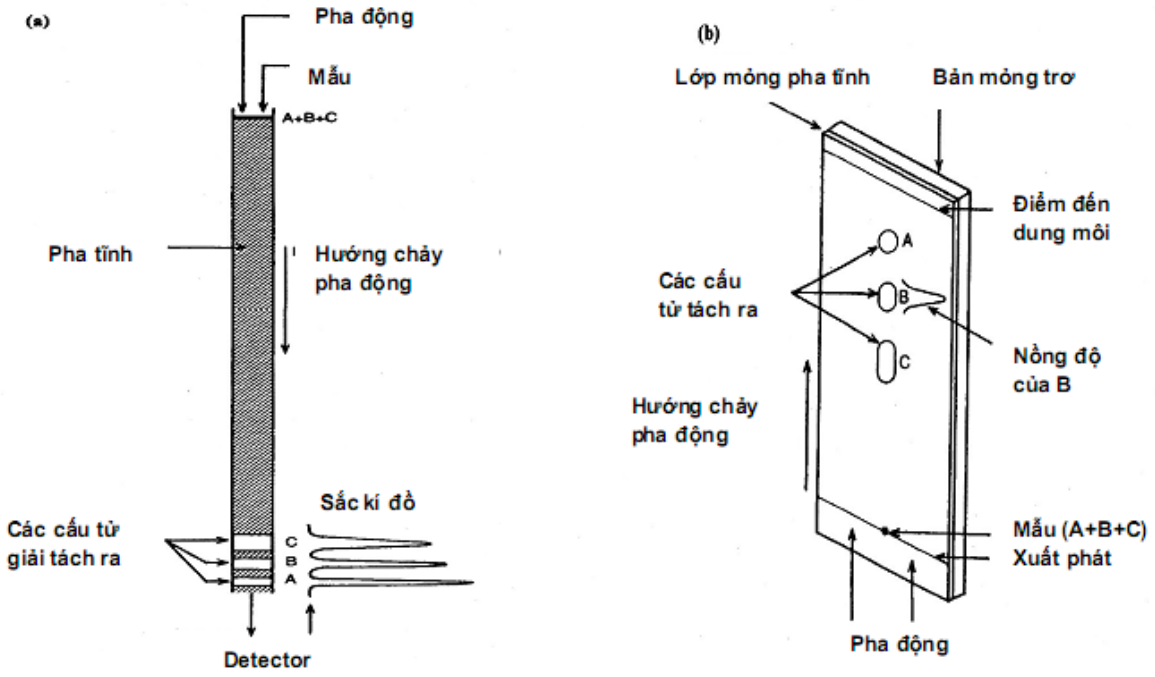
Sắc ký còn được ghép với khối phổ, là công cụ phụ trợ giúp cho định lượng và định tính các cấu tử chuẩn xác và tinh vi hơn.

Phân loại các phương pháp sắc kí

Trong phương pháp sắc ký, pha động phải là trạng thái lưu thể (chuyển động được dưới tác động của cơ chế chuyển khối đối lưu cưỡng bức như áp suất), tức là các chất khí hoặc lỏng. Pha tĩnh có thể là các chất ở trạng thái lỏng hoặc rắn. Trên cơ sở trạng thái tập hợp pha động (khí, lỏng) người ta chia sắc ký thành hai nhóm lớn: sắc kí khí và sắc kí lỏng. Dựa vào cơ chế tương tác của các thành phần cần phân tích với pha tĩnh, quá trình sắc ký được tiếp tục chia thành dạng hấp phụ, hấp thụ (phân bố) trao đổi ion hay dựa trên "rây phân tử". Pha tĩnh có thể bố trí thành dạng cột hay dạng phẳng (sắc ký giấy, sắc ký màng mỏng như hình 14.8). Tổ hợp của các yêu tố trên được phân loại trong bảng 14.8.

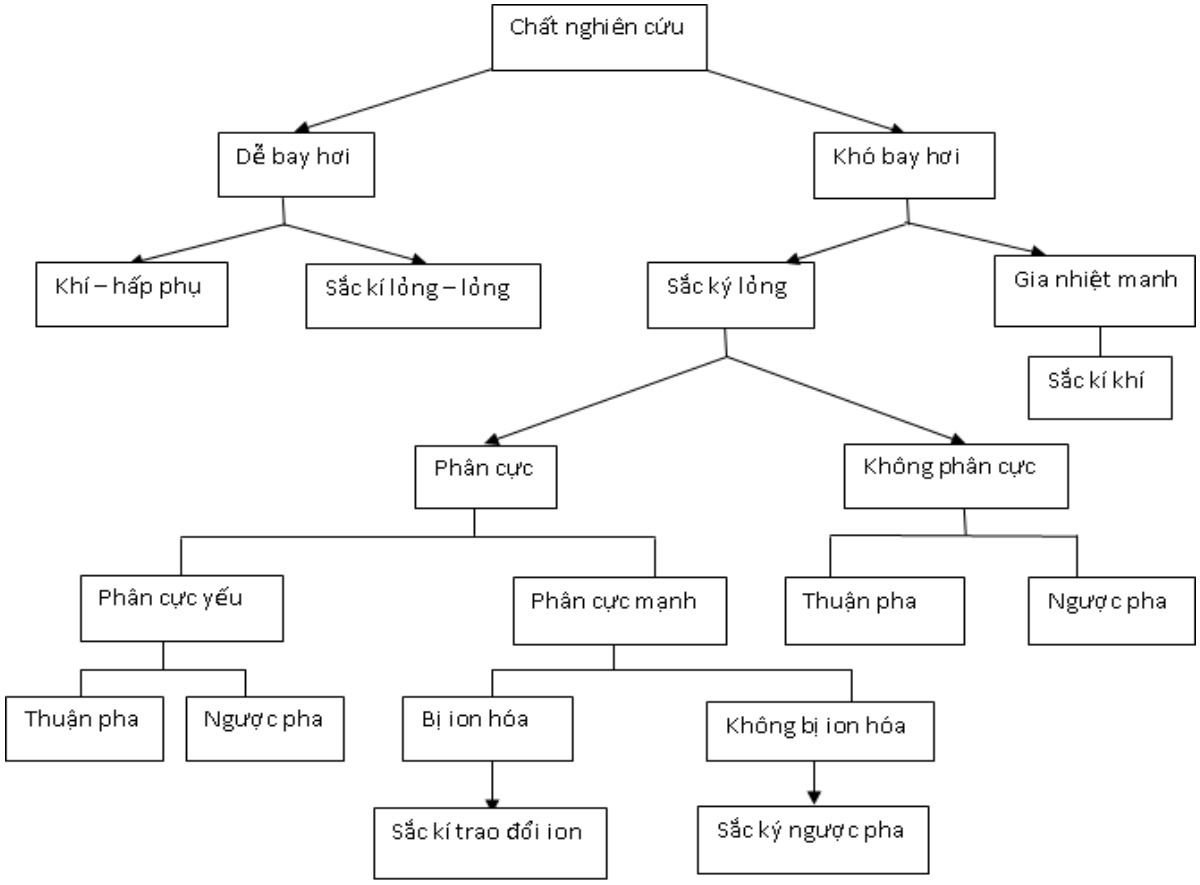
Bảng 14.8 Các dạng sắc kí cơ bản

Dạng sắc kí	Pha động	Pha tĩnh	Cách bố trí pha tĩnh	Cơ chế trao đổi chất
Khí				
Khí – hấp phụ	Khí	Rắn	Cột	Hấp phụ
Khí – lỏng	Khí	Lỏng	Cột	Phân bố
Lỏng				
Lỏng – rắn	Lỏng	Rắn	Cột	Hấp phụ
Lỏng – lỏng	Lỏng	Lỏng	Cột	Phân bố
Lỏng – Nhựa trao đổi	Lỏng	Rắn	Cột	Trao đổi ion
Lớp mỏng	Lỏng	Lỏng	Lớp mỏng	Hấp phụ
Giấy	Lỏng	Lỏng	Sắc kí giấy	Phân bố
Rây (sắc kí gel)	Lỏng	Lỏng	Cột	Theo kích thước phân tử



Hình 14.8 Mô tả sơ đồ hoạt động của sắc ký dạng cột và sắc lý bản mỏng

Để ứng dụng phương pháp sắc kí vào việc phân tích, điều quan trọng là cần chọn một sơ đồ thích hợp cho quy trình tiến hành các quá trình sắc kí. Sau đây là nét chung cho một sơ đồ chọn các dạng sắc kí trong quá trình phân tích các chất (hình 14.9).



Hình 14.9 Sơ đồ tách và phân tích các chất theo phương pháp sắc kí

Kỹ thuật tiến hành phân tích sắc kí

Tùy thuộc chế độ đưa mẫu vào hệ thống sắc ký cũng như các thao tác tiến hành sắc ký, người ta chia thành các loại sau:

Kỹ thuật sắc ký rửa giải

Kỹ thuật sắc ký rửa giải (elution chromatography), còn gọi là sắc ký xung (Impuls – chromatography) được sử dụng rộng rãi nhất trong các phương pháp sắc kí hiện nay.

Một lượng nhỏ hỗn hợp mẫu được đưa vào cột , được pha động vận chuyển qua cột. Pha động có lực tương tác thấp nhất với pha tĩnh so với bất kỳ một thành phần nào trong hỗn hợp cần phân tích và nó luôn có tác động ngược lại với quá trình tương tác của thành phần phân tích với pha tĩnh như giải hấp phụ trong cột chứa chất hấp phụ, giải hấp thụ trong cột hấp thụ và tách các ion đã trao đổi ra khỏi pha tĩnh. Do xảy ra liên tiếp các quá trình hấp phụ, giải hấp phụ trong cột nên tốc độ dịch chuyển của các thành phần cần phân tích chậm hơn so với tốc độ dịch chuyển của pha động. Hiện tượng đưa trở lại các thành phần phân tích về lại pha động và ra khỏi cột chính là kỹ thuật "rửa giải".

Các cấu tử được rửa giải theo trật tự ái lực của chúng nhưng tốc độ di chuyển tương đối của chúng phụ thuộc vào tương tác ba thành phần giữa chúng với pha động, với pha tĩnh và giữa pha động với pha tĩnh. Pha động có thể không thay đổi thành phần dung môi trong suốt quá trình rửa giải; có thể thay đổi dung môi rửa giải sau một thời gian định trước (rửa giải theo từng giai đoạn); cũng có thể không thay đổi các dung môi tạo nên pha động nhưng thay đổi nồng độ của các thành phần có trong pha động sau một thời gian định trước (rửa giải gradient).

Kỹ thuật sắc ký mặt tiền lưu

Sắc ký mặt tiền lưu (Frontal Chromatography) khác với sắc ký rửa giải ở phương thức đưa mẫu vào cột tách, đưa mẫu liên tục vào cột chứ không phải một lượng mẫu nhỏ vào cột chỉ một lần.

Giả sử hỗn hợp cần tách gồm các chất A, B, C... được đưa liên tục vào phần đầu của cột trong đó A là cấu tử có ái lực yếu nhất với pha tĩnh.

Do các cấu tử A, B, C bị lưu giữ trong cột nên ban đầu ở cuối cột chỉ xuất hiện dung môi. Do A do có lực tương tác yếu nhất nên nó sẽ di chuyển về phía cuối cột nhanh hơn so với các cấu tử có tương tác mạnh hơn nó (B, C). Do dung lượng của pha tĩnh có hạn nên các cấu tử A, B, C đều di chuyển ra khỏi cột nhưng với tốc độ khác nhau, cấu tử có tương tác mạnh nhất xuất hiện sau cùng.

Kỹ thuật sắc ký mặt tiền lưu ít được sử dụng do không thực hiện được việc tách hoàn toàn các cấu tử, đặc biệt khi sử dụng phương pháp sắc ký vào mục đích phân tích.

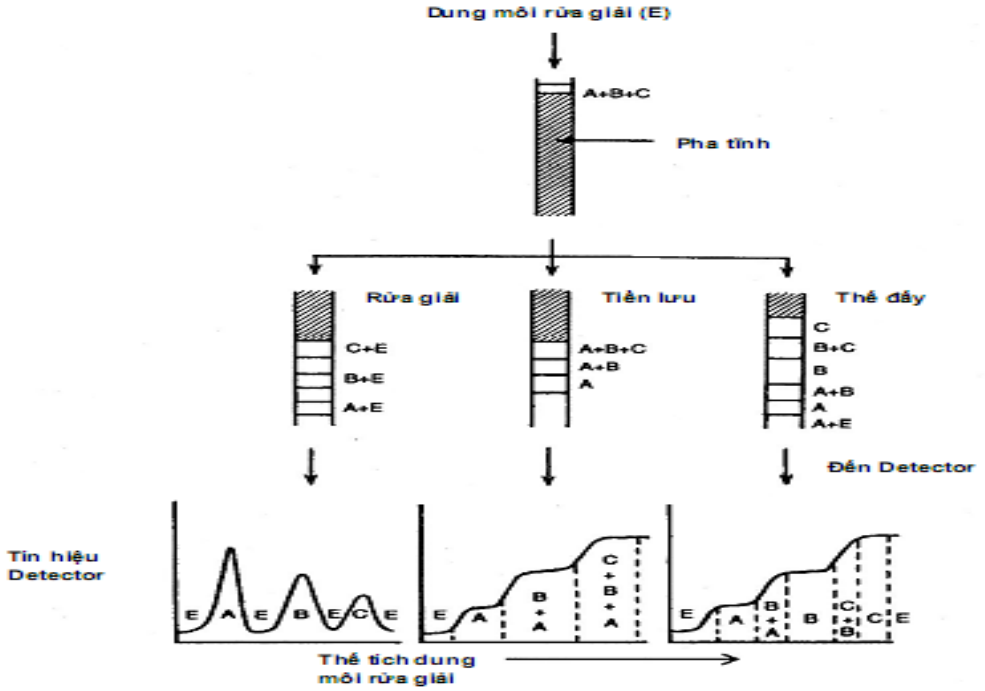
Kỹ thuật sắc ký thế đẩy

Kỹ thuật sắc ký thế đẩy (Displacement Chromatography) sử dụng dung môi rửa giải có tương tác với pha tĩnh mạnh hơn bất kì một cấu tử nào của hỗn hợp tách để đẩy các cấu tử cần tách thoát ra khỏi cột sau khi mẫu đã được đưa vào cột.

Cấu tử thoát ra khỏi cột đầu tiên là cấu tử tương tác yếu nhất với pha tĩnh, sau đó đến các cấu tử khác có ái lực với pha tĩnh tăng dần.

Phương pháp này tạo nên các giải rửa không hoàn toàn được tách khỏi nhau: có giải thu được chất nguyên chất nhưng có dải giữa các dải nguyên chất thì gồm hỗn hợp của chúng.

Sơ đồ hoạt động và sắc ký đồ của ba kỹ thuật trên được mô tả trong hình 14.10.



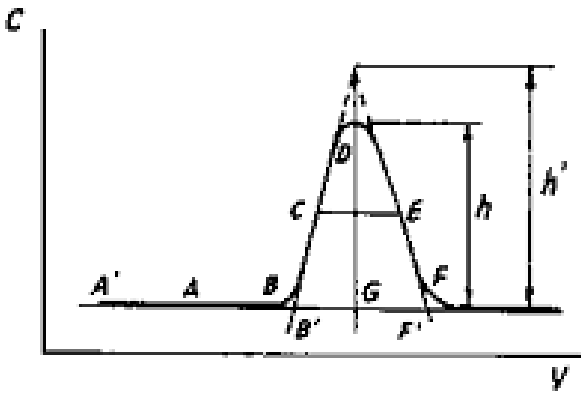
Hình 14.10 Sơ đồ hoạt động và sắc ký đồ của các kỹ thuật tiến hành sắc ký

Pic sắc ký và các đặc trưng

Pic sắc ký

Trong phương pháp phân tích sắc ký, người ta hay dùng phương pháp rửa giải. Trong phương pháp rửa giải, pha động (khí hay lỏng) thoát ra khỏi cột được phân tích liên tục. Dựa vào kết quả phân tích, người ta xây dựng đồ thị hệ tọa độ: nồng độ chất nghiên cứu C và thể tích V của pha động chảy qua cột.

Nếu gọi A' là lúc đưa dung dịch mẫu (hoặc hỗn hợp khí phân tích), A là lúc xuất hiện cấu tử không bị hấp phụ lên cột, còn B là lúc xuất hiện chất phân tích, thì đường A'AB và phần kéo dài của nó là đường BF được gọi là đường nền. Đường cong BDF là pic sắc kí (hình 14.11).



Hình 14.11 Pic sắc ký

Pic sắc ký được đặc trưng bởi chiều cao, độ rộng, diện tích và vị trí của pic. Đường cong pic sắc ký thường có thể mô tả bằng phương trình toán học (hàm Gauss, hàm sai số):

$$C \bullet C_{max}.e^{-(V-V_0)^2/2\bullet_c^2} \quad (14\text{-}80)$$

V: thể tích pha động;

V_0: thể tích pha động ứng với C_{max};

μ_c: độ lệch chuẩn bằng độ rộng nửa pic ứng với:

$$\frac{C_{max}}{C} \bullet e^{-1/2} \quad (14\text{-}81)$$

Chiều cao của pic (tỉ lệ với C_{max}) được tính bằng giá trị h hay h' (hình 14.11). h' chính là khoảng cách tính từ đường chân đến giao điểm của các tiếp tuyến vẽ từ điểm uốn của đường cong. Độ rộng của pic được tính bằng khoảng cách giữa hai điểm trên đường cong ứng với nửa chiều cao h ($CE = \mu_{0,5}$).

Tính chất lưu giữ

Tính chất lưu giữ phản ánh sự phân bố của chất tan giữa pha tĩnh và pha động và được biểu thị bằng các đại lượng thể tích lưu hay thời gian lưu.

- Thể tích lưu V_R là thể tích pha động cần thiết để vận chuyển một chất tan I từ thời điểm đưa mẫu vào, đi qua cột, và đến detector (trên sắc ký đồ là điểm cựa đại của pic).
- Thời gian lưu t_{RI} là thời gian từ lúc chất tan I được nạp vào cột tách ở bộ phận tiêm mẫu cho đến lúc chất ra khỏi cột ở thời điểm có nồng độ cực đại.

Thể tích lưu có thể nhận được trực tiếp từ thời gian lưu t_R trên sắc kí đồ bằng cách nhân với tốc độ thể tích dòng F_c (thể tích của pha động trên một đơn vị thời gian):

$$V_R = t_R.F_R \quad (14\text{-}82)$$

Tốc độ dòng được tính theo các thông số của cột như sau:

$$F_c = \frac{d_c^2}{4} = \frac{L}{t_M} \quad (14\text{-}83)$$

d_c: đường kính của cột

L: chiều dài cột

t_M: thời gian không bị lưu giữ của chất tan (thời gian chất tan lưu trong pha động).

Tương ứng với t_M ta có thể tích V_M biểu thị thể tích trống của cột (bao gồm cả thể tích của bộ phận tiêm mẫu, thể tích các đoạn ống nối, thể tích rỗng của chính cột và thể tích bộ phận phát hiện.

Thể tích lưu hiệu chỉnh $V_R^{'}$ (thực) hoặc thời gian lưu hiệu chỉnh $t_R^{'}$ (thực) được cho bởi:

$$V_R^{'} \bullet V_R \bullet V_M \quad (14\text{-}84)$$

$$t_R^{'} = t_R \bullet t_M \quad (14\text{-}85)$$

Thời gian không bị lưu giữ của chất tan gần đúng được xem như là thời gian lưu của pha động.

Hệ số phân bố.

Mỗi cấu tử hoặc chất tan được phân bố giữa hai pha với một cân bằng được thiết lập và tất cả các quá trình sắc ký được dựa trên sự khác nhau về khả năng phân bố của chất tan giữa pha động và pha tĩnh.

Khi chất tan đi vào hệ thống sắc ký, nó ngay lập tức phân bố giữa các pha động và pha tĩnh. Giả thiết nếu pha động dừng lại vào bất kì một thời gian nào, chất tan có một sự phân bố cân bằng giữa hai pha, và nồng độ của chất tan ở trong mỗi pha được cho bởi hệ số phân bố nhiệt động:

$$K = \frac{C_S}{C_M} \qquad (14\text{-}86)$$

Trong đó: C_S, C_M là nồng độ chất tan trong pha tĩnh và pha động tương ứng.

Trường hợp khi K = 1 thì chất tan được phân bố bằng nhau giữa hai pha.

Hệ số dung lượng k'

Cho một chất tan, hệ số dung lượng k' được định nghĩa như là tỷ số mol chất tan trong pha tĩnh và số mol chất tan trong pha động:

$$k' = \frac{C_S V_S}{C_M V_M} = K\frac{V_S}{V_M} \qquad (14\text{-}87)$$

Tỉ số V_M/V_S được gọi là tỷ số thể tích pha.

Hệ số dung lượng còn được định nghĩa là tỉ số giữa thời gian của chất tan lưu lại trên pha tĩnh và thời gian cần thiết để chất tan đó di chuyển trong pha động suốt chiều dài của cột nếu không bị lưu giữ t_M.

$$k' = \frac{t'_R}{t_M} \qquad (14\text{-}88)$$

Hệ số chọn lọc

Hệ số chọn lọc α là một hàm của sự lưu giữ tương đối của mỗi cấu tử trên pha tĩnh.

$$= \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{k'_B}{k'_A} = \frac{K_B}{K_A} \qquad (14\text{-}89)$$

Để đạt được hiệu quả tách tốt thì α nên có giá trị lớn hơn 1. Hai chất cần tách càng tách ra xa khỏi nhau khi α càng lớn nhưng nếu quá lớn thì thời gian phân tích càng kéo dài, α nên trong khoảng từ 1,05 đến 2,0.

Những yếu tố ảnh hưởng đến sự lưu giữ

Tốc độ di chuyển của một dải chất tan qua một cột sắc kí phụ thuộc vào sự phân bố của các phân tử chất tan giữa pha tĩnh và pha động. Những nhân tố ảnh hưởng đến sự phân bố hay sự lưu giữ là:

- Thành phần và tính chất của pha động
- Kiểu và tính chất của pha tĩnh
- Các lực tương tác các phân tử giữa các cấu tử của pha động và pha tĩnh

Hai yếu tố góp phần để tách tốt các hợp chất bởi sắc ký là:

- Sự khác nhau về thời gian phân bố của chúng trong hai pha: nếu sự khác nhau càng lớn thì sự tách chúng càng tốt.
- Độ doãng rộng của các pic nếu càng rộng thì sự tách chúng càng kém.

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu lực tách của cột

- Ảnh hưởng của tốc độ pha động
- Sự dãn rộng pic
- Sự khuếch tán trong cột
- Sự chuyển khối trong pha động và pha tĩnh

Các phương pháp phân tích sắc kí định lượng

Để phân tích định lượng ta dựa vào việc đo các tham số khác nhau của các pic sắc kí như chiều cao, độ rộng, diện tích hay thể tích lưu hay tích số của thể tích lưu với chiều cao của pic.

Các phương pháp sắc kí định lượng chủ yếu là: phương pháp đường chuẩn và phương pháp nội chuẩn, phương pháp thêm chuẩn.

Phương pháp đường chuẩn

Trong phương pháp này người ta xác định đặc trưng của các pic trong mẫu phân tích và xác định nồng độ các cấu tử theo đồ thị chuẩn. Phương pháp này khá đơn giản nhưng chính xác và là phương pháp chính để xác định nồng độ các tạp chất vi lượng. Ngoài ra trong phương pháp không đòi hỏi phải tách mọi cấu tử của hỗn hợp, mà chỉ giới hạn các cấu tử cần thiết phải xác định trong từng trường hợp cụ thể.

Phương pháp nội chuẩn

Nội dung của phương pháp là đưa vào hỗn hợp phân tích một lượng chuẩn có nồng độ biết trước. Người ta có thể chọn một chất có tính chất hóa lí gần giống với tính chất của cấu tử của hỗn hợp, nhưng không nhất thiết phải là cấu tử của hỗn hợp làm chất chuẩn.

Phương pháp thêm chuẩn

Trong phương pháp này người ta đưa vào hỗn hợp một lượng chuẩn có nồng độ biết trước của một chất có trong hỗn hợp, sau đó dựa vào sự tuyến tính giữa nồng độ và diện tích pic sắc ký để xác định nồng độ chất phân tích có trong hỗn hợp

5. LẤY MẪU VÀ BẢO QUẢN MẪU NƯỚC

15.1 Tầm quan trọng

Lấy mẫu là một bộ phận không thể thiếu trong công tác quản lý chất lượng nước sinh hoạt và là bước đầu tiên trong chương trình phân tích chất lượng nước. Cho dù các quy trình xét nghiệm có tốt đến đâu chăng nữa nếu không lấy mẫu đúng (thậm chí cả khi lấy mẫu không phù hợp) sẽ không thể có được số liệu đại diện. Vấn đề còn trở nên quan trọng hơn khi xét đến yếu tố nhiều chất gây ô nhiễm thường có hàm lượng thấp, đặc biệt là trong nước đã qua xử lý.

Hai yếu tố quan trọng nhất đảm bảo tính chất khách quan và đại diện về chất lượng của nước khi được đưa đến phòng xét nghiệm là lấy mẫu đúng và bảo quản đúng. Các phương pháp phân tích chuẩn, ngoài hướng dẫn chi tiết về quy trình phân tích còn cung cấp yêu cầu chi tiết về lấy mẫu và bảo quản mẫu. Do vậy cần tham khảo những yêu cầu cần thiết về lấy mẫu và bảo quản mẫu cho phương pháp phân tích những chỉ tiêu cụ thể. Mặc dù các phương pháp phân tích nêu rõ các yêu cầu cụ thể về lấy mẫu và bảo quản mẫu, có những tiêu chuẩn chung cần phải tôn trọng khi lấy và bảo quản mẫu.

Để thực hiện tốt công tác lấy mẫu, điều quan trọng là phải xây dựng được một chương trình lấy mẫu, trong đó thể hiện được tính đại diện của nước sẽ xét nghiệm hoặc đánh giá cho một mục tiêu nào đó. Để làm được việc đó cần lập kế hoạch ngày, thời gian và vị trí lấy mẫu sao cho các mẫu thể hiện đúng chất lượng nước nguồn, nước trong hệ thống xử lý và nước trong hệ thống phân phối. Sau khi lập được kế hoạch lấy mẫu cần xây dựng tiếp các kỹ thuật bảo quản, vận chuyển và lưu trữ mẫu phù hợp nhằm đảm bảo tính khách quan của mẫu cần phân tích.

Phạm vi

Chất lượng nước được đánh giá cho từng mục đích cụ thể, nói cách khác là ứng với từng loại mục đích thì chất lượng nước được xem xét và đánh giá dưới góc độ khác nhau.

Phụ thuộc vào mục tiêu, chất lượng nước được đánh giá theo các phương diện khác nhau, chủ yếu theo các tiêu chí:

- Đặc trưng vật lý
- Đặc trưng cảm quan
- Đặc trưng hoá học, bao gồm cả các độc tố
- Đặc trưng vi sinh vật

Trong thực tiễn, các đặc trưng chất lượng nước phục vụ mục đích sử dụng được phân loại như sau :

Phân tích vi sinh đơn giản

Là phương pháp xác định tổng số vi sinh gây bệnh tả (E. coli) hoặc vi sinh có nguồn gốc từ phân động vật máu nóng (fecal coliform) trong nước. Đó là số lượng vi sinh có mặt trong 100 ml mẫu nước. Phương pháp phân tích đơn giản trên nhằm mục đích đánh giá sự an toàn của nguồn nước dùng cho sinh hoạt về phương diện vi sinh.

Phân tích vi sinh chi tiết là xác định từng chủng loại vi sinh có mặt trong nước, ví dụ loại kỵ khí, *Salmonellae, Shigellae, Clostridia* phục vụ các nghiên cứu đặc thù, ví dụ đánh giá nguyên nhân của đợt dịch bệnh.

Phân tích về vệ sinh an toàn

Phân tích trên bao gồm khảo sát thực địa, phân tích vi sinh, đánh giá các thông số hoá học quan trọng về mặt an toàn vệ sinh, ví dụ sắt, mangan, hợp chất hữu cơ, phospho, các kim loại nặng độc hại, các chất thải hữu cơ độc hại (thuốc trừ sâu, hoocmon, kháng sinh, chất thải công nghiệp).

Phân tích về vệ sinh an toàn giúp cho việc đánh giá về khả năng sử dụng nước cho ăn uống (sinh hoạt) của nguồn nước, nước cấp đến tay người dùng, xác lập công nghệ xử lý nước cũng như theo dõi vận hành của các hệ thống cấp nước.

Phân tích hoá học sơ bộ

Số liệu phân tích sơ bộ về mặt hoá học cho phép hình dung tổng quát về mặt hoá học của nước. Những đặc trưng được đánh giá gồm: độ trong (đục), pH, độ dẫn điện, độ muối, thế oxy hoá khử (ORP), độ cứng, độ oxy hóa, độ kiềm, độ axit, độ màu, mùi vị, tổng hữu cơ hòa tan. Đó là các thông số mang tính chất tập thể.

Phân tích hoá học mở rộng (so với sơ bộ) là các phân tích bổ sung cho các chỉ tiêu cụ thể hơn, ví dụ mangan, arsen, sắt, flo, amoni, nitrat, clorua, phosphat, canxi, magie. Đó là các chỉ tiêu riêng rẽ được cụ thể hóa (trong chừng mực nhất định) từ các chỉ tiêu mang tính tập thể (ví dụ độ cứng hợp thành từ canxi và magie phục vụ khử cứng bằng phương pháp vôi – sô đa).

Phân tích hoá học toàn diện

Ngoài những đặc trưng phân tích hoá học mở rộng, khi phân tích toàn diện một nguồn nước cần phải định tính (tên các tạp chất) và định lượng (nồng độ hay hàm lượng) của các kim loại nặng, đặc biệt loại có độc tính cao và các chất hữu cơ độc: họ phenol, chất hoạt động bề mặt, dầu mỡ, nhiên liệu (xăng, dầu), thuốc trừ sâu, chất hữu cơ thơm đa vòng (PAH), chất hữu cơ chứa clo. Các chỉ tiêu trên sẽ quyết định khả năng sử dụng nguồn nước dùng cho sinh hoạt hay để thiết lập công nghệ xử lý nước phù hợp.

15.2 Lấy mẫu nước

15.2.1 Nguyên tắc chung

Lấy mẫu là bước đầu tiên của quá trình phân tích mẫu tại phòng thí nghiệm để đánh giá chất lượng mẫu phục vụ các mục đích khác nhau. Với mục tiêu là đánh giá chất lượng nguồn nước thì cần bổ sung thêm các biện pháp quan sát tại hiện trường như tình trạng vệ sinh chung của nguồn, thay đổi hoàn cảnh xung quanh, xác định các chỉ tiêu cần đo tại chỗ.

Về nguyên tắc, mẫu nước cần đáp ứng các tiêu chí :

- Tính đại diện cho nguồn nước được đánh giá
- Không chứa thêm các tạp chất khác của nguồn nước do thao tác.
- Với từng mục tiêu cụ thể cách lấy mẫu là khác nhau.

Mục tiêu của việc lấy mẫu là thu gom một phần đối tượng với thể tích nhỏ, vận chuyển thuận tiện đến nơi cần đánh giá và giữ nguyên được tính đặc trưng và đại diện của mẫu. Mục đích và đòi hỏi trên đồng nghĩa là nồng độ hay hàm lượng của các tạp chất trong mẫu nước giống như trong nguồn cần đánh giá và không có sự biến động đáng kể về thành phần trước và sau phân tích.

Mẫu nước không được phép lây ô nhiễm thứ cấp, tức là lây các nguồn ô nhiễm khác từ chai lọ đựng mẫu, từ không khí hay từ các thao tác khác.

Mục đích và đối tượng phân tích rất đa dạng, vì vậy cách lấy mẫu và bảo quản mẫu là khác nhau để đối tượng nhận được phản ánh đúng thực trạng. Thông thường các chỉ tiêu phân tích được xác lập đồng thời với cách lấy mẫu, bảo quản mẫu.

Một số yêu cần lưu ý và phòng ngừa:

- Công việc lấy mẫu nước cần tuân thủ theo mục đích đánh giá, theo thao tác được hướng dẫn sao cho không bị biến chất hoặc bị nhiễm ngoại lai cho tới khi đến nơi phân tích.

- Trước khi đổ nước vào chai lọ đựng nước, đồ đựng mẫu cần được xúc rửa nhiều lần (tối thiểu là 3 lần) với chính nguồn nước cần lấy, kể cả nắp đậy, trừ khi chai lọ đã chứa chất bảo quản hay chất khử trùng.

- Phụ thuộc vào các chỉ tiêu cần đánh giá, chai có thể đựng đầy hoặc không đầy nước. Ví dụ để phân tích các hợp chất hữu cơ, khi rót vào cần chú ý để nước không bị tràn ra khỏi chai. Trừ trường hợp cần phân tích chất hữu cơ dễ bay hơi, chai đựng mẫu nên chứa một khoảng trống (khoảng 1 % thể tích) để dành cho sự giãn nở thể tích trong lúc vận chuyển mẫu (do nhiệt).

- Cần áp dụng các giải pháp phòng ngừa đặc biệt đối với mẫu nước cần phân tích các chỉ tiêu về chất hữu cơ và kim loại nặng dạng vết (nồng độ rất thấp). Các thành phần trên có thể hao hụt một phần hoặc mất hết nếu áp dụng các biện pháp lấy và bảo quản mẫu không thích hợp.

- Tính đại diện của mẫu phân tích cho một số nguồn nước chỉ đảm bảo khi mẫu được lấy theo kiểu tổ hợp (trộn lẫn) theo thời gian hay theo vị trí. Mẫu tổ hợp theo thời gian được lấy bằng cách: tại một vị trí xác định, cứ trong một khoảng thời gian nhất định (ví dụ một giờ) lấy một thể tích nhất định (ví dụ một lít), các mẫu lấy được trộn đều với nhau và lấy một phần thể tích của mẫu hỗn hợp đó để phân tích. Mẫu tổ hợp theo vị trí là tại cùng một thời điểm, các mẫu nước được lấy ở các vị trí khác nhau (chiều ngang, chiều sâu), chúng được trộn đều và lấy một phần thể tích để phân tích.

- Chi tiết của việc lấy mẫu tổ hợp phụ thuộc vào điều kiện tại chỗ và mục đích phân tích, khó đưa ra được một chỉ dẫn có thể áp dụng đại trà cho các trường hợp khác nhau. Trong rất nhiều trường hợp, mẫu phân tích riêng lẻ (số mẫu nhiều hơn, tốn kém hơn về chi phí) tỏ ra hữu ích hơn mẫu tổ hợp, ví dụ xem xét sự biến động (tối đa, tối thiểu) của chúng. Do đặc tính biến động tự nhiên của một số đặc trưng nên mẫu lấy theo kiểu tổ hợp sẽ không thích hợp cho mục đích phân tích định lượng (xác định hàm lượng). Các đặc trưng không thích hợp bao gồm: độ kiềm, độ axit, BOD, khí CO_2, clo dư, iot, crom (VI), nitrat, chất hữu cơ dễ bay hơi, oxy hòa tan, ozon và pH.

- Mẫu lấy được cần đảm bảo sao cho các giá trị phân tích thể hiện đúng thành phần tại thời điểm đó. Những yếu tố có khả năng ảnh hưởng đến kết quả đánh giá là sự có mặt của các chất gây đục (độ đục), phương pháp tách chất gây đục, sự thay đổi về vật lý và hóa học do quá trình thấm khí và bảo quản mẫu.

- Cần phải có chỉ dẫn cụ thể chuẩn bị mẫu trước khi tiến hành phân tích (ví dụ trộn mẫu, lọc, lắng, kết tủa) các chỉ tiêu liên quan đến kim loại nặng hoặc các chất hữu cơ dễ bay hơi. Chỉ dẫn lấy mẫu với đặc trưng đồng đều luôn phải có khi lập kế hoạch lấy mẫu, nhìn chung là phải tách được các chất gây đục bằng cách lắng, ly tâm, lọc. Khi phân tích kim loại nặng, thích hợp hơn cả là lấy được cả hai loại mẫu: lọc và chưa lọc để đánh giá hàm lượng kim loại hòa tan (trong mẫu lọc) và tổng kim loại (trong mẫu chưa lọc). Với các mẫu cần phân tích kim loại nặng, trước tiên phải đưa một lượng axit vào mẫu sao cho pH của mẫu phải thấp hơn 2 (chú ý tới mức độ pha loãng mẫu). Đối với mẫu lọc, hãm mẫu với axit tiến hành sau lọc.

•Các mẫu nước cần được nhận dạng bằng cách gán các ký hiệu và thông tin cho chúng, tốt nhất là dán các nhãn lên từng chai lọ. Các thông tin cần thiết bao gồm: vị trí lấy mẫu, nhiệt độ của nước cũng như các thông tin liên quan khác như điều kiện thời tiết, độ sâu lấy nước (mức nước), tốc độ dòng chảy, quãng đường vận chuyển. Trên nhãn nên dành chỗ trống để bổ sung thêm các thông tin khác như ngày, thời gian vận chuyển mẫu về phòng thí nghiệm.

15.2.2 Vị trí lấy mẫu

Yêu cầu về giám sát chất lượng nước đối với các công trình cấp nước nông thôn đòi hỏi phải thu thập và xét nghiệm mẫu nước nguồn, nước đã được xử lý và nước trong hệ thống đường ống phân phối nước. Việc chọn vị trí lấy mẫu cần được tiến hành hết sức cẩn thận nhằm đảm bảo mẫu đại diện chính xác cho chất lượng nước được lấy mẫu.

Nước nguồn

Nước nguồn là nước nguyên liệu cho hệ thống cấp nước. Đặc trưng của nước nguồn là yếu tố cần thiết để quyết định lựa chọn nguông nước cấp và các yêu cầu xử lý. Sự khác biệt về nhiệt độ, pH, độ kiềm, màu sắc, độ đục và chất lượng sinh học của các nguồn nước khác nhau dẫn đến quy trình xử lý nước khác nhau. Thu thập và phân tích mẫu nước nguồn luôn là công việc phải thực hiện đầu tiên khi tiến hành xây dựng một hệ thống cấp nước.

Thu mẫu từ nước giếng khoan chỉ thực hiện khi bơm đã hoạt động sau một khoảng thời gian nào đó, sao cho mẫu thu được là từ giếng chứ không phải từ ống thu nước của giếng. Tốc độ bơm nước từ giếng cũng cần được ấn định khi lấy mẫu phân tích nhằm thu được các đặc trưng phụ thuộc vào tốc độ nạp nước vào giếng bơm. Đối với các hệ thống cấp nước sử dụng đồng thời nhiều giếng khoan, cần tiến hành lấy mẫu phân tích vi sinh (mẫu đơn) từ tất cả các giếng. Nếu nước được lấy nhiều giếng khoan và được trộn lẫn để đưa vào hệ thống xử lý thì cần lấy các mẫu nước thô từ mỗi giếng trước khi nước được trộn lẫn. Khi tiến hành công tác lấy mẫu trong trường hợp này giả thiết là đã có sẵn hệ thống đường ống riêng lẻ và vòi lấy nước riêng từ mỗi giếng trước khi nước đi vào hệ thống xử lý. Nếu không có vòi lấy nước riêng trên từng tuyến ống dẫn thì phải tắt máy bơm và mở nút vệ sinh của bơm để lấy mẫu. Lý tưởng nhất là mẫu được lấy từ vòi nước lắp trên đường ống dẫn nước thô càng gần giếng khoan càng tốt. Thông thường người ta lắp vòi nước trong trạm bơm (trạm bơm cấp 1 nối với nguồn nước ngầm) và vòi nước có thể mở, trong trường hợp đó, mẫu lấy từ vòi luôn là nước mới đại diện cho nước nguồn. Chú ý khi lấy mẫu tránh để nước thải hoặc đã qua xử lý chảy ngược vào giếng khoan. Mẫu nước nguồn phải là mẫu được lấy trước khi nước đi vào bể chứa, bể áp lực và tất nhiên là trước khi xử lý.

Đối với các nguồn nước mặt, có thể sẽ gặp khó khăn khi lấy mẫu tại điểm thu nước nằm xa bờ. Không nên lấy mẫu nước gần bờ do nước thường có độ đục cao, nhiều tảo và vi khuẩn vì nó không đại diện chính xác cho chất lượng nước tại điểm thu nước. Để có được đặc trưng đầy đủ của nước nguồn nên lấy mẫu nước trước khi tiến hành mọi khâu xử lý. Nếu hệ thống sử dụng nhiều nguồn nước mặt hoặc trộn lẫn nước mặt với nước ngầm thì cần lấy mẫu riêng từng nguồn nước trước khi chúng được trộn lẫn.

Mẫu nước lấy từ sông, suối, từ các dòng chảy có đặc trưng biến động về chất lượng theo độ sâu, tốc độ dòng chảy, khoảng cách kể từ bờ đến điểm lấy mẫu, khoảng cách giữa hai bờ. Nếu điều kiện thiết bị lấy mẫu cho phép thì nên lấy mẫu tổ hợp ở các độ sâu khác

nhau tại giữa dòng chảy. Mẫu được lấy theo cách trên sẽ đại diện cho dòng chảy. Nếu chỉ lấy mẫu đơn lẻ thì nên lấy tại vị trí giữa dòng và ở độ sâu tại điểm giữa của cột nước.

Nước từ các nguồn tĩnh (ao, hồ) có đặc trưng biến động theo mùa do nước mưa, nước chảy tràn và gió. Xác định vị trí, độ sâu và số lượng mẫu phụ thuộc vào điều kiện cụ thể của địa hình và mục đích đánh giá.

Nước trong hệ thống xử lý

Nước đã được xử lý là tất cả các loại nước đã qua một hoặc nhiều quá trình xử lý như lọc có sự hỗ trợ của hóa chất, xử lý sắt và mangan, khử trùng sơ bộ, kiểm soát ăn mòn, làm mềm nước, flo hóa nước, v.v… Cần lựa chọn các điểm lấy mẫu sao cho từng khâu, từng quá trình đã được hoàn tất. Các đăn trưng thu được trong hệ thống xử ly sử dụng để kiểm soát chế độ vận hành.

Nước trong hệ thống phân phối

Hệ thống phân phối là toàn bộ mạng lưới bể chứa, bồn chứa, tháp nước, trạm bơm, bơm, van, đồng hồ nước và các đường ống dịch vụ cấp nước đến đối tượng người tiêu dung. Vị trí lấy mẫu phải là những điểm cách nơi nước đã được xử lý. Những vị trí này cần đại diện và bao phủ hệ thống phân phối, đặc biệt là những vị trí có thể suy giảm chất lượng nước, lượng clo dư và những nơi có khả năng tạo thành các sản phẩm phụ của hóa chất khử trùng. Các vị trí lấy mẫu cần thiết như các bể nước trên cao của hệ thống mạng lưới phân phối, các điểm chết, các đường ống chính lâu năm, các vòng tròn phân phối, các điểm có khả năng xảy ra hiện tượng nước bên ngoài chảy ngược vào hệ thống (thẩm lậu) và những điểm đặc biệt khác trong hệ thống phân phối. Trong một số trường hợp khử trùng thứ cấp được tiến hành trong hệ thống (trạm bơm thêm clo). Thì cần lấy mẫu ngay sau khi khử trùng thứ cấp được tiến hành.

Mục tiêu là kiểm tra chất lượng nước cấp cho người sử dụng. Nếu lấy mẫu nước từ các hộ dân thì cần lấy mẫu nước từ vòi nước lạnh để loại trừ ảnh hưởng của cặn lắng (ví dụ trong trong trong bình nước nóng). Mẫu nước được lấy trước khi nước được làm mềm hoặc đã qua các thiết bị khác xử lý nước hộ gia đình . Tốt hơn cả là lấy từ các vòi nước nằm trên đường ống dịch vụ nối thẳng với đường ống chính. Tránh lấy mẫu nước từ các vòi nước ít được sử dụng do sự phát triển cục bộ của vi sinh và cặn khoáng hình thành trong đường ống. Khi lấy mẫu phân tích vi sinh không để các mẫu nước bị ô nhiễm bởi các loại vi khuẩn không mang tính đại diện trong qua trình lẫy mẫu. Tránh lấy mẫu tại các đường ống trong đó áp lực nước không ổn định do những thay đổi áp suất tạm thời trong đường ống có thể làm bung các mảng vi sinh và cặn khoáng bám và thành ống và do đó làm ảnh hưởng đến tính đại diện của mẫu. Cũng không nên lấy mẫu tại các vòi nước rò rỉ và những vòi nước chảy ngược lên trên.

Một vấn đề cần quan tâm là tính đại diện của mẫu vì một mẫu nước được lấy tại vòi nước phải đại diện chính xác cho nước trong các đường ống và các bộ phận khác của hệ thống phân phối.

Khi lấy mẫu trong đường ống dẫn thì không cần phải xả nước trước do dòng chảy luôn lưu thông trong hệ thống ống dẫn.

Trong khi lấy mẫu nước từ vòi hoặc điểm lấy mẫu trong hệ thống xử lý nước cần hết sức cẩn thận để tránh làm ô nhiễm mẫu nước. Trước khi xả nước có thể rửa các vòi nước bị bẩn bằng chất tẩy rửa không chứa phosphat và dùng nước của vòi để rửa. Tuyệt đối không rửa vòi nước bằng các chất hóa học như metanol, hexan hoặc các loại cồn.

Không lấy mẫu từ các vòi cứu hỏa hoặc vòi nước tưới cây và các thiết bị khác gắn với vòi nước và luôn phải thay những vòi nước bị han rỉ hoặc rò rỉ trước khi lấy mẫu.

Đôi khi phải lấy mẫu nước tĩnh trong hệ thống đường ống, từ bình nước nóng, từ bể chứa trong gia đình để xác định xem nước có bị ô nhiễm chì hoặc các chất ô nhiễm khác hay không. Mục đích của cách lấy mẫu trên là để đánh giá đặc trưng của nước sau giai đoạn vận chuyển nước trong hệ thống phân bố trong trạng thái tĩnh. Trước khi lấy mẫu trong trạng thái nước tĩnh, không sử dụng nước trong hệ thống trong khoảng thời gian từ 3 ngày đến 1 tuần. Có thể tiến hành lấy mẫu sau khi đã xả đi một lượng nước nhỏ trong đường ống ngay sát vòi nước.

Nếu mẫu nước được thu thập trực tiếp từ giếng đào, giếng khoan dùng bơm tay hoặc bơm điện, hoặc từ các nguồn tự chảy không qua xử lý, khử trùng hoặc phân phối thì mẫu nước được coi là mẫu nước nguồn, không phải là mẫu nước tại vòi nước.

15.2.3 Thao tác lấy mẫu

Lấy mẫu nước cần phải đáp ứng các tiêu chí:

- Tính trung bình của mẫu.
- Không bị nhiễm bẩn thêm từ công việc lấy mẫu (nhiễm bẩn thứ cấp).
- Kết quả phân tích nhận được từ mẫu nước có tính đại diện cho nguồn nước. Bất kỳ sự nhiễm bẩn thứ cấp và thay đổi nào về phương diện hóa học, sinh học cũng cần được ngăn chặn, loại bỏ, trong trường hợp không thể khắc phục thì các đặc trưng dể biến động cần được đánh giá ngay tại hiện trường hoặc "hãm" chúng lại để có thể xác định tại phòng thí nghiệm.

Sau khi nhận được thông tin về mục đích lấy mẫu phân tích, người lấy mẫu cần tiến hành các bước sau :

- Chuẩn bị dụng cụ và phương tiện lấy mẫu thích hợp.
- Tiến hành lấy mẫu.
- Bảo quản và vận chuyển mẫu về phòng thí nghiệm.

15.2.4 Chai đựng mẫu

Chai thủy tinh

Mẫu nước phân tích thường được đựng trong chai thủy tinh. Chai thủy tinh có nút vặn bằng thủy tinh thích hợp hơn so với chai thủy tinh được nút bằng các loại vật liệu khác (cao su, gỗ, nhựa…). Chai thủy tinh mới cần được tráng bằng axit loãng và rửa sạch với nước cất sau đó nhằm trung hòa lượng kiềm bám ở phía trong chai khi sản xuất.

Chai thủy tinh được dùng trong các trường hợp mà các chất cần phân tích bị thay đổi nếu dùng chai nhựa hay chúng bị hấp phụ lên nhựa, ví dụ một số kim loại nặng như bạc, chì, kẽm. Hướng dẫn trên cũng được áp dụng tương tự đối với chai nhựa, vật liệu nhựa có khả năng hấp phụ một số trên chai thủy tinh kim loại nặng.

Biện pháp khá an toàn là nên axit hóa (với axit nitric, clohydric, sunfuric) ngay khi lấy mẫu để tránh hiện tượng kết tủa kim loại nặng lên thành chai (kể cả chai nhựa lẫn chai thủy tinh), vì trong môi trường kiềm và trung tính (pH >7) kim loại nặng dễ bị kết tủa. Mẫu được hãm với axit cụ thể cần được thông báo cho phòng thí nghiệm phân tích. Cần chú ý để chai thủy tinh không bị vỡ khi bảo quản và vận chuyển.

Với một số phân tích đặc thù, ví dụ như chất hữu cơ dễ bay hơi thì cần để trống một khoảng không gian ở trên (không lấy đầy), nút chai cần phải kín và có tính dẻo đàn hồi để có thể chọc kim tiêm vào hút nước ra mà không cần mở nắp chai.

Khi cần phân tích các chất hữu cơ có hàm lượng nhỏ như hydrocarbon thơm đa vòng (PAH), hợp chất hữu cơ, clo cần phải tiến hành bước tách chiết (làm giàu mẫu) thì lượng mẫu nước cần khá lớn (5 – 10 lít), bình thủy tinh được sử dụng cho mục đích trên.

Chai lọ thủy tinh cũng là đồ đựng thích hợp mẫu nước để phân tích oxy và các chỉ tiêu vi sinh.

Chai nhựa

Trong rất nhiều trường hợp có thể sử dụng chai nhựa để lấy mẫu nước. Chai nhựa có ưu điểm là không bị vỡ ngay cả khi đong đầy nước và nhiệt độ thay đổi như có thể xảy ra đối với chai thủy tinh. Vật liệu nhựa được chọn lựa sao cho nó trơ với các đặc trưng cần đánh giá. Nhựa polyetylen là loại trơ, thích hợp cho mục đích đựng mẫu nước. Hình dạng chai nhựa ít ảnh hưởng đến chất lượng nước, nó chỉ ảnh hưởng một chút đối với động tác lấy mẫu, vận chuyển và cất giữ. Chai nhựa sẽ thích hợp hơn so với chai thủy tinh khi đựng mẫu nước nhằm phân tích silicat và carbonat vì hai thành phần trên có thể bị chiết ra từ thủy tinh.

Chai nhựa cũ có thể sử dụng để đựng mẫu nước thải, còn đối với nguồn nước khác thì tốt nhất là dùng chai mới vì giá thành không đắt hơn nhiều so với công làm sạch chai cũ.

Nhãn mác đánh dấu

Chai lấy mẫu cần được dán nhãn mác để tránh nhầm lẫn. Nhãn mác buộc trên cổ chai hoặc dán trên thành chai đều có thể sử dụng. Mác nhãn cần chứa tối thiểu các thông tin sau: vị trí lấy mẫu, tên mẫu, ngày, giờ lấy mẫu.

Tên mẫu nước có thể chi tiết hóa thêm các yếu tố: các chỉ tiêu đo tại hiện trường (bổ xung), tốc độ dòng chảy, chế độ hãm bảo quản mẫu.

15.2.5 Kỹ thuật lấy mẫu

Sau khi đã xúc rửa chai bằng chính nguồn nước cần lấy ít nhất 3 lần mới lấy nước vào chai, thường là không đầy tràn, để khoảng trống 1 % thể tích của chai (với chai 0,5 lít, khoảng trống bằng cỡ kích thước của hạt ngô). Chỉ trong rất ít trường hợp thì mới đựng nước đầy chai, ví dụ phân tích phóng xạ, khi đó cần áp dụng các biện pháp để chai không bị vỡ (do nhiệt) hoặc nước rỉ ra qua nút chai.

Nếu nguồn nước chứa chất đục dễ lắng thì tốt hơn cả là tách phần đục riêng, khi đó phải lấy hai mẫu: đục và trong và cần chú ý đến tỷ lệ thể tích nước của hai phần đục, trong.

Hai phương thức lấy mẫu thông dụng là lấy mẫu đơn lẻ hay mẫu tổ hợp.

Mẫu đơn lẻ

Mẫu đơn lẻ là mẫu nước được lấy tại một thời điểm và vị trí cụ thể nào đó và vì vậy nó chỉ đại diện cho thành phần của nước tại vị trí và thời điểm đó. Tuy vậy, nếu thành phần của nguồn nước tương đối ổn định trong một thời gian dài và trong một vùng rộng thì có thể cho rằng nó đại diện cho nguồn nước đó theo thời gian hoặc vị trí hay cả hai.

Một số nguồn nước cấp, nước mặt (nước biển) có đặc trưng đó, trong khi nguồn nước ngầm dễ biến động hơn.

Nếu một nguồn nước được biết sẽ biến động về chất lượng theo thời gian thì kết quả đánh giá cho từng mẫu đơn lẻ lấy theo chu kỳ thời gian sẽ cho biết mức độ, tần xuất và khoảng biến động của nguồn nước đó. Các mẫu đơn lẻ có thể lấy cách nhau từ năm phút đến hàng giờ. Với các mẫu nước lấy từ nguồn tự nhiên thay đổi theo mùa (mưa, khô), mẫu lấy theo thời gian có thể thực hiện theo chu kỳ của tháng. Nếu đặc trưng của nguồn thay đổi theo vị trí thì mẫu đơn lẻ được lấy từ các vị trí thích hợp khác nhau.

Mẫu trộn

Mẫu trộn được hiểu là mẫu nước đơn lẻ lấy ở cùng một vị trí tại các thời điểm khác nhau. Các mẫu đơn lẻ được lấy với cùng một thể tích, trộn đều với nhau và lấy một phần hỗn hợp đó thành một mẫu chung. Mẫu trộn còn được gọi cụ thể là "trộn theo thời gian" để phân biệt với "mẫu tích hợp" là loại mẫu trộn từ nhiều vị trị trong cùng thời điểm

Mẫu trộn được sử dụng vào mục đích trung bình hóa các số liệu của các đặc trưng có biến động mạnh theo thời gian mà không phải phân tích quá nhiều mẫu đơn lẻ. Để đạt được mục tiêu trung bình hóa, mẫu trộn được lấy theo thời gian 24 giờ có thể coi đạt tiêu chuẩn trong phần lớn các trường hợp. Trong một số trường hợp cụ thể, thời gian lấy mẫu trộn có thể dài hoặc ngắn hơn 24 giờ.

Mẫu trộn không thích hợp đối với các đặc trưng có biến động mạnh trong quá trình bảo quản, khi đó biện pháp tốt nhất là xác định ngay tại hiện trường. Các đặc trưng điển hình không phù hợp với mẫu trộn như các khí tan trong nước, hàm lượng clo dư, sunfit tan, nhiệt độ, pH. Sự thay đổi một số đặc trưng kéo theo sự thay đổi của các thành phần khác, ví dụ sự thay đổi của khí carbonic, oxy hòa tan, pH, nhiệt độ sẽ làm thay đổi hàm lượng của sắt, mangan, độ cứng, độ kiềm.

Vì lý do đã nêu trên, mẫu trộn theo thời gian chỉ sử dụng để xác định các thành phần trong điều kiện lấy mẫu, vận chuyển và cất giữ cụ thể.

Thùng chứa mẫu nước trộn cần đủ lớn, miệng rộng, có nắp đậy để đảm bảo thao tác thuận tiện. Khoảng cách thời gian lấy mẫu có thể kéo dài (đều đặn) từ 5 phút đến 1 giờ. Sau khi lấy đủ số lượng mẫu, trộn đều và lấy được mẫu trộn.

Mẫu tích hợp

Mẫu tích hợp hay còn gọi là mẫu trộn theo vị trí là mẫu đơn lẻ lấy tại các vị trí khác nhau tại cùng một thời điểm (thời gian càng gần nhau càng tốt). Mẫu tích hợp cung cấp thông tin về các nguồn nước có dòng chảy (sông, suối) hoặc các nguồn nước lặng với quy mô rộng về diện tích hay độ sâu (ao, hồ). Chất lượng nước tại các vị trí khác nhau của các nguồn nước trên thường có biến động, vì vậy số liệu của mẫu tích hợp giúp cho việc quan trắc chất lượng nguồn nước và xây dựng giải pháp công nghệ xử lý thích hợp.

15.2.6 Dụng cụ lấy mẫu

Mẫu đơn lẻ có thể lấy theo phương pháp thủ công. Mẫu lấy ở độ sâu của lớp nước được lấy bằng cách sử dụng các thiết bị thích hợp, ví dụ thiết bị Ruthner. Thiết bị Ruthner bao gồm một bình có nắp kín, khi thả thiết bị tới một độ sâu nhất định (thước dây gắn với bình có hiển thị độ dài) sẽ bật mở nắp để nước tràn vào bình, khi nước đầy thả nắp đậy trở lại.

Mẫu được lấy theo phương pháp tự động hoặc bán tự động là xu hướng ngày càng phát triển do vậy lấy mẫu đảm bảo khách quan hơn và đỡ tốn công hơn.

15.3 Bảo quản mẫu

15.3.1 Nguyên tắc chung

Bảo quản mẫu là thời gian lưu giữ mẫu kể từ khi lấy mẫu cho tới khi phân tích. Đặc trưng của nước biến đổi từ khi lấy mẫu tới khi phân tích là điều không thể tránh khỏi, vì vậy kỹ thuật bảo quản mẫu chỉ có khả năng hãm bớt sự thay đổi của chúng. Bản chất hay nguyên nhân của sự thay đổi đặc trưng trong quá trình bảo quản mẫu bao gồm:

- Một số đặc trưng sẽ biến động trước khi phân tích, ví dụ chúng bị hấp phụ hoặc chúng bị trao đổi ion trên (với) vật liệu của chai dựng mẫu. Các ion nhôm, cadmi, crom, đồng, sắt, chì, mangan, bạc, kẽm chịu sự tác động trên, vì vậy khi phân tích chúng, mẫu nước cần được lấy riêng (với mẫu phân tích các chỉ tiêu khác như độ kiềm, cứng, chất hữu cơ…) vào chai sạch, mẫu được hãm với axit nitric sao cho pH của mẫu nhỏ hơn 2 để hạn chế quá trình kết tủa và hấp phụ.

- Sự thay đổi nhiệt độ của nước dẫn tới thay đổi một loạt các đặc trưng trong thời gian tính bằng phút: đó là các đặc trưng pH và các khí tan (O_2, CO_2….). Sự thay đổi nhanh các đặc trưng trên của nước dẫn tới yêu cầu thực hiện các phép đo tại hiện trường để xác định: nhiệt độ, pH, hàm lượng các khí tan. Trên cơ sở đó, các số liệu phân tích trong phòng thí nghiệm nhận được sau đó sẽ được hiệu chỉnh lại.

- Sự thay đổi cân bằng của hệ pH – độ kiềm – khí carbonic có thể dẫn đến kết tủa của canxi carbonat, làm giảm hàm lượng canxi và độ cứng tổng trong nước.

- Sắt (II) và mangan (II) trong nước ngầm tan ở trạng thái hóa trị thấp (hóa trị II) và kết tủa (ít tan) khi tồn tại ở trạng thái hóa trị cao, vì vậy chúng có thể kết tủa khi bị oxy hóa với oxy của khí quyển hoặc tan ra từ chất sa lắng, phụ thuộc vào pH và thế oxy hóa khử (ORP) của môi trường.

- Sự hoạt động của vi sinh trong mẫu nước có khả năng làm thay đổi tỷ lệ của hỗn hợp amoniac – nitrit, nitrat, pH, độ kiềm, một số chất hữu cơ dễ phân hủy và oxy của mẫu nước.

- Clo dư sau quá trình khử trùng rất dễ chuyển hóa thành ion clorua do quá trình tự phân hủy, đặc biệt dưới điều kiện ánh sáng.

- Hoạt động của vi sinh vật cũng có thể dẫn tới thay đổi trạng thái hóa trị của một số chất trong nước. Một số chất hữu cơ được vi sinh vật sử dụng để tổng hợp tế bào. Khi chết và phân hủy, từ tế bào của vi sinh vật hình thành các chất hữu cơ tan, không tan và giải phóng ra amoniac và phosphat.

- Các hợp chất có tính khử như sunfit, sunfua, iodua, sắt (II), cyanua có thể giảm do quá trình cất giữ. Natri, silic, borat có thể tăng lên do bị chiết ra từ chai thủy tinh. Crom (VI) có thể bị khử thành crom (III).

- Phần không gian trống phía trên của chai đựng mẫu nước rất ảnh hưởng đến thành phần hợp chất hữu cơ dễ bay hơi. Để tránh bị mất mát chất hữu cơ dễ bay hơi thì chai cần được đong đầy khi lấy và bảo quản. Đong đầy nước vào chai có nút vặn không dễ, rất có thể bị tràn và làm loãng chất bảo quản, vì vậy hợp lý hơn cả là sử dụng loại chai nút dẻo, khi phân tích dùng kim tiêm để hút mẫu ra khỏi chai.

15.3.2 Thời gian lưu giữ mẫu

Thời gian lưu giữ mẫu được tính từ khi lấy đến khi phân tích. Về nguyên tắc, thời gian lưu giữ mẫu càng ngắn thì kết quả phân tích càng phản ánh tốt đặc trưng của mẫu nước. Một số chỉ tiêu cần được đo ngay tại hiện trường, tại thời điểm lấy mẫu. Đối với mẫu trộn (lấy tại một vị trí theo thời gian) thì thời gian lấy mẫu được tính từ lúc trộn mẫu cuối cùng để được mẫu trộn. Rất khó để đưa ra chỉ dẫn cụ thể về tính hợp lý của thời gian lưu mẫu vì nó phụ thuộc vào các chỉ tiêu cần đánh giá và điều kiện lưu giữ, bảo quản mẫu.

Những chỉ tiêu bị thay đổi do vi sinh vật phát triển trong thời gian lưu giữ mẫu được hạn chế đáng kể khi mẫu được giữ ở nhiệt độ thấp (dưới 4 ^{0}C nhưng không đóng băng) và trong bóng tối. Nếu thời gian lưu giữ mẫu dài, ảnh hưởng đến đặc trưng của mẫu thì cần áp dụng các giải pháp bảo quản mẫu (bảng 15.1) trong đó cần ghi rõ thời gian lưu giữ mẫu và phương pháp bảo quản.

15.3.3 Kỹ thuật bảo quản mẫu

Để làm giảm tối đa nguy cơ bay hơi và phân hủy các thành phần tạp chất trong mẫu do vi sinh, mẫu cần được bảo quản lạnh, càng lạnh càng tốt nhưng không để đóng băng. Ngay sau khi lấy mẫu, chai đựng mẫu nên được xếp vào hộp xốp được ướp lạnh bằng đá để vận chuyển về phòng thí nghiệm phân tích.

Khi lấy mẫu trộn, thùng đựng mẫu cần được giữ lạnh ở 4 ^{0}C trong suốt quá trình thu mẫu. Mẫu về tới phòng thí nghiệm cần được phân tích càng sớm càng tốt, nếu không thì phải làm lạnh mẫu ở 4 ^{0} C.

Sử dụng hóa chất để bảo quản mẫu chỉ thực hiện khi biết chắc chắn rằng nó không ảnh hưởng đến chỉ tiêu phân tích. Khi sử dụng, hóa chất được đưa vào chai khi chưa có nước với cùng tỷ lệ (thể tích) cho tất cả các chai sẽ sử dụng. Không có loại hóa chất riêng biệt nào có thể sử dụng cho mọi mục tiêu bảo quản mà nó chỉ phù hợp với từng đối tượng cụ thể, một chất bảo quản tốt cho chỉ tiêu này có thể ảnh hưởng xấu tới chỉ tiêu cần phân tích khác. Trong trường hợp trên cần phải lấy mẫu riêng biệt để phân tích. Tất cả các phương pháp và hóa chất bảo quản đều tỏ ra không có hiệu quả đối với các chất lơ lửng. Formandehit là chất gây nhiều thay đổi đặc trưng của nước vì vậy không nên sử dụng nó làm chất bảo quản.

Bảo quản mẫu bằng hóa chất thường chỉ dùng trong một số trường hợp để kìm hãm sự hoạt động của vi sinh, chống lắng kết tủa của kim loại nặng, hạn chế sự hao hụt của chất hữu cơ dễ bay hơi và ngăn cản các phản ứng tạo ra trong khi lấy, vận chuyển và cất giữ mẫu.

Hóa chất thích hợp dùng cho một số đối tượng cụ thể được ghi trong bảng (15.1)

Bảng 15.1 Chỉ dẫn về thao tác lấy mẫu (theo Tiêu chuẩn Hiệp hội sức khỏe cộng đồng Mỹ, APHA 1995)

Chỉ tiêu	Loại chai: nhựa (n), thủy tinh (tt)	Thể tích mẫu tối thiểu (ml)	Kiểu mẫu đơn(đ), trộn (t)	Bảo quản	Thời gian lưu giữ tối đa, giờ(g), ngày (ng). An toàn /quy định.
Độ axit	n, tt	100	đ	Giữ lạnh	24g /14ng
Độ kiềm	n, tt	200	đ	Giữ lạnh	24g /14ng

BOD	n, tt	1000	đ	Giữ lạnh	6g /48g
Borat	n	100	đ, t	Không cần	28ng /180ng
Bromua	n, tt	100	đ, t	Không cần	28 ng / 28 ng
Carbon hữu cơ tổng (TOC)	tt	100	đ, t	Phân tích ngay hoặc giữ lạnh và cho thêm H_2SO_4, hoặc H_3PO_4 để pH <2	7 ng / 28 ng
Khí carbonic	tt	100	đ	Phân tích ngay	Không lưu giữ
COD	n, tt	50	đ, t	Phân tích ngay càng tốt hoặc cho thêm H_2SO_4 để pH<2, làm lạnh	7ng / 28ng
Clorua	n, tt	50	đ, t	Không cần	28 ng
Clo dư	n, tt	500	đ	Phân tích ngay	0,5 g / Không được lưu giữ
Clodioxit	n, tt	500	đ	Phân tích ngay	0,5 g / không quy định
Màu	N,tt	500	đ, t	Giữ lạnh	28ng / 28ng
Độ dẫn điện	n, tt	500	đ, t	Giữ lạnh	28ng / 28ng
Cyanua tổng	n ,tt	500	đ, t	Thêm NaOH để pH>12, giữ tối	24g / 14ng; 24g nếu có sunfua
Florua	n	300	đ, t	Không cần	28ng / 28ng
Độ cứng	n, tt	100	đ, t	Cho thêm HNO_3 để pH<2	180ng /180ng
Iodua	n, tt	500	đ, t	Phân tích ngay	0,5g / không quy định
Ion kim loại chung	n(A), tt(A)	500	đ, t	Lọc ngay để phân tích dạng tan, cho thêm HNO_3 để pH<2	180ng / 180ng
Crom (VI)	n(A), tt(A)	300	đ	Giữ lạnh	24g / 24g
Thủy ngân	n(A), tt(A)	500	đ, t	thêm HNO_3 để pH<2, giữ lạnh	28ng / 28ng
Amoni	n, tt	500	đ, t	Phân tích ngay hoặc cho thêm H_2SO_4 để pH<2, làm lạnh	7ng / 28ng
Nitrat	N, tt	100	đ, t	Phân tích ngay hoặc giữ lạnh	48g / 48g (48ng nếu nước được khử trùng với clo
Nitrat + Nitrit	n, tt	200	đ, t	Thêm H_2SO_4 để pH<2, giữ lạnh	Không / 28ng
Nitrit	n, tt	100	đ, t	Phân tích ngay hoặc	Không / 48ng

				giữ lạnh	
Nitơ Kjehdahl	n, tt	500	đ,t	Thêm H_2SO_4 để pH<2, làm lạnh	7ng / 28ng
Dầu mỡ	tt (miệng rộng)	1000	đ, t	Thêm HCl để pH<2, giữ lạnh	7ng / 28ng
Mùi	tt	500	đ	Phân tích 27 ngày, giữ lạnh	6g / không
Chất bảo vệ thực vật	tt(H)	1000	đ, t	Giữ lạnh, thêm 1000 mg/l axit ascobic nếu có tồn tại clo dư	7ng / 7ng, cho tới khi chiết hoặc 40 ngày sau khi đã chiết
Phenol	n, tt	500	đ, t	Thêm H_2SO_4 để pH<2, giữ lạnh	28ng
Oxy hòa tan (DO)	n (chai BOD), tt	300	đ	Phân tích ngay	0,5g
Ozon	tt	100	đ	Phân tích ngay	0,5g
pH	n, tt	50	đ	Phân tích ngay	2g
Phosphat	tt(A)	100	đ	Lọc ngay khi phân tích dạng tan, giữ lạnh	48g
Độ muối	tt, gắn xi	240	đ	Phân tích ngay, hoặc nút gắn xi	180ng
Silic	n, tt	200	đ, t	Giữ lạnh	28ng / 28ng
Chất rắn tan	n, tt	200	đ, t	Giữ lạnh	7ng / 7ng
Sunfat	n, tt	100	đ, t	Giữ lạnh	28ng / 28ng
Sunfua (S^{2-})	n, tt	100	đ	Giữ lạnh cho 4 giọt kẽm axetat/100ml; cho NaOH để pH>9	ng/28ng
Vị	n, tt	500	đ	Phân tích ngay, giữ lạnh	24g
Nhiệt độ	n, tt		đ	Phân tích ngay	
Độ đục	n, tt	100	đ, t	Phân tích trong ngày. Giữ tối đến 24 giờ, giữ lạnh	24g/48g

Ghi chú :Ký hiệu n(A), tt(A) là chai nhựa hay thủy tinh được tráng rửa với axit nitric pha loãng theo tỉ lệ 1:1 từ dạng đặc. tt (H) là chai thủy tinh tráng với dung môi hữu cơ. Chỉ tiêu in đậm là các thông số trong QCVN 02:2009/BYT.

PHÂN TÍCH CÁC CHỈ TIÊU TRONG PHÒNG KIỂM NGHIỆM

16. pH

16.1 Khái niệm cơ bản

Thông số pH là một trong những đặc trưng quan trọng và thông dụng nhất được sử dụng để đánh giá tính chất hóa học của nước. Một loạt các quá trình công nghệ xử lý nước như trung hòa, keo tụ, kết tủa, làm mềm nước, khử trùng đều phụ thuộc vào pH của môi trường nước. Đại lượng pH đặc trưng cho sự có mặt của axit hay kiềm với mức nồng độ của chúng.

Thông số pH dễ xác định chính xác bằng máy đo sử dụng điện cực thủy tinh hay xác định khoảng (thô) giá trị bằng biện pháp sử dụng các phương tiện đơn giản khác như giấy quỳ.

Trong tự nhiên, các nguồn nước thường ít khi có pH thấp hơn 5 và cao hơn 9 đơn vị khi các nguồn nước không chịu những tác động đặc biệt do con người hoặc do tự nhiên gây ra.

Nguồn nước có pH = 7,0 là nước trung hòa, tại đó hàm lượng axit và kiềm bằng nhau. Giá trị pH của nguồn nước đặc trưng cho tính axit hoặc kiềm: giá trị pH thấp thì nguồn chứa nhiều axit, ngược lại thì chứa nhiều kiềm.

Tính axit trong nước có nguyên nhân là sự tồn tại của ion $H^{\bullet}$, chúng hình thành từ các axit mạnh nhân tạo (axit H_2SO_4, HCl), do quá trình phân ly của chúng trong môi trường nước, ví dụ:

$$HCl \bullet H_2O \rightarrow H_3O^+(H^+) \bullet Cl^- \qquad (16\text{-}1)$$

Không chỉ các axit mạnh có khả năng cung cấp H^+ cho nước để làm giảm pH mà có rất nhiều các yếu tố tự nhiên, các nguyên liệu sử dụng trong công nghệ xử lý cũng là nguồn tạo ra axit. Ví dụ, khi sử dụng phèn chua [$Al_2(SO_4)_3.14H_2O$] hay phèn sắt để keo tụ nguồn nước, khi thủy phân, các ion Al^{3+} tạo ra $H^{\bullet}$:

$$Al^{3\bullet} + H_2O \rightleftharpoons 3Al(OH)_3 + 3H^{\bullet} \qquad (16\text{-}2)$$

Lượng axit tạo ra do quá trình thủy phân trên khá lớn: 1 kg phèn nhôm khi thủy phân tạo ra một lượng axit tương đương với 0,75 lít axit clohydric loại đặc (36 %). Điều đó giải thích vì sao cần phải đặc biệt chú ý khi sử dụng phèn nhôm làm chất keo tụ, thùng chứa, cánh khuấy và bơm dung dịch phèn nhôm dễ bị ăn mòn bởi axit.

Khí carbonic (CO_2) tồn tại trong nước có nguồn gốc từ nhiều quá trình: phân hủy từ các khoáng chất khi tiếp xúc với nguồn nước ngầm, thấm từ không khí vào nước, do hoạt động của động vật và thực vật (hô hấp), đặc biệt là vào ban đêm tại các ao hồ có nhiều rong, rêu, tảo. Tuy nhiên, axit carbonic (hình thành do phản ứng của CO_2 với nước) là axit yếu nên pH của nước chứa CO_2 sẽ có pH không thấp lắm, ít khi nhỏ hơn 5. Nước mưa có pH thấp hơn 7 do khi ngưng đọng từ hơi nước nó đã hấp thụ khí CO_2 từ không khí, trong các vùng công nghiệp nó còn bị ô nhiễm thêm bởi các khí thải chứa hợp chất lưu huỳnh hoặc nitơ (sinh ra từ quá trình đốt nhiên liệu).

Một số vùng đất "chua" cũng là nguồn axit đối với nước. Vùng đất chua thường nhiễm phèn nhôm, phèn sắt, chất hữu cơ (đất chứa than bùn). Axit tạo thành do quá trình phân ly và thủy phân của các đối tượng trên khi chúng tiếp xúc với nước.

Một số vùng có hoạt động khai khoáng (quặng kim loại, than đá), khi bóc tách đất đá hoặc thu nhặt không triệt để nguồn khoáng sản thì các hợp chất chứa lưu huỳnh (CuS, FeS, MnS, PbS…) bị phơi nhiễm tiếp xúc với nước, với oxy khí quyển và bị oxy hóa bởi một số loại vi sinh vật tạo ra axit, sunfat và các ion kim loại tan. Các hồ ao chứa nước ở xung quanh vùng khai thác khoáng sản thường có đặc trưng trên.

Nhìn chung, các nguồn nước ngầm tồn tại trong vùng đất đá chứa silicat thường có pH thấp, trong vùng chứa đá vôi thì pH thường là cao.

Một số nguồn nước nóng thường có pH rất thấp (< 4) là do chứa các axit mạnh, hình thành từ quá trình oxy hóa khoáng chất, chứa nhiều thành phần khoáng tan, dễ nhiễm mùi hôi (H_2S).

Đại lượng pH được định nghĩa hoạt độ của ion $H^\bullet$ trong nước. Hoạt độ và nồng độ là hai khái niệm cùng chỉ chung một tính chất về hàm lượng của một chất trong một môi trường, chỉ khác nhau về phương diện giá trị. Trong vùng nồng độ cao, khả năng phát huy của nồng độ về một phương diện nào đó (ví dụ tính chất dẫn điện) thường thấp hơn giá trị mà bản thân nó có (tạm hiểu là che chắn lẫn nhau, làm lu mờ một phần), chỉ phát huy tác dụng đầy đủ ở trạng thái nồng độ cực loãng. Hoạt độ thể hiện phần (tỷ lệ) nồng độ phát huy tác dụng, nó luôn thấp hơn giá trị nồng độ, bằng giá trị của nồng độ trong trạng thái cực loãng. pH là đại lượng thể hiện nồng độ $H^\bullet$ trong một vùng rộng nên phải sử dụng tới khái niệm hoạt độ, tuy vậy khái niệm nồng độ vẫn được sử dụng thường xuyên. Giá trị pH được định nghĩa:

$$pH \bullet -\lg[H^\bullet] \qquad (16\text{-}3)$$

Nước tinh khiết về phương diện hóa học là một chất lưỡng tính: vừa là một axit và cũng là một bazơ (hiểu theo định nghĩa: axit là chất có khả năng nhường $H^\bullet$, bazơ là chất có khả năng thu nhận $H^\bullet$) tùy thuộc vào đối tượng axit hay bazơ trong khi tương tác với nước. Nước phân ly thành ion $H^\bullet$ và $OH^\bullet$ với mức độ rất thấp:

$$H_2O \rightarrow H^\bullet + OH^- \qquad (16\text{-}4)$$

Trong trạng thái cân bằng, tích số ion của nước (K_W) tính từ:

$$K_W = [H^\bullet][OH^\bullet] = 1{,}01.10^{\bullet 14} \qquad (16\text{-}5)$$

Lấy logarit hai vế của phương trình:

$$\lg K_W \bullet \lg[H^+] \bullet \lg[OH^\bullet] \qquad (16\text{-}6)$$

Giá trị pH được định nghĩa là – lg $[H^+]$ và pOH = – lg$[OH^-]$ ta có:

$$pK_W \bullet pOH \bullet pH \bullet 14 \qquad (16\text{-}7)$$

Tại 25 ^{0}C $K_W = 1{,}008.10^{-14}$ ứng với nước trung tính $[OH^\bullet] = [H^\bullet]$, tức là pOH = pH = 7

Phù hợp với định nghĩa trên, pH là giá trị âm của lg nồng độ (hoạt độ) của ion $H^\bullet$ tính theo mol/l. Tại pH = 7 nồng độ của ion $H^\bullet$ là 10^{-7} mol/l, pH < 7 là nước có tính axit, pH > 7 là nước có tính kiềm.

Giá trị pH = 0 ứng với nước có nồng độ ion $H^\bullet$ là 1 mol/l và nồng độ của ion $OH^\bullet$ là 10^{-14} mol/l. Giá trị pH = 14 ứng với nồng độ $OH^\bullet$ là 1 mol/l và nồng độ $H^\bullet$ là 10^{-14}mol/l.

Từ một giá trị pH bất kỳ có thể tính được nồng độ $H^{\bullet}$ và $OH^{\bullet}$ tương ứng và ngược lại. Ví dụ với nồng độ ion $H^{\bullet}$ là 2.10^{-3} mol/l ta có.

$pH = -lg(2.10^{-3}) = 3 - 0,30 = 2,70$

Hoặc ngược lại, khi biết pH có thể tính nồng, ví dụ pH = 4,62 ta có:

$[H^+] = 10^{-4,62}$ mol/l $= 10^{0,38-5} = 2,4.10^{-5}$mol/l

Nồng độ $OH^{\bullet}$ và $H^{\bullet}$ tính từ giá trị pH đo được theo mối quan hệ (16-7).

Tích số ion của nước hay pH phụ thuộc vào nhiệt độ. Nhiệt độ càng tăng thì pH càng giảm.

Thông số pH có thể xác định theo hai phương pháp: đo điện thế và đo màu.

16.2 Phương pháp đo điện thế [1:4500-H^+ B]

Trong phương pháp đo điện thế, pH (nồng độ $H^{\bullet}$) được xác định thông qua hiệu điện thế của một điện cực thủy tinh (điện cực đo) so với một điện cực so sánh có thế năng xác định (calomel bão hòa) thay vì điện cực hydro để tránh một số khó khăn khi đo. Điện cực so sánh có mức điện thế +250 mV. Thế điện động sinh ra từ điện cực thủy tinh tỷ lệ thuận với pH, được thể hiện qua các mẫu chuẩn có độ pH khác nhau. Giá trị pH thu được thông qua bước ngoại suy từ sự phụ thuộc của lực điện động vào pH của mẫu chuẩn.

Máy đo pH không cho phép xác định trực tiếp hoạt độ của $H^{\bullet}$ mà chỉ cho tín hiệu của hiệu điện thế, vì vậy tín hiệu điện được chuẩn hóa với dung dịch chuẩn có pH (hoạt độ) khác nhau. pH_C của mẫu chuẩn được định nghĩa:

$$pH_C = \bullet \lg[H^{\bullet}]_C \qquad (16\text{-}8)$$

$[H^{\bullet}]_C$ là nồng độ của chất chuẩn. Giá trị đo pH của một mẫu nước pH_M liên hệ với pH của chất chuẩn theo :

$$pH_M \bullet pH_C \bullet \frac{F(E_M - E_C)}{2,203RT} \qquad (16\text{-}9)$$

F : hằng số Faraday $9,649.10^4$ coulomb/mol.

E_M, E_C: thế điện động của mẫu đo và của chất chuẩn.

R: hằng số khí 8,314 J/(mol.^{0}K).

T: nhiệt độ tuyệt đối (^{0}K).

Thế điện động của mẫu đo thay đổi tuyến tính với mức độ thay đổi của pH: 58 mV khi thay đổi 1 đơn vị pH tại 20 ^{0}C. Khi nhiệt độ của mẫu đo thay đổi 10 hay 20 ^{0}C thì thế điện động thay đổi khoảng 2 hay 4 mV, tương ứng với mức thay đổi 0,03 và 0,06 đơn vị pH. Độ lặp lại của điện cực thủy tinh nằm trong khoảng 0,05 – 0,1 đơn vị pH, vì vậy nên sự thay đổi nhiệt độ hầu như không tác động đến giá trị pH đo được và do đó không nhất thiết phải cần bổ chỉnh yếu tố nhiệt độ trong các trường hợp đo thông dụng.

Giá trị pH_M tính theo phương trình (16-9) với giả thiết là mẫu nước và chất chuẩn chỉ chứa có ion $H^{\bullet}$ và hoạt độ của nó không bị tác động bởi các thành phần khác có mặt trong nước. Trong thực tế, mẫu nước luôn chứa các ion khác và với cường độ ion khác nhau. Cả hai yếu tố trên đều tác động đến hoạt độ của $H^{\bullet}$. Không thể đo chính xác pH của môi trường khác với môi trường nước (hữu cơ chẳng hạn), môi trường huyền phù, dung dịch keo cũng như dung dịch có cường độ ion lớn.

Điện cực thủy tinh rất ít bị chi phối bởi các yếu tố độ màu, độ đục, chất keo, chất oxy hóa, chất khử hay độ muối (trừ trường hợp độ muối cao, pH >10).

Máy đo pH

Một máy đo pH bao gồm bộ phận đo điện thế, một điện cực thủy tinh, một điện cực so sánh và bộ phận bổ chỉnh nhiệt độ. Các bộ phận trên được nối với nhau ngay sau khi các điện cực tiếp xúc với mẫu đo. Rất nhiều máy đo hiển thị cả giá trị pH và điện thế (mV). Một số loại máy có giá trị pH hiển thị tới 0,001 đơn vị, tuy nhiên không cần thiết trong thực tế. Đối với thực tế, máy pH có độ chính xác và độ lặp lại tới 0,1 pH trong khoảng 0 – 14 và có bộ phận bổ chỉnh nhiệt độ là thỏa mãn.

Mỗi hãng sản xuất máy đo pH đều đưa ra những chỉ dẫn vận hành, trong đó có hai chỉ dẫn liên quan đến điều chỉnh độ dốc của đường chuẩn (bảo đảm tính chất tuyến tính) giữa thế điện cực và pH của chất chuẩn và bổ chỉnh nhiệt độ. Điều chỉnh độ dốc nhằm đưa điện thế về giá trị 0 mV tại pH = 7 mà không bị tác động bởi nhiệt độ. Chuẩn máy với pH thấp hơn 7 (4) hay cao hơn 7 (10) nhằm cân lại độ dốc, trước khi đo pH của mẫu. Bổ chỉnh nhiệt độ nhằm mục đích hiển thị giá trị pH tại nhiệt độ đo.

Điện cực so sánh có chức năng cung cấp một thế năng ổn định (+0,250 V) để so sánh với thế năng của điện cực đo. Điện cực so sánh thông dụng là điện cực calomel và bạc (điện cực bạc – clorua).

Điện cực thủy tinh là một ống hình bầu làm từ loại thủy tinh đặc biệt, nó chứa một dung dịch HCl có nồng độ ổn định hoặc một dung dịch đệm clorua. Dung dịch trên tiếp xúc với dung dịch nội chuẩn nhằm trao đổi ion natri để hình thành lớp ion $H^{\bullet}$ trên vùng biên, qua đó tạo thành thế năng tỷ lệ với nồng độ $H^{\bullet}$.

Điện cực thủy tinh có thể kết nối với điện cực so sánh theo nhiều cách tổ hợp khác nhau trong một ống điện cực đơn lẻ.

16.3 Chất chuẩn pH

Chất chuẩn sử dụng cho máy đo pH thường được cung cấp dưới dạng thương phẩm, tuy nhiên có thể tự pha chế từ những hóa chất cơ bản với mục đích chủ động và giảm giá thành chi phí. Mặt khác, các chất chuẩn dễ bị hư hỏng do vi sinh vật, do tạp chất nên chất chuẩn tự pha sẽ cho phép tăng cường về mức độ tin cậy. Chất chuẩn pH có thể chia thành loại sơ cấp và thứ cấp, từ hai loại trên có thể pha chế thành dung dịch có giá trị pH khác nhau. Bảng 16.1 cung cấp một số đơn pha chế chất chuẩn pH.

Pha chế chất chuẩn được thực hiện bằng cách cân chính xác lượng hóa chất cần thiết và pha loãng thành 1000 ml dung dịch tại 25 ^{0}C.

Dung dịch chuẩn KCl cho điện cực so sánh có thể pha chế như sau: đun sôi nước cất có độ dẫn điện nhỏ hơn 2 µS/cm, cứ 50 ml nước thì cho thêm 1 giọt dung dịch KCl bão hòa.

Bảng 16.1 Pha chế dung dịch pH chuẩn

Dung dịch chuẩn (mol/l)	pH tại 25 ^{0}C	Khối lượng hóa chất/1000 ml nước tại 25 ^{0}C
Dung dịch chuẩn sơ cấp		
Kali hydro tartrat (bão hòa tại 25 ^{0}C)	3,557	**> 7 g $KHC_4H_4O_6$**
0,05 kali dihydro citrat	3,776	**11,41 g $KH_2C_6H_5O_7$**
0,05 kali hydro phthalat	4,004	**10,12 g $KHC_8H_4O_4$**
0,01 natri borat decahydrat (borax)	9,183	**3,80 g $Na_2B_4O_7.10\ H_2O$**
0,025 kali dihydro phosphat + 0,025 dinatri hydro phosphat	6,863	**3,387 g KH_2PO_4 + 3,533 g Na_2HPO_4**
0,008 kali dihydro phosphat + 0,03 dinatri hydro phosphat	7,415	**1,179 g KH_2PO_4 + 4,303 g Na_2HPO_4**
0,025 natri bicarbonat + 0,025 natri carbonat	10,014	**2,092 g $NaHCO_3$ +2,640 g Na_2CO_3**
Dung dịch chuẩn thứ cấp		
0,05 kali tetraoxalat dihydrat	1,679	**12,61 g $KH_3C_4O_8.2H_2O$**
Canxi hydroxit (bão hòa tại 25 ^{0}C)	**12,454**	**> 2 g $Ca(OH)_2$**

Ngoài số liệu sử dụng pha chất chuẩn trong bảng 16.1, có thể pha chất chuẩn pH với nhiều loại đơn khác nhau:

- pH = 2,0: 6,71 g KCl pha trong dung dịch HCl 0,01 M.
- pH = 4,62: trộn 200 ml dung dịch axit acetic 1,0 M, 100 ml dung dịch NaOH 1,0 M và 700 ml nước cất hai lần.
- pH = 6,4:

  Dung dịch A: hòa tan 21,008 g axit citric và 200 ml dung dịch NaOH 1 M, pha loãng thành 1000 ml.

  Dung dịch B: 0,1 M NaOH.

  Trộn A với B theo: 54,4 ml A + 45,6 ml B
- pH = 7,0

  Dung dịch A: hòa tan 9,078 g kali dihydro phosphat (KH_2PO_4) vào 1000 ml nước cất hai lần.

Dung dịch B: hòa tan 11,88 g dinatri hydro phosphat (Na_2HPO_4) vào nước cất hai lần để có 1000 ml dung dịch.

Trộn A với B theo tỷ lệ 2 : 3.

- pH = 9,0

  Dung dịch A: hòa tan 12,40 g axit boric cùng với 100 ml NaOH 1,0 M với nước cất hai lần thành 1000 ml dung dịch.

  Dung dịch B: 0,1 M HCl

  Trộn 8,5 thể tích A với 1,5 thể tích B.

Lưu ý: trước khi cân kali dihydro phosphat (KH_2PO_4) cần sấy khô 2 giờ tại 110 – 130 ^{0}C. Không sấy kali tetraoxalat quá 60 ^{0}C và các loại hóa chất chuẩn khác.

Một số loại màu xuất hiện trong một khoảng pH nhất định, ví dụ giấy quỳ chuyển sang màu đỏ trong vùng pH thấp, xanh trong vùng kiềm và vàng nhạt trong vùng trung tính. Dựa trên sự xuất hiện của màu để ước lượng giá trị pH, tuy nhiên độ tin cậy chỉ đạt tới 0,5 đơn vị pH.

17. THẾ OXY HÓA KHỬ [1:2580]

17.1 Khái niệm căn bản

Trong phản ứng trung hòa giữa một axit và một bazơ luôn xảy ra quá trình nhường proton của axit và nhận proton của bazơ. Phản ứng chỉ xảy ra khi trong hệ có mặt cả hai yếu tố cho và nhận proton. Tính chất axit (cho $H^\bullet$) và bazơ (nhận $H^\bullet$) mang tính chất tương đối, phụ thuộc vào "đối tác" trong quá trình cho và nhận proton: trong một phản ứng nó đóng vai trò axit nhưng lại đóng vai trò của bazơ khi gặp đối tác có tính axit mạnh hơn nó. Môi trường có pH cao tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình nhường proton của axit, trong khi môi trường có pH thấp là điều kiện tốt cho quá trình tiếp nhận proton của bazơ.

Phản ứng oxy hóa khử có hình ảnh tương tự như phản ứng trung hòa, điểm khác biệt là sự nhường và nhận điện tử. Chất nhường điện tử là chất khử, chất nhận điện tử là chất oxy hóa. Trong công nghệ xử lý nước cấp, quá trình oxy hóa khử xuất hiện khá thường xuyên: xử lý sắt, mangan trong nước ngầm, oxy hóa và kết tủa nhiều thành phần kim loại nặng, oxy hóa amoni thành nitrit, nitrat, khử trùng với clo hoạt động, với ozon.

Trong một phản ứng oxy hóa khử, điện tử dịch chuyển dưới tác động của hiệu điện thế (tính bằng mV) giữa chất khử và chất oxy hóa.

Dễ nhận thấy là quá trình cho hay nhận điện tử xảy ra thuận lợi trong môi trường có động lực nhường – nhận cao, được đặc trưng qua đại lượng thế oxy hóa khử, là một thông số mang tính chất cường độ.

Hiệu điện thế trên tác động đến phản ứng oxy hóa khử nên nó được gọi là thế (năng) oxy hóa khử (Oxidation – Reduction Potential, ORP) hay sử dụng ký hiệu Eh gần giống với ký hiệu pH.

Cũng tương tự tính chất cường độ của pH, nó là đại lượng chỉ tính chất thuận lợi hay không thuận lợi cho phản ứng oxy hóa khử chứ không đặc trưng mức độ (tiềm năng)

oxy hóa sâu (thế cân bằng) của phản ứng. Trong khi giá trị pH của một mẫu nước thể hiện nồng độ tổng của tất cả các axit hay bazơ có mặt trong dung dịch thì giá trị ORP thể hiện tổng nồng độ của các chất có khả năng oxy hóa hay khử trong một phản ứng thuận nghịch. ORP với giá trị dương thể hiện sự có mặt của các chất oxy hóa, càng lớn khi nồng độ của các chất oxy hóa càng cao. ORP có giá trị âm thể hiện sự có mặt của các chất khử, giá trị càng thấp (cách xa điểm không) khi nồng độ chất khử càng lớn. Trong môi trường nước có ORP cao, khả năng tồn tại của vi sinh vật gây bệnh thấp và ngược lại. Nước có mùi hôi có giá trị ORP thấp, thường nhỏ hơn hơn –150 mV. Oxy hóa sắt hay mangan chỉ có thể thực hiện được với ORP cao do sự có mặt của các chất oxy hóa (oxy, thuốc tím, ozon...). Để tiến hành phản ứng khử (ví dụ khử mùi clo trong nước với bisunfit) cần phải hạ thấp giá trị ORP của dung dịch với sự có mặt của chất khử (bisunfit).

Thế oxy hóa khử được xác định bằng biện pháp so sánh hiệu điện thế giữa một điện cực đo (điện cực platin, điện cực graphit, điện cực vàng) và một điện cực so sánh. Điện cực so sánh là loại điện cực calomel bão hòa thay vì điện cực hydro tiêu chuẩn thông dụng (thế năng bằng 0). Hiệu điện thế giữa điện cực calomel và điện cực hydro tại 25 ^{0}C là +250 mV.

Khi xác định giá trị ORP cần đồng thời đo giá trị pH do ORP phụ thuộc vào pH. Đo pH và ORP sử dụng chung máy pH, chỉ khác đầu đo.

ORP phụ thuộc vào nhiệt độ, với hệ đo gồm điện cực platin và điện cực calomel sử dụng dung dịch điện phân ZoBell (3.10^{-3} M kali ferocyanid và 3.10^{-3} M kali fericyanid) thì mối quan hệ giữa thế oxy hóa khử và nhiệt độ thể hiện qua phương trình kinh nghiệm:

$$ORP(V) \bullet 0{,}428 \bullet 0{,}0022(T \bullet 25) \qquad (17\text{-}1)$$

T là nhiệt độ tính theo ^{0}C.

Xác định ORP của một mẫu nước có thể bị ảnh hưởng bởi điện cực đo và điện cực so sánh, lấy mẫu và bảo quản mẫu nước. Nguyên nhân gây nhiễu trong quá trình đó bao gồm:

1. Hiện tượng hấp phụ và đầu độc trên bề mặt điện cực, dung dịch nội chuẩn, cầu nối dung dịch muối của điện cực so sánh, dẫn đến phản ứng kém của tín hiệu ORP. Các tạp chất gây nhiễu trên bao gồm thành phần hữu cơ, sunfua, bromua, đặc biệt trong trường hợp điện cực sử dụng dài ngày. Khi hiện tượng trên xuất hiện thì cần phải vệ sinh điện cực, thay dung dịch chuẩn mới hoặc thay thế điện cực.
2. Thế oxy hóa khử rất nhạy cảm với pH của môi trường, tức là với sự có mặt của proton và ion hydroxyl. ORP tăng khi tăng nồng độ proton (pH giảm) và giảm khi nồng độ hydroxyl tăng (pH tăng).
3. Giá trị ORP thay đổi khi tiếp xúc với chất oxy hóa (oxy từ không khí), vì vậy lấy và bảo quản mẫu sao cho tránh sự thâm nhập của các chất oxy hóa và chất khử vào mẫu đo trừ trường hợp các mẫu đo có nồng độ chất oxy hóa và chất khử lớn (ví dụ nước thải).
4. Nhiệt độ tác động đến giá trị ORP, vì vậy nhiệt độ của mẫu đo nên thực hiện gần vùng nhiệt độ của dung dịch chuẩn. Đo các mẫu khác nhau nên tiến hành ở cùng nhiệt độ .

17.2 Hóa chất

Hai loại hóa chất liên quan đến máy đo ORP là hóa chất vệ sinh điện cực và dung dịch chuẩn ORP.

Dung dịch chuẩn ORP dùng để chuẩn giá trị đo của hệ thống điện cực, nó có giá trị ORP xác định trong một khoảng nhiệt độ đo. Chất chuẩn thương phẩm lưu hành trên thị trường mặc dù sẵn nhưng không bao quát hết được khoảng giá trị đo trong thực tế, nó có thể sử dụng, đặc biệt khi đo tại hiện trường. Bảng 17.1 cho biết giá trị và thành phần của dung dịch chuẩn.

Dung dịch vệ sinh điện cực có thể sử dụng một trong hai loại: dung dịch cường thủy (cường toan) và dung dịch axit cromic.

- Dung dịch cường thủy: hỗn hợp của axit nitric đặc (1 phần thể tích) với axit clohydric đặc (3 phần thể tích). Dung dịch trên được pha loãng với ít nhất 50 % nước.
- Dung dịch axit cromic: 5 g kali dicromat ($K_2Cr_2O_7$) trong 500 ml axit sunfuric đặc. Tiến hành vệ sinh điện cực trong tủ hút (bốc khói).

Bảng 17.1 Thành phần và giá trị ORP của dung dịch chuẩn

Dung dịch chuẩn	**Điện thế của cực Pt (mV) so với điện cực so sánh, 25 ^{0}C**					**Hóa chất, pha thành 1000 ml**
	Điện cực calomel Hg/Hg_2Cl KCl bão hòa	Điện cực bạc/bạc clorua, Ag/AgCl			Điện cực Hydro chuẩn	
		KCl 1,00 M	KCl 4,00 M	KCl bão hòa		
Light	+430	+439	+475	+476	+675	**39,21 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.nH_2O$ + 48,22 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2.12H_2O$ + 56,2 ml H_2SO_4 (1,84g/ml)**
ZoBell	**+183**	**+192**	**+228**	**+229**	**+428**	**1,4080 g $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$ + 1,0975 g $K_3Fe(CN)_6$ + 7,4555 g KCl**

Với điện cực được cất giữ lâu không dùng tới, để khôi phục tính năng nên nhúng điện cực vào dung dịch cường toan có nhiệt độ 70 ^{0}C từ 1 – 2 phút hoặc trong HNO_3 6 N trong 5 phút sau đó đưa về nhiệt độ sôi. Phương pháp khác là xử lý với axit cromic, tiếp theo sau là dung dịch HCl 6 N và rửa với nước

18. ĐỘ MÀU

18.1 Khái quát

Độ màu của nước tự nhiên hình thành do sự có mặt của các thành phần chất hữu cơ tự nhiên, kim loại, thực vật phù du (tảo). Màu của nước cho một số thông tin về sự có mặt của các chất gây ô nhiễm. Axit humic có màu vàng (nước đầm lầy). Nước ngầm nhiễm sắt khi tiếp xúc với không khí chuyển dần sang màu vàng nhạt, màu nâu và lắng. Nước nhiễm kẽm khi tiếp xúc với không khí sẽ chuyển sang màu trắng đục do tăng pH và xảy ra sự hình thành của kẽm hydroxit.

Độ màu của nước được hiểu là "màu thật", gây ra bởi các thành phần tan trong nước, khác với màu giả là cộng thêm các thành phần không tan trong nước, các thành phần gây ra độ đục trong nước. Khi xác định màu thật cần phải loại bỏ thành phần không tan bằng kỹ thuật thích hợp như lọc hay ly tâm.

Giá trị độ màu xác định được đối với mẫu không tách cặn là giá trị màu giả. Màu thật trong các nguồn nước tự nhiên thường có nồng độ thấp, khó cảm nhận bằng giác quan với lớp nước mỏng. Tại hiện trường có thể sử dụng các dụng cụ thủy tinh có chiều dày nhất định để đánh giá độ màu bằng cách soi qua ánh sáng mặt trời. Độ màu và loại màu sắc của nước được thể hiện một cách định tính như: không màu, màu rất nhẹ, có màu, sẫm màu hoặc màu vàng nhạt, vàng nâu, nâu, vàng – xanh.

Trước khi xác định độ màu của một mẫu nước cần phải tách loại độ đục của chính mẫu nước đó, gọi là bước tiền xử lý. Bước tiền xử lý cần được thực hiện sao cho tách triệt để thành phần gây đục nhưng không làm mất đi thành phần màu tan. Lọc qua giấy lọc là phương pháp có tính lặp cao, ổn định, được thực hiện phổ biến.

Mức độ tách loại cặn không tan của phương pháp lọc phụ thuộc vào kỹ thuật và yếu tố vận hành, ví dụ khi sử dụng giấy lọc có kích thước lỗ xốp 0,45 μm hay 1,2 μm. Giấy lọc loại 0,45 μm có mức độ tách cặn cao hơn nên giá trị màu đo được sẽ thấp hơn so với nước qua giấy lọc 1,2 μm. Trong khi lọc có thể làm giảm một phần màu tan (thực) của mẫu nước.

Phương pháp ly tâm cho phép tách cặn mà không ảnh hưởng tới màu tan do tương tác giữa giấy lọc và chất gây màu nhưng hiệu quả tách cặn thì phụ thuộc vào đặc tính của cặn và tốc độ ly tâm. Sử dụng thiết bị ly tâm có tốc độ quay lớn sẽ tách được cặn có kích thước nhỏ hơn so với thiết bị ly tâm có tốc độ quay thấp.

Đánh giá độ màu vì vậy cần kèm theo biện pháp tiền xử lý mẫu nước.

Trong môi trường nước, các thành phần gây màu có thể tồn tại ở các dạng khác nhau (dạng trung hòa, axit, bazơ, phức chất…) phụ thuộc vào pH. Ví dụ một axit yếu sẽ tồn tại ở trạng thái phân ly (ion âm) trong vùng pH cao; ở trạng thái trung hòa trong vùng pH thấp. Với một bazơ yếu thì ngược lại: ở trạng thái tích điện dương khi pH thấp; ở dạng trung hòa trong vùng pH cao. Độ màu của hầu hết các nguồn nước tăng trong vùng pH cao. Vì lý do đó, trước khi xác định độ màu cần điều chỉnh pH về một giá trị ấn định.

Phụ thuộc vào bản chất hóa học của thành phần gây màu, mắt người có thể phân biệt các gam màu khác nhau như đỏ, tím, nâu, xanh, vàng với mức độ đậm nhạt khác nhau. Thành phần gây màu trong nước là do nhiều hợp chất tạo thành, vì thế nên màu trong nước là hỗn hợp của nhiều gam màu khác nhau. Đơn vị đo độ màu của nước được

chọn trên cơ sở hỗn hợp màu vàng của muối platin (K_2PtCl_6) và màu xanh của muối cobalt ($CoCl_2.6H_2O$). Dung dịch chứa 500 mg Pt/l (1,246 mg K_2PtCl_6/l) và 250 mgCo/l (1,00 g $CoCl_2.6H_2O$/l) có độ màu là 500 Pt/Co. Từ dung dịch màu gốc trên có thể pha loãng thành dung dịch có độ màu khác nhau.

Đo màu của nước có thể thực hiện theo phương pháp so sánh màu (bằng mắt) của một mẫu nước với dung dịch màu chuẩn với độ màu nằm trong khoảng 5 – 70 Pt/Co (5, 10, 15, 20…70, pha loãng từ dung dịch gốc 500 Pt/Co). Nếu mẫu nước có độ màu cao hơn 70 Pt/Co thì phải pha loãng hơn để xác định.

Phương pháp thông dụng hơn là sử dụng phương pháp quang phổ. Các thành phần gây màu phần lớn hấp thụ ánh sáng trong vùng bước sóng 400 – 700 nm (ánh sáng trắng). Hấp thụ ánh sáng do các thành phần gây màu không (ít) tác động đến đường truyền của ánh sáng, chỉ làm giảm cường độ ánh sáng khi truyền qua môi trường nước chứa màu. Mức độ hấp thụ ánh sáng của một mẫu nước chứa màu tăng khi nồng độ màu lớn. Dựa trên mối tương quan đó để xác định độ màu.

Phương pháp so sánh áp dụng cho xác định màu của các mẫu nước tự nhiên, trong khi phương pháp quang phổ áp dụng được cho cả các mẫu nước thải công nghiệp.

18.2 Phương pháp so sánh màu [1:2120 B]

Tổng quát

Nguyên lý

Độ màu của mẫu nước được đánh giá bằng phương pháp so sánh với các mẫu dung dịch có độ màu đã biết. So sánh màu cũng có thể thực hiện với các đĩa thủy tinh có tông màu khác nhau.

Phương pháp đo màu trên cơ sở dung dịch cobalt/platin là phương pháp đã được tiêu chuẩn hóa. Đơn vị đo độ màu là màu của 1 mg platin/l dưới dạng hợp chất cloroplatinat (K_2PtCl_6). Sự tham gia của thành phần cobalt với tỷ lệ nhất định so với platin là để điều chỉnh sắc thái màu cho những trường hợp đặc biệt. Tỷ lệ đưa ra dưới đây thường là thỏa mãn cho đo độ màu của nước cấp và nước tự nhiên.

Áp dụng

Phương pháp so sánh thích hợp cho đo màu của các nguồn nước cấp, nước tự nhiên, trong đó độ màu hình thành chủ yếu từ các thành phần tự nhiên. Nó không thích hợp để đo màu cho nước thải.

Ảnh hưởng

Độ đục của nước, ngay cả với hàm lượng thấp cũng làm tăng giá trị màu của mẫu nước, bởi vậy cần làm trong nước trước khi tiến hành đo màu. Làm trong nước chưa có tiêu chuẩn được thiết lập nhưng lọc và ly tâm thường được sử dụng cho mục đích trên. Khi sử dụng phương pháp ly tâm thì thời gian ly tâm cần tới 1 giờ trừ khi được xác nhận trong điều kiện đó độ đục đã được tách loại thỏa mãn.

Độ màu của nước thay đổi theo pH của nước, luôn tăng khi pH tăng, vì thể nên kết quả đo màu luôn được thể hiện cùng với giá trị pH. Đối với công việc nghiên cứu hay so sánh kết quả giữa các phòng thí nghiệm thì nên có số liệu màu tại các giá trị pH khác nhau.

Đánh giá tại hiện trường

Sử dụng phương pháp so sánh với dung dịch chuẩn ít thích hợp cho đánh giá tại hiện trường do tính không tiện lợi của nó, vì vậy sử dụng đĩa thủy tinh màu đặt trên giá đỡ kim loại màu trắng, ống so sánh chứa nước cất đặt trên giá đỡ, sẽ thuận tiện hơn. So sánh màu của mẫu nước với màu của ống nước cất cùng với đĩa thủy tinh màu chuẩn, khi quan sát thì nhìn về phía bề mặt màu trắng. Chuẩn độ màu của đĩa thủy tinh với màu của dung dịch platin/cobalt. Kết quả so sánh giữa phương pháp platin/cobalt với đĩa màu phần lớn tương hợp với nhau. Phương pháp sử dụng đĩa thủy tinh màu trở thành phương pháp tiêu chuẩn sử dụng tại hiện trường.

Đánh giá trong phòng thí nghiệm

Sử dụng đĩa thủy tinh màu và chất lỏng không phải là nước cất trong phòng thí nghiệm chỉ cho phép khi được chuẩn hóa với chất chuẩn platin/cobalt. Mẫu nước có độ màu cao đột xuất, ví dụ do bị nhiễm với chất thải công nghiệp, có màu khác xa với mẫu màu tiêu chuẩn thì không hoặc rất khó sử dụng phương pháp so sánh. Khi đó phải sử dụng phương pháp đánh giá khác, ví dụ phương pháp đo quang.

Lấy mẫu

Mẫu nước cần tính đại diện, đựng trong chai thủy tinh. Thời gian lưu mẫu nên ngắn để hạn chế sự thay đổ của màu do các quá trình vật lý, hóa học hay sinh học. Sự thay đổi màu của các nguồn nước tự nhiên do lưu giữ lâu luôn là sự suy giảm màu.

Dụng cụ và thiết bị

a. Ống Nessler, 50 ml, dạng cao.

b. Máy đo pH.

c. *Chất chuẩn*.

Nếu không mua được kali cloroplatinat thì sử dụng axit cloroplatinic chế tạo từ platin kim loại. Không sử dụng axit cloroplatinic thương phẩm do tính hút ẩm của nó rất cao. Kali cloroplatinat không hút ẩm.

Hòa tan 1,246 g cloroplatinat, K_2PtCl_6, (tương ứng với 500 mg Pt) và 1,00 g cobalt clorua , $CoCl_2.5H_2O$ (tương ứng 250 mg Co) vào nước cùng với 100 ml axit HCl đặc, pha thành 1 lít dung dịch. Dung dịch gốc trên có độ màu 500 đơn vị.

Nếu không sẵn K_2PtCl_6 thì pha chế theo cách sau: hòa tan 500 mg Pt vào nước cường thủy (1 HNO_3 + 3 HCl theo thể tích) nóng. Tách axit nitric bằng biện pháp bốc hơi hỗn hợp trên với nhiều lần bổ sung thêm HCl. Hòa tan sản phẩm trên cùng với 1,00 g $CoCl_2.5H_2O$ và tạo thành 1 lít dung dịch như trên.

d. Mẫu chuẩn

Pha dãy dung dịch mẫu chuẩn có độ màu 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, và 70 đơn vị bằng cách pha loãng 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 6,0 và 7,0 ml dung dịch gốc với nước cất để có tổng thể tích 50 ml, đựng trong ống thủy tinh Nessler. Bảo quản dung dịch trên để tránh bay hơi và ô nhiễm từ bên ngoài khi không sử dụng.

Đánh giá độ màu.

Sử dụng ống Nessler 50 ml, cho mẫu nước vào đến vạch cố định, so sánh với mẫu chất chuẩn. Quan sát màu theo chiều từ trên xuống dưới xuyên qua ống so màu có đặt bên dưới một mặt phẳng màu trắng với góc nghiêng sao cho ánh sáng phản xạ ngược lên vào cột nước.

Nếu không tách loại độ đục thì nhận được giá trị màu giả. Trong trường hợp độ màu cao hơn 70 đơn vị thì tiến hành pha loãng với nước cất.

Đo pH kèm theo.

Tính toán kết quả.

Độ màu (M) tính theo công thức:

$$M = \frac{A \times 50}{B} \qquad (18\text{-}1)$$

A: độ màu xác định của mẫu pha loãng.

B: thể tích mẫu dùng cho pha loãng (ml)

18.3 Phương pháp đo quang [1:2120 C]:2012

Tổng quát

Nguyên tắc

Màu của một mẫu nước đã qua lọc được thể hiện thông qua cảm nhận giác quan khi nhìn vào nó. Tông màu (đỏ, xanh, vàng…) thể hiện tính chất "vùng sóng chủ đạo", mức độ sáng do phản chiếu. Tính chất trên tốt nhất là được nhận biết thông qua phương pháp đo quang.

Áp dụng

Phương pháp đo quang thích hợp cho đánh giá màu của nước sinh hoạt, nước mặt, nước thải sinh hoạt và công nghiệp.

Ảnh hưởng

Độ đục gây ảnh hưởng, tạo ra sai số dương. Loại bỏ độ đục bằng phương pháp lọc.

Thiết bị và dụng cụ

- *Máy đo quang*

  Băng phổ hẹp (10 nm hay hẹp hơn), hoạt động trong vùng sóng 400 – 700 nm.

  Cuvet có chiều dày 1 cm.

- *Bộ lọc mẫu nước*

  Bình lọc thủy tính 250 ml.

  Phễu lọc thủy tinh với giấy lọc có mao quản 40 – 60 µm.

  Chất trợ lọc đã qua nung (ví dụ diatomit qua xử lý nhiệt).

  Bơm hút chân không.

Đo mẫu

1. *Chuẩn bị mẫu*

   Chuẩn bị hai mẫu nước về nhiệt độ phòng. Một mẫu giữ nguyên pH ban đầu của nó, chỉnh pH của mẫu khác về 7,6 với axit sunfuric hoặc NaOH sao cho sự thay đổi thể tích không vượt quá 3 %. Thông số pH là cần thiết khi xác định độ màu.

2. *Tách loại độ đục*

Trước hết ly tâm mẫu nước. Tiến hành thực hiện từng mẫu riêng rẽ. Trộn 0,1 g chất trợ lọc với 10 ml nước đã qua ly tâm và lọc để tạo thành một lớp lót, thải dịch lọc. Trộn 40 mg chất trợ lọc với 35 ml mẫu nước đã qua ly tâm và tiến hành lọc khi chân không vẫn được duy trì. Thu 25 ml dịch lọc qua khóa 3 chiều để đem xác định độ màu.

3. *Đo quang*

Cuvet 1 cm cần được rửa sạch với chất tẩy rửa, tráng với nước cất và hai lần tráng với mẫu nước đã qua lọc. Làm sạch bên ngoài ống cuvet với giấy thấm và cho mẫu nước vào cuvet.

4. *Xác định độ màu*

Đo độ màu của mẫu nước theo chỉ dẫn của nhà sản xuất máy đo quang.

Thể hiện kết quả đo

Độ màu nằm trong một khoảng rộng, thể hiện kết quả đo sẽ khác nhau tương ứng với giá trị nhận được, tới 1 đơn vị đo trong vùng 1 – 50 (không tính tới phần thập phân), 5 đơn vị trong vùng 51 – 100 (ví dụ máy đo cho giá trị 57 thì làm tròn thành 60), 20 đơn vị trong vùng 251 – 500 (ví dụ 484 làm tròn thành 480) (bảng 18.1)

Bảng 18.1 Thể hiện kết quả đo độ màu

Vùng độ màu, Pt/Co	Thể hiện kết quả đo Pt/Co
1 – 50	**1**
51 – 100	**5**
101 – 250	**10**
251 – 500	**20**

v

19. ĐỘ ĐỤC

19.1 Khái quát

Độ trong hay độ đục của nước là một yếu tố cảm quan dễ nhận biết. Khi ánh sáng truyền qua một nguồn nước có độ đục cao thì các tia sáng sẽ bị chệch hướng (tán xạ) do "va vấp" vào các thành phần gây đục. Trong trường hợp độ đục rất cao thì một phần ánh sáng sẽ bị hấp thụ bởi các thành phần gây đục.

Độ trong của nước là một thông số quan trọng đòi hỏi về chất lượng nước sinh hoạt cũng như trong chế biến thực phẩm. Độ đục của nước hình thành do sự có mặt của các thành phần cặn không tan dạng huyền phù và dạng keo như hạt sét, bùn, mảnh vụn hữu cơ, vô cơ, tảo, vi khuẩn.

Độ đục của một nguồn nước mặt thể hiện sự diễn biến của các quá trình vật lý (tốc độ dòng chảy), hóa học (pH quá cao hay quá thấp tạo ra môi trường nước trong) và sinh học (môi trường phú dưỡng hay bần dưỡng).

Một nguồn nước có độ đục cao chứa nhiều cặn (tính theo khối lượng, mg/l), tuy vậy mối tương quan giữa độ đục (tính chất quang học) với hàm lượng cặn không mang tính tuyến tính do cặn không tan là một tập hợp hạt có bản chất khác nhau (hữu cơ nhẹ, vô cơ nặng), kích thước không đồng đều (lớn, bé), mức độ khúc xạ ánh sáng khác nhau (màu sáng, sẫm, tối).

Thành phần cặn không tan có khả năng lắng, loại có kích thước hạt lớn và nặng dễ lắng, nhỏ và nhẹ khó lắng. Chúng có thể tạo thành tập hợp lớn (tập hợp keo tụ) dễ lắng hơn so với từng hạt cặn riêng biệt. Trong điều kiện nước tĩnh (không có dòng chảy, dòng chảy chậm) và nhiệt độ cao, quá trình lắng cặn xảy ra thuận lợi, có thể lắng cả các thành phần có kích thước nhỏ và nhẹ.

Trước đây, độ trong (đục) của một nguồn nước được đo theo phương pháp cảm quan: sử dụng một đĩa (Secchi) hình tròn chia làm bốn phần bằng nhau (hai đường kính vuông góc chạy qua tâm đường tròn). Hai diện tích đối diện nhau được để trắng và sơn màu (đen). Khi nhấn đĩa trên xuống nước và còn phân biệt được màu trên đĩa thì khoảng cách từ mặt nước đến điểm đó được gọi là độ trong của nước (tính bằng cm). Phương pháp trên hiện còn được sử dụng trong các đầm nuôi thủy sản. Phương pháp đo độ đục trên bị chi phối rất nhiều bởi các yếu tố chủ quan do độ tinh mắt của người đo, mức độ sáng khi đo.

Khối lượng cặn không tan trong nước là chỉ số thể hiện độ đục trong một nguồn nước. Lọc cặn, sấy khô và xác định khối lượng là phương pháp thông dụng xác định hàm lượng cặn không tan trong nước. Độ tin cậy của phương pháp xác định khối lượng trên cũng phụ thuộc vào kích thước lỗ xốp của giấy lọc.

Phương pháp đo độ đục dựa trên sự tán xạ của ánh sáng cho phép đo độ đục thấp, nhanh và độ tin cậy cao.

Thiết bị đo độ đục dựa trên sự tán xạ của tia sáng cho phép đo độ đục thấp nhờ tỷ lệ của cường độ ánh sáng bị tán xạ theo góc 90^0 so với hướng vào của tia sáng. Thiết bị đo độ tán xạ theo góc vuông trên gọi là (máy đo) nephelometer. Nephelometer ít bị tác động bởi các thông số thiết kế máy (của các hãng sản xuất khác nhau) và vì vậy nó trở thành công cụ tiêu chuẩn để đo độ đục. Kỹ thuật đo độ đục tác động đến kết quả đo, độ tin cậy phụ thuộc vào kinh nghiệm thao tác của người đo.

Thiết bị đo độ đục được thiết kế với góc tán xạ khác 90^0 được gọi là các thiết bị không theo tiêu chuẩn, có thể nhạy hơn so với nephelometer do sự có mặt của cặn có kích thước lớn và khi đó không thích hợp để so sánh kết quả của hai dòng thiết bị trên, nó được sử dụng vào mục đích quan trắc.

Kết quả đo độ đục trên các máy khác nhau cũng có thể cho kết quả lệch nhau do sử dụng chất chuẩn khác nhau vì các chất chuẩn (chất không tan phân tán trong môi trường nước) khác nhau có tính chất quang học khác nhau, phụ thuộc vào kích thước, hình dạng và chỉ số tán xạ khác nhau. Độ đục của mẫu nước được tính bằng đơn vị độ đục NTU, là chữ viết tắt của Nephelometric Turbidity Unit.

Phương pháp đo độ đục trên dựa vào sự so sánh cường độ ánh sáng trong vùng bước sóng 400 – 600 nm tán xạ theo góc 90^0 so với đường truyền của tia sáng khi qua mẫu nước cần đo và một mẫu huyền phù tiêu chuẩn (so sánh) trong cùng điều kiện. Mức độ tán xạ càng cao khi độ đục của mẫu đo càng lớn. Polymer formazin nằm ở dạng huyền phù (phân tán) với độ đục ấn định 4000 NTU hay loại copolymer styren – divinylbenzen thường được chọn làm mẫu tiêu chuẩn để so sánh.

Formazin có thể chế tạo theo phương pháp sau:

Formazin tạo thành từ hai thành phần: hydrazin sunfat $[(NH_2)_2H_2SO_4]$ và hexametylentetramin $[(CH_2)_6N_4]$. Để có được mẫu huyền phù 4000 NTU, tiến hành trộn hai dung dịch trên với nồng độ của hydrazin sunfat 10,000g/l và của hexametylentetramin 100,000 g/l với cùng thể tích. Dung dịch trên phản ứng trong thời gian 24 giờ ở nhiệt độ 25 – 28 ^{0}C. Từ mẫu gốc trên pha thành các mẫu có độ đục khác nhau với nước cất.

Thiết bị và chất chuẩn trên cho phân biệt độ đục tới 0,2 NTU trong trường hợp mẫu nước có độ đục nhỏ hơn 1 NTU. Đơn vị đo độ đục khi sử dụng formazin làm chất chuẩn còn được tính theo FTU thay vì NTU, chúng có giá trị tương đương.

Mẫu chuẩn formazin 4000 NTU cũng như mẫu huyền phù loại copolymer styren – divinylbenzen hạt tròn được các hãng thiết bị chế tạo và cung cấp cho thị trường, được gọi là mẫu sơ cấp. Các mẫu được pha loãng với nước cất được gọi là mẫu thứ cấp cũng được các hãng sản xuất máy đo cung cấp với tên gọi là mẫu chuẩn thứ cấp. So với mẫu thứ cấp của formazin, mẫu thứ cấp của loại copolymer styren – divinylbenzen bền hơn và bền ngang với mẫu formazin sơ cấp. Tuy nhiên, tất cả các mẫu chuẩn thứ cấp thay đổi theo thời gian, vì vậy cần phải thay thế khi hết hạn sử dụng.

Kỹ thuật đo độ đục ảnh hưởng tới độ tin cậy của số liệu thu được, kỹ thuật đo đúng là phải hạn chế ảnh hưởng của các yếu tố của thiết bị đo, ví dụ lên đường truyền ánh sáng và của bọt khí. Ngoài yếu tố thiết bị đo, kết quả đo được sẽ chính xác hơn khi chú ý tới thao tác kỹ thuật. Các yếu tố kỹ thuật thao tác cần quan tâm là tránh sự thăng giáng nhiệt độ và hiện tượng keo tụ, lắng của thành phần cặn. Hạn chế hiện tượng keo tụ trong mẫu đo bằng cách khuấy trộn mẫu nước. Tránh pha loãng mẫu khi không cần thiết bởi chất huyền phù sẽ thay đổi đặc trưng khi bị pha loãng và khi thay đổi nhiệt độ. Khí tan và bọt khí trong mẫu nước tác động đến kết quả đo nên cần được tách loại trước khi đo, ngay kể cả khi không quan sát thấy nó trong mẫu nước bằng mắt thường. Tách khí có thể thực hiện theo một số giải pháp như áp chân không, cho thêm chất hoạt động bề mặt không có tính năng tạo bọt, sử dụng sóng siêu âm, hoặc có thể kết hợp các giải pháp trên.

19.2 Phương pháp tán xạ [1:2130 B]:2012

Tổng quát.

Nguyên tắc

Phương pháp đo dựa trên sự so sánh của cường độ ánh

sáng bị tán xạ bởi các thành phần gây đục trong mẫu nước so với mẫu chất chuẩn trong cùng điều kiện. Hàm lượng của chất gây độ đục cao dẫn đến mức độ tán xạ lớn. Polymer formazin được sử dụng làm chất chuẩn.

Ảnh hưởng

Phương pháp áp dụng cho các mẫu nước không chứa cặn thô (rác rưởi, mảnh vụn) và các cặn có tốc độ lắng nhanh. Dụng cụ thủy tinh bẩn và bọt khí trong mẫu nước làm sai lệch kết quả đo. Màu tan trong nước (màu thật) hấp thụ ánh sáng, dẫn đến làm giảm giá trị độ đục, tuy nhiên tác động không đáng kể đến mẫu nước tự nhiên hay nước đã qua xử lý.

Thiết bị và dụng cụ

- *Máy đo độ đụcj.*

Máy đo độ đục hoạt động theo phương pháp tán xạ góc 90^0 (nephelometer), bao gồm một nguồn phát ánh sáng, một hoặc nhiều tế bào quang điện, bộ phận ghi nhận và hiển thị ánh sáng tán xạ theo góc 90^0 so với đường truyền sáng. Độ nhạy của thiết bị đo cho phép nhận biết với sự khác biệt 0,02 NTU trong vùng độ đục thấp hơn 1 NTU. Máy đo độ đục của các hãng sản xuất khác nhau (thiết kế khác nhau) có thể cho kết quả đo khác nhau mặc dù sử dụng cùng loại chất chuẩn và điều kiện đo mẫu. Yếu tố thiết kế liên quan đến sự khác biệt trên bao gồm:

Nguồn sáng. Đèn vonfram hoạt động trong vùng nhiệt độ 2200 – 3000 ^{0}K (1920 – 2727 ^{0}C).

Chiều dài của đường truyền sáng và của đường tán xạ nằm trong cuvet đo mẫu, không vượt quá 10 cm.

Góc tiếp nhận ánh sáng của bộ phận nhận tín hiệu được đặt ở vị trí lệch 90^0 so với đường truyền sáng và không được vượt 90 ± 30^0. Bộ phận phát hiện tín hiệu và lọc ánh sáng nhận tín hiệu trong vùng ánh sáng có bước sóng 400 – 600 nm.

- *Cuvet*

Cuvet chứa mẫu nước đo độ đục được chế tạo từ thủy tinh hay nhựa trong suốt, không màu. Cuvet phải được bảo quản và vệ sinh sạch, không bị vết xước, đóng cặn. Khi đo cần phải vệ sinh cả ở phía thành bên trong. Nên sử dụng cuvet đo có độ cao lớn và hộp bảo quản cuvet.

Mẫu đưa vào cuvet đo phải được khuấy trộn đều và không chứa bọt khí (khuấy kỹ cho bọt khí thoát ra).

Sau mỗi lần đo, cuvet được làm sạch với xà phòng, rửa tráng nhiều lần với nước cất và để khô.

Cầm cuvet phía bên trên nhằm tránh làm bẩn vùng ánh sáng truyền qua.

Phía ngoài của cuvet có thể phủ một lớp dầu silicon mỏng để dễ nhận biết những vết bẩn trên cuvet. Sử dụng loại dầu có cùng chiết suất với vật liệu của cuvet. Không sử dụng quá nhiều dầu silicon vì dễ sinh bám bẩn. Sử dụng loại len mềm để bôi dầu đều lên thành cuvet, lau phần dư thừa.

Sự khác biệt của cuvet dẫn đến sai số đo, vì vậy cần sử dụng cặp cuvet thích hợp hay một cuvet cho mẫu đo và mẫu chuẩn.

Hóa chất

1. Nước pha loãng

Sử dụng nước có độ tinh khiết cao để pha loãng. Nước pha loãng cần có độ đục thấp hơn 0,02 NTU, là loại nước cất lọc qua màng lọc để tách cặn có kích thước lớn hơn 0,1 µm. Chai đựng nước lọc phải qua tráng rửa ít nhất hai lần với nước đã qua lọc và bỏ 200 ml nước thu được ban đầu.

Trong trường hợp khó khăn về lọc nước thì có thể sử dụng nước đóng chai đã khử muối, độ đục thấp làm nước pha loãng.

2. Dung dịch formazin gốc

Dung dịch I: hòa tan 1,000 g hydrazin sunfat $(NH_2)_2H_2SO_4$ vào nước và pha loãng thành 100 ml trong bình định mức.

Chú ý: hydrazin sunfat là chất có khả năng gây ung thư. Tránh hít thở, thâm nhập qua đường miệng và đường da. Dung dịch hydrazin có thể chứa hydrazin sunfat dư.

Dung dịch II: hòa tan 10,00 g hexametylenetetramin $(CH_2)_6N_4$ với nước cất và pha loãng thành 100 ml trong bình định mức.

Sử dụng 5ml dung dịch I trộn với 5 ml dung dịch II trong một bình, để hỗn hợp trên 24 giờ tại nhiệt độ 25 ± 3 ^{0}C. Dung dịch trên có độ đục 4000 NTU. Giữ dung dịch gốc trong chai thủy tinh chống tia UV. Dung dịch pha loãng từ dung dịch gốc trên, nó bền tới một năm khi được bảo quản đúng cách.

3. Dung dịch huyền phù loãng sơ cấp.

Dung dịch loãng được pha chế từ dung dịch gốc với nước cất chất lượng cao. Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi sử dụng và thải bỏ ngay sau đó.

4. Dung dịch chuẩn thứ cấp.

Đó là chất chuẩn được cung cấp bởi các nhà sản xuất thiết bị, sử dụng để chuẩn máy đo, tương đương (giới hạn nhất định) với chất chuẩn sơ cấp (chế tạo tại phòng thí nghiệm). Chất chuẩn thứ cấp có khả năng cung cấp gồm nhiều dạng như loại thương phẩm 4000 NTU, dung dịch copolymer styren – divinylbenzen. Dung dịch thứ cấp trên bền hơn so với dung dịch formazin gốc và hơn rất nhiều so với formazin loãng. Nó là loại đặc thù nên chỉ sử dụng theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị.

Dung dịch thứ cấp do nhà sản xuất cung cấp, còn gọi là chất chuẩn "vĩnh cửu", cần tới trong trường hợp chuẩn một số máy đo hay kiểm tra độ tin cậy của chất chuẩn sơ cấp.

Thay thế dung dịch mới khi hết thời gian sử dụng, nhận biết thông qua chuẩn máy với dung dịch chuẩn mới. Trong trường hợp có nghi ngờ, trước tiên hãy kiểm nghiệm máy với dung dịch chuẩn thứ cấp và sau đó với dung dịch chuẩn sơ cấp vì thông thường loại trước được chế tạo rất công phu và có độ tin cậy cao. Sử dụng đúng dung dịch thứ cấp là yêu cầu của nhà chế tạo thiết bị và theo đúng chỉ dẫn của họ.

Đo mẫu.

1. Kỹ thuật đo mẫu

Thao tác đo mẫu chính xác rất quan trọng, nó cho phép hạn chế tối đa tác động của các thông số máy đo, thiết bị phát và truyền ánh sáng, bọt khí trong nước. Không phụ thuộc vào loại máy đo, độ chính xác, độ lặp lại và tin cậy của kết quả đo phụ thuộc vào kỹ thuật đo mẫu.

Mẫu cần được đo ngay để tránh hiện tượng kết tủa, keo tụ và do thay đổi nhiệt độ.

Tránh pha loãng khi không cần thiết vì thành phần huyền phù có thể bị thay đổi khi pha loãng.

Tách bọt khí ra khỏi nước, thực hiện thao tác trên ngay cả khi không quan sát thấy bọt khí bằng mắt thường. Tách bọt khí có thể thực hiện bằng cách áp chân không, cho thêm chất hoạt động không tạo bọt, sóng siêu âm, nhiệt. Nhiều trường hợp cần phải phối hợp các phương pháp tách khí trên.

Trong trường hợp không thể tách bọt thì giữ mẫu nước trong điều kiện giống áp suất và nhiệt độ của nguồn nước. Không tách bọt khí bằng phương pháp để phơi mẫu trong một thời gian nhất định do xảy ra hiện tượng keo tụ.

2. Chuẩn máy đo

Thực hiện theo chỉ dẫn của nhà sản xuất máy.

Tiến hành với ít nhất một mẫu chuẩn trong vùng độ đục cần đo, đặc biệt trong vùng nồng độ thấp với độ nhạy cảm cao.

3. Đo độ đục

Khuấy nhẹ mẫu nước. Đợi cho tới khi hết bọt khí và rót vào cuvet đo. Nếu có thể thì đặt cuvet chứa mẫu nước vào bể siêu âm trong thời gian 1 – 2 giây hoặc áp vào chân không.

Đọc giá trị độ đục hiển thị trên máy.

Thể hiện kết quả đo độ đục

Độ đục nằm trong một khoảng rộng, thể hiện kết quả đo sẽ khác nhau tương ứng với giá trị nhận được, ví dụ hai chữ số sau dấu phảy trong vùng nồng độ thấp, chỉ cần tới hàng trăm khi độ đục cao hơn 1000 (bảng 19.1)

Bảng 19.1 Thể hiện kết quả đo độ đục

Vùng độ đục, NTU	Thể hiện kết quả đo (NTU)
0 – 1,0	**0,05**
1 – 10	**0,1**
10 – 40	**1**
40 – 100	**5**
100 – 400	**10**
400 – 1000	**50**
> 1000	**100**

Ví dụ giá trị hiển thị trên máy là 9,53 thì kết quả thể hiện là 9,5 (sau dấu phảy một chữ số) NTU hay 870 thì thể hiện 850 NTU.

.

20. MÙI

20.1 Khái quát

Thành phần gây mùi trong nước thường là một hỗn hợp của các hợp chất có tính chất kích thích một số bộ phận khứu giác của con người, gây ra sự nhận biết về bản chất hóa học của chất gây mùi. Nước là môi trường trung tính luôn tồn tại trên các bộ phận khứu giác của người, chúng nhận biết là không mùi trong trường hợp đối với nước tinh khiết. Nhờ có khả năng cảm nhận mùi mà người và động vật tránh được một số độc tố có trong thức ăn, đồ uống hay tránh tiếp xúc với môi trường có tiềm năng gây độc. Mùi được xem là một yếu tố định tính (cảm quan) cho việc chấp nhận một nguồn nước sử dụng hay chế biến thực phẩm, thẩm mỹ.

Chất gây mùi chủ yếu là thành phần hữu cơ và một số ít thuộc thành phần vô cơ với đặc trưng trước tiên là có khả năng bay hơi cao, chủ yếu thuộc họ chất có tính khử hóa học (nhường điện tử). Khả năng bay hơi từ môi trường nước chỉ xảy ra với các thành phần không mang điện tích, ở trạng thái trung hòa. Các chất mang điện tích (cả âm và dương) bị bao bọc bởi một lớp vỏ nước (lớp vỏ hydrat) nên khó thoát ra khỏi môi trường nước nên hầu như không có khả năng bay hơi.

Chất gây mùi có nguồn gốc tự nhiên, từ sản xuất công nghiệp hay từ hoạt động hàng ngày của con người. Cảm nhận về mùi của người rất nhạy, nhận biết với nồng độ rất thấp, vì vậy việc tách mùi và định lượng chúng là việc khó khăn. Ngửi mùi vì vậy là giải pháp đánh giá tạm cho là có hiệu quả.

Khả năng cảm nhận mùi của con người rất cao, ví dụ, nhận biết mùi gây ra bởi các loại dung môi hữu cơ chứa clo như 1,4 diclobenzen (0,0003 mg/l), tricloetylen (0,5 mg/l), tetracloetylen (0,3 mg/l), carbontetraclorua (0,2 mg/l). Giá trị trong ngoặc đơn là nồng độ của chất đó trong nước có thể phát hiện bằng cảm quan.

Nhiều người không ưa mùi vị clo trong nước sau khử trùng, mức cảm nhận được là 0,2 mg/l tại pH trung tính. Monocloamin có thể cảm nhận được ở mức nồng độ 0,48 mg/l. Sản phẩm tạo thành của phản ứng với clo (hợp chất hữu cơ chứa clo) cũng gây ra mùi và vị khó chịu. Mùi rất khó chịu là mùi của sản phẩm giữa clo và hợp chất phenol. Hợp chất độc triclometan có thể cảm nhận được với nồng độ khá thấp: 0,1 mg/l đối với cloroform và 0,3 mg/l đối với bromoform. Cây cỏ bị thối rữa hoặc các hợp chất hữu cơ tạo thành do quá trình trao đổi chất của sinh vật là nguồn chính gây ra mùi và vị trong các nguồn nước mặt. Sinh vật có liên quan đến mùi và vị của nước mặt là loại vi khuẩn dạng sợi và tảo lam, và chừng mực nào đó là các giống tảo và vi khuẩn khác cũng như nấm mốc và động vật nguyên sinh.

Hợp chất sinh hóa gây mùi, vị trong nước mặt có nguồn gốc từ tảo và vi khuẩn dạng sợi là geomin và metylisobornel (MIB), chúng có mùi tanh của bùn và có thể cảm nhận được với nồng độ rất thấp: 10 •g/l.

Trong nước ngầm hoặc trong đường ống dẫn nước mùi cũng có thể hình thành do hợp chất hydro sunfua (H_2S), nó tạo thành do quá trình phân hủy sunfat (SO_4^{2-}) của vi sinh dạng *Desulfovibrito desulfilvicans.*

Thông số mùi được đánh giá qua phương pháp thử, xác định chỉ số ngưỡng cảm nhận mùi bằng cách pha loãng mẫu nước có mùi với nước không có mùi cho đến khi mức độ pha loãng không cảm nhận được mùi. Giá trị cảm nhận về mùi (nồng độ chất gây mùi) không phải là tuyệt đối vì nó phụ vào khả năng cảm nhận của người đánh giá và ngay của một người đánh giá nhưng tại các thời điểm khác nhau do mức nhạy cảm thay đổi theo thời gian. Ngưỡng cảm nhận mùi còn phụ thuộc vào nồng độ và bản chất của chất gây mùi. Số người thử mùi phụ thuộc vào mục đích đặt ra và chi phí trả công cho người thử. Số người thử cần đông đối với các mẫu nước liên quan đến đông người quan tâm (ví dụ số người sử dụng nước trong một cộng đồng dân cư), tức là khi độ chính xác đòi hỏi cao. Khi đó, số người thử cần không ít hơn năm người, tốt hơn cả là từ mười người trở lên. Tại các trạm cấp nước tập trung thường cần một người thử mùi, khi đó cần đòi hỏi ở người đó về mặt kinh nghiệm và khả năng tính tế trong công việc.

Phương pháp thử ngưỡng mùi có thể áp dụng đối với các mẫu nước có độ mùi gần bằng không đến mẫu nước có chỉ số mùi tới cả ngàn đơn vị. Với các mẫu nước có mùi

đậm đặc, việc xác định ngưỡng mùi không gặp khó khăn do chỉ số mùi giảm tuyến tính với mức độ pha loãng.

Ngưỡng phát hiện mùi phụ thuộc vào nhiệt độ do khả năng bay hơi cao của mùi ở vùng nhiệt độ cao. Đối với nước nguồn và nước máy, nhiệt độ của mẫu nước để thử mùi là 60 ^{0}C, với cũng nguồn nước đó có thể không phát hiện được mùi ở nhiệt độ thấp hơn. Với một số mẫu nước mà mùi của nó dễ phát hiện hay dễ bị chi phối bởi nhiệt độ thì có thể thử ở nhiệt độ thấp hơn. Tốc độ bốc hơi của mùi còn phụ thuộc vào tiết diện tiếp xúc của nước với không khí, tiết diện tiếp xúc cao, ví dụ nước láng trên thành cốc thủy tinh, tạo điều kiện phát hiện mùi ở mức sâu hơn so với mẫu nước đựng đầy trong chai.

Người thử mùi không nhất thiết cần có năng khiếu đặc biệt nhưng cần không bị chi phối bởi mùi ngoại lai (người hút thuốc, vừa ăn xong, mùi nước hoa, xà phòng) hay ở trạng thái sức khỏe không bình thường (cảm lạnh, sổ mũi…). Phòng thử nghiệm mùi cũng không được chứa các mùi lạ có tác động gây nhiễu đến thử mùi. Tốt hơn cả nên có phòng thử mùi riêng được làm thông khí, đã được hấp phụ (khử mùi) trên than hoạt tính và có độ ẩm ấn định. Đối với các thử nghiệm cần độ chính xác cao cần số người thử lớn hơn năm. Không để người thử mùi tham gia pha mẫu thử hay cho họ biết mức độ pha loãng mẫu và để cho họ làm quen với phương pháp thử trước khi tiến hành xét nghiệm mẫu. Các mẫu với mức độ pha loãng cao nhất cần được thử trước để tránh hiện tượng mất cảm giác khi thử trước với mẫu đậm đặc hơn. Giữ nhiệt độ của mẫu nước trong khi thử không dao động quá 1 ^{0}C.

Chỉ số mùi TON (threshold odor number) thể hiện mức độ pha loãng của mẫu nước cần xác định với nước không chứa mùi cho đến khi còn phát hiện được mùi của hỗn hợp đó.

20.2 Phương pháp đánh giá ngưỡng phát hiện mùi [1:2150 B]:2012

Tổng quát

Nguyên tắc

Đánh giá ngưỡng mùi dựa trên sự pha loãng mẫu nước với nước không mùi cho tới khi không cảm nhận được mùi của mẫu nước. Phương pháp xác định ngưỡng mùi mang đặc trưng cảm quan, ít có tính chất định lượng vì sự biến động và đa dạng của các thành phần gây mùi và mức độ nhạy bén, cảm nhận của người thử. Số lượng người tham gia thử phụ thuộc vào mục đích đánh giá, khả năng chi phí và số lượng người thử có kinh nghiệm. Số lượng người thử cần đông đối với các đánh giá mang tính nhạy cảm, cần thông báo rộng rãi hay cần mức độ chính xác cao. Trong những trường hợp khác, số lượng người thử có thể ít nhưng cần không ít hơn năm người. Thử ngưỡng mùi tại các trạm cấp nước luôn cần tới một người có khả năng thực hiện công việc đó.

Áp dụng

Phương pháp có thể áp dụng đối với các mẫu nước tự nhiên từ rất ít mùi tới nước thải công nghiệp có ngưỡng phát hiện tới cả ngàn đơn vị do nồng độ mùi giảm khi pha loãng.

Mô tả định tính

Mặc dù đã có nhiều cố gắng song cho tới nay việc thiết lập một hệ thống đánh giá đặc trưng mùi chưa đủ chín muồi. So sánh mùi của mẫu nước với mùi của một chất cụ thể có thể sử dụng trong một vài trường hợp.

Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Mẫu nước để thử đựng trong chai thủy tinh (không sử dụng chai nhựa) có nút vặn và thử ngay (sớm nhất có thể) sau khi lấy mẫu. Nếu cần cất giữ thì lấy 500 ml, đong đầy nước, làm lạnh thành đá để tránh sự thâm nhập của các thành phần ngoại lai.

Khử clo hoạt động

Phần lớn các nguồn nước máy đều chứa clo hoạt động do thực hiện khử trùng. Thông dụng thì mẫu nước chứa clo cũng được đánh giá mùi cùng với mẫu đã được khử clo. Khử clo với hóa chất thiosunfat với tỷ lượng chính xác là giải pháp thuận lợi (xem 30.2.1).

Nhiệt độ

Ngưỡng mùi phụ thuộc vào nhiệt độ, khó phát hiện trong vùng nhiệt độ thấp. Phần lớn, đánh giá mùi đối với nước máy và các nguồn nước cấp tự nhiên được thực hiện tại 60 ^{0}C, đó là mùi ở nhiệt độ nóng. Đối với một số mùi có khả năng bay hơi cao thì phải lựa chọn nhiệt độ thấp hơn, tại 40 ^{0}C. Đánh giá ngưỡng mùi vì vậy luôn phải thông báo nhiệt độ thực hiện nó.

Thiết bị và dụng cụ

- Để đảm bảo tính khách quan, dụng cụ sử dụng trong đánh giá mùi phải là loại thủy tinh không có mùi. Ngay trước khi sử dụng, dụng cụ thủy tinh cần được rửa nó với loại xà phòng không mùi, rửa tiếp với axit và tráng rửa với nước không mùi. Dụng cụ thủy tinh sử dụng cho thử mùi là loại riêng, không dùng cho mục đích khác. Không sử dụng các loại nút đậy cao su, bấc hay nhựa. Không sử dụng đồ đựng mẫu có miệng hẹp.
- *Chai đựng mẫu nước:* Sử dụng chai thủy tinh với nút thủy tinh hay nút vặn teflon.
- *Bình ổn nhiệt:* Sử dụng bình ổn nhiệt bằng nước hay loại tương tự để duy trì nhiệt độ 60 ± 1 ^{0}C để đánh giá mùi trong điều kiện nóng. Cần đảm bảo bình ổn nhiệt không làm lây nhiễm mùi cho chai thử mẫu.
- *Chai thử mùi:* Sử dụng bình thủy tinh (bình tam giác) 500 ml để đựng nước pha loãng *khi thử.*
- *Pipet lấy mẫu và ống đong:* Các loại dụng cụ trên có thể tích 250, 100, 50 và 25 ml.
- *Pipet đo thể tích:* loại 10 ml với độ chia 10.
- *Nhiệt kế* đo trong khoảng nhiệt độ 0 – 110 ^{0}C.

Nước không nhiễm mùi

Nước không bị nhiễm mùi là nước cất, nước máy hay nước khử khoáng được lọc qua than hoạt tính. Than hoạt tính có thể sử dụng là dạng bột, dạng hạt. Chọn loại than thích hợp cho xử lý nước với các đặc trưng chính: diện tích bề mặt 500 – 900 m^2/g; chỉ số iod cao hơn 500 mg/g.

Than dạng bột được trộn đều vào nước với 1 – 3 g/l , khuấy trộn trong thời gian 30 phút và lọc.

Than dạng hạt được nhồi vào một cột thủy tính hay cột nhựa không mùi (PVC, thủy tinh hữu cơ, mica). Lọc nước qua tầng than hạt với tốc độ 3 – 5 lần thể tích nước/thể tích

tầng than hạt. Tầng than có thể hoạt động trong thời gian dài nhưng cần kiểm tra lại mùi của nó tại 60 ^{0}C trước khi sử dụng vào những lần sau.

Đánh giá mùi

1. Điều kiện

Lựa chọn người thử mùi cần hết sức thận trọng. Người thử mùi không nhất thiết phải có tính nhạy cảm mùi cao, trừ những người vô cảm và không kém quan trọng là họ có niềm quan tâm và thích thú đối với đối tượng.

Cần tránh những mùi lạ của người thử như mùi thuốc lá, mùi nước hoa, mùi thức ăn vừa mới ăn xong. Hạn chế số lượng người thử thường sống trong môi trường không (ít) tiếp xúc với mùi.

Phòng thử mùi không được có mùi lạ, luôn được thông khí và lọc khí qua than hoạt tính, giữ nhiệt độ và độ ẩm ở mức dễ chịu.

Để cho người thử mùi làm quen với phương pháp thử trước khi tiến hành cùng với nhóm thử nghiệm.

Để có kết quả tin cậy, số lượng người thử cần ít nhất là 5. Không để người thử tham gia pha mẫu thử và không cho họ biết mức độ pha loãng mẫu nước.

Thử mùi được thực hiện với mẫu có độ mùi thấp nhất.

Giữ nhiệt độ của mẫu thử không dao động quá 1 ^{0}C theo nhiệt độ ấn định.

Độ màu và độ đục của mẫu nước tác động đến khả năng cảm nhận mùi (về mặt tâm lý) vì vậy sử dụng chai thử mùi có màu sẫm.

2. Đặc trưng mùi

Cho người thử đánh giá một loạt các mẫu mùi (nếu có) hay từng mẫu riêng biệt để cho họ nhận xét chi tiết về mùi, ví dụ mùi clo, mùi tanh, mùi bùn; mức độ nặng nhẹ của mùi.

3. Đánh giá ngưỡng mùi

Chỉ số mùi TON (threshold odor number) thể hiện mức độ pha loãng của mẫu nước cần xác định với nước không chứa mùi cho đến khi còn phát hiện được mùi của hỗn hợp đó:

$$TON \bullet \frac{A \bullet B}{A} \qquad (20\text{-}1)$$

Trong đó A là thể tích mẫu đo (ml); B là thể tích nước không mùi dùng để pha loãng.

Trước tiên đưa một lượng nước không nhiễm mùi vào bình thử mùi, sau đó bổ sung tiếp phần thể tích của mẫu thử (tránh tiếp xúc đầu pipet hoặc mẫu thử với với thành và miệng bình thử). Trộn đều mẫu bằng cách lắc và tiếp tục các thao tác dưới đây.

Xác định khoảng gần đúng của ngưỡng mùi bằng cách: cho 200, 50, 12 và 2,8 ml mẫu vào các bình thử (bình tam giác) 500 ml có nắp đậy thủy tinh, đã chứa sẵn một phần nước không mùi, pha loãng tiếp tục để đạt tổng thể tích 200 ml. Sử dụng một bình chỉ chứa nước không mùi để so sánh. Đun nóng các mẫu trên tới nhiệt độ cần thiết.

Lắc bình chứa nước không mùi, mở nắp và ngửi. Tiến hành tương tự với các mẫu có chứa mẫu nước cần đánh giá. Với mẫu đã pha loãng có phát hiện được mùi thì cần phải tiếp tục pha loãng tiếp theo nhằm xác định chính xác hơn. Trong trường hợp không phát hiện thấy mùi ở mẫu thứ nhất (loãng nhất) thì thực hiện thao tác tiếp với các mẫu có nồng độ mùi cao hơn (thể tích mẫu nước nhiều hơn) cho tới khi phát hiện thấy mùi.

Dựa trên cơ sở kết quả sơ bộ thu được, tiếp tục pha loãng mẫu nước theo chỉ dẫn trong bảng 20.1

Bảng 20.1 Hướng dẫn pha loãng mẫu để thử mùi

Thể tích mẫu nước khi phát hiện thấy mùi, ml	Thể tích mẫu nước sử dụng để pha loãng thành 200 ml
200	**200; 140; 100; 70; 50**
50	**50; 35; 25; 17; 12**
12	**12; 8,3; 5,7; 4,0; 2,8**
2,8	**Mẫu pha trung gian**

Trong trường hợp mẫu loãng nhất (không pha thêm nước, sử dụng 200 ml mẫu nước) cần pha loãng tiếp 5 mẫu để đánh giá. Với các mẫu đặc hơn thì cũng cần 5 mẫu pha loãng. Ví dụ trong trường hợp phát hiện thấy mùi ở mẫu chứa 12 ml nước xét nghiệm thì sử dụng thể tích 12; 8,3; 5,7; 4,0 và 2,8 ml để pha thành 200 ml. Pha loãng tiếp các mẫu đã phát hiện thấy mùi là cần thiết vì mức độ cảm nhận mùi của những người thử là khác nhau. Đặt thêm hai đến ba mẫu trắng (không mùi) gần cạnh ngưỡng mùi dự đoán để thử nhưng không cho biết lai lịch của chúng. Thứ tự thực hiện theo chiều tăng dần nồng độ mùi cho tới khi phát hiện thấy mùi. Kết quả đánh giá được thể hiện trong bảng 20.2.

Nếu mẫu nước thử cần mức độ pha loãng cao hơn so với chỉ dẫn trong bảng 20.1 (nồng độ mùi cao) thì cần tới mẫu trung gian, là mẫu pha từ 20 ml mẫu nước cần đánh giá với 180 ml nước không mùi để có thể tích 200 ml. Sử dụng mẫu trung gian để tiếp tục đánh giá mùi. Khi tính toán cần nhân với hệ số 10 để hiệu chỉnh cho bước pha mẫu trung gian

Bảng 20.2 Thể hiện kết quả đánh giá ngưỡng mùi

ml mẫu nước pha loãng thành 200 ml	**12**	**0**	**17**	**25**	**0**	**35**	**50**
Nhận xét							

Tính toán kết quả

Chỉ số ngưỡng mùi là tỷ lệ pha loãng nước có mùi với nước không có mùi cho tới khi vẫn còn phát hiện được mùi của mẫu đã pha loãng. Kết quả trong bảng 20.2 cho biết

khi pha loãng 25 ml mẫu nước với 175 ml nước không mùi thì vẫn phát hiện thấy mùi, dưới mức 25 ml thì không. Vậy trị số ngưỡng mùi là 8 (200/25). Nước có nồng độ mùi cao sẽ có chỉ số ngưỡng mùi lớn. Bảng 20.3 ghi cách tính chỉ số mùi theo mức độ pha loãng mẫu nước.

Bảng 20.3 Chỉ số ngưỡng mùi phụ thuộc vào mức độ pha loãng

Thể tích mẫu (ml) pha loãng thành 200 ml	**Chỉ số mùi**	**Thể tích mẫu (ml) pha loãng thành 200 ml**	**Chỉ số mùi**
200	1	12,0	**17**
140	1,4	8,3	**24**
100	2	5,7	**35**
70	3	4,0	**50**
50	4	2,8	**70**
35	6	2,0	**100**
25	8	1,4	**140**
17	**12**	**1,0**	**200**

Giá trị ngưỡng mùi thấp nhất là 1, trường hợp chứa 200 ml mẫu nước không pha loãng. Khi không phát hiện được mùi thì ghi kết quả "không mùi" thay vì trị số 1.

21. MÙI VỊ

21.1 Khái quát

Vị được lưỡi cảm nhận với đặc trưng đắng, mặn, chua và ngọt, gây ra bởi các kích thích hóa học lên cơ quan thần kinh cảm nhận nằm ở đầu lưỡi và phần mềm ở cuống lưỡi. Mùi vị hay hương vị (ví dụ vị ngon, flavor) là cảm nhận phức tạp hơn so với vị vì nó là tổ hợp của các cảm nhận vị giác (lưỡi), khứu giác (mũi) và thần kinh sọ (bậc ba). Thử vị của nước bằng miệng luôn gây ra cảm giác mùi vị mặc dù vị, mùi của nước là đặc trưng riêng biệt. Phép thử mùi vị của nước bằng miệng là phương pháp định tính. Phân tích mùi vị đòi hỏi quá trình phức tạp hơn. Đánh giá về vị của một mẫu nước là phương pháp phân tích nhận cảm giác bằng miệng nhưng kết quả đánh giá thì liên quan đến thể hiện tính chất mùi vị của mẫu nước.

Ba phương pháp thử mùi vị của mẫu nước được phát triển và áp dụng trong đánh giá chất lượng nước: thử ngưỡng (nhận biết) mùi vị (flavor threshold test, FTT), đánh giá mức mùi vị (flavor rating assessment, FRA) và phân tích mùi (flavor profile analysis). Phương pháp thử ngưỡng mùi vị được phát triển đầu tiên, sử dụng trong trường hợp đánh giá mùi vị tổng thể của một mẫu nước thành phẩm. Phương pháp đánh giá mức mùi vị áp dụng cho xác định mùi vị của mẫu nước thành phẩm sử dụng cho sinh hoạt hàng ngày.

Phương pháp phân tích mùi vị được sử dụng để nhận dạng và đặc trưng cho từng loại mùi vị cụ thể.

Đánh giá mùi vị bằng miệng cần đảm bảo an toàn cho người thử nghiệm. Các mẫu nước xét nghiệm không được chứa vi khuẩn, virus, ký sinh trùng và hóa chất độc hại xuất phát từ nguồn nước hay dụng cụ, thiết bị tiếp xúc với mẫu nước. Ngoài ra, tiến hành thử nghiệm cũng phải được thực hiện trong phòng không bị nhiễm các mùi lạ, tốt nhất là trong phòng có không khí được lọc qua than hoạt tính.

Vị của nước chủ yếu tạo ra bởi muối và một số kim loại đặc thù như sắt (tanh), đồng, mangan và kẽm. Tổng chất rắn hòa tan (TDS) là một chỉ số đặc trưng về vị của nước. Nhìn chung khi TDS nhỏ hơn 1200 mg/l là có thể chấp nhận được đối với người sử dụng, nhưng tốt hơn là nên nhỏ hơn 650 mg/l. Một vài loại muối có ảnh hưởng rõ rệt đến vị của nước là muối magie clorua và magie carbonat (chát). Ngược lại muối sunfat của canxi và magie không gây vị khó chịu, thậm chí còn tạo ra vị "êm hơn".

Ngưỡng cảm nhận về vị trong nước uống đối với một số ion kim loại phụ thuộc vào từng đối tượng:

Kẽm: 4 – 9 mg/l.

Đồng: 2 – 5 mg/l.

Sắt: 0,04 – 0,1 mg/l.

Mangan: 4 – 30 mg/l

21.2 Phương pháp đánh giá ngưỡng mùi vị [1:2160 B]:2012

Tổng quát

Phương pháp đánh giá ngưỡng mùi vị được sử dụng để định lượng mùi vị của một mẫu nước, cụ thể là so sánh mẫu nước có mùi vị với một mẫu nước tiêu chuẩn thông qua pha loãng mẫu nước đó để xác định ngưỡng phát hiện mùi vị.

Chỉ số ngưỡng mùi vị (flavor threshold number, FTN) chính là tỷ lệ pha loãng cao nhất của mẫu nước xét nghiệm với nước so sánh cho đến khi còn phát hiện được mùi vị của mẫu nước xét nghiệm:

$$FTN = \frac{A + B}{A} \qquad (22\text{-}1)$$

Trong đó A là thể tích mẫu đo (ml); B là thể tích của mẫu nước so sánh dùng để pha loãng.

Chỉ số ngưỡng mùi vị chính là tỷ lệ pha loãng, tại tỷ lệ pha loãng đó còn phát hiện được mùi vị của mẫu đã được pha loãng. Chỉ số ngưỡng mùi vị nhỏ nhất vì vậy có giá trị 1,0, tức là mẫu không pha loãng còn phát hiện được mùi vị. Trong trường hợp mẫu không pha loãng mà không phát hiện được mùi vị thì nhận được kết quả là "không mùi vị".

Phương pháp đánh giá

1. Người đánh giá

Người thử mùi vị cần được lựa chọn trên cơ sở sự thích thú của họ và họ cần có tình trạng sức khỏe tốt, không bị cảm cúm và dị ứng cũng như vô cảm. Trước hết hãy để cho họ làm quen với phương pháp thử trước khi tham gia vào nhóm làm việc, không cho

họ tham gia vào việc pha mẫu thử hay mức độ pha loãng của mẫu nước. Để có kết quả cao, số người cần tham gia ít nhất là năm người.

2. Đặc trưng hương vị

Khi đánh giá, mỗi thành viên tham gia cần phải mô tả đặc trưng mùi vị của mẫu đậm đặc nhất (không pha loãng). Cần ghi nhận những đánh giá giống nhau của những người thử nghiệm. Mức độ giá trị nhận xét của những người có kinh nghiệm tăng lên khi họ đưa ra những tiêu chí đặc thù như mùi vị của một hợp chất nào đó (phenol chẳng hạn) hay mùi thiu, mùi ẩm mốc. .

3. Thử nghiệm sơ bộ.

Để xác định khoảng mùi vị của nước, pha 200, 50, 12 và 4 ml mẫu nước với nước so sánh (xem phần thử mùi) theo chỉ dẫn trong bảng 21.1 để có được tổng thể tích 200 ml trong cốc thủy tinh 300 ml.

Bảng 21.1 Chỉ số ngưỡng mùi vị (FTN) phụ thuộc vào mức độ pha loãng.

Thể tích mẫu nước, ml	Thể tích pha loãng thêm, ml	FTN
200	0	**1**
100	100	**2**
70	130	**3**
50	150	**4**
35	165	**6**
25	175	**8**
17	183	**12**
12	188	**17**
8	192	**25**
6	194	**33**
4	196	**50**
3	197	**67**
2	198	**100**
1	**199**	**200**

Đánh giá các mẫu đã pha loãng với mẫu so sánh. Duy trì nhiệt độ không dao động quá 1 ^{0}C so với nhiệt độ ấn định. Thực hiện theo thứ tự: mẫu so sánh đầu tiên, đến mẫu loãng nhất và tăng dần lên.

Nếu vẫn phát hiện được mùi vị của mẫu đã pha loãng nhất thì chuẩn bị tiếp một mẫu trung gian bằng cách pha 20 ml mẫu nước thành 200 ml để tiếp tục thử từ mẫu trung gian đó, mẫu trung gian có giá trị FTN là 10.

Nếu không phát hiện được hương vị đối với mẫu pha loãng nhất thì tiếp tục với mẫu có nồng độ cao hơn (tỷ lệ thể tích mẫu nước cao hơn).

4. Đánh giá chỉ số ngưỡng hương vị

Sau khi có kết quả thử nghiệm sơ bộ, tiếp tục tiến hành đánh giá mùi vị của mẫu sơ bộ đã phát hiện được mùi vị (một trong số 4 mẫu: 200, 50, 12, 4 ml) trong phạm vi nhỏ hơn (chi tiết hơn, giá trị tinh hơn) bằng cách pha mẫu đó thành 7 mẫu có mức độ pha loãng khác nhau (bảng 21.2).

Bảng 21.2 Pha loãng mẫu nhằm xác định chỉ số ngưỡng mùi vị.

Thể tích mẫu nước khi phát hiện thấy hương vị, ml	Thể tích mẫu nước sử dụng để pha loãng thành 200 ml
200	**200, 100, 70, 50, 35, 25, 17**
50	**50, 35, 25,17,12, 8, 6**
12	**12, 8, 6, 4, 3, 2, 1**
2,8	**Mẫu pha trung gian**

Chuẩn bị bảy mẫu pha loãng từ mẫu phát hiện được mùi vị để tiếp tục đánh giá nhằm thu nhận được kết quả chính xác hơn. Nếu mẫu cần pha loãng hơn so với chỉ dẫn trong bảng 21.2 thì sử dụng mẫu trung gian để pha loãng như hướng dẫn trong phần thử nghiệm sơ bộ.

Sử dụng cốc thủy tinh 50 ml hay cốc thủy tinh thông dụng sử dụng trong gia đình, cho 25 ml nước và nước so sánh vào cốc. Giữa các lần thử nghiệm, cốc cần được làm vệ sinh với nước nóng hơn 60 ^{0}C.

Nhiệt độ thử nghiệm là 15 ± 1 ^{0}C, tuy nhiên nếu nhiệt độ của nước cần đánh giá cao hơn thì nên chọn nhiệt độ thích hợp với nguồn nước đó và ghi kèm theo kết quả.

Ghi chép kết quả theo thứ tự nồng độ tăng dần.

Người thử nhấp một ngụm nước vào miệng, súc lượng nước đó trong vài giây, không nuốt nước đó và so sánh với mẫu nước đối chứng để xem có phát hiện được mùi vị hay không. Có thể sử dụng nhiều mẫu so sánh với các mức mùi vị khác nhau sát gần ngưỡng phát hiện và không cho người thử nghiệm biết đâu là mẫu thử và đâu là mẫu so sánh. Hướng dẫn người thử các mẫu có mức độ mùi vị tăng dần.

Ghi chép và đánh giá kết quả thử nghiệm theo hướng dẫn trong bảng 21.3.

Bảng 21.3 Đánh giá kết quả thử nghiệm.

ml mẫu pha thành 200 ml	Kết quả nhận biết	ml mẫu pha thành 200 ml	Kết quả nhận biết
6	Không	25	**Có**
8	Không	35	**Có**

12	Không	0	**Không**
0	Không	50	**Có**
17	**Không**		

Tính toán kết quả

Chỉ số ngưỡng mùi vị là tỷ lệ pha loãng mẫu với mẫu còn phát hiện được mùi vị. Trong ví dụ ở bảng 21.3, mẫu vẫn còn phát hiện được mùi vị khi sử dụng 25 ml nước pha loãng thành 200 ml thì chỉ số ngưỡng mùi vị là 8 (200/25). Mẫu so sánh (0) không tác động đến kết quả tính.

Giá trị ngưỡng mùi vị nhỏ nhất là 1, đó là cốc chứa 200 ml mẫu nước không pha loãng. Nếu không phát hiện thấy mùi vị của mẫu nước đó thì ghi kết quả là "không mùi vị" thay vì trị số 1.

21.3 Đánh giá mức mùi vị

Với mục đích đánh giá khả năng chấp nhận của một mẫu nước sản phẩm cho mục đích sử dụng hàng ngày thì có thể sử dụng phương pháp đánh giá mức mùi vị. Phương pháp đánh giá trên sử dụng nhiều mẫu nước từ nguồn nước công cộng, được đánh giá bởi khách hàng sử dụng nước. Khách hàng sử dụng nước sẽ cho nhận xét về cảm giác "ưa thích" hay "không ưa thích" đối với các mẫu nước có độ khoáng khác nhau.

Mẫu nước đối chứng là nước có nồng độ muối NaCl 2000 mg/l, được pha từ nước không mùi vị với muối ăn.

Cũng như phương pháp thử nghiệm trên, người thử không được cho biết nguồn gốc của mẫu thử, có thời gian nghỉ giữa hai lần thử ít nhất là 30 phút tại một nhiệt độ không cao hơn nhiệt độ của nguồn nước. Kết quả đánh giá được chia thành nhiều bậc khác nhau: rất ưa, ưa, chấp nhận hay khó chịu.

22. ĐỘ DẪN ĐIỆN [1:2510]

Độ dẫn điện của một nguồn nước là đại lượng đặc trưng về khả năng dẫn điện của nó. Khả năng dẫn điện phụ thuộc vào sự có mặt của các loại ion, tổng nồng độ của các ion, khả năng dịch chuyển của từng loại ion, hóa trị của các ion và nhiệt độ. Dung dịch của phần lớn các muối vô cơ có độ dẫn điện cao. Hợp chất hữu cơ thông thường có khả năng phân ly (tạo thành ion) kém nên dung dịch của nó có độ dẫn điện thấp.

Khả năng dẫn điện G của một dung dịch được định nghĩa là giá trị nghịch đảo của điện trở R:

$$G \bullet \frac{1}{R} \qquad (22\text{-}1)$$

Đơn vị đo điện trở tính bằng Ohm (Ω) và của độ dẫn là Ohm^{-1} (Ω^{-1}), đôi khi viết là mho.

Khả năng dẫn điện của một dung dịch được đo giữa hai điện cực trơ cắm trong dung dịch đó. Để tránh quá trình phân cực hóa, dòng điện sử dụng là dòng xoay chiều. Khả năng dẫn điện của một dung dịch G tỷ lệ thuận với diện tích bề mặt của điện cực (A, cm^2) và tỷ lệ nghịch với khoảng cách giữa hai điện cực (L, cm):

$$G \bullet k\frac{A}{L} \qquad (22\text{-}2)$$

k trong biểu thức (32-2) là hệ số tỷ lệ, được gọi là độ dẫn điện, thật ra chính xác hơn thì gọi là khả năng dẫn điện riêng, nó thể hiện tính chất đặc thù của một dung dịch giữa hai điện cực. Đơn vị đo của k (của Mỹ) là ohm^{-1}/cm hay mho/cm. Đơn vị đo của đại lượng k trong các thiết bị đo độ dẫn là micro mho trên cm (µmho/cm). Theo hệ thống đơn vị của International System of Unit (SI) thì giá trị nghịch đảo của Ohm là Siemens nên đơn vị đo của k là milisiemens trên mét (mS/m); 1 mS/m = 10 µmho/cm và 1 µS/cm = 1µmho/cm. Mối quan hệ về đơn vị đo của k giữa hai hệ trên là: 1 mS/m = 10 µmho/cm.

Để so sánh độ dẫn điện của các dung dịch khác nhau, giá trị k được quy về cho A = 1,0 cm^2; L = 1,0 cm. Độ dẫn điện của một dung dịch tăng khi nồng độ ion trong dung dịch lớn, tuy nhiên mức độ tăng của độ dẫn điện không tuyến tính với nồng độ. Độ dẫn điện tính theo trên một đơn vị nồng độ (đương lượng gam) tăng khi nồng độ giảm, tiến đến một giá trị ổn định khi nồng độ ion tiệm cận giá trị bằng không (giá trị 149,9 trong bảng 22.1). Độ dẫn điện tính theo đơn vị nồng độ gọi là độ dẫn điện đương lượng λ (đơn vị đo mho.cm^2/đl). Tính chất trên thể hiện trong bảng 22.1 khi đo độ dẫn điện của dung dịch muối KCl với các nồng độ (đương lượng có cùng giá trị trong trường hợp này).

Do nồng độ của muối tính theo mol/l hay đl/l và độ dài trong đơn vị đo độ dẫn là cm nên có mối quan hệ:

$$\lambda \bullet \frac{0{,}001k}{C} \qquad (22\text{-}3)$$

C là nồng độ muối tính theo đương lượng gam trong 1 lít (N).

Áp dụng công thức (22-3) trên thì đơn vị tính cho λ là mho.cm^2/đl, cho k là µmho/cm và cho C là đương lượng gam/l.

Bảng 22.1 Độ dẫn điện (k) của dung dịch KCl đo trong điều kiện tiêu chuẩn và độ dẫn điện đương lượng λ tương ứng với các nồng độ khác nhau.

Nồng độ KCl (mol/l hay đl/l)	Độ dẫn điện k (µmho/cm)	Độ dẫn điện đương lượng λ (mho.cm^2/đl)
0		**149,9**
0,0001	14,9	**148,9**
0,0005	73,9	**147,7**
0,001	146,9	**146,9**
0,005	715,5	**143,6**
0,01	1412	**141,2**

0,02	2765	**138,2**
0,05	6667	**133,3**
0,1	12890	**128,9**
0,2	24800	**124,0**
0,5	58670	**117,3**
1,0	**111900**	**111,9**

Thiết bị đo độ dẫn điện được thiết kế và đo bằng cách đo khả năng dẫn điện (hay điện trở) của một dung dịch KCl tiêu chuẩn (G_S) và giá trị độ dẫn điện tương ứng k_S (bảng 22.1) từ đó tính ra hằng số máy đo K = A/L:

$$K \bullet \frac{A}{L} \bullet \frac{G_S}{k_S} \qquad (22\text{-}4)$$

Phần lớn thiết bị đo độ dẫn điện không thể hiện khả năng dẫn điện hay điện trở của dung dịch mà thể hiện độ dẫn điện k_S sau quá trình thích hợp hóa thông số thiết kế, so sánh với một độ dẫn điện tiêu chuẩn. Khi đã xác định được hằng số thiết bị K, độ dẫn điện của một mẫu nước cần đo (k_M) được tính từ khả năng dẫn điện của mẫu đó (G_M) và hằng số thiết bị:

$$k_M = \frac{G_M}{K} \qquad (22\text{-}5)$$

Nước cất sử dụng trong phòng thí nghiệm có độ dẫn điện nằm trong khoảng 0,5 – 3,0 µmho/cm (µS/cm). Giá trị trên tăng ngay khi nước cất tiếp xúc với không khí và dụng cụ chứa nước.

Nước sinh hoạt có độ dẫn điện phụ thuộc vào độ khoáng của nước, nằm trong khoảng 50 – 1500 µS/cm.

Yếu tố tác động đến kết quả đo độ dẫn là mức độ nhiễm bẩn của đầu đo và mức độ khuấy trộn trong thao tác đo. Bảo quản đầu đo, làm vệ sinh đầu đo, tăng cường mức độ khuấy trộn khi đo làm tăng độ tin cậy của kết quả thu được. Độ dẫn điện quá cao (> 10.000 – 50.000 µS/cm) hay quá thấp (< 10 µS/cm) khó xác định chính xác, khi đó cần thực hiện những khuyến cáo của các nhà sản xuất thiết bị. Độ dẫn điện của nước được sử dụng với các mục đích:

- Xác định độ khoáng hóa của nước để đánh giá hiệu ứng của nồng độ ion tổng lên trạng thái cân bằng hóa học của một hệ, lên quá trình sinh lý của thực vật, động vật, đến điều kiện ăn mòn.
- Đánh giá độ khoáng hóa của nước cất, nước trao đổi ion sử dụng trong công nghiệp.
- Đánh giá sự biến động của nồng độ khoáng chất trong nguồn nước cấp, nước thải. Sự dao động về độ khoáng (độ dẫn điện) trong các nguồn nước cấp có chất lượng ổn định thường là nhỏ, khác với những nguồn nước bị ô nhiễm có độ dao động lớn trong ngày.

- Ước lượng lượng mẫu nước cần sử dụng cho mục đích phân tích hóa học, kiểm tra kết quả phân tích.
- Xác định lượng hóa chất cần thiết trong một số quá trình kết tủa, trung hòa. Tại điểm kết thúc quá trình sẽ có thay đổi đột ngột độ dẫn điện của hệ.
- Ước lượng hàm lượng thành phần chất tan trong nước (mg/l) bằng cách nhân độ dẫn điện của nó (µmho/cm) với một hệ số kinh nghiệm. Hệ số kinh nghiệm có giá trị nằm trong khoảng 0,55 – 0,90, phụ thuộc vào thành phần tan trong nước và nhiệt độ đo. Giá trị hệ số kinh nghiệm cao xảy ra trong trường hợp đối với nước chứa thành phần vô cơ (nước biển, nước nồi hơi), giá trị thấp cho trường hợp nước chứa hydroxit hay axit trung hòa.
- Tồn tại mối tương quan giữa nồng độ ion (tính theo mili đương lượng g/l) với độ dẫn điện (tính theo µS/cm) trong một số nguồn nước là nhân độ dẫn điện với 0,01 cho cả cation và anion.

23. ĐỘ MUỐI

Độ muối trong một nguồn nước tự nhiên hay nước sử dụng trong công nghiệp là một thông số quan trọng, tạo thành hương vị của nước, tác động đến quá trình sản xuất công nghiệp, đời sống của thực vật, động vật. Độ muối là đại lượng thể hiện hàm lượng muối tan trong nước. Trước đây, độ muối được xác định bằng phương pháp sấy khô và cân, tuy nhiên nó vấp phải một số khó khăn do một số thành phần có thể bị bay hơi khi sấy. Biện pháp an toàn hơn đối với một nguồn nước tự nhiên là tiến hành phân tích hóa học, xác định từng thành phần muối riêng lẻ rồi tính tổng số từ các thành phần, tuy vậy sẽ rất tốn kém thời gian, chi phí cho phân tích và thiếu độ chính xác cần thiết cho một số mục đích sử dụng.

Xu hướng hiện nay là sử dụng phương pháp xác định gián tiếp độ muối trong nước thông qua tính chất hóa lý của nguồn nước chứa muối như độ dẫn điện, khối lượng riêng, tốc độ truyền âm hay tính chất khúc xạ. Dựa trên mối quan hệ kinh nghiệm giữa các tín hiệu trên với độ muối của nguồn nước và với sự trợ giúp của dung dịch muối chuẩn sẽ xác định được độ muối. Độ chính xác của các thông số vật lý quyết định độ tin cậy của độ muối thu nhận được.

Độ muối nhận được từ phương pháp đo độ dẫn điện cho kết quả chính xác nhưng nó chỉ phản ánh hàm lượng các thành phần ion có mặt trong nước. Phương pháp xác định khối lượng riêng tuy có độ chính xác thấp hơn nhưng nó thể hiện được sự có mặt của tất cả các thành phần tan trong nước. Đo độ muối bằng phương pháp độ dẫn điện và khối lượng riêng là hai phương pháp thông dụng hiện nay.

23.1 Phương pháp đo theo độ dẫn điện [1:2510 B]

Đo độ dẫn diện là phương pháp thông dụng nhất để xác định độ muối, nó được phát triển trên cơ sở đo độ mặn của nước biển hay nước lợ khi so sánh với dung dịch chuẩn KCl. Độ muối của nước biển 35 phần ngàn, tại 15 ^{0}C, có độ dẫn điện ngang với dung dịch KCl chứa 32.435 mg KCl trong 1000 g dung dịch. Thiết bị đo độ dẫn điện thường đưa ra giá trị độ muối theo đơn vị nồng độ khối lượng (g/l).

23.2 Phương pháp đo theo khối lượng riêng [1:2510 C]

Khối lượng riêng của một chất lỏng được định nghĩa là tỷ lệ giữa khối lượng (g) và thể tích chất lỏng chứa khối lượng đó. Do thể tích của chất lỏng tăng khi tăng nhiệt độ mà

khối lượng thì giữ nguyên nên khối lượng riêng của một chất lỏng tăng khi nhiệt độ giảm. Khối lượng riêng của nước tinh khiết có giá trị thấp hơn nước chứa các tạp chất tan trong nước, khối lượng riêng của nước cao khi hàm lượng chất hòa tan tăng lên.

Tốc độ chảy của nước có khối lượng riêng cao thấp hơn so với nước có khối lượng riêng thấp, thực chất là do tăng độ nhớt, vì vậy để thu được cùng một thể tích chất lỏng, thời gian chảy của nước tinh khiết cần ngắn hơn so với nước chứa tạp chất tan.

Thiết bị đo khối lượng riêng của chất lỏng hoạt động trên cơ sở chất lỏng chảy qua một ống hình trụ, được rung lắc với một tần số nhất định, được bao bọc trong một vỏ ổn nhiệt. Nó thích hợp cho mục đích xác định khối lượng riêng của các nguồn nước tự nhiên. Khối lượng riêng của chất lỏng tỷ lệ thuận với bình phương thời gian của chu kỳ rung (τ).

$$\bullet = A \bullet B\bullet^2 \qquad (23\text{-}1)$$

A và B là các thông số thiết bị được xác định qua các bước chuẩn thiết bị. B được xác định bằng cách chuẩn với nước mặn tiêu chuẩn. Sự khác biệt về khối lượng riêng của nước tinh khiết ($\bullet_0$) và mẫu nước chứa muối ($\bullet$) phụ thuộc vào thời gian của chu kỳ lắc để cùng thu được một thể tích nước:

$$\bullet - \bullet_0 = B(\bullet^2 - \bullet_0^2) \qquad (23\text{-}2)$$

$\bullet$ và $\bullet_0$ là thời gian lắc của mẫu nước chứa muối và của nước tinh khiết. Thiết bị đo được chuẩn với hai dung dịch có khối lượng riêng xác định, thường là mẫu nước tinh khiết và mẫu nước mặn tiêu chuẩn (theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị).

Độ muối cũng có thể xác định theo mối quan hệ sau:

$$\bullet - \bullet_0 \approx \bullet_0 \bullet AS \bullet BS^{3/2} \bullet CS^2 \qquad (23\text{-}3)$$

Trong đó A, B, C là các hệ số kinh nghiệm, A, B phụ thuộc vào nhiệt độ:

$$A = 8{,}24493.10^{-1} - 4{,}0899.10^{-3}.T + 7{,}6438.10^{-5}.T^2 - 8{,}2467.10^{-7}.T^3 - 5{,}3875.10^{-9}.T^4$$

$$B = -5{,}72466.10^{-3} - 1{,}0227.10^{-4}.T - 1{,}6546.10^{-6}.T^2$$

$$C = 4{,}8314.10^{-4}$$

T là nhiệt độ tính theo ^{0}C. $\bullet$ là khối lượng riêng (kg/m^3) của mẫu nước chứa độ muối S (tính theo phần ngàn).

Khối lượng riêng của nước tinh khiết phụ thuộc vào nhiệt độ tính được từ mối tương quan kinh nghiệm :

$$\bullet_0 = 999{,}842594 + 6{,}793952.10^{-2}.T - 9{,}095290.10^{-3}.T^2 + 1{,}001685.10^{-4}.T^3 - 1{,}120083.10^{-6}.T^4 + 6{,}536332.10^{-9}.T^5 \qquad (23\text{-}4)$$

Tại 25 ^{0}C, độ muối được tính

$$S = 1{,}3343(\rho - \rho_0) + 2{,}155306.10^{-4}(\rho - \rho_0)^2 - 1{,}17116.10^{-5}(\rho - \rho_0)^3 \qquad (23\text{-}5)$$

Độ muối cũng có thể tính từ các phương pháp đo khối lượng riêng khác.

24. CHẤT RẮN

24.1 Phân loại chất rắn

Chất rắn chỉ thành phần cặn không tan và thành phần tan trong nước. Thành phần chất rắn có thể tác động đến chất lượng nước về nhiều phương diện khác nhau. Nước có hàm lượng chất rắn tan cao ảnh hưởng đến hương vị của nước và có thể gây ra những phản ứng sinh lý đối với người sử dụng, vì lý do đó nước uống được khuyến cáo có hàm lượng chất tan không vượt quá 500 mg/l. Nước sử dụng trong công nghiệp cũng đòi hỏi không được vượt quá một giới hạn nhất định về hàm lượng chất rắn tan. Nước có hàm lượng chất không tan cao gây ra độ đục, là yếu tố cảm quan dễ nhận biết, không thích hợp cho phần lớn các mục đích sử dụng. Một trong những giai đoạn công nghệ thông dụng trong các hệ thống xử lý nước là keo tụ, lắng và lọc có chức năng chính là loại bỏ thành phần cặn không tan.

Chất rắn trong nước được phân chia thành nhiều loại dựa trên tính chất và thao tác xác định chúng.

Tổng chất rắn (total solid, TS) là khái niệm chỉ thành phần cặn trong một nguồn nước khi bốc hơi và sấy khô cặn đó tại một nhiệt độ xác định. Tổng chất rắn bao gồm hai thành phần: tổng cặn không tan (total suspended solids, TSS) và tổng cặn tan (total dissolved solids, TDS). Tổng cặn không tan là thành phần nằm lại trên giấy lọc, còn thành phần tan lọt qua giấy khi lọc.

Hai thành phần trên có hàm lượng (tỷ lệ) mang tính chất tương đối, phụ thuộc vào kỹ thuật lọc, kích thước mao quản, độ dày và độ xốp của giấy lọc, bản chất và kích thước của chất rắn, độ dày của lớp cặn lọc. Các yếu tố trên tác động đến hàm lượng cặn không tan khi xác định nó. Tùy theo quy định, cặn không tan được xem là thành phần giữ lại trên giấy lọc có kích thước lỗ xốp 2 μm hay nhỏ hơn của giấy lọc. Phần tan trượt qua giấy lọc.

Ngoài ra, thành phần chất rắn còn được phân loại theo dạng cố định và bay hơi. Chất rắn cố định (fixed solids, FS) là thành phần tổng chất rắn (tan và không tan) sau khi sấy ở một nhiệt độ và thời gian sấy quy định. Thành phần hao hụt khi nung trong chất rắn được phân loại thành dạng bay hơi (mất khi nung). Thành phần bị hao hụt khi nung bao gồm chất hữu cơ và thành phần vô cơ bị phân hủy và bốc hơi. Cách tốt nhất để xác định thành phần hữu cơ là xác định thành phần tổng carbon trong chất rắn. Khái niệm cặn có khả năng lắng chỉ thành phần cặn có thể lắng sau một thời gian từ khối huyền phù.

Nguồn gốc sai số

Lấy mẫu, thao tác phân tích có khả năng gây ra sai số khi đánh giá thành phần chất rắn trong mẫu nước. Trong quá trình vận chuyển mẫu cần tránh hiện tượng lắng cặn, giữ cho mẫu đồng đều. Trước khi tách phần mẫu để phân tích, cần khuấy trộn đều mẫu nước nhưng tránh sử dụng máy khuấy từ đối với cặn có từ tính (oxit sắt). Sử dụng loại pipet có miệng rộng để tránh tắc và cặn bám xung quanh.

Nhiệt độ và thời gian sấy cặn ảnh hưởng đến sự hao hụt khối lượng của cặn do quá trình bốc hơi nước, bay hơi chất hữu cơ, phân hủy do nhiệt độ. Khối lượng cặn cũng có khả năng tăng do quá trình oxy hóa. Cặn sau khi sấy cần được giữ trong bình chống ẩm. Hạn chế mở nắp bình chống ẩm để hạn chế hơi ẩm thâm nhập vào bình. Một số cặn có khả năng hút ẩm cao hơn chất sấy khô (silicagel) sử dụng trong bình chống ẩm.

Cặn sấy khô ở nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C không những còn chứa nước kết tinh (nước hấp phụ ở trạng thái hóa học) mà còn chứa cả nước ở trạng thái tự do (nước hấp phụ vật lý, nước ở trạng thái ngưng tụ). Thất thoát khí carbonic xảy ra do quá trình phân hủy bicarbonat thành carbonat. Thành phần hữu cơ mất mát không nhiều, trừ trường hợp đối với chất hữu cơ gây mùi (phân tử lượng thấp, dễ bay hơi). Sấy khô nước tại nhiệt độ trên đòi hỏi thời gian dài.

Cặn sấy khô ở nhiệt độ 180 ± 2 ^{0}C hầu như không chứa nước tự do nhưng vẫn còn chứa một phần nước liên kết, đặc biệt khi cặn có chứa thành phần sunfat. Thành phần hữu cơ trong cặn bị bay hơi phần lớn nhưng không đạt tới trạng thái phân hủy. Phân hủy thành khí carbonic xảy ra do sự chuyển hóa của bicarbonat thành carbonat và carbonat có thể phân hủy một phần thành muối do quá trình oxy hóa. Muối clorua và nitrat trong cặn cũng có thể bị phân hủy. Nhìn tổng thể, bốc hơi và sấy khô cặn tại 180 ^{0}C cho kết quả sát với giá trị thu được tính từ các thành phần tan riêng lẻ có mặt trong mẫu nước, khác với mẫu được bay hơi và sấy khô ở nhiệt độ thấp hơn.

Nước rửa cặn cần độ sạch nhất định, trong một vài trường hợp cần độ tinh khiết cao.

Cặn chứa nhiều dầu mỡ cho kết quả ít tin cậy do để sấy khô cần thời gian rất dài. Để tăng độ tin cậy của kết quả phân tích, cần tiến hành phân tích mẫu đúp và sấy khô đến mức (có thể) không thay đổi khối lượng.

Lấy và bảo quản mẫu

Chai đựng mẫu có thể sử dụng loại thủy tinh hoặc nhựa, miễn là không xảy ra hiện tượng dính bám cặn trên thành chai. Mẫu cần được phân tích càng nhanh càng tốt vì rất khó bảo quản mẫu trong trường hợp phân tích chất rắn. Mẫu cần được làm lạnh tại 4 ^{0}C cho đến khi phân tích nhằm hạn chế quá trình phân hủy do vi sinh vật. Tốt hơn cả là tiến hành phân tích mẫu trong vòng 24 giờ, không khi nào được để mẫu quá 7 ngày kể từ khi lấy mẫu. Trước khi phân tích, để mẫu ra ngoài nhiệt độ thường.

Lựa chọn phương pháp phân tích

Phân tích thành phần chất rắn trong nước thực hiện theo các mục đích khác nhau và vì vậy phương pháp sử dụng, đối tượng và kết quả thu được cũng khác nhau. Về tổng thể có sáu phương pháp phân tích thành phần chất rắn trong nước:

1. Tổng chất rắn sấy khô ở nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C.
2. Tổng chất rắn hòa tan sấy khô tại 180 ^{0}C.
3. Tổng cặn không tan sấy khô tại nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C.
4. Chất rắn cố định và bay hơi nung ở nhiệt độ 550 ^{0}C.
5. Chất rắn có khả năng lắng.
6. Tổng chất rắn, chất rắn cố định, chất rắn bay hơi trong mẫu chất rắn.

Các phương pháp 1 – 5 thích hợp cho phân tích các đối tượng nước sinh hoạt, nước mặt, nước lợ, nước mặn, kể cả nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp. Phương pháp thứ 6 thích hợp cho phân tích mẫu chất rắn,thành phần sa lắng, bùn thải sinh ra từ quá trình xử lý nước, nước thải.

24.2 Tổng chất rắn sấy khô ở nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C [1:2540 B]

Một mẫu nước trộn đều được bay hơi trên một đĩa tại 103 – 105 ^{0}C cho tới khi có khối lượng không thay đổi. Khối lượng tăng hơn so với khối lượng của đĩa bốc hơi chính

là khối lượng tổng chất rắn. Khối lượng đó không phân biệt thành phần tan hoặc không tan trong nước.

Nước chứa hàm lượng chất tan cao với các thành phần canxi, magie, clorua, sunfat có khả năng giữ ẩm cao nên cần thời gian sấy dài, chống ẩm tốt, cân nhanh. Cần loại bỏ các loại cặn thô không đại diện (rác thô, mảnh vụn…) ra khỏi mẫu phân tích. Trong trường hợp mẫu chứa nhiều dầu mỡ cần khuấy trộn đều trước khi lấy mẫu phân tích. Sử dụng lượng mẫu nước sao cho tổng chất rắn không vượt quá 200 mg.

Thiết bị phân tích bao gồm:

- Đĩa bốc hơi. Dung tích 100 ml. Đĩa sứ có đường kính 90 mm. Đĩa platin là loại thích hợp nhất hoặc đĩa thủy tinh cao cấp.
- Lò nung Muff hoạt động ở nhiệt độ 550 ^{0}C.
- Bộ bốc hơi.
- Bình chống ẩm với chất hút ẩm chỉ thị màu (silicagel tẩm muối cobalt).
- Tủ sấy hoạt động tại nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C.
- Cân phân tích có khả năng cân chính xác tới 0,1 mg.
- Máy khuấy từ.
- Pipet miệng rộng.
- Ống đong.
- Cốc thủy tinh.

Đĩa sấy (nung) trước khi sử dụng cần được sấy ở nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C, khi xác định chất rắn bay hơi thì ở 550 ^{0}C trong 1 giờ. Để nguội trong bình chống ẩm và cân khối lượng của nó.

Chọn thể tích mẫu nước sao cho nó chứa một lượng chất rắn nằm trong khoảng 2,5 – 200 mg. Sử dụng pipet để hút mẫu được khuấy trộn đều tại điểm giữa của cột nước nhưng không vào vị trí của luồng nước xoáy, tốt nhất là điểm nằm giữa thành cốc và dòng xoáy, đưa lượng mẫu vào đĩa đã xác định khối lượng.

Bốc hơi nước cho tới khi cạn trong bộ bốc hơi hay trong lò sấy. Trong khi cô cạn có thể bổ sung thêm mẫu. Nếu sử dụng lò sấy thì nên hạ thấp hơn 2 ^{0}C so với điểm sôi để tránh hiện tượng văng bắn nước ra ngoài. Tiếp tục sấy khô mẫu sau khi đã bay hết hơi nước ít nhất 1 giờ tại nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C. Làm nguội trong bình chống ẩm và cân. Lặp lại thao tác sấy, làm nguội và cân cho tới khi khối lượng không thay đổi hoặc có khối lượng lệch không quá 4 % so với lần cân trước đó hay 0,5 mg. Cần phân tích đúp ít nhất 10 % số lượng mẫu. Kết quả phân tích đúp cần đạt độ lặp 5 % so với giá trị trung bình.

24.3 Tổng chất rắn hòa tan sấy khô tại 180 ^{0}C [1:2540 C]

Mẫu nước khuấy trộn đều được lọc qua phễu thủy tinh tiêu chuẩn, bay hơi và sấy khô tại 180 ^{0}C hoặc ở nhiệt độ khác để xác định thành phần hòa tan. Kết quả thu được không trùng với kết quả tổng của các phép phân tích hóa học riêng rẽ.

Mẫu nước chứa nhiều canxi, magie, clorua, sunfat có tính hút ẩm cao nên đòi hỏi thời gian sấy dài, chống ẩm tốt và thao tác cân nhanh. Mẫu chứa nhiều bicarbonat đòi hỏi

sấy cẩn thận với thời gian dài nhằm chuyển hóa bicarbonat thành carbonat. Lượng chất rắn trong mẫu hạn chế ở mức dưới 200 mg.

Dụng cụ và thiết bị thí nghiệm tương tự như đã liệt kê trong phần **"**Tổng chất rắn sấy khô ở nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C", ngoài ra còn thêm:

- Cốc lọc thủy tinh xốp (loại không chứa chất kết dính hữu cơ).
- Thiết bị lọc. Có thể chọn một trong các dụng cụ sau: phễu lọc màng, phễu lọc sứ (20 – 40 ml), thiết bị lọc có giá đỡ thô (40 – 60 μm).
- Bình hút chứa nước qua lọc.
- Tủ sấy hoạt động tại 180 ± 2 ^{0}C.

Phễu lọc được chuẩn bị như sau: lắp phễu lọc vào thiết bị hút chân không, sử dụng nước sạch để rửa phễu lọc ba lần, mỗi lần 20 ml. Tiếp tục hút chân không cho tới khi hết nước đọng trên phễu. Bỏ lượng nước rửa phễu.

Nếu xác định lượng chất rắn bay hơi thì đĩa bốc hơi cần được nung trong lò Muff tại 550 ^{0}C trong 1 giờ, nếu chỉ xác định chất rắn tan thì sấy ở nhiệt độ 180 ^{0}C trong 1 giờ.

Chọn thể tích mẫu nước sao cho nó chứa lượng chất rắn nằm trong khoảng 2,5 – 200 mg cặn khô. Nếu thời gian lọc để cho đủ lượng mẫu nước dài hơn 10 phút thì hoặc giảm thể tích mẫu hay tăng quy mô của thiết bị lọc.

Thao tác phân tích mẫu. Khuấy trộn đều mẫu nước với máy khuấy từ. Sử dụng pipet để lấy một lượng mẫu đưa vào phễu lọc đã áp chân không. Rửa phễu lọc với nước cất 3 lần, mỗi lần 10 ml. Tiếp tục hút chân không thêm 3 phút khi quá trình lọc đã kết thúc.

Đưa nước lọc vào đĩa bốc hơi đã xác định khối lượng (bì) để bay hơi trong thiết bị bốc hơi hay trong tủ sấy. Nếu cần thiết thì có thể đưa dần lượng nước cần bốc hơi vào đĩa bay hơi nước. Tiếp tục sấy khô cặn tại 180 ± 2 ^{0}C ít nhất trong 1 giờ. Làm nguội mẫu trong bình chống ẩm và cân. Tiếp tục lặp lại động tác sấy, làm nguội và cân cho tới khi sự thay đổi khối lượng nhỏ hơn 4 % của lần cân trước đó. Cần tiến hành phân tích đúp ít nhất 10 % số lượng mẫu cần phân tích và kết quả thu được của các lần phân tích lặp lại nằm trong khoảng sai số 5 %.

24.4 Tổng cặn không tan sấy khô tại nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C [1:2540 D]

Đó là lượng cặn không tan giữ lại trên giấy lọc được sấy khô ở nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C. Trong trường hợp tốc độ lọc quá chậm do tắc thì có thể giảm bớt lượng mẫu hay tăng quy mô thiết bị lọc. Cần loại bỏ cặn thô hay các thành phần nổi ra khỏi mẫu phân tích vì chúng không đại diện cho thành phần không tan. Nếu lượng cặn nhiều, trong khi sấy sẽ bị vón cục nên chỉ hạn chế lượng cặn khô không vượt quá 200 mg khi phân tích mẫu chất rắn không tan.

Thiết bị và dụng cụ phân tích đòi hỏi tương tự như trong trường hợp xác định "Tổng chất rắn sấy khô ở nhiệt độ 103 – 105 ^{0}C." và "Tổng chất rắn hòa tan sấy khô tại 180 ^{0}C", ngoại trừ thiết bị bốc hơi và thay bằng tủ sấy hoạt động tại 103 – 105 ^{0}C và thêm một đĩa nhôm để sử dụng khi cân.

Phễu lọc được chuẩn bị như sau: lắp phễu lọc vào thiết bị hút chân không, sử dụng nước sạch để rửa phễu lọc ba lần, mỗi lần 20 ml. Tiếp tục hút chân không cho tới khi hết nước đọng trên phễu. Bỏ lượng nước rửa phễu. Trong trường hợp sử dụng phễu lọc thủy tinh sấy thì đặt nó vào đĩa nhôm để sấy, còn nếu sử dụng phễu sứ thì trực tiếp đưa vào

sấy khô. Sấy dụng cụ trên tại 103 – 105 ^{0}C trong 1 giờ hoặc 550 ^{0}C trong 15 phút khi xác định chất rắn bay hơi. Để nguội trong bình chống ẩm và đem cân.

Nếu tốc độ lọc quá chậm thì thay đổ quy mô thiết bị lọc hay giảm thể tích lượng mẫu phân tích.

Thao tác phân tích mẫu. Khuấy trộn đều mẫu nước với máy khuấy từ. Sử dụng pipet để lấy một lượng mẫu đưa vào phễu lọc đã áp chân không. Sử dụng pipet để hút mẫu được khuấy trộn đều tại điểm giữa của cột nước nhưng không vào vị trí của luồng nước xoáy, tốt nhất là điểm nằm giữa thành cốc và dòng xoáy, đưa vào đĩa đã xác định khối lượng.

Rửa cặn lọc với nước cất 3 lần, mỗi lần 10 ml. Tiếp tục hút chân không thêm 3 phút khi quá trình lọc đã kết thúc. Với nguồn nước chứa nhiều chất tan thì cần rửa thêm nước. Tách phễu lọc và đưa vào đĩa nhôm (giá đỡ) để đem sấy trong trường hợp dùng phễu thủy tinh. Sấy khô cặn tại 103 – 105 ^{0}C ít nhất trong một giờ, để nguội trong bình chống ẩm và cân. Tiếp tục lặp lại động tác sấy, làm nguội và cân cho tới khi sự thay đổi khối lượng nhỏ hơn 4 % của lần cân trước đó. Cần tiến hành phân tích đúp ít nhất 10 % số lượng mẫu cần phân tích và kết quả thu được của các lần phân tích lặp lại nằm trong khoảng sai số 5 %.

24.5 Chất rắn cố định và bay hơi nung ở nhiệt độ 550 ^{0}C [1:2540 E]

Cặn khô thu được từ các phương pháp xác định trên được nung ở nhiệt độ 550 ^{0}C cho tới khi khối lượng không đổi. Khối lượng mất khi nung là lượng chất rắn bay hơi, lượng còn lại là lượng chất rắn ổn định. Lượng chất rắn bay hơi đặc trưng gần đúng cho thành phần hữu cơ trong cặn. Trong trường hợp sử dụng phễu lọc thủy tinh cần nung thêm phễu đối chứng. Thời gian nung tại nhiệt độ trên từ 15 – 20 phút đối với lượng cặn 200 mg. Với các loại cặn nặng hay nung đồng thời nhiều mẫu thì cần thời gian nung dài hơn. Khi lấy mẫu ra khỏi lò nung, trước hết để nguội mẫu cho bớt nóng trong không khí trước khi đưa vào bình chống ẩm và cân. Tiếp tục lặp lại động tác sấy, làm nguội và cân cho tới khi sự tay đổi khối lượng nhỏ hơn 4 % của lần cân trước đó. Cần tiến hành phân tích đúp ít nhất 10 % số lượng mẫu cần phân tích và kết quả thu được của các lần phân tích lặp lại nằm trong khoảng sai số 5 %. Xác định sự hao hụt khối lượng của phễu đối chứng để khẳng định kết quả thu được.

25. OXY HÒA TAN

25.1 Khái quát

Mỗi loại khí có độ hòa tan khác nhau trong nước, mức độ hòa tan hay bão hòa phụ thuộc vào nhiệt độ. Nhiệt độ tăng làm tăng động năng của khí tan trong nước, tăng tốc độ chuyển động, vì vậy làm giảm mức độ hòa tan của khí. Mức độ hòa tan khí phụ thuộc vào áp suất riêng phần của chính nó ở pha khí, áp suất riêng phần của khí càng cao thì mức độ tan (nồng độ) càng lớn (định luật Henry). Mức độ tan của ba loại khí oxy, nitơ và không khí phụ thuộc vào nhiệt độ và khối lượng riêng của từng loại thể hiện trong bảng 25.1 tại áp suất riêng phần 760 mmHg, không có mặt hơi nước.

Bảng 25.1 Độ tan của một số chất khí trong nước và khối lượng riêng của chúng.

Nhiệt độ ^oC	Độ hòa tan (mg/l)			Khối lượng riêng (g/l)		
	Không khí	Nitơ	Oxy	Không khí	Nitơ	**Oxy**
0	**37,2**	**29,4**	**69,6**	**1,293**	**1,251**	**1,429**
10	**29,3**	**23,3**	**54,9**	**1,249**	**1,209**	**1,375**
20	**24,3**	**19,3**	**44,3**	**1,206**	**1,168**	**1,330**
30	**20,9**	**16,8**	**37,4**	**1,166**	**1,129**	**1,287**
40	**18,5**	**14,9**	**33,2**	**1,130**	**1,091**	**1,247**
50	**17,0**	**13,8**	**30,2**	**1,093**	**1,060**	**1,208**
60	**15,9**	**12,9**	**28,3**	**1,061**	**1,027**	**1,170**
70	**15,3**	**12,4**	**26,8**	**1,030**	**0,097**	**1,137**
80	**15,0**	**12,3**	**25,8**	**1,000**	**0,970**	**1,105**
90	**14,9**	**12,3**	**25,4**	**0,974**	**0,944**	**1,073**
100	**15,0**	**12,3**	**25,3**	**0,949**	**0,918**	**1,047**

Trong các nguồn nước mặt tự nhiên, nồng độ oxy tan trong nước thấp hơn nhiều so với giá trị trong bảng 25.1 do áp suất riêng phần của oxy chỉ chiếm chưa tới 24 % của áp suất khí quyển, nằm trong khoảng 5 – 8 mg/l. Độ tan của oxy trong nước không những phụ thuộc vào nhiệt độ mà còn phụ thuộc vào thành phần muối tan trong nước, giảm khi tăng độ muối (bảng 25.2).

Nồng độ oxy hòa tan trong nước (Dissolved Oxygen - DO) là một chỉ số quan trọng đặc trưng cho mức độ sạch của một nguồn nước cũng như hiệu quả xử lý nước (xử lý sắt trong nước ngầm). DO biến động trong khoảng rộng trong một nguồn nước mặt khi nguồn đó chứa nhiều tạp chất hữu cơ, thành phần dinh dưỡng.

Một nguồn nước mặt (và cả nước ngầm) chứa nhiều chất hữu cơ (ô nhiễm bởi nước thải chẳng hạn) tạo điều kiện cho vi khuẩn hiếu khí dị dưỡng phát triển. Trong quá trình phát triển chúng tiêu thụ oxy tan trong nước, làm cạn kiệt nguồn oxy tan trong đó. Một nguồn nước thiếu oxy (ORP thấp) thường có mùi hôi, vi sinh vật gây bệnh có điều kiện phát triển. Trong một số hệ thống xử lý nước chứa nhiều thành phần cặn hữu cơ áp dụng chế độ thải bùn từ bể lắng không hợp lý (chu kỳ thải bùn dài) tạo điều kiện cho vi sinh yếm khí phát triển trong lớp bùn, tiêu hao oxy trong cột nước, dẫn đến giảm chất lượng nước cấp (tăng thành phần hữu cơ tan, tạo thành mùi hôi).

Bảng 25.2 Nồng độ DO (mg/l) phụ thuộc vào nhiệt độ và độ muối (tính theo phần ngàn) khi tiếp xúc với môi trường không khí bão hòa hơi nước

^0C	Độ muối (phần ngàn)					
	0	**5**	**10**	**15**	**20**	**25**
8	11,843	11,169	10,531	9,930	9,362	8,836

9	11,559	10,907	10,290	9,707	9,156	8,636
10	11,288	10,656	10,058	9,493	8,958	8,454
11	11,027	10,415	9,835	9,287	8,769	8,279
12	10,777	10,183	9,621	9,089	8,586	8,111
13	10,537	9,961	9,416	8,899	8,411	7,949
14	10,306	9,447	9,218	8,716	8,242	7,792
15	10,084	9,541	9,027	8,540	8,079	7,642
16	9,870	9,344	8,844	8,370	7,922	7,496
17	9,665	9,153	8,667	8,207	7,770	7,356
18	9,467	8,969	8,497	8,049	7,624	7,221
19	9,276	8,792	8,333	7,896	7,483	7,090
20	9,092	8,621	8,174	7,749	7,346	6,964
21	8,915	8,456	8,021	7,607	7,214	6,842
22	8,743	8,297	7,873	7,470	7,087	6,723
23	8,578	8,143	7,730	7,337	6,963	6,609
24	8,148	7,994	7,591	7,208	6,844	6,498
25	8,263	7,850	7,457	7,083	6,728	6,390
26	8,113	7,711	7,327	6,962	6,615	6,285
27	7,968	7,575	7,201	6,845	6,506	6,184
28	7,827	7,444	7,079	6,731	6,400	6,085
29	7,691	7,317	6,961	6,621	6,297	5,590
30	7,559	7,194	6,845	6,514	6,197	5,896
31	7,430	7,073	6,733	6,409	6,100	5,806
32	7,305	6,957	6,624	6,307	6,005	5,717
33	7,183	6,843	6,518	6,208	5,913	5,631
34	7,065	6,732	6,415	6,111	5,822	5,546
35	6,950	6,624	6,314	6,017	5,734	5,464
36	6,837	6,519	6,215	5,925	5,648	5,384
37	6,727	6,416	6,119	5,835	5,564	5,305
38	6,620	6,316	6,025	5,747	5,481	5,228
39	6,515	6,217	5,932	5,660	5,400	5,152
40	6,412	6,121	5,842	5,576	5,321	5,078

Trong một số vực nước mặt bị nhiễm bởi các thành phần dinh dưỡng (N, P), đó là nguồn nước phú dưỡng (giàu dinh dưỡng đối với thực vật). Môi trường phú dưỡng tạo điều kiện cho tảo và các loại thủy thực vật (rong, rêu) phát triển mạnh. Quá trình quang hợp của tảo và thủy thực vật xảy ra mạnh vào lúc trời nắng, chúng giải phóng oxy vào nước làm tăng DO (và cả pH), có thể đến mức trên 20 mg/l, tức là đạt trạng thái siêu bão hòa, oxy chưa kịp thoát vào không khí để đạt trạng thái cân bằng. Ngược lại, vào ban đêm (lúc tối trời) quá trình hô hấp xảy ra mạnh hơn quá trình quang hợp, chúng hấp thụ oxy tan và giải phóng khí carbonic làm cho cả DO và pH đều giảm, thậm chí DO tiến đến giá trị không, là môi trường không thích hợp cho các loài thủy động vật sử dụng oxy để hô hấp. Môi trường có DO biến động mạnh theo chu kỳ ngày đêm luôn kèm theo sự biến động trong khoảng rộng của pH, rất không thích hợp cho quá trình keo tụ để làm trong nước.

Trong môi trường phú dưỡng, tảo phát triển ồ ạt, trong đó có nhiều loại tảo độc (tảo lam) tạo ra các vết loang lổ (hiện tượng nước nở hoa). Sau một thời gian ngắn (tính bằng ngày) tảo sẽ chết hàng loạt, chìm xuống đáy ao hồ, bị vi khuẩn yếm khí phân hủy và tiếp tục giải phóng dinh dưỡng vào cột nước. Chu kỳ trên tiếp tục được lặp lại.

Phân tích DO có thể thực hiện theo hai phương pháp: chuẩn độ với iod và phương pháp điện cực màng.

25.2 Phương pháp chuẩn độ iod

Nguyên tắc

Chuẩn độ iod để xác định DO là phương pháp chính xác nhất và rất khả thi, có tên là phương pháp Winkler (1914).

Phương pháp chuẩn độ iod dựa trên phản ứng của ion Mn^{2+} với oxy hòa tan trong môi trường kiềm (môi trường kín, trong lọ thủy tinh có nắp đậy). Oxy phản ứng nhanh với Mn^{2+} tạo thành dạng hydroxit kết tủa. Chất kết tủa hình thành được hòa tan trở lại trong môi trường axit tạo thành ion Mn^{3+}, nó có khả năng oxy hóa iodua ($I^{\bullet}$) thành iod nguyên tố (I^0). Iod nguyên tố được định lượng bằng phương pháp chuẩn độ với natri thiosunfat. Quá trình phản ứng trên được mô tả qua các phản ứng hóa học:

$$2Mn^{3\bullet} \bullet 2I^{\bullet} \rightleftharpoons 2Mn^{2\bullet} \bullet I_2 \qquad (25\text{-}1)$$

$$I_2 \bullet 2S_2O_3^{2\bullet} \rightleftharpoons 2I^{\bullet} \bullet S_4O_6^{2\bullet} \qquad (25\text{-}2)$$

Chất chỉ thị cho phép chuẩn trên là hồ tinh bột hoặc xác định điểm kết thúc của phản ứng bằng phương pháp đo điện thế. Với những người phân tích có kinh mghiệm có thể nhận được kết quả tới ±50 µg/l khi sử dụng chất chỉ thị màu và ±5 µg/l trong trường hợp đo điện thế. Iod cũng có thể xác định bằng phương pháp phổ với độ chính xác cao miễn là mẫu phân tích không chứa màu, cặn không tan.

Lựa chọn phương pháp phân tích

Tạp chất có mặt trong nước, trước hết là các chất oxy hóa hoặc khử ảnh hưởng đến kết quả phân tích DO. Một số chất oxy hóa có khả năng giải phóng iod phân tử, gây ra sai số dương. Một số chất khử có thể khử iod thành iodua, gây ra sai số âm. Hầu hết các chất hữu cơ bị oxy hóa một phần khi mangan hydroxit kết tủa, gây ra sai số âm.

Hiện có nhiều phương pháp cải tiến so với phương pháp chuẩn độ iod nguyên thủy nhằm hạn chế tác động tiêu cực của các tạp chất trên. Đó là các phương pháp biến tính azid, biến tính permaganat, keo tụ với muối nhôm, keo tụ với đồng sunfat – axit sulfanic.

Phương pháp biến tính azid có tác dụng loại bỏ thành phần nitrit, thích hợp cho phân tích nước thải. Phương pháp biến tính permanganat thích hợp cho nguồn nước chứa sắt (II). Nếu mẫu nước chứa 5 mg/l sắt (III) hoặc hơn thì cần bổ sung KF trước khi tiến hành phương pháp biến tính azid hoặc sau khi xử lý với permanganat trong trường hợp đối với sắt (II).

Keo tụ với muối nhôm được sử dụng để tách loại thành phần cặn không tan trong nước. Trong các phương pháp cải tiến thì phương pháp biến tính azid là thông dụng nhất.

Lấy mẫu

Phương pháp lấy mẫu phụ thuộc rất lớn vào nguồn nước cần đánh giá và trong chừng mực nhất định vào phương pháp đánh giá. Không để mẫu nước tiếp xúc với không khí hoặc bị khuấy trộn do các quá trình trên làm thay đổi nồng độ oxy trong nước. Lấy mẫu từ các độ sâu khác nhau trong ao, hồ, sông, nước nồi hơi cần các biện pháp thích hợp để loại trừ khả năng thay đổi áp suất.

Lấy mẫu từ nguồn nước mặt cần sử dụng chai thủy tinh miệng hẹp có nắp đậy loại 300 ml. Nắp đậy có thể mở (lấy nước vào) hoặc đóng (khi đầy nước) tại bất kỳ chiều sâu của cột nước để tránh sự thâm nhập của không khí.

Lấy mẫu nước từ đường ống bằng cách nối một ống cao su vào đầu vòi nước, nối với đáy của chai đựng nước, để cho nước chảy tràn với lượng thể tích từ 2 – 3 lần so với thể tích của chai đựng mẫu.

Bảo quản mẫu

Mẫu cần được phân tích ngay sau khi lấy. Mẫu có thể cất giữ vài giờ sau khi lấy nếu được cho dung dịch mangan sunfat, dung dịch iodua kiềm và axit sunfuric, sau đó được lắc đều. Tránh để mẫu tiếp xúc với ánh sáng.

25.2.1 Phương pháp Winkler biến tính với azid [1:4500-O C]

Tổng quát

Phương pháp biến tính với azid (azid là một chất khử rất mạnh) thích hợp cho phân tích DO đối với hầu hết các nguồn nước sinh hoạt, nước thải, đặc biệt mẫu chứa nitrit có nồng độ cao hơn 50 µg/l và cao hơn 1 mg $Fe^{2\bullet}$/l. Mẫu nước có thể chứa các chất oxy hóa hoặc khử khác. Nếu mẫu nước được bổ sung 1 ml dung dịch KF trước khi axit hóa và phân tích ngay thì phương pháp có thể áp dụng cho trường hợp nước chứa 100 – 200 mg $Fe^{3\bullet}$/l.

Thiết bị và dụng cụ

- *Chai đựng mẫu.* Loại chai thủy tinh miệng tròn, nắp thủy tinh, dung tích 100 – 150 ml. Xác định lượng nước trong chai bằng biện pháp cân.
- *Pipet chuẩn độ.* Loại 1 ml chia vạch.

Hóa chất

1. Dung dịch mangan (II) sunfat.

Hòa tan 480 g $MnSO_4.4H_2O$ hoặc 400 g $MnSO_4.2H_2O$ hoặc 364 g $MnSO_4.H_2O$ với nước cất để có 1 lít dung dịch. Dung dịch trên không xuất hiện màu với hồ tinh bột khi cho vào dung dịch KI đã axit hóa.

2. Hóa chất kiềm – iodua – azid.

Đối với mẫu bão hòa hay chưa bão hòa. Hòa tan 500 g NaOH (hoặc 700 g KOH), 135 g NaI (hoặc 150 g KI) trong nước cất tạo thành 1 lít dung dịch.

Cho vào dung dịch trên 40 ml dung dịch chứa 10 g NaN_3 (pha với nước cất). Muối kali hay natri có thể sử dụng thay thế nhau. Hóa chất trên không xuất hiện màu với hồ tinh bột khi pha loãng hay axit hóa.

Đối với mẫu siêu bão hòa. Hòa tan 10 g NaN_3 vào 500 ml nước cất. Cho tiếp 480 g NaOH và 750 g NaI, khuấy cho tới khi tan hết. Dung dịch có thể hơi bị đục do sự có mặt của sô đa (Na_2CO_3), tuy nhiên, nó vô hại.

Chú ý: Không để hóa chất trên bị axit hóa vì có thể hình thành hơi axit hydrazoic.

3. Axit sunfuric đặc

1 ml axit sunfuric đặc tương đương với 3 ml dung dịch kiềm – iodua – azid.

4. Tinh bột

Có thể sử dụng tinh bột hòa tan trong nước hoặc dạng bột khô.

Hòa tan 2 g tinh bột (chỉ thị) và 0,2 g axit salicylic (chất bảo quản) trong 100 ml nước cất nóng.

5. Chất chuẩn natri thiosunfat, khoảng 0,025 M

Hòa tan 6,025 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ vào nước cất. Cho thêm vào 1,5 ml dung dịch NaOH 6 N hoặc 0,4 g NaOH dạng rắn, pha loãng thành 1000 ml. Xác định lại nồng độ của dung dịch bằng cách chuẩn độ với dung dịch bi – iodat.

6. Dung dịch bi – iodat chuẩn 0,0021M

Hòa tan 812,4 mg $KH(IO_3)_2$ trong 1000 ml nước cất.

7. Chuẩn hóa nồng độ của dung dịch natri thiosunfat

Hòa tan khoảng 2 g KI (không nhiễm iodat) với 100 – 150 ml nước cất trong một bình Erlenmyer. Cho vào đó 1 ml axit sunfuric 6 N hay một số giọt axit sunfuric đặc và 20,00 ml dung dịch bi – iodat chuẩn 0,0021M. Pha loãng hỗn hợp trên thành 200 ml và chuẩn độ iod giải phóng ra với thiosunfat. Cho tinh bột vào dung dịch vào giai đoạn cuối của chuẩn độ khi thấy màu vàng rơm xuất hiện. Nếu nồng độ của dung dịch natri thiosunfat và bi – iodat có cùng giá trị thì sẽ tiêu hao hết 20,00 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,025 M. Nếu không thì điều chỉnh dung dịch $Na_2S_2O_3$ về nồng độ 0,025 M.

Phân tích mẫu

Cho vào 250 – 300 ml mẫu nước đựng trong chai 1 ml dung dịch mangan sunfat và tiếp theo 1 ml dung dịch hóa chất kiềm – iodua – azid. Nếu đầu pipet ấn ngập sau trong mẫu thì phải tráng rửa nó trước khi lấy lần hóa chất tiếp theo. Cách khác có thể thực hiện là giữ cho đầu pipet ngay trên bề mặt mẫu nước khi bổ sung hóa chất. Đậy kín nắp chai để ngăn không khí thâm nhập vào mẫu và đảo trộn bằng cách lật đi lật lại nhiều lần chai đựng mẫu. Nếu thấy xuất hiện chất kết tủa và lắng (chiếm khoảng nửa thể tích chai) thì gạn phần nước trong ở phía trên ra, cho vào đó 1 ml axit sunfuric đặc. Đậy nút trở lại và đảo trộn nhiều lần cho tới khi tan hết. Sử dụng lượng thể tích mẫu 200 ml sau khi đã trừ đi thể tích hóa chất đã bổ sung vào mẫu (tổng cộng cho vào là 2 ml trong chai 300 ml): $(200 \bullet 300)/(300 – 2) = 201$ ml.

Chuẩn độ với dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,025 M cho tới màu vàng rơm. Cho vào mẫu vài giọt hồ tinh bột và chuẩn tiếp cho tới khi xuất hiện màu xanh. Nếu vượt quá điểm kết

thúc thì chuẩn ngược với dung dịch bi – iodat 0,021 M với chỉ vài giọt hay cho thêm một lượng thể tích mẫu cần chuẩn. Hiệu chỉnh lượng bổ sung thêm. Không cần quan tâm đến sự xuất hiện màu trở lại do hiệu ứng xúc tác của nitrit hay muối sắt (III) do nó không phản ứng với florua.

Tính toán kết quả

Với lượng thể tích mẫu chuẩn 200 ml, 1,00 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,025 M tiêu hao tương ứng với 1 mgDO/l.

25.2.2 Phương pháp Winkler biến tính với kali permanganat [1:4500-O D]

Tổng quát

Phương pháp biến tính với kali permanganat chỉ áp dụng cho mẫu nước chứa sắt (II). Ảnh hưởng của sắt (III) vơi nồng độ cao (tới vài trăm mg/l) như trong nước khai thác mỏ có thể khắc phục bằng cách cho thêm vào mẫu nước 1 ml dung dịch KF và azid và chuẩn độ ngay sau khi axit hóa mẫu.

Hóa chất

Sử dụng tất cả các loại hóa chất như trong mục 25.2.1, ngoài ra thêm:

1. *Dung dịch kali permaganat.* Hòa tan 6,3 g $KMnO_4$ vào 1 lít nước cất.
2. *Dung dịch kali florua.* Hòa tan 40 g $KF.2H_2O$ vào 100 ml nước cất.
3. *Dung dịch kali oxalat.* Hòa tan 2 g $K_2C_2O_4$ vào 100 ml nước cất, 1 ml dung dịch có thể khử khoảng 1,1 ml dung dịch kali permaganat.

Phân tích mẫu

Cho vào 250 – 300 ml mẫu nước đựng trong chai 0,7 ml axit sunfuric đặc, 1ml dung dịch $KMnO_4$ và 1 ml dung dịch KF (dưới bề mặt nước). Đậy nắp chai và đảo trộn bằng cách lật đi lật lại. Không cho quá 0,7 ml axit sunfuric đặc trong giai đoạn tiền xử lý mẫu đầu tiên. Sử dụng pipet 1ml có chia vạch tới 0,1 ml. Cho đủ lượng $KMnO_4$ để hỗn hợp có màu tím bền được tới 5 phút. Nếu hỗn hợp mất màu trong thời gian ngắn thì phải bổ sung thêm $KMnO_4$ nhưng không để quá dư thừa.

Làm mất màu của $KMnO_4$ bằng cách cho vào hỗn hợp 0,5 – 1,0 ml dung dịch oxalat. Khuấy trộn kỹ và để trong tối cho phản ứng xảy ra trọn vẹn. Dư thừa oxalat sẽ làm giảm giá trị của kết quả phân tích, vì vậy nên chỉ cho lượng vừa đủ để khử màu tím của hỗn hợp, không để dư quá 0,5 ml. Khử màu xảy ra trong thời gian 2 – 10 phút. Nếu không thể khử màu khi không sử dụng lượng lớn oxat thì kết quả DO thu được sẽ mất chính xác.

Từ hiện tượng trên cho thấy cần tiến hành song song quá trình phân tích đã trình bày trong mục 25.2.1. Cho vào mẫu nước 1 ml dung dịch $MnSO_4$, 3 ml dung dịch hóa chất kiềm – iodua – azid. Đậy nút chai, trộn đều và để lắng một thời gian ngắn. Axit hóa mẫu với 2 ml axit sunfuric đặc. Nếu sử dụng 0,7 ml axit, 1 ml KF, 3 ml dung dịch hóa chất kiềm – iodua – azid (tổng cộng 7,7 ml) thì thể tích mẫu phân tích là $(200 \times 300)/(300 - 7,7) = 205$ ml.

Tính toán kết quả

Xem mục 25.2.1

25.3 Phương pháp điện cực màng [1:4500-O G]

Nguyên tắc

Mặc dù đã phát triển nhiều cải tiến so với chuẩn độ iod nhưng các phương pháp đó vẫn không đủ thích hợp để đo DO trong nước thải công nghiệp và nước thải sinh hoạt, nhất là đo liên tục tại hiện trường nhằm mục đích quan trắc. Thiết bị đo DO trên cơ sở phương pháp cực phổ, trong đó điện cực được phủ một lớp màng tỏ ra thích hợp cho các đối tượng trên.

Thiết bị đo DO bao gồm hai điện cực kim loại rắn, tiếp xúc với dung dịch điện ly hỗ trợ, được ngăn cách với mẫu đo bởi màng chọn lọc. Màng chọn lọc thông thường được chế tạo từ polyetylen hoặc florocarbon, chúng cho phép oxy thấm qua màng. Khi hoạt động, oxy thấm qua màng tạo ra dòng khuếch tán, cường độ của nó tỷ lệ thuận với nồng độ oxy. Cường độ dòng khuếch tán được chuyển thành tín hiệu nồng độ DO.

Hoạt động của điện cực màng phụ thuộc vào nhiệt độ, chủ yếu do thay đổi độ thấm của màng.

Hiệu ứng của nhiệt độ tác động lên độ nhạy của điện cực màng • [đơn vị đo micro ampe/(mg.l)] có thể tính đơn giản theo:

$$\lg\bullet \bullet 0{,}43m.T \bullet b \qquad (25\text{-}3)$$

Trong đó T là nhiệt độ (^{0}C), m là hằng số chủ yếu phụ thuộc vào vật liệu chế tạo màng ; b là hằng số chủ yếu phụ thuộc vào độ dày của màng.

Khi đã xác định được ϕ và m tại một nhiệt độ ($\bullet_0$, T_0) thì có thể tiếp tục xác định độ nhạy của điện cực màng tại nhiệt độ khác theo mối quan hệ:

$$\lg\bullet \bullet \lg\bullet_0 \bullet 0{,}43(T \bullet T_0) \qquad (25\text{-}4)$$

Hiệu chỉnh thiết bị DO theo nhiệt độ được các hãng sản xuất cung cấp cho người sử dụng.

Yếu tố ảnh hưởng

Đo DO bằng thiết bị điện cực màng ít bị ảnh hưởng bởi các tạp chất, mặc dù màng cho phép các khí khác thấm qua nhưng chúng ít có khả năng bị phân cực trên điện cực so sánh. Khí sunfua hydro làm giảm độ nhạy của điện cực, khắc phục bằng cách chuẩn lại điện cực và thay điện cực mới.

Lấy mẫu

Lợi thế của thiết bị đo DO là đo tại chỗ, phương thức trên cho phép loại bỏ các nguyên nhân gây ra sai số do lấy và bảo quản mẫu. Nếu phải lấy và lưu giữ mẫu thì sử dụng các giải pháp như khi lấy mẫu cho phương pháp chuẩn độ.

Thiết bị đo DO

Trên thị trường lưu hành nhiều loại máy đo DO của các hãng sản xuất. Chú ý lựa chọn loại máy được nhiệt đới hóa, phù hợp với điều kiện khí hậu ở Việt Nam.

Đo mẫu

Cần tuân thủ nghiêm ngặt chỉ dẫn chuẩn máy đo của nhà sản xuất. Nhìn chung, chuẩn điện cực màng bằng biện pháp đo DO của mẫu có giá trị xác định (đã biết, ví dụ qua phương pháp phân tích chuẩn độ) hoặc với mẫu có DO = 0.

Dung dịch có nồng độ DO bằng 0 là dung dịch natri sunfit (Na_2SO_3) 3 – 5 %. Natri sunfit được pha với nước ấm (60 ^{0}C), đựng vào chai kín, miệng chai nhỏ, để ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ.

Nước bão hòa oxy là nước cất được làm lạnh về 0 ^{0}C. Trong khi làm lạnh nước cần được khuấy trộn (10 – 15 phút). Nồng độ DO trong mẫu nước trên ổn định tại nhiệt độ đó.

Chuẩn DO tại điểm 0 được thực hiện như sau: đưa đầu đo DO vào dung dịch và đảm bảo rằng dung dịch không chứa bọt khí. Đợi trong khoảng thời gian 15 phút thì đạt tới giá trị DO = 0.

Chuẩn DO bão hòa bằng cách nhúng đầu đo vào dung dịch, khuấy trộn trong khoảng 3 phút sẽ đạt được giá trị bão hòa.

Ngoài ra cũng có thể chuẩn DO bão hòa trong không khí bằng cách sấy khô cẩn thận điện cực sau đó cho tiếp xúc với không khí trong thời gian 5 – 10 phút.

Tiến hành đo DO của mẫu nước theo chỉ dẫn của nhà sản xuất.

26. ĐỘ AXIT

26.1 Khái quát

Độ axit của một nguồn nước thể hiện khả năng tiếp nhận (phản ứng với) một bazơ mạnh để tăng pH đến một giá trị ấn định. Độ axit của một mẫu nước có giá trị khác nhau khi giá trị pH ấn định (đạt đến) khác nhau. Độ axit là một đặc trưng tạo thành từ nhiều thành phần, vì vậy nó là một thông số mang tính chất tập thể. Các thành phần axit tham gia phản ứng với một bazơ mạnh (ví dụ KOH, NaOH) gồm các axit yếu (axit carbonic, acetic) và các axit mạnh (HCl, H_2SO_4). Axit mạnh phân ly (tạo thành ($H^\bullet$) trong vùng pH rộng (0 – 14), trong khi axit yếu chỉ bị phân ly trong vùng pH cao (axit hữu cơ chỉ phân ly hoàn toàn khi pH > 8). Tạo thành H^+ không chỉ từ các axit hiểu theo nghĩa thông dụng mà còn từ các hợp chất tạo ra H^+ khi tham gia các phản ứng hóa học. Điển hình cho trường hợp trên là H^+ tạo thành từ quá trình thủy phân (phản ứng với nước) của muối nhôm và muối sắt:

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ \qquad (26\text{-}1)$$

Độ axit lớn của một nguồn nước luôn được đặc trưng bởi giá trị pH thấp. pH thấp của một nguồn nước tác động đến nhiều quá trình trong công nghệ xử lý nước (ví dụ keo tụ với phèn nhôm, phèn sắt chỉ thực hiện được khi pH > 6), gây ra ăn mòn kim loại, là môi trường không thuận lợi cho sự phát triển của thủy động vật, thủy thực vật. Nước mặt và ngầm trong vùng chua phèn, trong vùng khai thác khoáng sản (ao hồ hình thành sau khai khoáng kiểu lộ thiên), nước ngầm chứa hàm lượng sắt tan cao có giá trị pH thấp (có thể tới 3 – 4) là do sự có mặt của ion H^+ tạo ra từ phản ứng oxy hóa khoáng vật và thủy phân ion kim loại có hóa trị cao. Độ axit của nước được xác định chủ yếu bằng phương pháp chuẩn độ hóa học.

26.2 Phương pháp chuẩn độ [1:2310 B]

Tổng quát

Nguyên tắc

Độ axit được đánh giá thông qua phản ứng trung hòa của một nguồn nước với một bazơ mạnh. Mức độ tiêu hao bazơ thể hiện tính axit của nguồn nước đó, thực chất là phản ứng của ion $OH^{\bullet}$ (bazơ mạnh) với ion H^{+} trong nguồn nước. Đó là phản ứng trung hòa, tạo thành nước.

Độ axit của nước được xác định bằng phương pháp chuẩn độ hóa học.

Chuẩn độ hóa học giữa một axit và một bazơ sẽ làm tăng pH của mẫu nước, pH càng tăng khi sử dụng càng nhiều bazơ cho phản ứng trung hòa. Trong trường hợp chuẩn độ của một loại axit, điểm trung hoà (tương đương) của phản ứng dễ nhận biết thông qua điểm uốn trên đường đồ thị chuẩn độ. Nhận biết điểm uốn trên đường đồ thị chuẩn độ trong trường hợp xác định độ axit của nước là rất khó khăn, nhiều khi là không thể do thành phần thể hiện tính axit trong mẫu nước là một tổ hợp phức tạp và nhiều thành phần trong nước có tính đệm. Giải pháp khắc phục khó khăn trên khi xác định độ axit của mẫu nước là ấn định một điểm pH cho quá trình chuẩn độ và coi tại pH đó phản ứng trung hòa đã kết thúc. Trong thực tế, điểm pH ấn định sẽ dễ nhận biết hơn khi sử dụng một chất chỉ thị màu, nó sẽ chuyển sang màu khác tại điểm (vùng) pH ấn định và coi đó là điểm kết thúc của quá trình chuẩn độ.

Một số nguồn nước chứa kim loại đa hóa trị ($Fe^{2\bullet}$, Fe^{3+}, $Mn^{2\bullet}$, Mn^{4+}), các ion có hóa trị cao dễ bị thủy phân (sinh ra $H^{\bullet}$) hơn so với ion có hóa trị thấp hơn, vì vậy cần phải tiến hành oxy hóa để đưa các ion đó về trạng thái dễ thủy phân. Quá trình oxy hóa trên có thể làm tăng đáng kể độ axit của mẫu nước.

Điểm trung hòa

Phản ứng giữa một axit với một bazơ kết thúc tại điểm trung hòa, tương ứng với tỷ lượng của phản ứng. Trong mẫu nước tồn tại đồng thời nhiều thành phần axit nên việc xác định điểm trung hòa cho cả một hỗn hợp chất tham gia phản ứng không rõ ràng như trong trường hợp của một đơn chất (xem 14.1.1).

Khí carbonic (CO_2) là một trong những thành phần đóng góp chính vào độ axit của nước, nó là thành phần có khả năng bay hơi nên khi thao tác đánh giá độ axit cần tránh làm mất nó. Mẫu nước chỉ chứa hỗn hợp khí carbonic và bicarbonat ($HCO_3^{\bullet}$) khi chuẩn độ với kiềm tới pH = 8,3 là đạt tới điểm trung hòa của axit carbonic (H_2CO_3) tạo thành bicarbonat. Điểm chuyển màu của chỉ thị phenolphtalein rất sát giá trị pH = 8,3 nên nó được chấp nhận là điểm cuối cùng của quá trình chuẩn độ. Giá trị nhận được tại pH = 8,3 được coi là độ axit của mẫu nước, bao gồm cả khí carbonic và hầu hết các axit yếu khác (tất nhiên cả các axit mạnh được đặc trưng trực tiếp qua $H^{\bullet}$). Chất chỉ thị metalcresol tía cũng có điểm chuyển màu tại pH = 8,3.

Với các mẫu nước mà tính axit của nó hình thành từ hỗn hợp phức tạp hay có tính đệm thì độ axit của nó được đánh giá theo tính chất chủ quan, thông qua phương pháp chuẩn độ điện thế (sử dụng công cụ đo pH), chuẩn độ đến pH = 3,7 và pH = 8,3, tức là không giả thiết về quá trình cân bằng xảy ra giữa axit carbonic và bicarbonat. Bromphenol xanh là chất chỉ thị có điểm đổi màu tại pH = 3,7. Độ axit của mẫu nước khi chuẩn độ tới pH = 3,7 được gọi là "độ axit metyl da cam", còn khi chuẩn độ tới pH = 8,3 gọi là "độ axit phenolphtalein" hay độ axit tổng mà không để ý tới phương pháp phân tích.

Yếu tố ảnh hưởng

Ảnh hưởng đến kết quả phân tích là sự có mặt của các khí tan trong nước, chúng đóng góp vào độ axit hoặc kiềm của nguồn nước như CO_2, H_2S, NH_3. Những thành phần khí trên có thể mất đi hay hình thành trong quá trình lấy mẫu, bảo quản hoặc chuẩn độ. Tác động của những yếu tố trên có thể giảm bớt bằng cách tiến hành chuẩn độ ngay khi mẫu nước vừa mở, tránh lắc mẫu quá mạnh, giữ mẫu nước ở nhiệt độ không cao hơn nhiệt độ khi lấy mẫu.

Khi sử dụng phương pháp chuẩn độ điện thế, tạp chất có mặt trong nguồn nước như dầu, mỡ, chất huyền phù, chất kết tủa có thể gây tắc bít điện cực thủy tinh, dẫn đến sai số của kết quả đo.

Các ion kim loại có khả năng bị oxy hóa và thủy phân (sắt, nhôm, mangan) trong mẫu nước có thể làm chậm quá trình đạt tới điểm tương đương do giai đoạn oxy hóa xảy ra với tốc độ chậm. Với các mẫu nước đục, có màu thì không nên dùng chất chỉ thị màu, vì khó nhận biết điểm chuyển màu trong khi chuẩn độ. Clo hoạt động trong nước (clo dư sau khi khử trùng) có thể làm mất màu của chất chỉ thị, khi đó cần phải thực hiện khử clo dư trước khi chuẩn độ bằng cách nhỏ một giọt dung dịch natri thiosunfat ($Na_2S_2O_3$) vào mẫu nước.

Lựa chọn phương pháp

Độ axit của một mẫu nước được xác định trên cơ sở thể tích tiêu hao của dung dịch kiềm tiêu chuẩn để đưa pH của mẫu nước về pH = 8,3 (độ axit phenolphtalein) hoặc về pH = 3,7 (độ axit metyl da cam). Phương pháp chuẩn độ trên áp dụng cho nguồn nước bị ô nhiễm nặng (nước thải). Chuẩn độ được tiến hành ở nhiệt độ phòng với máy đo pH hoặc với chất chỉ thị màu. Đối với mẫu nước chứa ion kim loại đa hóa trị và có khả năng thủy phân cần phải oxy hóa các thành phần đó với peroxit (nước thải công nghiệp từ quá trình tẩy rỉ sắt, nước ngầm chứa nhiều sắt). Sử dụng chỉ thị màu để chuẩn độ trong trường hợp mẫu nước không chứa màu, độ đục thấp hoặc để ước lượng độ axit của một mẫu nước.

Thể tích mẫu nước

Độ axit của nước biến động trong khoảng rộng, do đó khó ấn định thể tích mẫu nước thích hợp và nồng độ của dung dịch kiềm cho quá trình chuẩn độ. Nguyên tắc chung là sử dụng một lượng dung dịch kiềm (chất chuẩn) đủ lớn (20 ml hay hơn từ buret 50 ml) để có được độ chính xác về thể tích chất chuẩn và sử dụng mẫu nước có thể tích đủ nhỏ để nhận biết rõ điểm cuối của quá trình chuẩn độ. Ví dụ một nguồn nước có độ axit nhỏ hơn 1000 mg/l tính theo $CaCO_3$ thì nên chọn thể tích mẫu nước sao cho nó chứa không quá 50 mg tính theo $CaCO_3$ và chọn nồng độ của dung dịch kiềm chuẩn NaOH là 0,02 N. Với nguồn nước có độ axit cao hơn 1000 mg/l tính theo $CaCO_3$ thì sử dụng một lượng thể tích mẫu nước sao cho nó chứa không quá 250 mg và chọn nồng độ kiềm chuẩn NaOH 0,1 N. Trong trường hợp cần thiết thì đánh giá sơ bộ độ axit trước khi tiến hành chuẩn độ chính thức.

Lấy và bảo quản mẫu

Chai đựng mẫu nước có thể sử dụng là chai nhựa polyetylen hoặc chai thủy tinh. Nước đựng trong chai phải đong đầy, nút kín và bảo quản ở nhiệt độ thấp để tránh bay hơi một số khí tan trong nước. Mẫu lấy xong cần được phân tích ngay, tốt nhất là trong cùng ngày. Tránh khuấy trộn mạnh mẫu nước và tiếp xúc dài với không khí.

Thiết bị và dụng cụ

- *Máy pH*

  Sử dụng các máy pH thông dụng với đầu đo điện cực thủy tinh có mức phân giải 0,05 đơn vị pH. Chuẩn máy đo theo chỉ dẫn của nhà sản xuất. Chú ý tới bổ chỉnh nhiệt độ của máy pH, nếu không có thì tiến hành chuẩn độ tại 25 ± 5 ^{0}C.

- *Bình chuẩn độ*

  Hình dáng và kích thước của bình chuẩn độ phụ thuộc vào thể tích mẫu nước và điện cực của máy đo pH. Cố gắng giảm thiểu vùng không gian rỗng bên trên lớp nước càng nhỏ càng tốt nhưng vẫn phải đủ không gian để cho chất chuẩn độ đưa vào và thể tích chiếm chỗ của điện cực. Đối với điện cực thông dụng, sử dụng bình thủy tinh Berzelius không có vòi. Lắp một nắp có ba lỗ cắm thích hợp cho hai điện cực và đầu buret. Với máy đo pH có một điện cực tổ hợp thì sử dụng bình tam giác 125 – 250 ml với nắp đậy có hai lỗ.

- *Máy khuấy từ*
- *Pipet*
- *Bình định mức loại 1000, 200 và 100 ml*
- *Buret. Loại thủy tinh borosilicat, 50, 25 và 10 ml*
- *Lọ nhựa 1 lít.*

Hóa chất

1. *Nước không chứa khí carbonic*

   Chuẩn bị tất cả các dung dịch gốc, dung dịch chuẩn với nước cất hay nước khử khoáng được đun sôi 15 phút và để nguội. Giá trị pH của nước phải lớn hơn 6,0 và độ dẫn điện < 2 μS/cm.

2. *Dung dịch kali hydro phthalat*

   Dung dịch có nồng độ khoảng 0,05 N. Nghiền 15 – 20 g kali hydro phthalat, $KHC_8H_4O_4$, loại tinh khiết tới kích thước khoảng 0,5 mm, sấy khô tại 120 ^{0}C trong 2 giờ. Để nguội trong bình chống ẩm. Cân 10,0 ± 0,5 g (càng chính xác càng tốt) cho vào bình định mức 1 lít, pha với nước để có 1 lít dung dịch.

3. *Dung dịch chuẩn độ NaOH 0,1 N*

   Sử dụng ống chuẩn để pha loãng tới nồng độ 0,1 N. Trong trường hợp sử dụng hóa chất NaOH tinh khiết thì hòa tan 4 g NaOH tinh khiết trong 1 lít nước. Sử dụng dung dịch kali hydro phthalat để xác định lại nồng độ dung dịch NaOH. Lấy 40,00 ml dung dịch $KHC_8H_4O_4$ và chuẩn độ bằng dung dịch NaOH (sử dụng loại buret 25 ml), điểm kết thúc chuẩn độ xung quanh giá trị pH = 8,7. Từ đó tính ra nồng độ N của NaOH:

$$N \bullet \frac{A \bullet B}{204{,}2 \bullet C} \qquad (26\text{-}2)$$

   A: khối lượng $KHC_8H_4O_4$ trong 1 lít dung dịch tính bằng g (10,0 ± 0,5 g) .

   B: thể tích dung dịch $KHC_8H_4O_4$ sử dụng để chuẩn độ (ml) (40,00 ml).

   C: thể tích dung dịch NaOH tiêu hao cho chuẩn độ (ml).

Sử dụng giá trị N nhận được để pha chế thành dung dịch NaOH 0,1000 N. Dung dịch NaOH 0,1000 N có nồng độ tương đương 5,00 mg/ml (5000 mg/l) tính theo $CaCO_3$.

4. *Dung dịch NaOH chuẩn 0,02 N*

   Pha loãng 200 ml dung dịch NaOH 0,1 N thành 1000 ml và cất giữ trong chai nhựa. Tránh để dung dịch tiếp xúc với CO_2 trong không khí. Xác định lại nồng độ NaOH trong dung dịch mới pha bằng cách chuẩn độ như trên với 15,00 ml dung dịch $KHC_8H_4O_4$ và với buret 50 ml. Tính nồng độ NaOH như trên. Dung dịch NaOH 0,02 N có nồng độ tương đương 1,00 mg/ml (1000 mg/l) tính theo $CaCO_3$.

5. *Hydro peroxit 30 %*

6. *Dung dịch chỉ thị màu bromphenol, chuyển màu tại pH = 3,7*

   Hòa tan 100 g bromphenol, dạng muối natri trong 100 ml nước cất.

7. *Dung dịch chỉ thị màu metalcresol tím chuyển màu tại pH = 8,3*

   Hòa tan 100 g metalcresol tím trong 100 ml nước cất.

8. *Dung dịch chỉ thị màu phenolphtalein, chuyển màu tại pH = 8,3, pha trong cồn*

9. *Natri thiosunfat 0,1 M*

   Hòa tan 25 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ trong 1000 ml nước.

Phân tích mẫu nước

Nếu mẫu nước không chứa các ion kim loại có khả năng thủy phân và các cation đa hóa trị thì phân tích theo chỉ dẫn trong các phần 2, 3 hoặc 4. Trong trường hợp có chứa các thành phần trên thì phân tích mẫu nước theo phần 1.

1. *Xử lý mẫu với hydro peroxit*

Sử dụng pipet để lấy một lượng mẫu nước theo chỉ dẫn trong phần "thể tích mẫu nước" (phần trên) đưa vào bình chuẩn độ. Đo pH của mẫu nước. Nếu pH có giá trị cao hơn 4,0 thì bổ sung thêm mỗi lượt 0,5 ml axit sunfuric 0,02 N để hạ thấp pH về 4,0 hay thấp hơn. Lấy đầu đo ra khỏi mẫu nước, cho vào mẫu 5 giọt hydro peroxit, đun sôi 2 – 5 phút. Để nguội mẫu rồi chuẩn với dung dịch kiềm 0,02 N cho tới pH = 8,3 như trong phần 4.

2. *Chuyển màu*

Chọn một lượng mẫu nước theo chỉ dẫn trong phần "thể tích mẫu nước". Đưa nhiệt độ của mẫu nước về nhiệt độ phòng. Sử dụng pipet để lấy mẫu đưa vào bình chuẩn độ (bình tam giác) với đầu pipet gần sát đáy bình. Nếu mẫu nước có chứa clo hoạt động thì cho 0,05 ml (1 giọt) dung dịch natri thiosunfat 0,1 M vào và lắc đều hoặc phân hủy clo hoạt động với tia UV. Cho tiếp 0,2 ml (5 giọt) chất chỉ thị màu (phenolphtalein, màu metalcresol) và chuẩn độ trên nền diện tích trắng cho tới khi chuyển màu. Kiểm tra màu tại điểm kết thúc bằng cách cho đúng lượng chất chỉ thị đã sử dụng cho mẫu nước vào dung dịch đệm có pH định sẵn.

3. *Đồ thị chuẩn độ điện thế*

Tráng rửa điện cực và bình chuẩn độ với nước cất. Chọn một lượng mẫu nước theo chỉ dẫn trong phần "thể tích mẫu nước". Đưa nhiệt độ của mẫu nước về nhiệt độ phòng.

Sử dụng pipet để lấy mẫu đưa vào bình chuẩn độ (bình tam giác) với đầu pipet gần sát đáy bình.

Đo pH của mẫu nước. Cho dung dịch kiềm chuẩn 0,02 N vào mẫu nước với mỗi lượt 0,5 ml hay nhỏ hơn sao cho sau mỗi lần pH không tăng quá 0,2 đơn vị. Sau mỗi lần bổ sung dung dịch NaOH, trộn kỹ nhưng nhẹ nhàng với máy khuấy từ. Đọc giá trị pH khi nó đã ổn định. Bổ sung dung dịch kiềm cho tới khi pH đạt tới 9. Thiết lập đồ thị chuẩn độ bằng cách thể hiện giá trị pH thu được (tăng) trên trục tung với thể tích kiềm chuẩn đưa vào (cộng dồn của các lần đưa vào) trên trục hoành. Đồ thị là một đường cong trơn có thể có một hay nhiều điểm uốn. Một đường cong thoải hay uốn mạnh chứng tỏ hệ phản ứng không đạt tới trạng thái cân bằng giữa các lần bổ sung kiềm. Độ kiềm thu được có giá trị khác nhau tùy thuộc vào giá trị pH lựa chọn (ấn định).

4. Chuẩn độ điện thế tới pH = 3,7 hay 8,3

Chuẩn bị mẫu và thực hiện giống như phần trên (3) nhưng không theo từng bước mà chuẩn thẳng tới giá trị ấn định là pH = 3,7 và pH = 8,3. Trước khi tiếp tục chuẩn độ tới pH = 8,3 từ giá trị pH = 3,7, cần cho thêm một ít kiềm vào mẫu nước để đảm bảo rằng tại pH = 3,7 đã tồn tại trạng thái cân bằng.

Tính toán kết quả

Độ axit A tính theo mg $CaCO_3$/l được tính từ biểu thức:

$$A = \frac{[(B' C) - (D' E)] 50000}{V} \qquad (26\text{-}3)$$

B: số ml dung dịch NaOH tiêu thụ cho chuẩn độ.

C: nồng độ của dung dịch NaOH chuẩn tính theo N.

D: số ml dung dịch axit sunfuric sử dụng cho trường hợp (1).

E: nồng độ của dung dịch axit sunfuric tính theo N.

Kết quả thể hiện độ axit luôn kèm theo giá trị pH cuối cùng, ví dụ độ axit A tại pH = 8,3. Kết quả thu được có thể có giá trị âm, là giá trị tương ứng với độ kiềm dương

27. ĐỘ KIỀM

27.1 Khái quát

Độ kiềm của nước là thông số đặc trưng cho khả năng trung hòa axit của mẫu nước đó, hình thành do các hợp chất có khả năng tiếp nhận proton. Trong nguồn nước tự nhiên, độ kiềm của nước gây ra chủ yếu bởi các thành phần bicarbonat ($HCO_3^{\bullet}$), carbonat (CO_3^{2-}), hydroxyl ($OH^{\bullet}$), phosphat ($H_2PO_4^{2}$, $HPO_4^{2\bullet}$, $PO_4^{3\bullet}$), silicat ($HSiO_3^{\bullet}$). Chúng là gốc của axit yếu, trừ trường hợp của ion hydroxyl. Độ kiềm của nước là một thông số mang tính chất tập thể. Xác định độ kiềm của nước được thực hiện bằng phương pháp chuẩn độ với axit, là phản ứng trung hòa của một axit mạnh (HCl) với các thành phần bazơ trong nguồn nước. Đóng góp vào độ kiềm của nước tự nhiên chủ yếu là thành phần bicarbonat, thành phần đó bị chi phối bởi thế cân bằng của hệ $H_2CO_3 - HCO_3^{\bullet} - CO_3^{2-}$.

Thế cân bằng giữa các cấu tử của hệ phụ thuộc chủ yếu vảo pH của môi trường nước. Axit carbonic là một axit yếu phân ly theo hai bậc:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^{\bullet} + H^{\bullet} \qquad pK_1 \approx 6,3 \qquad (27\text{-}1)$$

$$HCO_3^{-} \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^{+} \qquad pK_2 \approx 10,3 \qquad (27\text{-}2)$$

pK_1 và pK_2 là hằng số cường độ axit của bước phân ly thứ nhất và thứ hai. Đặc điểm đáng chú ý của axit yếu carbonic là khả năng phân ly của nó phụ thuộc vào pH. Tại pH = 6,3 nồng độ (tính theo mol) của H_2CO_3 và $HCO_3^{\bullet}$ bằng nhau (mỗi thành phần chiếm 50 % của nồng độ tổng). Khi pH = 8,3 thì nồng độ của $HCO_3^{\bullet}$ cao hơn 100 lần so với nồng độ của H_2CO_3. Tương tự như vậy, tại pH = 10,3, nồng độ của $HCO_3^{\bullet}$ và CO_3^{2-} là ngang nhau; tại pH = 8,3 nồng độ của CO_3^{2-} nhỏ hơn 100 lần so với nồng độ của $HCO_3^{\bullet}$. Tại pH = 4,3 thì nồng độ của H_2CO_3 cao hơn 100 lần so với nồng độ của $HCO_3^{\bullet}$. Một nguồn nước có pH > 8,3 thì độ kiềm trong nước đó là do sự có mặt của hai thành phần chính là $OH^{\bullet}$ và CO_3^{2-}. Khi sử dụng axit mạnh (HCl, H_2SO_4) để hạ thấp pH của nguồn nước đó về pH = 8,3 (điểm chuyển màu của chất chỉ thị phenolphtalein) thì hầu như tất cả CO_3^{2-} chuyển về dạng $HCO_3^{\bullet}$ và ion $OH^{\bullet}$ chuyển thành H_2O. Tiếp tục hạ thấp pH của nước đến giá trị 4,3 thì hầu hết $HCO_3^{\bullet}$ chuyển hóa thành H_2CO_3. Lượng axit tiêu hao để đưa mẫu nước về pH = 8,3 được gọi là độ kiềm phenolphtalein (nhận biết qua chỉ thị), chủ yếu gây ra bởi $OH^{\bullet}$ và CO_3^{2-} (có sự đóng góp thêm của $HPO_4^{2\bullet}, PO_4^{3\bullet}, HSiO_3^{\bullet}$). Lượng axit tiêu hao để hạ thấp từ pH = 8,3 đến pH = 4,3 (chỉ thị metyl da cam) tương ứng với nồng độ của thành phần $HCO_3^{\bullet}$ trong nước chuyển hóa thành H_2CO_3. Chuẩn độ một mẫu nước cho tới pH = 4,3 nhận được độ kiềm tổng (kiềm T) để phân biệt với độ kiềm phenolphtalein (thường gọi là kiềm P).

Xác định độ kiềm bằng phương pháp chuẩn độ với axit mạnh thực chất là phản ứng trung hòa tạo thành nước của H^{+} (từ axit) với $OH^{\bullet}$ từ phản ứng thủy phân của các thành phần gây ra độ kiềm trong nước, ví dụ:

$$CO_3^{2-} \bullet H_2O \rightarrow HCO_3^{-} \bullet OH^{-} \qquad (27\text{-}3)$$

$$HCO_3^{\bullet} \bullet H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \bullet OH^{\bullet} \qquad (27\text{-}4)$$

Trong trường hợp trên, phản ứng kết thúc (tương ứng với độ kiềm tổng) chỉ khi tất cả $HCO_3^{\bullet}$ chuyển hóa thành H_2CO_3.

Giá trị độ kiềm của mẫu nước nhận được thông qua phương pháp chuẩn độ với chất chỉ thị phenolphtalein hay với metyl da cam đại diện cho ba thành phần chính gây ra độ kiềm của nước là carbonat, bicarbonat và ion hydroxyl với giả thiết là trong nước không chứa thêm những thành phần khác gây ra độ kiềm như axit hữu cơ, phosphat, borat, silicat. Độ kiềm được tính trên cơ sở tỷ lượng của phản ứng giữa axit và bazơ nên nồng độ ion tính được không có tính chất chặt chẽ theo đúng nghĩa của nó, sẽ có thể xảy ra khác biệt cao khi pH > 10.

Phù hợp với phương thức chuẩn độ trên thì:

- Thành phần carbonat (CO_3^{2-}) có mặt trong nguồn nước nếu độ kiềm P có giá trị lớn hơn không (0) nhưng thấp hơn giá trị độ kiềm tổng (kiềm T).

- Thành phần ion hydroxyl ($OH^{\bullet}$) có mặt trong nguồn nước nếu độ kiềm P cao hơn 50 % của độ kiềm T.
- Thành phần bicarbonat ($HCO_3^{\bullet}$) có mặt khi độ kiềm P nhỏ hơn 50 % của độ kiềm T.

Độ kiềm của nước liên quan trực tiếp đến tính chất đệm của nguồn nước, độ kiềm cao kéo theo tính đệm cao của nguồn nước đó. Tính đệm của một nguồn nước thể hiện qua mức độ dao động pH khi đưa vào đó axit mạnh hay kiềm mạnh. Tính đệm cao sẽ ít làm thay đổi pH và ngược lại.

Sự biến động của pH là do sự có mặt của ion OH^- (kiềm mạnh như NaOH, KOH), nó làm tăng pH và làm giảm pH khi có mặt của ion H^+ (axit mạnh). Khi có mặt của kiềm carbonat hay bicarbonat, ion H^+ của axit đưa vào lập tức phản ứng với $HCO_3^{\bullet}$ để tạo thành H_2CO_3 hay với CO_3^{2-} tạo ra $HCO_3^{\bullet}$. Vì H^+ bị tiêu hao cho phản ứng trên nên không còn điều kiện để làm giảm pH. Trong trường hợp gặp kiềm mạnh, phản ứng của OH^- với $HCO_3^{\bullet}$ tạo thành CO_3^{2-} là nguyên nhân kìm hãm tăng pH. Về thực chất, tính đệm của hệ carbonat là sự chuyển dịch thế cân bằng hóa học, trong quá trình chuyển dịch cân bằng có sử dụng H^+ hay OH^-. Tính chất "đệm" được hiểu là yếu tố trung gian có tác dụng hạn chế tác động làm tăng và giảm pH của môi trường nước.

Độ kiềm liên quan trực tiếp với pH của nước, vì vậy nó tác động đến nhiều quá trình xử lý nước. Trong quá trình keo tụ với phèn nhôm, phèn sắt, các ion $Al^{3\bullet}$, $Fe^{2\bullet}$, Fe^{3+} bị thủy phân thành dạng hydroxit và giải phóng ra $H^{\bullet}$, làm giảm pH của nước. Mức độ giảm pH phụ thuộc vào độ kiềm, giảm mạnh khi độ kiềm thấp. Hiện tượng keo tụ chỉ xảy ra khi 6,0 < pH < 8,3 đối với phèn nhôm và 6,0 < pH < 9,0 đối với phèn sắt. Nguồn nước ngầm chứa nhiều sắt và nhôm có độ kiềm thấp, kéo theo pH thấp cũng khó khăn khi phải tách loại các thành phần trên trong công nghệ xử lý nước do quá trình oxy hóa và thủy phân bị kìm hãm. Nước mặt và nước ngầm trong một số vùng ở đồng bằng Sông Hồng và ở hầu hết vùng đồng bằng sông Cửu Long vào mùa khô có độ kiềm rất thấp (10 – 20 mg/l tính theo $CaCO_3$) nên khi xử lý cần phải bổ sung thêm kiềm (vôi).

Tương tự như khi xác định độ axit của mẫu nước, điểm kết thúc của quá trình chuẩn độ với axit có thể nhận biết bằng chất chỉ thị màu hay bằng giá trị pH (chuẩn độ điện thế). Độ kiềm "phenolphtalein" là lượng axit để hạ thấp pH của nguồn nước xuống đến 8,3 nhận biết bằng công cụ máy đo pH hoặc bằng chất chỉ thị phenolphtalein hay metacresol tía. Độ kiềm tổng hay metyl da cam là lượng axit đưa pH của nguồn nước về 4,5. Chất chỉ thị sử dụng là metyl da cam hoặc bromcresol xanh hay hỗn hợp bromcresol xanh – metyl đỏ

Với các mẫu nước có độ kiềm thấp dưới 20 mg/l tính theo $CaCO_3$ nên sử dụng phương pháp chuẩn độ điện thế. Lượng mẫu nước sử dụng 100 – 200 ml, sử dụng buret 10 ml, dung dịch axit chuẩn độ 0,02 N. Chuẩn độ cho tới pH nằm trong khoảng 4,3 – 4,7 thì dừng lại và tính độ kiềm với ghi chú của giá trị pH.

Trong quá trình chuẩn độ bằng phương pháp điện thế, tạp chất trong mẫu nước như dầu, mỡ, chất gây đục, chất kết tủa có thể gây ra bít tắc màng thủy tinh xốp của đầu đo pH, làm trễ tín hiệu đo, khi đó cần kéo dài thời gian đưa hóa chất chuẩn (axit) vào mẫu nước để đạt tới cân bằng và nên thỉnh thoảng làm vệ sinh điện cực. Tránh lọc, pha loãng hay cô đặc mẫu khi xác định độ kiềm.

27.2 Phương pháp chuẩn độ [1:2320 B]

Tổng quát

Nguyên tắc

Ion hydroxyl ($OH^{\bullet}$) tồn tại trong nước là kết quả của quá trình phân ly hoặc thủy phân của các thành phần tan khi phản ứng với axit mạnh khi chuẩn độ, vì vậy độ kiềm của một mẫu nước phụ thuộc vào điểm pH cuối cùng của quá trình chuẩn độ.

Đối với mẫu nước có độ kiềm thấp (nhỏ hơn 20 mg $CaCO_3$/l) thì cần phải áp dụng phương pháp ngoại suy dựa trên mối quan hệ gần tuyến tính giữa nồng độ của ion H^+ với lượng axit chuẩn dư bên ngoài vùng tương đương. Lượng axit chuẩn cần thiết để hạ thấp pH xuống chính xác 0,3 đơn vị pH cần được xác định chính xác. Do sự thay đổi pH trên tương ứng với tăng đúng gấp đôi nồng độ của ion H^+, vì vậy có thể sử dụng phương pháp ngoại suy đơn giản để xác định điểm tương đương.

Điểm kết thúc

Nếu độ kiềm của mẫu nước chỉ hoàn toàn do thành phần carbonat và bicarbonat chi phối thì điểm kết thúc của quá trình chuẩn độ sẽ được xác định thông qua nồng độ của CO_2. Mặt khác, nồng độ CO_2 lại bị chi phối bởi thành phần carbonat và bicarbonat có mặt từ ban đầu trong mẫu nước và mất mát trong khi chuẩn độ (bay vào không khí), vì vậy điểm tương đương sẽ khác nhau khi nồng độ của các thành phần đó biến động trong quá trình chuẩn độ.

Độ kiềm "phenolphtalein" là khái niệm truyền thống chỉ giá trị mức tiêu hao axit trong quá trình chuẩn độ khi mẫu nước đạt tới pH = 8,3, không phụ thuộc vào hiện tượng chuyển màu. Cả chất chỉ thị phenolphtalein và metacresol tím đều có thể sử dụng để nhận biết điểm pH = 8,3. Bromcresol xanh hoặc hỗn hợp bromcresol xanh – metyl đỏ được sử dụng để nhận biết pH = 4,5 (xem 14.1.1).

Yếu tố ảnh hưởng

Chất hoạt động bề mặt, dầu mỡ, huyền phù, chất sa lắng che phủ bề mặt điện cực thủy tinh gây ra trễ tín hiệu, kéo dài thời gian đưa dung dịch chuẩn vào mẫu nước hoặc vệ sinh điện cực là giải pháp khắc phục. Không được pha loãng, lọc hay cô đặc mẫu nước.

Lựa chọn phương pháp

Xác định độ kiềm của nước từ thể tích tiêu hao của dung dịch axit chuẩn tới một giá trị pH ấn định tại nhiệt độ phòng. Nhận biết giá trị pH đó thông qua đo pH hay hiện tượng chuyển màu của chất chỉ thị.

Kết quả của độ kiềm nhỏ hơn 20 mg $CaCO_3$ chỉ đáng tin cậy khi được xác định theo phương pháp phù hợp với độ kiềm thấp.

Thiết lập đường chuẩn độ để chuẩn hóa các hóa chất.

Chất chỉ thị màu có thể sử dụng trong trường hợp thông thường và nước không chứa các thành phần gây nhiễu như độ đục, màu hay xác định sơ bộ thể tích mẫu nước và hóa chất chuẩn độ.

Thể tích mẫu nước

Tương tự như trong trường hợp xác định độ axit của mẫu nước (26.2), chỉ thay thế nồng độ của chất chuẩn (thay vì dung dịch kiềm chuẩn 0,02N, sử dụng dung dịch axit sunfuric chuẩn hay axit clohydric 0,02 N hoặc 0,1N).

Đối với mẫu nước có độ kiềm thấp, sử dụng 200 ml nước, chuẩn độ với axit sunfuric 0,02 N, sử dụng buret 10 ml.

Lấy và bảo quản mẫu

Xem phần xác định độ axit (26.2).

Thiết bị và dụng cụ

Xem phần xác định độ axit (26.2).

Hóa chất

1. Dung dịch natri carbonat

Dung dịch có nồng độ 0,05 N. Sấy khô 3 – 5 g Na_2CO_3 tinh khiết tại 250 ^{0}C trong 4 giờ và để nguội trong bình chống ẩm. Cân 2,5 ± 0,2 g (chính xác tới mg là tốt nhất) đưa vào bình định mức 1 lít, hòa tan với nước cất. Dung dịch trên chỉ sử dụng trong thời gian không quá 1 tuần.

2. Dung dịch axit chuẩn H_2SO_4, HCl 0,1 N

Sử dụng ống chuẩn để pha loãng tới nồng độ 0,1 N. Trong trường hợp sử dụng hóa chất tinh khiết thì pha loãng axit tinh khiết tới giá trị cần thiết (cao hơn 0,1 N một chút) và chuẩn lại nồng độ của nó với dung dịch natri carbonat. Xác định nồng độ axit trong dung dịch bằng cách chuẩn độ với 40,00 ml dung dịch Na_2CO_3 0,05 N, pha thêm với khoảng 60 ml nước cất, chuẩn độ hỗn hợp trên với axit chuẩn vừa pha theo phương pháp chuẩn độ điện thế tới pH = 5. Bỏ điện cực ra ngoài, đun sôi nhẹ trong thời gian 3 – 5 phút với nắp đậy đĩa thủy tinh. Để nguội, tráng rửa đĩa thủy tinh lấy nước vào mẫu. Chuẩn độ điện thế tới điểm uốn. Từ đó tính ra nồng độ N của dung dịch axit:

$$N = \frac{A \times B}{53{,}00 \times C} \qquad (27\text{-}5)$$

A: khối lượng Na_2CO_3 trong 1 lít dung dịch tính bằng g (2,5 ± 0,2 g)

B: ml dung dịch Na_2CO_3 sử dụng để chuẩn độ (40,00 ml).

C: ml dung dịch axit tiêu hao cho chuẩn độ.

Sử dụng giá trị N nhận được để pha chế thành dung dịch axit 0,1000 N hay sử dụng trực tiếp nồng độ đó để tính toán. Dung dịch axit 0,1 N có nồng độ tương đương 5,00 mg/ml (5000 mg/l) tính theo $CaCO_3$.

3. Axit chuẩn 0,02 N

Pha loãng 200,00 ml dung dịch axit 0,100 N thành 1000 ml dung dịch. Chuẩn hóa dung dịch axit mới pha bằng phương pháp chuẩn độ điện thế: lấy 15,00 ml dung dịch 0,05 N Na_2CO_3 để chuẩn độ với axit như cách thực hiện đối với dung dịch axit 0,100 N. Dung dịch axit 0,02 N tương đương với nồng độ 1000 mg/l tính theo $CaCO_3$.

4. Dung dịch bromcresol xanh, chất chỉ thị pH = 4,5.

Hòa tan 100 mg bromcresol xanh, dạng muối natri, vào 100 ml nước cất.

5. Hỗn hợp bromcresol xanh – metyl đỏ, chất chỉ thị pH = 4,5.

Có thể sử dụng dung môi nước hoặc cồn để pha chế.

Hòa tan 100 mg bromcresol xanh (muối natri) và 20 mg methyl đỏ trong 100 ml nước cất.

6. Hòa tan 100 mg bromcresol xanh (muối natri) và 20 mg methyl đỏ trong 100 ml cồn 95 % hoặc isopropanol.

7. Chỉ thị metacresol tía, chỉ thị pH = 8,3.

Hòa tan 100 mg metacresol tía trong 100 ml nước cất.

8. Chỉ thị phenolphtalein, chỉ thị pH = 8,3.

Pha 100 mg phenolphtalein trong 100 ml cồn 95 %.

9. Natri thiosunfat.

Xem phần xác định độ axit (26.2).

Phân tích mẫu nước

1. Chuyển màu

Chọn một lượng mẫu nước theo chỉ dẫn trong phần "thể tích mẫu nước" (phần trên). Đưa nhiệt độ của mẫu nước về nhiệt độ phòng. Sử dụng pipet để lấy mẫu đưa vào bình chuẩn độ (bình tam giác) với đầu pipet gần sát đáy bình. Nếu mẫu nước có chứa clo hoạt động thì cho 0,05 ml (1 giọt) dung dịch natri thiosunfat 0,1 M vào và lắc đều hoặc phân hủy clo hoạt động với tia UV. Cho tiếp 0,2 ml (5 giọt) chất chỉ thị màu (phenolphtalein, màu metalcresol) và chuẩn độ trên nền diện tích trắng cho tới khi chuyển màu. Kiểm tra màu tại điểm kết thúc bằng cách cho đúng lượng chất chỉ thị đã sử dụng cho mẫu nước vào dung dịch đệm có pH định sẵn

2. Đồ thị chuẩn độ điện thế

Tráng rửa điện cực và bình chuẩn độ với nước cất. Chọn một lượng mẫu nước theo chỉ dẫn trong phần "thể tích mẫu nước". Đưa nhiệt độ của mẫu nước về nhiệt độ phòng. Sử dụng pipet để lấy mẫu đưa vào bình chuẩn độ (bình tam giác) với đầu pipet gần sát đáy bình.

Đo pH của mẫu nước. Cho dung dịch axit chuẩn 0,02 N vào mẫu nước với mỗi lượt 0,5 ml hay nhỏ hơn sao cho sau mỗi lần pH không tăng quá 0,2 đơn vị. Sau mỗi lần bổ sung dung dịch axit, trộn kỹ nhưng nhẹ nhàng với máy khuấy từ. Đọc giá trị pH khi nó đã ổn định. Bổ sung dung dịch axit cho tới khi pH đạt tới 4,5. Thiết lập đồ thị chuẩn độ bằng cách thể hiện giá trị pH thu được (tăng) trên trục tung với thể tích axit chuẩn đưa vào (cộng dồn của các lần đưa vào) trên trục hoành. Đồ thị là một đường cong trơn có thể có một hay nhiều điểm uốn. Một đường cong thoải hay uốn mạnh chứng tỏ hệ phản ứng không đạt tới trạng thái cân bằng giữa các lần bổ sung kiềm. Độ kiềm thu được có giá trị khác nhau tùy thuộc vào giá trị pH lựa chọn (ấn định).

3. Chuẩn độ điện thế tới pH ấn định

Chuẩn bị mẫu và thực hiện giống như phần trên (2) nhưng không theo từng bước mà chuẩn thẳng tới giá trị ấn định là pH = 8,3 và pH = 4,5. Trước khi tiếp tục chuẩn độ tới pH = 4,5 từ giá trị pH = 8,3, cần cho thêm một ít kiềm vào mẫu nước để đảm bảo rằng tại pH = 8,3 đã tồn tại trạng thái cân bằng.

4. Chuẩn độ điện thế mẫu nước có độ kiềm thấp

Đối với mẫu nước có độ kiềm thấp hơn 20 mg $CaCO_3$/l thì sử dụng 100 – 200 ml mẫu, chuẩn độ theo phương pháp điện thế tới pH ấn định, sử dụng buret nhỏ (10 ml), chuẩn với axit 0,02 N. Dừng quá trình chuẩn độ khi pH nằm trong vùng 4,3 – 4,7. Đọc thể tích axit tiêu hao và giá trị pH chính xác. Cho thêm một lượng axit để pH giảm thêm chính xác 0,3 đơn vị pH và ghi phần thể tích bổ sung đó.

Tính toán kết quả

Sử dụng phương pháp chuẩn độ điện thế hay chỉ thị màu là phương tiện nhận biết điểm tương đương của phản ứng, với kết quả cho biết sử dụng bao nhiêu ml chất chuẩn axit, từ đó tính ra độ kiềm của mẫu nước.

Chuẩn độ điện thế tới điểm pH ấn định.

Độ kiềm K tính theo mg $CaCO_3$ /l (K), tính từ mối quan hệ:

$$K = \frac{A \bullet N \bullet 50000}{V} \qquad (27\text{-}6)$$

A: thể tích axit tiêu hao cho chuẩn độ (ml).

N: nồng độ của axit tính theo N.

V: thể tích mẫu nước (ml)

Kết quả độ kiềm được thể hiện: K =. tới pH =

Chuẩn độ điện thế mẫu nước có độ kiềm thấp.

Độ kiềm K tính theo mg $CaCO_3$/l (K), tính từ mối quan hệ:

$$K \bullet \frac{(2B - C) \times N \times 50000}{V} \qquad (27\text{-}7)$$

B: thể tích axit tiêu hao cho tới bước ghi nhận pH đầu tiên (ml).

C: tổng thể tích axit tiêu hao cho tới khi tiếp tục giảm thêm 0,3 đơn vị pH (ml).

N: nồng độ của axit tính theo N.

V: thể tích mẫu nước (ml)

Tính toán mối quan hệ giữa các thành phần kiềm.

Kết quả về độ kiềm của mẫu nước thu được sử dụng chất chỉ thị phenolphathalein hay chỉ thị metacresol tía (kiềm P, pH = 8,3) và kiềm tổng khi sử dụng chất chỉ thị bromcresol xanh – metyl hay bromcresol xanh (kiềm T, pH = 4,5) cho phép định lượng ba thành phần chính gây nên độ kiềm là hydroxyl, carbonat và bicarbonat với giả thiết là mẫu nước không chứa các thành phần kiềm khác như phosphat, silic, borat, gốc axit hữu cơ. Do tính toán dựa trên quan hệ tỷ lượng nên kết quả thu được thể hiện nồng độ của từng loại ion sẽ không được chặt chẽ như định nghĩa thông dụng, đặc biết khi pH > 10.

Theo cách tính trên thì:

- Thành phần carbonat ($CO_3^{2\bullet}$) có mặt trong mẫu nước nếu độ kiềm P > 0 và nhỏ hơn kiềm tổng T, P < T.
- Thành phần hydroxyl ($OH^{\bullet}$) có mặt trong mẫu nước nếu độ kiềm P cao hơn 50 % của độ kiềm T.

- Thành phần bicarbonat ($HCO_3^{\bullet}$) có mặt trong mẫu nước nếu độ kiềm P nhỏ hơn 50 % của độ kiềm T.
- So sánh P với (T – P) xem thành phần nào có giá trị thấp hơn, khi đó độ kiềm carbonat sẽ có giá trị gấp đôi so với giá trị thấp trên. Nếu P có giá trị thấp hơn thì thành phần bicarbonat có giá trị (T – 2P). Nếu (T – P) có giá trị thấp hơn thì thành phần hydroxyl có giá trị (2P – T). Các giá trị thu được đều tính theo $CaCO_3$.

28. ĐỘ CỨNG

28.1 Khái quát

Độ cứng của nước gây ra do sự tồn tại của các cation hóa trị +2 như canxi ($Ca^{2\bullet}$), magie ($Mg^{2\bullet}$), sắt (Fe^{2+}) trong nước. Trong phần lớn các nguồn nước tự nhiên, thành phần canxi và magie đóng góp phần lớn vào độ cứng của nước, vì vậy khi để cập đến độ cứng sẽ được quy cho hai thành phần đó.

Khái niệm độ cứng được hình thành do hiện tượng quan sát được hàng ngày là khả năng mất hay hạn chế tạo bọt của xà phòng (muối natri của axit béo) khi gặp nguồn nước chứa nhiều canxi và magie, khác hẳn với nguồn nước có độ cứng thấp như nước mưa khi gội đầu với xà phòng thì tóc mềm. Nguyên nhân của hiện tượng trên là xảy ra quá trình trao đổi của muối natri với canxi, magie, tạo thành muối canxi, magie của axit béo, những hợp chất không có khả năng tạo bọt và dễ kết tủa. Để khắc phục hiện tượng kết tủa, người ta bổ sung thêm vào bột giặt thành phần phosphat để tạo ra hợp chất canxi, magie phosphat kết tủa (hiện nay đã bị cấm).

Độ cứng của nước không gây tác động xấu đến người sử dụng nước nhưng gây ra một số phiền toái cho sinh hoạt hàng ngày như tạo thành cặn trong phích nước, trong bình tắm nóng lạnh, trong đường ống dẫn nước. Hiện tượng trên xuất hiện là do sự hình thành của canxi carbonat $CaCO_3$ từ ion $Ca^{2\bullet}$ và $HCO_3^{\bullet}$ khi tăng nhiệt độ hay tăng pH.

Độ cứng của nước thể hiện tổng nồng độ của canxi và magie. Ngoài độ cứng canxi và độ cứng magie còn tồn tại khái niệm độ cứng carbonat và phi carbonat. Thành phần cation và anion trong nước luôn bằng nhau (tính theo đương lượng) để đảm bảo môi trường nước trung hòa, không tích điện. Những thành phần anion có mặt trong nước tự nhiên bao gồm carbonat (CO_3^{2-}), bicarbonat ($HCO_3^{\bullet}$), clorua ($Cl^{\bullet}$), sunfat ($SO_4^{2\bullet}$). Thành phần canxi, magie trong hợp chất với bicarbonat ($CaHCO_3$, $MgHCO_3$) gọi là độ cứng carbonat, thành phần canxi, magie trong các hợp chất khác ($CaSO_4$, $MgCl_2$ là độ cứng phi carbonat.

Độ cứng carbonat bị kết tủa khi đun sôi nước (giảm độ cứng của nước sau khi đun), thành phần phi carbonat không kết tủa, chỉ kết tủa khi có mặt của sô đa (Na_2CO_3) do tạo thành $CaCO_3$. Độ cứng carbonat còn được gọi là độ cứng tạm thời do nó bị mất đi nước bị đun nóng.

Độ cứng tổng của nước được thể hiện qua giá trị hàm lượng của magie và canxi. Đơn vị đo độ cứng ở mỗi nước thường khác nhau: đương lượng gam trên thể tích, nồng độ tính theo khối lượng (mg/l), độ Pháp, (d^0F), độ Đức (d^0H), độ Anh (d^0E), hay nồng độ khối lượng tính theo $CaCO_3$ của Mỹ (mg $CaCO_3$/l); mối tương quan giữa chúng như sau:

mg/l tính theo $CaCO_3$ = mg tính theo Ca^{2+} • 2,5

Đương lượng gam của Ca^{2+} là 20 (40/2) của $CaCO_3$ là 50 (100/2). Theo quy ước thì 20 g Ca^{2+} tương đương với 50 g $CaCO_3$ (50/20 = 2,5)

1 mgđl/l^{-1} = 5d^0F; 1d^0F = N/5000.

1 d^0F = 0,56 d^0H = 0,7 d^0E = 10 mg/l theo $CaCO_3$.

d^0H = 1,786 d^0F = 1,25 d^0E = 17,68 mg/l $CaCO_3$ = 10 mg CaO.

d^0E = 1,438 d^0F = 0,8 d^0H = 14,38 mg/l theo $CaCO_3$.

1mg/l theo $CaCO_3$ = 0,1d^0F = 0,056 d^0H = 0,7 d^0E.

N là đương lượng gam.

Hai thành phần canxi và magie có khả năng định lượng riêng rẽ trong quá trình phân tích độ cứng, khi biết được nồng độ khối lượng (mg/l) của từng thành phần thì độ cứng tổng của mẫu nước sẽ được tính theo:

Độ cứng theo $CaCO_3$ = 2,497 [Ca^{2+}] (mg/l) + 4,118 [Mg^{2+}] (mg/l)

Do đương lượng gam của magie là 12, của $CaCO_3$ là 50 (50/12 ≈ 4,1)

Nước được gọi là mềm khi có độ cứng nhỏ hơn 50 mg/l $CaCO_3$ và cứng khi đạt 300 mg/l trở lên. Nước có độ cứng 500 mg/l $CaCO_3$ tạo ra vị khó chịu. Độ cứng tối đa cho phép của tổ chức y tế thế giới (WHO) là 500 mg/l $CaCO_3$ đối với nước uống, ở Anh độ cứng tối thiểu cần cho nước uống là 150 mg$CaCO_3$/l. Nước chứa nhiều Mg^{2+} có vị chát.

Độ cứng của nước thường được xác định bằng phương pháp chuẩn độ hóa học. Axit etylenediamintetraacetic hoặc muối natri của nó (viết tắt là EDTA) có khả năng tạo thành phức chất tan trong nước với một số ion kim loại, trong đó có ion canxi và magie. Khi đưa vào dung dịch chứa ion canxi, magie một lượng nhỏ chất chỉ thị màu Eriochrome Black T, tại điểm pH = 10,0 ± 0,1, thì dung dịch trên sẽ chuyển thành màu đỏ của quả nho. Tiếp tục đưa thêm EDTA vào dung dịch trên sẽ xảy ra quá trình tạo phức chất tan của canxi và magie với EDTA. Khi tất cả canxi và magie đã tạo thành phức chất thì màu của dung dịch sẽ chuyển từ màu đỏ nho sang màu xanh và đó chính là điểm nhận biết điểm kết thúc của quá trình chuẩn độ. Để nhận biết rõ điểm kết thúc của quá trình chuẩn độ cần sự có mặt của ion magie và được thực hiện bằng cách đưa thêm một lượng nhỏ muối trung tính (dạng phức) của Mg – EDTA vào dung dịch đệm. Thành phần trên sẽ tự động bổ sung Mg cho mẫu nước cần chuẩn độ khi nó thiếu Mg. Điểm kết thúc chuẩn độ nhận biết rõ ràng hơn khi pH tăng, tuy nhiên sẽ dẫn đến kết tủa của canxi carbonat và magie hydroxit và bản thân của chất chỉ thị màu. Giá trị pH = 10,0 ± 0,1 được xem là tối ưu cho quá trình chuẩn độ. Thời gian chuẩn độ không vượt quá 5 phút có tác dụng hạn chế sự tạo thành canxi carbonat kết tủa.

Trong trường hợp cần xác định riêng rẽ hai thành phần canxi và magie thì phải thực hiện hai lần chuẩn độ riêng rẽ để xác định độ cứng tổng của cả hai và để xác định riêng thành phần canxi. Hiệu số của hai kết quả chuẩn độ chính là thành phần độ cứng do magie đóng góp.

Xác định độ cứng của nước có thể thực hiện theo phương pháp tính toán với mức độ chính xác cao, áp dụng được cho tất cả các nguồn nước và phương pháp chuẩn độ, áp dụng cho mọi nguồn nước khi chọn điều kiện phân tích thích hợp.

Tính toán độ cứng của nước trên cơ sở biết nồng độ riêng rẽ của thành phần canxi và magie trong mẫu nước:

$$H \bullet 2{,}497[Ca] \bullet 4{,}118[Mg] \qquad (28\text{-}1)$$

H: độ cứng của mẫu nước tính theo $mgCaCO_3/l$

[Ca], [Mg]: nồng độ của canxi, magie tính theo mg/l.

28.2 Xác định độ cứng tổng [1:2340 C]

Tổng quát

Nguyên tắc

Axit etylenediamintetraacetic và muối của nó (viết tắt là EDTA) tạo thành phức chất tan với một số cation kim loại trong môi trường nước. Một vài hợp chất màu như Eriochrome Black T hay Calmagite, khi đưa vào nước có chứa canxi và magie sẽ chuyển thành màu đỏ nho tại pH = 10,0 ± 0,1. Nếu tiếp tục đưa EDTA vào mẫu nước dưới dạng chất chuẩn độ thì nó sẽ tạo thành phức chất tan với canxi và magie. Khi canxi và magie tiêu hao hết cho phản ứng tạo phức thì màu của dung dịch hỗn hợp chuyển từ màu đỏ nho sang màu xanh, thể hiện phản ứng đã kết thúc. Để nhận biết rõ điểm chuyển màu, bắt buộc phải có mặt ion mgie trong mẫu nước. Để an toàn cho phép phân tích, người ta đưa thêm một lượng nhỏ muối Mg – EDTA trung tính vào trong thành phần chất đệm để thỏa mãn điều kiện trên.

Điểm chuyển màu thể hiện rõ ràng hơn khi tăng pH, tuy nhiên không thể tăng pH quá nhiều do sự kết tủa của ion canxi thành canxi carbonat hay magie thành magie hydroxit ở vùng pH cao. Giá trị pH = 10,0 ± 0,1 được xem là hài hòa giữa hai hiệu ứng trên.

Yếu tố ảnh hưởng

Một số ion kim loại có khả năng gây nhiễu cho sự nhận biết điểm chuyển màu của phản ứng hay tiêu thụ một phần EDTA trong khi chuẩn độ. Hạn chế ảnh hưởng trên bằng cách cho thêm thành phần Mg – CDTA vào mẫu nước trước khi chuẩn độ (xem phần hóa chất), nó có khả năng tạo phức chọn lọc với một số ion kim loại nặng, giải phóng ra magie vào nước. Nó đặc biệt phát huy hiệu quả khi lượng magie giải phóng ra đóng góp không đáng kể vào độ cứng của mẫu nước. Nếu nồng độ kim loại nặng hay polyphosphat thấp hơn giá trị cho trong bảng 28.1 thì sử dụng chất ức chế I hoặc II, nếu cao hơn thì phải sử dụng xác định riêng rẽ từng thành phần Ca và Mg rồi tính độ cứng theo nồng độ của chúng. Giá trị trình bày trong bảng 28.1 chỉ mang tính chất chỉ dẫn sơ bộ, dựa trên mẫu nước với thể tích 25 ml và pha loãng thành 50 ml.

Bảng 28.1 Hướng dẫn sử dụng chất ức chế (+: chuẩn và tính cho độ cứng)

Thành phần gây ảnh hưởng	Nồng độ cực đại của thành phần ảnh hưởng, mg/l	
	Chất ức chế I	Chất ức chế II
Nhôm	20	20
Bari	+	+

Cadmi	+	+
Cobalt	> 20	**0,3**
Đồng	> 30	**20**
Sắt	> 30	**5**
Mangan (Mn^{2+})	+	**1**
Niken	> 20	**0,3**
Chì	+	**20**
Stronti	+	+
Kẽm	+	**200**
Polyphosphat		**10**

Thành phần chất huyền phù hay keo hữu cơ gây ảnh hưởng đến điểm kết thúc, loại bỏ ảnh hưởng của chúng bằng cách bốc hơi mẫu nước cho tới khi cạn, đốt mẫu tiếp theo ở 550 ^{0}C, hòa tan cặn với 20 ml HCl 1 N, trung hòa với NaOH 1 N và pha loãng thành 50 ml với nước cất.

Lưu ý khi chuẩn độ

- Tiến hành chuẩn độ tại nhiệt độ phòng. Chuyển màu xảy ra rất chậm ở vùng nhiệt độ gần đóng băng. Chất chỉ thị bị phân hủy ở nhiệt độ cao.
- Môi trường pH cao làm kết tủa canxi carbonat nhưng tan trở lại trong quá trình chuẩn độ. Thời gian chuẩn độ kéo dài 5 phút sẽ hạn chế được hiện tượng trên. Ba phương pháp sau cho phép hạn chế hiện tượng kết tủa:
- Pha loãng mẫu nước với nước cất. Nếu pha loãng với tỷ lệ 1 : 1 thì sử dụng các giải pháp bên dưới. Khi sử dụng thể tích lượng mẫu nước quá nhỏ sẽ dẫn đến sai số hệ thống lớn do đọc giá trị trên buret.
- Nếu đã biết gần đúng giá trị độ cứng của mẫu nước trước đó qua chuẩn độ sơ bộ thì hãy đưa khoảng 90 % lượng axit chuẩn độ cần thiết vào mẫu trước khi chỉnh pH bằng dung dịch đệm.
- Axit hóa mẫu nước và khuấy trong 2 phút để tách loại khí carbonic ra khỏi nước trước khi điều chỉnh pH. Xác định độ kiềm để ước tính lượng axit cần đưa vào.

Hóa chất

1. *Dung dịch đệm 1*

Hòa tan 16,9 g amoni clorua (NH_4Cl) vào 143 ml dung dịch amoni hydroxit đặc (NH_4OH). Cho tiếp 1,25 g muối Mg – EDTA (loại thương phẩm) và pha thành 250 ml với nước cất.

2. *Dung dịch đệm 2*

Nếu không có sẵn Mg – EDTA thì chế tạo bằng cách hòa tan 1,179 g dinatri etylenediamintetraacetic dihydrat (tinh khiết phân tích) và 780 mg magie sunfat ($MgSO_4.7H_2O$) hay 644 mg magie clorua ($MgCl_2.6H_2O$), pha thành 50 ml dung dịch với

nước cất. Trộn 50 ml dung dịch vừa pha với hỗn hợp chứa 16,9 g amoni clorua trong dung dịch amoni hydroxit đặc, khuấy trộn kỹ và pha loãng thành 250 ml với nước cất.

Dung dịch đệm trên cất giữ trong chai nhựa hoặc chai thủy tinh borosilicat với thời hạn sử dụng không quá 1 tháng. Nút chai cần kín để tránh bay hơi amoniac và tránh thâm nhập của khí carbonic từ không khí. Lấy dung dịch đệm ra khỏi chai cất giữ bằng cách hút với pipet. Dung dịch đệm phải thải loại nếu cho 1 hay 2 ml vào mẫu nước mà pH không đạt được 10,0 ± 0,1 sau khi chuẩn độ đến điểm kết thúc.

3. Dung dịch "đệm không mùi"

"Đệm không mùi" là dạng thương phẩm lưu hành trên thị trường. Nó chứa Mg – EDTA và có ưu thế là ít mùi, bền hơn so với hệ đệm NH_4Cl – NH_4OH. Tuy nhiên, hệ đệm không mùi cho điểm chuyển màu không rõ ràng như hệ đệm kia do tốc độ phản ứng chậm và không thích hợp cho trường hợp chuẩn độ tự động. Hệ đệm không mùi được pha chế từ 55 ml axit HCl đặc với 400 ml nước cất, sau đó khuấy chậm và bổ sung 300 ml 2 – aminoetanol (không chứa nhôm và kim loại nặng). Cho tiếp 5,0 g muối Mg – EDTA và pha thành 1lít.

4. Chất tạo phức.

Phần lớn các mẫu nước không cần tới chất tạo phức. Một vài loại mẫu cần chất tạo phức thích hợp với mục đích làm rõ điểm chuyển màu tại giai đoạn kết thúc phản ứng. Chất tạo phức cho mục đích trên gọi là các chất ức chế.

Chất ức chế I. Mẫu nước có pH thấp cần chỉnh về pH 6 hoặc cao hơn với đệm hay với dung dịch NaOH 0,1 N. Cho vào mẫu 250 mg natri cyanua (NaCN) dưới dạng bột. Cho đủ lượng chất đệm để đạt pH 10,0 ± 0,1.

Chú ý: NaCN là chất rất độc nên thận trọng khi sử dụng. Rửa đồ đựng dính NaCN với nhiều nước và không để tiếp xúc với axit nhằm ngăn chặn hiện tượng bay hơi axit cyanic (HCN).

Chất ức chế II. Hòa tan 5,0 g natri sunfua nonahydrat ($Na_2S.9H_2O$) hay 3,7 g Na_2S trong 100 ml nước cất. Đậy kín để tránh sự thâm nhập của oxy do nó bị oxy phân hủy. Thành phần sunfua có tác dụng kết tủa kim loại năng trong nước, kết tủa xuất hiện tại điểm kết thúc khi nồng độ kim loại nặng đủ lớn.

Chất ức chế III: Mg – CDTA. Đó là muối magie của axit 1,2 – cyclohexanediaminetetraacetic. Cho 250 mg/100 ml mẫu nước và hòa tan triệt để trước khi bổ sung đệm. Sử dụng chất tạo phức này để tránh các chất ức chế có độc tính cao hay các chất ức chế nặng mùi nếu các chất ảnh hưởng có mặt với nồng độ tác động tới điểm chuyển màu nhưng không đóng góp đáng kể vào độ cứng của mẫu nước.

Sản phẩm thương mại là loại phối hợp giữa khả năng đệm và tính chất tạo phức. Hỗn hợp phải giữ được pH 10,0 ± 0,1 trong suốt quá trình chuẩn độ và cho điểm chuyển màu rõ ràng.

5. Chất chỉ thị.

Rất nhiều loại chất chỉ thị có thể sử dụng trong xác định độ cứng, lựa chọn một loại nào đó trên cơ sở kinh nghiệm của người phân tích để có được kết quả chính xác. Một trong những vướng mắc về chất chỉ thị là sự già hóa của nó, dẫn đến điểm chuyển màu không rõ ràng. Ví dụ, Eriochrome Black T rất dễ bị oxy hóa trong môi trường nước hoặc

rượu. Thông thường, sử dụng ít lượng chất chỉ thị cho điểm chuyển màu rõ ràng, vì vậy người phân tích sẽ quyết định lượng chất chỉ thị cần sử dụng.

Eriochrome Black T. Đó là muối natri của axit 1–(hydroxyl–2–naphthyazo)–5–nitro–2 naphthol–4 sulfonic, là một chất màu. Hòa tan 0,5 g chất màu trong 100 g 2,2',2' – nitrilotriethanol (triethanol amine) hoặc 2–methoxymethanol (ethylen glycol monomethyl ether). Lượng sử dụng 2 giọt/50 ml mẫu nước.

Calmagite. Đó là axit 1–(1–hydroxy–4–methyl–2–phenylazo)–2–naphthol–4 sulfonic. Chất chỉ thị trên bền trong môi trường nước, cho điểm chuyển màu rõ hơn so với Eriochrome Black T. Hòa tan 0,10 g Calmagite trong 100 ml nước cất. Lượng sử dụng 1 ml/50 ml mẫu nước.

Chất chỉ thị Calmagite và Eriochrome Black T có thể sử dụng ở dạng bột khô nếu chú ý tới khả năng không bị sử dụng dư thừa. Chúng được nghiền nhỏ và trộn lẫn với muối trơ (NaCl tinh khiết), chúng cũng được bán trên thị trường dưới dạng thương phẩm.

Nếu điểm chuyển màu không rõ ràng thì mẫu nước thông thường cần hóa chất tạo phức. Nếu NaCN không có tác dụng làm rõ điểm chuyển màu thì khả năng chất chỉ thị bị hỏng.

6. Chất chuẩn EDTA 0,01 M.

Cân 3,723 g muối EDTA loại tinh khiết phân tích, hòa tan vào nước cất và pha thành 1000ml dung dịch. Chuẩn lại nồng độ của dung dịch EDTA với dung dich canxi theo hướng dẫn ở phần dưới.

Do EDTA có thể hòa tan một số ion từ thủy tinh, loại ion đóng góp vào độ cứng, vì vậy cất giữ dung dịch EDTA trong lọ nhựa polyetylen sẽ an toàn hơn. Kiểm tra nồng độ của dung dịch EDTA định kỳ trong thời gian sử dụng.

Chất chuẩn EDTA 0,01 M tính tương đương theo $CaCO_3$ là 1000 mg$CaCO_3$/1,00 ml.

7. Dung dịch canxi chuẩn.

Cân 1,000 g bột $CaCO_3$ khô (loại tinh khiết hay chuyên dụng có hàm lượng kim loại nặng, kiếm và magie thấp) đưa vào bình tam giác 500 ml. Đặt một phễu thủy tinh lên miệng bình và cho chậm dung dịch HCl 1 + 1 vào bình cho tới khi tan hết. Cho 200 ml nước cất và đun sôi trong vài phút để tách loại khí CO_2. Để nguội và cho vào vài giọt methyl đỏ, sử dụng dung dịch NH_4OH 3 N hoặc dung dịch HCl 1 + 1 để điều chỉnh dung dịch trở về màu da cam. Thu tất cả lượng trên và pha thành 1 lít. Dung dịch trên có nồng độ 1 mg$CaCO_3$/ml hay 1000 mg$CaCO_3$/l.

8. Dung dịch NaOH 0,1 N.

Phân tích mẫu.

1. Chuẩn độ mẫu nước.

Chọn thể tích mẫu nước sao cho thể tích tiêu hao của chất chuẩn EDTA không quá 15 ml và thời gian chuẩn độ không quá 5 phút kể từ khi cho chất đệm.

Pha loãng 25,0 ml mẫu nước với nước cất để có tổng thể tích khoảng 50 ml, cho 1 – 2 ml dung dịch đệm, thông dụng 1 ml là đủ đạt pH 10,0 ± 0,1. Nếu điểm chuyển màu không rõ ràng khi chuẩn độ thì hoặc là phải cho thêm chất ức chế hoặc là chất chỉ thị bị hỏng.

Cho 1 – 2 giọt chất chỉ thị hay một lượng bột chất chỉ thị, lắc kỹ cho tan đều, tiến hành chuẩn với dung dịch EDTA, vừa bổ sung chất chuẩn vừa lắc, cho tới khi màu hồng bị mất. Những giọt cuối cần cho chậm, cách nhau 3 – 5 giây. Tại điểm kết thúc, màu xanh xuất hiện. Sử dụng ánh sáng mặt trời hay ánh sáng đèn huỳnh quang để nhận biết màu xanh rõ ràng hơn. Nếu có đủ lượng mẫu và không có mặt các chất gây ảnh hưởng thì tăng thêm thể tích mẫu nước để có được kết quả chính xác hơn.

2. Chuẩn độ mẫu nước có độ cứng thấp.

Mẫu nước qua trao đổi ion, nước mưa hay một số nguồn nước tự nhiên có độ cứng rất thấp (nhỏ hơn 5 mg/l). Xác định độ cứng của các nguồn nước trên bằng cách tăng đáng kể thể tích mẫu nước, 100 – 1000 ml. Chuẩn độ cứng đối với các mẫu nước trên đòi hỏi liều lượng dung dịch đệm, chất chỉ thị, chất ức chế tỷ lệ thuận với thể tích mẫu nước. Sử dụng buret nhỏ để chuẩn độ, cho dung dịch chuẩn chậm và tiến hành phân tích mẫu trắng. Sử dụng nước cất, nước cất hai lần hay nước đã khử khoáng để làm mẫu trắng với cùng thể tích như mẫu nước và với cùng lượng chất chỉ thị, chất đệm và chất ức chế. Hiệu chỉnh kết quả độ cứng của mẫu nước bằng cách trừ đi lượng EDTA tiêu hao cho mẫu trắng.

Tính toán kết quả

Độ cứng (H) của mẫu nước theo đơn vị mg $CaCO_3$/l tính từ công thức:

$$H = \frac{A \bullet B \bullet 1000}{V} \qquad (28\text{-}2)$$

A: thể tích chất chuẩn EDTA tiêu hao (ml).

B: mg $CaCO_3$ tương đương với 1,00 ml chất chuẩn EDTA (1000mg $CaCO_3$/ml).

V: thể tích mẫu nước (ml)

Sai số tương đối của phương pháp chuẩn độ khoảng 1 %.

28.3 Xác định độ cứng canxi [1:3500-Ca D]

Tổng quát

Nguyên lý

Chất tạo phức EDTA khi gặp hỗn hợp ion canxi và magie trong môi trường nước thì nó phản ứng trước tiên với canxi. Thành phần canxi có thể xác định trực tiếp qua EDTA nếu đảm bảo pH đủ cao cho thành phần magie tồn tại ở trạng thái hydroxit kết tủa và chất chỉ thị chỉ đặc hiệu đối với canxi. Rất nhiều chất chỉ thị chuyển màu khi canxi tiêu hao hết cho phản ứng với EDTA trong vùng pH 12 – 13.

Yếu tố ảnh hưởng

Các cation sau với mức nồng độ ghi trong ngoặc đơn không gây ảnh hưởng đến xác định độ cứng canxi: $Cu^{2\bullet}$ (2 mg/l), $Fe^{2\bullet}$ (20 mg/l), Fe^{3+} (20 mg/l), $Mn^{2\bullet}$ (10 mg/l), $Zn^{2\bullet}$ (5 mg/l), Pb^{2+} (5 mg/l), Al^{3+} (5 mg/l), $Sn^{4\bullet}$ (5mg/l). Thành phần phosphat đơn kết tủa với canxi trong môi trường pH cao. Stronti và bari gây ra sai số dương và độ kiềm cao hơn 300 mg/l gây hiện tượng khó nhận biết của điểm chuyển màu.

Hóa chất

1. Chất chuẩn EDTA 0,01 M

Pha chế và chuẩn lại nồng độ EDTA 0,01 M như hướng dẫn trong phần xác định độ cứng tổng (28.2).

Chất chuẩn EDTA 0,01 M tính tương đương theo $CaCO_3$ là 1000 mg$CaCO_3$/1,00 ml.

2. Dung dịch NaOH 1 N

3. Chất chỉ thị.

Có thể sử dụng nhiều loại chất chỉ thị để chuẩn độ canxi. Một trong những hóa chất thương phẩm là Murexit. Murexit (amoni purpurate) là chất chỉ thị đầu tiên dùng cho chuẩn độ canxi. Một số người phân tích gặp khó khăn về phát hiện điểm kết thúc thì có thể sử dụng Eriochrome Blue Black R (muối natri của axit 1– (2–hydroxy–1–naphthylazo)–2–naphthol–4–sulfonic) hay Solochrome Dark Blue do hai chỉ thị trên chuyển từ màu đỏ sang màu xanh da trời.

Chỉ thị Murexit. Chất chỉ thị Murexit chuyển từ màu gạch sang màu tía tại điểm kết thúc chuẩn độ. Hòa tan 100 mg chất chỉ thị trong 100 g etylen glycol tuyệt đối. Dung dịch nước của Murexit không bền với thời gian một ngày. Hỗn hợp Murexit với muối NaCl là dạng bền, pha chế bằng cách trộn 200 mg chất màu với 100 g muối, nghiền thành dạng mịn. Tiến hành chuẩn độ ngay khi vừa đưa Murexit vào nước vì nó không bền trong môi trường kiềm. Để nhận biết điểm kết thúc, chuẩn bị một mẫu trắng chứa 2,0 ml dung dịch NaOH, 0,2 g hỗn hợp chất chỉ thị (1 – 2 giọt nếu dùng dung dịch), cho đủ EDTA để có được màu ổn định.

Chỉ thị Eriochrome Blue Black R. Nghiền mịn hỗn hợp 200 mg bột màu với 100 g NaCl, cất giữ trong lọ kín. Sử dụng 0,2 g cho mỗi lần chuẩn độ với thao tác giống như trong trường hợp sử dụng Murexit. Trong quá trình chuẩn độ, màu của dung dich chuyển từ màu đỏ sang tía, tới xanh nhạt và xanh da trời. Đối với một số mẫu nước, pH cần tăng cao tới 14 (thay vì 12 – 13) bằng cách sử dụng dung dịch NaOH 8 N để nhận biết tốt hơn điểm chuyển màu.

Phân tích mẫu

1. Chuẩn bị mẫu

Do quá trình chuẩn độ tại vùng pH cao nên cần thực hiện phân tích ngay sau khi đưa kiềm và chất chỉ thị vào mẫu nước.

Sử dụng 50 ml mẫu nước hay một phần để pha loãng thành 50 ml sao cho hàm lượng canxi trong mẫu nằm trong khoảng 5 – 10 mg. Phân tích nước khoáng hay nước có nồng độ canxi cao hơn 300 mg$CaCO_3$/l thì phải pha loãng. Biện pháp thay thế là điều chỉnh pH của mẫu nước về vùng axit (pH < 6), đun sôi để tách loại khí CO_2, để nguội trước khi tiến hành chuẩn độ.

2. Chuẩn độ

Cho 2,0 ml dung dịch NaOH 1 N hay một thể tích nào đó vào mẫu nước đủ để nâng pH đến 12 – 13. Cho vào 0,1 – 0,2 g chất chỉ thị đã lựa chọn (1 – 2 giọt nếu sử dụng dung dịch). Chuẩn chậm với EDTA và lắc trộn kỹ cho tới điểm kết thúc. Nếu sử dụng Murexit thì kiểm tra lại điểm kết thúc bằng cách cho thêm 1 – 2 giọt EDTA mà nó không đổi màu thêm.

Tính toán kết quả

Độ cứng tính theo mgCa/l (H_1):

$$H_1 \bullet \frac{A \bullet B \bullet 400{,}8}{V} \qquad (28\text{-}3)$$

Độ cứng tính theo mg $CaCO_3$/l (H_2):

$$H_2 \bullet \frac{A \times B \times 1000}{V} \qquad (28\text{-}4)$$

A: thể tích chất chuẩn EDTA tiêu hao (ml).

B: mg $CaCO_3$ tương đương với 1,00 ml chất chuẩn EDTA (1000 mg$CaCO_3$/ml).

V: thể tích mẫu nước (ml)

Sai số tương đối của phương pháp chuẩn độ khoảng 1,9 %.

Độ cứng thành phần của magie là hiệu số của độ cứng tổng và độ cứng canxi.

29. HỢP CHẤT HỮU CƠ

Thành phần hữu cơ trong nước rất đa dạng, có nguồn gốc từ các quá trình phân hủy động vật, thực vật, từ hoạt động công nghiệp, nông nghiệp và sinh hoạt của con người. Trong một nguồn nước tự nhiên có thể chứa tới hàng trăm hợp chất hữu cơ, cả ở dạng tan và không tan.

Phân tích thành phần hữu cơ trong nước được phân chia thành hai dạng chính là đánh giá theo thông số tập thể và đánh giá từng hợp chất riêng biệt.

Phân tích từng hợp chất hữu cơ riêng biệt cần phải tách từng hợp chất ra khỏi hỗn hợp, nhận dạng và định lượng chúng. Đó là quá trình phân tích phức tạp, công phu, tốn kém thời gian và chi phí cao, đặc biệt đối với chất hữu cơ trong nước do tính đa dạng về chủng loại chất và với nồng độ thường rất thấp. Một trong những công cụ có hiệu quả để phân tích từng chất hữu cơ là sắc ký lỏng hiệu năng cao hay sắc ký ghép với khối phổ.

Đánh giá hợp chất hữu cơ theo tính chất tập thể bao gồm các phạm trù: tổng carbon hữu cơ, carbon hòa tan, khả năng tiêu hao chất oxy hóa, chất hữu cơ chứa các nguyên tố đặc thù, nhóm chất hữu cơ và loại có tiềm năng chuyển hóa.

29.1 Tổng carbon hữu cơ và carbon hòa tan

Thành phần hữu cơ trong nước rất đa dạng nhưng với đặc điểm chung nhất là chúng chứa nguyên tố carbon. Trong nước cũng tồn tại hợp chất vô cơ chứa carbon như bicarbonat ($HCO_3^{\bullet}$), carbonat (CO_3^{2-}) và khí carbonic tan trong nước. Thành phần carbon trong nước bao gồm thành phần tan và không tan. Theo quy ước, hợp chất hữu cơ lọt qua giấy lọc có lỗ xốp 0,45 µ đặc trưng cho carbon hữu cơ hòa tan (dissolved organic carbon, DOC), thành phần nằm lại trên giấy lọc thuộc loại cặn không tan và tổng của cả hai thành phần trên là tổng carbon hữu cơ (total organic carbon, TOC). Xác định TOC hay DOC không phụ thuộc vào trạng thái oxy hóa của nguyên tố carbon trong phân tử chất hữu cơ và không bị tác động bởi các nguyên tố khác (N, S…) trong phân tử. Tổng carbon hữu cơ là một thông số quan trọng đặc trưng cho chất lượng nước, nó biến động trong một khoảng rộng 0,1 – 25,0 mg/l trong nước cấp cho sinh hoạt.

Nguyên tắc xác định thành phần carbon hữu cơ trong nước là phân hủy các hợp chất hữu cơ về dạng khí carbonic (oxy hóa) và đánh giá hàm lượng carbon thông qua khí carbonic.

So với thành phần carbon vô cơ, hàm lượng carbon hữu cơ thấp hơn rất nhiều nên trong quá trình phân tích phải áp dụng các giải pháp tách riêng thành phần carbon vô cơ (ví dụ đưa pH môi trường về 2 để chuyển chúng về CO_2 và thổi khí) hạn chế hiệu ứng gây nhiễu, hoặc xác định cả hai dạng trên.

Ba phương pháp xác định tổng carbon hữu cơ gồm:

- Phương pháp đốt ở nhiệt độ cao.
- Phương pháp oxy hóa với tác nhân persunfat – tia cực tím hoặc oxy hóa nhiệt với persunfat.
- Phương pháp oxy hóa ướt.

1. Phương pháp đốt ở nhiệt độ cao hoạt động dựa trên nguyên tắc oxy hóa thành phần carbon trên xúc tác oxy hóa dị thể (cobalt oxit, kim loại nhóm platin, bari cromat). Thành phần hữu cơ trong nước chuyển hóa thành khí carbonic và nước. Khí carbonic hình thành từ chất hữu cơ và vô cơ được dòng khí mang đưa về thiết bị phân tích hồng ngoại hay sử dụng phương pháp chuẩn độ để xác định.

Do phương pháp oxy hóa xúc tác trên chuyển hóa cả các hợp chất vô cơ thành khí carbonic nên cần phải loại bỏ thành phần carbon vô cơ khi phân tích bằng cách axit hóa mẫu nước và thổi khí cho CO_2 bay đi trước khi tiến hành oxy hóa hoặc phân tích riêng rẽ thành phần carbon vô cơ và nhận được thành phần tổng carbon hữu cơ.

Đánh giá thành phần carbon vô cơ được tiến hành như sau: tiêm mẫu nước được axit hóa vào bộ phận phản ứng xúc tác. Trong điều kiện môi trường axit chỉ có thành phần carbon vô cơ chuyển hóa thành khí carbonic, thành phần carbon hữu cơ không tham gia phản ứng, vì vậy xác định được thành phần carbon vô cơ.

Phương pháp đốt ở nhiệt độ cao (950 ^{0}C) tiềm ẩn các sai số phân tích trong khâu tách loại khí CO_2 bằng phương pháp thổi khí, trong đó xảy ra quá trình bay hợp chất hữu cơ nhẹ cũng như nó thoát ra ngoài vùng phản ứng ở nhiệt độ cao. Mặt khác do đầu kim bơm nhỏ nên có thể cặn hữu cơ kích thước lớn không nằm trong thể tích nước của bơm tiêm mẫu. Phân tích thành phần carbon tan không vấp phải khó khăn trên.

Phương pháp phân tích trên cho phép xác định hàm lượng carbon hữu cơ tới 1 mg/l hoặc thấp hơn.

2. Phương pháp oxy hóa chất hữu cơ sử dụng tác nhân oxy hóa là persunfat với sự trợ giúp của nhiệt độ và tia cực tím hoặc kết hợp cả hai để tạo thành khí carbonic, khí carbonic được định lượng bằng phương pháp phổ hồng ngoại là nguyên tắc hoạt động của các thiết bị phân tích tổng carbon hữu cơ (TOC Analyser). Ngoài phương pháp định lượng CO_2 bằng phương pháp hồng ngoại cũng có thể phân tích bằng phương pháp chuẩn độ, tách bằng màng lọc đặc hiệu và đo độ dẫn điện của nó trong môi trường nước. Phương pháp oxy hóa với persunfat là phương pháp có độ nhạy cao, nhanh, thích hợp với phân tích lượng hữu cơ vết trong nước (tới 0,01 mg/l).

3. Phương pháp oxy hóa ướt thích hợp cho các đối tượng nước cấp, nước thải, hỗn hợp nước chứa thành phần sa lắng, nước mặn, nước lợ. Phương pháp không thích hợp cho nước chứa các thành phần hữu cơ dễ bay hơi. Nguyên tắc hoạt động của phương

pháp là axit hóa mẫu nước, thổi khí qua để loại bỏ thành phần carbon vô cơ, oxy hóa thành phần hữu cơ thành khí carbonic với persunfat trong bình thủy nhiệt (nồi hấp) (autoclave) tại nhiệt độ 116 – 130 ^{0}C. Khí carbonic hình thành từ phản ứng được phân tích bằng phổ hồng ngoại.

Nguồn nước chứa nhiều chất khử (chất cho điện tử) tác động đến kết quả phân tích. Mức độ phát hiện của phương pháp đạt 0,01 mgTOC/l.

29.2 Khả năng tiêu hao chất oxy hóa

Thành phần hữu cơ luôn chứa nguyên tố carbon trong liên kết đồng hóa trị với chính nó hoặc với các nguyên tố khác với trị số oxy hóa khác nhau, tuy nhiên nó có xu hướng cho điện tử, tức là đóng vai trò thành phần chất khử trong phản ứng hóa học. Khi phản ứng với oxy, nó tạo ra sản phẩm khí carbonic, đạt trạng thái hóa trị cao nhất là + 4.

Sử dụng phản ứng oxy hóa khử giữa chất hữu cơ với một chất oxy hóa cho phép định lượng thành phần hữu cơ trong nước thông qua mức độ tiêu hao chất oxy hóa sử dụng trong phản ứng. Hai phương pháp thông dụng sử dụng phương pháp oxy hóa trên là đánh giá nhu cầu oxy hóa học (Chemical Oxygen Demand, COD) và độ oxy hóa (chỉ số permaganat, trong một vài tài liệu còn gọi là COD_{Mn}). Thành phần hữu cơ trong nước được vi sinh vật dị dưỡng sử dụng để xây dựng tế bào và sản xuất năng lượng, trong quá trình sản xuất năng lượng (oxy hóa chất hữu cơ với oxy phân tử trong các phản ứng sinh hóa trong tế bào) vi sinh vật sử dụng một lượng oxy. Lượng oxy tiêu hao cho phản ứng sinh hóa được gọi là nhu cầu oxy sinh hóa (Biochemical Oxygen Demand, BOD), nó không có mối liên hệ trực tiếp với độ oxy hóa hay nhu cầu oxy hóa học, chỉ thể hiện khả năng đồng hóa (tiêu hóa) chất hữu cơ của vi sinh vật.

Sự khác biệt giữa xác định độ oxy hóa và COD là dạng hóa chất oxy hóa và điều kiện phản ứng cho từng trường hợp.

Xác định độ oxy hóa được thực hiện với chất oxy hóa là kali permanganat ($KMnO_4$) trong môi trường axit với thời gian phản ứng khoảng 10 phút, nhiệt độ phản ứng khoảng 100 ^{0}C. Trong quá trình phản ứng, Mn^{7+} (trong permanganat) bị chất hữu cơ khử về Mn^{2+} hay Mn^{4+} (trong môi trường kiềm), nó thu nhận 5 điện tử (3 trong môi trường kiềm) từ các chất hữu cơ.

Xác định COD được thực hiện với chất oxy hóa là cromat (CrO_4^{2-}) trong điều kiện môi trường axit, sử dụng xúc tác (bạc) tại nhiệt độ 150 ^{0}C, thời gian phản ứng hai giờ. Trong quá trình phản ứng, Cr^{6+} (trong cromat) bị chất hữu cơ khử về Cr^{3+}, nó thu nhận 3 điện tử từ chất hữu cơ.

Lượng chất oxy hóa (Mn^{7+}, Cr^{6+}) tiêu hao trong phản ứng tỷ lệ với hàm lượng chất hữu cơ (chất khử), nó được tính theo oxy (đơn vị đo mg O_2/l).

Trong phản ứng của chất hữu cơ với manganat (MnO_4^-), mangan hóa trị +7 giảm về hóa trị +2, tức là mỗi ion nhận 5 điện tử. Nguyên tử lượng của Mn là 54,9 g/mol nên cứ 10,98 g (54,9/5) mangan trong $KMnO_4$ sẽ nhận 1 mol điện tử từ chất hữu cơ. Một phân tử oxy có khối lượng là 32, bao gồm hai nguyên tử, mỗi nguyên tử oxy nhận hai điện tử trong phản ứng với một chất khử nào đó, vì vậy 8 g oxy cũng nhận 1 mol điện tử, tương đương với 10,98 g mangan trong kali permanganat. Vì vậy 8 g oxy tương đương với 10,98 g mangan trong kali permaganat (1,0 g kali permaganat tương đương 0,25 g oxy) khi phản ứng với chất hữu cơ. Cũng tương tự như vậy, crom trong bicromat có hóa trị +6 khi phản ứng với chất hữu cơ thì hóa trị của nó giảm về +3, tức là mỗi ion nhận 3 điện tử.

Nguyên tử lượng của crom là 52 nên 17,33 (52/3) gam crom trong bicromat sẽ nhận 1 mol điện tử, tương đương với 8 g oxy.

Quá trình oxy hóa triệt để xảy ra trải qua nhiều giai đoạn với bước cuối cùng là tạo thành khí carbonic, tuy vậy không phải khi nào cũng đạt được. Mức độ oxy hóa của phản ứng phụ thuộc vào thế oxy hóa khử của cặp chất phản ứng là chất oxy hóa và chất khử, điều kiện môi trường phản ứng (axit, xúc tác, nhiệt độ) và thời gian phản ứng. Thành phần hữu cơ trong nước là một hỗn hợp hợp chất hữu cơ có cấu trúc hóa học phức tạp (mạch thẳng, mạch nhánh, vòng thơm, liên kết đơn, nối đôi), có phân tử lượng rất khác nhau (axit humic có phân tử lượng nhiều triệu đơn vị), vì vậy hoạt tính hóa học của từng cấu tử khác nhau đối với phản ứng oxy hóa trong cùng một điều kiện. Oxy hóa với bicromat trong điều kiện khắc nghiệt (hoàn hảo) hơn so với phản ứng với permanganat nên phản ứng xảy ra sâu hơn, triệt để hơn, vì vậy số liệu thu được đối với COD cao hơn so với số liệu của độ oxy hóa. Trong trường hợp thành phần hữu cơ thuộc loại dễ phản ứng (hoạt tính hóa học cao, phân tử nhỏ) thì hai giá trị trên tiến sát gần nhau.

Độ oxy hóa thường sử dụng để đặc trưng cho chất hữu cơ trong nước sinh hoạt, trong khi COD được sử dụng để đặc trưng cho thành phần hữu cơ trong nước thải.

Cả hai phương pháp trên đều chứa sai số (dương) khi trong nước chứa các thành phần vô vơ có tính khử (Fe^{2+}, Mn^{2+}, H_2S, $Cl^{\bullet}$…).

Ion Cl^- là thành phần luôn có mặt trong nước tự nhiên và nước thải, khi đó nó bị oxy hóa thành dạng ion clo hoạt động (hóa trị +1), ví dụ trong HOCl. Trong môi trường có nồng độ $Cl^{\bullet}$ cao có thể xác định COD(Mn) trong môi trường kiềm, khi đó mangan chỉ giảm xuống đến hóa trị +4 và không bị ảnh hưởng bởi $Cl^{\bullet}$ vì thế oxy hóa khử của hệ không đủ cao cho phản ứng xảy ra. Quá trình phân tích thực hiện tiếp theo không bị tác động bởi sự xuất hiện của Mn (IV) với tư cách là chất trung gian, về nguyên tắc tương đương với giá trị khi thực hiện trong môi trường axit.

29.2.1 Độ oxy hóa [2]

Tổng quát

Kali permanganat có khả năng phản ứng với một loạt chất hữu cơ, vô cơ trong môi trường axit, trung tính hoặc kiềm. Trong phân tích độ oxy hóa của nước, permanganat luôn được sử dụng ở mức dư thừa so với nhu cầu của phản ứng và lượng dư được xác định lại với axit oxalic (chất khử).

Trong môi trường axit, Mn^{7+} trong permanganat bị khử xuống Mn^{2+}:

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (29\text{-}1)$$

Phần permanganat dư được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với axit oxalic:

$$2MnO_4^{\bullet} \bullet 5C_2O_4^{2\bullet} \bullet 16H^{\bullet} \rightarrow 2Mn^{2\bullet} \bullet 10CO_2 \bullet 8H_2O \qquad (29\text{-}2)$$

Trong môi trường kiềm, Mn^{7+} chỉ bị khử tới hóa trị +4, tạo thành hợp chất mangan dioxit màu nâu:

$$MnO_4^- \bullet 3e \bullet 2H_2O \rightarrow MnO_2 \bullet 4OH^- \qquad (29\text{-}3)$$

Do sau khi axit hóa, phản ứng của MnO_2 (tạo thành) và $MnO_4^{\bullet}$ (dư) với oxalic đều tạo thành Mn^{2+} nên không tạo ra sự khác biệt về mức độ tiêu hao permanganat, tức là độ oxy hóa của nước:

$$MnO_2 + C_2O_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2CO_2 + +2H_2O \qquad (29\text{-}4)$$

Phương pháp oxy hóa trên thích hợp cho các mẫu nước có độ oxy hóa cao hơn 0,25 mg O_2/l.

Chất khử có mặt trong nước ảnh hưởng (sai số dương, cao hơn giá trị thực) đến kết quả phân tích. Một trong những thành phần có tác động mạnh đến kết quả là ion clorua, nó phản ứng với permanganat tạo thành clo hoạt động, đặc biệt khi nồng độ của nó đạt mức trên 300 mg/l. Phản ứng oxy hóa clorua không xảy ra trong môi trường kiềm do thế oxy hóa khử thấp, trong trường hợp đó tiến hành xác định độ oxy hóa trong môi trường kiềm.

Hydro sunfua (H_2S), ion sunfua ($HS^-, S^{2\bullet}$), nitrit ($NO_2^{\bullet}$) cũng là những chất khử, có thể loại bỏ bằng cách cho 5 ml axit sunfuric (1,27 g/ml) vào mẫu nước và đun sôi trước khi đưa dung dịch kali permaganat vào mẫu nước. Trong trường hợp phân tích trong môi trường kiềm thì các thành phần trên và cả ion sắt (II) cần được xác định riêng để đánh giá kết quả thu được.

Nếu mẫu nước chứa các thành phần hữu cơ dễ bay hơi thì cần làm lạnh mẫu nước trước khi trộn với dung dịch kali permaganat.

Dụng cụ

- Bình thủy tinh (bình tam giác) có hồi lưu.
- Pipet hoặc burret dùng để chuẩn độ.

Hóa chất

1. *Dung dịch kali permanganat 0,02 M (mol/l).* Dung dịch dùng cho phản ứng.
2. *Dung dịch kali permanganat 0,002 M (dùng cho chuẩn độ).*

Dung dịch được pha chế từ dung dịch 0,02 M (pha loãng 10 lần). Dung dịch loãng không bền nên cần sử dụng ngay hoặc xác định lại nồng độ trước khi sử dụng.

3. Dung dịch axit oxalic 0,05 M (mol/l). Pha từ ống chuẩn 0,1 N

4. Axit oxalic 0,005 M (mol/l).

Sử dụng 100 ml dung dịch axit oxalic 0,05 M, 50 ml axit sunfuric đặc (1,84 g/ml) pha thành 1 lít dung dịch với nước cất được đun sôi (mới) để nguội. Dung dịch trên bền trong thời gian 2 – 3 tuần. Nó được sử dụng cho mục đích xác định nồng độ của kali permanganat 0,002 M hiện thời.

5. Axit sunfuric 1,27 g/ml.

Pha loãng 1 phần thể tích axit sunfuric đặc (1,84 g/ml) với ba phần thể tích nước cất (chậm, khuấy). Đưa một lượng dung dịch kali permanganat 0,02 M vào dung dịch axit trên cho tới khi xuất hiện màu tím nhạt.

6. Axit sunfuric 1 + 2.

Pha loãng 1 phần thể tích axit sunfuric đặc (1,84 g/ml) với hai phần thể tích nước cất. Dung dịch mới pha có thể nóng tới 40 ^{0}C. Đưa một lượng dung dịch kali permanganat 0,002 M vào dung dịch axit trên cho tới khi xuất hiện màu tím nhạt.

7. Dung dịch NaOH xấp xỉ 50 %.

Hòa tan 330 g NaOH tinh khiết vào 670 ml nước cất trong điều kiện làm nguội.

8. Nước cất sử dụng để pha loãng.

Nước cất được đun sôi, trong khi đun cho vào đó một lượng dung dịch axit sunfuric 1 + 2 cho tới khi xuất hiện màu tím nhạt.

Chuẩn bị mẫu nước phân tích.

Nếu cần phân tích cả thành phần hữu cơ của cặn không tan thì mẫu nước phải được khuấy trộn đều trong ba phút trước khi lấy lượng mẫu để phân tích. Trong trường hợp chỉ quan tâm đến thành phần tan thì mẫu nước cần được lọc để tách loại phần cặn.

Phân tích trong môi trường axit.

Cho 5 ml axit sunfuric 1,27 g/ml vào 100 ml mẫu nước, đun sôi nhanh hỗn hợp trên trong bình thủy tinh (bình tam giác) có hồi lưu. Cho vào hỗn hợp trên 15 ml dung dịch kali permanganat 0,02 M (mol/l) khi nó vừa sôi. Thời gian phản ứng được duy trì đúng 10 phút kể từ khi sôi.

Trong quá trình đun sôi nếu thấy xuất hiện màu nâu (do mangan dioxit tạo thành) hay mất màu là do thiếu axit hay kali permanganat, khi đó cần phân tích lại với lượng mẫu ít hơn nhưng vẫn phải pha loãng với nước cất sử dụng để pha loãng đủ thể tích 100 ml, nhưng khi tính thì chỉ tính cho lượng thể tích của mẫu nước.

Sau khi đun sôi 10 phút, cho 15 ml dung dịch axit oxalic 0,05 M vào hỗn hợp phản ứng. Nếu hỗn hợp trên không bị mất màu ngay thì có thể đun tiếp trong thời gian ngắn nữa.

Đem hỗn hợp đã mất màu chuẩn độ với kali permanganat 0,002 M cho tới khi xuất hiện màu tím nhạt, và màu tím đó được duy trì ít nhất trong thời gian 30 giây (tiêu tốn 5 – 12 ml dung dịch chuẩn).

Phân tích trong môi trường kiềm.

Cho 0,5 ml dung dịch NaOH vào 100 ml mẫu nước, đun sôi nhanh hỗn hợp trên trong bình thủy tinh (bình tam giác) có hồi lưu. Cho vào hỗn hợp trên 15 ml dung dịch kali permanganat 0,02 M (mol/l) khi nó vừa sôi. Thời gian phản ứng được duy trì đúng 10 phút kể từ khi sôi. Sau khi sôi 10 phút, cho 5 ml dung dịch axit 1,27 g/ml và 15 ml dung dịch axit oxalic 0,05 M vào bình phản ứng. Hỗn hợp trên đem chuẩn độ với kali permanganat 0,002 M cho tới khi xuất hiện màu tím nhạt và màu tím đó được duy trì ít nhất trong thời gian 30 giây (tiêu tốn 5 – 12 ml dung dịch chuẩn).

Tính toán kết quả.

Tính toán dựa trên mối quan hệ tỷ lượng của chất oxy hóa tính theo $KMnO_4$ hay tính theo oxy:

1ml dung dịch $KMnO_4$ 0,002 M tương ứng với 0,316 mg $KMnO_4$.

1ml dung dịch $KMnO_4$ 0,002 M tương ứng với 0,08 mg O_2.

$$mgKMnO_4/l \leftarrow 316 \bullet \frac{A}{V} \qquad (29\text{-}5)$$

$$mgO_2/l = 80 \bullet \frac{A}{V} \qquad (29\text{-}6)$$

A: thể tích dung dịch kali permanganat 0,002 M tiêu hao cho chuẩn độ.

V: thể tích mẫu nước sử dụng cho phân tích.

Trong trường hợp sử dụng mẫu trắng (không chứa chất hữu cơ), tiến hành phân tích giống như đối với mẫu nước phân tích, thể tích dung dịch kali permanganat 0,002 M tiêu hao cho chuẩn độ mẫu trắng hết A_1 thì giá trị A trong hai phương trình trên được thay thế bằng $(A - A_1)$.

Nếu trong mẫu nước chứa các chất khử dạng vô cơ thì kết quả phân tích cần được chỉnh sửa bằng cách trừ đi lượng chất oxy hóa mà chúng tiêu thụ:

1 mg/ Fe^{2+}: 0,57 mg$KMnO_4$/l hay 0,14 mgO_2/l.

1 mg/l $NO_2^{\bullet}$: 1,37 mg$KMnO_4$/l hay 0,33 mgO_2/l.

1 mg/l $S^{2\bullet}$: l,97 mg$KMnO_4$/l hay 0,50 mgO_2/l.

29.2.2 Nhu cầu oxy hóa học [1: 5220, 2]

Tổng quát

Trong môi trường axit có xúc tác (bạc) và ở nhiệt độ cao, kali bicromat (tạo thành axit cromic trong môi trường axit sunfuric) có khả năng oxy hóa hầu hết các hợp chất hữu cơ có mặt trong nước, nước thải (95 – 100 %) và các hợp chất vô cơ khác.

Định lượng COD được thực hiện trong điều kiện dư kali cromat để phản ứng của chất hữu cơ xảy ra triệt để. Lượng cromat dư được định lượng bằng phương pháp chuẩn độ hay đo quang.

Trong môi trường axit, Cr^{6+} trong cromat bị chất hữu cơ khử về Cr^{3+}:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^{\bullet} \rightarrow 2Cr^{3\bullet} + 7H_2O \qquad (29\text{-}7)$$

Lượng cromat dư được xác định bằng phương pháp chuẩn độ ngược với dung dịch Fe (II) (muối Mohr, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$) với chất chỉ thị Feroin:

$$Cr_2O_7^{2\bullet} \bullet 6Fe^{2+} \bullet 14H^{+} \bullet 2Cr^{3+} \bullet 6Fe^{3+} \bullet 7H_2O \qquad (29\text{-}8)$$

Phương pháp trên thích hợp cho hầu hết các loại nước cấp và nước thải miễn là đủ lượng dư cromat. Ví dụ với nguồn nước có mức độ tiêu thụ kali bicromat trên 40 mg/l thì sử dụng nồng độ dung dịch kali bicromat 0,0415 M, với mức tiêu thụ kali bicromat nằm trong khoảng 10 – 40 mg/l thì sử dụng dung dịch 0,0083 M. Trong trường hợp sau, giá trị COD thu được thường thấp hơn 10 % so với trường hợp sử dụng nồng độ 0,0415 M. Kết quả thu được phụ thuộc vào nồng độ của kali bicromat.

Một số hợp chất hữu cơ khó bị oxy hóa như pyridin, benzen trong điều kiện phản ứng trên.

Tương tự như khi xác định độ oxy hóa, các chất khử có mặt trong nước gây ra sai số dương cho kết quả thu được, thành phần có tác động mạnh nhất là ion clorua.

Ion clorua trong nước phản ứng với ion bạc (xúc tác), tạo ra AgCl kết tủa, làm giảm hoạt tính xúc tác. Ngoài ra, ion clorua cũng bị oxy hóa thành dạng clo hoạt động.

Để hạn chế tác động xấu trên, người ta bổ sung thêm thủy ngân sunfat vào môi trường phản ứng để tạo thành muối thủy ngân clorua có độ tan thấp hơn. Biện pháp trên chỉ có tác dụng hạn chế ảnh hưởng của clorua chứ không thể khắc phục triệt để. Trong tài liệu hướng dẫn, lượng thủy ngân sunfat ($HgSO_4$) là 1 g cho 50 ml mẫu nước, tuy vậy có

thể sử dụng ít hơn nếu nồng độ clorua thấp hơn 2000 mg/l, miễn là đạt được tỷ lệ 10 : 1 tính theo khối lượng của tỷ lệ $HgSO_4$: Cl^-.

Sử dụng muối thủy ngân gây ra ô nhiễm và độc hại cho môi trường nên chất thải cần được quản lý và xử lý hợp lý.

Một trong những giải pháp xử lý có thể tiến hành như sau:

Thu gom dung dịch phản ứng (chất thải sau khi phân tích) để tách loại thành phần thủy ngân và bạc trên cơ sở phản ứng của dung dịch với thiosunfat trong môi trường kiềm. Sử dụng 30 g natri thiosunfat ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) cho vào dung dịch phản ứng, tiếp theo thêm 300 ml dung dịch NaOH 30 % cho mỗi thể tích 500 ml dung dịch thải. Thủy ngân, bạc kết tủa dưới dạng hợp chất sunfua, crom kết tủa dưới dạng hydroxit. Nước sau khi lọc chứa rất ít thủy ngân, hầu như không thể phát hiện, chứa bạc với nồng độ không quá 0,1 mg/l và crom không quá 0,5 mg/l.

Thành phần nitơ ở dạng khử (hóa trị – 3, amoni, amin, axit amin, amid, nitrile) không tham gia vào quá trình chuyển hóa, nó giữ nguyên hóa trị. Thành phần nitơ dạng oxy hóa (nitrit, hợp chất nitroso, nitro, nitơ có hóa trị + trong các hợp chất đó) đều chuyển hóa thành nitrat trong quá trình phản ứng. Fe (II), Mn (II) đều bị oxy hóa thành Fe (III) và Mn (IV).

Phản ứng oxy hóa xác định COD có thể thực hiện trong thiết bị hở hoặc kín. Nồng độ cromat dư có thể xác định bằng phương pháp chuẩn độ hoặc đo quang**.**

29.2.2.1 Hệ phản ứng hở [1: 5220 B]

Tổng quát

Đó là hệ phản ứng nối thông với môi trường không khí. Hơi nước từ môi trường phản ứng bốc lên được làm lạnh và hồi lưu trở lại khối phản ứng. Sau khi phản ứng kết thúc, lượng cromat dư được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch Fe (II), từ đó tính ra lượng cromat tiêu hao cho phản ứng. Điều cần chú ý là phải duy trì ổn định tỷ lệ giữa hóa chất sử dụng và thể tích mẫu nước khi cần thay đổi thể tích mẫu nước. Tuy thời gian phản ứng được quy định là 2 giờ nhưng cũng có thể rút ngắn hơn nếu nhận thấy thời gian 2 giờ không cho kết quả khác hơn so với thời gian thực hiện ngắn hơn. Đối với mẫu nước có COD rất thấp hay chứa nhiều cặn thì tiến hành phân tích lặp lại. Trong một số trường hợp đối với mẫu có hàm lượng COD cao thì cần tăng thêm lượng cromat.

Dụng cụ

- Bình đun thủy tinh (bình tam giác) có bộ phận hồi lưu.
- Buret hay pipet dùng cho chuẩn độ.

Hóa chất

1. Dung dịch kali bicromat 0,04167 M.

Hòa tan 12,259 g $K_2Cr_2O_7$ tinh khiết, đã được sấy khô tại 150 ^{0}C trong 2 giờ, vào nước và pha thành 1 lít dung dịch. Crom trong hợp chất trên có hóa trị +6 nên khi tính theo nồng độ đương lượng (N) thì nồng độ tính theo mol (M) có quan hệ: N = M • 6.

2. Dung dịch bạc sunfat.

Sử dụng 5,5 g bạc sunfat (Ag_2SO_4) loại tinh khiết hay loại kỹ thuật (dạng tinh thể hay dạng bột) vào 1 kg axit sunfuric đặc. Quá trình hòa tan bạc cần 1 – 2 ngày. Khuấy trộn đều.

3. Dung dịch chất chỉ thị feroin.

Hòa tan 1,485 g 1,10 – phenanthroline monohydrat và 695 mg $FeSO_4.7H_2O$ vào nước và pha loãng thành 100 ml. Dung dịch chất chỉ thị trên cũng được lưu hành dưới dạng thương phẩm.

4. Dung dịch chuẩn độ sắt amoni sunfat.

Hòa tan 98 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ vào nước cất, cho thêm 20 ml axit sunfuric đặc, để nguội, pha loãng hỗn hợp thành 1 lít dung dịch. Dung dịch trên có nồng độ khoảng 0,25 M, nên cần được xác định chính xác khi sử dụng bằng cách chuẩn độ nó với dung dịch bicromat. Phương pháp xác định: lấy 25,00 ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,04167 M pha loãng với nước cất thành khoảng 100 ml, cho thêm vào đó 30 ml axit sunfuric đặc, để nguội, đem chuẩn độ với dung dịch sắt amoni sunfat với 0,10 – 0,15 chất chỉ thị feroin (2 – 3 giọt). Nồng độ tính theo mol/l của $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ (M) tính từ (gần giống với giá trị 0,25 M) :

$$M = 0{,}2500 \bullet \frac{V_1}{V_2} \qquad (29\text{-}9)$$

V_1: số ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,04167 M sử dụng để chuẩn độ.

V_2: số ml dung dịch sắt amoni sunfat tiêu hao cho chuẩn độ.

5. Thủy ngân sunfat $HgSO_4$ dạng tinh thể hoặc dạng bột.

6. *Axit sulfamic.* Chỉ sử dụng khi cần tách loại nitrit trong mẫu phân tích.

7. Kali hydro phthalat chuẩn.

Nghiền sơ qua $HOOCC_6H_4COOK$, sấy khô cho tới khi khối lượng không thay đổi tại 110 ^{0}C. Hòa tan 425 mg trong nước cất và pha thành 1000 ml dung dịch. COD của 1g kali hydro phthalat tương đương với 1,176 g O_2, vì vậy dung dịch trên có giá trị COD lý thuyết là 500 µg/ml. Dung dịch trên bền nếu được cất giữ lạnh nhưng không phải bền vô hạn. Cần chú ý tới quá trình phân hủy bởi vi sinh vật, nên tốt hơn cả là pha chế nó trong điều kiện vô trùng và sử dụng trong thời gian một tuần.

Phân tích mẫu.

1. Phân tích mẫu nước có COD > 50 mgO_2/l.

Khuấy trộn kỹ mẫu cần phân tích, sử dụng pipet lấy 50 ml mẫu nước cho vào bình thủy tinh có hồi lưu. Ví dụ với mẫu nước có COD > 900 mgO_2/l thì chỉ lấy một phần mẫu nước đem pha loãng với nước cất để có tổng thể tích là 50,00 ml. Cho 1 g $HgSO_4$, nhiều hạt đá sôi (hạt thủy tinh hay sành sứ đã qua nung) và 5,0 ml dung dịch bạc sunfat (rất chậm). Khuấy trộn để hòa tan thủy ngân sunfat và làm nguội khi khuấy để tránh hiện tượng bay hơi chất hữu cơ. Cho 25,00 ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,04167 M và trộn đều. Bổ sung thêm 70 ml dung dịch bạc sunfat qua đầu trên của ống ngưng và khuấy đảo trong khi bổ sung. Cần chú ý trộn đều hỗn hợp trước khi đun nóng để tránh tăng nhiệt cục bộ ở vùng đáy của bình thủy tinh. Đậy ống ngưng ở đầu trên bằng cố thủy tinh nhỏ để tránh sự thâm nhập của các tạp chất vào khối phản ứng. Đun hỗn hợp trong thời gian 2 giờ. Làm nguội, tháo rời và rửa ống ngưng tụ với nước cất. Pha loãng hỗn hợp phản ứng với nước

cất để có được khoảng hai lần thể tích. Để nguội và chuẩn độ lượng $K_2Cr_2O_7$ dư với muối sắt amoni sunfat với chất chỉ thị feroin (2 – 3 giọt). Mặc dù lượng chất chỉ thị ít tác động đến kết quả phân tích nhưng nên sử dụng cùng thể tích cho mỗi lần chuẩn độ. Điểm cuối của quá trình chuẩn độ là bước chuyển màu rõ rệt từ màu xanh lục – lam sang màu nâu đỏ, màu bền trong thời gian không ngắn hơn 1 phút. Mẫu đúp cho phép đạt kết quả trong giới hạn 5 % của giá trị trung bình. Mẫu chứa cặn không tan hay thành phần hữu cơ khó phân hủy đòi hỏi nhiều thí nghiệm hơn.

Sau khi đạt được điểm chuyển màu, màu xanh lục – lam có thể xuất hiện trở lại, khi đó cần tiến hành phân tích mẫu trắng (mẫu nước cất) với thao tác giống như đối với mẫu nước cần phân tích.

2. Phân tích mẫu nước có COD thấp.

Phương pháp phân tích tương tự như đối với mẫu nước có COD > 50 mg O_2/l như trình bày ở trên với hai sự khác biệt là sử dụng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,004167 M và dung dịch sắt amoni sunfat chuẩn độ 0,025 M (loãng hơn 10 lần). Khi sử dụng hóa chất với nồng độ rất loãng như trên sẽ dễ xảy ra sai số, ngay cả với tạp chất bám dính trên dụng cụ thí nghiệm hay từ môi trường không khí. Khi cần tăng thêm độ nhạy của phép phân tích thì tăng thêm thể tích mẫu nước cần phân tích nhưng trước đó phải cô đặc lại: cho tất cả các hóa chất cần thiết vào mẫu nước với thể tích lớn hơn 50 ml, đun sôi cho bay hơi mà không sử dụng ống ngưng nước, cô cạn cho tới khi tổng thể tích dưới 150 ml. Tính toán lượng thủy ngân sunfat (trước khi cô đặc) sao cho có tỷ lệ $HgSO_4$: Cl^- = 10 : 1 ($Cl^•$ là hàm lượng trong mẫu nước trước khi cô đặc). Tiến hành phân tích mẫu trắng.

Bước cô đặc mẫu như trên ít làm hao hụt thành phần chất hữu cơ, tuy vậy ảnh hưởng đến các loại axit hữu cơ dễ bay hơi. Độ tin cậy của mẫu đúp không cao hơn so với trường hợp trên.

3. Phân tích COD của dung dịch chuẩn.

Độ tin cậy của phép phân tích cần được kiểm chúng với dung dịch kali hydro phthalat chuẩn.

Tính toán kết quả.

Kết quả phân tích COD được tính từ biểu thức:

$$mgO_2/l \bullet \frac{(A \bullet B) \times M \times 8000}{V} \qquad (29\text{-}10)$$

A: ml dung dịch sắt amoni sunfat tiêu tốn cho chuẩn mẫu trắng.

B: ml dung dịch sắt amoni sunfat tiêu tốn cho chuẩn mẫu phân tích.

M: nồng độ của dung dịch sắt amoni sunfat (mol/l).

8000: hệ số chuyển đổi tính theo oxy.

V: thể tích mẫu nước phân tích (ml).

Sai số của phương pháp phân tích khoảng 11 %.

29.2.2.2 Hệ phản ứng kín [1: 5220 C, D]

Tổng quát

Hệ phản ứng bao gồm bộ phận gia nhiệt (bếp gia nhiệt, COD reactor) và bình (lọ) phản ứng. Lọ phản ứng thường được chế tạo bằng loại thủy tinh chịu nhiệt, có nắp đậy

kín. Bếp gia nhiệt gồm nhiều vị trí đặt lọ phản ứng (12 hoặc 25 vị trí) để có thể tiến hành phân tích đồng thời nhiều mẫu.

Do phản ứng được thực hiện trong môi trường kín nên nó thích hợp cho các mẫu nước chứa thành phần hữu cơ dễ bay hơi do thời gian tiếp xúc dài với chất oxy hóa. Thiết bị phản ứng trên thích hợp cho phân tích các mẫu nước có hàm lượng COD trong khoảng 100 – 400 mg/l. Giá trị thu được thường là cao hơn khi pha loãng thêm hay sử dụng cromat với nồng độ cao khi COD tăng. Đối với mẫu nước có nồng độ COD thấp hơn 100 mg/l thì sử dụng dung dịch cromat thấp và dung dịch muối sắt loãng (thấp hơn 0,1 M). Nhìn chung, sử dụng muối sắt loãng cho kết quả tốt hơn nhưng cần phải thao tác chuẩn độ với dụng cụ riêng (không sử dụng trực tiếp lọ phản ứng) do thể tích cần lớn.

Phân tích theo phương pháp chuẩn độ

Sử dụng hệ phản ứng kín cho phép xác định triệt để thành phần hữu cơ dễ bay hơi do chúng có thời gian dài tiếp xúc với chất oxy hóa. Trước mỗi lần sử dụng cần kiểm tra độ kín của ống thủy tinh để đảm bảo tính chất "kín" của hệ. Thể tích của ống phản ứng phụ thuộc vào độ lớn của bếp gia nhiệt (COD reactor). Đối với mẫu nước có COD thấp thì sử dụng ống phản ứng có thể tích lớn, ví dụ loại 25 mm (đường kính) × 150 mm (chiều cao) để có thể tăng thể tích mẫu nước.

Phương pháp phân tích thích hợp cho các mẫu nước với nồng độ COD nằm trong vùng 40 – 400 mg/l. Mẫu có nồng độ cao hơn thì cần pha loãng hoặc sử dụng dung dịch cromat cao hơn. Mẫu nước có nồng độ thấp hơn 100 mg/l thì sử dụng dung dịch oxy hóa loãng hơn hoặc dung dịch sắt amoni sunfat chuẩn độ loãng hơn. Độ chính xác của phép phân tích đạt cao hơn khi sử dụng dung dịch sắt amoni sunfat chuẩn độ thấp hơn 0,10 M. Trong trường hợp sử dụng dung dịch oxy hóa cao, dung dịch chuẩn độ thấp thì bước chuẩn độ cần thực hiện trong dụng cụ riêng, không sử dụng ống phản ứng do thể tích của chất chuẩn lớn.

Dụng cụ và thiết bị

- *Ống phản ứng.*

Tốt hơn cả là sử dụng ống thủy tinh boroslicat với các kích thước 16 mm • 100 mm; 20 mm × 150 mm hoặc 25 mm × 150 mm có nút nhựa teflon (TFE) dạng xoáy. Ống phản ứng cũng có thể là ống thủy tinh borosilicat có thể tích 10 ml, đường kính 19 – 20 mm.

Ống phản ứng cũng được bán trên thị trường dưới dạng thương phẩm đã được pha chế sẵn hóa chất để tiện lợi cho sử dụng.

- *Bộ gia nhiệt.*

Bộ gia nhiệt (COD reactor) thường có nhiều vị trí lắp ống phản ứng, cài sẵn chế độ gia nhiệt hoặc sử dụng các thiết bị gia nhiệt hoạt động trong vùng 150 ± 2 ^{0}C. Thiết bị gia nhiệt cần đảm bảo cho nút đậy của ống phản ứng nằm ngoài để khỏi bị phá hủy vì nhiệt. Không sử dụng lò nung hay tủ sấy cho công việc trên.

- *Buret loại nhỏ dùng cho chuẩn độ.*

Hóa chất.

1. Dung dịch kali bicromat 0,01667 M.

Hòa tan 4,903 g $K_2Cr_2O_7$ tinh khiết, trước đó đã được sấy khô tại 150 ^{0}C trong 2 giờ, vào khoảng 500 ml nước cất cùng với 167 ml axit sunfuric đặc và 33,3 g $HgSO_4$. Hòa tan, để nguội và pha thành 1 lít dung dịch.

2. *Thủy ngân sunfat $HgSO_4$ dạng tinh thể hoặc dạng bột.*

3. *Axit sulfamic.* Chỉ sử dụng khi cần tách loại nitrit trong mẫu phân tích.

4. *Dung dịch bạc sunfat.*

Sử dụng 5,5 g bạc sunfat (Ag_2SO_4) loại tinh khiết hay loại kỹ thuật (dạng tinh thể hay dạng bột) vào 1 kg axit sunfuric đặc. Quá trình hòa tan bạc cần 1 – 2 ngày. Khuấy trộn đều.

5. *Dung dịch chất chỉ thị feroin.*

Hòa tan 1,485 g 1,10 – phenanthroline monohydrat và 695 mg $FeSO_4.7H_2O$ vào nước và pha loãng thành 100 ml. Dung dịch chất chỉ thị trên cũng được lưu hành dưới dạng thương phẩm.

6. *Dung dịch chuẩn độ sắt amoni sunfat (muối Mohr).*

Hòa tan 39,2 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ vào nước cất, cho thêm 20 ml axit sunfuric đặc, để nguội, pha loãng hỗn hợp thành 1 lít dung dịch. Dung dịch trên có nồng độ khoảng 0,10 M, nên cần được xác định chính xác khi sử dụng bằng cách chuẩn độ nó với dung dịch bicromat. Phương pháp xác định: lấy 5,00 ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,01667 M đưa vào một cốc nhỏ, cho thêm vào đó 10 ml nước cất và chuẩn độ với dung dịch sắt amoni sunfat với 2 – 3 giọt chất chỉ thị feroin.

Nồng độ tính theo mol/l của dung dịch muối Mohr (M) tính từ (gần giống với giá trị 0,10 M):

$$M \bullet 0{,}100 \times \frac{V_1}{V_2} \qquad (29\text{-}11)$$

V_1: số ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,01667 M sử dụng để chuẩn độ.

V_2: số ml dung dịch sắt amoni sunfat tiêu hao cho chuẩn độ.

7. *Kali hydro phthalat chuẩn.*

Nghiền sơ qua $HOOCC_6H_4COOK$, sấy khô cho tới khi khối lượng không thay đổi tại 110 ^{0}C. Hòa tan 425 mg trong nước cất và pha thành 1000 ml dung dịch. COD của 1g kali hydro phthalat tương đương với 1,176 g O_2, vì vậy dung dịch trên có giá trị COD lý thuyết là 500 µg/ml. Dung dịch trên bền nếu được cất giữ lạnh nhưng không phải bền vô hạn. Cần chú ý tới quá trình phân hủy bởi vi sinh vật, nên tốt hơn cả là pha chế nó trong điều kiện vô trùng và sử dụng trong thời gian một tuần.

Phân tích mẫu

Rửa ống phản ứng và nắp đậy với axit sunfuric 20 % trước khi sử dụng lần đầu tiên để loại bỏ các tạp chất dính bám. Bảng 29.1 hướng dẫn sử dụng lượng thể tích mẫu phân tích và các hóa chất cần thiết.

Cần hết sức lưu ý khi tiến hành đo thể tích chất lỏng khi thao tác, đặc biệt đối với mẫu nước và dung dịch cromat. Khi chuẩn độ phải sử dụng buret loại nhỏ. Thể tích axit sunfuric cần độ chính xác tới ±0,1 ml. Trong thực tế có thể sử dụng pipet nhựa (polyetylen) cho mục đích trên. Cho nước vào ống phản ứng trước và cho tiếp hai loại

hóa chất sau. Khi cho dung dịch bạc sunfat thì phải đưa nó vào sâu trong dung dịch để tạo thành lớp axit nằm phía dưới lớp dung dịch cromat. Vặn chặt nút và đảo trộn hỗn hợp trên bằng cách lật đi lật lại nhiều lần.

Bảng 29.1 Hướng dẫn sử dụng thể tích mẫu và hóa chất

Ống phản ứng	Mẫu nước, ml	Dung dịch cromat, ml	Dung dịch bạc sunfat, ml	Tổng thể tích, ml
16×100 mm	2,50	1,50	3,50	7,50
20×150 mm	5,00	3,00	7,00	15,0
25×150 mm	10,00	6,00	14,00	30,0
Ampule chuẩn 10 ml	2,50	1,50	3,50	7,50

Chú ý: đeo mặt nạ và găng tay bảo vệ khi đảo trộn mẫu. Đảo trộn kỹ mẫu trước khi gia nhiệt để tránh nóng cục bộ ở đáy ống phản ứng và tránh khả năng xảy ra nổ.

Đặt các ống phản ứng vào bộ phận gia nhiệt đã được đốt nóng tới 150 ^{0}C và để phản ứng xảy ra trong 2 giờ sau tấm bảo vệ.

Chú ý: Khí từ các ống phản ứng có thể thoát ra ngoài do áp suất trong ống cao trong quá trình phản ứng. Đeo mặt nạ và găng tay bảo vệ khi thao tác. Nồng độ axit sunfuric giảm sẽ tạo ra áp suất cao trong điều kiện 150 ^{0}C.

Sau khi kết thúc, dỡ các ống phản ứng, để nguội trên các giá đỡ. Có thể xuất hiện chất thủy ngân sunfat kết tủa, tuy nhiên nó không ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Tháo nắp, khuấy trộn hoặc đưa sang bình thủy tinh lớn hơn để chuẩn độ. Cho 1 – 2 giọt chất chỉ thị, sử dụng khuấy từ trong khi chuẩn độ với dung dịch sắt amoni sunfat 0,10 M. Điểm kết thúc của chuẩn độ là lúc chuyển từ màu xanh lục – lam sang nâu đỏ, tuy nhiên màu xanh có thể xuất hiện trở lại sau vài phút.

Tiến hành phân tích mẫu trắng với cùng thể tích mẫu nước cất và các hóa chất như đối với mẫu phân tích.

Tính toán kết quả

Nồng độ COD tính theo oxy tính từ:

$$\mathrm{COD(mg/l)} \bullet \frac{(A-B)\times M\times 8000}{V} \qquad (29\text{-}12)$$

A: thể tích dung dịch sắt amoni sunfat 0,10 M tiêu hao cho mẫu trắng (ml).

B: thể tích dung dịch sắt amoni sunfat 0,10 M tiêu hao cho mẫu phân tích (ml).

M: Nồng độ tính theo mol/l của chất chuẩn độ (sắt amoni sunfat 0,10 M)

Tốt hơn hết là tiến hành phân tích mẫu đúp do thể tích mẫu nhỏ. Sai số của phương pháp phụ thuộc vào nồng độ COD, vào khoảng 5 %.

Phân tích theo phương pháp đo quang

Phương pháp chuẩn độ với dung dịch muối sắt (II) nhằm xác định cromat dư ($Cr^{6\bullet}$).

Trong quá trình oxy hóa, $Cr^{6\bullet}$ bị khử về $Cr^{3\bullet}$, cả hai dạng crom trên đều có màu và hấp thụ ánh sáng trong vùng ánh sáng trắng. Cromat (màu vàng nhạt) hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng 400 nm trong khi khả năng hấp thụ ánh sáng của $Cr^{3\bullet}$ (màu xanh) thấp hơn rất nhiều. Ion $Cr^{3\bullet}$ hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng 600 nm và cromat thì hầu như không hấp thụ.

Do trong dung dịch tồn tại đồng thời cả hai thành phần $Cr^{6\bullet}$ và $Cr^{3\bullet}$ với tỷ lệ khác nhau (do COD khác nhau) và qua khảo sát cho thấy hấp thụ ánh sáng cực đại của $Cr^{6\bullet}$ tại bước sóng 420 nm, của $Cr^{3\bullet}$ tại 600 nm.

Với mẫu nước có COD nằm trong khoảng 100 – 900 mg/l, nồng độ $Cr^{3\bullet}$ trong hỗn hợp cao nên xác định nó tại bước sóng 600 nm. Với các mẫu nước có COD cao hơn cần pha loãng trước khi thực hiện phản ứng.

Mẫu nước có COD thấp hơn 90 mg/l thì xác định cromat tại bước sóng 420 nm.

Phân tích COD bằng phương pháp đo quang là phương pháp so sánh dựa trên đường chuẩn. Đường chuẩn được thiết lập bằng cách sử dụng chất chuẩn kali hydro phthalat ($HOOCC_6H_4COOK$), có giá trị COD 1,000 g tương đương với 1,176 g O_2. Kali hydro phthalat được pha thành dung dịch ít nhất với 5 nồng độ khác nhau, tiến hành phản ứng oxy hóa với dung dịch cromat trong điều kiện giống như khi làm với mẫu nước. Đo độ hấp thụ của mẫu chất chuẩn sẽ tìm được mối tương quan giữa nồng độ COD và độ hấp thụ.

Khi thay đổi loại lọ phản ứng hay dung dịch oxy hóa cần lập lại đường chuẩn

Phép đo quang đòi hỏi không có mặt của các tạp chất hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy hoặc phải áp dụng các biện pháp bổ chỉnh. Đó là thành phần huyền phù và các chất màu. Nếu tồn tại các thành phần trên thì sử dụng phương pháp chuẩn độ.

Dụng cụ và thiết bị

- Dụng cụ thực hiện phản ứng giống như trên, tuy nhiên đòi hỏi ống phản ứng có chất lượng tốt về mặt quang học. Trong trường hợp không đáp ứng thì sử dụng các loại cuvet có chiều dày thích hợp.
- Máy đo quang hoạt động trong vùng sóng 420 và 600 nm.

Hóa chất

1. Dung dịch phá mẫu vùng cao.

Hòa tan 10,216 g $K_2Cr_2O_7$ tinh khiết (đã sấy khô trước đó tại 150 ^{0}C trong 2 giờ) trong khoảng 500 ml nước cất cùng với 33,3 g $HgSO_4$. Hòa tan, để nguội và pha loãng thành 1 lít dung dịch.

2. Dung dịch phá mẫu vùng thấp.

Chế độ pha giống như phần trên chỉ với sự khác biệt là sử dụng 1,022 g $K_2Cr_2O_7$.

3. Dung dịch bạc sunfat.

Sử dụng 5,5 g bạc sunfat (Ag_2SO_4) loại tinh khiết hay loại kỹ thuật (dạng tinh thể hay dạng bột) vào 1 kg axit sunfuric đặc. Quá trình hòa tan bạc cần 1 – 2 ngày. Khuấy trộn đều.

4. Kali hydro phthalat chuẩn.

Nghiền sơ qua $HOOCC_6H_4COOK$, sấy khô cho tới khi khối lượng không thay đổi tại 110 ^{0}C. Hòa tan 425 mg trong nước cất và pha thành 1000 ml dung dịch. COD của 1g kali hydro phthalat tương đương với 1,176 g O_2, vì vậy dung dịch trên có giá trị COD lý thuyết là 500 µg/ml. Dung dịch trên bền nếu được cất giữ lạnh nhưng không phải bền vô hạn. Cần chú ý tới quá trình phân hủy bởi vi sinh vật, nên tốt hơn cả là pha chế nó trong điều kiện vô trùng và sử dụng trong thời gian một tuần.

5. Axit sulfamic. Chỉ sử dụng khi cần tách loại nitrit trong mẫu phân tích

Phân tích mẫu.

1. Chuẩn bị và xử lý mẫu phân tích.

Thể tích mẫu nước phân tích, dung dịch hóa chất theo hướng dẫn trong bảng 39.1. Chuẩn bị mẫu nước, mẫu trắng, dung dịch phá mẫu, chất chuẩn giống như phần trên. Điều cần chú ý là cần biết thể tích của từng thành phần sao cho thể tích tổng của từng ống phản ứng là bằng nhau. Nếu khó kiểm soát trong việc xác định thể tích thì lấy các mẫu đã được phá và pha loãng tới một thể tích ấn định. Các ống phản ứng thương phẩm đã được pha chế sẵn hóa chất.

2. Đo thành phần cromat đã bị khử.

Làm nguội chậm mẫu đã phá tới nhiệt độ thường để tránh hiện tượng kết tủa. Khi mẫu đã nguội thì mở nắp để xả khí hình thành trong khi phản ứng. Trộn đều khối phản ứng trong ống phản ứng để thu phần nước ngưng và các thành phần dính bám khác. Để lắng các thành phần cặn để đảm bảo dung dịch phản ứng đạt độ trong tối đa.

Đo mẫu trắng và mẫu chuẩn tại sóng lựa chọn (420 nm hay 600 nm). Tại bước sóng 600 nm, sử dụng mẫu trắng không phá (không thực hiện bước phản ứng) làm dung dịch so sánh. Phân tích mẫu trắng đã phá để kiểm tra độ tinh khiết của hóa chất và để xác định COD của mẫu trắng và để hiệu chỉnh (trừ đi) mẫu nước phân tích. Giải pháp khác là sử dụng mẫu trắng đã phá làm dung dịch so sánh nếu khẳng định được là mẫu trắng có COD thấp.

Tại bước sóng 420 nm, sử dụng nước cất làm dung dịch so sánh. Đo tất cả các mẫu, mẫu trắng, mẫu chuẩn theo mẫu so sánh là nước cất. Mẫu trắng không phá chứa cromat so với dung dịch chuẩn là nước cho biết độ hấp thụ ban đầu của cromat. Bất kỳ một mẫu nào khác như mẫu nước phân tích, mẫu trắng, mẫu chuẩn đã phá chứa COD đều có giá trị hấp thụ thấp hơn do nồng độ cromat trong đó đã bị giảm. Phân tích mẫu trắng đã phá so với nước cho phép đánh giá chất lượng của hóa chất sử dụng và mức độ đóng góp của hóa chất vào việc làm giảm độ hấp thụ trong quá trình phá mẫu. Sự khác biệt về trị số hấp thụ của một mẫu nước và mẫu trắng đã phá thể hiện nồng độ COD của mẫu nước. Nếu tiến hành với mẫu chuẩn và mẫu so sánh đã phá thì sự khác biệt giữa độ hấp thụ của hai loại mẫu trên thể hiện sự phụ thuộc vào nồng độ COD của phương pháp phân tích.

3. Lập đường chuẩn.

Ít nhất phải sử dụng 5 chất chuẩn kali hydro phthalat trong vùng nồng độ COD cần xác định để lập đường chuẩn. Pha các mẫu chuẩn có nồng độ khác nhau, sử dụng cùng thể tích mẫu chuẩn, thể tích dung dịch hóa chất, cùng thể tích ống phản ứng, cùng phương pháp phá mẫu để lập đường chuẩn. Lập lại đường chuẩn khi thay đổi loại ống phản ứng hay pha chất chuẩn (dung dịch gốc) mới. Đường chuẩn nhìn chung là tuyến tính, đôi khi không phụ thuộc vào công cụ sử dụng và các thao tác khác.

Tính toán kết quả.

Nếu mẫu phân tích, mẫu trắng và mẫu chuẩn được thực hiện trong cùng điều kiện giống nhau về phương diện thể tích, chiều dày của cuvet thì COD tính theo mgO_2/l được tính từ mối quan hệ:

$$COD = \frac{COD_đ \bullet 1000}{V_M} \qquad (29\text{-}13)$$

$COD_đ$: giá trị COD nhận được từ đo quang, là nồng độ trong thể tích của hỗn hợp phản ứng.

V_M: thể tích mẫu nước sử dụng để phân tích (ml).

Tốt hơn cả là tiến hành phân tích mẫu đúp do thể tích mẫu nước nhỏ. Mẫu không đồng nhất đòi hỏi phân tích nhiều lần với kết quả không lệch hơn 5 % so với giá trị trung bình đối với vùng COD cao. Khi phân tích COD trong vùng thấp mà giá trị COD thấp hơn 25 mg/l thì kết quả được xem là có tính chất định tính hơn là định lượng.

Sai số của phương pháp khoảng 10 %.

29.3 Nhóm chất hữu cơ

Một số hợp chất hữu cơ có chung tính chất hóa học hay vật lý được phân vào các nhóm, phân tích các nhóm chất mang tính tập thể. Các nhóm chất điển hình tồn tại trong nước như chất hữu cơ tan chứa halogen, nhóm chất humic trong nước, nhóm dầu mỡ, hydrocarbon, nhóm chất hoạt động bề mặt, nhóm họ chất phenol, nhóm tanin và lignin, axit hữu cơ và axit hữu cơ dễ bay hơi.

Các nhóm chất trên thông thường phải sử dụng các kỹ thuật tách chất phù hợp (chứng cất, chiết tách, hấp phụ) để tách chúng ra khỏi môi trường nước trước khi định lượng. Ít trường hợp có thể phân tích chúng trực tiếp trong môi trường nước.

Sản phẩm phụ của quá trình khử trùng với clo hoạt động

Trong các hệ thống xử lý nước cấp luôn có giai đoạn khử trùng với clo hoạt động. Clo hoạt động là một chất oxy hóa mạnh, ngoài tác dụng khử trùng, nó phản ứng với một số thành phần hữu cơ trong nước (axit humic, axit fulvic), tạo thành nhiều sản phẩm phụ, trong đó đáng chú ý là họ chất trihalometan (phân tử metan CH_4 chứa 3 nguyên tử halogen). Đó là họ chất có tiềm năng gây ung thư.

Vào đầu những năm 1970 đã phát hiện thấy khi sử dụng một số chất oxy hóa như clo, ozon để khử trùng, xử lý màu, mùi, vị trong các hệ thống xử lý nước có xuất hiện những sản phẩm phụ không mong muốn. Sản phẩm phụ thường xuất hiện với nồng độ cao là trihalometan (THM) và axit haloaxetic (HAA) trong quá trình clo hóa. Ngoài hai thành phần trên còn xuất hiện rất nhiều sản phẩm phụ khác với số lượng lên đến nhiều chục hợp chất. Riêng trong họ THM đã bao gồm rất nhiều chất như $CHCl_3$, $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$, $CHICl_2$, $CHBr_3$, CHI_2Cl, CHBrICl $CHBr_2I$, $CHBrI_2$, $CHBrI_2$ và trong họ chất HAA bao gồm: $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$, CCl_3COOH, CHBrClCOOH, $CBrCl_2COOH$, $CBr_2ClCOOH$, $CH_2BrCOOH$, CBr_3COOH.

Các sản phẩm phụ xuất hiện trong khi khử trùng là mối quan tâm lớn trong xử lý nước cấp sinh hoạt do chúng gây hại cho người sử dụng và môi trường. Cloroform ($CHCl_3$) đã được biết đến là tác nhân gây ung thư cho động vật cũng như nhiều hợp chất

chứa halogen khác cũng có tác hại tương tự. Vì lý do đó, việc kiểm soát các hợp chất trên được rất nhiều quốc gia quy định chặt chẽ.

Khi sử dụng clo hoạt động để khử trùng, THM và các sản phẩm phụ khác hình thành thông qua một loạt các phản ứng phức tạp giữa clo với các nhóm chức của axit humic. Phản ứng dẫn đến sự hình thành phân tử chứa một nguyên tử carbon, thường được nhận dạng là CHX_3, trong đó X có thể là nguyên tử clo, brom hoặc iod. Tốc độ hình thành các sản phẩm phụ phụ thuộc và các yếu tố:

Sự có mặt của các tiền chất.

Nồng độ clo tự do.

Nồng độ ion bromua.

pH, nhiệt độ và thời gian tiếp xúc.

Dạng hợp chất và nồng độ của tiền chất tác động đến cả tốc độ và quy mô của phản ứng tạo thành sản phẩm phụ. Clo tự do được cho là tác nhân gây ra phản ứng, clo liên kết (clo có hóa trị dương liên kết với nguyên tử nitơ, ví dụ trong mono cloamin, diclo amin, tri cloamin) cũng có khả năng gây ra phản ứng trên nhưng với tốc độ chậm. Mức độ khuấy trộn ban đầu của clo với nước cũng tác động đến sự hình thành sản phẩm phụ do tiến trình pha loãng nồng độ chất khử trùng trong nước và đặc biệt khi nước chứa amoni, thành phần phản ứng rất nhanh (tính bằng giây) với clo tự do. Clo tự do có khả năng oxy hóa bromua (Br^-) thành brom (Br) và nó phản ứng với tiền chất hữu cơ để tạo thành THM như $CHBr_3$, $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$. Tốc độ tạo thành sản phẩm phụ được thúc đẩy trong vùng pH và nhiệt độ cao.

Đánh giá tiềm năng hình thành họ chất THM trong quá trình xử lý, tàng trữ và chuyển tải nước có ý nghĩa rất quan trọng trong việc đảm bảo chất lượng nước cấp. Sử dụng phối hợp nhiều mô hình mô phỏng kết hợp với các phương pháp phân tích có thể tiệm cận mục đích trên và nó là công việc phức tạp.

30. HỢP CHẤT NITƠ

30.1 Khái quát

Hợp chất nitơ trong nước và nước thải đáng quan tâm bao gồm các hợp chất nitrat, nitrit, amoniac và nitơ trong hợp chất hữu cơ (gọi tắt là nitơ hữu cơ). Tất cả các hợp chất nitơ kể trên cùng với khí nitơ (thành phần chính của khí quyển) chuyển hóa lẫn nhau theo con đường sinh hóa trong chu trình nitơ. Nitơ có các trạng thái hóa trị khác nhau trong các hợp chất hóa học, thường được phân chia thành dạng khử và oxy hóa.

Nitơ hữu cơ là các hợp chất hữu cơ chứa nitơ liên kết với các nguyên tố khác tạo thành các nhóm chức, trong đó nitơ có trị số oxy hóa là –3. Các hợp chất hữu cơ điển hình là axit amin, peptit, axit nucleic, protein và nhiều hợp chất hóa học tổng hợp khác. Trong các phản ứng hóa học, nitơ hữu cơ đóng vai trò nhường điện tử nên nó thuộc dạng khử.

Amoniac (NH_3) và amoni (NH_4^+) cùng tồn tại trong nước với tỷ lệ khác nhau phụ thuộc chủ yếu vào pH của môi trường. Tại pH = 9,25, nồng độ amoniac và amoni (tính theo mol/l) bằng nhau; tại pH = 7,25 nồng độ amoni cao hơn 100 lần so với amoniac, tại

pH = 11,25 thì nồng độ amoniac cao hơn 100 lần so với nồng độ của amoni. Trong môi trường nước tự nhiên, pH thường nằm trong khoảng 6 – 9, vì vậy thành phần tồn tại chủ yếu là amoni. Nguyên tố nitơ trong amoni (amoniac) có hóa trị –3, nó thuộc dạng khử.

Nitrit ($NO_2^{\bullet}$) là gốc của axit nitrơ (HNO_2), nitơ trong nitrit có hóa trị +3, nó thuộc dạng oxy hóa (nhận điện tử) trong phản ứng với các chất khử (thế oxy hóa thấp hơn nó) nhưng đồng thời đóng vai trò chất khử trong các phản ứng với các chất có thế oxy hóa cao hơn nó (ví dụ phản ứng với oxy, với ozon). Tuy vậy nó được liệt vào dạng oxy hóa.

Nitrat ($NO_3^{\bullet}$) là gốc của axit nitric (HNO_3), nitơ trong nitrit có hóa trị +5, đó là dạng hóa trị cao nhất trong các hợp chất nitơ, thuộc dạng oxy hóa. Nitrat là loại hợp chất khá bền trong môi trường tự nhiên, tuy vậy vẫn bị khử về dạng có hóa trị thấp hơn bởi vi sinh vật.

Ngoài các hợp chất nitơ kể trên, nitơ còn có hóa trị khác trong các hợp chất hóa học: hóa trị +2 trong khí NO, hóa trị +1 trong khí N_2O và hóa trị 0 trong khí N_2.

Trong quá trình phân tích luôn liên quan đến nhiều loại hợp chất nitơ, ví dụ tổng nitơ trong một mẫu nước, nên xuất hiện khó khăn khi tính đơn vị nồng độ. Để khắc phục, người ta tính nồng độ của các hợp chất nitơ theo cùng một hệ quy chiếu.

Amoni có phân tử lượng là 18 g/mol, trong đó nguyên tố nitơ chiếm 14 g/mol. Nitrit có phân tử lượng 44 g/mol trong đó nguyên tố nitơ chiếm 14 g/mol. Nitrat có phân tử lượng 62 g/mol trong đó nguyên tố nitơ chiếm 14 g/mol. Một nguồn nước có nồng độ 18 mg $NH_4^{\bullet}$/l, 44 mg $NO_2^{\bullet}$/l hay 62 mg NO_3^{-}/l đều chứa cùng một giá trị 14 mgN/l. Để biểu thị kết quả tính theo hệ quy chiếu trên, người ta sử dụng cách viết, ví dụ mg $NH_3 \bullet N/l$, mg $NH_4^{+} \bullet N/l$, mg $NO_3^{-} \bullet N/l$, mg $NO_2^{\bullet} - N/l$.

Do kỹ thuật phân tích, khái niệm nitơ Kjeldahl chỉ thành phần nitơ trong hợp chất amoni và trong hợp chất nitơ hữu cơ. Tổng nitơ dạng oxy hóa bao gồm hai thành phần nitrat và nitrit.

Tổng nitơ được phân tích bằng phương pháp chuyển tất cả các hợp chất chứa nitơ về dạng nitrat và xác định qua nitrat.

Hàm lượng nitơ có mối liên hệ với protein (thô) trong thực phẩm, thịt, cá, nước mắm, thực vật: hàm lượng protein = hàm lượng nitơ $\bullet$ 6,25.

Trong môi trường tự nhiên, các hợp chất nitơ chuyển hóa lẫn nhau bằng con đường sinh hóa (phản ứng hóa học xảy ra trong cơ thể sống): protein bị thủy phân thành peptit, axit amin, amoni. Amoni chuyển hóa thành nitrit, nitrat do hoạt động của vi khuẩn tự dưỡng hiếu khí (*Nitrosomonas, Nitrobacter*), nitrat, nitrit chuyển hóa thành khí nitơ do vi khuẩn tùy nghi dị dưỡng (Denitrifier). Một số loài thực vật (họ đậu có nốt sần), tảo lam có khả năng cố định đạm, chuyển hóa khí nitơ thành hợp chất nitơ hữu cơ. Một số loại thủy thực vật có hàm lượng protein khá cao, ví dụ bèo tây có hàm lượng protein tới 20 %, bèo tấm tới 32 %, tảo tới 60 % (tính theo khối lượng khô). Khi chết các loại thực vật trên bị vi sinh vật phân hủy và giải phóng amoni vào môi trường nước.

Nước mặt tự nhiên có hàm lượng amoni không cao do bị thủy thực vật hấp thu và một phần nhỏ bị oxy hóa thành nitrat do hoạt động của vi sinh vật. Những nguồn nước mặt có amoni cao là do bị ô nhiễm bởi nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp, nông nghiệp (phân bón urê, chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản).

Nước ngầm ở vùng trung du và miền núi nói chung có hàm lượng amoni thấp. Nước ngầm ở vùng đồng bằng dễ bị nhiễm amoni với nồng độ rất cao, đặc biệt tại các vùng trũng do sự phân hủy của thực vật trong tầng đất yếm khí và một phần do sự thẩm thấu của phân bón vào nguồn nước ngầm.

Thành phần nitrat trong nước ngầm cũng như nước mặt ở Việt Nam nhìn chung thấp, khác với nhiều nước trên thế giới (Châu Âu, Nhật) hàm lượng nitrat trong nước ngầm cao.

Với các trạm xử lý nước cấp sử dụng nguồn nước ngầm nhiễm amoni, nitrit và nitrat hình thành trong quá trình xử lý nước, đặc biệt là sau giai đoạn lọc nước qua tầng cát.

Amoni là độc tố trực tiếp đối với thủy động vật, trong khi nitrat và đặc biệt là nitrit là độc tố đối với con người khi chúng tiếp tục chuyển hóa trong cơ thể. Nitrat là tác nhân gây bệnh xanh xao cho trẻ em.

30.2 Phân tích amoni

Lựa chọn phương pháp phân tích amoni dựa trên hai đặc trưng chính của nguồn nước là nồng độ amoni và các tạp chất ảnh hưởng đến phân tích. Nhìn chung, phương pháp phân tích trực tiếp mẫu nước được sử dụng cho các nguồn nước sạch: nước sinh hoạt, nguồn nước mặt, nước ngầm. Trong trường hợp nguồn nước chứa nhiều tạp chất hay cần phân tích với mức độ chính xác cao thì tiến hành bước chưng cất trước nhằm tách loại các thành phần gây ảnh hưởng khi phân tích amoni. Phân tích amoni trong môi trường nước có thể thực hiện theo ba phương pháp: chuẩn độ hóa học, đo quang và điện cực chọn lọc.

Đo quang được chia thành hai phương pháp: Nessler và phenat. Nessler là phương pháp đã được sử dụng trên 100 năm nay, tuy vậy nó đã không được sử dụng hiện nay ở hầu hết các phòng thí nghiệm do sử dụng hóa chất thủy ngân và chứa sai số lớn đối với các nguồn nước chứa nhiều canxi (kết tủa ở pH cao). Phương pháp phenat cho phép xác định nồng độ amoni chính xác hơn, ít bị ảnh hưởng bởi các khoáng chất trong nước (nước mặn).

Phương pháp điện cực chọn lọc, điện cực chọn lọc bổ sung thêm hóa chất, phenat có thể phân tích mẫu nước trực tiếp hay đã qua chưng cất.

30.2.1 Chưng cất amoniac [1:4500-NH_3 B]:2012

Tổng quát

Mẫu nước chứa amoni được ổn định tại pH = 9,5 với đệm borat để hạn chế hiện tượng thủy phân cyanat và hợp chất nitơ hữu cơ. Nước ngưng chứa amoni được đưa vào dung dịch axit boric nếu sử dụng phương pháp chuẩn độ tiếp theo hay vào dung dịch axit sunfuric nếu sử dụng phương pháp đo quang (phenat).

Amoni trong nước ngưng có thể xác định bằng phương pháp chuẩn độ, đo quang hay điện cực chọn lọc. Lựa chọn giữa phương pháp chuẩn độ hay đo quang phụ thuộc vào nồng độ amoni, chuẩn độ thích hợp cho nồng độ cao, đo quang thích hợp cho nồng độ thấp.

Dụng cụ và thiết bị

- *Thiết bị chưng cất.*

Dụng cụ chưng cất là loại thông dụng trong các phòng thí nghiệm, dung tích của bình cất thủy tinh 800 – 2000 ml. Đầu ra của bình ngưng được nhúng sâu vào trong dung dịch axit hấp thụ.

- *Máy đo pH.*

Hóa chất

1. Nước không nhiễm amoni.

Tách loại amoni ra khỏi nước chứng cất có thể thực hiện qua trao đổi ion hoặc chưng cất.

Sử dụng cột trao đổi ion chứa nhựa cation mạnh dạng H^+, lọc nước đã chưng cất qua cột với tốc độ 10 lần thể tích nước trên một đơn vị thể tích tầng nhựa. Tái sinh nhựa bằng dung dịch axit sunfuric hay clohydric 2 %. Luôn kiểm tra mức độ nhiễm amoni của nước pha dung dịch axit.

Có thể chuẩn bị nước không nhiễm amoni bằng biện pháp chưng cất lại một nguồn nước cất bằng cách bổ sung 0,1 ml axit sunfuric đặc cho 1 lít nước cất trước khi cất lại. Trong môi trường axit, thành phần amoni ($NH_4^{\bullet}$) trong nước không bay hơi theo nước ngưng tụ. Một phương án khác có thể sử dụng là bổ sung clo hoạt động với mức dư 2 – 5 mg/l, để 1giờ trước khi cất lại. Loại bỏ 100 ml nước ngưng ban đầu. Khi bổ sung clo hoạt động và giữ 1 giờ, amoni trong nước phản ứng với clo hoạt động, tạo thành khí nitơ.

Thật ra khó cất giữ nước không bị nhiễm amoni trong phòng thí nghiệm do nó hấp thụ amoniac từ môi trường không khí xung quanh. Khi cần thiết nên đựng nước vào bình đậy kín và cho vào trong nước khoảng 10 g/1 nước cationit mạnh dạng H^+.

Nước không nhiễm amoni được sử dụng cho mục đích pha chế hóa chất, rửa tráng dụng cụ thí nghiệm và pha loãng mẫu.

2. Dung dịch đệm borat.

Hòa trộn 88 ml dung dịch NaOH 0,1 M với 500 ml natri tetraborat ($Na_2B_4O_7$) 0,025 M (9,5 g $Na_2B_4O_7.10H_2O$/l), pha loãng thành 1 lít.

3. Dung dịch natri hydroxit 6 N.

4. Hóa chất khử clo hoạt động.

Hòa tan 3,5 g natri thiosunfat ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) vào 1 lít nước. Dung dịch khử clo chỉ dùng trong thời gian 1 tuần. Sử dụng dung dịch trên với mức 1 ml để tách loại 1 mg/l clo dư trong mẫu 500 ml.

5. Hóa chất trung hòa. Dung dịch natri hydroxit 0,1 N.

6. Axit sunfuric 1 N.

7. *Dung dịch hấp thụ.* Hòa tan 20 g $Na_2B_4O_7.10H_2O$ vào 1 lít nước.

8. Dung dịch axit boric chỉ thi.

Hòa tan 20 g $Na_2B_4O_7.10H_2O$, thêm 10 ml chất chỉ thị hỗn hợp, pha loãng thành 1 lít (xem phần hóa chất trong mục 30.2.2)

9. *Axit sunfuric 0,04 N*. Pha loãng 1,0 ml axit đặc thành 1 lít dung dịch.

Tiến hành

1. Chuẩn bị dụng cụ.

Sử dụng 500 ml mẫu nước, cho 20 ml dung dịch đệm borat, điều chỉnh pH của hỗn hợp trên về pH = 9,5 với dung dịch xút 6 N. Tiến hành chưng cất hỗn hợp trên (dùng ít hạt đá sôi hay hạt thủy tinh). Chưng cất cho tới khi không còn vết amoni trong nước ngưng tụ.

2. Chuẩn bị mẫu.

Sử dụng thể tích mẫu nước 500 ml hoặc một phần của mẫu nước pha loãng với nước cất không nhiễm amoni cho đủ thành 500 ml. Nếu nồng độ amoni trong mẫu nước nhỏ hơn 0,1 mg/l thì sử dụng thể tích mẫu 1000 ml. Khử clo hoạt động với thiosunfat nếu nó được bổ sung khi lấy mẫu. Nếu thấy cần thiết thì trung hòa nước cất lại với axit hay kiềm (kiểm tra pH).

Bổ sung 25 ml dung dịch đệm borat và chỉnh về pH = 9,5 với dung dịch xút NaOH 6 N (máy pH).

Sau khi bổ sung dung dịch đệm. Sử dụng máy pH để điều chỉnh pH về 9,5 với xút 6 N.

3. Chưng cất.

Tiến hành chưng cất với tốc độ 6 – 10 ml/phút và đưa nước ngưng tụ xuống bên dưới bề mặt dung dịch hấp thụ. Sử dụng bình thủy tinh (bình tam giác) 500 ml chứa 50 ml dung dịch axit boric chỉ thị để thu nước ngưng tụ khi sử dụng phương pháp chuẩn độ. Trong trường hợp sử dụng phương pháp đo quang hoặc điện cực chọn lọc thì sử dụng 50 ml dung dịch axit sunfuric 0,04 N. Lượng nước ngưng cần thu ít nhất là 200 ml. Lượng nước ngưng thu được pha loãng thành 500 ml .

Nếu sử dụng phương pháp phân tích phenat thì trung hòa mẫu với NaOH 1 N.

Chú ý: vào giai đoạn cuối của quá trình chưng cất thì hạ thấp bình hứng xuống để cho không có sự tiếp xúc giữa đầu vòi ngưng với bề mặt dung dịch trong thời gan khoảng 2 phút nhằm rửa tráng bộ phận ngưng tụ.

30.2.2 Chuẩn độ [1:4500-NH_3 C]:2012

Phương pháp chuẩn độ chỉ sử dụng đối với mẫu đã được chưng cất trước đó. Phương pháp chuẩn độ với axit dựa trên hiện tượng: khi hấp thụ trong dung dịch borat, amoniac tạo thành muối amoni borat [$(NH)_4H_2BO_3$], muối tạo thành bị thủy phân:

$$(NH_4)HBO_3 + H_2O \rightarrow H_3BO_3 + NH_4^{\bullet} + OH^- \qquad (30\text{-}1)$$

Chuẩn độ với axit sunfuric nhằm mục đích xác định nồng độ hydroxyl hình thành từ phản ứng trên.

Trong trường hợp sử dụng axit sunfuric làm dung dịch hấp thụ amoniac trong khi chưng cất thì có thể sử dụng kiềm để xác định lượng axit sunfuric dư sau hấp thụ amoniac (chuẩn độ ngược). Phương pháp sử dụng borat thuận lợi hơn do chỉ phải sử dụng axit để chuẩn độ thành phần hydroxyl.

Lượng mẫu nước cần chuẩn độ phụ thuộc vào hàm lượng amoni trong mẫu nước (bảng 30-1):

Bảng 30.1 Lựa chọn thể tích mẫu nước cho quá trình chuẩn độ.

Nồng độ $NH_4^+ \bullet N/l$, mg/l	Thể tích mẫu chuẩn độ, ml
5 – 10	250
10 – 20	100
20 – 50	50
50 – 100	25

Hóa chất

1. *Chất chỉ thị hỗn hợp.*

Hòa 200 mg metyl đỏ vào 100 ml rượu etylic hay isopropylic. Hòa tan 100 mg metylen xanh vào 50 ml rượu etylic hay isopropylic. Trộn hai hỗn hợp trên với nhau. Chỉ thị trên chỉ dùng trong thời gian 1 tháng. Cũng có thể sử dụng metyl đỏ thay vì hỗn hợp chất chỉ thị.

2. *Dung dịch axit boric chỉ thị.* Hòa tan 20 g $Na_2B_4O_7.10H_2O$, thêm 10 ml chất chỉ thị hỗn hợp, pha loãng thành 1 lít.

3. *Axit sunfuric chuẩn 0,02 N.* Pha chế từ ống hóa chất chuẩn 0,1 N.

Chuẩn độ

Chuẩn độ mẫu nước với axit sunfuric 0,02 N, sử dụng chất chỉ thị hỗn hợp, cho tới khi xuất hiện màu xanh tía.

Khi cần thiết cần thực hiện đối với mẫu trắng (không chứa amoni) theo thứ tự các giai đoạn trong quá trình chưng cất.

Nồng độ amoni trong nước được tính theo công thức:

$$mgNH_4^+ - N/l = \frac{(V_1 - V_2).280}{V_m} \qquad (30\text{-}2)$$

V_1: thể tích dung dịch axit sunfuric chuẩn (ml) cho mẫu nước có thể tích V_m (ml).

V_2: thể tích dung dịch axit sunfuric chuẩn (ml) cho mẫu trắng có thể tích V_m (ml). Trong trường hợp không phân tích mẫu trắng thì $V_2 = 0$.

30.2.3 Phương pháp điện cực chọn lọc [1:4500-NH_3 D]:2012

Nguyên tắc hoạt động

Hoạt động của điện cực chọn lọc dựa trên nguyên tắc sử dụng màng lọc thấm khí kỵ nước đặt giữa mẫu nước chứa amoni và dung dịch amoni clorua nội chuẩn. Amoni trong nước được chuyển hóa thành amoniac bằng cách tăng pH đến khoảng trên 11 của môi trường với một loại kiềm mạnh, để nó khuếch tán qua màng làm thay đổi pH của dung dịch nội chuẩn (tăng pH). Sự thay đổi của pH trong dung dịch nội chuẩn được nhận biết qua điện cực pH. Nồng độ clorua trong dung dịch nội chuẩn được nhận biết thông qua điện cực chọn lọc clorua đóng vai trò của điện cực so sánh. Sự thay đổi điện thế của dung dịch nội chuẩn do thay đổi pH được ghi nhận qua thiết bị đo pH với khoảng đo điện thế rộng hơn hoặc với máy đo ion đặc hiệu.

Phương pháp đo điện cực thích hợp cho vùng nồng độ 0,03 – 1400 mg $NH_3 \bullet N/l$. Nồng độ muối cao trong nước tác động đến kết quả thu được, trong khi độ màu và độ đục không tác động đến phép đo vì vậy không cần đến giai đoạn chưng cất mẫu nước. Trước khi tiến hành đo cần chuẩn máy với dung dịch chuẩn có cùng nhiệt độ và chứa thành phần muối tan gần với giá trị của mẫu cần xác định. Phản ứng của điện cực chọn lọc amoni chậm ở vùng nồng độ thấp (dưới 1 mg $NH_3 \bullet N/l$), vì vậy cần thời gian đo dài (2 – 3 phút) trước khi nhận được giá trị đo ổn định.

Mẫu nước chứa hợp chất amin gây hiệu ứng sai số dương. Thủy ngân và bạc tạo phức với amoni, trừ khi có mặt của EDTA/NaOH.

Mẫu nước cần được bảo quản ở 4 ^{0}C và phân tích trong vòng 24 giờ. Mẫu nước chứa nhiều chất hữu cơ và hợp chất nitơ được bảo quản bằng cách đưa pH về 2 hoặc thấp hơn với axit sunfuric.

Thiết bị đo

Thiết bị đo bao gồm máy đo điện thế với độ phân giải 0,1 mV, khoảng đo –700 đến +700 mV. Thông thường, các hãng sản xuất chế tạo thành thiết bị trọn gói và số liệu nhận được đã tính theo nồng độ amoni.

Khi đo cần khuấy trộn mẫu nước.

Hóa chất

1. *Nước cất không chứa amoni (xem 30.2.1) sử dụng để pha các loại hóa chất.*
2. *Dung dịch NaOH 10 N.*
3. *Dung dịch NaOH/EDTA.*

Hòa tan 400 g NaoH vào 800 ml nước, hòa tan tiếp 45,2 g EDTA ($Na_4EDTA.4H_2O$). Làm lạnh dung dịch trên và pha loãng thành 1 lít.

4. *Dung dịch amoni clorua gốc.*

Hòa tan 3,819 g NH_4Cl khô (sấy ở 100 ^{0}C) trong 1 lít nước. Nồng độ tương ứng của dung dịch trên: 1,00 ml = 1,00 mg N = 1,22 mg NH_3 .

Tiến hành đo mẫu.

1. *Mẫu chuẩn.*

Sử dụng mẫu amoni clorua gốc trên để pha mẫu chuẩn với nồng độ 1000, 100, 10, 1 và 0,1 mg $NH_3 \bullet N/l$ (pha loãng 10 lần liên tiếp).

2. *Chuẩn máy đo điện thế.*

Sử dụng 100 ml dung dịch chuẩn đựng trong cốc 150 ml, nhúng điện cực vào dung dịch chuẩn có nồng độ thấp nhất trước tiên và khuấy với tốc độ thấp để tránh bay hơi amoniac. Giữ cùng tốc độ khuấy và nhiệt độ đối với các mẫu chuẩn có nồng độ khác và mẫu đo. Cho vào mẫu một lượng dung dịch NaOH 10 N đủ để đưa pH lên trên 11 (thường 1 ml là đủ). Nếu mẫu nước chứa bạc hay thủy ngân thì thay thế NaOH 10 N bằng dung dịch NaOH/EDTA. Khi cần thiết có thể phải sử dụng nhiều hơn 1 ml dung dịch NaOH hay NaOH/EDTA và cần quan sát giá trị đo được khi sử dụng nhiều thể tích hơn. Giữ điện cực trong mẫu đo cho tới khi giá trị đo hiển thị ổn định. Không bổ sung dung dịch NaOH trước khi nhúng điện cực vào mẫu đo để tránh bay hơi amoniac hình thành trước khi đo. Tiếp tục lặp lại các thao tác trên với các mẫu chuẩn khác theo thứ tự nồng

độ từ thấp lên cao. Với mẫu có nồng độ thấp hơn 1 mg/l thì phải đợi thêm 2 – 3 phút sau khi kết quả hiển thị đã ổn định.

3. Thiết lập đường chuẩn.

Thiết lập mối tương quan tuyến tính giữa điện thế đo được (trục hoành) và nồng độ amoni $mg\,NH_3 \bullet N/l$ (trục tung). Khi máy đo hoạt động chính xác thì mức độ thay đổi nồng độ 10 lần sẽ làm thay đổi 59 mV. Hiệu chỉnh máy đo chuyên dụng tuân thủ theo hướng dẫn của nhà sản xuất máy.

4. Đo mẫu.

Sử dụng 100 ml trong cốc 150 ml để đo giống như thao tác ở phần trên. Để tính toán cần thêm thể tích dung dịch NaOH bổ sung để nâng pH. Nồng độ amoni được tính theo công thức:

$$mgNH_3\text{-}\ N/l = A' \ B' \ \frac{100 + D}{100 + C} \qquad (30\text{-}3)$$

A: hệ số pha loãng.

B: nồng độ amoni tra từ đường chuẩn $mg\,NH_3 \bullet N/l$.

C: thể tích dung dịch NaOH 10 N sử dụng để tăng pH của mẫu chuẩn (ml)

D: thể tích dung dịch NaOH 10 N sử dụng để tăng pH của mẫu phân tích (ml)

30.2.4 Phương pháp đo quang

Phân tích amoniac trong môi trường nước có thể thực hiện bằng phương pháp đo quang trên cơ sở sử dụng hai loại hóa chất là Nessler và phenat. Phương pháp Nessler là phương pháp truyền thống, hiện nay ít được sử dụng do có sử dụng thành phần thủy ngân. Phương pháp phenat có thể áp dụng cho nhiều đối tượng, kể cả phân tích amoni trong nước mặn.

30.2.4.1 Phương pháp Nessler

Tổng quát

Hợp chất Nessler $K_2[HgI_4]$ hình thành từ phản ứng giữa $HgCl_2$ và KI trước hết tạo ra HgI_2 (không tan), trở thành dạng phức chất tan trong môi trường dư KI:

$$HgCl_2 \bullet 2KI \leftrightharpoons HgI_2 \bullet 2KCl \qquad (30\text{-}3)$$

$$2KI + HgI_2 \rightarrow K_2[HgI_4] \qquad (30\text{-}4)$$

$K_2[HgI_4]$ phản ứng với amoniac trong môi trường kiềm tạo thành hợp chất $[Hg_2N]I$ màu vàng nâu, sau một thời gian tạo thành dạng keo nâu trong dung dịch:

$$2K_2[HgI_4] \bullet 3NaOH \bullet NH_3 \leftrightharpoons [Hg_2N]I.H_2O \bullet 2H_2O \bullet 4KI \bullet 3NaI \qquad (30\text{-}5)$$

Mẫu nước chứa amoni với nồng độ tương đối cao có thể trực tiếp xác định bằng phương pháp Nessler không qua giai đoạn chưng cất. Do môi trường phản ứng có pH cao nên xảy ra hiện tượng kết tủa canxi, magie, sắt. sunfua, gây ra độ đục. Các thành phần kết tủa trên có thể khắc phục bằng cách kết tủa với muối sunfat kẽm ($ZnSO_4$). Quá trình kết tủa với muối kẽm cũng làm giảm độ đục và một phần độ màu của mẫu nước. EDTA hay muối Rochelle hạn chế sự kết tủa của canxi và magie trong môi trường kiềm. Tuy nhiên

khi sử dụng EDTA cần chú ý tăng thêm hợp chất Nessler sao cho đủ dư để phản ứng với amoniac.

Sản phẩm của phản ứng Nessler với gam màu rộng từ vàng đến nâu hấp thụ mạnh ánh sáng trong một khoảng rộng. Màu vàng đặc trưng cho mẫu nước có hàm lượng amoniac thấp (20 – 250 µg trong 50 ml dung dịch) có thể đo trong vùng sóng 400 – 425 nm với chiều dày của cuvet 1 cm. Với chiều dày của cuvet 5 cm có thể đo được nồng độ tới vùng 5 – 60 µg. Sản phẩm màu đỏ nâu hình thành trong vùng nồng độ amoniac cao hơn (khoảng 500 µg) có thể đo trong vùng bước sóng 450 – 500 nm. Trên cơ sở lựa chọn bước sóng và chiều dày của cuvet có thể xác định được nồng độ amoni trong một khoảng khá rộng bằng phương pháp đo quang trên cơ sở đường chuẩn tương hợp với điều kiện đo.

Phương pháp Nessler cho phép xác định nồng độ amoni trong nước tới 1 µg/l trong trường hợp chuẩn bị chu đáo hợp chất Nessler. Với phương pháp trực tiếp thường đạt tới nồng độ 20 µg/l với mức độ lặp lại 5 µg.

Thiết bị

- Máy đo quang hoạt động trong vùng sóng 400 – 500 nm. Chiều dày của cuvet 1 cm hay dày hơn.
- Máy đo quang sử dụng kính lọc tím có mức truyền quang cực đại tại vùng sóng 400 – 425 nm. Chiều dày của cuvet 1 cm hay dày hơn.
- Máy đo pH.
- Ống Nessler 50 ml.

Hóa chất

1. *Dung dịch kẽm sunfat.* Hòa tan 100 g $ZnSO_4.7H_2O$ vào thành 1 lít dung dịch.
2. *Dung dịch NaOH 6 N.*
3. *Hóa chất chống kết tủa.*

EDTA hoặc muối Rochelle đối với mẫu nước không qua chưng cất, đưa vào mẫu nước trước khi hòa trộn với hợp chất Nessler.

EDTA. Hòa tan 50 g dinatrietylendiamintetraacetat dihydrat còn gọi là muối dinatri của axit (etylendinitrilo) tetraacetic ($Na_2EDTA.2H_2O$) vào 60 ml nước chứa 10 g NaOH. Có thể làm nóng để hòa tan triệt để. Làm nguội và pha loãng thành 100 ml.

Muối Rochelle. Hòa tan 50 g kali natri tartrat tetrahydrat ($KNaC_4H_4O_6.4H_2O$) trong 100 ml nước. Muối trên thường nhiễm amoni, cần được loại bỏ bằng cách đun cho bay hơi khoảng 30 ml dung dịch. Sau khi để nguội pha loãng trở lại thành 100 ml.

4. *Hợp chất Nessler.*

Hòa tan 100 g HgI_2 và 70 g KI với một lượng nước đủ nhỏ, trộn và khuấy nó với dung dịch xút gồm 500 ml nước và 160 g NaOH. Pha loãng thành 1 lít dung dịch. Cất giữ dung dịch trên trong lọ thủy tinh pyrex có nút đậy bằng cao su trong tối. Dung dịch trên có thể bền tới 1 năm trong điều kiện cất giữ ở phòng thí nghiệm. Kiểm định chất lượng hợp chất Nessler bằng cách cho phản ứng với mẫu nước chứa 100 µgNH_3-N/l thì dung dịch phản ứng có màu vàng xuất hiện sau 10 phút phản ứng và không xuất hiện kết tủa với nồng độ amoni thấp trong thời gian 2 giờ.

5. Dung dịch amoni gốc.

Hòa tan 3,319 g NH_4Cl khan (sấy ở 100 ^0C) tạo ra 1000 ml dung dịch. Nồng độ của dung dịch gốc: 1,00 ml dung dịch chứa 1,00 mg N hay 1,22 mg NH_3 (1000 mg N/l) .

6. Dung dịch amoni chuẩn.

Pha loãng 10,00 ml dung dịch amoni gốc thành 1000 ml dung dịch có nồng độ 10 mgN/l.

7. Chất màu bền.

Dung dịch kali cloroplatinat. Hòa tan 2,0 g $KPtCl_6$ vào 300 – 400 ml nước cất, cho thêm 100 ml HCl đặc, pha loãng thành 1lít.

Dung dịch cobalt clorua. Hòa tan 12,0 g $CoCl_2.6H_2O$ trong 200 ml nước cất, cho thêm 100 ml HCl đặc, pha loãng thành 1 lít.

Tiến hành đo mẫu.

1. Đo mẫu trực tiếp.

Khi cần thiết phải tách loại clo hoạt động (với thiosunfat, xem 30.2.1). Cho 1 ml dung dịch kẽm sunfat vào mỗi 100 ml mẫu nước và khuấy kỹ. Bổ sung 0,4 – 0,5 ml dung dịch NaOH 6 N để pH của mẫu nước đạt 10,5 (sử dụng máy đo pH). Để mẫu nước lắng trong ít phút sẽ thấy xuất hiện các tập hợp keo tụ. Tách phần nước trong bằng cách lọc hay ly tâm. Khi sử dụng giấy lọc cần kiểm tra khả năng ô nhiễm amoniac của giấy bằng cách lọc qua giấy một lượng nước không chứa amoni và thử nước lọc qua với hợp chất Nessler. Bỏ qua 25 ml nước lọc ban đầu.

2. Phản ứng tạo màu.

Đối với mẫu không qua chưng cất, sử dụng 50 ml hay một phần và pha loãng thành 50 ml mẫu. Với mẫu nước chứa canxi, magie hoặc các thành phần gây đục khác thì bổ sung một giọt dung dịch EDTA (0,05 ml) hoặc 1 – 2 giọt (0,05 – 0,1 ml) dung dịch muối Rochelle. Khuấy trộn kỹ. Bổ sung 2 ml hợp chất Nessler nếu sử dụng EDTA hay 1 ml nếu sử dụng muối Rochelle.

Đối với mẫu chưng cất sử dụng chất hấp thụ axit boric, trước hết phải trung hòa mẫu theo một trong hai cách sau: sử dụng lượng hợp chất Nessler nhiều hơn 2 ml so với mức bình thường để nâng pH đến mức độ cần thiết hoặc trung hòa mẫu với dung dịch NaOH 6 N trước khi hòa trộn mẫu với 1 ml dung dịch Nessler.

Đảo trộn mẫu được thực hiện trong ống thủy tinh Nessler với nút đậy cao su được rửa sạch. Đảo trộn bằng cách lật ngược ống Nessler ít nhất là 6 lần. Thực hiện thao tác tương tự với mẫu trắng và mẫu chuẩn trong cùng thời gian và nhiệt độ. Thời gian phản ứng cần ít nhất là 10 phút sau đó đọc kết quả đo màu đối với mẫu nước cần phân tích và mẫu chuẩn. Với mẫu nước có nồng độ amoni rất thấp, thời gian cần cho phản ứng là 30 phút, khi đó mẫu trắng và mẫu chuẩn cũng phải thực hiện với thời gian tương tự. Xác định độ màu bằng phương pháp đo quang.

3. Đo quang

Đo quang có thể thực hiện trên máy đo có độ phân giải sóng cao hay máy đo sử dụng kính lọc, đo độ hấp thụ hoặc truyền qua. Đường chuẩn thiết lập trong cùng điều kiện với điều kiện của mẫu nước. Đo độ truyền qua của mẫu trắng và của mẫu chuẩn trong vùng nồng độ tương tự. Tốt nhất là lập lại đường chuẩn khi pha chế dung dịch Nessler mới.

4. Phương pháp so sánh màu

Nồng độ amoni trong mẫu nước có thể xác định bằng cách so sánh với mẫu amoni chuẩn, nồng độ amoni chuẩn được xác định trên cơ sở chất tạo màu chuẩn tạm thời hoặc vĩnh cửu từ dung dịch kali cloroplatinat và cobalt clorua.

Chuẩn bị chất chuẩn tạm thời. Chuẩn bị một dãy chất chuẩn tạm thời trong ống Nessler bằng cách pha loãng 0; 0,2; 0,4; 0,7; 1,0; 1,4; 1,7; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 và 6,0 ml dung dịch amoni gốc thành 50 ml. Trộn các mẫu trên với 1 ml dung dịch Nessler.

Chất chuẩn vĩnh cửu. Đó là hỗn hợp dung dịch kali cloroplatinat và cobalt clorua với các tỷ lệ khác nhau và mỗi tỷ lệ ứng với một nồng độ amoni (bảng 30.2). Sử dụng ống Nessler và pha loãng hỗn hợp dung dịch tới thể tích 50 ml. Khuấy đảo kỹ. Giá trị ghi trong bảng 30.2 mang tính chất tương đối, giá trị thực phụ thuộc vào chất lượng của dung dịch Nessler, thời gian và điều kiện phản ứng cũng như khả năng so sánh của mắt người thực hiện.

5. Lập đường chuẩn cho mẫu chưng cất.

Đường chuẩn cho mẫu chưng cất được chuẩn bị như trong điều kiện đối với mẫu phân tích. Nước pha dung dịch chuẩn và mẫu trắng được chưng cất, lấy 300 ml, bổ sung 50 ml axit sunfuric hoặc axit boric 0,02 N và pha loãng thành 500 ml. Sử dụng 50 ml để làm mẫu trắng và mẫu cho đường chuẩn. Thực hiện quá trình lập đường chuẩn và mẫu nước trong cùng điều kiện giống nhau.

Phương pháp Nessler hiện nay ít được sử dụng do phải sử dụng hóa chất thủy ngân. Khi sử dụng phương pháp trên, chất thải chứa thủy ngân phải được thu gom cẩn thận, tích trữ và xử lý đã trình bày trong mục nhu cầu oxy hóa học (29.2.2).

Bảng 30.2 Dãy mẫu chất màu chuẩn vĩnh cửu

Giá trị amoni µgN	Thể tích dung dịch kali cloroplatinat, ml	Thể tích dung dịch cobalt clorua, ml
0	1,2	0,0
2	2,6	0,0
4	4,7	0,1
7	5,9	0,2
10	7,7	0,5
14	9,9	1,1
17	11,4	1,7
20	12,7	2,2
25	15,0	3,3
30	17,3	4,5
40	19,7	7,1

45	19,9	8,2
50	20,0	10,4
60	20,0	15,0

30.2.4.2 Phương pháp phenat [1:4500-NH_3 F]:2012

Tổng quát

Amoni phản ứng với phenol và hypoclorơ được xúc tác bởi natri nitroprusside (dinatri pentacyanonitrosylferat) tạo thành hợp chất indolphenol màu xanh.

Phản ứng tạo thành indolphenol trên bị tác động bởi ion canxi, magie, được khắc phục bằng cách tạo phức chất với citrat và kết tủa ở vùng pH cao. Phản ứng không bị ảnh hưởng bởi các hợp chất nitơ hóa trị –3. Độ đục được khắc phục bằng biện pháp lọc hay chưng cất. Nếu mẫu chứa thành phần sunfua thì axit hóa mẫu tới pH = 3 (tạo thành H_2S) với HCl loãng và sục khí cho tới khi hết mùi.

Thiết bị

Máy đo quang hoạt động ở bước sóng 640 nm. Cuvét có chiều dày 1 cm hoặc hơn.

Hóa chất

1. Dung dịch amoni gốc.

Hòa tan 3,319 g NH_4Cl khan (sấy ở 100 ^{0}C) tạo ra 1000 ml dung dịch. Nồng độ của dung *dịch gốc: 1,00 ml dung dịch chứa 1,00 mg N hay 1,22 mg NH_3 (1000 mgN/l)* .

2. Dung dịch amoni chuẩn.

Sử dụng dung dịch amoni gốc pha với nước không chứa amoni với các nồng độ thích hợp để lập đường chuẩn.

3. Dung dịch phenol.

Hòa trộn 11,1 ml phenol lỏng (≥ 89 %) với rượu etylic (cồn) 95 % để có tổng thể tích 100 ml. Thời gian sử dụng 1 tuần.

Phenol là hợp chất hóa học có tính độc cao, dễ bay hơi nên khi thao tác cần đeo găng tay bảo hộ và kính bảo vệ mắt. Thao tác trong tủ hút hoặc trong điều kiện thoáng khí tốt. Hạn chế tối đa sự tiếp xúc với người xung quanh.

4. Natri nitroprusside 0,5 %.

Cân 0,5 g natri nitroprusside, hòa tan trong 100 ml nước cất. Cất giữ dung dịch trên trong chai thủy tinh, sử dụng được trong thời gian 1 tháng.

5. Citrat kiềm.

Hòa tan 200 g trinatri citrat và 10 g NaOH trong nước cất, pha thành 1000 ml dung dịch.

6. Dung dịch natri hypoclorơ 5 %.

Dung dịch Javel thương phẩm (NaOCl) có hàm lượng clo hoạt động 8 – 12 %. Tự phân hủy theo thời gian, nhanh khi tiếp xúc với không khí và ánh sáng mặt trời.

Pha chế dung dịch NaOCl 5 % từ dung dịch thương phẩm.

7. Dung dịch oxy hóa.

Hòa trộn 100 ml citrat kiềm và 25 ml dung dịch natri hypocloro 5 %. Hóa chất chỉ sử dụng trong ngày.

Tiến hành đo mẫu

1. Sử dụng 25 ml mẫu nước đựng trong bình thủy tinh (bình tam giác) 50 ml, cho vào mẫu lần lượt 1 ml dung dịch phenol, 1 ml natri nitroprusside, 2,5 ml dung dịch oxy hóa. Sau mỗi lần bổ sung hóa chất, hỗn hợp cần được khuấy trộn kỹ. Màu phát triển chậm, trong điều kiện nhiệt độ 22 – 27 ^{0}C, thời gian hình thành màu cần ít nhất là 1 giờ. Trong khi màu hình thành, mẫu cần được đậy kín với nắp đậy bằng nhựa hoặc nắp được tráng parafin. Màu của mẫu bền trong thời gian 1 giờ.

2. Mẫu được đo quang tại bước sóng 640 nm.

3. Chuẩn bị mẫu trắng và ít nhất hai mẫu chuẩn từ dung dịch amoni gốc trong vùng nồng độ amoni của mẫu đo để đo so sánh.

Tính toán kết quả

Nồng độ amoni của mẫu nước được xác định từ mối tương quan giữa độ hấp thụ và nồng độ amoni trong mẫu chuẩn (đường chuẩn) qua phương pháp so sánh.

30.3 Nitrit

30.3.1 Khái quát

Nitrit ($NO_2^{\bullet}$) là hợp chất trung gian trong chu trình nitơ, tồn tại trong nước do quá trình nitrat hóa, khử nitrat của vi khuẩn. Trong các hệ thống xử lý nước cấp sử dụng nước ngầm nhiễm amoni, nitrit thường xuất hiện sau giai đoạn lọc cát, trong đường ống chuyển tải nước, đặc biệt trong vùng có nhiệt độ cao. Trong phần lớn các nguồn nước cấp, nồng độ nitrit thường thấp, ít khi vượt 0,2 mg/l.

Nitrit là một độc tố, là chất trung gian của phản ứng tạo thành hợp chất nitroso, chất có tiềm năng gây bệnh ung thư.

Hai phương pháp phân tích nitrit thông dụng là đo quang và sắc ký trao đổi ion.

30.3.2 Phương pháp đo quang [1:4500-NO_2^- B] :2012

Tổng quát

Trong môi trường axit, nitrit kết hợp với amin thơm, tạo thành muối diazo. Muối diazo tiếp tục phản ứng với amin thơm tạo thành hợp chất màu diazo. Phản ứng trên được sử dụng để xác định nồng độ nitrit trong môi trường nước. Phản ứng diazo hóa xảy ra giữa nitrit với axit sulfanilic (axit p – aminobenzen sulphonic), tạo thành axit diazobenzen sulphonic. Axit tạo thành phản ứng với 1 – naphthylamin [*N*-(1-naphthyl)-etylenediamin dihydrochloride (NED dihydrochloride)] hình thành sản phẩm axit p – benzen sulphonic azonaphthylamin màu đỏ tím. Phản ứng trên xảy ra trong môi trường pH 2,0 – 2,5.

Phương pháp phân tích trên thích hợp cho vùng nồng độ nitrit 0,05 – 0,6 mgN/l (50 – 600 µgN/l), hấp thụ cực đại tại bước sóng 543 nm, cần phải pha loãng khi nồng độ cao hơn vì phương pháp đo quang không thích hợp. Trong vùng nồng độ thấp hơn (5 – 50 µg/l) có thể đo với chiều dày cuvet lớn hơn (5 cm) hoặc kính lọc tím.

Tạp chất clo hoạt động, tricloamin (NCl_3) hình thành trong quá trình khử trùng với clo (nước nhiễm amoni) cũng tạo thành màu, ảnh hưởng đến phân tích nitrit. Tricloamin tạo thành màu đỏ nhạt. Các ion sau có khả năng kết tủa khi phân tích nitrit: $Sb^{3\bullet}$, $Bi^{3\bullet}$, Fe^{3+}, $Pb^{2\bullet}$, $Ag^{\bullet}$ $PtCl_6^{2\bullet}$, $VO_3^{2\bullet}$. Ion $Cu^{2\bullet}$ gây ra kết quả phân tích thấp do nó có tác dụng xúc tác phân hủy muối diazo. Cặn không tan cần được loại bỏ bằng biện pháp lọc.

Mẫu nước chứa nitrit cần được nhanh chóng đem phân tích và tuyệt đối không bảo quản bằng axit. Trong trường hợp cần cất giữ 1 – 2 ngày thì mẫu phải được bảo quản ở độ lạnh sâu (–20 ^{0}C) hoặc cho thêm 40 mg $HgCl_2$ và cất giữ ở 4 ^{0}C. Các biện pháp trên nhằm ngăn ngừa sự phát triển của vi khuẩn chuyển hóa nitrit.

Mức độ phát hiện nitrit trong môi trường nước không bị các yếu tố khác cản trở tới 0,01 mg/l (1 μg/l).

Thiết bị

Máy đo quang, bước sóng 543 nm hoặc máy so màu sử dụng kính lọc tím có độ truyền qua cực đại gần 543 nm.

Hóa chất

1. Nước không nhiễm nitrit

Nếu không biết chắc là nước sử dụng cho công việc phân tích có hay không bị nhiễm nitrit thì tiến hành loại bỏ theo một trong các cách sau:

Cho vào 1 lít nước cất một tinh thể nhỏ thuốc tím ($KMnO_4$) và một lượng nhỏ vôi tôi ($Ca(OH)_2$, hoặc bari hydroxit $Ba(OH)_2$. Chưng cất lại hỗn hợp trên, loại bỏ 50 ml nước cất đầu tiên. Chỉ sử dụng phần nước cất lại không bị nhiễm permaganat. Sử dụng chất thử DPD (phân tích clo hoạt động) để thử, nếu thấy xuất hiện màu đỏ chứng tỏ sự có mặt của nó.

Cho vào 1 lít nước cất 1 ml axit sunfuric đặc và 0,2 ml dung dịch $MnSO_4$ (36,4 g $MnSO_4.H_2O$/100 ml nước cất). Sử dụng tiếp 1 – 3 ml dung dịch $KMnO_4$ (400 mg $KMnO_4$/lít nước cất) để tạo thành màu tím nhạt. Chưng cất lại hỗn hợp đó như mô tả ở phần trên.

2. Hóa chất tạo màu

Sử dụng 800 ml nước không nhiễm nitrit, cho vào đó 100 ml axit phosphoric 85 % và 10 g sulfaniamide (axit sulfanilic). Sau khi hòa tan hoàn toàn, cho thêm vào 1 g 1 – naphthylamin [*N*-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride (NED dihydrochloride)]. Hòa tan hết và pha thành 1 lít dung dịch. Dung dịch trên có độ bền trong cả tháng nếu được cất giữ trong chai tối màu và trong tủ lạnh.

3. Natri oxalat nồng độ 0,025 M (0,05 N)

Hòa tan 3,350 g $Na_2C_2O_4$ tinh khiết, tạo thành 1 lít dung dịch.

4. Sắt (II) amoni sunfat 0,05 M

Hòa tan 19,067 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ cùng với 20 ml axit sunfuric đặc, tạo thành 1 lít dung dịch.

5. Dung dịch nitrit gốc

Nitrit thương phẩm sử dụng cho mục đích phân tích thường có độ tinh khiết cao hơn 99 %. Do nó bị oxy hóa trong không khí với sự có mặt của hơi nước theo thời gian nên sử

dụng loại mới để pha dung dịch chuẩn, đậy kín nắp lọ để tránh khí thâm nhập khi không sử dụng. Xác định nitrit bằng phương pháp chuẩn độ ngược (xem phần dưới). Hòa tan 1,232 g $NaNO_2$, tạo thành 1 lít dung dịch và cho thêm 1,0 ml $CHCl_3$ để bảo quản.

1,00 ml dung dịch trên chứa 250 μg N.

6. Xác định nồng độ nitrit trong dung dịch

Xác định nồng độ nitrit dựa trên phản ứng oxy hóa khử giữa nitrit (chất khử) và thuốc tím (chất oxy hóa) trong điều kiện dư chất oxy hóa. Sử dụng chất khử khác (oxalat hay sắt (II) sunfat) để loại bỏ phần thuốc tím dư. Lượng chất khử còn dư lại sau phản ứng được xác định bằng cách chuẩn độ với thuốc tím (phương pháp chuẩn độ ngược).

Sử dụng pipet và thực hiện lần lượt các thao tác sau: lấy 50 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,01 M (0,05 N), 5 ml axit sunfuric đặc và 50 ml dung dịch nitrit gốc vào một lọ thủy tinh có nắp đậy. Khi cho dung dịch nitrit gốc vào hỗn hợp cần nhấn sâu đầu pipet vào dung dịch thuốc tím. Lắc nhẹ hỗn hợp trên và làm nóng đến 70 – 80 ^{0}C. Sử dụng 10 ml natri oxalat $Na_2C_2O_4$ 0,025 M (0,05 N) để khử phần thuốc tím dư. Oxalat dư được chuẩn lại với thuốc tím 0,01 M (0,05 N) cho tới khi xuất hiện màu thuốc tím nhạt.

Tiến hành phân tích mẫu trắng (so sánh), thực hiện các thao tác tương tự như mẫu nước chứa nitrit và điều chỉnh kết quả tính cho phép chuẩn độ.

Nếu sử dụng dung dịch sắt (II) amoni sunfat 0,05 M thay thế cho dung dịch oxalat thì bỏ qua giai đoạn làm nóng khối phản ứng nhưng phải kéo dài thời gian phản ứng giữa Fe^{2+} với $KMnO_4$ tới 5 phút trong thời gian chuẩn độ.

Nồng độ nitrit trong dung dịch gốc được tính theo công thức:

$$A \frac{[(B \times C) - (D \times E)] \times 7}{F} \qquad (30\text{-}6)$$

A : mg $NO_2^{\bullet}$ – N / ml trong dung dịch gốc.

B: số ml tổng cộng (cho phản ứng và chuẩn độ) $KMnO_4$ sử dụng cho cả quá trình.

C: nồng độ tính theo N của dung dịch $KMnO_4$ (0,05 N)

D: số ml tổng cộng của chất khử (oxalat hoặc sắt (II) amoni sunfat) đưa vào.

E: nồng độ của chất khử tính theo N.

F: số ml dung dịch nitrit gốc sử dụng cho quá trình phân tích.

1,00 ml thuốc tím 0,01 M (0,05 N) tiêu hao cho phản ứng oxy hóa nitrit thành nitrat tương đương với 1750 μg $NO_2^{\bullet} \bullet$ N .

7. Dung dịch nitrit trung gian.

Dung dịch nitrit sử dụng hàng ngày được pha loãng từ dung dịch gốc, thường loãng hơn 5 lần so với dung dịch gốc. Sử dụng (khoảng) 50 ml dung dịch gốc pha loãng thành 250 ml. Dung dịch trung gian có nồng độ 50 μg N/ml. Số liệu chính xác được tính từ nồng độ đã được xác định lại của dung dịch nitrit gốc.

8. Dung dịch nitrit chuẩn

Pha loãng 10,00 ml dung dịch nitrit trung gian thành 1000 ml. Dung dịch nitrit chuẩn có nồng độ 0,500 μgN/ml.

9. Dung dịch thuốc tím chuẩn 0,01 M (0,05 N)

Hòa tan 1,6 g $KMnO_4$ với nước cất, tạo thành 1 lít dung dịch. Có thể sử dụng ống chuẩn 0,1 M để pha. Dung dịch thuốc tím đựng trong chai màu nâu, đậy kín, cất giữ ít nhất một tuần trước khi sử dụng. Khi gạn hoặc hút dung dịch thuốc tím ra để sử dụng cần thao tác cẩn thận sao cho thành phần cặn lắng không bị khuấy trộn. Nồng độ permanganat cần được thường xuyên kiểm tra theo phương pháp sau:

Cân nhiều mẫu natri oxalat khan với khối lượng 100 – 200 mg, độ chính xác đạt tới 0,1 mg, cho vào cốc thủy tinh 400 ml, cho vào mỗi cốc 100 ml nước cất, khuấy tan. Tiếp tục cho 10 ml axit sunfuric pha loãng gấp đôi từ axit đặc (1 + 1) và đun nhanh lên tới nhiệt độ 90 – 95 ^{0}C. Chuẩn độ hỗn hợp trên với dung dịch thuốc tím (đã pha) một cách nhanh trong khi khuấy trộn. Khi màu tím nhẹ xuất hiện (dừng chuẩn độ) thì cần ổn định màu trong thời gian ít nhất là một phút. Nhiệt độ trong khi chuẩn không được thấp hơn 85 ^{0}C. Khi cần thiết phải làm nóng dung dịch trong khi thực hiện chuẩn độ. 100 mg natri oxalat tiêu hao khoảng 6 ml dung dịch thuốc tím.

So sánh với mẫu trắng pha chế từ nước cất và axit sunfuric, thực hiện các thao tác như trên.

Nồng độ của dung dịch thuốc tím [$KMnO_4$] (theo N) tính từ công thức:

$$[KMnO_4] = \frac{gNa_2C_2O_4}{(A - B) \times 0,33505} \qquad (30\text{-}7)$$

A: số ml thuốc tím sử dụng cho chuẩn độ.

B: số ml thuốc tím sử dụng cho chuẩn độ cho mẫu trắng.

Giá trị nhận được là trị số trung bình của nhiều mẫu phân tích.

Tiến hành đo mẫu

1. Tách loại thành phần cặn không tan.

Lọc qua giấy lọc có đường kính mao quản 0,45 μm.

2. Phát triển màu.

Nếu pH của mẫu nước không nằm trong vùng pH từ 5 đến 9,5 thì cần điều chỉnh với HCl 1 N hoặc với NH_4OH về vùng pH = 7. Sử dụng 50 ml mẫu nước hoặc một phần để pha loãng thành 50 ml. Cho 2 ml dung dịch hóa chất tạo màu và trộn đều.

3. Đo quang.

Thời gian phát triển màu nằm trong khoảng 10 phút tới 2 giờ. Đo quang tại bước sóng 543 nm với lưu ý chọn chiều dày của cuvet phụ thuộc vào nồng độ nitrit theo khuyến cáo sau: nồng độ $\mu g\, NO_2^{\bullet} \bullet N/l$ từ 2 – 25 sử dụng cuvet có chiều dày 1 cm; nồng độ $\mu g\, NO_2^{-} \bullet N/l$ từ 2 – 6 sử dụng cuvet có chiều dày 5 cm; nồng độ $\mu g\, NO_2^{-} \bullet N/l < 2$ sử dụng cuvet có chiều dày 1 cm.

Nồng độ của mẫu đo xác định từ đường chuẩn với vùng nồng độ sát với nồng độ của mẫu đo.

Tính toán kết quả

Kết quả đánh giá nồng độ nitrit trong mẫu nước thu được qua so sánh với đường chuẩn nằm trong vùng nồng độ tương ứng.

30.4 Nitrat

30.4.1 Khái quát

Nitrat là một trong những thành phần khó xác định do phương pháp phân tích khá phức tạp, nhiều thành phần tạp chất có ảnh hưởng đến quá trình phân tích, mỗi kỹ thuật phân tích chỉ bao quát được một vùng nồng độ giới hạn.

Phương pháp sàng lọc, tức là đánh giá sơ bộ thông qua đánh giá hấp thụ mẫu nước ở vùng tia cực tím (bước sóng 220 nm) với mẫu nước chứa ít chất hữu cơ cho phép ước lượng nồng độ nitrat trong mẫu nước, từ đó để lựa chọn phương pháp phân tích thích hợp và các biện pháp khắc phục yếu tố ảnh hưởng. Xác định nitrat bằng kỹ thuật sắc ký được trình bày trong 30.3.3. Mỗi kỹ thuật phân tích cho phép xác định nồng độ nitrat trong những vùng khác nhau: phương pháp điện cực 0,14 – 1400 mg $NO_3^{\bullet} - N/l$; phương pháp khử với cadmi 0,01 – 1,0 mg $NO_3^{\bullet} - N/l$; phương pháp khử với cadmi tự động 0,001 – 10 mg $NO_3^{\bullet} - N/l$. Mẫu nước chứa nồng độ nitrat cao hơn đòi hỏi quá trình pha loãng mẫu. Phương pháp đo quang đòi hỏi mẫu nước trong hay phải áp dụng các biện pháp tiền xử lý mẫu thích hợp.

30.4.2 Sàng lọc mẫu bằng phương pháp hấp thụ tia cực tím [1:4500-NO_3^- B]

Tổng quát

Phương pháp sàng lọc thích hợp cho mẫu nước chứa ít tạp chất hữu cơ, là các nguồn nước không bị ô nhiễm, nước cấp cho sinh hoạt, nước sử dụng trong công nghiệp. Đo quang dựa trên định luật hấp thụ Lambert – Beer, đối với nitrat nó có hiệu lực trong vùng nồng độ tới 11 mgN/l. Hấp thụ nitrat xảy ra cực đại ở bước sóng 220 nm, vì vậy với sự trợ giúp của đường chuẩn thích hợp sẽ nhanh chóng xác định được nồng độ của nó. Thành phần hữu cơ tan cũng hấp thụ tia cực tím tại vùng sóng 220 nm và vùng sóng 275 nm, trong khi nitrat không hấp thụ sóng trong vùng 275 nm. Đo hấp thụ tại hai bước sóng trên cho phép xác định được nồng độ nitrat trong nước. Mức độ hiệu chỉnh nồng độ nitrat do sự có mặt của tạp chất hữu cơ liên quan đến bản chất và nồng độ chất hữu cơ, thành phần biến động trong từng nguồn nước, vì vậy nên phương pháp đánh giá trên không thích hợp cho các trường hợp cần sự hiệu chỉnh lớn, tức là nguồn chứa nhiều chất hữu cơ. Phương pháp thích hợp cho trường hợp quan trắc nitrat trong trường hợp nguồn nước có thành phần và nồng độ chất hữu cơ ổn định. Hiệu chỉnh yếu tố chất hữu cơ có thể thực hiện bằng phương pháp bổ sung thêm chất hữu cơ kết hợp với phân tích nitrat bằng kỹ thuật khác.

Phương pháp sàng lọc nitrat đòi hỏi các biện pháp tiền xử lý mẫu nước: lọc để loại bỏ thành phần cặn không tan; axit hóa mẫu nước với HCl 1 N để loại bỏ tác động gây nhiễu của hydroxit và carbonat (tới vùng nồng độ 1000 mg/l). Ion clorua không tác động đến kết quả phân tích.

Thành phần ảnh hưởng đáng kể đến kết quả phân tích nitrat bao gồm chất hữu cơ tan, nitrit và Cr (VI).

Thiết bị

Máy đo quang hoạt động trong vùng tia cực tím, tại bước sóng 220 và 275 nm. Cuvet có độ dày ít nhất là 1 cm.

Hóa chất

1. *Nước không nhiễm nitrat.*

Sử dụng nước cất, nước cất hai lần, nước khử khoáng có độ tinh khiết cao để chuẩn bị tất cả các dung dịch và pha loãng.

2. Dung dịch nitrat gốc.

Sấy khô kali nitrat (KNO_3) tại 105 ^{0}C trong thời gian 24 giờ. Hòa tan 0,7218 g, tạo ra 1 lít dung dịch. Dung dịch trên có nồng độ 100 μgNO_3^-–N/ml (100 mgN/l). Thêm 2 ml CH_3Cl/1 lít để bảo quản. Dung dịch có độ bền ít nhất là 6 tháng.

3. Dung dịch nitrat trung gian.

Pha loãng 100 ml dung dịch nitrat gốc với nước thành 1000 ml dung dịch nitrat trung gian. Dung dịch trung gian có nồng độ 10 μgNO_3^-–N/ml (10 mgN/l). Thêm 2 ml CH_3Cl/1 để bảo quản. Dung dịch có độ bền 6 tháng.

4. Dung dịch axit HCl 1 N.

Tiến hành đo mẫu

1. Xử lý mẫu nước.

Lọc mẫu nếu thấy cần thiết, cho 1 ml HCl vào 50 ml mẫu nước và trộn kỹ.

2. Mẫu để lập đường chuẩn.

Mẫu lập đường chuẩn có nồng độ nằm trong khoảng 0 – 7 mgNO_3^-–N/l, pha từ mẫu dung dịch nitrat trung gian để có được thể tích 50 ml. Sử dụng lượng thể tích của mẫu trung gian: 0; 1,00; 2,00; 4,00; 7,00; 35,0 ml. Các mẫu chuẩn trên được xử lý giống như mẫu nước.

3. Đo quang.

Đo độ hấp thụ hoặc độ truyền qua của các mẫu trên và đặt độ hấp thụ bằng không hoặc độ truyền qua bằng 100 % đối với mẫu nước không chứa nitrat (0 ml). Giá trị đo tại sóng 220 nm gán cho nitrat, tại sóng 275 sử dụng để hiệu chỉnh sự ảnh hưởng của chất hữu cơ tan trong nước.

Tính toán kết quả

Đối với cả mẫu chuẩn và mẫu nước phân tích, lấy giá trị hấp thụ tại bước sóng 220 nm trừ đi hai lần giá trị hấp thụ tại bước sóng 275 nm, gán cho giá trị đó là của nitrat. Lập mối quan hệ giữa giá trị hấp thụ của nitrat và nồng độ của nó trong mẫu chuẩn. Giá trị nồng độ nitrat của mẫu đo được tính từ đường chuẩn.

Lưu ý: nếu giá trị hiệu chỉnh lớn hơn 10 % so với giá trị đo được tại 220 nm thì không sử dụng được phương pháp trên.

30.4.3 Phương pháp đo điện cực [1:4500-NO_3^- D]

Tổng quát

Điện cực nitrat thuộc loại đầu đo chọn lọc dựa trên sự hình thành hiệu điện thế giữa hai phía của một màng mỏng, xốp, trơ, được đặt trong một chất trao đổi dạng lỏng không tan trong nước. Điện cực có khả năng phát hiện tín hiệu tương ứng với nồng độ nitrat trong khoảng 0,14 – 1400 mgNO_3^-–N/l. Giá trị cận dưới của mức phát hiện bị tác động bởi độ tan thấp của chất trao đổi ion.

Thành phần clorua và bicarbonat tác động đến kết quả đo của điện cực nếu tỷ lệ khối lượng của chúng so với khối lượng của nitơ trong nitrat lớn hơn 10 (trường hợp clorua) và lớn hơn 5 (bicarbonat). Các thành phần khác có khả năng ảnh hưởng khác

nhưng rất ít gặp trong các nguồn nước cấp hay với mức nồng độ rất thấp là NO_2^-, CN^-, $S^{2\bullet}$, Br^-, $I^\bullet$, $ClO_3^\bullet$, $ClO_4^\bullet$.

Mặc dù điện cực chọn lọc nitrat hoạt động với hệ đệm trong vùng pH từ 3 đến 9 nhưng tín hiệu không ổn định khi pH không giữ được ổn định. Nguyên nhân của hiện tượng trên là điện cực thu nhận tín hiệu của hoạt độ nitrat thay vì nồng độ, hoạt độ thì phụ thuộc mạnh vào cường độ ion của môi trường nước. Vì lý do đó, cường độ ion trong các mẫu đo và mẫu chuẩn cần phải được ổn định.

Để hạn chế những tác động ảnh hưởng trên, người ta sử dụng dung dịch đệm chứa Ag_2SO_4 để tách loại $S^{2\bullet}$, CN^-, Br^-, $I^\bullet$ và $Cl^\bullet$, axit sulfamic để tách loại nitrit, với hệ đệm pH = 3 để tách loại bicarbonat; duy trì ổn định pH và cường độ ion. Nhôm sunfat $[Al_2(SO_4)_3]$ được sử dụng để tạo phức chất với các axit hữu cơ.

Thiết bị

- Máy đo pH độ phân giải cao (0,1 mV) hoặc dạng kỹ thuật số.
- Điện cực so sánh tổ hợp.
- Điện cực nitrat (cần tuân thủ nghiêm ngặt về chế độ bảo dưỡng của nhà sản xuất)
- Máy khuấy.

Hóa chất

1. Nước không nhiễm nitrat.

Sử dụng nước cất, nước cất hai lần, nước khử khoáng có độ tinh khiết cao để chuẩn bị tất cả các dung dịch và pha loãng.

2. Dung dịch nitrat gốc.

Sấy khô kali nitrat (KNO_3) tại 105 ^{0}C trong thời gian 24 giờ. Hòa tan 0,7218 g, tạo ra 1 lít dung dịch. Dung dịch trên có nồng độ 100 µgNO_3^-–N/ml (100 mgN/l). Thêm 2 ml CH_3Cl/1 để bảo quản. Dung dịch có độ bền ít nhất là 6 tháng.

3. Dung dịch nitrat chuẩn.

Pha loãng 1,0; 10 và 50 ml dung dịch nitrat gốc với nước thành 100 ml. Các mẫu chuẩn trên có nồng độ nitrat tương ứng là 1,0; 10 và 50 mg N/l.

4. Dung dịch đệm.

Hòa tan 17,32 g $Al_2(SO_4).18H_2O$, 3,43 g Ag_2SO_4, 1,28 g H_3BO_3, 2,52 g axit sulfamic (H_2NSO_3H) vào khoảng 800 ml nước. Điều chỉnh pH của hỗn hợp trên về 3 bằng cách bổ sung chậm dung dịch NaOH 0,1 N. Pha loãng hỗn hợp trên thành 1000 ml. Giữ dung dịch trong chai tối màu.

5. Dung dịch NaOH 0,1 N.

6. Dung dịch nạp cho điện cực so sánh.

Hòa tan 0,53 g $(NH_4)_2SO_4$ và nước và pha loãng thành 100 ml.

Tiến hành đo mẫu.

1. Chuẩn bị đường chuẩn.

Lấy 10 ml dung dịch nitrat có nồng độ 1 mg N/l vào cốc thủy tinh 50 ml, cho tiếp 10 ml dung dịch đệm và khuấy với máy khuấy từ. Nhúng đầu đo điện cực và đọc chỉ số mV

khi giá trị hiển thị ổn định (khoảng sau 1 phút). Lấy điện cực ra, rửa và để khô. Lặp lại thao tác trên đối với các mẫu chuẩn có nồng độ 10 và 50 mgN/l.

Vẽ đồ thị (bán logarit) với trục hoành (logarit) là nồng độ nitrat, trục tung là điện thế (mV) sẽ nhận được một đường thẳng có độ dốc +57 ± 3 mV/thang 10 tại 25 ^{0}C. Kiểm tra điện cực hàng ngày với mẫu chuẩn 10 mgN/l và hiệu chỉnh đường chuẩn.

2. Đo mẫu.

Lấy 10 ml mẫu nước cho vào cốc thủy tinh 50 ml, cho tiếp 10 ml dung dịch đệm và khuấy (1 phút). Đọc giá trị điện thế và tính nồng độ từ đường chuẩn.

Độ chính xác của phương pháp đo điện thế là khoảng ±0,4 mV, tương ứng với 2,5 % theo nồng độ.

30.4.4 Phương pháp khử với cadmi [1:4500-NO_3^- E]

Tổng quát

Nitrat bị khử về nitrit khá triệt để theo mối quan hệ định lượng với sự có mặt của cadmi. Phương pháp phân tích nitrat thông qua nitrit sử dụng chất khử cadmi dạng hạt (sản phẩm thương mại) xử lý với đồng sunfat ($CuSO_4$), nhồi trong cột thủy tinh.

Sản phẩm nitrit hình thành trong quá trình khử nitrat tiếp tục được định lượng bằng phương pháp đo quang dưới dạng hợp chất màu azo. Sự có mặt của nitrit trong mẫu nước được hiệu chỉnh bằng cách định lượng nó khi không tiến hành giai đoạn khử.

Phương pháp phân tích thích hợp vùng nồng độ 0,01 – 1,0 mgNO_3^-–N/l, đặc biệt cho vùng nồng độ thấp hơn 0,1 mgN/l, là vùng mà các phương pháp phân tích khác khó đạt được độ chính xác cao.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân tích bao gồm độ đục và một số ion kim loại. Cặn không tan trong mẫu nước có thể dẫn đến tắc cột nhồi cadmi. Nồng độ của sắt, đồng và một vài kim loại khác trong nước với mức mg/l hạn chế hiệu quả của phản ứng khử nitrat và để khắc phục cần đưa thêm vào hệ tác nhân tạo phức chất EDTA. Tạp chất dạng dầu mỡ sẽ bám dính trên bề mặt hạt cadmi, loại bỏ bằng phương pháp tách chiết với dung môi hữu cơ. Clo dư (hoạt động) ảnh hưởng đến phân tích do nó oxy hóa cadmi loại bỏ thông qua phản ứng với thiosunfat ($Na_2S_2O_3$).

Thiết bị

- *Cột khử cadmi.*

  Có thể mua cột thủy tinh có sẵn trên thị trường hay tự chế tạo từ pipet 100 ml bằng cách bẻ đi phần trên của nó hoặc từ buret với thể tích tương ứng. Phần đáy cột nối với một van để kiểm soát tốc độ dòng chảy của chất lỏng.

- *Máy đo quang.*

  Sử dụng máy đo quang hoạt động tại bước sóng 543 nm với cuvet có chiều dày không nhỏ hơn 1 cm hoặc máy so màu sử dụng kính lọc có độ truyền quang cực đại tại vùng sóng 540 nm cũng với cuvet có chiều dày không ngắn hơn 1 cm.

Hóa chất

1. Nước không nhiễm nitrat.

Sử dụng nước cất, nước cất hai lần, nước khử khoáng có độ tinh khiết cao để chuẩn bị tất cả các dung dịch và pha loãng. Mẫu trắng pha với nước có độ hấp thụ không quá 0,01.

2. Hạt cadmi – đồng.

Sử dụng 25 g hạt cadmi mới hay đã qua sử dụng, kích thước hạt nằm trong khoảng 0,15 – 0,84 mm, rửa với axit HCl 6 N, rửa với nước. Ngâm hạt cadmi vào dung dịch $CuSO_4$ 2 % trong 5 phút hay cho tới khi hạt cadmi ngả sang màu xanh. Gạn dung dịch đồng sunfat và tiếp tục ngâm với dung dịch đồng sunfat mới cho tới khi thấy xuất hiện cặn không tan dạng keo màu nâu xuất hiện. Rửa với nước để tách bỏ hết phần đồng kết tủa bám trên bề mặt hạt.

3. Hóa chất tạo màu.

Sử dụng 800 ml nước không nhiễm nitrit, cho vào đó 100 ml axit phosphoric 85 % và 10 g sulfaniamide (axit sulfanilic). Sau khi hòa tan hoàn toàn, cho thêm vào 1 g 1 – naphthylamin [*N*-(1-naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride (NED dihydrochloride)]. Hòa tan hết và pha thành 1 lít dung dịch. Dung dịch trên có độ bền trong cả tháng nếu được cất giữ trong chai tối màu và trong tủ lạnh

4. Dung dịch amoni clorua – EDTA.

Hòa tan 13 g NH_4Cl và 1,7 g dinatrietylenediamintetraacetat vào 900 ml nước. Chỉnh pH của dung dịch trên về 8,5 với dung dịch NH_4OH đặc và pha loãng thành 1000 ml.

5. Dung dịch amoni clorua – EDTA loãng.

Sử dụng 300 ml dung dịch amoni clorua – EDTA đặc pha loãng với nước để có 500 ml.

6. Axit HCl 6 N.

7. Dung dịch đồng sunfat 2 %.

Hòa tan 20 g $CuSO_4.5H_2O$ vào 500 ml nước, pha loãng thành 1000 ml dung dịch.

8. Dung dịch nitrat gốc.

Sấy khô kali nitrat (KNO_3) tại 105 ^{0}C trong thời gian 24 giờ. Hòa tan 0,7218 g, tạo ra 1 lít dung dịch. Dung dịch trên có nồng độ 100 µgNO_3^-–N/ml (100 mgN/l). Thêm 2 ml CH_3Cl/1 để bảo quản. Dung dịch có độ bền ít nhất là 6 tháng.

9. Dung dịch nitrat trung gian.

Pha loãng 100 ml dung dịch nitrat gốc với nước thành 1000 ml dung dịch nitrat trung gian. Dung dịch trung gian có nồng độ 10 µgNO_3^-–N/ml (10 mgN/l). Thêm 2 ml CH_3Cl/1 để bảo quản. Dung dịch có độ bền 6 tháng.

10. Dung dịch nitrit gốc.

Nitrit thương phẩm sử dụng cho mục đích phân tích thường có độ tinh khiết cao hơn 99 %. Do nó bị oxy hóa trong không khí với sự có mặt của hơi nước theo thời gian, vì vậy nên sử dụng loại mới để pha dung dịch chuẩn, đậy kín nắp lọ để tránh khí thâm nhập khi không sử dụng. Xác định nitrit bằng phương pháp chuẩn độ ngược. Hòa tan 1,232 g $NaNO_2$, tạo thành 1 lít dung dịch và cho thêm 1,0 ml $CHCl_3$ để bảo quản.

Dung dịch trên có nồng độ 250 µgN/ml (250 mgN/l).

11. Dung dịch nitrit trung gian.

Dung dịch nitrit sử dụng hàng ngày được pha loãng từ dung dịch gốc, thường loãng hơn 5 lần so với dung dịch gốc. Sử dụng (khoảng) 50 ml dung dịch gốc pha loãng thành 250 ml. Dung dịch trung gian có nồng độ 50 µgN/ml (50 mgN/l).

12. Dung dịch nitrit làm việc.

Pha loãng 50,0 ml dung dịch nitrit trung gian thành 500 ml. Dung dịch nitrit làm việc có nồng độ 5 µgN/ml (5 mgN/l)

Tiến hành đo mẫu.

1. Chuẩn bị cột khử.

Nhồi bông thủy tinh vào đáy cột khử và rót nước vào cột. Cho hạt Cu – Cd vào cột tới chiều cao của tầng hạt đạt 18,5 cm. Giữ cho mực nước trong cột cao hơn tầng hạt để tránh cho chúng tiếp xúc với không khí. Rửa tầng hạt với 200 ml với dung dịch NH_4Cl – EDTA loãng. Hoạt hóa cột bằng cách cho một dòng chất lỏng chảy qua cột với tốc độ 7 – 10 ml/phút và với thể tích tối thiểu là 100 ml. Dung dịch hoạt hóa cột là hỗn hợp 25 % (thể tích) của dung dịch nitrat chuẩn 1,0 mgN/l và 75 % (thể tích) dung dịch NH_4Cl – EDTA.

2. Xử lý mẫu nước. Làm trong mẫu nước nếu nó chứa cặn không tan.

3. Điều chỉnh pH.

Sử dụng dung dịch HCl hay NaOH và máy đo pH để chỉnh pH của mẫu nước về vùng từ 7 đến 9, sao cho khi hòa trộn nó với dung dịch NH_4Cl – EDTA thì hỗn hợp có pH = 8,5.

4. Tiến hành quá trình khử.

Lấy 25 ml mẫu nước hay một phần và pha loãng thành 25 ml, hòa trộn với 75 ml dung dịch NH_4Cl – EDTA. Cho hỗn hợp trên chảy qua cột khử với tốc độ 7 – 10 ml/phút. Loại bỏ 25 ml ban đầu, phần còn lại thu riêng. Giữa hai lần thực hiện quá trình khử (mẫu khác) không cần thiết phải rửa cột khử, trừ trường hợp cột không sử dụng trong thời gian nhiều giờ thì rửa cột bằng cách cho 50 ml dung dịch NH_4Cl – EDTA chảy qua cột khử. Giữ cho cột khử không bị khô.

5. Phát triển màu và đo.

Nhanh chóng, không để thời gian lâu hơn 15 phút sau khi khử, cho vào mẫu 2,0 ml dung dịch hóa chất tạo màu. Thời gian phát triển màu nằm trong khoảng 10 phút đến 2 giờ kể từ khi bắt đầu phản ứng tạo màu. Đo mẫu tại bước sóng 543 nm với mẫu trắng là nước cất.

Chú ý: nếu mẫu nước có nồng độ nitrat nằm ngoài vùng của đường chuẩn (khoảng 1 mgN/l) thì sử dụng một phần của mẫu nước đã qua giai đoạn khử để pha loãng thành mẫu có nồng độ thích hợp và tiến hành phân tích lại.

6. Đường chuẩn.

Sử dụng dung dịch nitrat trung gian để pha thành các mẫu chuẩn có dung tích 100 ml. Thể tích dung dịch nitrat trung gian cần pha thành 5 mẫu chuẩn gồm: 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 và 10,0 ml. Tiến hành giai đoạn khử và phát triển màu của mẫu chuẩn như trong trường hợp đối với mẫu nước. So sánh ít nhất một mẫu chuẩn nitrat với một mẫu chuẩn nitrit có cùng nồng độ để khẳng định hiệu quả của quá trình khử. Nếu hiệu quả khử (nồng độ nitrat trong mẫu chuẩn so với nồng độ nitrit) thấp hơn 75 % thì phải tiến hành hoạt hóa lại cột khử như đã trình bày trong phần trên.

Tính toán kết quả

Thể hiện kết quả của mối tương quan giữa nồng độ nitrat và độ hấp thụ của mẫu chuẩn. Kết quả phân tích mẫu nước được tính từ kết quả của đường chuẩn. Kết quả nhận được tính bằng mgNO_3^-–N/l (là tổng của nitrat và nitrit) trừ khi thành phần nitrit được phân tích riêng rẽ (trừ đi).

30.4.5 Phương pháp đo quang với natri salicylate [2]

Tổng quát

Phản ứng giữa nitrat với natri salicylate tạo thành hợp chất natri nitrosalicylate màu vàng có độ hấp thụ cực đại tại bước sóng 420 nm.

Phương pháp phân tích trên có thể xác định nồng độ nitrat trong vùng 0,2 – 40 mg/l, tuy nhiên với vùng nồng độ thấp hơn 0,5 mg/l thì kết quả phân tích thiếu chính xác.

Mẫu nước cần phân tích có thể bảo quản tại 4 ^{0}C và phân tích không muộn hơn hai ngày.

Thiết bị

- Máy đo quang hoạt động trong vùng sóng 420 nm.
- Cuvet có chiều dày 0,5 – 5 cm.
- Đĩa thủy tinh hoặc đĩa sứ có thể tích 50 ml.
- Bếp cách cát hoặc lò nung.

Hóa chất

1. Dung dịch natri salicylate.

Hòa tan 0,5 g natri salicylate (HOC_6H_4COONa) tinh khiết vào 100 ml nước cất. Dung dịch sử dụng được pha chế trong ngày.

2. Axit sunfuric đặc, tinh khiết (1,84g/ml).

3. Dung dịch NaOH.

Hòa tan 400 g NaOH tinh khiết cùng với 16 g natri tartrate trong 900 ml nước cất, để nguội và pha loãng thành 1 lít dung dịch.

4. Dung dịch nitrat gốc.

Hòa tan 0,137 g natri nitrat tinh khiết vào nước cất cùng với 1ml cloroform ($CHCl_3$, chất bảo quản) tạo thành 1 lít dung dịch. Dung dịch trên có nồng độ 0,1 mgNO_3^-/ml (100 mg/l).

5. Dung dịch nitrat so sánh.

Pha loãng dung dịch nitrat gốc 10 lần để có nồng độ 0,01 mgNO_3^-/ml (10 mg/l).

Tiến hành đo mẫu.

1. Chuẩn bị mẫu nitrat chuẩn.

Sử dụng thể tích dung dịch nitrat so sánh (0,01 mg/ml) để có được các mẫu có khối lượng nitrat nằm trong vùng 0,01 – 0,5 mgNO_3^-. Thể tích dung dịch tương ứng với từng mẫu được cho vào từng đĩa thủy tinh hay đĩa sứ để tiếp tục xử lý theo chỉ dẫn dưới đây.

2. Phân tích mẫu nước.

Lượng nitrat của mẫu nước (nồng độ nhân với thể tích) cần nằm trong vùng 0,01 – 0,5 mgNO_3^-, được xác định sơ bộ trước đó (ví dụ với phương pháp sàng lọc qua đo hấp thụ tại sóng 220 nm).

Cho 2 ml dung dịch natri salicylate vào mẫu nước đựng trong đĩa sứ hay đĩa thủy tinh, bốc hơi mẫu nước trên bếp cách cát hay trong lò nung tại 100 ^{0}C. Tiếp tục sấy khô cặn tại 100 ^{0}C trong 2 giờ, làm nguội mẫu trong bình chống ẩm. Cho 2 ml axit sunfuric đặc (1,84 g/ml) vào mẫu, để 10 phút, sau đó cho 15 ml dung dịch NaOH và 15 ml nước cất, làm nguội và pha loãng thành 50 ml dung dịch. Đo quang tại bước sóng 420 nm các mẫu trên trong vòng thời gian 10 phút.

Mẫu chuẩn và mẫu trắng cũng được tiến hành theo các bước trên.

Tính toán kết quả

Kết quả phân tích nitrat của mẫu nước tính từ đường chuẩn, được hiệu chỉnh bởi mẫu trắng.

30.4.6 Phương pháp đo quang với 2,6 – dimetylphenol [2]

Trong môi trường axit sunfuric hoặc phosphoric, nitrat phản ứng với 2,6 – dimetylphenol trong thời gian khoảng 3 phút, tạo thành hợp chất 4 – nitro – 2,6 dimetylphenol màu vàng có độ hấp thụ cực đại tại vùng sóng 324 nm.

Phương pháp phân tích rất thích hợp đối với nguồn nước cấp, nước sinh hoạt và nước ngầm, không thích hợp cho đối tượng nước ô nhiễm như nước thải.

Thiết bị

- Máy đo quang.
- Cuvet.
- Dụng cụ thủy tinh: pipet, bình định mức.

Hóa chất

1. Dung dịch nitrat chuẩn.

Hòa tan 163,1 mg kali nitrat (KNO_3) đã được sấy khô tại 105 ^{0}C trong 1 lít nước cất để có được nồng độ 0,1 mg $NO_3^{\bullet}$/ml (100 mg/l).

2. Hỗn hợp axit.

Hỗn hợp axit bao gồm 50 % thể tích axit sunfuric (1,84 g/ml) và 50 % thể tích axit phosphoric (1,71 g/ml).

3. Axit amidosunfuric (H_2NSO_3H).

4. Dung dịch hóa chất.

Hòa tan 1,2 g 2,6 – dimetylphenol trong 1 lít axit acetic khan (không lẫn nước). Dung dịch chỉ sử dụng trong một tuần.

Tiến hành đo mẫu.

1. Sử dụng 5 ml mẫu nước cho vào bình thủy tinh 100 ml và cho vào tiếp 40 ml hỗn hợp axit. Trong trường hợp mẫu nước chứa nitrit (hơn 0,2 mg/l) thì bổ sung thêm 50 mg axit amidosunfuric. Sau khi để 10 phút cho tiếp 5 ml dung dịch hóa chất, sau 10 phút phản ứng, hỗn hợp trên được đo quang tại bước sóng 324 nm.

2. Mẫu trắng (nước cất) được chuẩn bị giống như mẫu nước cần phân tích.

3. Đường chuẩn được xây dựng trên cơ sở dung dịch nitrat chuẩn. Sử dụng một lượng thể tích và pha loãng với nước cất để có được 5 ml thể tích trong mỗi trường hợp và tiến hành phân tích theo các bước như đối với mẫu nước và mẫu trắng. Trong trường hợp cần thiết phải pha loãng dung dịch nitrat chuẩn cho phù hợp với vùng nồng độ nitrat trong mẫu nước cần phân tích.

4. Kết quả phân tích được tính từ mẫu chuẩn và mẫu trắng. Thể hiện kết quả theo $mgNO_3^-/l$ với độ tin cậy sau số thập phân một chữ số.

30.5 Nitơ trong hợp chất hữu cơ

30.5.1 Khái quát

Xác định thành phần nitơ theo phương pháp Kjeldahl bao quát được thành phần nitơ ở trạng thái hóa trị – 3, không xác định được thành phần nitơ trong các hợp chất azid, azin, azo, hydrazon, nitrat, nitrit, nitroso, oxime và semi – carbazone. Nitơ xác định theo phương pháp Kjeldahl bao gồm hai thành phần là amoniac và nitơ hữu cơ.

Phương pháp nitơ Kjeldahl chia thành ba kỹ thuật: lớn (macro – Kjeldahl) trung bình (semi – micro – Kjeldahl) và nhỏ (micro – Kjeldahl). Kỹ thuật Kjeldahl lớn áp dụng cho mẫu nước chứa nhiều hoặc ít thành phần nitơ hữu cơ nhưng phải sử dụng lượng mẫu lớn trong trường hợp nồng độ thấp. Kỹ thuật Kjeldahl trung bình áp dụng cho trường hợp mẫu nước chứa nhiều hợp chất nitơ hữu cơ với lựa chọn thể tích mẫu sao cho nó chứa (cả amoni) hàm lượng trong khoảng 0,2 – 2,0 mg. Kỹ thuật Kjeldahl nhỏ phân tích tự động áp dụng cho trường hợp xác định nồng độ nhỏ tới 0,1 mg/l nếu mẫu trắng được kiểm soát tốt.

Kết quả phân tích đạt độ tin cậy cao đối với mẫu nước mới, trong trường hợp khác thì mẫu nước cần được bảo quản bằng cách hạ thấp pH của mẫu về 1,5 – 2,0 với axit sunfuric và tại 4 ^{0}C. Không sử dụng axit HCl để bảo quản do nó ảnh hưởng tới amoni (tạo thành NH_4Cl).

Nitrat là thành phần tác động đến quá trình phá mẫu Kjeldahl nếu nồng độ của nó lớn hơn 10 mg/l, nó có khả năng oxy hóa amoni hình thành từ sự phân hủy hợp chất nitơ hữu cơ, tạo thành N_2O bay đi, tạo ra sai số âm (ít hơn). Hiện tại chưa tìm được giải pháp khắc phục ảnh hưởng trên.

Thành phần muối và chất rắn vô cơ sử dụng trong quá trình phân hủy mẫu được sử dụng để đưa nhiệt độ của khối phản ứng tới 380 ^{0}C. Nếu mẫu nước cũng chứa nhiều muối và chất rắn vô cơ thì nhiệt độ của phản ứng có thể tăng cao tới 400 ^{0}C, khi đó thành phần nitơ bị mất mát do quá trình nhiệt phân. Để tránh hiện tượng tăng nhiệt độ cần bổ sung thêm axit sunfuric để tạo lại thế cân bằng giữa axit và muối.

Không phải tất cả các loại muối đều gây tác động tăng nhiệt độ nhưng cho thêm 1 ml axit đặc/1g muối đem lại kết quả chấp nhận được. Khi thực hiện giải pháp trên thì bổ sung axit cho cả mẫu nước lẫn mẫu trắng. Bổ sung quá nhiều axit sẽ làm giảm nhiệt độ phản ứng, dẫn đến quá trình phân hủy mẫu không triệt để. Trong trường hợp cần thiết cần bổ sung thêm hỗn hợp natri hydroxit – thiosunfat trước khi thực hiện giai đoạn chưng cất cuối cùng để trung hòa axit dư. Lượng muối và cặn vô cơ lớn có thể gây ra hiện tượng rung lắc mạnh trong khi chưng cất, khi đó cần pha loãng mẫu sau giai đoạn phá mẫu.

Thành phần hữu cơ trong mẫu nước cũng tác động đến kết quả phân tích. Trong quá trình phá mẫu, axit sunfuric oxy hóa chất hữu cơ, tạo thành khí CO_2 và nước. Nếu lượng

hữu cơ trong mẫu lớn thì lượng axit bị tiêu tốn nhiều, tỷ lệ giữa axit và muối tăng lên, dẫn đến tăng nhiệt độ của khối phản ứng, thậm chí lên tới trên 400 ^{0}C, giống như trong trường hợp nhiều muối và cặn vô cơ. Giải pháp khắc phục trong trường hợp trên là bổ sung thêm axit với mức độ 3 ml axit sunfuric đặc/3 g COD hoặc cho thêm 50 ml hóa chất phân hủy/100 g COD. Bổ sung thêm hỗn hợp natri hydroxit – thiosunfat để duy trì pH cao cho quá trình chưng cất.

Hóa chất sử dụng có thể chứa amoni dạng vết nên cần thực hiện thao tác với mẫu trắng tương tự như với mẫu nước phân tích.

30.5.2 Kỹ thuật Kjeldahl lớn [1:4500-N_{org} B]

Tổng quát

Nguyên tắc.

Với sự có mặt của axit sunfuric, kali sunfat (K_2SO_4), xúc tác đồng sunfat ($CuSO_4$), nitơ trong nhóm amino của rất nhiều hợp chất hữu cơ chuyển hóa thành amoni (NH_4^+). Trong môi trường đó, amoniac (NH_3) cũng chuyển hóa thành amoni. Sau khi được kiềm hóa (tăng pH), amoni chuyển hóa thành amoniac, được bay hơi qua quá trình chưng cất, hấp thụ vào axit boric hoặc sunfuric. Thành phần thu được đem phân tích theo phương pháp đo quang, đo trên điện cực chọn lọc hay chuẩn độ.

Lựa chọn phương pháp đo.

Do có độ nhạy cao nên phương pháp đo quang thích hợp cho các mẫu có nồng độ thấp hơn 5 mg/l. Phương pháp điện cực và chuẩn độ thích hợp cho vùng nồng độ rộng. Phương pháp điện cực chọn lọc và đo quang tự động có thể sử dụng đo trực tiếp amoniac trong hỗn hợp phản ứng mà không cần tới giai đoạn chưng cất, khi đó cần tuân thủ theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Thiết bị

- *Thiết bị phân hủy mẫu.*

  Chai phá mẫu Kjeldahl với thể tích tổng 800 ml là loại thích hợp. Bộ phận gia nhiệt thích hợp là loại có thể đun sôi nước từ 25 ^{0}C đến mức sôi cuộn lên trong thời gian khoảng 5 phút. Để thử, nên làm nóng trước 10 phút nếu sử dụng khí đốt hay 30 phút nếu dùng điện năng. Thiết bị gia nhiệt trên sẽ duy trì nhiệt độ trong khoảng 375 – 385 ^{0}C.

- *Bộ chưng cất.*

  Dụng cụ chưng cất là loại thông dụng trong các phòng thí nghiệm, dung tích của bình cất thủy tinh 800 – 2000 ml. Đầu ra của bình ngưng được nhúng sâu vào trong dung dịch axit hấp thụ.

- *Thiết bị phân tích amoniac.*

  Tùy thuộc vào phương pháp xác định lựa chọn (đo quang, chuẩn độ, điện cực), xem các phần tương ứng trong mục phân tích amoniac.

Hóa chất

Tất cả nước pha chế hóa chất và pha loãng đều sử dụng loại nước không nhiễm amoni (mục 30.2.1).

Sử dụng tất cả các loại hóa chất trong phân tích amoniac (mục 30.2.1). Ngoài ra cần thêm các loại khác.

1. Hóa chất phá mẫu.

Hòa tan 134 g K_2SO_4 và 7,3 g $CuSO_4$ vào khoảng 800 ml nước, bổ sung thêm (chậm) 134 ml H_2SO_4 đặc, để nguội, pha thành 1 lít dung dịch. Trộn kỹ, giữ ở khoảng 20 ^{0}C để tránh kết tinh.

2. Hỗn hợp natri hydroxit – natri thiosunfat.

Hòa tan 500 g NaOH và 25 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ vào nước thành 1lít dung dịch.

3. Dung dịch đệm borat.

Hòa trộn 88 ml dung dịch NaOH 0,1 M với 500 ml natri tetraborat ($Na_2B_4O_7$) 0,025 M (9,5 g $Na_2B_4O_7.10H_2O$ /l), pha loãng thành 1 lít.

4. Dung dịch natri hydroxit 6 N.

Tiến hành đo mẫu.

1. Lựa chọn thể tích mẫu nước.

Đưa một lượng mẫu nước phân tích vào bình Kjeldahl 800 ml với thể tích như hướng dẫn trong bảng 30.4.

Bảng 30.4 Thể tích mẫu nước sử dụng phụ thuộc vào nồng độ nitơ

Hàm lượng nitơ hữu cơ, mg/l	Thể tích mẫu nước, ml
0 – 1	**500**
1 – 10	**250**
10 – 20	**100**
20 – 50	**50,0**
50 – 100	**25,0**

Nếu cần thiết, sử dụng 300 ml mẫu nước, trung hòa tới pH = 7 và khử clo dư như đã trình bày trong mục chưng cất amoniac.

2. Tách loại amoniac.

Trong trường hợp cần phân tích thành phần amoniac riêng rẽ có mặt trong mẫu nước thì tiến hành chưng cất riêng nó. Cho vào mẫu nước 25 ml dung dịch đệm borat và bổ sung dung dịch xút NaOH 6 N cho tới khi đạt tới pH = 9,5. Cho vào mẫu cất nhiều hạt đá sôi hay thủy tinh để tạo mầm sôi. Chưng cất và xác định hàm lượng amoni từ mẫu nước đó.

Có thể thực hiện theo cách khác là sử dụng cặn còn lại sau chưng cất để tiếp tục xác định thành phần nitơ trong hợp chất hữu cơ.

Đối với mẫu bùn và các chất sa lắng thì cân một lượng bùn ướt vào cốc hay chén sứ, đưa vào bình Kjeldahl để phá mẫu. Phân tích thành phần amoni và nitơ hữu cơ riêng rẽ

tương tự như trong trường hợp đối với mẫu nước. Xác định hàm lượng nitơ trong mẫu chất rắn đã sấy khô không chính xác do bị hao hụt khi sấy khô, khi đó cần xác định khối lượng khô với thí nghiệm độc lập.

3. Phân hủy mẫu.

Làm lạnh và cho 50 ml hóa chất phá mẫu (có thể thay thế bằng 6,7 ml axit sunfuric đặc, 6,7 g K_2SO_4 và 0,365 g $CuSO_4$) vào bình Kjeldahl. Cho vào đó một ít hạt tạo mầm sôi. Sau khi trộn đều đem gia nhiệt trong tủ hút hoặc ở vị trí thích hợp có thông khói. Đun sôi và làm giảm thể tích của khối phản ứng (25 – 50 ml) và quan sát thấy khói trắng bay lên (có thể là khói màu sẫm nếu chứa nhiều chất hữu cơ). Sau đó tiếp tục phân hủy thêm 30 phút. Khi tiếp tục phân hủy, mẫu nước có màu hoặc chứa cặn sẽ chuyển thành dạng trong và xanh nhạt. Sau phân hủy, làm nguội, pha loãng thành 300 ml dung dịch. Nghiêng bình phá mẫu về phía cách xa người thao tác, bổ sung 50 ml natri hydroxit – thiosunfat để tạo thành lớp kiềm ở đáy bình. Lắp đặt bình vào thiết bị chưng cất và khuấy trộn đều bằng cách lắc. pH của hỗn hợp có thể cao hơn 11.

4. Chưng cất.

Chưng cất hỗn hợp trên để thu được 200 ml. Sử dụng 50 ml chất hấp thụ borat nếu phân tích amoni bằng phương pháp chuẩn độ hay 50 ml dung dịch axit sunfuric 0,04 N khi phân tích amoniac bằng phương pháp đo quang phenat hay điện cực chọn lọc. Thành phần ngưng khi chưng cất cần phải đưa vào sâu trong dung dịch hấp thụ và duy trì nhiệt độ thấp hơn 29 ^{0}C.

Nâng mức ngập của đầu nhúng, tiếp tục chưng cất thêm 1 – 2 phút để vệ sinh ống ngưng.

5. Đo nồng độ amoniac.

Nồng độ amoniac được xác định theo các phương pháp tương ứng được trình bày trong các mục thuộc phần phân tích amoniac.

6. Chuẩn hóa.

Tiến hành phân tích mẫu trắng và mẫu chuẩn qua các giai đoạn thực hiện.

Tính toán kết quả

Nồng độ amoniac được xác tính toán theo các phương pháp tương ứng được trình bày trong các mục thuộc phần phân tích amoniac

30.5.3 Kỹ thuật Kjeldahl trung bình [1:4500-N_{org} C]

Thiết bị và dụng cụ

- *Thiết bị phá mẫu.*

  Sử dụng bình Kjeldahl 100 ml trong thiết bị phá mẫu đã được chế tạo sẵn bộ phận gia nhiệt và các đường ống nối và đưởng xả khói. Thiết bị gia nhiệt đảm bảo duy trì nhiệt độ trong khoảng 375 – 385 ^{0}C.

- *Thiết bị chưng cất.*

  Sử dụng các thiết bị chưng cất với bình cấp hơi.

- *Máy đo pH.*

- *Thiết bị phân tích amoniac.*

Tùy thuộc vào phương pháp xác định lựa chọn (đo quang, chuẩn độ, điện cực), xem các phần tương ứng trong mục phân tích amoniac.

Hóa chất

Sử dụng các loại hóa chất như đã trình bày trong mục phân tích amoniac (mục 30.2.1) và phân tích nitơ hữu cơ theo kỹ thuật Kjeldahl lớn (mục 30.5.2).

Nước sử dụng để pha hóa chất và pha loãng không chứa amoni.

Tiến hành đo mẫu

1. Lựa chọn thể tích mẫu nước.

Đưa một lượng mẫu nước phân tích vào bình Kjeldahl 100 ml với thể tích như hướng dẫn trong bảng 30.5.

Bảng 30.5 Thể tích mẫu nước sử dụng phụ thuộc vào nồng độ nitơ.

Hàm lượng nitơ hữu cơ (mg/l)	Thể tích mẫu nước (ml)
4 – 40	**50**
8 – 80	**25**
20 – 200	**10**
40 – 400	**5**

Đối với mẫu chất rắn, cân một phần dạng ướt chứa 0,2 – 2 mg N, đưa vào cốc cân. Đưa lượng mẫu ướt trên vào cốc 100 ml và pha loãng nó với nước rửa cốc cân nhiều lần nhưng không vượt quá 50 ml của tổng thể tích. Xác định hàm lượng chất rắn trong mẫu.

2. Tách loại amoniac.

Lấy 50 ml mẫu nước hay một phần thể tích pha thành 50 ml, đưa vào cốc 100 ml. Cho vào đó 3 ml dung dịch đệm borat và điều chỉnh pH tới 9,5 với dung dịch xút NaOH 6 N (sử dụng máy đo pH).

Đưa hỗn hợp trên vào bình Kjeldahl 100 ml và đun sôi để đạt được lượng bốc hơi 30 ml. Trong trường hợp không cần tách riêng thành phần amoniac thì tiến hành phân hủy mẫu sẽ trình bày trong phần tiếp theo. Nếu tiếp theo là chưng cất thì kết quả thu được sẽ cho thành phần nitơ chứa cả amoniac trong mẫu nước thay vì trong hợp chất hữu cơ chứa nitơ.

3. Phân hủy mẫu.

Đưa 10 ml dung dịch phá mẫu vào bình Kjeldahl đã chứa sẵn mẫu nước. Cho vào đó 5 – 7 viên đá tạo mầm sôi (loại 3 – 4 mm) để tránh hiện tượng sôi rung lắc. Thiết bị phá mẫu cần được đặt trong tủ hút hoặc tại vị trí thích hợp để thoát khói SO_3. Tiếp tục phá mẫu cho tới khi quan sát thấy khói bốc lên và khối phản ứng trở nên trong suốt và có màu xanh nhạt, sau đó vặn nút cấp nhiệt tới mức tối đa, để thêm 30 phút. Để nguội. Đưa lượng mẫu trên vào bình cất Kjeldahl nhỏ bằng biện pháp pha loãng với nước và nước rửa nhiều lần nhưng với tổng thể tích không vượt quá 30 ml. Cho thêm vào đó 10 ml dung dịch natri hydroxit/thiosunfat và trộn đều.

4. Chưng cất.

Điều chỉnh lượng hơi (cấp nhiệt) để đun sôi khối hỗn hợp sao cho hơi không thoát ra khỏi ống ngưng nhưng cũng không tạo ra bọt trong bình đựng phần ngưng. Chưng cất lấy 30 – 40 ml, đưa vào bình hấp thụ 125 ml chứa 10 ml dung dịch borat trong trường hợp sử dụng phương pháp chuẩn độ hay 10 ml dung dịch axit sunfuric trong trường hợp phân tích amoni bằng phương pháp phenat hay điện cực. Đầu ống ngưng cần chìm sâu vào dung dịch hấp thụ và giữ cho dung dịch không tăng tới nhiệt độ 29 ^{0}C.

5. Chuẩn hóa.

Tiến hành phân tích mẫu trắng và mẫu chuẩn qua các giai đoạn thực hiện.

6. Đo nồng độ amoniac.

Nồng độ amoniac được xác định theo các phương pháp tương ứng được trình bày trong các mục thuộc phần phân tích amoniac.

Tính toán kết quả

Nồng độ amoniac được tính toán theo các phương pháp tương ứng được trình bày trong các mục thuộc phần phân tích amoniac.

31. KIM LOẠI NẶNG

31.1 Tổng quát

Kim loại nặng là những kim loại có khối lượng riêng lớn hơn 5 g/cm^3. Một số kim loại nặng có thể cần thiết cho sinh vật và con người, chúng được xem là nguyên tố vi lượng (Cu, Zn, Mn, Fe…). Kim loại nặng gây độc hại với môi trường, sinh vật và con người khi hàm lượng của chúng vượt quá tiêu chuẩn cho phép như As, Hg, Pb, Cr...

Kim loại nặng là những thành phần tự nhiên của vỏ trái đất. Kim loại nặng có thể xâm nhập vào nguồn nước do quá trình rửa trôi trầm tích, hoặc do hòa tan các thành phần chứa kim loại nặng tích tụ trong đất. Các nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng thường gặp là gần các khu công nghiệp, các thành phố lớn và khu vực khai thác khoáng sản.

Kim loại nặng thâm nhập vào cơ thể người qua nhiều con đường khác nhau như ăn uống, hô hấp. Chúng tích lũy trong cơ thể người và gây ra những tác hại vô cùng nguy hiểm. Nhiễm độc kim loại nặng biểu hiện với các triệu chứng khác nhau tùy thuộc vào từng kim loại và hàm lượng của chúng. Nhiễm độc kim loại nặng được giải thích do sự kết hợp giữa kim loại nặng với protein chứa nhóm carboxyl (–COOH), amin (–NH_2) và thiol (–SH). Khi kim loại nặng kết hợp với các nhóm này, chúng ức chế các loại enzym quan trọng, có thể gây cản trở hoặc phá hủy sự hình thành một số protein cần thiết xúc tác cho hoạt động của enzym. Bên cạnh đó, một số kim loại nặng có thể kích thích việc hình thành các gốc tự do tham gia vào quá trình oxy hóa các phân tử sinh học.

Việc đánh giá hàm lượng kim loại nặng trong nước từ khai thác, xử lý đến sử dụng góp phần quan trọng trong việc kiểm soát chất lượng nước. Điều đó giảm thiểu nhiễm độc kim loại nặng tới sức khỏe của con người.

Ngày nay, có rất nhiều phương pháp khác nhau để xác định kim loại nặng trong nước như: đo quang, hấp thụ nguyên tử, sắc ký, plasma cảm ứng khối phổ (ICP-MS),…những phương pháp này ngày càng được cải tiến và ứng dụng tại các phòng thí nghiệm kiểm định chất lượng nước.

31.2 Arsen

31.2.1 Khái quát

Arsen là nguyên tố bán dẫn, tồn tại ở nhiều dạng thù hình khác nhau. Arsen dạng kim loại có màu xám và là dạng bền nhất, các dạng thù hình khác là loại á kim có độ bền không cao. Trong tự nhiên chúng tồn tại ở dạng hợp chất với lưu huỳnh: realgar (As_4S_4), auripigment (As_2S_3), arsenkies (FeAsS), cobaltit ((Co, Fe) AsS) hoặc hợp kim với đồng và antimon. Trong đất đá, phụ thuộc vào điều kiện địa chất, hàm lượng arsen vào khoảng 5 – 10 mg/kg mẫu khô.

Arsen thâm nhập vào nước do quá trình hòa tan, phong hóa từ đất đá, từ các nguồn thải công nghiệp hoặc lắng đọng từ khí quyển. Một số nguồn nước ngầm có hàm lượng cao là do hòa tan từ các nguồn đất, quặng tự nhiên. Sự thâm nhập của arsen vào cơ thể người do nguồn nước và thức ăn gần bằng nhau, do không khí không đáng kể. Một số sản phẩm có chứa thành phần arsen: hợp kim đồng, thiếc (đồng đỏ), một số chất trừ sâu và chất bảo quản gỗ.

Trong nước chứa nhiều oxy, arsen tồn tại ở dạng hóa trị 5, rất hiếm ở dạng arsenit As (III). Trong nước chứa ít oxy (giếng ngầm, sâu), arsen tồn tại ở dạng arsenit và arsen kim loại. Một vài dạng hợp chất hữu cơ của arsen cũng tồn tại trong nước.

Với nồng độ lớn hơn 0,76 mg/l, arsen có tác động kìm hãm khả năng tự làm sạch của các nguồn nước, 6 – 10 mg/l, natri arsenit giết chết các loại thực vật bậc cao nhưng lại kích thích sự phát triển của tảo và nấm. Loài nhuyễn thể thân mềm, vỏ cứng (trai, hến, sò, ốc), cá và thuỷ thực vật có khả năng tích tụ arsen trong cơ thể, riêng loài thực vật có thể tiếp tục chuyển hóa arsen thành dạng hợp chất arsen khác.

Nhìn chung, arsen hóa trị 3 có độc tính cao hơn loại hóa trị 5, tuy nhiên trong cơ thể nó có thể bị khử về hóa trị 3. Các hợp chất arsen với lưu huỳnh ít độc hơn do độ tan thấp và dễ bị hấp phụ trở lại trong đất. Arsen (III) oxit là chất độc mạnh có thể làm chết người với liều 70 – 180 mg. Tính độc của arsen gây ra qua đường thần kinh, đau đầu, bỏng da.

Arsen dạng vô cơ được liệt vào danh sách các chất gây ung thư da và các dạng ung thư khác. Có tồn tại mối tương quan giữa mức độ ung thư với hàm lượng arsen trong nước và tuổi tác trong cộng đồng sử dụng nước có hàm lượng arsen cao.

Nồng độ tối đa cho phép trong nước sinh hoạt của tổ chức y tế thế giới (WHO) và các quốc gia khác đối với arsen là 0,01 mg/l (10 ●g/l).

Arsen có thể được xác định theo phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử kết hợp kỹ thuật hydrua hóa (HVG-AAS), đo quang với thuốc thử bạc dietyldithiocarbamat…

31.2.2 Phương pháp hấp thụ nguyên tử kết hợp kỹ thuật hydrua hóa (HVG-AAS) [1:3114 B]

Tổng quát

Nguyên tắc.

Phương pháp này được áp dụng để xác định arsen bằng cách chuyển tất cả các dạng arsen thành As (III) nhờ tác nhân khử KI hoặc NaI. Sau đó As (III) phản ứng với hydro mới sinh (được tạo ra khi dung dịch $NaBH_4$ gặp môi trường axit) tạo thành hợp chất hydrua của arsen hay khí arsin (AsH_3). Khí arsin sẽ được dẫn vào bộ phận nguyên tử hoá mẫu (thường là ngọn lửa đèn khí) nhờ khí mang argon để tạo ra các đám hơi nguyên tử tự

do (As^0). Các nguyên tử này sẽ hấp thụ các tia sáng có bước sóng đặc trưng (193,7 nm) và cho kết quả về độ hấp thụ, từ đó biết nồng độ arsen.

Các yếu tố ảnh hưởng.

Clo tự do (Cl_2) trong axit clohydric (HCl) là một yếu tố ảnh hưởng. Lượng clo trong axit HCl là khác nhau với sản phẩm của các nhà sản xuất khác nhau. Clo oxy hóa khí arsin và có thể gây nhiễm bẩn bộ phận sinh khí arsin. Vì vậy trước khi sử dụng một chai axit HCl đặc mới nên thổi khí heli để loại clo.

Dụng cụ và thiết bị

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ghép nối bộ phận sinh khí hydrua.
- Đèn catot rỗng (HCL) As.
- Micro pipet và các loại đầu hút đi kèm.

Hóa chất

1. Axit clohydric, HCl (1+1).

2. Khí argon.

3. Khí acetylen

Chú ý: Acetylen dễ gây nổ trong phòng thí nghiệm. Theo hướng dẫn của nhà sản xuất, không cho chúng tiếp xúc với đồng, hợp kim chứa nhiều hơn 65 % đồng, bạc, thủy ngân lỏng.

4. Không khí.

Không khí được làm sạch và khô qua một thiết bị lọc phù hợp để loại bỏ dầu, nước và một số chất khác. Có thể dùng máy nén khí hoặc sản phẩm đóng bình bán sẵn trên thị trường.

5. Dung dịch kali iodua, KI.

Hòa tan 100 g KI trong 500 ml nước. Có thể dùng dung dịch NaI thay cho KI. Các dung dich này chuẩn bị hàng ngày.

6. Dung dịch natri bohydrua, $NaBH_4$.

Hòa tan 0,4 g NaOH trong khoảng 25 ml nước, thêm 0,5 g $NaBH_4$ sau đó pha loãng thành 100 ml với nước cất.

Chú ý: $NaBH_4$ độc, dễ cháy và ăn mòn.

7. Dung dịch arsen chuẩn (nồng độ 1 mg/l hay 1µg/ml).

Xem mục 31.2.3 phần hóa chất, dung dịch arsenit chuẩn.

Tiến hành đo mẫu.

1. Bảo quản mẫu.

Mẫu được bảo quản trong axit HCl với tỉ lệ là 10 ml axit HCl đặc trong 1 lít mẫu.

2. Xử lý mẫu.

Lấy 100 ml mẫu, thêm 4 ml dung dịch axit HCl (1+1) và 2 ml dung dịch KI. Đun nóng nhưng không sôi. Để nguội, thêm nước cất thành 20 ml (nếu cần).

3. Dựng đường chuẩn.

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn chứa từ 10 – 40 ng As từ dung dịch As chuẩn (nồng độ 1µg/ml) vào các cốc, thêm vào mỗi cốc 4 ml dung dịch axit HCl (1+1) và 2 ml dung dịch KI. Sau đó đun nhưng không sôi. Thêm nước cất thành 20 ml sau khi dung dịch nguội. Dùng các dung dịch này để đo độ hấp thụ. Dung dịch $NaBH_4$ được hút riêng trong quá trình đo mà không trộn lẫn với mẫu ngay từ đầu. Các điều kiện đo phổ của As được chỉ ra trong bảng 31.1.

Bảng 31.1 Các điều kiện đo phổ của As (kỹ thuật HVG-AAS)

STT	Thông số	Nguyên tố phân tích As
1	Nguồn sáng	HCL
2	Bước sóng	193,7 nm
3	Khe đo	0,5 – 0,7 nm
4	Tốc độ khí Ar	90 ml/phút
5	Khí sử dụng	C_2H_2/Không khí
6	Tốc độ khí C_2H_2	2 l/phút
7	Tốc độ không khí	10 l/phút
8	Vùng tuyến tính	0,5 – 2 µg/l

4. Đo mẫu.

Mẫu sau khi đã xử lý ở bước 2 được dùng để đo độ hấp thụ, quá trình đo giống như khi dựng đường chuẩn. Nồng độ arsen trong mẫu được suy ra từ đường chuẩn và hệ số pha loãng hay cô đặc mẫu.

31.2.2.3 Phương pháp đo quang với bạc dietyldithiocarbamat [1:3500-As B]

Tổng quát.

Nguyên tắc.

Arsenit chứa As (III) được khử chọn lọc bởi dung dịch natri bohydrua ($NaBH_4$) thành khí arsin (AsH_3) trong môi trường pH = 6. Arsenat, axit metylarsenic, axit dimetylarsenic không được khử trong điều kiện này. Khí arsin sinh ra được cuốn đi bởi dòng khí oxy (không chứa nitơ) từ bình phản ứng qua một lớp bông thủy tinh tẩm dung dịch chì acetat $Pb(CH_3COO)_2$ vào một ống hấp thụ chứa bạc dietyldithiocarbamat và morpholine (C_4H_9NO) hòa tan trong cloroform, tạo thành phức màu đỏ có độ hấp thụ quang cực đại ở bước sóng 520 nm. Để xác định tổng arsen vô cơ khi vắng mặt các hợp chất metylarsen, mẫu được khử để toàn bộ arsen về dạng arsen (III) ở pH = 1. Ngoài ra arsenat chứa arsen (V) được xác định sau khi đã loại bỏ arsenit trong mẫu bằng cách khử về khí arsin (AsH_3) ở pH = 6 như đã nói ở trên. Sau đó mẫu được axit hóa với axit HCl, thêm dung dịch natri bohydrua ($NaBH_4$). Khí arsin sinh ra được hấp thụ vào dung dịch hấp thụ mới.

Các yếu tố ảnh hưởng.

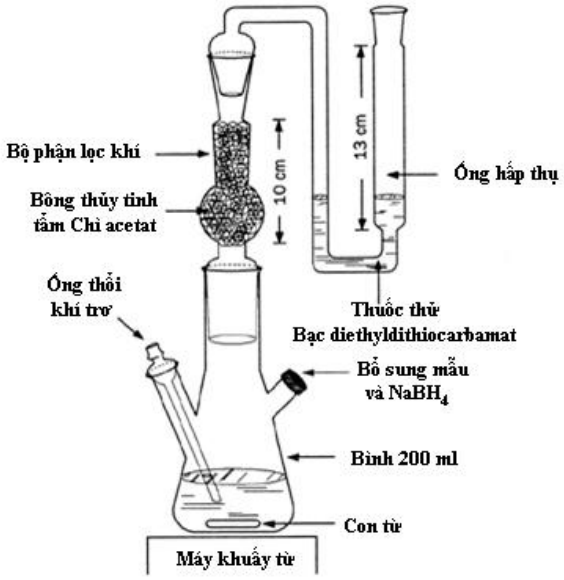
Mặc dù một số kim loại như Cr, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pt, Ag, Se có ảnh hưởng tới quá trình sinh ra khí arsin, nhưng nồng độ của chúng trong nước hiếm khi đủ cao để ảnh

hưởng. Khí hydro sunfua (H_2S) có ảnh hưởng nhưng được loại bỏ bằng chì acetat. Antimon (Sb) được khử xuống stibin (SbH_3) cũng tạo phức màu có độ hấp thụ quang cực đại ở bước sóng 510 nm, do đó có ảnh hưởng tới phép xác định arsen. Các hợp chất metylarsen bị khử về metylarsin ở pH = 1, mà tạo phức màu với dung dịch hấp thụ. Nếu có mặt các hợp chất metylarsen thì phép xác định tổng arsen và arsen (V) là không chính xác. Kết quả phân tích arsen (III) không ảnh hưởng bởi các hợp chất metylarsen.

Dụng cụ và thiết bị

- Tủ hút.
- Máy đo quang hoạt động ở bước sóng 520 nm.
- Cuvet dày 1cm, sạch, khô, có nắp để tránh bay hơi cloroform.
- Bình phản ứng sinh arsin, bộ phận lọc khí, ống hấp thụ (xem hình 31.1).

Sử dụng bình 3 cổ thể tích 200 ml với một cổ để thổi khí trơ (ví dụ khí N_2), một cổ để bổ sung mẫu và dung dịch $NaBH_4$ (có nắp bằng cao su), một cổ gắn bộ phận lọc khí H_2S. Một ống hấp thụ hình chữ U được nối với bộ phận lọc khí.



Hình 31.1 Bình phản ứng sinh khí arsin

Hóa chất

1. Nước không nhiễm arsen.

Chuẩn bị nước không nhiễm arsen bằng cách cho nước cất một lần qua cột trao đổi ion, hoặc sử dụng nước cất hai lần. Sử dụng nước không nhiễm arsen để chuẩn bị hóa chất, pha loãng dung dịch và tráng rửa dụng cụ.

2. Đệm acetat, pH = 5,5.

Trộn 428 ml dung dịch natri acetat ($NaC_2H_3O_2$) 0,2 M và 72 ml axit acetic (CH_3COOH) 0,2 M.

3. Natri acetat 0,2 M.

Hòa tan 16,46 g $NaC_2H_3O_2$ khan hoặc 27,36 g $NaC_2H_3O_2.3H_2O$ trong nước, pha loãng thành 1000 ml với nước cất.

4. Axit acetic 0,2 M.

Pha loãng 11,5 ml axit acetic băng vào nước, pha loãng thành 1000 ml với nước cất.

5. Dung dịch natri bohydrua 1 %.

Hòa tan 0,4 g NaOH trong 400 ml nước, thêm 4,0 g $NaBH_4$, lắc đều cho tan. Chuẩn bị mới mỗi vài ngày.

6. Axit HCl 2 M.

Pha loãng 165 ml axit HCl đặc thành 1000 ml với nước.

7. Dung dịch chì acetat.

Hòa tan 10,0 g $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$ trong 100 ml nước.

8. Dung dịch bạc dietyldithiocarbamat

Hòa tan 1,0 ml morpholine *(Chú ý: Morpholine ăn mòn, tránh tiếp xúc với da)* trong 70 ml cloroform . Thêm 0,30 g bạc dietyldithiocarbamat ($AgSCSN(C_2H_5)_2$), lắc trong bình kín cho tan. Pha loãng thành 100 ml với cloroform . Lọc và đựng trong lọ màu nâu có nắp thật kín, bảo quản lạnh.

9. Dung dịch As (III) chuẩn.

Hòa tan 0,1734 g $NaAsO_2$ trong nước và pha loãng thành 1000 ml với nước cất. *(Chú ý: Dung dịch độc, tránh tiếp xúc với da).* Pha loãng 10,0 ml dung dịch này thành 100 ml với nước cất, tiếp tục pha loãng 10,0 ml dung dịch trung gian này thành 100 ml với nước cất. Dung dịch thu được có nồng độ 1,00 µg As/ml

10. Dung dịch As (V) chuẩn.

Hòa tan 0,416 g $Na_2HAsO_4.7H_2O$ trong nước và pha loãng thành 1000 ml với nước cất. Pha loãng 10,0 ml dung dịch này thành 100 ml với nước cất, tiếp tục pha loãng 10,0 ml dung dịch trung gian này thành 100 ml với nước cất. Dung dịch thu được có nồng độ 1,00 µgAs/ml.

Tiến hành đo mẫu.

1. Arsenit, As (III).

1.1. Chuẩn bị bộ phận lọc khí và ống hấp thụ.

Nhúng bông thủy tinh vào dung dịch chì acetat, vắt bông thủy tinh để loại bỏ phần dung dịch chì acetat dư. Ép bông thủy tinh giữa các miếng giấy lọc, sau đó làm tơi lại. Đặt một lượng bông thủy tinh trong bộ phận lọc khí. Thêm 4 ml dung dịch bạc dietyldithiocarbamat vào ống hấp thụ.

1.2. Bình phản ứng sinh khí arsin (AsH_3).

Lấy 50 ml mẫu (hoặc một thể tích xác định rồi định mức lên 50 ml) vào bình phản ứng. Thêm 10 ml dung dịch đệm acetat. Thổi khí N_2 với tốc độ 60 ml/phút.

1.3. Quá trình sinh khí arsin và đo quang.

Trong lúc khí N_2 được thổi vào hệ phản ứng, sử dụng một xilanh 30 ml bơm 15 ml dung dịch natri bohydrua 1 % vào hệ qua nắp của cổ bổ sung mẫu trong 2 phút. Khuấy

với máy khuấy. Thổi khí N_2 trong khoảng 15 phút để đẩy khí arsin tới ống hấp thụ. Rót dung dịch hấp thụ vào một cuvet sạch và khô, đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 520 nm.

Xác định nồng độ As trong mẫu dựa vào đường chuẩn. Nếu As (V) cũng cần xác định, ta giữ phần dung dịch còn lại trong bình phản ứng và tiến hành tiếp như mô tả trong phần 2 dưới đây.

1.4. Dựng đường chuẩn.

Chuẩn bị một dãy dung dịch chuẩn chứa từ 0,0 tới 20,0 µg As, bổ sung thêm nước thành 50 ml dung dịch, các bước tiếp theo làm giống như mô tả trong phần 1.1 tới 1.3 ở trên. Dựng đường chuẩn từ số liệu thu được.

2. Arsenat, As (V).

Sau khi loại bỏ arsenit (qua sự hình thành khí arsin), xử lý mẫu để chuyển arsenat thành khí arsin: nếu chì acetat được tẩm lên bông thủy tinh không còn hiệu quả loại bỏ H_2S (chuyển từ màu xám sang đen) thì phải thay mới (xem phần 1.1 ở trên). Thổi khí N_2 vào bình phản ứng với tốc độ 60 ml/phút. Thêm cẩn thận10 ml axit HCl 2,0 N. Khí arsin sinh ra như mô tả trong phần 1.3 ở trên, chuẩn bị đường chuẩn với dung dịch chuẩn arsen (V) theo các bước như phần 1.4 và phần 2 này.

3. Tổng arsen vô cơ.

Chuẩn bị bộ phận lọc khí và ống hấp thụ như mô tả trong phần 1.1 ở trên, bình phản ứng sinh khi arsin như mô tả trong phần 1.2 nhưng sử dụng 10 ml dung dịch axit HCl 2,0 N thay cho dung dịch đệm acetat. Qúa trình sinh khí arsin và đo quang như mô tả trong phần 1.3, dựng đường chuẩn như hướng dẫn trong phần 1.4. Đường chuẩn của arsenit hoàn toàn giống của arsenat do đó có thể sử dụng cả hai.

31.3 Chì

31.3.1 Khái quát

Chì tồn tại ở các dạng hóa trị : 0, +2, +4 trong đó muối chì hóa trị 2 là hay gặp nhất và có độ bền cao nhất. Trong các hợp chất hữu cơ chì thường có hóa trị 4. Trong không khí chì kim loại bị oxy hóa tạo ra lớp màng oxit bảo vệ, trong nước tạo ra lớp hydroxit. Trong tự nhiên tồn tại các loại quặng galenit (PbS), cerusit ($PbCO_3$), và anglesit ($PbSO_4$).

Chì được sử dụng để chế tạo acquy chì – axit và hợp kim. Hợp chất chì hữu cơ, tetraetyl, tetrametyl chì được sử dụng với lượng khá lớn làm chất phụ gia xăng và dầu bôi trơn mặc dù xu hướng hiện nay đang là hạn chế và loại bỏ. Nồng độ chì trong thức ăn và không khí có xu hướng giảm dần nên sự thâm nhập của nó vào cơ thể chủ yếu do nguồn nước. Tại 20 ^{0}C độ tan của chì nitrat là 522 g/l, của chì clorua là 9,9 g/l và chì sunfat là 42 µg/l.

Trong môi trường nước tính năng của hợp chất chì được xác định chủ yếu thông qua độ tan của nó. Độ tan của chì phụ thuộc vào pH, pH tăng thì độ tan giảm và phụ thuộc vào các yếu tố khác như độ muối (hàm lượng ion khác) của nước, điều kiện oxy hóa khử. Chì trong nước máy có nguồn gốc tự nhiên chiếm tỷ trọng khiêm tốn, chủ yếu là đường ống dẫn, các thiết bị tiếp xúc có chứa chì. Hàm lượng phụ thuộc vào pH, độ cứng, nhiệt độ, thời gian tiếp xúc. Dạng tồn tại của chì trong nước là dạng có hóa trị hai, với nồng độ trên 0,1 mg/l nó kìm hãm quá trình oxy hóa vi sinh các hợp chất hữu cơ và đầu độc các sinh vật bậc thấp trong nước và nếu nồng độ đạt tới 0,5 mg/l thì kìm hãm quá trình oxy hóa amoniac thành nitrat (nitrification).

Cũng như phần lớn các kim loại nặng, chì được tích tụ lại trong cơ thể thực vật sống trong nước. Với các loại thực vật bậc cao hệ số làm giàu có thể lên đến 100 lần và ở loại bèo có thể đạt tới trên 46 ngàn lần. Các vi sinh vật bậc thấp bị ảnh hưởng xấu ngay cả ở nồng độ 1 – 30 μg/l. Chì có khả năng bị hấp phụ tốt trên các chất sa lắng. Chì có thể thâm nhập vào cơ thể người qua thức ăn, nước uống và hít thở, chủ yếu do thức ăn kể cả thông qua da. Chúng được tích tụ ở trong xương, ít gây độc cấp tính trừ trường hợp liều lượng rất cao. Nguy hiểm hơn là sự tích lũy lâu dài trong cơ thể của lượng nhỏ trong thời gian dài. Trẻ sơ sinh, trẻ em dưới sáu tuổi và phụ nữ có thai là đối tượng nhạy cảm nhất với độc tố chì. Cơ chế tác dụng độc là sự kìm hãm hoạt động của các enzym trong quá trình trao đổi chất của hồng cầu. Ban đầu chúng được liên kết lỏng kẻo với hồng cầu và được thải ra khỏi cơ thể với tỉ lệ thấp, phần lớn chúng được vận chuyển đến và tích tụ lại trong xương, tóc. Triệu chứng thể hiện nhiễm độc chì là mệt mỏi, ăn không ngon, đau đầu, nó tác động lên cả hệ thần kinh trung ương và ngoại vi.

Trên cơ sở liều lượng chịu đựng của cơ thể là 3,5 μg/kg cơ thể trong ngày đối với trẻ em, nồng độ chì cho phép trong nước uống của các quốc gia là 10 – 40 μg/l.

Một số phương pháp được dùng để xác định chì là: hấp thụ nguyên tử (kỹ thuật ngọn lửa hoặc không ngọn lửa), đo quang với dithizon….

31.3.2 Phương pháp đo quang với dithizon [1:3500-Pb B]

Tổng quát

Nguyên tắc.

Mẫu nước chứa chì (sau khi axit hóa) được trộn với dung dịch khử amoni citrat – cyanua, sau đó được chiết với dithizon trong cloroform ($CHCl_3$) tạo thành một phức chất màu đỏ có độ hấp thụ quang cực đại ở bước sóng 510 nm.

Các yếu tố ảnh hưởng.

Trong môi trường amoni cyanua yếu (pH trong khoảng 8,5 – 9,5), dithizon tạo phức màu với Bi, Sn. Trong môi trường amoni citrat – cyanua mạnh (pH trong khoảng 10 – 11,5) phức của các ion này với dithizon không bền và chỉ được chiết một phần. Phương pháp này sử dụng ở pH cao. Ảnh hưởng của Sn được giảm đi nữa khi nó được oxy hóa trong suốt quá trình phân hủy mẫu sơ bộ.

Xử lý mẫu sơ bộ.

Mẫu được axit hóa với HNO_3 để pH < 2 nhưng tránh dư axit HNO_3. Thêm 0,5 ml dung dịch I_2 để tránh bay hơi các hợp chất hữu cơ chì.

Mức độ phát hiện tối thiểu: 1,0 μg Pb/10 ml dung dịch dithizon.

Thiết bị

- Máy đo quang hoạt động trong vùng 510 nm. Chiều dày cuvet 1cm hoặc dày hơn.
- Máy đo pH.
- Phễu chiết.

Hóa chất

Chuẩn bị tất cả các hóa chất trong nước không nhiễm chì.

1. *Axit HNO_3 (1+4).*

Pha loãng 200 ml axit HNO_3 đặc với nước cất thành 1lít.

2. Dung dịch amoni hydroxit NH_4OH (1+9).

Pha loãng 10 ml dung dịch NH_4OH đặc thành 100 ml với nước cất.

3. Dung dịch khử citrat – cyanua.

Hòa tan 400 g amoni citrat $(NH_4)_2HC_6H_5O_7$, 20 g Na_2SO_3, 10 g $NH_2OH{\cdot}HCl$, 40 g KCN (ĐỘC) trong nước và pha loãng thành 1 lít. Trộn dung dịch này với 2 lít dung dịch NH_4OH đặc. *Chú ý chuẩn bị dung dịch này trong tủ hút*.

4. Dung dịch dithizon gốc.

Hoà tan 5 mg diphenylthiocarbazone trong 50ml CCl_4. Dung dịch thu được có nồng độ là 100 µg dithizon/ml. Đựng trong lọ màu nâu.

5. Dung dịch dithizon làm việc.

Pha loãng 100 ml dung dịch dithizon gốc thành 250 ml dung dịch có nồng độ 40 µg dithizon/ml. Đựng trong lọ màu nâu.

6. Dung dịch natri sunfit, Na_2SO_3.

Hòa tan 5 g Na_2SO_3 trong 100 ml nước.

7. Dung dịch iod.

Hòa tan 40 g KI trong 25 ml nước, thêm 12,7 g I_2 và pha loãng thành 1 lít.

8. Dung dịch chì gốc (Xem phần 31.3.2 mục hóa chất)

9. Dung dịch chì làm việc.

Pha loãng 2,0 ml dung dịch chì gốc thành 100 ml dung dịch có nồng độ 2 µg Pb/ml.

Tiến hành đo mẫu

Lấy 100 ml mẫu (axit hóa tới pH = 2) vào một phễu chiết, thêm 20 ml axit HNO_3 (1+4) và 50 ml dung dịch khử, trộn đều. Thêm 10 ml dung dịch dithizon làm việc, lắc mạnh trong khoảng vài phút, khi đó dung dịch sẽ tách thành 2 pha, pha nước ở phía trên, và một pha là phức dithizon – Pb ở phía dưới. Tiến hành chiết tách 10ml phức dithizon – Pb, đem so màu với mẫu trắng (mẫu trắng là nước cất được xử lý tương tự mẫu thực) ở bước sóng 510 nm.

Đường chuẩn thiết lập cùng điều kiện với điều kiện của mẫu nước.

Tính toán kết quả

Nồng độ của chì trong mẫu nước được xác định dựa vào đường chuẩn và hệ số pha loãng, cô đặc (nếu có).

31.4 Crom

31.4.1 Khái quát

Crom là nguyên tố phân bổ rộng trong vỏ trái đất, 0,02 % tồn tại ở hai trạng thái hóa trị là +2 đến +6. Hàm lượng của crom tổng ít khi vượt 2 ●g/l trong nước tự nhiên. Trong tự nhiên nó chỉ tồn tại ở dạng hợp chất, khoáng vật quan trọng nhất là cromit ($FeOCrO_3$), trong đất chứa 5 – 100 mg/kg, trong các đá có tính kiềm cao hàm lượng crom có thể tới 3000 ng/kg nhưng khả năng hòa tan kém. Do một số nước thải công nghiệp, hàm lượng crom trong đất trong vùng ảnh hưởng cũng có thể đạt giá trị trên. Trong nước

biển hàm lượng trung bình là 0,5 ●g/l, trong các loại thức ăn hàm lượng của nó có giá trị 20 – 600 ●g/kg.

Crom được sử dụng để chế tạo thép crom, thép không gỉ, hợp kim. Crom (VI) oxit, cromat, bicromat là những chất oxy hóa mạnh hay được sử dụng. Crom (II) dạng muối là chất khử trong các phản ứng hữu cơ. Nguồn nước thải chứa nhiều crom là nước thải quá trình thuộc da và mạ điện. Tại 20 ^{0}C độ tan của crom (VI) oxit là 168 g/l, oxit crom hóa trị 2 và 3 có độ tan không đáng kể.

Trong nước crom chỉ tồn tại ở hai dạng hóa trị là +3 và +6. Crom hóa trị 3 là dạng cation trong hydroxit khó tan, crom hóa trị 6 tồn tại trong các hợp chất H_2CrO_4, $HCrO_4^-$ hay bicromat có độ tan cao. Với nồng độ 0,1 mg/l đã có tác dụng xấu lên các vi sinh trong nước, trong khoảng nồng độ 0,03 – 0,32 mg/l chúng kìm hãm sự phát triển của tảo. Lượng crom thâm nhập vào cơ thể người chủ yếu do thức ăn và khả năng hấp thụ của cơ thể đối với Cr (VI) tốt hơn nhiều so với Cr (III) và tính độc của Cr (VI) cao hơn Cr (III) gấp khoảng 100 lần. Cr (III) là nguyên tố vi lượng cần thiết cho cơ thể trong quá trình trao đổi chất (mỡ, đường), Cr (VI) gây độc cho cơ thể qua gan, thần kinh và tim.

Hàm lượng crom cho phép trong nước uống phần lớn được quy định là 0,05 mg/l.

Một số phương pháp được dùng để xác định crom là: hấp thụ nguyên tử (kỹ thuật ngọn lửa hoặc không ngọn lửa), đo quang với diphenylcarbazide.

31.4.2 Phương pháp đo quang với diphenylcarbazide [1:3500-Cr B]

Tổng quát

Nguyên tắc.

Trong môi trường axit Cr^{6+} phản ứng với diphenylcarbazide tạo thành phức chất màu tím có độ hấp thụ quang cực đại ở bước sóng 540 nm. Phức này hình thành nhanh và bền trong môi trường axit sunfuric. Muốn xác định Cr^{3+} người ta oxy hóa chúng lên Cr^{6+}, sau đó xác định Cr^{6+} trong mẫu (đây chính là crom tổng), lượng crom tổng trừ đi lượng Cr^{6+} có trong mẫu trước khi oxy hóa được lượng Cr^{3+}.

Các yếu tố ảnh hưởng.

Phản ứng với diphenylcarbazide gần như đặc trưng cho crom. Mo^{6+} và muối của thủy ngân phản ứng với diphenylcarbazide tạo hợp chất có màu nhưng cường độ màu nhỏ hơn nhiều so với màu của phức chất Cr ở pH đặc trưng. Nồng độ Fe trong mẫu lớn hơn 1 mg/l có thể sinh ra màu vàng cho dung dịch, nhưng màu của Fe^{3+} không mạnh và hạn chế bằng cách đo ở bước sóng thích hợp. Ảnh hưởng của Mo, Va, Fe, Cu có thể được loại bỏ bằng cách chiết các kim loại đó vào cloroform ($CHCl_3$) sau khi tạo phức với cupferron. Qúa trình chiết không nên dùng nếu không cần thiết vì lượng dư cupferron và $CHCl_3$ làm phức tạp quá trình oxy hóa sau đó. Do đó sau khi chiết thêm axit dễ bay hơi để phân hủy các chất này.

Dụng cụ và thiết bị

- Máy đo quang hoạt động trong vùng sóng 540 nm. Chiều dày cuvet 1 cm hoặc dày hơn.

Hóa chất

1. *Nước không nhiễm crom.*

(Chuẩn bị tương tự mục 31.3.2 phần hóa chất.)

2. Dung dịch crom gốc.

Hoà tan 141,1 mg $K_2Cr_2O_7$ trong nước cất và định mức thành 100 ml. Nồng độ của dung dịch thu được 500 mg Cr/ml.

3. Dung dịch crom chuẩn.

Pha loãng 1 ml dung dịch crom gốc thành 100 ml dung dịch có nồng độ 5 mg Cr/ml.

4. Axit HNO_3 đặc.

5. Axit H_2SO_4 đặc, 0,2 N và loại (1+1).

6. Axit H_3PO_4 đặc.

7. Dung dịch chỉ thị metyl da cam.

Hòa tan 0,5 g chỉ thị metyl da cam trong 100 ml cồn (etanol) 20 % hoặc 100 ml nước cất.

8. Hydro peroxit H_2O_2 30 %.

9. Amoni hydroxit, NH_4OH đặc.

10. Dung dịch $KMnO_4$.

Hòa tan 4 g $KMnO_4$ trong 100 ml nước.

11. Dung dịch natri azide NaN_3.

Hòa tan 0,5 g NaN_3 trong 100 ml nước.

12. Dung dịch diphenylcarbazide.

Hòa tan 0,25 g diphenylcarbazide (còn gọi là 1,5 – diphenylcarbohydrazide) trong 50 ml aceton, đựng trong lọ màu nâu. Bỏ dung dịch đi khi nó bị biến đổi màu.

13. Cloroform, $CHCl_3$.

14. Dung dịch cupferron.

Hòa tan 5 g $C_6H_5N(NO)ONH_4$ trong 95 ml nước cất.

15. *Dung dịch natri hydroxit, NaOH 1 N.*

Hòa tan 40 g NaOH trong 1 lít nước. Đựng trong chai nhựa.

Tiến hành đo mẫu.

1. Mẫu chuẩn.

Sử dụng dung dịch crom chuẩn (5 mg/ml) pha các dung dịch chuẩn có nồng độ từ 40 – 400 µg/l trong 100 ml. Phụ thuộc vào quá trình xử lý mẫu (được thể hiện trong phần 2 dưới đây), quá trình xử lý tiếp theo của dung dịch chuẩn được thực hiện như mẫu thật, có thể phải sử dụng dung dịch cupferron nếu cần thiết.

Để 5 – 10 phút cho phát triển màu. So màu với mẫu trắng (mẫu không có Cr^{6+}) ở bước sóng 540 mn được số liệu biểu thị quan hệ giữa nồng độ và độ hấp thụ quang. Lập đường chuẩn từ số liệu thu được.

2. Xử lý mẫu.

Nếu mẫu được lọc hoặc chỉ phân tích Cr^{6+}, tiến hành phân tích sau khi lấy mẫu 24 giờ và tiến hành như phần 5 (phát triển màu và đo quang) dưới đây. Nếu phân tích tổng

crom và có sự ảnh hưởng của các nguyên tố Mo, Va, Cu, Fe thì tiến hành như phần 3 dưới đây. Nếu không có các yếu tố ảnh hưởng thì tiến hành theo phần 4 dưới đây.

Nếu mẫu không lọc và xác đinh tổng crom thì tiến hành phá mẫu với axit HNO_3, H_2SO_4. Lấy một thể tích mẫu xác định (đã được axit hóa) vào cốc chịu nhiệt. Thêm 5 ml axit HNO_3 đặc, đậy cốc bằng một miếng kính đồng hồ, đun nóng từ từ trên bếp điện đến sôi và bay hơi nước đến khi còn 15 – 20 ml. Thêm tiếp 5 ml axit HNO_3 đặc, 10 ml axit H_2SO_4 đặc, đun trên bếp điện tới khi khói trắng (SO_3) xuất hiện. Nếu dung dịch vẫn chưa trong, bổ sung thêm 10 ml axit HNO_3 đặc, đun tiếp tới khi xuất hiện khói trắng (SO_3). Phải loại bỏ toàn bộ axit HNO_3 dư, khi dung dịch trong và không còn khí màu nâu (NO_2) xuất hiện có nghĩa đã đuổi hết axit HNO_3 dư. Chú ý không để mẫu cạn trong quá trình đun. Để nguội và pha loãng thành 50 ml với nước cất. Lọc nếu cần thiết. Nếu có các yếu tố ảnh hưởng thì tiến hành theo các phần 3, 4, 5 dưới đây. Nếu không có các yếu tố ảnh hưởng thì tiến hành theo các phần 4, 5 dưới đây.

3. Loại bỏ Mo, Va, Fe, Cu với dung dịch cupferron.

Dùng pipet lấy một lượng mẫu chứa từ 10 – 100 µg crom vào phễu chiết. Pha loãng thành 40 ml với nước cất và để lạnh trong nước đá. Thêm 5 ml dung dịch cupferron lạnh, lắc đều, để yên trong nước đá khoảng 1 phút. Chiết nhiều lần, mỗi lần với 5 ml $CHCl_3$, lắc kỹ cho tách thành 2 lớp, bỏ lớp $CHCl_3$. Chuyển phần dung dịch nước vào bình nón, rửa sạch phễu với một lượng nhỏ nước, cho phần nước rửa vào bình nón trên. Đun sôi khoảng 5 phút để đuổi $CHCl_3$ dư, để nguội. Thêm 5 ml axit HNO_3 đặc và 3 ml axit H_2SO_4 đặc , đun sôi tới khi xuất hiện khói trắng SO_3, để nguội một chút rồi thêm cẩn thận 5 ml axit HNO_3 đặc, đun sôi lại tới xuất hiện khói trắng SO_3 để phân hủy hoàn toàn hợp chất hữu cơ. Để nguội, tráng bề mặt bình nón, đun sôi một lần nữa tới xuất hiện khói trắng SO_3. Để nguội, thêm nước thành 25 ml dung dịch.

4. Oxy hóa Cr^{3+}.

Lấy một lượng mẫu chứa từ 10 – 100 µg crom vào một bình bình nón 125 ml. Thêm vài giọt chỉ thị metyl da cam, thêm tiếp dung dịch NH_4OH đặc cho tới khi dung dịch bắt đầu chuyển sang màu vàng. Thêm từng giọt dung dịch axit H_2SO_4 (1+1) cho tới khi dung dịch chuyển sang màu đỏ gạch, thêm tiếp 1 ml axit nữa. Điều chỉnh thể tích dung dịch tới 40 ml, thêm vài viên đá bọt, đun tới sôi. Thêm 2 giọt dung dịch $KMnO_4$, khi đó dung dịch có màu đỏ thẫm. Nếu dung dịch nhạt màu dần thì thêm tiếp từng giọt dung dịch $KMnO_4$ để duy trì lượng dư khoảng 2 giọt. Đun sôi ít nhất 2 phút, thêm 1 ml dung dịch NaN_3. Nếu màu đỏ không mất hoàn toàn sau khi đun sôi khoảng 30 giây thì thêm tiếp 1 ml dung dịch NaN_3. Tiếp tục đun sôi 1 phút nữa sau khi màu bị mất hoàn toàn, để nguội dung dịch.

5. Phát triển màu và tiến hành đo mẫu.

Thêm 0,25 ml (5 giọt) axit H_3PO_4 vào mẫu sau khi đã xử lý. Sử dụng dung dịch axit H_2SO_4 0,2 N và máy đo pH để điều chỉnh pH của dung dịch xuống giá trị 1 ± 0,3. Chuyển dung dịch vào bình định mức 100 ml, định mức tới vạch bằng nước cất. Thêm 2,0 ml dung dịch diphenylcarbazide, lắc đều, để yên trong 5 – 10 phút để màu phát triển hoàn toàn. Đo quang ở bước sóng 540 nm, sử dụng mẫu không chứa crom làm mẫu trắng. Nồng độ crom trong mẫu được tính dựa vào đường chuẩn và hệ số pha loãng hay cô đặc mẫu nếu có.

31.5 Đồng

31.5.1 Khái quát

Đồng có hàm lượng khoảng 0,007 % của vỏ trái đất, trong tự nhiên tồn tại dưới dạng khoáng vật sufua hay dạng oxy hóa (oxit, carbonat), đôi khi ở dạng kim loại. Trong đất hàm lượng đồng có giá trị 2 – 100 mg/kg, tại một số vùng đất trồng nho, cà chua do sử dụng chất bảo vệ thực vật hàm lượng của đồng trong đất có thể đạt 600 mg/kg.

Khoảng 50 % lượng đồng dùng trong công nghiệp điện, điện tử, và 40 % dùng để chế tạo hợp kim. Một số hợp chất của đồng được sử dụng làm chất màu trang trí, chất liệu trừ nấm, mốc. Trong nước sinh hoạt, đồng có nguồn gốc từ đường ống dẫn và thiết bị nội thất, nồng độ của nó có thể đạt tới vài mg/l nếu nước tiếp xúc lâu với các thiết bị đồng.

Trong nước tự nhiên, đồng tồn tại ở hai trạng thái hóa trị, +1 và +2 thường với nồng độ vài ●g/l, trong nước biển 1 – 5 ●g/l. Đồng tích tụ trong các hạt sa lắng và phân bố lại vào môi trường nước ở dạng phức chất với các hợp chất hữu cơ tự nhiên tồn tại trong nước. Đồng rất độc đối với cá, đặc biệt được tăng cường khi có mặt thêm các kim loại khác như kẽm, cadmi và thuỷ ngân.

Đối với cơ thể người, đồng là một nguyên tố vi lượng cần thiết tham gia vào quá trình tạo hồng cầu, bạch cầu và là thành phần của nhiều enzym trong cơ thể. Cơ thể thiếu đồng sẽ ảnh hưởng đến sự phát triển , đặc biệt đối với trẻ em. Từ các nguồn thức ăn, cơ thể tiếp nhận hàng ngày 1 – 3 mg, khả năng hấp thụ đồng của người lớn khác trẻ em, ngộ độc do đồng hiếm xảy ra, tuy nhiên nếu có thì ở vùng nước có nồng độ đồng trên 3 mg/l.

Nồng độ cho phép của đồng trong nước uống theo WHO là 2 mg/l

Một số phương pháp được dùng để xác định đồng là: hấp thụ nguyên tử, đo quang với bathocuproine, đo quang với neocuproine….

31.5.4 Phương pháp đo quang với neocuproine [1:3500-Cu B]

Tổng quát

Nguyên tắc.

Ion Cu^+ trong dung dịch có môi trường trung tính hoặc axit nhẹ tạo với 2,9–dimetyl–1,10–phenanthroline (neocuproine) một phức trong đó 2 phân tử neocuproine liên kết với 1 ion Cu^+. Phức này có thể được chiết bởi một số dung môi hữu cơ như cloroform – metanol ($CHCl_3$ – CH_3OH), tạo thành một dung dịch màu vàng có độ hấp thụ quang cực đại ở 457 nm. Phản ứng gần như đặc trưng cho đồng. Sự phát triển màu hoàn toàn khi pH của dung dịch từ 3 – 9. Màu của dung dịch bền trong dung môi $CHCl_3$ – CH_3OH vài ngày.

Mẫu được xử lý với hydroxylamin – hydroclorua để khử Cu^{2+} về Cu^+. Natri citrat được sử dụng để tạo phức với các ion kim loại mà có khả năng tạo kết tủa khi pH tăng. pH được điều chỉnh trong khoảng 4 – 6 với dung dịch NH_4OH, dung dịch neocuproine trong metanol được thêm vào, kết quả là phức chất được chiết lên dung môi $CHCl_3$. Độ hấp thụ quang được đo ở bước sóng 457 nm.

Các yếu tố ảnh hưởng.

Lượng lớn của crom và thiếc có thể gây ảnh hưởng. Tránh ảnh hưởng của crom bằng cách thêm axit sunfurơ (H_2SO_3) để khử Cr^{6+} xuống Cr^{3+} và tạo phức với Cr^{3+}. Khi

có mặt một lượng lớn thiếc hoặc các ion có tính oxy hóa khác, sử dụng 20 ml dung dịch hydroxylamin – hydroclorua ($NH_2OH.HCl$)

CN^-, SO_3^{2-}, các hợp chất hữu cơ có ảnh hưởng nhưng có thể được loại bỏ qua quá trình phá mẫu.

Dụng cụ và thiết bị

- Máy đo quang hoạt động ở bước sóng 457 nm. Chiều dày của cuvet 1 cm hoặc dày hơn.
- Phễu chiết 125 ml.

Hóa chất

1. Nước không nhiễm đồng (xem mục 31.5.3 phần hóa chất).

2. Dung dịch đồng gốc.

Chuẩn bị như mục 31.5.3 phần hóa chất nhưng sử dụng 200 mg đồng lá hoặc dây đồng. Dung dịch thu được có nồng độ 200 µg Cu/ml.

3. Dung dịch đồng chuẩn.

Pha loãng 50,00 ml dung dịch đồng gốc thành 500 ml dung dịch có nồng độ 20 µg Cu/ml.

4. Axit H_2SO_4 đặc.

5. Dung dịch hydroxylamin – hydrocloric, $NH_2OH.HCl$.

Hòa tan 10 g $NH_2OH.HCl$ trong 100 ml nước cất.

6. Dung dịch natri citrat.

Hòa tan 150 g $Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$ trong 400 ml nước. Thêm 5 ml dung dịch $NH_2OH.HCl$ và 10 ml dung dịch neocuproine. Chiết với 50 ml $CHCl_3$ để loại bỏ đồng lẫn trong đó và tách bỏ lớp $CHCl_3$ (để có dung dịch natri citrat không bị nhiễm đồng).

7. Dung dịch amoni hydroxit NH_4OH 5 N.

Pha loãng 330 ml dung dịch NH_4OH đặc thành 1000 ml với nước cất.

8. Giấy công gô đỏ hoặc giấy chỉ thị pH khác để chỉ sự thay đổi pH trong khoảng 4 – 6.

*9. Thuốc thử neocuproin*e.

Hòa tan 100 mg 2,9–dimetyl–1,10–phenanthroline hemihydrate trong 100 ml metanol. Dung dịch này bền dưới điều kiện thường khoảng 1 tháng hoặc hơn.

10. Cloroform, $CHCl_3$.

11. Metanol, CH_3OH. (Loại tinh khiết thuốc thử)

12. Axit HNO_3 đặc.

13. Axit HCl đặc.

Tiến hành đo mẫu.

1. Lập đường chuẩn.

Lấy 50 ml nước cất vào phễu chiết 125 ml (xem như mẫu trắng). Chuẩn bị một dãy dung dịch chuẩn chứa từ 20,0 – 200,0 µg Cu vào các phễu chiết 125 ml, thêm nước cất thành 50 ml. Thêm 1 ml axit H_2SO_4 đặc và tiến hành chiết như phần xử lý mẫu dưới đây

2. Xử lý mẫu và đo quang.

Lấy 100 ml mẫu (hoặc một thể tích thích hợp rồi định mức thành 100 ml) vào cốc 250 ml, thêm 1 ml axit H_2SO_4 đặc và 5 ml axit HNO_3 đặc. Thêm vài viên đá bọt và đun trên bếp điện cho tới khi xuất hiện khói trắng (SO_3). Nếu dung dịch vẫn còn màu thì để nguội rồi thêm tiếp 5 ml axit HNO_3 đặc và lặp lại quá trình trên tới khi dung dịch trở lên không màu. Làm lạnh, thêm khoảng 80 ml nước, đun tới sôi. Làm lạnh và lọc vào bình định mức 100 ml, định mức tới vạch bằng nước cất.

Lấy 50 ml hoặc một thể tích mẫu thích hợp chứa từ 4 – 200 µg Cu từ dung dịch thu được sau khi xử lý ở trên vào một phễu chiết 125 ml. Pha loãng nếu cần để được 50 ml. Thêm 5 ml dung dịch $NH_2OH.HCl$ và 10 ml dung dịch natri citrat, trộn đều. Điều chỉnh pH của dung dịch tới khoảng 4 bằng cách thêm dung dịch NH_4OH đến khi giấy chỉ thị pH chỉ giá trị từ 4 – 6.

Thêm 10 ml thuốc thử neocuproine và 10 ml dung dịch $CHCl_3$. Đậy nắp và lắc mạnh trong 30 giây hoặc nhiều hơn để chiết phức Cu – neocuproine vào dung môi $CHCl_3$. Để yên cho hỗn hợp tách thành 2 lớp, chuyển lớp $CHCl_3$ ở dưới vào bình định mức 25 ml, thao tác cẩn thận để không lấy bất kì lượng dung dịch nước nào. Lặp lại quá trình chiết lớp nước còn lại với 10 ml $CHCl_3$. Toàn bộ dịch chiết thu được định mức thành 25 ml với $CHCl_3$.

Tiến hành đo quang ở bước sóng 457 nm với mẫu trắng không chứa Cu (mẫu trắng được xử lý như mẫu chuẩn và mẫu thật). Nồng độ Cu trong mẫu được tính dựa vào đường chuẩn và sự pha loãng (cô đặc) mẫu nếu có.

31.6 Kẽm

31.6.1 Khái quát

Lớp vỏ trái đất chứa khoảng 0,012 % kẽm tồn tại chủ yếu trong khoáng vật, hợp chất với lưu huỳnh và tồn tại cùng với khoáng vật chì, cadmi, bạc. Hàm lượng kẽm trong đất dao động từ 10 – 300 mg/kg, nồng độ trung bình trong nước biển và nước ngọt 1 – 10 µg/l, trong nước ngầm ít khi vượt quá 50 µg/l. Tuy nhiên trong nước máy nồng độ của nó có thể cao hơn do sự hòa tan từ các đường ống dẫn và thiết bị.

Kẽm được sử dụng chủ yếu để làm lớp phủ bảo vệ sắt, thép và chế tạo hợp kim. Nó cũng được làm nguyên liệu sản xuất pin, tấm in, chất ăn mòn trong in vải, chất khử trong tinh chế vàng, bạc. Một số hợp chất hữu cơ của kẽm sử dụng làm chất bảo vệ thực vật. Kẽm từ nước thải của quá trình sản xuất thâm nhập vào nguồn nước mặt, nước thải sinh hoạt chứa 0,1 – 1 mg/l. Kẽm oxit, kẽm carbonat hầu như không tan trong nước trong khi kẽm clorua rất dễ tan (3,67 kg/l tại 20 ^{0}C).

Trong nước kẽm tích tụ ở phần chất sa lắng, chiếm 45 – 60 % nhưng nếu ở dạng phức chất thì có thể tan trở lại và phân bố đều trong nước. Một số thực vật và động vật có khả năng tích tụ kẽm. Nó gây độc đối với rong, tảo ở nồng độ rất thấp (1 – 4 •g/l).

Kẽm là nguyên tố vi lượng và là thành phần của trên 70 enzym trong cơ thể người. Nó có vai trò quan trọng trong quá trình tổng hợp protein, cấu tạo và hoạt động của các màng sinh học cũng như hoạt động của các cơ quan cảm giác. Kẽm có tác dụng tốt cho việc chữa lành vết thương, thiếu kẽm dẫn tới kìm hãm sự phát triển của cơ thể. Người ta

chưa quan sát thấy sự gây độc do kẽm qua thức ăn và nước uống. Tuy nhiên ngộ độc hơi kẽm có quan sát thấy (ví dụ hàn hay nấu kẽm). Liều lượng kẽm lớn qua đường miệng gây hại dạ dày.

Liều lượng tối đa cho phép đối với người là 1 mg/kg trọng lượng cơ thể. Mức độ cho phép trong nước uống theo WHO là 3 mg/l, EU từ 0,1 – 5 mg/l, Mỹ 5 mg/l.

Các phương pháp được dùng để xác định kẽm là: hấp thụ nguyên tử, đo quang với zincon, đo quang với dithizon.

31.6.2 Phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử zincon [1:3500-Zn B]

Tổng quát

Nguyên tắc.

Kẽm tạo thành phức chất màu xanh với 2–carboxy–2′–hydroxy–5′–sulfoformazyl benzene (zincon) trong dung dịch có môi trường pH = 9,0. Các kim loại nặng khác cũng hình thành phức màu với zincon. CN^- được thêm vào để tạo phức với kẽm và các kim loại nặng khác. Cyclohexanon được thêm vào để tạo phức chọn lọc với kẽm từ phức cyanua của kẽm, tạo thành một hợp chất màu xanh. Natri ascorbat loại bỏ ảnh hưởng của mangan. Sự phát triển màu ổn định trừ khi có mặt của đồng.

Các yếu tố ảnh hưởng.

Các ion sau có ảnh hưởng nếu nồng độ vượt quá các giá trị được chỉ ra ở bảng 31.8 dưới đây.

Bảng 31.8 Ảnh hưởng của các ion tới phép xác định kẽm

Ion	Nồng độ (mg/l)	Ion	Nồng độ (mg/l)
Cd^{2+}	1	Cr^{3+}	10
Al^{3+}	5	Ni^{2+}	20
Mn^{2+}	5	Cu^{2+}	30
Fe^{3+}	7	Co^{2+}	30
Fe^{2+}	9	CrO_4^{2-}	50

Mức độ phát hiện tối thiểu: 0,02 mg/l.

Thiết bị và dụng cụ

- Máy đo quang hoạt động ở bước sóng 620 nm. Chiều dày của cuvet 1 cm hoặc dày hơn.
- Ống đong 50 ml.
- Bình nón 50 ml.
- Giấy lọc 0,45 µm.

Hóa chất

1. *Nước không nhiễm kẽm.*

Chuẩn bị nước không nhiễm kẽm bằng cách cho nước cất một lần qua cột trao đổi ion hoặc dùng nước cất 2 lần.

2. Dung dịch kẽm gốc.

Hòa tan 1,000 g kim loại kẽm trong 10 ml axit HNO_3 (1+1). Pha loãng và đun sôi để đuổi oxit nitơ. Định mức thành 1 lít với nước cất. Dung dịch thu được có nồng độ 1 mg/ml (1g/l)

3. Dung dịch kẽm chuẩn.

Pha loãng 10,00 ml dung dịch kẽm gốc thành 1 lít dung dịch có nồng độ 10 µg/ml (10 mg/l).

4. Natri ascorbat: dạng bột

5. Dung dịch kali cyanua.

Hòa tan 1,00 g KCN trong khoảng 50 ml nước và pha loãng thành 100 ml.

Chú ý: KCN là chất độc chết người, tránh tiếp xúc với da hoặc hít phải hơi. Không hút pipet bằng miệng, không cho dung dịch KCN tiếp xúc với axit.

6. Dung dịch đệm pH = 9,0.

Hòa tan 8,4 g NaOH trong 500 ml nước. Thêm 31,0 g H_3BO_3, khuấy trộn để hòa tan. Pha loãng thành 1 lít với nước cất.

7. Cyclohexanon.

8. Axit HCl đặc và 1 N.

9. NaOH 6 N và 1 N.

10. Thuốc thử zincon.

Hòa tan 100 mg zincon (2–carboxy–2′–hydroxy–5′–sulfoformazyl benzene) trong 100 ml metanol. Do zincon hòa tan chậm nên có thể khuấy trộn hoặc để qua đêm cho tan hoàn toàn.

Tiến hành đo mẫu.

1. Lập đường chuẩn.

Lấy chính xác lần lượt 0; 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 và 14,0 ml dung dịch kẽm chuẩn (10 mg/l) vào một dãy các ống đong 50 ml. Pha loãng tới 20 ml để được các dung dịch có nồng độ lần lượt 0; 0,25; 0,5; 1,5; 2,5; 5,0 và 7,0 mg/l. Thêm lần lượt các dung dịch sau, lắc đều sau mỗi lần thêm hóa chất: 0,5 g natri ascorbat, 5,0 ml dung dịch đệm, 2,0 ml dung dịch KCN và 3,0 ml dung dịch zincon. Lấy 20,0 ml dung dịch vào bình nón 50 ml, thêm 1,0 ml cyclohexanon, lắc trong 10 giây. Sử dụng phần dung dịch không cho cyclohexanon làm mẫu trắng. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch có thêm cyclohexanon (sau 1 phút). Đường chuẩn không đi qua gốc tọa độ vì sự tăng cường độ màu của cyclohexanon trong zincon.

2. Xử lý mẫu.

Để xác định tổng hàm lượng kẽm, thêm 1 ml axit HCl đặc vào 50 ml mẫu và trộn đều. Lọc và điều chỉnh pH tới 7. Để xác định kẽm hòa tan, lọc mẫu qua giấy lọc 0,45 µm, điều chỉnh pH tới 7 với dung dịch NaOH 1 N hoặc dung dịch HCl 1 N nếu cần.

3. Phân tích mẫu.

Bảo quản mẫu ở nhiệt độ dưới 30 ^{0}C nếu cần thiết. Lấy 20 ml mẫu (hoặc một thể tích mẫu thích hợp rồi định mức thành 20 ml). Tiến hành như khi dựng đường chuẩn. Nếu nồng độ kẽm vượt quá 7 mg/l thì pha loãng mẫu. Nồng độ kẽm trong mẫu được suy ra từ đường chuẩn và sự pha loãng mẫu nếu có.

31.6.3 Phương pháp đo quang với dithizon [2]

Tổng quát

Nguyên tắc.

Gần 20 kim loại có thể phản ứng với dithizon để tạo ra các phức chất mang màu. Các phức chất này có thể được chiết vào dung môi hữu cơ như CCl_4. Hầu hết ảnh hưởng lên phản ứng kẽm – dithizon có thể được khắc phục bằng cách điều chỉnh pH trong khoảng 4,0 – 5,5 và thêm natri thiosunfat. Kẽm cũng tạo thành một phức chất không bền với thiosunfat làm cho phản ứng giữa kẽm và dithizon chậm và không hoàn toàn. Vì vậy phải tiến hành các bước giống nhau khi làm mẫu chuẩn và mẫu thật.

Các yếu tố ảnh hưởng.

Ảnh hưởng của Bi, Cd, Co,Cu, Au, Pb, Hg, Ni, Pd, Ag, Sn ở mức hàm lượng nhỏ được loại bỏ bằng cách tạo phức với natri thiosunfat và điều chỉnh pH thích hợp. Fe^{3+}, clo dư, các tác nhân oxy hóa khác chuyển dithizon thành màu vàng nâu. Phản ứng kẽm – dithizon cực kỳ nhạy nên phải thực hiện các biện pháp phòng tránh ô nhiễm. Dithizon và các phức dithizon phân hủy nhanh dưới ánh sáng mạnh. Vì vậy phải tiến hành phân tích trong điều kiện ánh sáng yếu. Tránh ánh sáng mặt trời chiếu trực tiếp.

Dụng cụ và thiết bị

- Máy đo quang hoạt động trong vùng sóng 535 – 620 nm. Chiều dày của cuvet 1 cm hoặc dày hơn.
- Phễu chiết: thể tích từ 125 – 150 ml.
- Máy đo pH.

Hóa chất

1. *Nước không nhiễm kẽm. (Chuẩn bị tương tự mục 31.3.2 phần hóa chất)*
2. *Dung dịch kẽm gốc.*

Hòa tan 100,0 mg kim loại kẽm hạt trong lượng dư dung dịch HCl (1+1). Pha loãng thành 1 lít với nước cất. Dung dịch thu được có nồng độ 100 mg/l.

3. *Dung dịch kẽm chuẩn.*

Pha loãng 10,00 ml dung dịch kẽm gốc thành 1000 ml dung dịch có nồng độ 1 mg/l.

4. *Dung dịch axit HCl 0,02 N.*

Pha loãng 1,0 ml axit HCl đặc thành 600 ml với nước.

5. *Dung dịch natri acetat 2 M.*

Hòa tan 68 g $NaC_2H_3O_2.3H_2O$ trong 250 ml nước cất.

6. *Axit acetic (1+7).*
7. *Dung dịch đệm acetat.*

Trộn thể tích bằng nhau của dung dịch natri acetat 2 M và dung dịch axit acetic (1+7). Chiết với từng 10 ml dung dịch dithizon (I) cho tới khi dịch chiết cuối cùng có màu xanh lá cây, sau đó chiết với CCl_4 để loại bỏ dithizon dư.

8. Dung dịch natri thiosunfat.

Hòa tan 25 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ trong 100 ml nước. Tinh chế bằng cách chiết với dithizon như *phần 7* ở trên.

9. Dung dịch dithizon gốc.

Hoà tan 5 mg diphenylthiocarbazone trong 50ml CCl_4. Dung dịch thu được có nồng độ là 100 µg dithizon/ml. Đựng trong lọ màu nâu.

Chú ý: CCl_4 độc. Tránh hít vào, tiếp xúc với da.

10. Dung dịch dithizon (I).

Pha loãng 40 ml dung dịch dithizon gốc thành 100 ml với CCl_4. Chuẩn bị hằng ngày.

11. Dung dịch dithizon (II).

Pha loãng 10 ml dung dịch dithizon (I) thành 100 ml với CCl_4. Chuẩn bị hằng ngày.

12. CCl_4.

13. Dung dịch natri citrat.

Hòa tan 10 g $Na_3C_6H_5O_7.2H_2O$ trong 90 ml nước. Tinh chế bằng cách chiết với dithizon như *phần 7* ở trên.

Tiến hành đo mẫu.

1. Lập đường chuẩn.

Lấy chính xác lần lượt 0; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 và 5,00 ml dung dịch kẽm chuẩn chứa lần lượt 0; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 và 5,00 µg Zn vào các phễu chiết, thêm nước cất thành 10 ml. Thêm 5,0 ml đệm acetat và 10 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ vào các phễu, lắc đều. Chỉnh pH của dung dịch trong khoảng 4 – 5,5. Thêm vào các phễu 10,0 ml dung dịch dithizon (II), đậy nắp phễu và lắc mạnh trong khoảng 4 phút. Để yên cho các lớp tách khỏi nhau, lấy phần CCl_4 ở lớp dưới (chứa phức dithizon – Zn) vào các cốc sạch và khô.

2. Đo quang

Đo độ hấp thụ quang của phức dithizon – Zn (màu hồng) ở bước sóng 535 nm hoặc độ hấp thụ quang của phần dithizon dư (màu xanh lá cây) ở bước sóng 620 nm. Dựng đường chuẩn từ kết quả thu được. Mẫu thật được tiến hành như khi dựng đường chuẩn. Tính toán hàm lượng kẽm trong mẫu dựa vào đường chuẩn và sự pha loãng hoặc cô đặc nếu có.

3. Xử lý mẫu.

Nếu nồng độ Zn nằm ngoài khoảng tuyến tính có thể pha loãng mẫu với nước cất hoặc cô đặc trong một cốc sạch. Nếu mẫu được bảo quản với axit, đun trên bếp điện để đuổi axit dư, không trung hòa với hydroxit do chúng thường chứa nhiều kẽm. Sử dụng máy đo pH để chỉnh pH của dung dịch trong khoảng 2 – 3 bằng axit HCl. Chuyển 10,0 ml mẫu vào phễu chiết, các bước tiếp theo được thực hiện như *phần lập đường chuẩn* (Thêm 5,0 ml đệm acetat và 10 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ vào một phễu……)

31.7 Mangan

31.7.1 Khái quát

Mangan cũng là nguyên tố hay gặp trong nước ngầm, thường cùng tồn tại với sắt. Trong đất đá chúng thường ở dạng ít tan, được chuyển hóa thành dạng tan do phản ứng khử và vi sinh vật thâm nhập vào nước ngầm. Về tính chất hóa học chúng có nhiều điểm tương đồng với sắt: bị oxy hóa với oxy, tạo kết tủa, làm ố bẩn quần áo, dụng cụ sinh hoạt. Tuy vậy oxy hóa mangan (II) với oxy cần điều kiện khắc nghiệt hơn, ví dụ ở pH > 9 và có vị khó chịu hơn. Nồng độ mangan tan trong nước ngầm và nước mặt không thoáng khí có thể đạt tới hàm lượng vài mg/l. Mangan là nguyên tố vi lượng của cơ thể động vật và cây trồng (chè, đỗ tương). Lượng cần thiết cho cơ thể là 30 – 50 μg/kg khối lượng cơ thể và phụ thuộc nhiều vào các yếu tố : dạng tồn tại, sự có mặt đồng thời của kim loại khác như sắt và đồng. Trẻ em và động vật non có tốc độ hấp thu mangan lớn. Người ta quan sát được tính độc của mangan đối với hệ thần kinh của công nhân mỏ tiếp xúc thời gian dài với bụi chứa mangan, tuy vậy chưa có đủ bằng chứng tin cậy về tính độc của nó đối với con người do sử dụng nước sinh hoạt chứa mangan. Liều lượng mangan vào cơ thể tới 20 mg/ngày cũng không thấy gây ra những tác hại đáng kể nào. Cho rằng một người lớn đưa vào cơ thể là 12 mg/ngày và người đó nặng 60 kg thì mỗi đơn vị khối lượng của người đó chịu một liều 0,2 mg/kg. Cho rằng lượng nước sử dụng hàng ngày đóng góp 20 % của tổng số mangan và với hệ số an toàn là 3 lần thì hàm lượng mangan trong nước cho phép là 0,4 mg/l. Những kết quả nghiên cứu về độc tính của mangan trên động vật, trong phòng thí nghiệm chỉ ra rằng với giới hạn nồng độ nhỏ hơn 0,5 mg/l sẽ không gây ra tác hại về thần kinh hay độc tính nào khác.

Tuy vậy sự có mặt của mangan trong nước với hàm lượng kể trên gây ra màu và mùi khó chịu như đối với sắt ở mức tệ hại hơn, có thể cảm nhận được ở mức nồng độ 0,1 mg/l. Để an toàn về mặt màu, mùi, vị giá trị nồng độ được coi là an toàn khi nhỏ hơn 0,05 mg/l, nồng độ tiêu chuẩn của các nước EU là 0,03 mg/l, của Mỹ là 0,04 mg/l.

Một số phương pháp được dùng để xác định mangan là: hấp thụ nguyên tử, đo quang…

31.7.2 Phương pháp đo quang [1:3500-Mn B]

Tổng quát

Nguyên tắc.

Persunfat ($S_2O_8^{2-}$) oxy hóa Mn^{2+} thành Mn^{7+} được thực hiện khi có mặt bạc nitrat ($AgNO_3$). Dung dịch thu được có màu bền trong ít nhất 24 giờ nếu persunfat dư và không có mặt các chất hữu cơ. Đo độ hấp thụ quang của dung dịch sẽ suy ra được nồng độ Mn trong mẫu.

Các yếu tố ảnh hưởng.

Ảnh hưởng của Cl^- (mức hàm lượng 0,1 g trong 50 ml mẫu) có thể được loại bỏ bằng cách thêm 1 g $HgSO_4$, khi đó sẽ tạo thành một phức có độ tan thấp. Một lượng nhỏ Br^- và I^- vẫn gây ảnh hưởng. Phương pháp này có thể được dùng để phân tích mẫu nước uống khi có mặt một lượng nhỏ các hợp chất hữu cơ nếu thời gian đun nóng tăng lên sau khi persunfat được thêm vào.

Đối với nước thải chứa các hợp chất hữu cơ, phá mẫu sơ bộ với axit HNO_3 và axit H_2SO_4. Nếu có mặt một lượng lớn Cl^-, đun sôi với axit HNO_3 để loại bỏ nó và ảnh hưởng của lượng vết Cl^- được loại bỏ với $HgSO_4$ trong thuốc thử đặc biệt (xem phần hóa chất).

Mẫu tiếp xúc với không khí có thể cho kết quả đo thấp đi do hình thành kết tủa MnO_2. Thêm 1 giọt H_2O_2 (30 %) vào mẫu sau khi thêm thuốc thử đặc biệt để tránh tạo kết tủa MnO_2.

Mức độ phát hiện tối thiểu.

Nồng độ tối thiểu của Mn có thể phát hiện được là 210 µg/l khi sử dụng cuvet dày 1 cm hoặc 42 µg/l khi sử dụng cuvet dày 5 cm.

Dụng cụ và thiết bị

- Máy đo quang hoạt động ở bước sóng 525 nm. Chiều dày cuvet 1 cm hoặc dày hơn.

Hóa chất

1. Thuốc thử đặc biệt.

Hòa tan 75 g $HgSO_4$ trong 400 ml axit HNO_3 đặc và 200 ml nước cất. Thêm 200 ml axit H_3PO_4 85 % và 35 mg $AgNO_3$. Để nguội, pha loãng thành 1 lít.

2. Amoni persunfat, $(NH_4)_2S_2O_8$ dạng rắn.

3. Dung dịch Mn chuẩn.

Chuẩn bị dung dịch $KMnO_4$ 0,1 N bằng cách hòa tan 3,2 g $KMnO_4$ trong nước cất và pha loãng thành 1 lít. Để dung dịch vài tuần dưới ánh sáng mặt trời hoặc đun nóng gần điểm sôi trong vài giờ sau đó lọc và chuẩn lại nồng độ với natri oxalat. (*Xem mục 30.3.2 phần hóa chất*)

4. Dung dịch Mn chuẩn (cách pha khác).

Hòa tan 1,000 g kim loại Mn (độ tinh khiết tối thiểu 99,8 %) trong 10 ml axit HNO_3. Pha loãng thành 1000 ml với axit HCl 1 % (v/v). Nồng độ dung dịch thu được 1,000 mg/ml. Pha loãng 10 ml thành 200 ml với nước cất, dung dịch thu được có nồng độ 0,05 mg/ml. Chuẩn bị dung dịch này hàng ngày.

5. Hydro peroxit, H_2O_2 (30 %).

6. Axit HNO_3 đặc.

7. Axit H_2SO_4 đặc.

8. Dung dịch natri nitrit. Hòa tan 5,0 g $NaNO_2$ trong 95 ml nước cất.

9. Natri oxalate, $Na_2C_2O_4$.

10. Dung dịch natri bisunfit.

Hòa tan 10 g $NaHSO_3$ trong 100 ml nước cất.

Tiến hành đo mẫu.

1. Xử lý mẫu.

Nếu mẫu đã được xử lý để khử các hợp chất hữu cơ hoặc loại Cl^- dư, dùng pipet hút một lượng mẫu chứa từ 0,05 – 2,0 mg Mn vào bình nón 250 ml. Thêm nước cất (nếu cần thiết) thành 90 ml, các bước tiếp theo như *phần 2* dưới đây.

2. Chuẩn bị các dung dịch chuẩn và mẫu.

Lấy một lượng mẫu thích hợp, thêm 5 ml thuốc thử đặc biệt và 1 giọt H_2O_2, đun sôi hoặc pha loãng để được 90 ml dung dịch. Thêm 1 g $(NH_4)_2S_2O_8$, đun sôi trong 1 phút.

Không sử dụng bếp cách thủy. Để yên 1 phút sau đó làm lạnh dưới vòi nước. Pha loãng thành 100 ml với nước cất. Chuẩn bị các dung dịch chuẩn chứa từ 0; 5,00; …; 1500 µg Mn từ dung dịch Mn chuẩn, các bước tiếp theo làm tương tự như trên (thêm 5 ml thuốc thử đặc biệt và 1 giọt H_2O_2, đun sôi hoặc pha loãng để được 90 ml dung dịch…)

3. Đo quang.

Đo độ hấp thụ quang của các dung dịch chuẩn đã chuẩn bị ở trên (0; 5,00;…; 1500 µg Mn/100 ml) và mẫu thật với mẫu trắng là nước cất (cũng được xử lý như mẫu chuẩn). Bảng 31.10 hướng dẫn chọn cuvet với các lượng Mn khác nhau trong 100 ml dung dịch.

Bảng 31.10 Hướng dẫn chọn cuvet trong phép đo Mn

Khoảng hàm lượng Mn (µg)	**Chiều dày cuvet sử dụng (cm)**
5 – 200	**15**
20 – 400	**5**
50 – 1000	**2**
100 – 1500	**1**

Dựng đường chuẩn của Mn, xác định nồng độ Mn trong mẫu theo đường chuẩn và hệ số pha loãng hoặc cô đặc mẫu nếu có.

31.8 Sắt

31.8.1 Khái quát

Sắt là nguyên tố phân bố rộng trong đất, đá, thường ở trạng thái có độ tan thấp. Do các phản ứng hóa học, các quá trình sinh học chúng chuyển hóa thành dạng tan, chủ yếu là loại Fe (II) thấm vào nước ngầm. Hàm lượng sắt trong nước ngầm rất khác nhau tuỳ theo từng vùng, thường trong khoảng 0,5 – 50 mg/l. Trong nước sinh hoạt, sắt còn có nguồn gốc từ chất keo tụ sắt, ăn mòn thép và ống gang dẫn nước. Sắt là nguyên tố trong thành phần dinh dưỡng của cơ thể. Lượng sắt cần thiết cho cơ thể phụ thuộc vào tuổi tác, giới tính, vào khoảng 10 – 50 mg/ngày. Để hạn chế sự tích lũy trong cơ thể, mức sử dụng của cơ thể được xác định là 0,8 mg/kg trong ngày, lượng sắt được tính cho tất cả từ các nguồn: thức ăn, nước uống. Lượng sắt trong nước uống được tính là đóng góp khoảng 10 %, tức là khoảng 2 mg/l sẽ không gây ảnh hưởng độc hại đến sức khoẻ. Nước ngầm thiếu oxy có thể chứa tới 5 – 7 mgFe^{2+}/l vẫn trong và không có màu. Khi tiếp xúc với oxy (không khí), sắt (II) lập tức bị oxy hóa tạo ra $Fe(OH)_3$, chất khó tan có màu vàng nhạt. Sự tồn tại của sắt trong nước thúc đẩy sự phát triển của loài "vi khuẩn sắt", chúng sử dụng năng lượng oxy hóa sắt (II) thành sắt (III), xác của chúng tạo thành các lớp màng mỏng phủ lên bề mặt ống dẫn nước. Sắt (III) trong vùng nước chua phèn khó tạo thành hydroxit sắt mà chúng tồn tại ở dạng phức chất với các chất hữu cơ tan, nhất là với axit humic, fulvic ngay cả khi tiếp xúc với không khí. Những hợp chất này có độ bền cao và có thể bị quang phân tạo thành sắt tan dạng Fe (II).

Sắt kết tủa ở dạng hydroxit gây ố bẩn quần áo khi giặt và các dụng cụ trong gia đình với nồng độ lớn hơn 0,3 mg/l. Mùi và vị của sắt hầu như không cảm nhận được ở mức 0,3 mg/l. Nồng độ 1 – 3 mg/l trong nước giếng yếm khí có thể chấp nhận cho mục đích

sinh hoạt về phương diện tính độc hại. Tuy vậy về mặt cảm quan thì yêu cầu nồng độ thấp hơn, nó không những làm ố bẩn quần áo, dụng cụ mà cả các loại thức ăn, rau quả khi nấu nướng, gây mùi tanh khó chịu cho đồ uống, phản ứng với tannin từ các nguồn rau, quả chè gây màu mực đen. Tiêu chuẩn giới hạn cho phép của các nước EU là 0,2 mg/l, của WHO là 0,3 mg/l.

Một số phương pháp được dùng để xác định sắt như hấp thụ nguyên tử, đo quang với O-phenanthrolin…

31.8.2 Phương pháp đo quang với O–phenanthrolin [1:3500-Fe B]

Tổng quát

Nguyên tắc.

Trong dung dịch Fe^{3+} được khử về Fe^{2+} khi đun sôi với axit và hydroxylamin. Fe^{2+} phản ứng với 1,10–phenanthrolin (O–phenanthrolin) ở pH từ 3,2 – 3,3. Ba phân tử phenanthrolin tạo phức vòng càng với một nguyên tử sắt (phức màu đỏ da cam). Cường độ màu của phức là không đổi trong khoảng pH từ 3 – 9. Tuy nhiên pH từ 2,9 – 3,5 đảm bảo quá trình phát triển màu nhanh trong điều kiện dư phenanthrolin.

Các yếu tố ảnh hưởng.

Các yếu tố ảnh hưởng là các tác nhân oxy hóa mạnh, CN^-, NO_2^-, PO_4^{3-} (polyphosphat ảnh hưởng mạnh hơn phosphat đơn), Cr và Zn với nồng độ gấp hơn 10 lần với Fe; Co và Cu vượt quá 5 mg/l, Ni vượt quá 2 mg/l. Bi, Cd, Hg, Mo, Ag tạo kết tủa với phenanthrolin. Đun sôi với axit để chuyển polyphosphat thành phosphat đơn và loại được CN^-, NO_2^- . Thêm lượng dư hydroxylamin để loại ảnh hưởng của các tác nhân oxy hóa mạnh. Khi có sự ảnh hưởng của các ion kim loại, sử dụng lượng dư lớn phenanthrolin. Nếu ảnh hưởng của các ion kim loại quá lớn thì phương pháp chiết có thể được sử dụng.

Nếu có đáng kể màu hoặc chất hữu cơ trong dung dịch mẫu thì có thể cần phải làm bay hơi mẫu, tro hóa nhẹ, phần cặn thu được sau đó hòa tan lại trong axit.

Mức độ phát hiện tối thiểu.

Nồng độ sắt hòa tan hoặc sắt tổng 10 µg/l có thể được phát hiện với máy đo quang sử dụng cuvet có chiều dày 5 cm hoặc dày hơn.

Dụng cụ và thiết bị

- Phễu chiết 125 ml.
- Máy đo quang hoạt động ở bước sóng 510 nm. Chiều dày cuvet 1 cm hoặc dày hơn.

Hóa chất

1. *Axit HCl đặc, chứa ít hơn 0,5 mg Fe/l.*
2. *Dung dịch hydroxylamin.*

Hòa tan 10 g $NH_2OH.HCl$ trong 100 ml nước cất.

3. *Dung dịch đệm amoni acetat.*

Hòa tan 250 g $NH_4C_2H_3O_2$ trong 150 ml nước, thêm 700 ml axit acetic đặc

4. *Dung dịch natri acetat.*

Hòa tan 200 g $NaC_2H_3O_2$ trong 800 ml nước cất.

5. Dung dịch phenanthrolin.

Hòa tan 100 mg 1,10–phenanthrolin monohydrate $C_{12}H_8N_2.H_2O$ trong 100 ml bằng cách khuấy và đun nóng tới 80 ^{0}C, không sôi. Không cần đun nóng nếu thêm 2 giọt axit HCl đặc vào nước. Bỏ dung dịch đi nếu nó có màu đen.

(*Chú ý: một ml dung dịch này là đủ cho một lượng mẫu chứa ít hơn 100 µg Fe)*

6. Dung dịch $KMnO_4$ 0,1 M.

Hòa tan 0,316 g $KMnO_4$ trong nước và pha loãng thành 100 ml.

7. Dung dịch sắt gốc: có thể sử dụng kim loại sắt hoặc muối sắt để chuẩn bị.

7.1. Sử dụng dây sắt đã được đánh bóng để loại bỏ lớp oxit sắt bên ngoài. Cân 200,0 mg sắt cho vào bình định mức 1000 ml. Hòa tan trong 20 ml axit H_2SO_4 6 N và pha loãng tới vạch bằng nước cất. Nồng độ dung dịch thu được là 200 µg/ml (200 mg/l).

7.2. Nếu muối sắt được sử dụng, ví dụ $Fe(NH_4)_2SO_4$, thêm từ từ 20 ml axit H_2SO_4 đặc vào 50 ml nước và hòa tan 1,404 g $Fe(NH_4)_2SO_4.6H_2O$. Thêm từng giọt dung dịch $KMnO_4$ 0,1 M cho tới khi dung dịch có màu hồng nhạt. Pha loãng thành 1000 ml với nước. Dung dịch thu được có nồng độ 200 µg/ml (200mg/l).

8. Dung dịch sắt chuẩn: Chuẩn bị hằng ngày

8.1. *Dung dịch chuẩn (I):* Pha loãng 50,00ml dung dịch gốc thành 1000 ml dung dịch có nồng độ 10,0 µg/ml.

8.2. *Dung dịch chuẩn (II):* Pha loãng 5,00ml dung dịch gốc thành 1000 ml dung dịch có nồng độ 1,0 µg/ml.

Tiến hành đo mẫu.

1. Sắt tổng.

Lắc đều mẫu, lấy 50,0 ml mẫu vào bình nón 125 ml. Nếu mẫu chứa nhiều hơn 200 µg sắt thì sử dụng một lượng chính xác mẫu nhỏ hơn rồi định mức thành 50,0 ml. Thêm 2 ml axit HCl đặc và 1 ml $NH_2OH.HCl$. Thêm vài viên đá bọt, đun tới sôi. Để đảm bảo hòa tan hoàn toàn lượng sắt trong mẫu, tiếp tục đun sôi cho tới khi thể tích mẫu còn 25 – 20 ml.

Làm nguội về nhiệt độ phòng và chuyển về bình định mức 50 hoặc 100 ml. Thêm 10 ml dung dịch đệm amoni acetat và 4 ml dung dịch phenanthrolin, thêm nước cất tới vạch. Lắc đều và để yên trong ít nhất 10 phút để phát triển màu.

2. Sắt hòa tan.

Sau khi lấy mẫu, lọc mẫu ngay lập tức qua giấy lọc 0,45 µm vào một cốc chứa 1 ml axit HCl đặc cho 100 ml mẫu. Phân tích dịch lọc để xác định tổng sắt hòa tan (*như phần 1. Sắt tổng*) hoặc sắt (II) hòa tan (*như phần 3. Sắt (II))*. Tính lượng sắt lơ lửng bằng cách lấy lượng tổng sắt trừ đi lượng sắt hòa tan.

3. Sắt (II).

Xác định sắt (II) càng sớm càng tốt sau khi lấy mẫu vì có sự thay đổi tỷ lệ sắt (III)/ sắt (II) theo thời gian trong môi trường axit. Để xác định sắt (II), axit hóa mẫu với axit HCl tại thời điểm lấy mẫu, theo tỷ lệ 1 ml axit HCl đặc/100 ml mẫu. Đậy nắp chai. Ngay lập tức lấy 50 ml mẫu, thêm 20 ml dung dịch phenanthrolin và 20 ml dung dịch đệm amoni acetat ($NH_4C_2H_3O_2$), lắc đều. Pha loãng thành 100 ml và đo quang trong vòng 5 – 10 phút. Không tiếp xúc với ánh sáng mặt trời. Quá trình phát triển màu xảy ra nhanh

trong điều kiện dư phenanthrolin. Thể tích phenanthrolin cho vào là phù hợp với lượng sắt nhỏ hơn 50 µg; nếu lượng sắt nhiều hơn, sử dụng thể tích phenanthrolin nhiều hơn hoặc dùng dung dịch phenanthrolin đặc hơn. Lấy lượng sắt tổng trừ đi lượng sắt (II) được lượng sắt (III).

4. Đo quang.

Chuẩn bị một dãy dung dịch chuẩn từ dung dịch chuẩn (II) (có nồng độ 1 µg/ml) chứa từ 1 – 10 µg sắt vào bình nón 125 ml, pha loãng thành 50 ml với nước cất, thực hiện các bước giống như *phần 1. Sắt tổng* (từ bước chuyển về bình định mức 50 hoặc 100 ml...).

Đo quang ở bước sóng 510 nm. Bảng 31.12 hướng dẫn chọn cuvet phù hợp khi đo ở bước sóng 510 nm.

Bảng 31.12 Hướng dẫn chọn cuvet trong phép đo sắt

Fe (µg)		**Chiều dày cuvet (cm)**
Trong 50 ml	Trong 100 ml	
50 – 200	100 – 400	1
25 – 100	50 – 200	2
10 – 40	20 – 80	5
5 – 20	10 – 40	10

31.9 Thủy ngân

31.9.1 Khái quát

Là kim loại dạng lỏng ở điều kiện nhiệt độ thường duy nhất, có áp suất hơi đáng kể. Trong lớp vỏ trái đất, thuỷ ngân chiếm tỷ trọng khoảng 5.10^{-5} %. Do khả năng bay hơi cao, thuỷ ngân phân bố rộng khắp. Trong đất không ô nhiễm, nồng độ thuỷ ngân vào khoảng 0,02 – 0,5 mg/kg. Than đá chứa 0,1 – 1 mg/kg, trong dầu mỏ và khí tự nhiên cũng có chứa một lượng nhỏ thuỷ ngân. Thuỷ ngân được sử dụng làm vật liệu điện cực, nhiệt kế, áp kế và trong một số thiết bị khác. Nó còn được sử dụng làm vật liệu hàn răng ở dạng hỗn hống với bạc. Trong một vài trường hợp muối của thuỷ ngân được dùng làm xúc tác (sản xuất polyvinyl clorua (PVC), xúc tác thuỷ ngân trên chất mang than hoạt tính) và chế tạo pin.

Hợp chất thuỷ ngân có độ tan khác nhau: oxit và sunfua thuỷ ngân hầu như không tan, $HgCl_2$ tan tốt (66 g/l tại 20 ^{0}C).

Nồng độ thuỷ ngân trong nước ngầm, nước mặt thấp, thường nhỏ hơn 0,5 ●g/l. Nó có thể tồn tại ở dạng kim loại hoặc hóa trị +2. Trong môi trường nước giàu oxy thì chủ yếu ở dạng hóa trị hai, trong nước ít oxy và pH > 5 thì tồn tại ở dạng kim loại.

Thuỷ ngân kìm hãm khả năng tự làm sạch của các nguồn nước ngay ở mức nồng độ 18 ●g/l. Quá trình trao đổi chất của cơ thể vi sinh bị rối loạn do sự kìm hãm hoạt động của enzym khi có mặt thuỷ ngân. Một số vi sinh có khả năng chuyển hóa hợp chất thuỷ ngân vô cơ thành dạng metyl làm tăng thêm tính độc của nó. Tảo và một số vi sinh trong nước biển có khả năng tích lũy thuỷ ngân với hệ số 500 – 100.000 lần. Hàm lượng thuỷ

ngân trong một số loài cá biển có thể tới 20 mgHg/kg. Thuỷ ngân có thể bị hấp phụ trên các hạt lơ lửng và sa lắng.

Lượng thuỷ ngân thâm nhập vào cơ thể người từ nguồn thức ăn nằm trong khoảng 2 – 20 mg/ngày tuỳ theo các vùng khác nhau. Độc tính của thuỷ ngân phụ thuộc vào dạng hợp chất hóa học: thuỷ ngân hóa trị hai độc hơn hóa trị một, hợp chất hữu cơ độc hơn hợp chất vô cơ và phụ thuộc vào độ tan, tức là sự phân bố của chúng trong môi trường nước.

Độc tính của thuỷ ngân là do tác dụng kìm hãm hoạt động của enzym vì nó kết hợp với nhóm sulfhydryl của protein. Ngoài ra nó còn phá hoại màng sinh học và làm giảm hàm lượng axit ribonucleic trong tế bào. Đối tượng thuỷ ngân gây hại là thận và hệ thần kinh trung ương. Trong trường hợp đặc biệt có thể chết người. Biểu hiện độc do thuỷ ngân thể hiện ở sự mất khả năng tập trung, tính tình thất thường.

Thuỷ ngân metyl là hợp chất rất độc do khả năng hòa tan tốt trong mỡ, thể hiện ở sự co lại của vùng mặt, thính giác kém, mất trí nhớ. Nồng độ quy định trong nước uống theo WHO và phần phần lớn các quốc gia là 1 ●g/l.

Một số phương pháp được dùng để xác định thủy ngân như: hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh (CV-AAS), đo quang với dithizon....

31.9.2 Phương pháp đo quang với dithizon

Tổng quát

Nguyên tắc.

Hg^{2+} phản ứng với dithizon trong cloroform tạo thành một hợp chất màu vàng, có độ hấp thụ quang cực đại ở bước sóng 492 nm.

Các yếu tố ảnh hưởng.

Cu, Pd, Au, Pt (II) và Ag phản ứng với dithizon trong môi trường axit. Phức của Cu với dithizon tồn tại ở pha hữu cơ trong khi Hg ở trong pha nước.

Phức Hg – dithizon phải được đo nhanh vì nó nhạy sáng.

Mức độ phát hiện tối thiểu

1 µg Hg/10 ml mẫu cuối cùng tương đương 2 µg Hg/l khi 500 ml mẫu được dùng.

Dụng cụ và thiết bị

- Máy đo quang hoạt động ở bước sóng 492 nm. Chiều dày cuvet 1 cm hoặc dày hơn.
- Phễu chiết 250 và 1000 ml.

Hóa chất

1. Nước không nhiễm thủy ngân.

Sử dụng nước cất 2 lần hoặc cho nước cất một lần qua cột trao đổi ion để chuẩn bị các hoá chất và pha loãng.

2. Dung dịch thủy ngân gốc.

Hòa tan 0,1354 g $HgCl_2$ trong 700 ml nước, thêm 1,5 ml axit HNO_3 đặc, định mức thành 1000 ml với nước cất. Nồng độ của dung dịch gốc 100 µg Hg/ml (100 mg Hg/l).

3. Dung dịch thủy ngân chuẩn.

Pha loãng 1,00 ml dung dịch thủy ngân gốc thành 100 ml dung dịch có nồng độ 1 μg Hg/ml. Chuẩn bị ngay trước khi sử dụng.

4. Dung dịch thuốc tím, $KMnO_4$.

Hòa tan 50 g $KMnO_4$ trong nước và định mức thành 1 lít.

5. Dung dịch hydroxylamin.

Hòa tan 50 g $NH_2OH.HCl$ trong 100 ml nước.

6. Dung dịch dithizon gốc(I).

Hoà tan 5 mg diphenylthiocarbazone trong 50 ml $CHCl_3$. Giữ lạnh trong lọ màu nâu.

7. Dung dịch dithizon làm viêc.

Pha loãng 60 ml dung dịch dithizon gốc (I) bằng $CHCl_3$ tới 1000ml, 1 ml = 6 μg dithizon.

8. Axit sunfuric, H_2SO_4 0,25 N.

Pha 250 ml dung dịch axit H_2SO_4 1 N thành 1000 ml bằng nước cất.

9. Dung dịch kali bromua, KBr.

Hòa tan 40 g KBr trong 100 ml nước.

10. Cloroform ($CHCl_3$).

11. Dung dịch đệm phosphat-carbonat.

Hoà tan 150 g $NaHPO_4.12H_2O$ và 38 g K_2CO_3 khan trong 1lít nước cất. Chiết nhiều lần với dithizon (mỗi lần 10 ml) tới khi dịch chiết cuối cùng còn nguyên màu xanh. Rửa bằng $CHCl_3$ cho tới khi hết dithizon dư.

12. Natri sunphat khan, Na_2SO_4.

Tiến hành đo mẫu.

1. Lập đường chuẩn.

Lấy 0; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00 μg Hg từ dung dịch Hg chuẩn vào các cốc khác nhau. Thêm vào mỗi cốc 500 ml nước cất, 1 ml dung dịch $KMnO_4$ và 10 ml axit H_2SO_4 đặc. Lắc và đun sôi. Nếu cần, thêm $KMnO_4$ tới khi màu hồng bền. Sau khi dừng sôi, thêm cẩn thận 5 ml dung dịch $K_2S_2O_8$ và để nguội trong 30 phút, thêm 1 hoặc 2 giọt dung dịch $NH_2OH.HCl$ để mất màu hồng. Khi các dung dịch đã nguội, chuyển vào các phễu chiết 1000 ml khác nhau. Thêm khoảng 25 ml dung dịch dithizon, lắc phễu thật mạnh và chuyển pha hữu cơ vào phễu chiết 250 ml. Lập lại quá trình chiết ít nhất ba lần để đảm bảo màu của lớp dithizon cuối cùng có cùng màu xanh như dithizon nguyên gốc. Rửa dịch chiết dithizon thu hồi bằng 50 ml dung dịch H_2SO_4 0,25 N. Chuyển dịch chiết dithizon đã được rửa vào một phễu chiết 250 ml khác. Thêm 50 ml dung dịch H_2SO_4 0,25 N và 10 ml dung dịch KBr, lắc mạnh để chuyển Hg ở dạng phức Hg – dithizon từ pha hữu cơ sang pha nước. Bỏ lớp dithizon bên dưới. Rửa pha nước bằng từng lượng nhỏ $CHCl_3$ và bỏ phần $CHCl_3$. Cho 20 ml dung dịch đệm phosphat – carbonat vào mỗi phễu chiết và thêm 10 ml dung dịch dithizon chuẩn, lắc mạnh, sau đó tách chuyển phức Hg – dithizon vào cốc. Dịch chiết dithizon cuối cùng phải có màu xanh nhạt. Chuyển dịch chiết Hg – dithizon vào cuvet và đo độ hấp thụ ánh quang ở bước sóng 492 nm.

2. Xử lý mẫu.

Mẫu axit hóa bằng axit HNO_3 đặc với tỷ lệ 1,5 ml axit đặc trong 1 lít mẫu không ảnh hưởng tới phép xác định. Sử dụng thể tích mẫu lớn (500 ml) để tăng độ hấp thụ quang, dùng nước cất có bổ sung tất cả các hóa chất như mẫu thật để làm mẫu trắng. Các bước tiếp theo được tiến hành như khi dựng đường chuẩn (xem phần *1. Lập đường chuẩn).* Nồng độ thủy ngân trong mẫu được tính dựa vào đường chuẩn.

32. NHÔM

32.1 Khái quát

Nhôm là nguyên tố dễ gặp và phân bố rộng, chiếm tới 8 % của vỏ trái đất, là thành phần hóa học thông dụng trong đất, cây cối, tế bào động vật. Nhôm được sử dụng làm chất keo tụ cho quá trình xử lý nước đặc biệt là nước mặt (khoảng 70 % lượng nước sinh hoạt ở Việt Nam). Nhôm thâm nhập vào cơ thể người qua con đường thức ăn và nước uống, khoảng 5 % có nguồn gốc từ nước uống.

Nước được lắng trong bằng keo tụ nhôm chứa một lượng nhôm tồn dư nhất định. Phụ thuộc vào pH của nước, lượng tồn dư này lớn ở vùng pH thấp do ion nhôm không thuỷ phân được nằm ở dạng Al^{3+} và ở vùng pH cao do tạo thành hợp chất aluminat ($Al(OH)_4^{-}$) dễ tan. Trong vùng pH = 5,34 – 6,96 lượng tồn dư (độ tan) của nhôm là thấp nhất do nhôm hydroxit tồn tại là chủ yếu. Độ tan của nhôm tăng vọt khi pH nhỏ hơn 5,2 và lớn hơn 7,5 . Nếu keo tụ ở vùng đó thì nước sẽ chứa nhiều nhôm hơn lượng cho phép theo quy định của EU. Nếu quá trình kỹ thuật xử lý không được khống chế chặt chẽ sẽ dẫn tới sự dư thừa nhôm trong đó.

Nhôm tồn tại trong nước do quá trình chiết từ đất và đá đặc biệt là các vùng mà nước có dung lượng đệm thấp và nhiều mưa. Nước mua có chứa một phần axit là dung môi chiết rất tốt và kết quả là nước bề mặt của vùng đó chứa nhiều nhôm. Những vùng đất chua vì vậy thường chứa nhiều ion nhôm và ion sắt, có thể lên tới nồng độ 0,6 mg/l, đặc biệt ở các vùng có trồng rừng. Những vùng có nguy cơ cao nhất là ở vùng ven biển, lưu vực sông phải hứng chịu nhiều gió và tiếp nhận thành phần sa lắng mang theo nhiều loại muối, chúng làm tăng độ axit và thúc đẩy quá trình hòa tan nhôm từ đất đá.

Nguồn nhôm chủ yếu đưa vào cơ thể là từ thức ăn, từ 5 – 20 mg/ngày tuỳ thuộc vào thói quen ăn và uống. Ví dụ trong chè chứa nhiều nhôm với hàm lượng cao hơn nước từ 20 – 200 lần. Nhôm cũng bị hòa tan từ các dụng cụ nấu nướng. Các thức ăn có vị chua: cà chua, gia vị, dấm, axit trong xoong, nồi nhôm chứa khá nhiều nhôm. Nếu dùng phin pha cà phê làm bằng nhôm, nồng độ nhôm trong đó có thể tới 4,1 mg/l, trong đó 85 % có nguồn gốc từ phin lọc. Một số hộp đựng, giấy bao gói cũng làm tăng hàm lượng nhôm trong thức ăn, đồ uống.

Theo tổ chức y tế thế giới (WHO) thì nhôm có tính độc thấp với động vật nên lượng vào cơ thể cho phép tạm thời là 7 mg/kg trong một tuần, tuy vậy việc trao đổi chất của nhôm trong cơ thể người chưa được nghiên cứu kỹ. Trong những năm gần đây kết quả nghiên cứu cho thấy nhiều thông tin về tính độc của nhôm cần quan tâm có liên quan đến một số bệnh: đãng trí, phát âm không theo ý muốn, co giật và rối loạn cơ bắp (Parkinson). Những bệnh này được phát hiện nhiều ở vùng đất và nước chứa nhiều nhôm, sắt, silic, ít canxi, magie.

Bệnh đãng trí Alzheimen ở người chưa già (45 – 50 tuổi) là bệnh có liên quan với nồng độ nhôm cao trong nước uống, là bệnh tiến triển chậm biểu hiện ở việc chậm nhận thức, khó ghi nhớ trong việc tính toán và ngôn ngữ, ở giai đoạn cuối thể hiện ở việc không tự kiềm chế, điều khiển quá trình tiểu tiện, không tự sinh hoạt được vì không điều khiển được cơ bắp một cách hữu hiệu. Thời gian ủ bệnh kéo dài từ 18 tháng đến 19 năm, trung bình là 8 năm. Ở Mỹ số người ở giai đoạn bệnh nặng là 1,2 triệu, bệnh ở mức trung bình là 2,5 triệu. Với thời gian và tuổi tác số người mặc hội chứng trên có thể tới 20 %.

Người ta cũng cho rằng hợp chất nhôm vô cơ ít được cơ thể hấp thụ và nhanh chóng thải qua đường nước tiểu. Hàm lượng nhôm quy định của nhiều quốc gia và WHO là 0,2 mg/l.

Một số phương pháp được dùng để xác định nhôm là: hấp thụ nguyên tử, đo quang với eriochrome cyanine R.....

32.2 Phương pháp đo quang với Eriochrome cyanine R [1:3500-Al B]

Tổng quát

Nguyên tắc.

Trong môi trường pH = 6,0 nhôm tạo với Eriochrome cyanine R một phức chất màu đỏ hồng có độ hấp thụ quang cực đại ở bước sóng 535 nm. Cường độ màu phụ thuộc vào nồng độ nhôm, thời gian phản ứng, nhiệt độ, pH, độ kiềm và nồng độ của các ion khác trong mẫu. Ảnh hưởng của sắt và mangan, hai nguyên tố thường xuất hiện cùng với nhôm được loại bỏ bằng cách thêm axit ascorbic. Khoảng nồng độ tối ưu khi xác định nhôm theo phương pháp này là từ 20 – 300 µg/l nhưng có thể mở rộng bằng cách pha loãng mẫu.

Các yếu tố ảnh hưởng.

Sai số âm có thể do florua, polyphosphat. Khi nồng độ florua là không đổi, phần trăm sai số giảm đi khi tăng lượng nhôm. Một quá trình được đưa ra để loại bỏ ảnh hưởng của phosphat (xem phần đo mẫu ở dưới). Nồng độ phosphat đơn dưới 10 mg/l không gây ảnh hưởng. Ảnh hưởng lượng nhỏ độ kiềm được loại bỏ bằng cách axit hóa mẫu quá điểm chuyển màu của metyl da cam. Sunfat không ảnh hưởng khi nồng độ dưới 2000 mg/l.

Mức độ phát hiện tối thiểu.

Nồng độ nhỏ nhất của nhôm có thể được phát hiện khi dùng phương pháp này trong điều kiện vắng mặt florua và polyphosphat là khoảng 6 µg/l.

Dụng cụ và thiết bị.

- Máy đo quang hoạt động ở bước sóng 535 nm. Chiều dày cuvet 1 cm hoặc dày hơn

Hóa chất

1. *Dung dịch nhôm gốc.*

Hòa tan 500,0 mg kim loại nhôm trong 10 ml axit HCl đặc, đun nóng nhẹ, pha loãng thành 1000 ml với nước cất. Dung dịch thu được có nồng độ 500 µg/ml.

2. *Dung dịch nhôm chuẩn.*

Pha loàng 10,00 ml dung dịch nhôm gốc thành 1000 ml dung dịch có nồng độ 5,00 µg/ml. Chuẩn bị hàng ngày.

3. Axit H_2SO_4 0,02 N và 6 N.

4. Dung dịch axit ascorbic.

Hòa tan 0,1 g axit ascorbic trong 100 ml nước. Chuẩn bị hàng ngày.

5. Dung dịch đệm.

Hòa tan 136 g $NaC_2H_3O_2.3H_2O$ trong nước, thêm 40 ml axit acetic 1 N và pha loãng thành 1 lít.

6. Dung dịch thuốc thử gốc.

Hòa tan 300 mg Eriochrome cyanine R trong 50 ml nước. Điều chỉnh pH từ khoảng 9 xuống 2,9 với axit acetic (1+1). Pha loãng thành 100 ml với nước cất.

7. Dung dịch thuốc thử làm việc.

Pha loãng 10,0 ml dung dịch thuốc thử gốc thành 100 ml với nước cất. Dung dịch này bền trong ít nhất 6 tháng.

8. Dung dịch EDTA 0,01 M (xem mục 28.2, phần hóa chất).

9. Dung dịch natri hydroxit, NaOH 1 N và 0,1 N

10. Dung dịch chỉ thị metyl da cam.

Hòa tan 0,5 g metyl da cam trong 100 ml cồn (etanol) 20 % hoặc trong 100 ml nước cất.

Tiến hành đo mẫu.

1. Chuẩn bị đường chuẩn.

Chuẩn bị một dãy dung dịch chuẩn nhôm có nồng độ 0 – 280 •g/1 trong bình định mức 25 ml, chuyển vào các cốc 50 ml, thêm 1 ml dung dịch H_2SO_4 0,02 N, 1 ml dung dịch axit ascorbic, 10 ml dung dịch đệm, 5 ml dung dịch thuốc thử làm việc, sau mỗi lần cho hóa chất lắc đều. Ngay sau đó bổ sung thêm nước cất thành 50 ml, lắc đều và để yên từ 5 – 10 phút. Màu của dung dịch bắt đầu nhạt dần sau 15 phút.

Đo độ hấp thụ quang các dung dịch chuẩn với mẫu trắng không chứa nhôm ở bước sóng 535 nm. Từ kết quả thu được dựng đường chuẩn của nhôm.

2. Xử lý mẫu trong điều kiện vắng mặt florua và polyphosphat.

Lấy 25 ml mẫu hoặc một thể tích xác định rồi định mức thành 25 ml vào cốc, thêm vài giọt chỉ thị metyl da cam và chuẩn độ với dung dịch axit H_2SO_4 0,02 N tới màu hồng nhạt. Ghi lại thể tích axit H_2SO_4 đã dùng, bỏ mẫu đó đi. Thêm vào 2 mẫu giống nhau (ở nhiệt độ phòng) cùng lượng axit H_2SO_4 đã dùng để chuẩn độ ở trên, cho dư thêm 1 ml axit.

Với một mẫu, thêm 1 ml dung dịch EDTA. Mẫu này là mẫu trắng do EDTA tạo phức với nhôm có mặt trong mẫu và mẫu này bù vào độ màu và độ đục khi phân tích mẫu thật. Cho vào cả hai mẫu 1 ml axit ascorbic, 10 ml dung dịch đệm, 5 ml dung dịch thuốc thử làm việc, các bước giống như chuẩn bị khi dựng đường chuẩn ở trên. Sau khi thêm hóa chất 5 – 10 phút, đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 535 nm, sử dụng mẫu có bổ sung EDTA làm mẫu trắng.

Nồng độ nhôm trong mẫu được tính dựa vào đường chuẩn và sự pha loãng mẫu nếu có.

3. Loại bỏ ảnh hưởng của phosphat.

Thêm 1,7 ml dung dịch axit H_2SO_4 6 N vào 100 ml mẫu trong bình nón 200 ml. Đun nóng trên bếp điện ít nhất 90 phút, chú ý không đun sôi. Đun cho thể tích mẫu còn khoảng 25 ml. Sau khi làm nguội, trung hòa tới pH khoảng 4,3 – 4,5 với dung dịch NaOH, sử dụng dung dịch NaOH 1 N lúc bắt đầu chuẩn, 0,1 N lúc cuối của quá trình chuẩn. Kiểm tra bằng máy đo pH. Thêm nước cất tới 100 ml, sử dụng 25 ml để đo mẫu.

4. Hiệu chỉnh ảnh hưởng của florua.

Xác định nồng độ florua trong mẫu theo phương pháp đo quang với thuốc thử SPANDS (xem mục 36.4). Thêm vào các dung dịch chuẩn (khi dựng đường chuẩn) một lượng florua giống như trong mẫu thật, sau đó tiến hành dựng đường chuẩn theo các bước như phần 1 ở trên.

33. CLO DƯ

33.1 Khái quát

Ngoài các tạp chất vô cơ, hữu cơ… trong nước còn có rất nhiều loại sinh vật như virus, vi khuẩn và động vật nguyên sinh có khả năng gây bệnh cho con người, chính vì vậy các nguồn nước sinh hoạt hay nước thải đều cần phải có quá trình khử trùng trước khi sử dụng hay xả thải vào nguồn nhận; quá trình khử trùng là bước rất cần thiết và thường là bước cuối cùng trong các hệ thống xử lý nước sinh hoạt và nước thải. Cơ sở của phương pháp khử trùng là sử dụng chất oxy hóa mạnh hơn để oxy hóa men của tế bào vi sinh vật và tiêu diệt chúng. Các hóa chất thường dùng là: clo (Cl_2); clo dioxit (ClO_2); axit hypocloro và các muối của nó; ozon, $KMnO_4$…

Quá trình clo hóa cho nước sinh hoạt và nước thải là quá trình khử trùng bằng clo (Cl_2) hay một số hợp chất của clo (canxi hypoclorit ($Ca(OCl)_2$), natri hypoclorit (NaOCl), clo dioxit (ClO_2)…) để loại bỏ khỏi nước những sinh vật gây bệnh để tránh sự lây nhiễm cho con người.

Clo là một chất oxy hóa mạnh, ở bất cứ dạng nào, nguyên chất hay hợp chất, khi clo tác dụng với nước đều tạo ra các phân tử axit hypocloro (HOCl), một hợp chất có khả năng khử trùng rất mạnh**.**

Cơ chế khử trùng của clo: Quá trình phá hủy vi sinh vật xảy ra qua hai giai đoạn: đầu tiên chất khử trùng khuếch tán xuyên qua vỏ tế bào của vi sinh vật, sau đó phản ứng với men bên trong tế bào và phá hoại quá trình trao đổi chất dẫn đến tiêu diệt tế bào.

Tốc độ phản ứng quá trình khử trùng được xác định bằng động học của quá trình khuếch tán chất khử trùng qua vỏ tế bào và động học của quá trình phân hủy men tế bào. Tốc độ quá trình khử trùng tăng khi nồng độ của chất khử trùng và nhiệt độ của nước tăng, ngoài ra tốc độ khử trùng còn phụ thuộc vào dạng không phân ly của chất khử trùng, vì quá trình khuếch tán qua vỏ tế bào xảy ra nhanh hơn cả quá trình phân ly. Tốc độ quá trình khử trùng còn phụ thuộc vào cả hàm lượng các chất hữu cơ, các cặn lơ lửng và các chất khử khác có mặt trong nước; khi các chất này có hàm lượng cao trong nước thì tốc độ quá trình khử trùng sẽ giảm đi đáng kể.

Khi cho clo tác dụng với nước, phản ứng đặc trưng xảy ra là quá trình thủy phân clo, tạo thành axit hypocloro và axit clohydric:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl$$

Ở dạng phân ly ta có: $Cl_2 + H_2O \rightarrow 2H^+ + OCl^- + Cl^-$

Tương tự khi dùng clorua vôi làm chất khử trùng ta có:

$$Ca(OCl)_2 + H_2O \rightarrow CaO + 2HOCl$$

$$2HOCl \rightarrow 2H^+ + 2OCl^-$$

Khả năng khử trùng của clo phụ thuộc vào hàm lượng HOCl có trong nước. Nồng độ HOCl phụ thuộc vào lượng ion H^+ trong nước hay phụ thuộc vào pH của nước. Khi:

pH = 6 thì HOCl chiếm 99,5 %, OCl^- chiếm 0,5 %

pH = 7 thì HOCl chiếm 79 %, OCl^- chiếm 21 %

pH = 8 thì HOCl chiếm 25 %, OCl^- chiếm 75 %

HOCl không phân ly là thành phần khử trùng chính trong nước, thành phần này chỉ có giá trị cao ở pH thấp, điều đó cũng nói lên rằng quá trình dùng clo để khử trùng trong nước chỉ có được hiệu quả cao khi tiến hành ở pH thấp.

Trong nước tồn tại rất nhiều tạp chất có thể bị oxy hóa hay phản ứng với clo: các chất vô cơ Fe^{2+}, H_2S, NO_2^-, Mn^{2+}, NH_4^+, các chất hữu cơ có bản chất khác nhau. Đặc tính của phản ứng giữa các chất vô cơ với clo hoạt động là khá nhanh, với các chất hữu cơ có tốc độ chậm. Các hợp chất phenol, andehit, xeton, pyrol đều có thể bị clo hóa, trong các tạp chất thì protein là loại khó tham gia phản ứng clo hóa nhất. Khi trong nước có chứa phenol, nếu cho clo vào sẽ tạo ra clorophenol gây mùi vị khó chịu, trong trường hợp này nhất thiết phải tiến hành amoniac hóa trước khi khử trùng. Các axit humic, fulvic có thể bị clo hóa và bị phân huỷ thành những phân tử nhỏ hơn, các hợp chất clo hữu cơ dễ bay hơi hay họ chất trihalometan (THM). Các hợp chất của trihalometan (THM) như: cloroform, diclometan, 1,2-dicloetan và carbon tetraclorua thường có tính độc cao và một số chất bị coi là tác nhân gây ung thư. Vì lý do đó những nguồn nước chứa nhiều tạp chất hữu cơ không thích hợp cho quá trình khử trùng bằng clo hoặc nếu tiến hành clo hóa không hợp lý, quá dư liều lượng cũng thúc đẩy sự hình thành các tạp chất hữu cơ độc hại.

Cách chủ yếu để giảm hay kiểm soát THM trong nước uống thường được làm:

- Loại bỏ những tiền chất của THM trước khi clo hóa.

- Loại bỏ THM bằng cách lọc qua than hoạt tính.

- Sử dụng những chất khử trùng khác thông thường không tạo thành THM (ví dụ như cloamin, ozon, hay tia cực tím).

Khi trong nước có mặt amoniac hay amoni, chúng có thể tác dụng với clo trong axit hypocloro hoặc ion hypoclorit để hình thành các hợp chất cloamin theo các phản ứng sau:

$$NH_3 + HOCl \rightarrow NH_2Cl \text{ (monocloamin)} + H_2O$$

$$NH_2Cl + HOCl \rightarrow NHCl_2 \text{ (dicloamin)} + H_2O$$

$$NHCl_2 + HOCl \rightarrow NCl_3 \text{ (tricloamin)} + H_2O$$

Sản phẩm monocloamin và dicloamin hình thành phụ thuộc vào pH của môi trường. pH càng cao, lượng clo liên kết để tạo thành dicloamin càng thấp và nồng độ

monocloamin càng cao. Hơn nữa, nhiều nghiên cứu cho thấy rằng, khả năng khử trùng của monocloamin thường thấp hơn so với của dicloamin khoảng từ 3 đến 5 lần; so với clo, khả năng khử trùng của dicloamin lại thấp hơn từ 20 đến 25 lần. Chính điều đó giải thích vì sao quá trình khử trùng lại xảy ra có hiệu quả hơn khi môi trường có pH thấp.

Để đảm bảo cho quá trình khử trùng đạt được hiệu quả hoàn toàn, người ta thường tính đến một lượng clo dư thích hợp trong nước sau quá trình khử trùng. Trong hệ thống khử trùng có chứa amoniac hoặc amoni, lượng clo tham gia phản ứng để tạo thành cloamin được gọi là clo liên kết. Tổng hàm lượng của clo tự do (dưới dạng Cl_2, HOCl và ClO^-) và lượng clo liên kết được gọi là clo hoạt động khử trùng, do khả năng diệt trùng của clo tự do và clo liên kết khác nhau mà lượng clo dư cần thiết để đảm bảo khử trùng triệt để cũng dược đánh giá ở mức khác nhau.

Điểm tới hạn (breakpoint) rất quan trọng trong tính toán hàm lượng clo cho vào. Điểm tới hạn là điểm bão hòa của các phản ứng khử trùng. Tại điểm tới hạn, clo thêm vào sẽ trở thành clo dư. Để đánh giá hiệu quả của quá trình khử trùng nước thải bằng clo, ta thường thực hiện bằng cách kiểm tra số dư lượng hóa chất đã sử dụng và bằng cách xác định hàm lượng clo dư trong nước thải sau khi tiếp xúc với clo.

Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Hàm lượng clo hoạt động (clorin - Cl^+) trong nước thường không ổn định và thường giảm rất nhanh. Tiếp xúc với ánh sáng mặt trời hay các nguồn ánh sáng khác hay lắc mạnh sẽ làm giảm hàm lượng clo hoạt động. Chính vì vậy, cần phải xác định ngay hàm lượng clo hoạt động ngay sau khi lấy mẫu, để tránh ánh sáng và rung lắc mẫu. Không lưu giữ mẫu cần phân tích chỉ tiêu clo hoạt động.

Lựa chọn phương pháp phân tích

Có nhiều phương pháp xác định: chuẩn độ iod, phương pháp chuẩn độ điện thế, phương pháp so màu (orthotolidin, DPD, O-T (Snort)).

Phương pháp chuẩn độ iod thích hợp cho việc xác định nồng độ clo hoạt động tổng số khoảng 1 mg/l. Phương pháp iod chịu rất nhiều ảnh hưởng, nhìn chung tỷ lệ với lượng KI và H^+ thêm vào.

Phương pháp chuẩn độ điện thế là một phép so sánh chuẩn để xác định hàm lượng clo dạng tự do hay dạng kết hợp. Phương pháp này ít chịu ảnh hưởng của các chất oxy hóa, thay đổi nhiệt độ, độ đục và độ màu. Phương pháp này không đơn giản như phương pháp so màu và đòi hỏi kỹ năng người làm phải tốt hơn để đạt được kết quả tin cậy tốt nhất. Mất (giảm) hàm lượng clo có thể xảy ra do quá trình khuấy bằng các thiết bị. Điện cực cần được làm sạch và kiểm tra để có điểm cuối (điểm chuyển màu) rõ ràng.

Phương pháp so màu DPD xác định clo tự do đơn giản hơn so với phương pháp chuẩn độ điện thế. Phương pháp này được đưa ra để đánh giá các phần riêng biệt như monocloamin, dicloamin và dạng clo liên kết. Hàm hượng monocloamin cao sẽ ảnh hưởng tới xác định clo tự do trừ khi phản ứng được dừng lại bằng cách cho thêm arsenit hoặc thioacetamide. Ngoài ra, phương pháp DPD bị ảnh hưởng bởi các dạng oxy hóa của mangan trừ khi nó được bù bởi mẫu trắng.

33.2 Phương pháp chuẩn độ iod [1:4500-Cl B]:2012

Nguyên tắc

Clo hoạt động (chlorine) sẽ giải phóng iod tự do (I_2) từ dung dịch KI ở pH nhỏ hơn hoặc bằng 8. I_2 tự do sẽ được chuẩn độ bằng dung dịch natri thiosunfat ($Na_2S_2O_3$) chuẩn và sử dụng hồ tinh bột làm chất chỉ thị. Chuẩn độ ở pH từ 3 đến 4 bởi vì phản ứng không xảy ra ở vùng pH trung tính do bởi quá trình oxy hóa một phần natri thiosunfat thành sunfat.

Yếu tố ảnh hưởng

Các dạng oxy hóa của mangan và các chất oxy hóa khác đều là chất gây ảnh hưởng. Các chất khử như chất hữu cơ, sunfua cũng là những chất gây ảnh hưởng. Mặc dù chuẩn độ được tiến hành trong môi trường trung tính sẽ làm giảm thiểu ảnh hưởng của ion sắt (III) và nitrit, chuẩn độ ở môi trường axit sẽ được lựa chọn hơn bởi vì các dạng clo liên kết không phản ứng ở pH = 7,0. Chỉ sử dụng axit acetic cho chuẩn độ axit; axit sunfuric sẽ làm tăng ảnh hưởng; không bao giờ được sử dụng axit clohydric.

Hóa chất

1. *Axit Acetic.*
2. *Kali iodua, KI tinh thể.*
3. *Dung dịch natri thiosunfat 0,1 N.*

Hoà tan 25 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ trong nước cất nóng, sau đó định mức thành 1 lít bằng nước cất. Xác định lại nồng độ của dung dịch này bằng chuẩn độ với dung dịch kali bi-iodat chuẩn hay dung dịch kali dicromat sau khi lưu giữ khoảng 2 tuần. Cần thiết lưu giữ trong thời gian này để cho phép oxy hóa các ion bisunfit có mặt trong dung dịch. Sử dụng nước cất nóng và thêm vài ml $CHCl_3$ để giảm thiểu phân hủy của vi sinh.

Chuẩn độ lại nồng độ của dung dịch natri thiosunfat 0,1 N theo các cách sau:

1) Phương pháp iodat: hòa tan 3,249 g kali bi-iodat khan ($KH(IO_3)_2$) hoặc 3,567 g KIO_3 (đã được sấy khô ở 103 ^{0}C trong 1 h) trong nước cất và định mức thành 1 lít, thu được dung dịch nồng độ 0,1000 N. Giữ trong lọ thủy tinh có nắp.

Lấy 80 ml nước cất vào cốc thủy tinh 250 ml, thêm 1 ml axit H_2SO_4 đặc, 10,00 ml dung dịch $KH(IO_3)_2$ 0,1000 N và 1 g KI. Dùng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1N để chuẩn độ ngay lập tức cho đến khi còn màu vàng nhạt. Cho thêm chỉ thị hồ tinh bột và chuẩn độ tiếp cho đến khi hết màu xanh.

2) Phương pháp kali dicromat: hòa tan 4,904 g kali dicromat khan ($K_2Cr_2O_7$) (đã được sấy khô ở 103 ^{0}C trong 1 h) trong nước cất và định mức thành 1 lít, thu được dung dịch nồng độ 0,1000 N. Giữ trong lọ thủy tinh có nắp.

Tương tự như phương pháp iodat, chỉ thay 10,00 ml $KH(IO_3)_2$ bằng 10,00 ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$. Sau đó lắc đều và để yên trong bóng tối khoảng 6 phút trước khi dùng $Na_2S_2O_3$ 0,1 N để chuẩn độ.

$$N_1 = \frac{V_2.N_2}{V_1} \qquad (33\text{-}1)$$

Trong đó:

N_1: nồng độ đương lượng của $Na_2S_2O_3$ (N)

V_1: thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ vừa chuẩn độ (ml)

N_2: nồng độ đương lượng của $KH(IO_3)_2$ hay của $K_2Cr_2O_7$ (N)

V_2: thể tích dung dịch $KH(IO_3)_2$ hay của $K_2Cr_2O_7$ (ml)

4. Dung dịch natri thiosunfat 0,01 N.

Lấy 50 ml dung dịch natri thiosunfat 0,1 N pha thành 500 ml với nước cất.

5. Dung dịch hồ tinh bột.

Hoà tan 0,5 g hồ tinh bột vào 100 ml nước cất nóng, khuấy đều sau đó đun sôi trong vài phút. Bảo quản với 0,125 g salicylic axit và 0,4 g kẽm clorua, hoặc hỗn hợp gồm 0,4 g natri propionat và 0,2 g natri azid cho 100 ml dung dịch hồ tinh bột.

6. Dung dịch arsenit chuẩn 0,1 N.

Cân chính xác 4,95 g arsenic trioxit As_2O_3 và cho vào bình định mức 1 lít. Thêm 15 g NaOH và 100 ml nước cất, lắc nhẹ cho tan hết hóa chất. Thêm nước cất đến khoảng 250 ml, và sục khí CO_2 vào cho bão hòa để chuyển tất cả NaOH thành $NaHCO_3$. Định mức tới vạch 1 lít và lắc đều. *Chú ý: Dung dịch này độc và là chất gây ung thư.*

$$\text{Nồng độ đương lượng (N)} = \frac{g As_2O_3}{49,455}$$

7. Dung dịch iod (I_2) chuẩn 0,1 N.

Hòa tan 40 g KI vào 25 ml nước cất (nước không có Cl^+), thêm 13 g I_2 tinh thể và khuấy cho đến khi tan hết, sau đó định mức thành 1 lít.

Chuẩn hóa lại dung dịch: Lấy 40 - 50 ml dung dịch arsenit vào bình tam giác và chuẩn độ với dung dịch I_2 0,1 N, sử dụng dung dịch hồ tinh bột làm chỉ thị. Để có được kết quả chính xác, phải chắc chắn rằng dung dịch đã được bão hòa CO_2 ở điểm cuối quá trình chuẩn độ, bằng cách nhỏ thêm vài giọt axit HCl để giải phóng đủ lượng CO_2 để bão hòa dung dịch. Hoặc có thể chuẩn độ lại bằng dung dịch natri thiosunfat.

8. Dung dịch chất chuẩn độ I_2 chuẩn 0,02 N.

Hòa tan 25 g KI trong 200 ml nước cất, bổ sung chính xác 200 ml dung dịch I_2 0,1 N đã được chuẩn hóa, sau đó định mức thành 1 lít bằng nước cất. Có thể chuẩn độ lại theo cách tương tự như quá trình chuẩn hóa dung dịch I_2 0,1 N chuẩn.

Tiến hành xác định.

1. Thể tích mẫu.

Với hàm lượng Clo hoạt động trong khoảng 1 - 10 mg/l, lấy thể tích 100 ml; với nồng độ > 10 mg/l lấy thể tích mẫu ít hơn. Với phương pháp chuẩn độ điện thế thì cần lượng chất chuẩn độ và lượng mẫu ít hơn.

2. Tiến hành chuẩn độ.

Lấy 100 ml mẫu nước cho vào cốc 250 ml, cho 1ml axit acetic và 0,5 g KI (cỡ bằng hạt đậu xanh), lắc cho tan hết. Dùng dung dịch natri thiosunfat 0,01 N chuẩn cho tới khi xuất hiện màu vàng nhạt, cho 5 - 10 giọt hồ tinh bột, lắc đều sẽ xuất hiện màu xanh, chuẩn tiếp tục cho tới khi hết màu.

Nồng độ clo hoạt động được tính như sau:

$$mgCl^{-}l(theoCl_2) \frac{(A - B) \times N \times 35,45 \times 1000}{V_m} \quad (33\text{-}2)$$

Trong đó:

A: thể tích dung dịch natri thiosunfat 0,01 N dùng để chuẩn độ mẫu thực

B: thể tích dung dịch natri thiosunfat 0,01 N dùng để chuẩn độ mẫu trắng

N: nồng độ đương lượng của natri thiosunfat (ở đây là 0,01 N)

V_m: thể tích mẫu đem chuẩn (ở đây là 100 ml)

35,45: khối lượng mol nguyên tử của clo (g)

1000: hệ số chuyển đổi 1 g = 1000 mg.

3. Chuẩn độ mẫu trắng.

Để quá trình chuẩn độ mẫu có kết quả chính xác, cần xác định mẫu trắng bởi mức độ tinh khiết của các hóa chất khử hay oxy hóa đã đóng góp vào kết quả.

Tương tự như cách tiến hành với mẫu, lấy 100 ml nước cất, thêm 1 ml axit acetic, 0,5 g KI và 0,5 ml hồ tinh bột. Thực hiện quá trình chuẩn độ mẫu trắng như sau:

Nếu mẫu có màu xanh, chuẩn độ bằng natri thiosunfat 0,01 N cho đến khi hết màu xanh, ghi lại kết quả. Lúc này B mang giá trị âm.

Nếu mẫu không có màu xanh, nhỏ từng giọt dung dịch I_2 0,02 N cho đến khi có xuất hiện màu xanh, tiến hành chuẩn ngược với natri thiosunfat 0,01 N cho đến khi hết màu xanh, ghi lại sự khác biệt. Lúc này B mang giá trị dương.

33.3 Phương pháp chuẩn độ phức sắt - DPD [1:4500-Cl F]:2012

Nguyên tắc

N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) được sử dụng làm chất chỉ thị cho quá trình chuẩn độ với dung dịch muối sắt amoni sunfat (FAS - ferrous ammonium sunfate), còn gọi là muối Mohr. Trong phương pháp này, không có sự phân biệt giữa các dạng clo hoạt động, mà nó được đơn giản hóa để chỉ đưa ra dạng clo tự do và clo liên kết hoặc tổng clo.

Khi không có mặt ion I^-, clo tự do sẽ phản ứng ngay lập tức với chỉ thị DPD tạo ra màu đỏ. Sau đó cho thêm một lượng nhỏ ion I^- đóng vai trò xúc tác để tạo ra monocloamin có thể tạo màu. Thêm lượng dư ion I^- sẽ tạo một phản ứng nhanh chóng từ dicloamin. Khi có mặt ion I^-, phần NCl_3 chính là chuyển hóa từ dicloamin và một phần từ clo tự do. Bước bổ sung ion I^- trước khi chuẩn độ DPD cho phép đánh giá tỷ lệ NCl_3 với clo tự do.

Clo dioxit (ClO_2) chiếm khoảng 1/5 hàm lượng clo tổng số, sẽ xuất hiện cùng với clo tự do. Một phản ứng hoàn toàn từ ClO_2 (tương ứng với hàm lượng clo tổng số) có thể đạt được, nếu mẫu đã được axit hóa trong khi có mặt ion I^- và tiếp tục đưa pH về trung tính bằng ion bicarbonat. Iod (I_2), Brom (Br_2) và bromamin sẽ phản ứng với chỉ thị DPD và xuất hiện với clo tự do.

Thêm glycine trước khi xác định clo tự do sẽ chuyển clo tự do thành dạng không hoạt tính (bất hoạt), chỉ có Br_2 và I_2 dư lại. Lấy kết quả xác định lượng dư không có bổ

sung glycin trừ kết quả xác định lượng dư có glycin này, cho phép phân biệt clo tự do từ Br_2 và I_2.

Yếu tố ảnh hưởng

- *Kiểm soát nhiệt độ.*

Để có kết quả chính xác, cần thiết phải kiểm soát pH cẩn thận. Ở pH thích hợp 6,2 - 6,5, màu đỏ của dung dịch sẽ được chuẩn độ cho đến khi mất màu. Chuẩn độ ngay khi màu đỏ được hình thành trong mỗi bước. pH quá thấp ở bước đầu tiên sẽ có khuynh hướng làm monocloamin có mặt trong bước clo tự do và dicloamin trong bước monocloamin. pH quá cao sinh ra oxy hòa tan để tạo nên màu.

- *Kiểm soát nhiệt độ.*

Trong tất cả các phương pháp để phân biệt clo tự do với các cloamin, nhiệt độ cao làm tăng khuynh hướng cho cloamin phản ứng và dẫn tới kết quả clo tự do rõ ràng tăng lên. Nhiệt độ cao cũng làm tăng màu sắc nhạt dần. Xác định hoàn thành nhanh chóng, đặc biệt ở nhiệt độ cao.

- *Yếu tố ảnh hưởng.*

Yếu tố ảnh hưởng đáng kể nhất thường gặp trong nước là dạng mangan oxy hóa. Để khắc phục điều này, thêm 5 ml dung dịch đệm và 0,5 ml dung dịch arsenit vào bình nón để chuẩn độ. Thêm 100 ml mẫu và lắc đều. Thêm 5 ml chỉ thị DPD, lắc đều, và chuẩn độ bằng dung dịch FAS chuẩn cho đến khi mất màu đỏ. Nếu sử dụng hóa chất hỗn hợp ở dạng rắn, trước tiên phải cho KI và arsenit vào mẫu và lắc đều, sau đó cho thêm hỗn hợp đệm - chỉ thị.

Có thể thay thế dung dịch natri arsenit bằng dung dịch thioacetamide 0,25%, thêm 0,5 ml cho 100 ml mẫu.

Khi hàm lượng đồng (Cu) khoảng 10 mg/l, ảnh hưởng của đồng sẽ được khắc phục bằng thêm EDTA vào các hóa chất. EDTA làm tăng tính ổn định của chỉ thị DPD bởi làm chậm sự suy giảm do quá trình oxy hóa.

Khi hàm lượng cromat vượt quá 2 mg/l sẽ ảnh hưởng tới xác định điểm kết thúc (end-point). Thêm bari clorua ($BaCl_2$) sẽ tạo kết tủa và để che ảnh hưởng này.

Nếu clo tự do được xác định khi có mặt clo liên kết với hàm lượng lớn hơn 0,5 mg/l, sử dụng sự thay đổi bằng thioacetamide. Nếu không sử dụng sự thay đổi này, thời gian phát triển màu sẽ vượt quá 1 phút, dẫn tới ảnh hưởng từ monocloamin dần lớn hơn. Thêm thioacetamide (0,5 ml thioacetamide 0,25 % cho 100 ml mẫu) ngay lập tức sau khi đang trộn đều chỉ thị DPD với mẫu sẽ dừng lại hoàn toàn phản ứng với clo liên kết trong khi xác định clo tự do. Tiếp tục chuẩn độ ngay lập tức với dung dịch FAS để thu được kết quả clo tự do. Để thu được kết quả clo tổng, thực hiện xác định như bình thường mà không bổ sung thioacetamide.

Bởi vì hàm lượng I^- cao được sử dụng để xác định clo liên kết và chỉ lượng nhỏ ion I^- sẽ làm tăng đáng kể cloamin làm ảnh hưởng tới xác định clo tự do, thực hiện cẩn thận để tránh nhiễm I^- bằng cách rửa các dụng cụ thủy tinh giữa các lần làm mẫu khác nhau.

Hóa chất.

1. Dung dịch đệm phosphat.

Hòa tan 24 g $NaHPO_4$ khan và 46 g KH_2PO_4 khan trong nước cất. Thêm 800 mg EDTA (disodium ethylenediamine tetraacetate dihydrate) và lắc đều. Sau đó định mức thành 1 lít. Có thể thêm 20 mg $HgCl_2$ hoặc 2 giọt toluen để tránh mốc phát triển. Nếu sử dụng $HgCl_2$ thì ảnh hưởng của lượng nhỏ ion I^- sẽ được loại bỏ.

2. Dung dịch chỉ thị N,N-Diethyl-p-phenylenediamine (DPD).

Hòa tan 1 g DPD oxalat hoặc 1,5 g DPD sunfat pentahydrat hoặc 1,1 g DPD sunfat khan trong nước cất đã bổ sung 8 ml H_2SO_4 1+3 và 200 mg EDTA. Sau đó định mức thành 1 lít và giữ trong lọ màu nâu có nút, để trong tối, và bỏ đi khi dung dịch mất màu. Kiểm tra định kỳ độ hấp thụ quang của dung dịch làm mẫu trắng và bỏ đi khi độ hấp thụ quang ở bước sóng 515 nm vượt quá 0,002/cm. *(Chú ý: DPD oxalat là hóa chất cực độc, khi làm phải thật cẩn thận)*

3. Dung dịch chất chuẩn độ chuẩn sắt amoni sunfat (FAS).

Hòa tan 1,106 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ trong 300 ml nước cất có bổ sung 1 ml axit H_2SO_4 1+3 và định mức thành 1 lít bằng nước cất. Dung dịch chuẩn này có thể sử dụng được trong 1 tháng, và độ chuẩn của dung dịch được kiểm tra bằng dung dịch kali dicromat. Tiến hành xác định như sau: lấy 100 ml dung dịch FAS, thêm 10 ml axit H_2SO_4 1+5, 5 ml axit H_3PO_4 đặc và 2 ml dung dịch chỉ thị bari diphenylamin sunfonat 0,1%, tiến hành chuẩn độ bằng kali dicromat cho đến khi dung dịch xuất hiện điểm kết thúc màu tím ổn định trong 30 giây. 1 ml FAS tương đương với 100 µg clo (theo Cl_2) và cần khoảng 20,00 ml dung dịch kali dicromat để chuẩn độ.

4. Kali iodua, KI tinh thể.

5. Dung dịch kali iodua.

Hòa tan 500 mg KI và định mức thành 100 ml. Giữ trong lọ tối màu và bảo quản lạnh. Bỏ đi khi dung dịch chuyển sang màu vàng.

6. Dung dịch kali dicromat.

Hòa tan 0,691 g kali dicromat trong nước cất và định mức thành 1 lít.

7. Dung dịch bari diphenylamin sunfonat 0,1 %.

Hòa tan 0,1 g bari diphenylamin sunfonat $(C_6H_5NHC_6H_4\text{-}4\text{-}SO_3)_2Ba$ trong 100 ml nước cất.

8. Dung dịch natri arsenit.

Hoà tan 5,0 g $NaAsO_2$ trong nước cất và định mức thành 1 lít.

9. Dung dịch thioacetamide.

Hòa tan 250 mg CH_3CSNH_2 trong 100 ml nước cất.

10. Nước cất không có clo hoạt động.

11. Dung dịch glycin.

Hòa tan 20 g glycin (axit aminoacetic) trong nước cất và định mức thành 100 ml. Bảo quản trong tủ lạnh và bỏ đi khi dung dịch có vẩn đục.

12. Bari clorua, $BaCl_2$ tinh thể.

Tiến hành xác định

Lấy 100 ml mẫu nếu nồng độ của clo tổng số < 5 mg/l, nếu vượt quá 5 mg/l thì lấy một lượng mẫu thích hợp và định mức thành 100 ml. Thông thường trộn đều một thể tích dung dịch đệm với dung dịch chỉ thị DPD, hoặc lượng DPD bột, với nước cất trước khi thêm đủ 100 ml mẫu (nếu mẫu được cho trước đệm, sẽ không tiến hành xác định được).

Nếu có cromat (> 2 mg/l), thêm và trộn đều 0,2 g $BaCl_2.2H_2O$/100 ml mẫu trước khi thêm các hóa chất khác. Ngoài ra, nếu sunfat > 500 mg/l, sử dụng 0,4 g $BaCl_2.2H_2O$/100 ml mẫu.

(a) *Clo tự do hoặc cloamin*: Cho 5 ml dung dịch đệm và 5 ml dung dịch chỉ thị DPD vào bình tam giác để chuẩn độ và trộn đều (hoặc sử dụng 500 mg DPD bột). Thêm 100 ml mẫu (hoặc lượng mẫu thích hợp đã định mức thành 100 ml) và trộn đều.

a1) Clo tự do: Chuẩn độ nhanh với dung dịch chất chuẩn độ chuẩn FAS cho đến khi mất màu đỏ (*đọc kết quả A*).

a2) Monocloamin: Thêm một lượng nhỏ KI tinh thể (khoảng 0,5 mg) hoặc 0,1 ml (2 giọt) dung dịch KI và trộn đều. Tiếp tục chuẩn độ cho đến khi mất màu đỏ (*đọc kết quả B*).

a3) Dicloamin: Thêm khoảng 1 g KI và trộn đều cho tan hết. Để yên khoảng 2 phút và tiếp tục chuẩn độ cho đến khi mất màu đỏ. (*đọc kết quả C*). Với hàm lượng dicloamin > 1 mg/l, để yên hơn 2 phút nếu màu trở lại cho thấy phản ứng xảy ra chưa hoàn toàn. Khi hàm lương dicloamin không cao như dự đoán, chỉ sử dụng một nửa lượng KI.

a4) Thủ tục được đơn giản hóa để xác định clo tự do và clo liên kết hoặc clo tổng số: Bỏ qua bước a2) ở trên để có được cùng lúc monocloamin và dicloamin là dạng clo liên kết. Để có được clo tổng số trong một lần đọc kết quả, thêm đủ lượng KI lúc bắt đầu với lượng dung dịch đệm và dung dịch chỉ thị, và chuẩn độ sau khi để yên trong 2 phút.

(b) *Nitơ triclorua (NCl_3)*: Cho lượng nhỏ KI tinh thể (khoảng 0,5 mg) hoặc 0,1 ml (2 giọt) dung dịch KI vào bình tam giác thứ nhất. Thêm 100 ml mẫu và lắc đều. Đổ toàn bộ mẫu trong bình thứ nhất vào bình tam giác thứ hai đã có sẵn 5 ml dung dịch đệm và 5 ml dung dịch chỉ thị DPD (hoặc thêm 500 mg DPD bột trực tiếp vào bình thứ nhất). Chuẩn độ ngay với dung dịch chất chuẩn FAS cho đến khi mất màu đỏ. (*đọc kết quả D)*

(c) *Clo tự do khi có mặt brom (Br_2) và iod (I_2)*: Xác định clo tự do như trong mục a1) ở trên. Cho vào bình thứ hai 100 ml mẫu và thêm 1 ml dung dịch glycin trước khi thêm dung dịch đệm và dung dịch chỉ thị DPD. Tiến hành chuẩn độ như trong mục a1). Lấy kết quả thu được ở mục a1) (kết quả A) trừ đi kết quả vừa thu được.

Cách tính kết quả

Với 100 ml mẫu, 1,00 ml dung dịch chất chuẩn độ chuẩn FAS = 1,00 mg Cl/l (tính theo Cl_2)

Stt	Đọc kết quả	Không có NCl_3	Có NCl_3
1	A	Clo tự do	Clo tự do
2	B – A	NH_2Cl	NH_2Cl
3	C – B	$NHCl_2$	$NHCl_2 + 1/2NCl_3$
4	D	-	Clo tự do + $1/2NCl_3$

5	2(D - A)	-	NCl_3
6	C – D	-	$NHCl_2$

Trong trường hợp monocloamin có mặt cùng với NCl_3, nó sẽ được tính trong D, mà trong trường hợp thu được NCl_3 từ 2(D - B).

Clo dioxit, nếu có mặt, sẽ được tính trong A chiếm khoảng 1/5 hàm lượng clo tổng số.

Trong thủ tục đơn giản hóa cho xác định clo tự do và clo liên kết, chỉ có A (clo tự do) và C (tổng clo) cần được tìm. Nhận clo liên kết từ C - A.

Kết quả nhận được trong thủ tục xác định clo tổng số đã được đơn giản hóa tương ứng với C.

33.4 Phương pháp đo quang DPD [1:4500-Cl G]

Nguyên tắc

Phương pháp đo quang DPD dựa trên nguyên tắc tương tự như phương pháp chuẩn độ phức sắt - DPD, thay thế chuẩn độ với dung dịch chuẩn FAS trong phương pháp chuẩn độ bằng thủ tục so màu thực hiện trên máy quang phổ.

Yếu tố ảnh hưởng

Xem trong mục 33.2. Bù cho độ màu và độ đục bằng sử dụng mẫu để chuẩn về 0 cho thiết bị đo quang. Giảm thiểu cromat ảnh hưởng bằng sử dụng thioacetamide hiệu chỉnh mẫu trắng.

Thiết bị

- Máy đo quang phổ, sử dụng ở bước sóng 515 nm, với chiều dày cuvet là 1cm hoặc hơn.
- Máy đo quang sử dụng kính lọc có mức truyền cực đại trong khoảng 490 - 530 nm, với chiều dày cuvet là 1cm hoặc hơn.
- Một số dụng cụ thủy tinh cần thiết.

Hóa chất.

Xem trong mục 33.2.

Tiến hành xác định.

(a) Lập đường chuẩn trên thiết bị đo quang: Lập đường chuẩn trên thiết bị với dung dịch clo hoặc dung dịch permanganat.

a1) Dung dịch clo: Chuẩn bị một dãy dung dịch chuẩn clo có nồng độ từ 0; 0,05; …; 4 mg/l từ dung dịch chuẩn clo 100 mg/l trong thể tích 100 ml.

Dung dịch chuẩn clo 100 mg/l được chuẩn hóa lại như sau: Lấy một lượng mẫu dung dịch clo 100 mg/l thích hợp và định mức thành 100 ml và cho vào dãy cốc loại 250 ml (dãy 1), cho thêm 1 ml axit acetic và 0,5 g KI (cỡ bằng hạt đậu xanh), lắc cho tan hết. Dùng dung dịch natri thiosunfat 0,01 N chuẩn cho tới khi xuất hiện màu vàng nhạt, cho 5 - 10 giọt hồ tinh bột, lắc đều sẽ xuất hiện màu xanh, chuẩn tiếp tục cho tới khi hết màu.

Xác định mẫu trắng tương tự như cách tiến hành với mẫu, lấy 100ml nước cất, thêm 1 ml axit acetic, 0,5 g KI và 0,5 ml hồ tinh bột. Thực hiện quá trình chuẩn độ mẫu trắng như sau:

Nếu mẫu có màu xanh, chuẩn độ bằng natri thiosunfat 0,01 N cho đến khi hết màu xanh, ghi lại kết quả. Lúc này B mang giá trị âm (B trong công thức (33-3)).

Nếu mẫu không có màu xanh, nhỏ từng giọt dung dịch I_2 0,02 N cho đến khi có xuất hiện màu xanh, tiến hành chuẩn ngược với natri thiosunfat 0,01 N cho đến khi hết màu xanh, ghi lại sự khác biệt. Lúc này B mang giá trị dương (B trong công thức (33-3)).

Nồng độ clo hoạt động được tính như sau:

$$mgCl^+ / l(theoCl_2) = \frac{(A \pm B) \times N \times 35,45 \times 1000}{V_m} \qquad (33\text{-}3)$$

Trong đó:

A: thể tích dung dịch natri thiosunfat 0,01 N dùng để chuẩn độ mẫu thực

B: thể tích dung dịch natri thiosunfat 0,01 N dùng để chuẩn độ mẫu trắng

N: nồng độ đương lượng của natri thiosunfat (ở đây là 0,01 N)

V_m: thể tích mẫu đem chuẩn (ở đây là 100 ml)

35,45: khối lượng mol nguyên tử của clo (g)

1000: hệ số chuyển đổi 1 g = 1000 mg.

Sử dụng nước cất không có clo hoạt động và các dụng cụ thủy tinh chuẩn đã rửa sạch. Chuẩn bị một dãy cốc khác (dãy 2), cho thêm vào mỗi cốc 1,25 ml dung dịch đệm và 1,25 ml dung dịch chỉ thị DPD. Lấy lần lượt 25 ml mẫu trong dãy cốc 1 và đổ tương ứng vào dãy cốc 2 và lắc đều các cốc mẫu trong dãy 2. Sau đó tiến hành so màu ở bước sóng 515 nm, thu được giá trị độ độ hấp thụ quang ABS, lập mối liên hệ giữa độ độ hấp thụ quang ABS và nồng độ, ta được đường chuẩn cần thiết.

a2) Dung dịch kali permanganat: Chuẩn bị dung dịch gốc chứa 891 $mgKMnO_4$/1. Lấy 10,00 ml dung dịch gốc pha loãng và định mức thành 100 ml, được dung dịch làm việc. Khi lấy 1 ml dung dịch làm việc định mức thành 100 ml với nước cất sẽ có màu tương đương với hàm lượng clo là 1 mg/l phản ứng với DPD. Chuẩn bị một dãy dung dịch $KMnO_4$ chuẩn tương đương với dãy có nồng độ clo nằm trong khoảng 0; 0,05;…; 4 mg/l (dãy cốc 1). Chuẩn bị một dãy cốc khác (dãy 2), cho thêm vào mỗi cốc 1,25 ml dung dịch đệm và 1,25 ml dung dịch chỉ thị DPD. Lấy lần lượt 25 ml mẫu trong dãy cốc 1 và đổ tương ứng vào dãy cốc 2 và lắc đều các cốc mẫu trong dãy 2. Sau đó tiến hành so màu ở bước sóng 515 nm, thu được giá trị độ độ hấp thụ quang ABS, lập mối liên hệ giữa độ độ hấp thụ quang ABS và nồng độ, ta được đường chuẩn cần thiết.

b) Thể tích mẫu: Trong thủ tục xác định của phương pháp chuẩn độ thường lấy thể tích mẫu lớn, nhưng đối với phương pháp đo quang lượng mẫu được lấy ít hơn, thể tích mẫu lấy phù hợp là 25 ml; điều chỉnh tương ứng thể tích các dung dịch đệm và dung dịch chỉ thị DPD. Nếu mẫu có hàm lượng clo tổng số > 4mg/l, cần phải lấy lượng mẫu thích hợp và định mức thành 25 ml trước khi tiến hành xác định.

c) Clo tự do: Cho 1,25 ml dung dịch đệm và 1,25 ml dung dịch chỉ thị DPD vào cốc (hoặc bình tam giác), thêm 25 ml mẫu và lắc đều. Đem so màu ngay lập tức *(đọc kết quả A)*.

d) Monocloamin: Tiếp tục cho thêm một lượng nhỏ KI (khoảng 0,25 mg) và lắc đều. Nếu hàm lượng dicloamin cao hơn dự đoán, thay vào đó ta cho 0,25 ml (5 giọt) dung dịch KI đã chuẩn bị sẵn (dung dịch KI: 0,1 g KI pha trong 100 ml nước cất). Đem so màu ngay lập tức *(đọc kết quả B).*

e) *Dicloamin*: Tiếp tục thêm 0,25 g KI và lắc đều cho tan hết KI. Để yên trong 2 phút và đem so màu *(đọc kết quả C).*

f) Nitơ triclorua: Cho một lượng nhỏ KI (khoảng 0,25 mg KI) vào một cốc sạch. Thêm 25 ml mẫu và lắc đều. Đổ toàn bộ mẫu này vào 1 cốc khác đã có sẵn 1,25 ml dung dịch đệm và 1,25 ml dung dịch chỉ thị DPD, lắc đều. Đem so màu ngay lập tức *(đọc kết quả D).*

g) Hiệu chỉnh ảnh hưởng của cromat bằng thioacetamide: Thêm 0,5 ml dung dịch thioacetamide vào trong 100 ml mẫu. Sau khi trộn đều, thêm 5 ml dung dịch đệm và 5 ml dung dịch chỉ thị DPD. Đo màu ngay lập tức (đọc lần 1). Thêm một ít KI (khoảng 0,1 g) và lắc đều cho tan. Để yên trong 2 phút và đem so màu (đọc lần 2). Lấy kết quả đọc A trừ đi kết quả đọc lần 1 và lấy kết quả C trừ đi kết quả đọc lần 2 và sử dụng để tính toán.

h) Thủ tục được đơn giản hóa để xác định clo tổng số: bỏ qua bước d) ở trên để có được cùng lúc monocloamin và dicloamin là dạng clo liên kết. Để có được clo tổng số trong một lần đọc kết quả, thêm đủ lượng KI lúc bắt đầu với lượng dung dịch đệm và dung dịch chỉ thị, và đem so màu sau khi để yên trong 2 phút.

Cách tính kết quả

Stt	Đọc kết quả	Không có NCl_3	Có NCl_3
1	A	Clo tự do	Clo tự do
2	B – A	NH_2Cl	NH_2Cl
3	C – B	$NHCl_2$	$NHCl_2$ + 1/2NCl_3
4	D	-	Clo tự do + 1/2NCl_3
5	2(D - A)	-	NCl_3
6	C – D	-	$NHCl_2$

Trong trường hợp monocloamin có mặt cùng với NCl_3, nó sẽ được tính trong D, mà trong trường hợp thu được NCl_3 từ 2(D - B).

34. CLORUA

34.1 Khái quát

Clorua (Cl^-) là anion vô cơ chính trong nước tự nhiên và nước thải. Vị mặn của nước được tạo bởi hàm lượng clorua thay đổi và phụ thuộc vào một số thành phần hoá học trong nước. Với mẫu nước chứa khoảng 250 mg Cl^-/l người ta đã có thể nhận ra vị mặn nếu trong nước có chứa ion Na^+. Tuy nhiên, khi mẫu nước có độ cứng cao (khi đó

hàm lượng canxi và magie cao), vị mặn lại khó nhận biết dù nước có chứa đến 1000 mg Cl^-/l. Hàm lượng clorua trong nước chủ yếu thể hiện mức độ nhiễm mặn của nước.

Hàm lượng clorua cao sẽ gây ăn mòn các kết cấu ống kim loại. Về mặt nông nghiệp, clorua gây ảnh hưởng xấu đến sự tăng trưởng của cây trồng

Có nhiều phương pháp để xác định clorua trong nước. Phương pháp thông dụng và đơn giản nhất là phương pháp chuẩn độ hoá học dùng bạc nitrat (phương pháp bạc nitrat) hoặc dùng thuỷ ngân nitrat (phương pháp thuỷ ngân nitrat). Ngoài ra người ta còn xác định clorua bằng cách đo quang sử dụng hóa chất thuỷ ngân thiocyanat. Do hóa chất thủy ngân nitrat và thuỷ ngân thiocyanat là 2 chất khá độc và ít được sử dụng, nên phương pháp thường được sử dụng là phương pháp bạc nitrat.

Lấy mẫu và lưu giữ mẫu

Lấy các mẫu đại diện vào các chai nhựa hoặc thủy tinh sạch, chịu được hóa chất. Lượng mẫu tối đa cần thiết là 100 ml. Nếu mẫu được lưu giữ, không cần thiết phải bảo quản gì đặc biệt.

Lựa chọn phương pháp phân tích

Hiện nay có một số phương pháp dùng để xác định clorua:

- Phương pháp argentometric (hay phương pháp chuẩn độ với bạc nitrat): sử dụng phù hợp cho những mẫu nước tương đối sạch, có khoảng 0,15 - 10 mg Cl^- trong phần mẫu được chuẩn độ.

- Phương pháp chuẩn độ với thủy ngân nitrat: màu tại điểm kết thúc chuẩn độ của phương pháp này rất dễ phát hiện. Do thủy ngân rất độc, nên phương pháp này ít được khuyến khích sử dụng.

- Phương pháp điện thế (potentiometric method): thích hợp cho những mẫu có màu hay độ đục mà màu tại điểm cuối của phương pháp chuẩn độ khó được phát hiện. Phương pháp này cũng được sử dụng mà không cần bước tiền xử lý mẫu với những mẫu có chứa ion sắt (III) (Fe^{3+}) (nếu hàm lượng ion này không lớn hơn hàm lượng của clorua), crom, phosphat (PO_4^{3-}), ion sắt (II) (Fe^{2+}) và các ion kim loại nặng khác.

- Phương pháp ferricyanide tự động: là một phương pháp sử dụng kỹ thuật tự động.

- Phương pháp phân tích bơm dòng chảy thủy ngân thiocyanat (Mercuric Thiocyanate Flow injection analysis method): là một kỹ thuật so màu tự động, là phương pháp rất có ích khi phân tích số lượng lớn các mẫu.

- Phương pháp sắc ký ion: là phương pháp xác định clorua được ưa thích hơn.

- Phương pháp điện di mao quản: clorua cũng được phân tích bằng phương pháp này.

34.2 Phương pháp bạc nitrat [1:4500-Cl^- B]

Nguyên tắc

Trong môi trường trung hòa hay kiềm nhẹ, kali cromat (K_2CrO_4) được dùng làm chất chỉ thị màu tại điểm kết thúc trong phương pháp xác định clorua bằng dung dịch bạc nitrat ($AgNO_3$).

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \quad (K_{sp} = 3 \times 10^{-10}) \quad (34\text{-}1)$$

(kết tủa trắng)

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \quad (K_{sp} = 5 \times 10^{-12}) \quad (34\text{-}2)$$

đỏ nâu

Dựa vào sự khác biệt của tích số tan, khi thêm dung dịch $AgNO_3$ vào mẫu có hỗn hợp Cl^- và CrO_4^{2-}, Ag^+ lập tức phản ứng với ion Cl^- dưới dạng kết tủa trắng đến khi hết hoàn toàn, sau đó phản ứng (34-2) sẽ xảy ra cho kết tủa đỏ gạch dễ nhận thấy và là tín hiệu báo điểm tương đương.

Yếu tố ảnh hưởng

Những chất thường có trong nước uống hầu như không ảnh hưởng đến việc xác định clorua. Các ion Br^-, I^-, CN^- được xem như tương đương với clorua. Một số ion như sunfua (S^{2-}), thiosunfat ($S_2O_3^{2-}$) và sunfit (SO_3^{2-}) có thể ảnh hưởng đến phản ứng (34-1), tuy nhiên có thể được loại bỏ bằng việc xử lý với oxy già (H_2O_2). Orthophosphat với hàm lượng cao > 25 mg/l cũng ảnh hưởng bởi việc hình thành kết tủa bạc phosphat. Hàm lượng sắt trên 10 mg/l cũng gây ảnh hưởng tới việc xác định clorua do nó làm che lấp sự đổi màu tại điểm kết thúc.

Thiết bị

- Cốc thủy tinh 100 ml hoặc 250 ml.
- Buret hoặc pipet.

Hoá chất

1. Dung dịch kali cromat 5 %.

Hoà tan 5g K_2CrO_4 trong 100ml nước cất.

2. Dung dịch $AgNO_3$ 0,0141 N.

Hòa tan 2,395 g $AgNO_3$ trong nước cất và sau đó định mức thành 1 lít. Có thể xác định lại bằng dung dịch tiêu chuẩn NaCl 0,0141 N.

3. Dung dịch tiêu chuẩn NaCl 0,0141 N.

Hòa tan 0,824 g NaCl tinh khiết (đã sấy khô ở 140 ^{0}C) vào nước cất không có clorua và định mức đến 1 lít. 1 ml = 0,5 µg Cl^-.

Những hóa chất để khắc phục các yếu tố cản trở.

4. Huyền phù nhôm hydroxit.

Hoà tan 125g kali aluminosunfat $AlK(SO_4)_2.12H_2O$ hoặc amoni aluminosunfat $AlNH_4(SO_4)_2.12H_2O$ trong nước cất. Đun nóng đến 60 ^{0}C và thêm 55 ml NH_4OH đậm đặc đồng thời lắc đều. Để yên 1 giờ. Rửa bằng cách gạn với nước cất cho đến khi sạch Cl^- và định mức đến 1000 ml.

5. Dung dịch NaOH 1 N.

Hoà tan 4 g NaOH trong nước cất rồi định mức đến 100 ml.

6. Dung dịch H_2SO_4 1 N.

Lấy 28 ml H_2SO_4 đặc (36 N) pha thành 1000 ml dung dịch bằng nước cất ta được dung dịch H_2SO_4 1 N.

7. Chỉ thị phenolphtalein.

Hoà tan 0,5 g phenolphtalein vào 100 ml cồn.

8. Hydro peroxit 30 % (oxy già) (H_2O_2 30 %).

Tiến hành xác định

- Chuẩn bị mẫu: lấy 50 ml mẫu (hoặc một thể tích mẫu phù hợp, sau đó pha loãng đến 50 ml). Nếu nước có màu thêm 1,5 ml huyền phù $Al(OH)_3$ lắc đều rồi để yên cho lắng, lọc, rửa và thu lấy nước lọc. Nếu trong nước có sunfit hoặc sunfua hay thiosunfat, thì xử lý mẫu trước khi phân tích bằng thêm 1 ml H_2O_2 và khuấy đều trong 1 phút.

- Chuẩn độ: Lấy 50 ml mẫu (có pH = 7 - 10). Có thể dùng NaOH 1 N hoặc H_2SO_4 1 N để điều chỉnh pH đến khoảng thích hợp. Sau đó thêm 3 - 5 giọt chỉ thị K_2CrO_4 rồi chuẩn độ với dung dịch $AgNO_3$ 0,0141 N cho đến khi xuất hiện màu gạch non thì kết thúc.

Tính kết quả

$$mgCl^- /l = \frac{(A - B)xNx35,450x1000}{V_m} \qquad (34\text{-}1)$$

Trong đó:

A: số ml bạc nitrat chuẩn độ mẫu thực

B: số ml bạc nitrat chuẩn độ mẫu trắng, thường là khoảng 0,2 - 0,3 ml

V_m: thể tích mẫu đem chuẩn độ (ở đây là 50 ml)

N: nồng độ đương lượng của dung dịch $AgNO_3$ (ở đây là 0,0141 N)

35,450: đương lượng gam của Cl^-

$$mgNaCl/l = 1,65 \times mg\ Cl^-/l$$

34.3 Phương pháp thủy ngân nitrat [1:4500-Cl^- C]

Nguyên tắc

Có thể chuẩn độ anion clorua bằng thuỷ ngân nitrat $Hg(NO_3)_2$ do trong dung dịch tạo thành thuỷ ngân clorua có khả năng điện li yếu. Ở khoảng pH = 2,3 - 2,8 chỉ thị màu diphenylcarbazon báo hiệu điểm kết thúc của chuẩn độ do sự hình thành phức chất màu đỏ tím với lượng dư thuỷ ngân. Xylen cyanol FF đóng vai trò như một chỉ thị pH và là chất tăng cường cho điểm kết thúc chuẩn độ. Tăng nồng độ chất chuẩn độ và thay đổi hỗn hợp chỉ thị sẽ mở rộng được khoảng xác định nồng độ clorua.

Yếu tố ảnh hưởng

Ion Br^- và I^- cũng được chuẩn độ với $Hg(NO_3)_2$ theo cách tương tự như của Cl^-. Các ion cromat ($Cr_2O_7^{2-}$), sắt (III) (Fe^{3+}) và sunfit (SO_3^{2-}) cũng có ảnh hưởng khi nồng độ vượt quá 10 mg/l.

Thiết bị

- Cốc thủy tinh 100 ml hoặc 250 ml.
- Buret hoặc pipet.

Hoá chất

1. Dung dịch tiêu chuẩn NaCl 0,0141 N (xem 34.2).

2. Dung dịch axit nitric 0,1 N.

3. Dung dịch NaOH 0,1 N.

4. Hóa chất để xác định hàm lượng clorua < 100 mg/l.

Dung dịch chất chỉ thị - axit hóa: Nồng độ HNO_3 trong hóa chất này là một yếu tố quan trọng trong sự thành công của việc xác định và có thể được thay đổi như được chỉ ra trong mục (a) hoặc (b) để phù hợp với khoảng độ kiềm của mẫu. Hóa chất trong mục (a) chứa HNO_3 đủ để trung hòa lượng kiềm tổng 150 $mgCaCO_3$/l để có pH thích hợp trong 100 ml mẫu. Điều chỉnh lượng HNO_3 để thích hợp với các mẫu có độ kiềm khác 150 $mgCaCO_3$/l.

(a) Hòa tan 250 mg s-diphenylcarbazon và 30 mg xylen cyanol FF trong 100ml cồn etanol 95 % hay cồn isopropyl, thêm 4 ml axit HNO_3 đặc. Giữ trong lọ tối màu và để trong tủ lạnh. Hóa chất này không bền, chính vì vậy nó làm cho điểm kết thúc cuối xảy ra chậm và làm kết quả cao.

(b) Vì kiểm soát pH là rất quan trọng, điều chỉnh pH xuống 2,5 ± 0,1 của những mẫu có tính kiềm mạnh hay axit mạnh với việc thêm HNO_3 0,1 N hoặc NaOH 0,1 N, không sử dụng natri carbonat (Na_2CO_3). Sử dụng máy đo pH với loại điện cực so sánh không có clorua để điều chỉnh pH. Nếu chỉ có sẵn loại điện cực so sánh chứa clorua để điều chỉnh pH, xác định lượng axit hay kiềm cần thiết để đưa pH về 2,5 ± 0,1 và bỏ phần mẫu này đi. Xử lý một phần mẫu tách biệt với lượng đã xác định axit hay kiềm và tiếp tục phân tích. Dưới các trường hợp này, bỏ qua lượng HNO_3 từ dung dịch chất chỉ thị.

Dung dịch chuẩn thuỷ ngân nitrat 0,0141 N: Hòa tan 2,3 g $Hg(NO_3)_2$ hoặc 2,5 g $Hg(NO_3)_2.H_2O$ trong 100 ml nước cất có chứa 0,25 ml HNO_3 đặc, pha loãng đến gần 1 lít. Kiểm tra lại nồng độ thuỷ ngân nitrat với việc sử dụng 100 ml dung dịch kiểm tra chứa 5 ml dung dịch chuẩn NaCl và 10 mg natri bicarbonat ($NaHCO_3$). Sau đó điều chỉnh chất chuẩn thuỷ ngân nitrat về 0,0141 N và làm dung dịch chuẩn hóa cuối cùng. 1 ml = 0,5 $mgCl^-$. Bảo quản trong lọ tối màu.

5. Hóa chất để xác định hàm lượng clorua > 100 mg/l.

Hỗn hợp chỉ thị: hoà tan 0,5 g diphenylcarbazon và 0,05 g bromphenol xanh trong 75 ml etanol 96 % (hoặc isopropyl), sau đó định mức thành 100 ml bằng etanol (hoặc isopropyl) tương ứng.

Dung dịch chất chuẩn mạnh thuỷ ngân nitrat 0,0141 N: Hòa tan 25 g $Hg(NO_3)_2.H_2O$ trong 900 ml nước cất có chứa 5 ml HNO_3 đặc, pha loãng đến gần 1 lít. Chuẩn hóa lại nồng độ bằng việc sử dụng dung dịch có chứa 25 ml dung dịch NaCl chuẩn và 25 ml nước cất. Sau đó điều chỉnh chất chuẩn thuỷ ngân nitrat về 0,0141 N và làm dung dịch chuẩn hóa cuối cùng. 1 ml = 0,5 mg Cl^-.

Tiến hành xác định

a) Chuẩn độ với mẫu có nồng độ clorua (Cl^-) nhỏ hơn 100 mg/l: Sử dụng 100 ml mẫu hoặc tỷ lệ nhỏ hơn mà có hàm lượng Cl^- nhỏ hơn 10 mg.

Thêm 1,0 ml dung dịch chất chỉ thị - axit hóa. (Màu của dung dịch sẽ có màu xanh dương. Màu xanh lá cây cho thấy pH thấp hơn 2,0; màu xanh nước biển cho thấy pH lớn hơn 3,8). Với hầu hết nước sinh hoạt, pH sau khi thêm dung dịch chỉ thị này đều sẽ khoảng 2,5 ± 0,1. Với nguồn nước có tính kiềm hay axit mạnh, cần điều chỉnh pH về 8 trước khi cho dung dịch chỉ thị này.

Dùng chất chuẩn độ $Hg(NO_3)_2$ 0,0141 N để chuẩn độ cho đến khi xuất hiện điểm chuyển màu cuối cùng là màu tím. Dung dịch sẽ chuyển từ màu xanh dương sang màu xanh nước biển, sau đó nhỏ thêm vài giọt sẽ chuyển sang màu tím.

Xác định với mẫu trắng là 100ml nước cất có chứa 10 mg $NaHCO_3$.

b) Chuẩn độ với mẫu có nồng độ clorua (Cl^-) lớn hơn 100 mg/l

Lấy 50ml mẫu (hoặc một thể tích phù hợp và pha loãng đến 50 ml) cho vào cốc hay bình tam giác 250 ml. Thêm 0,5 - 1 ml hỗn hợp chỉ thị màu, lắc đều lúc này mẫu có màu tím (hay đỏ tía). Thêm một vài giọt dung dịch HNO_3 0,1 N cho đến khi chuyển sang màu vàng (pH < 3). Sau đó chuẩn độ bằng dung dịch thuỷ ngân nitrat cho đến khi chuyển sang màu tím thẫm. Làm song song với mẫu trắng là nước cất.

Tính kết quả

$$mgCl^- /l = \frac{(A - B)xNx35,450x1000}{V_m} \qquad (34\text{-}2)$$

A: số ml thuỷ ngân nitrat chuẩn độ mẫu thực

B: số ml thuỷ ngân nitrat chuẩn độ mẫu trắng

N: nồng độ đương lượng của dung dịch $Hg(NO_3)_2$

35,450: đương lượng gam của Cl^-

$$mgNaCl/l = 1,65 \times mgCl^-/l$$

34.4 Phương pháp đo quang [1:4500-Cl^- E]

Nguyên tắc

Trong nước có Cl^- khi gặp $Hg(SCN)_2$ thì ion thiocyanat được giải phóng khỏi thuỷ ngân thiocyanat và tạo thành $HgCl_2$, cùng với sự có mặt của ion sắt thì ion thiocyanat tự do sẽ tạo thành phức sắt thiocyanat có màu. Cường độ màu bằng tỉ lệ thuận với hàm lượng Cl^- trong nước.

Yếu tố ảnh hưởng

- Không có yếu tố nào ảnh hưởng đáng kể.
- Cần phải loại bỏ độ đục của mẫu bằng cách lọc hay ly tâm trước khi xác định.

Phạm vi ứng dụng

Phương pháp này có thể được sử dụng để xác định Cl^- trong mẫu nước mặt, nước sinh hoạt, nước biển và nước thải (sinh hoạt và công nghiệp). Khoảng nồng độ phát hiện là 1 - 200 $mgCl^-/l$; có thể mở rộng được bằng các pha loãng mẫu.

Thiết bị

- Cốc thủy tinh 100 ml.
- Máy đo quang phổ, sử dụng ở bước sóng 480 nm.

Hoá chất

1. *Sắt III nitrat $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (M = 404,00 g).*
2. *Thủy ngân thiocyanat $Hg(SCN)_2$ (M = 316,75 g).*
3. *Axit HNO_3 đặc (M = 63,02 g).*
4. *Thioacetamide CH_3CSNH_2 (M = 75,13 g).*
5. *Metanol CH_3OH (M = 32,04 g).*

6. *Natri clorua NaCl (M = 58,44 g).*

7. *Dung dịch thuỷ ngân thiocyanat gốc.*

Hoà tan 0,417 g $Hg(SCN)_2$ trong khoảng 50 ml metanol trong bình định mức 100 ml, trộn đều và định mức đến vạch với metanol, để lắng và lọc qua giấy lọc (nếu cần).

8. *Dung dịch sắt (III) nitrat.*

Hoà tan 20,2 g $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ với 50 ml nước cất trong bình định mức 100 ml, thêm cẩn thận 2,1 ml HNO_3 đặc sau đó định mức đến vạch với nước cất, trộn đều, lọc qua giấy lọc (nếu cần) và đựng trong chai tối màu.

9. *Dung dịch chỉ thị màu.*

Cho 15 ml dung dịch $Hg(SCN)_2$ và 15 ml dung dịch $Fe(NO_3)_3$ vào bình định mức 100 ml, trộn đều và định mức tới vạch bằng nước cất. Thêm 0,5 ml polyoxyetylen để bảo quản.

10. *Dung dịch clorua chuẩn gốc.*

Hòa tan 1,6482 g NaCl được sấy khô ở 140 ^{0}C trong nước cất và định mức đến 1 lít (1 ml = 1 mg Cl^-).

11. *Dung dịch clorua chuẩn làm việc 50 mg/l.*

Lấy 25 ml dung dịch clorua chuẩn 1000 mg/l pha loãng với nước cất và định mức thành 500 ml.

Tiến hành xác định

1. *Lập đường chuẩn.*

Dùng pipet lấy lần lượt thể tích dung dịch chuẩn Cl^- 50 mg/l vào các bình định mức 25 ml theo bảng sau:

Nồng độ Cl^- (mg/l)	**0**	**1**	**2**	**4**	**6**	**8**	**10**	**12**	**14**	**16**	**18**	**20**	**25**
Thể tích dung dịch chuẩn làm việc (ml)	**0**	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**12,5**

thêm nước cất cho đến vạch định mức 25 ml, đổ ra các cốc 100 ml, sau đó thêm 1ml dung dịch chỉ thị màu, lắc đều rồi đem so màu với mẫu trắng mẫu không có Cl^- ở bước sóng 480 nm được bảng số liệu biểu thị quan hệ giữa nồng độ và mật độ quang. Lập đường chuẩn từ bảng số liệu thu được.

2. *Xác định Cl^- trong mẫu.*

Lấy 25 ml mẫu (hoặc một thể tích mẫu phù hợp rồi pha loãng đến 25 ml) sau đó thêm 1 ml dung dịch chỉ thị màu, lắc đều rồi đem so màu với mẫu trắng mẫu không có Cl^- ở bước sóng 480 nm.

35. CYANUA

35.1 Khái quát

"Cyanua" là đề cập đến tất cả các nhóm CN trong các hợp chất cyanua, các phương pháp được sử dụng để xác định là xác định ion cyanua (CN^-). Với các hợp chất cyanua,

cyanua có thể được xếp vào 2 loại chính là hợp chất cyanua đơn giản và hợp chất cyanua phức tạp .

Hợp chất cyanua đơn giản được biểu thị qua công thức chung $A(CN)_x$, trong đó A có thể là natri, kali, amoni và/hoặc kim loại; x là hóa trị của A và là số lượng nhóm CN^-. Trong dung dịch cyanua đơn giản, nhóm CN tồn tại ở dạng CN^- và phân tử HCN, tỷ lệ giữa CN^- và HCN phụ thuộc vào pH và hằng số phân ly của HCN ($pK_a \approx 9,2$). Trong nước tự nhiên, tồn tại chủ yếu là dạng HCN. Trong dung dịch của cyanua kim loại đơn giản, nhóm CN^- có thể tồn tại ở dạng anion phức kim loại - cyanua có tính ổn định kém. Rất nhiều cyanua kim loại đơn giản ở dạng ít tan hoặc không tan (CuCN, AgCN, $Zn(CN)_2$), nhưng chúng hình thành dạng phức kim loại cyanua có thể hòa tan tốt khi có mặt của cyanua kiềm (NaCN, KCN, NH_4CN).

Dạng phức cyanua có một loạt công thức, nhưng thường được biểu thị qua công thức $A_yM(CN)_x$. Trong đó, A là chất mang tính kiềm (Na. K, NH_4^+) xuất hiện y lần; M là kim loại nặng (Fe (II) và Fe(III), Cd, Cu, Ni, Ag, Zn…); và x là số lượng nhóm CN.

Trong nước cyanua tồn tại ở dạng anion CN^-, HCN hay dạng hợp chất với kim loại, thường với nồng độ nhỏ hơn 10 µg/l. Cyanua tự do có tính độc cao hơn so với dạng hợp chất. Tính độc cao của cyanua trước hết là do khả năng tạo phức bền với các loại enzym có chứa sắt. Nó cũng có thể tấn công vào liên kết disunfit trong mạch của phân tử protein. Do sự phong tỏa enzym chứa sắt cytochrom-oxidase dẫn đến quá trình ngừng hô hấp.

Nồng độ cho phép đối với cyanua trong nước uống được WHO quy định là 70 µg/l ; các nước EU là 50 µg/l.

Lưu giữ và bảo quản mẫu

Các chất oxy hóa như clo sẽ phân hủy hầu hết các hợp chất cyanua. Kiểm tra mẫu xem có clo được tiến hành như sau: Lấy một mẩu giấy đã tẩm dung dịch đệm acetat (pH = 4), dung dịch KI và dung dịch hồ tinh bột, nhỏ vài giọt mẫu lên mẩu giấy này. Nếu thấy có biến đổi sang màu xanh, thêm 0,1 g natri arsenit ($NaAsO_2$) cho 1 lít mẫu và kiểm tra lại. Natri thiosunfat và axit ascobic cũng có thể được sử dụng thay natri arsenat, nhưng tránh nhiều hơn quá 0,1 g $Na_2S_2O_3$/l. Nếu có mặt mangan dioxit, nitrosyl clorua… cũng có thể là nguyên nhân gây ra biến đổi màu trên mẩu giấy kiểm tra. Nếu có thể thực hiện thủ tục này trước khi bảo quản mẫu sẽ được mô tả dưới đây. Nếu kiểm tra thấy sự có mặt của sunfua, các chất oxy hóa sẽ không có như dự đoán.

Các dạng oxy hóa của sunfua sẽ chuyển CN^- thành SCN^-, đặc biệt ở pH cao. Kiểm tra sự có mặt của S^{2-} bằng cách nhỏ vài giọt mẫu lên trên mẩu giấy kiểm tra mà trước đó đã tẩm dung dịch đệm của axit acetic (pH = 4) và chì acetat. Nếu mẩu giấy chuyển sang màu đen (thẫm màu) cho thấy sự có mặt của sunfua (S^{2-}). Thêm chì acetat, nếu hàm lượng S^{2-} quá cao, hoặc thêm chì carbonat ($Pb(CO_3)_2$) dạng bột vào mẫu để tránh giảm đáng kể pH. Lặp lại thí nghiệm kiểm tra cho đến khi nhỏ mẫu đã xử lý lên trên mẩu giấy kiểm tra không còn màu đen. Lọc mẫu trước khi tăng pH để ổn định. Khi nghi ngờ có các phức cyanua kim loại dạng hạt (cặn lơ lửng), lọc mẫu trước khi loại bỏ S^{2-}. Sau khi loại bỏ S^{2-} lấy cặn lơ lửng vừa lọc được cho lại vào mẫu. Đồng hóa các cặn lơ lửng này trước khi phân tích.

Andehit sẽ chuyển cyanua thành cyanohydrin. Thời gian tiếp xúc dài giữa cyanua và andehit và tỷ lệ của andehit với cyanua cao hơn, cả hai điều này dẫn tới làm tăng khả năng mất cyanua mà không thể bỏ trong suốt quá trình phân tích. Nếu nghi ngờ sự có mặt

của andehit, ổn định mẫu lúc lấy với NaOH và thêm 2 ml dung dịch etylenediamin 3,5 % cho 100 ml mẫu.

Bởi vì hầu hết cyanua đều rất linh động và không ổn định, nên phân tích mẫu càng sớm càng tốt. Nếu mẫu không thể phân tích ngay được, thêm NaOH dạng viên (1 viên) hoặc dung dịch NaOH mạnh để tăng pH lên 12 - 12,5, thêm chất khử clo hóa nếu mẫu có khử trùng bằng clo, và lưu mẫu trong chai tối màu, để nơi mát mẻ.

Để phân tích CNCl, lấy mẫu tách riêng và bỏ qua việc thêm NaOH, bởi vì CNCl sẽ được chuyển nhanh chóng thành CNO^- ở pH cao. Thực hiện so màu đánh giá ngay khi lấy mẫu.

Yếu tố ảnh hưởng

a) *Các chất oxy hóa* có thể phân hủy hầu hết các hợp chất của cyanua trong suốt quá trình vận chuyển và lưu trữ. Thêm $NaAsO_2$ hay $Na_2S_2O_3$ vào mẫu để bảo quản, nhưng tránh dư thừa lượng $Na_2S_2O_3$ cao quá 0,1 g/l.

b) *Sunfua* sẽ cuốn theo cyanua khi chưng cất, và vì vậy để tránh ảnh hưởng tới xác định bằng so màu, chuẩn độ và điện cực chọn lọc, cần phải kiểm tra và loại bỏ S^{2-} trước khi phân tích (cách kiểm tra và loại bỏ đã nêu ở trên).

c) *Axit béo* sẽ được chưng cất và hình thành dạng xà phòng dưới các điều kiện chuẩn độ với kiềm làm cho điểm kết thúc chuyển màu gần như không thể nhận ra. Loại bỏ axit béo bằng cách chiết tách. Axit hóa mẫu với axit acetic 1+9 để pH khoảng 6,0 - 7,0. Ngay lập tức chiết với iso-octan, hexan, hoặc $CHCl_3$ (ưu tiên theo thứ tự tên hóa chất). Sử dụng thể tích dung môi bằng 20 % thể tích mẫu. Chiết một lần là đủ để giảm hàm lượng axit béo xuống dưới mức gây ảnh hưởng. Tránh chiết nhiều lần hoặc thời gian tiếp xúc dài ở pH thấp để giảm thiểu mất HCN. Khi chiết xong, ngay lập tức sử dụng NaOH để tăng pH > 12.

d) *Carbonat* ở nồng độ cao có thể ảnh hưởng tới quá trình chưng cất bởi nó là nguyên nhân làm giải phóng mạnh CO_2 (carbon dioxit) với quá nhiều bọt khí khi thêm axit vào trước lúc chưng cất và bởi làm giảm pH của dung dịch hấp thụ. Sử dụng canxi hydroxit ($Ca(OH)_2$) để bảo quản mẫu này. Thêm từ từ canxi hydroxit đồng thời khuấy đều để pH lên 12 - 12,5. Sau khi kết tủa lắng xuống, gạn lấy phần nước trong để phân tích cyanua.

Với những hợp chất cyanua phức tạp ở dạng không hòa tan sẽ không được xác định. Nếu các hợp chất này có mặt, lắc đều mẫu và lọc một lượng xác định mẫu đã xử lý qua giấy lọc sợi thủy tinh hoặc màng lọc (đường kính màng là 47 mm hoặc nhỏ hơn). Rửa giấy lọc (hay màng lọc) bằng axit acetic loãng (CH_3COOH 1+9) cho đến khi không còn sủi bọt. Xử lý toàn bộ giấy lọc có cặn không tan như cyanua không tan hoặc thêm vào dịch chiết trước khi chưng cất.

e) Các yếu tố có thể ảnh hưởng khác bao gồm những chất gây ra độ đục hay độ màu của mẫu. Những yếu tố này sẽ được loại bỏ qua quá trình chưng cất.

Tuy nhiên, chú ý rằng quy trình chưng cất axit mạnh cần thiết phải sử dụng axit sunfuric với các hóa chất khác nhau. Với các chất thải xác định, điều kiện này có thể dẫn tới những phản ứng mà không xảy ra trong mẫu nước. Như một biện pháp kiểm soát chất lượng, dẫn tới kiểm tra định kỳ việc bổ sung và thu hồi với các mẫu chất thải công nghiệp.

f) *Andehit* chuyển hóa các cyanua thành cyanohydrin, là các dạng nitril dưới các điều kiện chưng cất. Chỉ chuẩn độ trực tiếp mà không thể sử dụng chưng cất, mà chỉ xác định được cyanua không phức tạp. Ảnh hưởng của formandehit cũng có thể được chú ý khi nồng độ vượt quá 0,5 mg/l. Sử dụng kiểm tra tại chỗ sau để xem xét có hay không có mặt andehit (giới hạn phát hiện là 0,05 mg/l).

(1) Hóa chất và dụng cụ

- Dung dịch chỉ thị MBTH: Hòa tan 0,05 g 3-methyl, 2-benzothiazolone hydrazone hydrochloride trong 100 ml nước cất. Lọc nếu thấy đục.

- Dung dịch chất oxy hóa sắt (III) clorua: Hòa tan 1,6 g axit sunfamic và 1 g $FeCl_3.6H_2O$ trong 100 ml nước cất.

- Dung dịch Etylenediamin 3,5 %: Pha loãng 3,5 ml $NH_2CH_2CH_2NH_2$ (dạng dược phẩm khan) và định mức thành 100 ml bằng nước cất.

- Dụng cụ: đĩa sứ có nhiều lỗ giếng (spot plate - hình 35.1) (gọi tắt là đĩa sứ).



Hình 35.1 Đĩa sứ có nhiều lỗ giếng

(2) Tiến hành xác định:

Nếu mẫu có tính kiềm, thêm axit H_2SO_4 1+1 vào 10 ml mẫu để chỉnh pH xuống dưới 8. Nhỏ 1 giọt mẫu và 1 giọt nước cất để làm mẫu trắng vào 2 lỗ giếng riêng biệt trên đĩa sứ. Thêm 1 giọt dung dịch MBTH và 1 giọt dung dịch chất oxy hóa sắt (III) clorua vào mỗi giếng. Để yên 10 phút cho màu phát triển. Sự chuyển màu sẽ từ màu vàng - xanh nhạt sang màu xanh lá cây đậm, với màu xanh dương sang màu xanh da trời ở nồng độ andehit cao hơn. Mẫu trắng vẫn giữ màu vàng.

Để giảm thiểu ảnh hưởng của andehit, thêm 2 ml dung dịch etylenediamin 3,5 % cho 100 ml mẫu. Lượng này có thể vượt qua sự ảnh hưởng được gây ra bởi formandehit nồng độ lớn hơn 50 mg/l.

Khi sử dụng một lượng bổ sung đã biết trước vào mẫu kiểm tra, thu hồi 100 % cyanua (CN^-) không cần thiết như dự đoán. Thu hồi phụ thuộc vào lượng andehit dư thừa, thời gian tiếp xúc và nhiệt độ của mẫu.

g) *Glucozơ và các loại đường khác,* đặc biệt ở pH khi bảo quản, dẫn tới hình thành cyanohydrin bởi phản ứng của cyanua với aldose. Khử cyanohydrin về cyanua với etylenediamin. MBTH không được sử dụng ở đây.

h) *Nitrit* có thể hình thành HCN trong quá trình chưng cất bởi phản ứng với các hợp chất hữu cơ. Nitrat (NO_3^-) cũng có thể bị khử về nitrit (NO_2^-), gây ảnh hưởng. Để tránh

ảnh hưởng của nitrit, thêm 2 g axit sunfamic vào mẫu trước khi chưng cất. Nitrat cũng có thể là yếu tố ảnh hưởng bởi nó phản ứng với SCN^-.

i) *Một số hợp chất của lưu huỳnh* có thể phân hủy trong quá trình chưng cất, giải phóng ra S, H_2S hoặc SO_2. Các hợp chất của lưu huỳnh có thể chuyển cyanua thành thiocyanat và cũng có thể gây ảnh hưởng tới phân tích CN^-. Để tránh ảnh hưởng có thể xảy ra này, thêm 50 mg $PbCO_3$ vào dung dịch hấp thụ trước khi chưng cất. Lọc mẫu trước khi tiến hành xác định bằng so màu hay chuẩn độ.

SO_2 được hấp thụ chuyển thành dạng Na_2SO_3 sẽ tiêu thụ cloamin-T được thêm vào trong phương pháp xác định bằng so màu. Lượng cloamin-T được thêm vào đủ để vượt qua ảnh hưởng của SO_3^{2-} với nồng độ khoảng 100 - 200 mg/l. Kiểm tra sự có mặt của cloamin-T sau khi thêm vào bằng cách cho 1 giọt mẫu lên tờ giấy kiểm tra có tẩm dung dịch KI và hồ tinh bột, bổ sung thêm cloamin-T nếu giấy vẫn giữ không màu.

Một số nước thải, như nước từ quá trình khí hóa than hoặc nước chứa hóa chất từ khai thác mỏ, có chứa hàm lượng lớn SO_3^{2-}. Tiền xử lý mẫu để tránh quá tải SO_3^{2-} cho dung dịch hấp thụ. Chuẩn độ một mẫu thích hợp bằng phương pháp iod với việc thêm từng giọt dung dịch H_2O_2 30 %, để xác định thể tích H_2O_2 30 % cần thiết cho 500 ml mẫu chưng cất. Sau đó thêm từng giọt H_2O_2 30 % trong khi khuấy đều, nhưng chỉ trong thể tích như vậy mà sẽ không nhiều hơn 300 - 400 mgSO_3^{2-}/l sẽ còn lại. Thêm một lượng ít hơn so với tính toán là cần thiết để tránh H_2O_2 oxy hóa CN^- nếu có mặt CN^-.

j) *Thủ tục thay thế*: Quy trình chưng cất với axit mạnh sẽ sử dụng axit đặc với magie clorua để phân tách các phức kim loại - cyanua. Trong một số trường hợp, đặc biệt với chất thải công nghiệp, nó có thể dễ bị ảnh hưởng như quá trình chuyển hóa từ thiocyanat sang cyanua trong khi có mặt của các chất oxy hóa, ví dụ như NO_3^-. Nếu có các ảnh hưởng này sử dụng một thủ tục chuyển ligand với một môi trường có tính axit nhẹ có EDTA để tách phức kim loại - cyanua. Dưới các điều kiện này, thiocyanat tương đối ổn định và nhiều chất oxy hóa khác sẽ yếu hơn, bao gồm cả nitrat.

Nếu có bất kỳ sửa đổi nào trong thủ tục xác định cyanua để đáp ứng yêu cầu cụ thể, dữ liệu thu hồi được bằng cách cho thêm một lượng cyanua đã biết.

Lựa chọn phương pháp phân tích

a) *Tổng cyanua sau chưng cất*: Sau khi loại bỏ các chất gây ảnh hưởng, kim loại - cyanua sẽ được chuyển hóa thành khí HCN, sẽ được chưng cất và hấp thụ trong dung dịch natri hydroxit (NaOH). Bởi vì sự phân hủy của cyanua khi có mặt chất xúc tác coban (Co) ở nhiệt độ cao trong môi trường axit mạnh, coban cyanua sẽ không được thu hồi hoàn toàn. Điều này cho thấy rằng các phức cyanua của các kim loại quý như vàng, platin, paladi cũng sẽ không được thu hồi hoàn toàn. Quá trình chưng cất cũng sẽ tách cyanua từ chất gây màu và các chất ô nhiễm hữu cơ hoặc vô cơ có thể gây ảnh hưởng. Sau đó phân tích là các muối đơn giản, natri cyanua (NaCN). Một số hợp chất hữu cơ cyanua như cyanohydrin bị phân hủy qua quá trình chưng cất. Andehit sẽ chuyển cyanua thành cyanohydrin.

Dung dịch hấp thụ sẽ được phân tích bằng các phương pháp chuẩn độ, so màu và điện cực chọn lọc ion cyanua.

- Phương pháp chuẩn độ phù hợp cho xác định hàm lượng cyanua lớn hơn 1 mg/l.

- Phương pháp so màu phù hợp cho xác định hàm lượng cyanua thấp hơn từ 1 - 5 µg/l dưới các điều kiện lý tưởng. Phương pháp "Total Cyanide after Distillation, by Flow

Injection Analysis" sử dụng phân tích bơm dòng chảy dung dịch chưng cất. Phương pháp "Total Cyanide and Weak Acid Dissociable Cyanide by Flow Injection Analysis" sử dụng phân tích dòng chảy sau khi lọc qua màng bán dẫn phân tách khí cyanua, và phân tích so màu. Phương pháp "Colorimetric Method" sử dụng phân tích so màu truyền thống dung dịch chưng cất.

- Phương pháp điện cực chọn lọc ion, sử dụng điện cực chọn lọc ion cyanua, có thể áp dụng cho nồng độ khoảng 0,05 - 10 mg/l.

b) *Cyanua có thể bị tác động từ quá trình clo hóa*

- Cần thiết phải chưng cất 2 mẫu, một mẫu đã được clo hóa để phá hủy các cyanua có thể bị tác động có mặt trong mẫu và một mẫu không được clo hóa. Phân tích cả hai dung dịch hấp thụ trên để xác định cyanua tổng số.

- Trong phương pháp so màu được sử dụng cho xác định tổng các cyanua này, bằng cách chuyển hóa cyanua có thể bị tác động và SCN^- thành CNCl và phát triển phức màu với dung dịch axit pyridin - barbituric (kết quả A). Lặp lại kiểm tra với cyanua được che bởi việc bổ sung formandehit để xác định hàm lượng SCN^- (kết quả B). Khi đó lấy kết quả phân tích tổng (kết quả A) trừ đi kết quả phân tích SCN^- sẽ thu được kết quả hàm lượng cyanua có thể bị tác động. Phương pháp này hữu ích cho nguồn nước ngầm và nước tự nhiên, nước sạch loại bỏ kim loại, và nước đầu ra của xử lý nhiệt.

- Thủ tục xác định cyanua có thể phân ly trong môi trường axit yếu, cũng xác định cyanua có thể bị tác động từ quá trình clo hóa bởi HCN tự do từ cyanua phân ly. Sau khi được lấy ra trong dung dịch hấp thụ NaOH, CN^- được xác định bởi một phương pháp cuối cùng được đưa ra để xác định tổng cyanua. Phương pháp tự động cũng sẽ được sử dụng (Phương pháp "Total Cyanide and Weak Acid Dissociable Cyanide by Flow Injection Analysis").

Nên chú ý rằng cyanua có thể bị tác động từ quá trình clo hóa và cyanua có thể phân ly trong môi trường axit yếu xuất hiện là giống nhau, nước thải công nghiệp nào đó (ví dụ, giấy và bột giấy, nước thải công nghiệp chế biến dầu mỏ) có chứa một số chất chưa được hiểu rõ ràng có thể gây ảnh hưởng tới quá trình xác định. Áp dụng thủ tục xác định cyanua có thể bị tác động từ quá trình clo hóa sẽ thu được kết quả âm. Đối với nước tự nhiên và nước sạch loại bỏ kim loại, xác định bằng so màu trực tiếp là đơn giản nhất và kinh tế nhất.

c) *Cyano clorua (CNCl)*: Phương pháp so màu cho xác định cyanua có thể bị tác động từ quá trình clo hóa có thể được sử dụng, nhưng không thêm cloamin - T. Đĩa sứ có nhiều lỗ giếng cũng được sử dụng.

d) *Kiểm tra trên đĩa sứ nhiều lỗ giếng để sàng lọc mẫu*: Thủ tục này cho phép sàng lọc mẫu nhanh chóng để đánh giá sự có mặt cyanua có thể bị tác động từ quá trình clo hóa trong mẫu có hàm lượng lớn hơn 50 µg/l. Kiểm tra này cũng được sử dụng để đánh giá hàm lượng CNCl ở thời điểm lấy mẫu.

e) *Cyanat*: CNO^- được chuyển hóa thành amoni carbonat, $(NH_4)_2CO_3$, bởi thủy phân bằng axit ở nhiệt độ cao. Amoniac được xác định trước khi chuyển hóa CNO^- và sau khi chuyển hóa tiếp tục đánh giá lại. Ion CNO^- được đánh giá từ sự khác biệt giữa 2 lần xác định NH_3. Xác định amoniac có thể được thực hiện bằng:

- Phương pháp điện cực chọn lọc ion.

- Phương pháp đo quang (so màu với thuốc thử nessler hoặc so màu phenat).

f) *Thiocyanat*: Sử dụng xác định so màu với sắt (III) nitrat ($(Fe(NO_3)_3$) như một hợp chất tạo màu.

35.2 Phương pháp chưng cất xử lý mẫu [1:4500-CN^- C]

Bản chất của quá trình tiền xử lý mẫu sẽ thay đổi tùy theo sự có mặt của các chất ảnh hưởng (chất gây nhiễu). Sunfua (S^{2-}), axit béo và một số chất oxy hóa có thể được loại bỏ bằng những thủ tục đặc biệt. Hầu hết các chất ảnh hưởng khác được loại bỏ qua quá trình chưng cất. Tầm quan trọng của thủ tục chưng cất không được thể hiện ở đây.

Nguyên tắc

Hydro cyanic (HCN) được giải phóng ra từ mẫu đã được axit hóa bởi quá trình chưng cất và làm sạch với không khí. Khí HCN được thu hồi bằng việc cho nó đi qua dung dịch NaOH. Nồng độ CN^- trong dung dịch sẽ được xác định bằng phương pháp chuẩn độ, đo quang (so màu) hoặc đo điện thế (phương pháp điện cực chọn lọc).

Thiết bị

- Hệ thống thiết bị chưng cất (bình cầu 1 lít, thiết bị làm mát..) (tương tự thiết bị chưng cất florua, hoặc có thể sử dụng hệ thống chưng cất bán tự động (chưng cất Kjeldahl) (hình 35.2)).
- Đá bọt.
- Bộ hấp thụ khí.
- Bếp điện (hay thiết bị đun nóng) (có thể điều chỉnh được).



Hình 35.2 Hệ thống chưng cất bán tự động (chưng cất Kjeldahl)

Hóa chất

1. *Dung dịch NaOH.*

Hòa tan 40 g NaOH trong nước cất và định mức thành 1 lít.

2. *Dung dịch $MgCl_2$.*

Hòa tan 510 g $MgCl_2.6H_2O$ trong nước cất và định mức thành 1 lít bằng nước cất.

3. *Axit H_2SO_4 1 +1.*

Pha 1 thể tích nước + 1 thể tích axit H_2SO_4.

4. Chì carbonat ($PbCO_3$): dạng bột.

5. Axit Sunfamic (NH_2SO_3H).

Thủ tục chưng cất

Lấy 500 ml mẫu, chứa không quá 10 mg CN^-/l, (hoặc lượng mẫu thích hợp và định mức thành 500 ml) vào bình cầu 1 lít. Nếu hàm lượng CN^- cao hơn dự đoán, sử dụng đĩa sứ nhiều lỗ giếng thử nghiệm tại chỗ để ước tính mức độ pha loãng cần thiết. Thêm 10 ml dung dịch NaOH vào bộ phận hấp thụ khí và định mức với nước cất nếu cần thiết, để ống thu đầu ra ngập sâu trong dung dịch hấp thụ. Không được để vượt quá 225 ml tổng thể tích dung dịch hấp thụ. Khi dự đoán được sẽ có S^{2-} sinh ra từ bình chưng cất, tiến hành thêm khoảng 50 mg $PbCO_3$ (hoặc nhiều hơn) vào dung dịch hấp thụ để loại bỏ S^{2-}. Kết nối bình chưng cất với hệ thống chưng cất, kiểm tra các khớp nối để tránh bị hở (bôi kem vaselin vào các khớp nối có nhám).

- Thêm 2 g axit sunfamic (NH_2SO_3H), 50 ml Axit H_2SO_4 1 +1, và 20 ml dung dịch $MgCl_2$. Sau đó tiến hành chưng cất. Tốc độ chưng cất khoảng 40 - 50 giọt/phút, chưng cất trong khoảng gần 1h.

Sau đó, việc xác định CN^- được tiến hành theo một trong các phương pháp chuẩn độ, đo quang (so màu) hoặc đo điện thế (phương pháp điện cực chọn lọc).

35.3 Phương pháp chuẩn độ [1:4500-CN^- D]

Nguyên tắc

CN^- trong sản phẩm chưng cất từ quá trình tiền xử lý mẫu, được chuẩn độ với dung dịch $AgNO_3$ chuẩn để hình thành phức $Ag(CN)_2^-$. Nhanh chóng tất cả CN^- được tạo phức và một lượng dư Ag^+ được thêm vào, lượng dư Ag^+ này được phát hiện bởi một chỉ thị rất nhạy với Ag là *p*-dimethyaminobenzalrhodanine, ngay lập tức chuyển từ màu vàng sang màu hồng. Chỉ thị rất nhạy với khoảng 1 mgAg/l. Nếu kết quả chuẩn độ mà nhỏ hơn 1 mgCN^-/l thì nên xác định bằng phương pháp đo quang (so màu) hoặc đo điện thế (phương pháp điện cực chọn lọc).

Thiết bị

- Microburet hoặc pipet thủy tinh có chia độ, loại 10 ml.

Hóa chất

1. Dung dịch chỉ thị.

Hòa tan 20 mg *p*-dimethyaminobenzalrhodanine trong 100 ml aceton.

2. Dung dịch $AgNO_3$ chuẩn (0,0192 N).

Hòa tan 3,27 g $AgNO_3$ trong 1 lít nước cất. (kiểm tra lại bằng NaCl chuẩn, sử dụng phương pháp Argentometric (chuẩn độ với $AgNO_3$) với chỉ thị K_2CrO_4).

Pha loãng 500 ml dung dịch $AgNO_3$ dựa theo độ chuẩn mà 1 ml tương đương với 1 mg CN^-. *(1 ml dung dịch $AgNO_3$ 0,0192 N tương đương với 1 mg CN^-).*

3. Dung dịch pha loãng NaOH.

Hòa tan 1,6 g NaOH trong 1 lít nước cất.

Thủ tục xác định

Từ dung dịch hấp thụ (sản phẩm chưng cất) lấy một thể tích xác định để khi chuẩn độ chỉ tiêu tốn 1 - 10 ml chất chuẩn $AgNO_3$. Định mức thành 100 ml với việc sử dụng dung dịch pha loãng NaOH hoặc với 1 thể tích thích hợp được sử dụng cho chuẩn độ. Với mẫu có nồng độ CN^- thấp (≤ 5 mg/l) không cần pha loãng. Thêm 0,5 ml dung dịch chỉ thị.

Chuẩn độ với dung dịch chuẩn $AgNO_3$, với chuyển màu từ vàng sang màu hồng. Chuẩn độ mẫu trống (mẫu không có CN^-) cũng tương tự.

Tính toán

$$CN^-(mg/l) = \frac{(A - B) \cdot 1000}{V_{maudemchuando}} \times \frac{V_{sanphamchung}}{V_{maugoc}} \qquad (35\text{-}1)$$

A, B: thể tích $AgNO_3$ để chuẩn mẫu thực và mẫu trống, tương ứng (ml)

V_{maugoc}: thể tích mẫu ban đầu đem cất (lít)

$V_{sanphamchung}$: tổng thể tích dung dịch chưng cất được (lít)

$V_{maudemchuando}$: thể tích mẫu đem chuẩn độ (lít)

35.4 Phương pháp đo quang [1:4500-CN^- E]

Nguyên tắc

CN^- trong sản phẩm chưng cất từ quá trình tiền xử lý mẫu, được chuyển thành CNCl bởi phản ứng với cloramin - T ở pH < 8, không có thủy phân thành CNO^-. Sau khi phản ứng kết thúc, CNCl hình thành màu đỏ khi cho thêm pyridin - barbituric axit. Sự hấp thụ màu của dung dịch cao nhất nằm trong khoảng 575 - 582 nm.

Yếu tố ảnh hưởng

Các yếu tố ảnh hưởng được biết đến sẽ được loại bỏ bằng quá trình chưng cất.

Thiết bị

- Máy đo quang phổ, sử dụng ở bước sóng 578 nm. Chiều dày của cuvet 1 cm hay dày hơn.

- Máy đo quang sử dụng kính lọc màu đỏ có mức truyền cực đại gần 570 - 580 nm, chiều dày của cuvet 1 cm hay dày hơn.

Hóa chất

1. Dung dịch cloramin – T.

Hòa tan 1 g cloramin - T trong nước cất và định mức thành 100 ml. Chuẩn bị hàng tuần và giữ trong tủ lạnh.

2. Dung dịch pyridin - barbituric axit.

Cân 15 g barbituric cho vào bình 250 ml, thêm nước vừa đủ để rửa thành bình. Thêm 75 ml pyridin và lắc đều. Tiếp tục thêm 15 ml HCl đặc, lắc đều và làm lạnh xuống nhiệt độ phòng. Cho thêm ít nước cất cho đến khi tan hết barbituric và định mức thành 250 ml bằng nước cất. Dung dịch này sử dụng được trong 6 tháng và giữ trong tủ lạnh.

3. Dung dịch pha loãng NaOH.

Hòa tan 1,6 g NaOH trong nước cất và định mức thành 1 lít.

4. Dung dịch đệm acetat.

Hòa tan 410 g natri acetat ($NaC_2H_3O_2.3H_2O$) trong nước cất và định mức thành 500 ml. Chỉnh pH về 4,5 bằng axit acetic.

5. Dung dịch CN^- gốc.

Hòa tan 1,6 g NaOH và 2,51 g KCN trong nước cất và định mức thành 1 lít. Dung dịch có nồng độ là 1 gCN^-/l.

6. Dung dịch làm việc.

Lấy 1 ml dung dịch gốc định mức thành 1 lít bằng dung dịch pha loãng NaOH, thu được dung dịch 1 mgCN^-/l.

Tiến hành xác định

1. Lập đường chuẩn.

Dùng pipet lấy lần lượt thể tích dung dịch chuẩn CN^- 1 mg/l vào các bình định mức 50 ml theo bảng sau:

Nồng độ CN^- (µg/l)	0	10	20	30	40	60	80	100	120	140	160	180	200
Thể tích d^2 chuẩn làm việc (ml)	0	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0

Sử dụng dung dịch pha loãng NaOH định mức đến 50 ml. (Sử dụng 50 ml dung dịch pha loãng NaOH làm mẫu trống). Thêm 1 ml dung dịch đệm acetate + 2 ml dung dịch cloramin - T. Lắc đều và để yên trong 2 phút. Thêm 5 ml dung dịch pyridin - barbituric axit. Lắc đều và để yên trong 8 phút. Đem so màu với mẫu trống ở 578 nm được bảng số liệu biểu thị quan hệ giữa nồng độ và mật độ quang. Lập đường chuẩn từ bảng số liệu thu được.

2. Xác định CN^- trong mẫu.

Lấy 50 ml mẫu đã chưng cất hay một lượng mẫu thích hợp rồi định mức thành 50 ml. Thêm 1 ml dung dịch đệm acetate + 2 ml dung dịch cloramin - T. Lắc đều và để yên trong 2 phút. Thêm 5 ml dung dịch pyridin - barbituric axit. Lắc đều và để yên trong 8 phút. Đem so màu với mẫu trống ở 578 nm.

36. FLORUA

36.1 Khái quát

Nguyên tố flo dạng florua là nguyên tố cần cho cơ thể người, ở nồng độ nhỏ hơn 1 mg/l nó có tác dụng ngăn ngừa bệnh sâu răng, phát triển xương và giảm quá trình xơ cứng động mạch ở người già nhưng ở nồng độ cao (0,5 - 1,5 g/kg thể trọng) có thể gây tử vong. Hàm lượng florua trong nước sinh hoạt ăn uống khoảng 1 mg/l sẽ làm giảm bệnh sâu răng mà không ảnh hưởng đến sức khỏe. Flo cũng gây ra một số bệnh khi hàm lượng florua vượt quá giới hạn cho phép. Trong nước nếu hàm lượng florua cao hơn 1,5 mg/l sẽ gây độc cho cá. Tiêu chuẩn nước uống quy định khoảng 0,7 - 1,5 mg/l. Các hồ chứa và nước thải có nồng độ florua lớn hơn 1,5 mg/l được xem là ô nhiễm flo.

Florua vẫn thường có trong nước tự nhiên hoặc được cho thêm vào với lượng được kiểm soát. Hiếm gặp trường hợp nào mà nguồn nước tự nhiên có hàm lượng florua vượt quá 10 mg/l; với những nguồn nước như vậy cần phải loại bỏ (khử) flo.

Xác định chính xác hàm lượng florua đã làm tăng tầm quan trọng với sự phát triển của thực tế bổ sung thêm flo vào nước cấp khi nó là một tiêu chuẩn đánh giá sức khỏe cộng đồng. Duy trì hàm lượng florua tối ưu là điều cần thiết để duy trì việc bổ sung thêm flo một cách hiệu quả và an toàn.

Lấy mẫu, lưu giữ và bảo quản mẫu

Nên sử dụng lọ nhựa polyetylen để lấy mẫu và bảo quản mẫu cho phân tích florua. Những chai thủy tinh sạch cũng có thể được sử dụng, không sử dụng những chia thủy tinh trước đây đã đựng các dung dịch chứa flo. Trước khi lấy mẫu, nên rửa chai vài lần bằng chính mẫu cần lấy.

Với phương pháp SPANDS, không nên sử dụng nhiều quá hóa chất khử clo. Để khử clo, natri arsenit được dùng nhiều hơn natri thiosunfat khi phân tích bằng phương pháp SPANDS bởi vì natri thiosunfat có thể gây ra độ đục và là nguyên nhân làm sai kết quả đọc được.

Tiền xử lý mẫu

Với tất cả các phương pháp phân tích florua, nếu trong mẫu có nhiều yếu tố gây ảnh hưởng, có thể tiến hành biện pháp chưng cất. Thủ tục chưng cất sẽ được đưa ra trong mục 36.2. Khi mà các yếu tố ảnh hưởng không vượt quá khả năng chịu đựng của phương pháp, tiến hành xác định florua thực hiện trực tiếp và không cần qua chưng cất.

Lựa chọn phương pháp

Để xác định florua có thể sử dụng phương pháp dùng điện cực chọn lọc ion hay phương pháp so màu với thuốc thử SPANDS hoặc phương pháp so màu với thuốc thử ziriconializarin. Trong đó phương pháp so màu với thuốc thử SPANDS và phương pháp so màu với thuốc thử ziriconializarin là hai phương pháp được sử dụng phổ biến nhất.

Phương pháp điện cực thích hợp cho nồng độ florua từ 0,1 đến hơn 10 mg/l. Những yếu tố ảnh hưởng bất lợi đến phương pháp so màu SPANDS và đòi hỏi phải chưng cất, thì khi sử dụng điện cực chọn lọc có thể tránh được khi bổ sung đệm florua. Xác định florua có thể được thực hiện với điện cực chọn lọc ion và một máy đo pH có giải đo rộng hoặc một máy đo ion chuyên biệt, thường không phải cất, trong thời gian cần thiết cho cân bằng điện cực.

Phương pháp SPANDS và phương pháp với thuốc thử ziriconializarin có thể phân tích nồng độ florua từ 0 đến hơn 1,4 mg/l. Phát triển màu gần như ngay lập tức sau khi cho thuốc thử SPANDS. Xác định màu được thực hiện trên máy đo quang phổ.

Ngoài các phương pháp trên, còn có một số phương pháp xác định florua khác như: phương pháp complexon, phương pháp sắc ký ion.

36.2 Phương pháp chưng cất [1:4500-F^- B]:2012

Nguyên tắc

Ion florua trong nước có thể tách khỏi các tạp chất khác bằng cách chưng cất trong môi trường axit có nhiệt độ sôi cao, mạnh và tách ra dưới dạng axit H_2SiF_6 hoặc HF. Để tránh ăn mòn bình thủy tinh, axit flohydric HF được chuyển thành axit flosilicic khi sử dụng hạt thủy tinh mềm. Thu hồi lượng florua gần như được thực hiện bởi việc sử dụng

lượng mẫu tương đối lớn. Làm giảm tối thiểu lượng axit và sunfat cuốn theo sang bằng chưng cất có kiểm soát nhiệt độ.

Chưng cất có thể tách được florua (F^-) từ hầu hết các mẫu nước. Một số florua có liên kết chặt chẽ, chẳng hạn trong một số vật liệu sinh học, sẽ cần phải phá mẫu trước khi cất, nhưng các mẫu nước hiếm khi cần phải xử lý mạnh như vậy.

Quá trình chưng cất sẽ tạo ra lượng sản phẩm chưng cân bằng với lượng mẫu nước ban đầu,vì vậy thường không cần thiết phải kết hợp hệ số pha loãng khi thể hiện kết quả phân tích. Sản phẩm chưng về cơ bản sẽ không có các chất gây nhiễu để làm ảnh hưởng tới việc xác định florua nếu thiết bị được sử dụng hợp lý và quá trình chưng cất được thực hiện hoàn hảo. Chỉ có một thành phần có thể là nguyên nhân gây nhiễu tới phương pháp phân tích đo quang ở đây chính là clorua. Khi nồng độ clorua đủ cao sẽ có ảnh hưởng, và việc thêm bạc sunfat Ag_2SO_4 với hỗn hợp chưng cất axit sunfuric để làm giảm tối thiểu sự bay hơi của hydro clorua.

Đun nóng hỗn hợp axit - nước có thể nguy hiểm nếu không thực hiện biện pháp phòng ngừa. Phải trộn đều hỗn hợp axit - nước cẩn thận trước khi đun nóng (chưng cất).

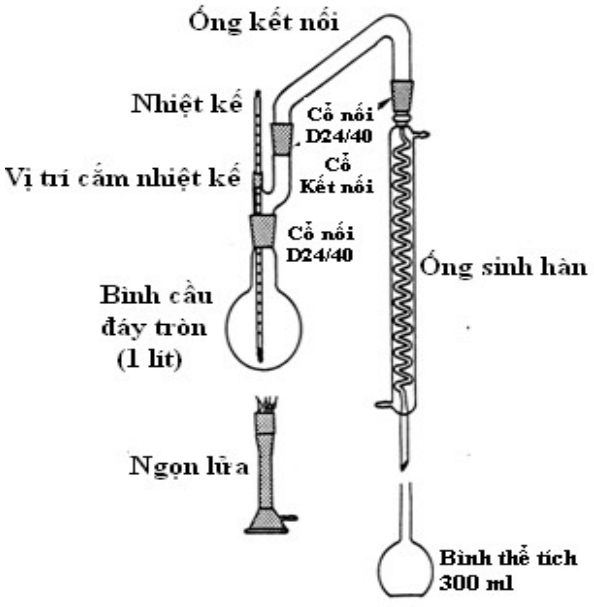
Phương pháp chưng cất sẽ loại trừ các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân tích F^- bằng phương pháp đo quang

Thiết bị

- Thiết bị chưng cất: 1 bình cầu đáy tròn 1 lít chịu nhiệt, 1 ống kết nối có nhám 2 đầu, 1 cổ kết nối, 1 sinh hàn ruột gà và 1 nhiệt kế (250 ^{0}C), 1 bình nhận sản phẩm chưng như hình 36.2.

Hóa chất

1. *Axit H_2SO_4 đặc.*
2. *NaOH tinh thể.*
3. *Bạc sunfat, tinh thể.*



Hình 36.1 Thiết bị chưng cất F^-

Tiến hành chưng cất

a) Cho 400 ml nước cất cho vào bình cầu chưng cất có thể tích 1 lít, đã có vài viên thủy tinh, thêm cẩn thận 200 ml axit H_2SO_4. Khuấy hoặc trộn đều dung dịch này. Kết nối bình chưng này với hệ thống chưng cất, các khớp nối phải chặt và kín (bôi mỡ vaselin vào các khớp nối có nhám). Bắt đầu đun nóng và tiếp tục cho đến khi đạt nhiệt độ 180 ^{0}C (bởi vì nhiệt sẽ giữ bởi lớp phủ bên ngoài, điều đó cần thiết để không tiếp tục đun nóng khi nhiệt độ đạt 178 ^{0}C để tránh bị quá nhiệt). Bỏ phần sản phẩm chưng đi. Quá trình này để loại bỏ ô nhiễm florua và điều chỉnh tỷ lệ axit - nước cho chưng cấp tiếp theo.

b) Sau khi hỗn hợp axit còn lại ở bước a) sẽ được làm nguội xuống dưới 80^{0}C, thêm 300 ml mẫu, khuấy đều (trộn), và tiếp tục chưng cất cho đến khi nhiệt độ đạt 180 ^{0}C. Để tránh sunfat (SO_4^{2-}) cuốn sang, không đun nóng nữa trước khi nhiệt độ đạt 178 ^{0}C. Giữ lại sản phẩm chưng cất để phân tích.

c) Với những mẫu nhiều clorua, để tránh ảnh hưởng của clorua, thêm vào bình chưng cất 5 mg bạc sunfat (Ag_2SO_4)/mg Cl.

d) Sử dụng dung dịch H_2SO_4 trong bình chưng nhiều lần cho đến khi chất gây nhiễu từ các mẫu tích lũy đến mức nào đó mà thu hồi bị ảnh hưởng hoặc nhiễu xuất hiện trong sản phẩm chưng cất. Kiểm tra định kỳ axit bằng cách chưng cất các mẫu florua chuẩn và phân tích cả florua và sunfat. Sau khi chưng cất các mẫu có chứa nhiều hơn 3 mgF^-/l, xả nước tiếp tục bằng cách tiếp tục thêm 300 ml nước cất và cất lại, và kết hợp với 2 sản phẩm chưng cất florua. Nếu cần thiết, lặp lại bước xả nước cất cho đến khi hàm lượng florua trong sản phẩm chưng cất là tối thiểu nhất. Tính cả florua thêm vào được thu hồi với quá trình chưng cất đầu tiên. Sau một thời gian không hoạt động, vẫn xả nước rửa tương tự và bỏ sản phẩm chưng cất.

e) Tính hệ số thu hồi F^- bằng cách cất mẫu F^- đã biết trước nồng độ.

Hệ số thu hồi $K = \dfrac{[F_c]}{[F_o]}$

trong đó F_c là nồng độ F chưng cất được

F_o là nồng độ F ban đầu cho vào

Tính nồng độ F theo công thức:

[redacted](mg / l) [redacted] $\dfrac{\text{phantichduoc} \quad V_{\text{mauchungcatduoc}}}{V_{\text{maubandau}} \quad K}$

36.3 Phương pháp so màu với thuốc thử SPADNS [1:4500-F^- D]:2012

Nguyên tắc

Phương pháp so màu với thuốc thử SPANDS được dựa trên phản ứng tạo phức giữa ion F^- với thuốc nhuộm màu đỏ zirconium, phức này bền hơn phức zirconyl-SPADNS. Do đó khi cho F^- tác dụng với phức zirconyl - SPADNS thì một lượng phức zirconyl sẽ bị giảm tương đương với lượng F^- đã tác dụng. Cường độ màu giảm tỉ lệ thuận với nồng độ F^-, từ đó xác định được hàm lượng florua.

Yếu tố ảnh hưởng

- Các mẫu nước đục ảnh hưởng đến so màu cần được cất trước khi phân tích.

- Nếu nước có nồng độ kiềm cao cần trung hòa bằng dung dịch HNO_3 loãng.
- Clo hoạt động (Cl^+) ảnh hưởng đến xác định F^-, do đó cần loại trừ bằng cách thêm 0,05 ml dung dịch natri arsenit 0,5% cho 0,1 mg Clo.
- Một số chất khi có hàm lượng lớn như Cl^- (1800 mg/l), nhôm (0,25 mg/l), PO_4^{3-} (5 mg/l), SO_4^{2-} (100 mg/l), Fe^{3+} (2 mg/l) cũng gây sai số lớn. Để khắc phục nên dùng phương pháp thêm các chất này với lượng tương đương của mẫu vào các dung dịch của dãy tiêu chuẩn để loại trừ sai số.

Thiết bị

- Cốc thủy tinh 100 ml.
- Máy đo quang phổ, sử dụng ở bước sóng 570 nm.

Hóa chất

1. Dung dịch SPADNS.

Hòa tan 958 mg SPADNS, natri 2-(para sunfophenylazo) - 1,8 - dihydroxy - 3,6 - naphtalen disulphonat, còn được gọi là muối 4,5 dihydroxy - 3 (parasulfophenylazo) - 2,7 - naphtalendisulfonic axit trinatri, trong nước cất và pha loãng thành 500 ml. Dung dịch này ổn định trong vòng 1 năm nếu được bảo quản trong lọ tối màu (dung dịch 1).

2. Thuốc thử axit zirconyl.

Hòa tan 133 mg $ZrOCl_2$. $8H_2O$ trong khoảng 25 ml nước cất. Thêm 350 ml HCl đặc và pha loãng thành 500 ml với nước cất (dung dịch 2).

3. Thuốc thử axit zirconyl-SPADNS.

Trộn đều dung dịch 1 với dung dịch 2 với tỷ lệ thể tích 1 : 1, được dung dịch thuốc thử axit zirconyl-SPADNS (dung dịch 3). Dung dịch này ổn định ít nhất là 2 năm.

4. Dung dịch đối chứng.

Thêm 10 ml dung dịch SPANDS vào 100 ml nước cất (dung dịch 4). Pha loãng 7 ml axit HCl đặc thành 10 ml với nước cất, và cho vào dung dịch 4. Dung dịch này được sử dụng để cài đặt điểm đối chứng (zero) cho thiết bị, nó ổn định được 1 năm. Ngoài ra có thể sử dụng dung dịch chuẩn so sánh có nồng độ 0 mgF^-/l (sử dụng nước cất) như mẫu đối chứng.

5. Dung dịch natri arsenit.

Hòa tan 5,0 g $NaAsO_2$ trong nước cất và định mức thành 1 lít với nước cất.

6. Dung dịch chuẩn F^- gốc.

Hòa tan 0,221 g NaF tinh khiết để phân tích đã được sấy khô ở 105 ^0C trong nước cất và định mức thành 1 lít. Dung dịch có nồng độ 100 mg/l.

7. Dung dịch chuẩn F^- làm việc.

Pha loãng 50 ml dung dịch chuẩn gốc bằng nước cất rồi định mức đến 1 lít. Dung dịch này có nồng độ F^- 5 mg/l. Dung dịch này chỉ pha trước khi dùng.

Tiến hành xác định

1. Lập đường chuẩn.

Dùng pipet lấy lần lượt thể tích dung dịch chuẩn làm việc vào các bình định mức 25 ml theo bảng sau:

Nồng độ F^- (mg/l)	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,4
Thể tích dung dịch chuẩn (ml)	0	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	7

Cho thêm nước cất cho đến vạch định mức 25 ml rồi đổ ra các cốc 100 ml, thêm vào mỗi cốc 5 ml thuốc thử axit zirconyl-SPADNS và trộn đều rồi đem so màu với mẫu trắng (mẫu không có F^-) (hoặc lấy dung dịch đối chứng) ở bước sóng 570 nm được bảng số liệu biểu thị quan hệ giữa nồng độ và độ hấp thụ quang (ABS). Lập đường chuẩn từ bảng số liệu thu được.

2. Xác định F^- trong mẫu.

Lấy 25 ml mẫu, cho 5 ml thuốc thử axit zirconyl-SPADNS và trộn đều rồi đem so màu với mẫu trắng (mẫu không có F^-) ở bước sóng 570nm.

Chú ý: *Nên mua luôn thuốc thử SPANDS pha sẵn của hãng HACH khi sử dụng máy đo quang phổ của hãng HACH. (Lấy 5 ml mẫu cho thêm 1 ml thuốc thử SPANDS, rồi đem so màu với mẫu trắng ở bước sóng 570 nm).*

36.4 Phương pháp so màu với thuốc thử ziriconializarin

Nguyên tắc

Ion F^- tạo phức rất bền với ziriconi(IV), bền hơn nhiều phức ziriconi(IV) với thuốc thử alizarin. Do đó khi cho F^- tác dụng với phức ziriconi - alizarin thì một lượng alizarin sẽ bị đẩy ra tương đương với lượng F^- đã tác dụng. Cường độ màu đo được do nồng độ alizarin tạo thành tỉ lệ thuận với nồng độ F^-, từ đó xác định được hàm lượng florua.

Yếu tố ảnh hưởng

- Xem phần 36.3.
- Các yếu tố ảnh hưởng đã được loại bỏ qua quá trình chưng cất.

Hóa chất

1. Hỗn hợp ziriconi - alizarin.

Hòa tan 0,3 g $ZrOCl_2.8H_2O$ trong 50 ml nước cất (dung dịch 1)

Hòa tan 0,07 g natri alizarin sunfonat tức alizarin đỏ S trong 50 ml nước cất (dung dịch 2).

Trộn dung dịch 1 và 2 với nhau được dung dịch a).

2. Hỗn hợp axit.

Pha 101 ml HCl đặc vào 300 ml nước cất (dung dịch 3).

Pha 33,3 ml H_2SO_4 đặc vào 400 ml nước cất (dung dịch 4).

Trộn dung dịch 3 và dung dịch 4 với nhau được dung dịch b).

3. Hỗn hợp thuốc thử axit ziriconi - alizarin.

Trộn dung dịch a) với dung dịch b) vào bình định mức 1 lít rồi thêm nước cất đến vạch định mức được dung dịch thuốc thử axit ziriconi-alizarin. Đựng dung dịch trong bình thủy tinh màu, sử dụng trong 6 tháng.

4. Dung dịch chuẩn F^- gốc.

Hòa tan 0,221 g NaF tinh khiết để phân tích đã được sấy khô ở 105 ^{0}C trong nước cất và định mức thành 1 lít. Dung dịch có nồng độ 100 mg/l.

5. Dung dịch chuẩn F^- làm việc.

Pha loãng 50 ml dung dịch chuẩn gốc bằng nước cất rồi định mức đến 1 lít. Dung dịch này có nồng độ F^- 5 mg/l. Dung dịch này chỉ pha trước khi dùng.

Tiến hành xác định

1. Lập đường chuẩn.

Dùng pipet lấy lần lượt thể tích dung dịch chuẩn làm việc vào các bình định mức 25 ml theo bảng sau:

Nồng độ F^- (mg/l)	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2	1,4
Thể tích dung dịch chuẩn (ml)	0	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	7

Cho thêm nước cất cho đến vạch định mức 25 ml rồi đổ ra các cốc 100 ml, thêm vào mỗi cốc 1,25 ml thuốc thử ziriconi-alirazin và trộn đều, để phát triển màu 1 giờ rồi đem so màu với mẫu trắng (mẫu không có F^-) ở bước sóng 520 - 550 nm được bảng số liệu biểu thị quan hệ giữa nồng độ và độ hấp thụ quang (ABS). Lập đường chuẩn từ bảng số liệu thu được.

2. Xác định F^- trong mẫu.

Lấy 25 ml mẫu, cho 1,25 ml thuốc thử ziriconi - alirazin và trộn đều, để phát triển màu 1 giờ rồi đem so màu với mẫu trắng (mẫu không có F^-) ở bước sóng 520 - 550 nm.

37. HYDRO SUNFUA

37.1 Khái quát

Sunfua thường có mặt trong nước ngầm và trầm tích. Nó được sinh ra từ quá trình phân hủy các chất hữu cơ và khử sunfat của vi khuẩn. Sunfua cũng có trong nước thải sinh hoạt và công nghiệp. Hydro sufua thoát vào không khí từ nguồn nước thải chứa sunfua, gây ra mùi khó chịu. Nồng độ mùi cho phép của H_2S trong nước sạch nằm trong khoảng 0,025 và 0,25 µg/l. H_2S là khí rất độc và đã cướp đi sinh mạng của rất nhiều người lao động. Ở nồng độ gây độc cho người, H_2S sẽ tác động vào hệ thống khứu giác, làm mất khả năng phát hiện sự có mặt của nó. Hydro sunfua tác động trực tiếp lên kim loại, và gián tiếp gây ra ăn mòn nghiêm trọng trong các hệ thống cống rãnh bê tông bởi vì nó bị oxy hóa sinh học khi có mặt của oxy để tạo thành axit H_2SO_4 trên thành ống. H_2S hòa tan rất độc hại đối với cá và các sinh vật thủy sinh khác.

Hydro sunfua kết hợp với sắt và các kim loại khác trong bùn và trầm tích tự nhiên tạo ra dạng kết tủa có khả năng hòa tan thấp. Sunfua ở dạng axit dễ bay hơi (AVS = Acid-Volatile Sulfide) là một lớp phủ bên ngoài quan trọng của sunfua kim loại trong môi trường thiếu khí. Xác định nồng độ sunfua ở dạng axit dễ bay hơi đã trở nên phổ biến hơn bởi vì nó được quan tâm như là một mắt xích liên kết quan trọng cho kiểm soát khả năng hoạt động sinh học của các kim loại độc trong trầm tích ở môi trường thiếu khí.

Sunfua ở dạng axit dễ bay hơi thường được xác định bằng phương pháp lọc và bẫy, trong đó sử dụng axit clohydric (HCl) để làm bay hơi sunfua ngay ở nhiệt độ phòng. Hydro sunfua sinh ra được bẫy trong dung dịch hấp thụ kẽm acetat. Nồng độ sunfua ở dạng axit dễ bay hơi được xác định bởi phương pháp chuẩn độ iod của kết tủa ZnS trong bẫy.

Trong nước, nước thải và trầm tích, sunfua được chia thành 4 loại như sau:

- *Tổng sunfua*: bao gồm H_2S hòa tan, HS^- và sunfua trong kim loại có mặt trong các hạt chất rắn. Giá trị pK_{a2} của H_2S là khá cao mà nồng độ của S^{2-} là không đáng kể ở tất cả các pH. Đồng sunfua và bạc sunfua ở dạng không hòa tan, chúng không có phản ứng trong các phương pháp xác định sunfua thông thường, trong thực tế chúng có thể được bỏ qua.

- *Sunfua hòa tan*: là phần còn lại trong dung dịch sau khi loại bỏ chất rắn lơ lửng bằng keo tụ và lắng. Sử dụng keo tụ và lắng để tách sunfua hòa tan và sunfua dạng hạt bởi vì sunfua có thể bị oxy hóa trong quá trình lọc. Ly tâm cũng có thể được sử dụng.

- *Sunfua ở dạng axit dễ bay hơi*: bao gồm sắt sunfua (FeS) vô định hình (mackinawite (FeS), greigite (Fe_3S_4), and pyrrhotite (FeS)) và sunfua của các kim loại khác. Pyrit là một khoáng chứa sắt sunfua (FeS), không được tính trong loại này.

- *Hydro sunfua không được ion hóa*: có thể được tính toán từ nồng độ của sunfua hòa tan, pH của mẫu và ion hóa có điều kiện không đổi của H_2S.

Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Khi lấy mẫu phải tránh sục khí vào mẫu. Phải phân tích mẫu ngay sau khi lấy hoặc bảo quản bằng kẽm acetat để xác định sau. Để bảo quản mẫu cho phân tích tổng sunfua, cho kẽm acetat và xút (NaOH) vào chai đựng mẫu rồi mới lấy mẫu đầy chai. Sử dụng 2 ml kẽm acetat cho 1 lít mẫu. Tăng thể tích kẽm acetat nếu nồng độ sunfua trong mẫu lớn hơn 64 mg/l. pH ít nhất phải đạt 9, thêm NaOH nếu cần thiết. Lấy mẫu đầy chai và nắp chặt nút chai.

Các mẫu bùn và trầm tích bảo quản ở nhiệt độ 4 ^{0}C hoặc trong tủ lạnh và phân tích trong vòng 2 tuần sau khi lấy mẫu.

Lựa chọn phương pháp

Iod sẽ oxy hóa sunfua trong môi trường axit. Chuẩn độ dựa trên phản ứng này là một phương pháp chính xác để xác định sunfua ở nồng độ cao hơn 1 mg/l, nếu không có chất gây ảnh hưởng và nếu tránh được mất H_2S. Phương pháp iod có thể sử dụng cho tiêu chuẩn hóa các phương pháp so màu xanh metylen và phù hợp cho phân tích các mẫu tươi lấy từ giếng hoặc suối. Phương pháp này có thể được sử dụng đối với nước thải và nước đã được oxy hóa một phần từ suối có lưu huỳnh nếu các chất gây ảnh hưởng được loại bỏ đầu tiên. Phương pháp xanh metylen tự động với chưng cất có thể sử dụng cho một loạt các mẫu có chứa nhiều hơn 1 mgS^{2-}/l.

Phương pháp xanh metylen được dựa trên phản ứng của sunfua, sắt (III) clorua, và dimethyl-p-phenylenediamine để tạo ra phức có màu xanh metylen. Amoni phosphat được thêm vào sau quá trình phát triển màu để loại bỏ màu của sắt (III) clorua dư. Thủ tục này được áp dụng cho nồng độ sunfua từ 0,1 đến 20,0 mg/l. Phương pháp xanh metylen tự động cũng tương tự như phương pháp này. Một kỹ thuật thẩm tách khí sẽ tách sunfua khỏi mẫu. Thẩm tách khí loại bỏ hầu hết các yếu tố ảnh hưởng, bao gồm cả độ đục và màu sắc. Việc bổ sung các chất chống oxy hóa axit ascorbic sẽ cải thiện cho thu hồi

sunfua. Phương pháp này được áp dụng cho nồng độ sunfua trong khoảng 0,002 và 0,100 mg/l.

Phương pháp điện thế sử dụng một điện cực chọn lọc ion bạc/sunfua có thể sẽ phù hợp. Nồng độ sunfua có thể được đánh giá từ điện thế của điện cực liên quan đến một điện cực so sánh, nhưng phải chú ý cẩn thận đến từng chi tiết các thủ tục và cần thiết phải chuẩn hóa thường xuyên để đảm bảo kết quả tốt. Điện cực rất hữu ích đặc biệt khi nó báo điểm kết thúc cho quá trình chuẩn độ sunfua hòa tan bằng bạc nitrat. Phương pháp điện cực chọn lọc ion không bị ảnh hưởng bởi màu sắc hoặc độ đục của mẫu và được áp dụng đối với nồng độ lớn hơn 0,03 mg/l.

Phương pháp tách sunfua hòa tan và không hòa tan

Trừ khi mẫu hoàn toàn không có chất rắn lơ lửng (sunfua hòa tan bằng tổng sunfua), để xác định sunfua hòa tan trước tiên phải loại bỏ các chất không hòa tan. Điều này có thể được thực hiện thông qua bông nhôm hydroxit ($Al(OH)_3$) được lắng xuống, dung dịch trong phía trên được lấy để phân tích.

Thiết bị.

- Bình thủy tinh có nút: Sử dụng loại 100 ml nếu xác định sunfua bằng phương pháp xanh metylen và loại 500 - 1000 ml nếu sử dụng phương pháp iod.

Hóa chất.

- Dung dịch natri hydroxit, NaOH 6 N.

- Dung dịch nhôm clorua, $AlCl_3$: Vì hóa chất này dễ hút ẩm và đóng cứng, do vậy chỉ nên mua lọ $AlCl_3.6H_2O$ khoảng 100 g. Hòa tan toàn bộ lọ 100 g này vào trong 144 ml nước cất.

Thủ tục tiến hành.

Cho 0,2 ml (khoảng 4 giọt) NaOH 6 N vào bình thủy tinh loại 100 ml. Cho mẫu vào đầy bình và ngay lập tức cho 0,2 ml (khoảng 4 giọt) dung dịch $AlCl_3$. Đóng chặt nắp bình để không có không khí dưới nắp. Dốc ngược bình và lắc đều trong vòng 1 phút hoặc lâu hơn để có bông tụ. pH phải được duy trì trong khoảng 6 - 9. Nếu sử dụng bình 500 hay 1000 ml, lượng hóa chất thêm vào phải tương ứng.

Để lắng trong khoảng 5 - 15 phút (không nên lâu hơn). Sau đó lấy phần nước trong đem phân tích.

Phân tích phần nước trong ngay lập tức hoặc bảo quản với kẽm acetat 2 N.

Tiền xử lý mẫu để loại bỏ các yếu tố ảnh hưởng hoặc làm giàu sunfua

Phương pháp iod chịu ảnh hưởng từ việc giảm các chất phản ứng với iod, bao gồm thiosunfat ($S_2O_3^{2-}$), sunfit (SO_3^{2-}), và nhiều hợp chất hữu cơ khác, gồm cả dạng rắn và hòa tan.

Giảm mạnh một số yếu tố cũng ảnh hưởng tới phương pháp xanh metylen bởi nó ngăn cản hình thành phức màu xanh metylen. Nồng độ thiosunfat khoảng 10 mg/l có thể làm chậm hình thành màu sắc hoặc ngăn cản hoàn toàn. Anion $Fe(CN)_6^{4-}$ tạo ra màu xanh nước biển. Bản thân sunfua tự ngăn cản phản ứng nếu nồng độ của nó rất cao, khoảng vài trăm mg/l. Để tránh khả năng xảy ra lỗi kết quả âm, sử dụng phương pháp antimon để đạt kết quả định tính như trong chất thải công nghiệp có chứa sunfua nhưng lại chỉ ra không màu ở phương pháp xanh metylen. Ion I^- có thể có mặt trong nước thải dầu mỏ và làm

giảm hình thành màu nếu nồng độ của nó lớn hơn 2 mg/l. Nhiều kim loại (như Hg, Cu, Cd…) hình thành dạng sunfua không tan và cho khả năng thu hồi thấp.

Loại bỏ các ảnh hưởng gây ra do ion I^-, thiosunfat ($S_2O_3^{2-}$), sunfit (SO_3^{2-}) và nhiều chất hòa tan khác, nhưng không có anion $Fe(CN)_6^{4-}$, trước hết bằng kết tủa ZnS, loại bỏ dịch chiết, và thay nó bằng nước cất. Sử dụng cùng thủ tục này để làm giàu sunfua, ngay cả khi không cần thiết phải loại bỏ các yếu tố ảnh hưởng.

Thiết bị.

- Bình thủy tinh có nút loại 100 ml.

Hóa chất.

- Dung dịch natri hydroxit, NaOH 6 N.

- Dung dịch kẽm acetat: Hòa tan 220 g $Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$ trong 870 ml nước cất, sau đó định mức thành 1 lít.

Thủ tục tiến hành.

a) Cho 0,20 ml (khoảng 4 giọt) dung dịch kẽm acetat và 0,1 ml (khoảng 2 giọt) NaOH 6N vào bình thủy tinh có nút loại 100 ml, lấy mẫu đầy bình và thêm tiếp 0,1 ml (khoảng 2 giọt) NaOH 6 N. Dốc ngược bình và lắc đều. Với phương pháp iod, sử dụng bình 500 ml hoặc bình có kích thước thích hợp, cần thêm lượng hóa chất lớn hơn tương ứng. Thay đổi lượng hóa chất thêm vào theo mẫu để cho kết quả là kết tủa không quá lớn và lắng nhanh. Thêm đủ NaOH để tăng pH lên 9. Để lắng trong khoảng 30 phút. Các mẫu được xử lý tương đối ổn định và có thể lưu giữ trong vài giờ. Tuy nhiên, nếu có nhiều sắt, quá trình oxy hóa có thể xảy ra khá nhanh.

b) Nếu sử dụng phương pháp iod, lấy kết tủa trên giấy lọc bằng sợi thủy tinh và tiếp tục chuẩn độ cùng lúc theo trình tự của phương pháp iod. Nếu sử dụng phương pháp xanh metylen, để kết tủa lắng xuống trong khoảng 30 phút và gạn lấy phần nước trong nhiều đến mức có thể mà không mất phần kết tủa. Đổ đầy bình bằng nước cất, lắc để kết tủa lơ lửng lại, và nhanh chóng lấy mẫu. Nếu các chất gây ảnh hưởng có mặt với nồng độ lớn, để lắng, gạn và làm đầy bình lần 2. Nếu biết trước nồng độ sunfua thấp, chỉ thêm đủ lượng nước để có thể tích tới 1/2 hay 1/5 thể tích ban đầu. Sử dụng kỹ thuật này để phân tích mẫu nồng độ sunfua rất thấp. Sau khi xác định nồng độ sunfua bằng phương pháp so màu, nhân kết quả bằng tỷ lệ cuối cùng với thể tích ban đầu. Phương pháp thẩm tách không cần làm giàu mẫu hay tiền xử lý để loại bỏ các chất gây ảnh hưởng.

37.2 Phương pháp xanh metylen [1:4500-S^{2-} D]

Thiết bị

- Ống nghiệm phù hợp: có chiều dài khoảng 125 mm và đường kính 15 mm.
- Ống nhỏ giọt: để sử dụng nhỏ giọt dung dịch xanh metylen, khoảng 20 giọt/ml. Để các giọt giống nhau, giữ ống nhỏ giọt ở vị trí thẳng đứng và nhỏ từ từ từng giọt.
- Máy đo quang phổ, sử dụng ở bước sóng 664 nm. Chiều dày của cuvet 1 cm hay dày hơn.
- Máy đo quang sử dụng kính lọc có mức truyền cực đại gần 660 nm.

Hóa chất

1. *Dung dịch axit amin - sunfuric gốc.*

Hòa tan 27 g N,N-dimethyl-p-phenylenediamine oxalate trong 20 ml nước cất và thêm 50 ml axit H_2SO_4. Để nguội và định mức thành 100 ml. Giữ trong lọ tối màu. Khi pha loãng dung dịch gốc này và sử dụng trong phương pháp xác định sunfua tự do trong mẫu, đầu tiên nó có màu hồng, nhưng sau đó nó mất màu trong vòng 3 phút.

2. Dung dịch axit amin - sunfuric làm việc.

Lấy 25 ml dung dịch gốc và thêm 975 ml dung dịch axit H_2SO_4 1+1. Giữ trong lọ tối màu.

3. Dung dịch axit H_2SO_4 1+1.

Lấy 1 thể tích nước và 1 thể tích H_2SO_4 đặc.

4. Dung dịch sắt (III) clorua.

Hòa tan 100 g $FeCl_3.6H_2O$ trong 40 ml nước cất.

5. Dung dịch diamoni hydro phosphat ($(NH_4)_2HPO_4$).

Hoà tan 40g $(NH_4)_2HPO_4$ trong 80 ml nước cất.

6. Dung dịch S^{2-} gốc (1 g/l).

Hòa tan 0,75 g $Na_2S.9H_2O$ trong nước cất và định mức thành 100 ml. Xác định lại nồng độ dung dịch bằng phương pháp chuẩn độ iod.

7. Dung dịch S^{2-} làm việc (10 mg/l).

Lấy 1 ml dung dịch S^{2-} gốc (1 g/l) định mức thành 100 ml.

8. Dung dịch xanh metylen I.

Hòa tan 0,1 g xanh metylen trong 100 ml nước cất. Dung dịch này có nồng độ đậm đặc tương đối chính xác, nhưng bởi vì sự thay đổi giữa nhiều loại màu nhuộm khác nhau, dùng để chuẩn hóa dung dịch sunfua có nồng độ đậm đặc đã biết và điều chỉnh nồng độ của nó, với 0,05 ml (1 giọt) = 1 mgS^{2-}/l.

9. Dung dịch xanh metylen II.

Lấy 10,00 ml dung dịch xanh metylen I và định mức thành 100 ml với nước cất.

Tiến hành xác định

a) Phát triển màu: Lấy vào 2 ống kiểm tra (ống làm COD), mỗi ống 7,5 ml mẫu (1 ống làm mẫu trống, 1 mẫu làm mẫu thực). Nếu mẫu được bảo quản bằng kẽm acetat, nên lắc đều trước khi lấy mẫu. Ống 1 (mẫu trống) cho thêm 0,5 ml H_2SO_4 1+1 và 0,15 ml $FeCl_3$ (khoảng 3 giọt), vặn chặt nắp ống và đảo ngược ống để trộn đều mẫu, chỉ làm 1 lần; ống 2 (mẫu thực) cho thêm 0,5 ml axit amin-sunfuric và 0,15 ml $FeCl_3$ (khoảng 3 giọt). Nếu có sunfua, ống 2 sẽ xuất hiện màu xanh nước biển. Phát triển màu thường xảy ra trong khoảng 1 phút, nhưng với thời gian dài hơn để biến mất dần màu hồng ban đầu. Đợi khoảng 3 - 5 phút, cho thêm 1,6 ml $(NH_4)_2HPO_4$ vào cả 2 ống. Lắc đều, tiếp tục đợi 3 - 15 phút rồi mang đi so sánh màu. Nếu có sử dụng kẽm acetat, phải đợi ít nhất 10 phút trước khi so màu bằng mắt.

b) Xác định màu.

b1) Đánh giá màu bằng mắt: Thêm dung dịch xanh metylen I hoặc II, phụ thuộc vào nồng độ sunfua và mức độ chính xác mong muốn, nhỏ từng giọt vào ống 1 cho đến khi có màu tương ứng với màu ống 2 đã ổn định màu. Nếu nồng độ vượt quá 20 mg/l, lặp lại thí nghiệm với việc pha loãng mẫu.

Với dung dịch xanh metylen I (0,05 ml = 1,0 mgS^{2-}/l), khi đó với 7,5 ml mẫu được tính như sau:

mgS^{2-}/l = (Số giọt dung dịch xanh metylen I) + 0,1 x (Số giọt dung dịch xanh metylen II)

b2) So màu bằng máy đo quang phổ.

Sử dụng máy đo quang phổ, ở bước sóng 664 nm. Chiều dày của cuvet 1 cm.

Lập đường chuẩn: Dùng pipet lấy lần lượt thể tích dung dịch chuẩn làm việc vào các bình định mức 25 ml và định mức tới vạch, làm dãy đường chuẩn như bảng sau:

Nồng độ S^{2-} (mg/l)	0,08	0,16	0,3	0,5	0,7	1,0	1,2	1,5	1,8	2,0
Thể tích dung dịch chuẩn (ml)	0,2	0,4	0,75	1,25	1,75	2,5	3,0	3,75	4,5	5,0
Mẫu trống (ml)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Thêm 0,5 ml H_2SO_4 1+1; + 0,15 ml $FeCl_3$; + 1,6 ml $(NH_4)_2HPO_4$										
Mẫu thực (ml)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Thêm 0,5 ml axit amin-sunfuric; + 0,15 ml $FeCl_3$; + 1,6 ml $(NH_4)_2HPO_4$										

Từ các dung dịch trên, lấy vào 2 ống kiểm tra (ống làm COD), mỗi ống 7,5 ml mẫu (1 ống làm mẫu trống, 1 mẫu làm mẫu thực). Ống 1 (mẫu trống) cho thêm 0,5 ml H_2SO_4 1+1 và 0,15 ml $FeCl_3$; ống 2 (mẫu thực) cho thêm 0,5 ml axit amin-sunfuric và 0,15 ml $FeCl_3$. Để khoảng 3 - 5 phút, cho thêm 1,6 ml $(NH_4)_2HPO_4$. Sau đó đem so màu ở bước sóng 664 nm. Ta thu được giá trị độ độ hấp thụ quang ABS, lập mối liên hệ giữa độ hấp thụ quang ABS và nồng độ ta được đường chuẩn. (*chú ý, mỗi mẫu có 1 mẫu trống riêng*)

37.3 Phương pháp iod [1:4500-S^{2-} F]

Hóa chất

1. *Axit clohydric, HCl 6 N.*
2. *Dung dịch iod chuẩn, 0,0250 N.*

Hòa tan 20 - 25 g KI trong một ít nước và thêm 3,2 g iod (I_2). Sau khi hòa tan iod, định mức thành 1 lít và xác định lại nồng độ bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,0250 N sử dụng chỉ thị hồ tinh bột.

3. *Dung dịch natri thiosunfat, $Na_2S_2O_3$ 0,0250 N.*

Hòa tan 6,205 g $Na_2S_2O_3.5H_2O$ trong 200 ml nước cất. Thêm 1,5 ml NaOH 6 N hoặc 0,4 g NaOH rắn, sau đó định mức thành 1000 ml. Chuẩn độ lại nồng độ bằng dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ (xem bảng 9.2).

4. *Chỉ thị hồ tinh bột 1 %.*

Cân 1 g hồ tinh bột, cho vào cốc chứa 100 ml nước cất, đun sôi cho đến khi tan hết hồ tinh bột (dung dịch trong suốt). Để nguội, cho thêm vài giọt HCHO để bảo quản hồ tinh bột được lâu hơn.

Tiến hành xác định

a) Cho một lượng dung dịch iod vào bình tam giác loại 500 ml, ước tính lượng này dư thừa hơn so với lượng sunfua có trong mẫu. Thêm nước cất nếu cần thiết, để có thể tích khoảng 20 ml. Thêm 2 ml HCl 6 N. Tiếp đó cho 200 ml mẫu vào bình, nên cho mẫu dưới bề mặt dung dịch iod có trong bình. Nếu màu iod biến mất, thêm tiếp iod cho đến khi có màu. Chuẩn ngược với dung dịch chất chuẩn $Na_2S_2O_3$, thêm vài giọt chỉ thị hồ tinh bột khi sắp đạt điểm cuối, và tiếp tục cho đến khi màu xanh biến mất.

b) Nếu sunfua bị kết tủa với kẽm và ZnS được lọc bỏ, lấy phần dung dịch lọc và cho thêm khoảng 100 ml nước cất. Cho dung dịch iod và HCl, thực hiện chuẩn độ như xác định trong phần a).

Tính toán

$$mgS^{2-}/l = \frac{(AxB) - (CxD)\ x16x1000}{V_m} \qquad (37\text{-}1)$$

Trong đó:

A: là thể tích dung dịch iod (ml)

B: là nồng độ đương lượng của dung dịch iod (N)

C: là thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ (ml)

B: là nồng độ đương lượng của dung dịch $Na_2S_2O_3$ (N)

16: là đương lượng gam của lưu huỳnh (S) (gam)

1000: là hệ số quy đổi 1 g = 1000 mg

V_m: là thể tích mẫu đem chuẩn độ (ml)

38. PHOSPHAT

38.1 Khái quát

Phospho là một yếu tố rất cần thiết cho sự phát triển của sinh vật và có thể là chất dinh dưỡng hạn chế năng suất sơ cấp của một vực nước. Trong trường hợp mà phosphat là chất dinh dưỡng giới hạn sự phát triển, việc xả thải các nguồn nước thải thô hay chưa xử lý, nước thải nông nghiệp, hay các chất thải công nghiệp vào các nguồn nước nhận sẽ kích thích tảo và các thủy thực vật phát triển rất nhanh với mật độ lớn, do đó gây ra nhiều điều phiền toái.

Phospho trong nước tự nhiên và nước thải chủ yếu tồn tại ở dạng hóa trị +5, do vậy các hợp chất của phospho tồn tại trong tự nhiên không nhiều: hợp chất muối và este của axit phosphoric. Axit phosphoric là một axit yếu, phân li theo ba bậc, tùy thuộc vào pH của môi trường, ứng với các hằng số axit pK_A là 2,16, 7,26 và 12,32

$H_3PO_4 \leftrightarrow H_2PO_4^- + H^+$ $\qquad pK_{a1}= 2,16$

$H_2PO_4^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H^+$ $\qquad pK_{a2}= 7,26$

$HPO_4^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-} + H^+$ $\qquad pK_{a3}= 12,32$

Các ion $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} tan trong nước, được gọi là phosphat đơn (ortho-phosphat).

Khi phân li, gốc phosphat hình thành và là thành phần tham gia vào các quá trình sinh hoá của tế bào động, thực vật. Vi sinh vật và nhiều cơ thể sống sử dụng phosphat đơn (ortho-phosphat) này để tạo ra các hợp chất hữu cơ chứa phosphat trong các tế bào như trong axit nucleic, phospho lipit, adenosin triphosphat, hormon. Canxi phosphat là thành phần cơ bản của xương.

Ngoài dạng phosphat đơn, các dạng phosphat liên kết trong hữu cơ và phosphat cô đặc (pyro-, meta-, hay polyphosphat) là các dạng tồn tại khác hay gặp trong nước và nước thải. Polyphosphat là hợp chất tạo thành do quá trình trùng ngưng của axit phosphoric. Phụ thuộc vào cách sắp xếp của gốc phosphat có thể tạo ra polyphosphat mạch thẳng hoặc mạch vòng (polymetaphosphat), chúng có độ tan thấp.

Trong môi trường nước, tất cả các dạng polyphosphat đều có thể bị thuỷ phân tạo thành phosphat đơn.

Phosphat là hợp chất không bay hơi, dễ tạo thành các hợp chất có tính tan thấp (với Al^{3+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}) nên chúng chỉ tồn tại trong môi trường nước và trong đất, trầm tích. Trong các trầm tích do hoạt động của các loại vi sinh vật yếm khí, phosphat dạng không tan lại được tiết ra dưới dạng phosphat đơn tan vào nước, chúng lại được tảo và vi sinh hấp thu.

Phospho trong nước thải chủ yếu có từ nguồn gốc: phân người, nước tiểu, đồ thải thức ăn, chất tẩy rửa tổng hợp, chất thải từ sản xuất công nghiệp, chất chống ăn mòn trong các đường ống dẫn nước. Do đó, chỉ tiêu phosphat được ứng dụng trong việc kiểm soát mức độ ô nhiễm của nguồn nước. Việc xác định phosphat rất cần thiết trong vận hành tại các trạm xử lý nước thải.

Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Nếu các dạng phospho hòa tan được phân biệt, lọc mẫu ngay sau khi lấy mẫu. Nếu chưa làm ngay, bảo quản mẫu bằng cách để tủ lạnh đóng băng hoặc ở nhiệt độ -10 ^{0}C. Trong một vài trường hợp đặc biệt khi để lưu trong thời gian dài, có thể thêm 40 mg$HgCl_2$ cho 1 lít mẫu. Tuy nhiên, $HgCl_2$ là một hóa chất độc hại, nên sử dụng $HgCl_2$ không được khuyến khích. Không được cho axit hay $CHCl_3$ để bảo quản mẫu khi muốn xác định các dạng của phospho. Nếu chỉ xác định tổng phospho, thêm axit H_2SO_4 hoặc HCl để pH < 2 và bảo quản lạnh ở 4 ^{0}C, hoặc để đóng băng mà không cần cho thêm gì.

Không nên giữ mẫu có nồng độ phospho thấp trong chai nhựa khi để ở trạng thái đóng đá bởi vì phosphat sẽ bị hấp phụ trên thành của chai nhựa.

Rửa tất cả các chai thủy tinh đựng mẫu bằng axit HCl loãng nóng, sau đó rửa lại vài lần bằng nước cất. Tuyệt đối không được sử dụng các chất tẩy rửa có chứa phosphat để rửa các đồ thủy tinh đựng mẫu cho phân tích phosphat.

Lọc sơ bộ

Lọc mẫu qua màng lọc 0,45 μm để xác định phospho hòa tan hoạt tính (dissolved reactive phosphorus), phospho hòa tan có thể thủy phân bằng axit (dissolved acid-hydrolyzable phosphorus) và tổng phospho hòa tan. Sử dụng bộ lọc hút chân không với giấy lọc sợi thủy tinh để lọc mẫu.

Rửa màng lọc bằng cách ngâm trong nước cất trước khi sử dụng, bởi vì chúng có thể đóng góp đáng kể lượng phospho vào mẫu có nồng độ phosphat thấp. Sử dụng một trong 2 kỹ thuật rửa sau: (a) ngâm 50 màng lọc trong 2 lít nước cất khoảng 24h; (b) ngâm 50 màng lọc trong 2 lít nước cất khoảng 1h, thay nước cất và ngâm tiếp thêm 3h nữa. Màng lọc cũng có thể rửa bằng cách đặt màng lọc vào bộ lọc hút chân không, bật bơm hút và cho nước cất chảy qua vài lần. Các thủ tục này đòi hỏi xác định giá trị mẫu trắng thường xuyên hơn để chắc chắn tính nhất quán trong việc rửa và để đánh giá nhiều màng lọc khác nhau

Thủy phân sơ bộ bằng axit

Hàm lượng phospho có thể thủy phân bằng axit của mẫu sẽ được xác định để phân biệt giữa phospho hoạt tính được xác định trong mẫu chưa xử lý và phosphat xác định được sau khi thủy phân nhẹ bằng axit. Nhìn chung, nó gồm các phosphat cô đặc như pyro-, tripoly- và những loại có phân tử lượng cao hơn như hexametaphosphat. Ngoài ra, một số nguồn nước tự nhiên có chứa các hợp chất phosphat hữu cơ sẽ được thủy phân thành phosphat đơn dưới các điều kiện kiểm tra. Nói chung, polyphosphat không phản ứng với các hóa chất kiểm tra phospho hoạt tính, nhưng có thể bị thủy phân thành phosphat đơn khi đun nóng với axit.

Sau khi thủy phân, xác định phospho hoạt tính bằng các phương pháp so màu. Các yếu tố ảnh hưởng, độ chính xác, sai số và độ nhạy sẽ phụ thuộc vào phương pháp so màu được sử dụng.

Thiết bị.

Nồi hấp hay nồi áp suất, có thể hoạt động ở 98 - 137 kPa.

Hóa chất.

1. *Dung dịch chỉ thị phenolphtalein.*
2. *Dung dịch axit mạnh.*

Cho từ từ 300 ml axit H_2SO_4 đặc vào 600 ml nước cất. Để nguội, thêm 4,0 ml axit HNO_3 và sau đó định mức thành 1 lít.

3. *Natri hydroxit, NaOH 6 N.*

Thủ tục tiến hành.

Lấy 100 ml mẫu (hoặc một lượng mẫu thích hợp và định mức thành 100 ml), thêm 0,05 ml (1 giọt) chỉ thị phenolphtalein. Nếu xuất hiện màu đỏ hồng, nhỏ từng giọt dung dịch axit mạnh cho đến khi mất màu. Sau đó cho thêm 1 ml nữa.

Đun nhẹ trong ít nhất 90 phút, thêm nước cất để giữ thể tích khoảng 25 - 50 ml. Có thể thay thế bằng cách đun trong nồi hấp hay nồi áp suất ở 98 - 137 kPa trong vòng 30 phút. Để nguội, trung hòa đến màu hồng bằng NaOH, và định mức lại thành 100 ml bằng nước cất.

Xác định hàm lượng phospho hoạt tính trong phần mẫu vừa được xử lý bằng các phương pháp so màu. Kết quả chỉ ra chính là tổng của polyphosphat và phosphat đơn. Để xác định hàm lượng của phospho có thể thủy phân bằng axit, ta xác định thêm hàm lượng phospho hoạt tính trong phần mẫu ko làm thủy phân, sau đó lấy kết quả tổng (polyphosphat và phosphat đơn) trừ đi kết quả phospho hoạt tính vừa tìm được.

Phá mẫu bằng axit percloric

Thiết bị.

- Bếp điện.
- Găng tay.
- Kính bảo hộ.
- Bình tam giác 125 ml, đã rửa qua bằng axit và tráng lại bằng nước cất.

Hóa chất.

1. *Axit nitric, HNO_3 đặc.*
2. *Axit percloric, $HClO_4.2H_2O$, nồng độ khoảng 70 - 72%.*
3. *Natri hydroxit, NaOH 6 N.*
4. *Dung dịch chỉ thị metyl da cam.*
5. *Dung dịch chỉ thị phenolphtalein.*

Thủ tục tiến hành.

Lấy một thể tích mẫu chứa lượng phospho mong muốn (sẽ được xác định trong phương pháp đo quang được sử dụng) vào bình tam giác 125 ml. Nhỏ 1 giọt chỉ thị metyl da cam, axit hóa mẫu bằng axit HNO_3 đặc, sau đó thêm tiếp 5 ml axit HNO_3 đặc, đun nóng trên bếp điện cho đến khi có thể tích 15 - 20 ml.

Để nguội, thêm tiếp 10 ml axit HNO_3 đặc và 10 ml axit $HClO_4$. Thêm vài viên đá sôi, tiếp tục đun nóng trên bếp điện, và cho bay hơi nhẹ cho đến khi xuất hiện khói trắng của $HClO_4$. Nếu dung dịch không sáng màu, tiếp tục đun nóng cho đến khi sáng màu (mẫu sẽ có màu trắng). Nếu cần thiết, có thể thêm 10 ml axit HNO_3 đặc để tăng khả năng oxy hóa.

Để nguội, thêm 1 giọt dung dịch chỉ thị phenolphtalein, thêm NaOH 6 N vào dung dịch cho đến khi xuất hiện màu hồng. Nếu cần thiết, lọc dung dịch đã được trung hòa và rửa lọc bằng nước cất. Định mức lên 100 ml bằng nước cất.

Xác định hàm lượng $P\text{-}PO_4^{3-}$ của mẫu đã xử lý bằng các phương pháp so màu.

Phá mẫu bằng hỗn hợp axit sunfuric - axit nitric

Thiết bị.

- Bộ phá mẫu: Sử dụng bộ phá mẫu micro-kjeldahl.
- Bình cầu micro-kjeldahl.

Hóa chất.

1. *Axit nitric, HNO_3 đặc.*
2. *Axit sunfuric, H_2SO_4 đặc.*
3. *Natri hydroxit, NaOH 1 N.*
4. *Dung dịch chỉ thị phenolphtalein.*

Thủ tục tiến hành.

Cho vào bình cầu micro-kjeldahl một thể tích mẫu thích hợp. Thêm 1 ml axit H_2SO_4 đặc và 5 ml axit HNO_3 đặc.

Phá mẫu cho đến khi còn 1 ml và sau đó tiếp tục đun cho đến mất màu để loại bỏ HNO_3.

Để nguội, thêm 20 ml nước cất và nhỏ 1 - 2 giọt chỉ thị phenolphtalein, thêm NaOH 6 N vào dung dịch cho đến khi xuất hiện màu hồng. Lọc nếu cần thiết để loại bỏ độ đục và các hạt cặn gây ảnh hưởng, sau đó rửa lọc.

Lấy phần dung dịch đã được trung hòa cho vào bình định mức 100 ml và định mức tới vạch bằng nước cất.

Xác định hàm lượng $P\text{-}PO_4^{3-}$ của mẫu đã xử lý bằng các phương pháp so màu.

Phá mẫu bằng persunfat

Thiết bị.

- Bếp điện.
- Nồi hấp hay nồi áp suất, có thể hoạt động ở 98 - 137 kPa.
- Thìa thủy tinh để xúc hóa chất.

Hóa chất.

1. *Dung dịch axit sunfuric, H_2SO_4.*

   Cho cẩn thận 300 ml axit H_2SO_4 đặc vào 600 ml nước cất, để nguội rồi định mức thành 1 lít.

2. *Natri hydroxit, NaOH 1 N.*
3. *Dung dịch chỉ thị phenolphtalein.*
4. *Amoni persunfat, $(NH_4)_2S_2O_8$ rắn, hoặc kali persunfat, $K_2S_2O_8$ rắn.*

Thủ tục tiến hành.

Lấy 50 ml mẫu (hoặc thể tích mẫu thích hợp và định mức thành 50 ml). Thêm 1 giọt chỉ thị phenolphtalein. Nếu xuất hiện màu đỏ, thêm từng giọt axit H_2SO_4 cho đến khi mất màu. Sau đó thêm 1 ml axit H_2SO_4 và 0,4 g $(NH_4)_2S_2O_8$ rắn (hoặc 0,5 g $K_2S_2O_8$ rắn).

Đun nhẹ trên bếp điện khoảng 30 - 40 phút hoặc cho tới khi còn khoảng 10 ml (Có thể thay thế bằng cách đun trong nồi hấp hay nồi áp suất ở 98 - 137 kPa trong vòng 30 phút). Các hợp chất hữu cơ chứa phospho cần thiết khoảng 1,5 - 2 h mới phá mẫu được hoàn toàn. Để nguội, định mức lên 30 ml bằng nước cất, thêm 1 giọt chỉ thị phenolphtalein và sử dụng NaOH 1 N trung hòa cho đến khi xuất hiện màu hồng. Lấy dung dịch trung hòa này cho vào bình định mức 100 ml và định mức tới vạch.

Xác định hàm lượng $P\text{-}PO_4^{3-}$ của mẫu đã xử lý bằng các phương pháp so màu.

Lựa chọn phương pháp

a) Phương pháp phá mẫu: Bởi vì phospho có thể có liên kết với các hợp chất hữu cơ, một phương pháp để xác định tổng phospho phải có thể oxy hóa các chất hữu cơ một cách hiệu quả để giải phóng phospho dưới dạng phosphat đơn. Để phá hủy mẫu, có một số phương pháp như: phá mẫu bằng axit percloric, phá mẫu bằng hỗn hợp axit sunfuric - axit nitric và phá mẫu bằng Persunfat (xem các phương pháp phá mẫu ở trên).

Sau khi phá mẫu, xác định phosphat đơn bằng các phương pháp so màu.

b) Các phương pháp so màu: Có 3 phương pháp so màu để xác định phosphat đơn. Lựa chọn phương pháp nào phụ thuộc lớn vào khoảng nồng độ của phosphat đơn. Phương pháp axit vanadomolybdophosphoric (vanadomolybdophosphoric acid method) dùng để phân tich cho nồng độ của phosphat đơn trong khoảng 1 - 20 mgP/l. Phương pháp thiếc clorua (The stannous chloride method) hay phương pháp axit ascobic (ascorbic acid method) phù hợp cho nồng độ phosphat đơn trong khoảng 0,01- 6 mgP/l.

Trong tài liệu này chúng tôi xin trình bày 2 phương pháp chính là: Phương pháp axit vanadomolybdophosphoric và phương pháp axit ascobic.

38.2 Phương pháp axit vanadomolybdophosphoric [1:4500-P C]

Nguyên tắc

Trong dung dịch chứa photphat đơn, amoni molybdat phản ứng dưới điều kiện axit để tạo thành dạng axit dị đa (heteropoly acid), axit molybdophosphoric. Khi có mặt vanadi, sẽ hình thành màu vàng của axit vanadomolybdophosphoric. Cường độ của màu vàng tỷ lệ với nồng độ của phosphat.

Yếu tố ảnh hưởng

Ảnh hưởng dương chỉ có thể được gây ra bởi silic và arsenat nếu mẫu được đun nóng. Các ảnh hưởng âm có thể được gây ra bởi arsenat, florua, thori, bismuth, sunfua, thiosunfat, thiocyanat, hoặc lượng dư molybdat. Màu xanh nước biển được gây ra bởi sắt (II) nhưng điều này không ảnh hưởng đến kết quả nếu nồng độ của sắt (II) thấp hơn 100 mg/l. Ảnh hưởng của sunfua có thể được loại bỏ bởi quá trình oxy hóa với nước chứa brom. Các ion không ảnh hưởng khi ở nồng độ lớn hơn 1000 mg/l là Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ag^{+}, U^{4+}, Zr^{4+}, AsO^{3-}, Br^{-}, CO_3^{2-}, ClO^{4-}, CN^{-}, IO_3^{-}, SiO_4^{4-}, NO_3^{-}, NO_2^{-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, pyrophosphat, molybdat, tetraborat, selenat, benzoat, citrat, oxalat, lactat, tartrat, format, và salicylat. Nếu sử dụng axit HNO_3 trong lúc kiểm tra, thì Cl^{-} ảnh hưởng ở nồng độ 75 mg/l.

Thiết bị

- Máy đo quang phổ, sử dụng ở bước sóng 400 - 490 nm.
- Máy đo quang sử dụng kính lọc có mức truyền cực đại gần 400 - 470 nm, với loại kính lọc màu xanh hoặc màu tím.

  Ở bước sóng mà cường độ màu đo được phụ thuộc vào độ nhạy mong muốn, bởi vì độ nhạy thay đổi 10 lần với bước sóng từ 400 đến 490 nm. Sắt (III) gây ảnh hưởng ở vùng bước sóng thấp, đặc biệt là ở 400 nm. Bước sóng 470 nm thường được sử dụng. Khoảng nồng độ cho các bước sóng khác nhau là:

Stt	Khoảng Phospho (mg/l)	Bước sóng (nm)
1	**1,0 - 5,0**	**400**
2	**2,0 - 10**	**420**
3	**4,0 - 18**	**470**

- Các dụng cụ thủy tinh đã qua rửa axit.
- Bộ lọc hút chân không và giấy lọc.

Hóa chất.

1. *Dung dịch chỉ thị phenolphtalein.*

2. *Axit clohydric, HCl 1+1* (H_2SO_4, $HClO_4$ và HNO_3 có thể dùng thay thế cho HCl).

3. *Than hoạt tính: loại bỏ tốt các hạt bằng rửa với nước cất.*

4. *Dung dịch Vanadat-molybdat.*

Dung dịch A: hoà tan 25 g amoni molipdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ trong 200 ml nước cất.

Dung dịch B: hoà tan 1,25 g amoni vanađat, NH_4VO_3 trong 300 ml nước cất, đun sôi, để nguội thêm 330 ml HCl đ.

Làm mát dung dịch B đến nhiệt độ phòng rồi đổ dung dịch A vào dung dịch B, định mức thành 1 lít với nước cất.

5. *Dung dịch phosphat (PO_4^{3-}) chuẩn gốc 50 mgP/l.*

Hoà tan 219,5 mg KH_2PO_4 trong nước cất và định mức thành 1 lít với nước cất.

Tiến hành xác định

(a) Điều chỉnh pH của mẫu: Nếu mẫu có pH > 10, thêm 1 giọt chỉ thị phenolphtalein vào 50 ml mẫu, mẫu sẽ có màu đỏ hồng và sử dụng HCl 1+1 chỉnh cho đến khi mất màu trước khi định mức thành 100 ml.

(b) Loại bỏ màu của mẫu: Loại bỏ màu của mẫu bằng cách cho 200 mg than hoạt tính vào 50 ml mẫu, lắc đều trong vòng 5 phút, sau đó tiến hành lọc để loại bỏ than hoạt tính.

(c) Phát triển màu của mẫu: Lấy 25 ml mẫu (hoặc một lượng mẫu thích hợp rồi định mức thành 25 ml) cho vào cốc thủy tinh loại 100 ml, thêm 10 ml dung dịch Vanadat-molybdat. Chuẩn bị đồng thời một mẫu trắng là 25 ml nước cất và thêm 10 ml dung dịch Vanadat - molybdat. Đợi khoảng 10 phút, đem so màu với mẫu trắng ở bước sóng 400 - 490 nm, phụ thuộc vào độ nhạy mong muốn. Màu ổn định trong 1 ngày và cường độ màu không bị ảnh hưởng bởi thay đổi nhiệt độ phòng.

(d) Lập đường chuẩn: từ dung dịch PO_4^{3-} 50 mgP/l pha ra các nồng độ 0,5; 1; 2; 4;...15 mg/l trong thể tích 25 ml với dãy nồng độ trong bảng sau:

Nồng độ PO_4^{3-} (mgP/l)	**0**	**0,5**	**1**	**2**	**3**	**4**	**6**	**8**	**10**	**12**	**15**
Thể tích dung dịch chuẩn (ml)	0	0,25	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7,5

thêm 10 ml dung dịch Vanađat - Molipđat, so màu với mẫu trắng (mẫu nước cất không có phosphat) ở bước sóng 400 - 490 nm được bảng số liệu biểu thị quan hệ giữa nồng độ và độ hấp thụ quang ABS. Lập đường chuẩn từ bảng số liệu thu được.

38.3 Phương pháp axit Ascobic [1:4500-P E]

Nguyên tắc

Amoni molybdat và kali antimonyl tartrate phản ứng với ortho-phosphat trong môi trường axit để tạo thành một axit dị đa - axit phosphomolybdic - được khử tới màu xanh molyb đen khá mạnh mẽ bằng axit ascorbic.

Yếu tố ảnh hưởng

Arsenat phản ứng với molybdat để tạo thành màu xanh nước biển tương tự như dạng của phosphat. Với nồng độ thấp 0,1 mgAs/l đã ảnh hưởng tới việc xác định phosphat. Crom (VI) và nitrit (NO_2^-) cũng ảnh hưởng, chúng làm kết quả thấp đi khoảng 3 % ở nồng độ khoảng 1 mg/l và 10 - 15 % ở nồng độ < 10 mg/l. Sunfua (NaS) và silic không ảnh hưởng ở vùng nồng độ 1,0 - 10 mg/l.

Thiết bị

- Máy đo quang phổ, với ống quang hồng ngoại sử dụng ở bước sóng 880 nm. Chiều dày cuvet là 2,5 cm.
- Máy đo quang sử dụng kính lọc, với loại kính lọc màu đỏ và chiều dày cuvet là 0,5 cm hoặc hơn.

Stt	Khoảng Phospho (mg/l)	Chiều dày cuvet (cm)
1	0,30 - 2,0	0,5
2	0,15 - 1,30	1,0
3	0,01 - 0,25	5,0

- Các dụng cụ thủy tinh đã qua rửa axit.

Hóa chất

1. *Dung dịch chỉ thị phenolphtalein.*
2. *Dung dịch phosphat (PO_4^{3-}) chuẩn gốc 50 mgP/l.*

Hoà tan 219,5 mg KH_2PO_4 trong nước cất và định mức thành 1 lít với nước cất.

3. *Dung dịch phosphat làm việc 5 mgP/l.*

Lấy 10 ml dung dịch 50 mgP/l định mức thành 100 ml.

4. *Dung dịch thuốc thử.*

Hòa tan 0,13 g axit ascorbic cho vào 25 ml dung dịch C. Dung dịch này khi cần dùng mới pha, chỉ ổn định trong khoảng 4h. Chú ý là dùng bao nhiêu thì pha bấy nhiêu để tránh đổ phí hóa chất.

Dung dịch A (axit H_2SO_4 5 N): Lấy khoảng 500 ml nước cất cho vào cốc thủy tinh 2 lít, sau đó cho từ từ 105 ml H_2SO_4 đặc vào và khuấy đều.

Dung dịch B: Hòa tan 0,23 g $K(SbO)C_4H_4O_6.½H_2O$ trong 150 ml nước cất, sau đó cho thêm 9 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ vào và khuấy đều cho tan hết.

Dung dịch C: Đổ từ từ dung dịch B vào dung dịch A, khuấy đều, sau đó định mức thành 1,5 lít. Dung dịch phải được giữ trong chai nhựa.

Tiến hành xác định

(a) Phát triển màu: Lấy 25 ml mẫu cho vào ống kiểm tra sạch, khô hoặc vào cốc thủy tinh loại 100 ml. Thêm 1 giọt chỉ thị phenolphtalein, nếu mẫu có màu đỏ hồng, nhỏ

từ từ từng giọt H_2SO_4 5 N cho đến khi mất màu. Thêm 4 ml dung dịch thuốc thử và lắc đều. Chuẩn bị đồng thời một mẫu trắng là 25 ml nước cất và thêm 4 ml dung dịch thuốc thử. Đợi khoảng 10 phút nhưng không quá 30 phút, đem so màu với mẫu trắng ở bước sóng 880 nm.

(b) Lập đường chuẩn: Từ dung dịch làm việc 5 mgP/l pha trong thể tích 25 ml với dãy nồng độ như trong bảng:

Nồng độ PO_4^{3-} (mgP/l)	0	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	1,8	2,0
Thể tích dung dịch chuẩn (ml)	0	0,25	0,5	1,5	2,5	4,0	5,0	6,0	7,5	9,0	10,0

Sau đó thêm 4 ml dung dịch thuốc thử, lắc đều và để khoảng 10 phút cho màu phát triển. Sau đó đem so màu với mẫu trống (mẫu nước cất không có phosphat) ở bước sóng 880 nm được bảng số liệu biểu thị quan hệ giữa nồng độ và độ hấp thụ quang ABS. Lập đường chuẩn từ bảng số liệu thu được.

39. SILIC

39.1 Khái quát

Silic không tồn tại tự do trong tự nhiên, mà nó ở dạng SiO_2 trong các tinh thể thô (thạch anh, đá pha lê, thạch anh tím,...) và các vi tinh thể (đá lửa, đá phiến silic, ngọc thạch,…) của nhiều loại thạch anh, nó là thành phần chính của cát và đá sa thạch. Silic được tìm thấy liên kết với các yếu tố khác trong khoáng silicat như feldspar, hornblende, mica, amiang và các khoáng sét khác. Silicat cũng có trong một số loại đá như đá granit, đá bazan và đá phiến sét. Vì vậy, silic thường được ghi nhận ở dạng SiO_2 khi phân tích đá, trầm tích, đất và nước. Hàm lượng SiO_2 trung bình trong một số loại đá khác nhau khoảng 7 - 80 %, trong đất 50 - 80 % và trong nước mặt và nước ngầm khoảng 14 mg/l.

Các dạng tồn tại của SiO_2 trong nước thường là H_4SiO_4 và H_3SiO_3. Khi có mặt magie, SiO_2 có thể tạo cặn trong nồi hơi và trong các tuabin hơi nước. SiO_2 được xem là nguyên tố vi lượng không cần thiết cho hầu hết thực vật, nhưng lại cần thiết cho hầu hết động vật. Tiếp xúc mãn tính (lâu dài) với bụi SiO_2 có thể sẽ bị độc.

Lấy mẫu, lưu giữ mẫu

Các mẫu nên được lấy vào các chai nhựa polyetylen, chai nhựa khác hoặc chai cao su cứng, đặc biệt khi phải để lưu lâu trước khi phân tích. Các chai thủy tinh borosilicat thường không được sử dụng, đặc biệt với nước có pH > 8 hoặc với nước biển, vì khi đó một lượng đáng kể SiO_2 trong lọ thủy tinh có thể hòa tan vào mẫu. Đóng đá để bảo quản mẫu cho phân tích các thành phần khác có thể làm kết quả SiO_2 hòa tan thấp hơn thực tế khoảng 20 - 40 % khi pH của nước thấp hơn 6. Không được axit hóa mẫu để bảo quản bởi vì SiO_2 sẽ kết tủa trong môi trường axit.

Lựa chọn phương pháp phân tích

Có 2 phương pháp so màu thường được sử dụng để xác định SiO_2. Lựa chọn phương pháp nào phụ thuộc lớn vào khoảng nồng độ của SiO_2. Phương pháp molybdosilicat (Molybdosilicate method) dùng để phân tích SiO_2 có nồng độ trong

khoảng 0,4 - 25 mg/l. Phương pháp màu xanh heteropoly (Heteropoly blue method) phù hợp cho nồng độ SiO_2 trong khoảng 0,04 - 2 mg/l.

Cũng như với hầu hết các phương pháp so màu, khoảng xác định có thể được mở rộng bằng cách pha loãng, cô đặc làm giàu mẫu hoặc thay đổi chiều dày cuvet. Đối với phương pháp molybdosilicat, ảnh hưởng gây ra do tannin, màu và độ đục của mẫu sẽ khắt khe hơn so với phương pháp màu xanh heteropoly. Hơn nữa, màu vàng của phương pháp molybdosilicat có mức độ ổn định hạn chế và cần phải chú ý thời gian. Tuy nhiên khi áp dụng, phương pháp này vẫn nhanh hơn và đơn giản hơn so với phương pháp màu xanh heteropoly, bởi vì chỉ cần lấy một lần một loại hóa chất, không tốn thời gian (thao tác nhanh hơn), và khi làm với hầu hết các nguồn nước tự nhiên thường không phải pha loãng mà điều này thường gặp phải đối với phương pháp màu xanh heteropoly.

Ngoài 2 phương pháp so màu nêu trên, còn có một số phương pháp khác như phương pháp hấp thụ nguyên tử (electrothermal atomic absorption method), phương pháp phổ khối plasma (inductively coupled plasma mass spectrometric method)…. Trong tài liệu này chúng tôi xin trình bày 2 phương pháp so màu nêu trên là: Phương pháp molybdosilicat và phương pháp màu xanh heteropoly.

39.2 Phương pháp molybdosilicat [1:4500-Si D]

Nguyên tắc

Trong môi trường pH ≈ 1,2, amoni molybdat sẽ phản ứng với SiO_2 và phosphat để tạo ra các axit dị đa (heteropoly). Thêm axit oxalic vào để phá hủy axit molybdophosphoric nhưng không ảnh hưởng đến axit molybdosilicic. Ngay cả khi không có phosphat, bổ sung axit oxalic vẫn là bắt buộc cho cả phương pháp này và phương pháp màu xanh heteropoly. Cường độ màu tỷ lệ với nồng độ của molybdat - SiO_2 hoạt tính. Có trường hợp SiO_2 không phản ứng với molybdat thậm chí nó có thể lọt qua giấy lọc và không phải độ đục, nó đã không được biết đến đó là SiO_2 trơ trong nước. Một số thuật ngữ như "dạng keo", "dạng á tinh" và "dạng ion" được sử dụng để phân biệt giữa các dạng SiO_2 khác nhau nhưng thuật ngữ này không thể được chứng minh. Molybdat - SiO_2 trơ có thể được chuyển thành dạng molybdat - SiO_2 hoạt tính bằng cách đun nóng hay nấu chảy với kiềm.

Yếu tố ảnh hưởng

Bởi vì cả dụng cụ và hóa chất đều có thể đóng góp vào bổ sung SiO_2, vì vậy tránh sử dụng những dụng cụ thủy tinh càng nhiều càng tốt và sử dụng những loại hóa chất có hàm lượng SiO_2 thấp. Trong phương pháp này và phương pháp màu xanh heteropoly, tannin, sắt, độ đục, sunfua và phosphat là các yếu tố ảnh hưởng. Bổ sung axit oxalic để loại bỏ ảnh hưởng của phosphat và làm giảm ảnh hưởng của tannin. Nếu cần thiết, sử dụng bù quang học để loại bỏ ảnh hưởng của độ màu và độ đục.

Thiết bị

- Cốc platin, cốc nhựa hay cốc sứ loại 100 ml.
- Máy đo quang phổ, sử dụng ở bước sóng 410 nm. Chiều dày cuvet là 1 cm hoặc dày hơn.
- Máy đo quang sử dụng kính lọc, với loại kính lọc màu tím có đường truyền gần bước sóng 410 nm và chiều dày cuvet là 1 cm.
- Ống nessler, loại 50 ml.

Hóa chất

Để có kết quả tốt nhất, cần phải sử dụng hóa chất có hàm lượng silic thấp. Sử dụng nước cất tinh khiết để pha hóa chất và pha loãng. Lưu giữ hóa chất trong các lọ nhựa để tránh hỏng hóa chất và làm mẫu trắng (mẫu trống) cao.

1. *Natri bicarbonat, $NaHCO_3$ (bột).*
2. *Axit sunfuric, H_2SO_4 1 N.*
3. *Axit clohydric, HCl 1+1.*
4. *Dung dịch amoni molybdat.*

Hòa tan 10 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ trong nước cất, sau đó định mức thành 100 ml. Sử dụng NH_4OH và NaOH để điều chỉnh pH về 7 - 8. Lưu giữ hóa chất trong lọ nhựa polyetylen.

5. *Dung dịch axit oxalic.*

Hòa tan 10 g axit oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$ trong nước cất và định mức thành 100 ml.

6. *Dung dịch ổn định màu.*

Dung dịch kali cromat K_2CrO_4: Hòa tan 630 mg K_2CrO_4 trong nước cất và định mức thành 1 lít.

Dung dịch Borat: Hòa tan 10 g $Na_2B_4O_7.10H_2O$ trong nước cất và định mức thành 1 lít.

7. *Dung dịch SiO_2 chuẩn gốc (1000 mg/l).*

Hòa tan 4,73 g $Na_2SiO_3.9H_2O$ trong nước cất và định mức thành 1 lít. Lưu giữ trong lọ nhựa.

8. *Dung dịch SiO_2 chuẩn làm việc (50 mg/l).*

Lấy 5 ml dung dịch SiO_2^- 1000 mg/l pha thành 100 ml với nước cất.

Tiến hành xác định

a) Phát triển màu: Lấy 25 ml mẫu (hoặc lượng mẫu thích hợp và định mức thành 25 ml) vào cốc nhựa loại 100 ml. Thêm nhanh vào cốc 0,5 ml axit HCl 1+1 và 1 ml dung dịch amoni molybdat. Lắc đều và để yên trong khoảng 5 - 10 phút. Thêm tiếp 1 ml axit oxalic và lắc đều. Để màu phát triển và đem so màu sau 2 phút nhưng không quá 15 phút, tính từ thời gian cho xong axit oxalic.

b) Lập đường chuẩn: Từ dung dịch SiO_2 làm việc 50 mg/l pha trong thể tích 25 ml với dãy nồng độ như trong bảng:

Nồng độ SiO_2 (mg/l)	0	0,5	1	3	5	7	9	12	15	18	21	25
Thể tích dung dịch chuẩn (ml)	0	0,25	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	6,0	7,5	9,0	10,5	12,5

Thêm nhanh vào cốc 0,5 ml axit HCl 1+1 và 1 ml dung dịch amoni molybdat. Lắc đều và để yên trong khoảng 5 - 10 phút. Thêm tiếp 1 ml axit oxalic và lắc đều. Để màu phát triển và đem so màu sau 2 phút nhưng không quá 15 phút, tính từ thời gian cho xong axit oxalic. Sau đó đem so màu với mẫu trống (mẫu nước cất không có silic) ở bước sóng 410

nm được bảng số liệu biểu thị quan hệ giữa nồng độ và độ hấp thụ quang ABS. Lập đường chuẩn từ bảng số liệu thu được.

c) Hiệu chỉnh với mẫu có màu và độ đục: Đối với những mẫu có màu hay độ đục, ta lấy vào 2 cốc nhựa, mỗi cốc 25 ml mẫu. Cốc 1 được sử dụng làm mẫu trống, ta chỉ cho 2 loại hóa chất là axit HCl 1+1 và axit oxalic. Cốc 2 được sử dụng làm mẫu, ta vẫn cho đủ các hóa chất như các bước trong thủ tục làm ở trên. Sau đó đem so màu trên đường chuẩn đã lập ở bước sóng 410 nm.

d) Để xác định sự có mặt của SiO_2 trơ, tiến hành phân hủy mẫu với $NaHCO_3$ trước khi phát triển màu. Phá mẫu này chưa hẳn đã đủ chuyển tất cả dạng SiO_2 trơ thành SiO_2 hoạt tính. Các dạng silicat phức tạp và polyme silic phân tử cao cần phải được nấu chảy với kiềm ở nhiệt độ cao hay phân hủy dưới điều kiện có áp suất để có thể chuyển hóa hoàn toàn. Bỏ qua bước phá hủy này nếu tất cả silic đều phản ứng được với molybdat.

Lấy 50 ml mẫu đã qua lọc (hoặc một lượng mẫu thích hợp rồi định mức thành 50 ml) cho vào cốc platin. Thêm 200 mg $NaHCO_3$ và đun cách thủy trong khoảng 1h. Để nguội và thêm từ từ 2,4 ml axit H_2SO_4 1N. Cho vào ống nessler loại 50 ml và định mức đến vạch. Sau đó tiến hành như thủ tục hiệu chỉnh với mẫu có độ đục và màu. Nghĩa là từ 50 ml này, chia ra thành 2 cốc 25 ml, sử dụng 1 cốc làm mẫu trắng và 1 cốc làm mẫu thực.

39.3 Phương pháp màu xanh heteropoly [1:4500-Si E]

Nguyên tắc

Trong môi trường pH ≈ 1,2, amoni molybdat sẽ phản ứng với SiO_2 và phosphat để tạo ra các axit dị đa (heteropoly). Thêm axit oxalic vào để phá hủy axit molybdophosphoric nhưng không ảnh hưởng đến axit molybdosilicic, và lúc này dung dịch có màu vàng. Màu vàng của axit molybdosilicic sẽ được khử bởi aminonaphtholsulfonic axit để tạo thành màu xanh heteropoly. Màu xanh này mạnh hơn màu vàng của phương pháp molybdosilicat và cũng rất nhạy.

Yếu tố ảnh hưởng

Xem phần 39.2.

Thiết bị

- Cốc platin, cốc nhựa hay cốc sứ loại 100 ml.
- Máy đo quang phổ, sử dụng ở bước sóng 815 nm. Chiều dày cuvet là 1 cm hoặc dày hơn.
- Máy đo quang sử dụng kính lọc, với loại kính lọc màu đỏ có đường truyền cực đại trong vùng bước sóng 600 - 815 nm và chiều dày cuvet là 1 cm hoặc hơn.
- Ống nessler, loại 50 ml.

Hóa chất

Để có kết quả tốt nhất, cần phải sử dụng hóa chất có hàm lượng silic thấp. Lưu giữ hóa chất trong các lọ nhựa để tránh hỏng hóa chất và làm mẫu trắng (mẫu trống) cao. Sử dụng nước cất tinh khiết không phát hiện chứa silic sau khi để trong lọ thủy tinh.

1. *Natri bicarbonat, $NaHCO_3$ (bột).*
2. *Axit sunfuric, H_2SO_4 1 N.*

3. *Axit clohydric, HCl 1+1.*

4. *Dung dịch amoni molybdat.*

Hòa tan 10 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ trong nước cất, sau đó định mức thành 100 ml. Sử dụng NH_4OH và NaOH để điều chỉnh pH về 7 - 8. Lưu giữ hóa chất trong lọ nhựa polyetylen.

5. *Dung dịch axit oxalic.*

Hòa tan 10 g axit oxalic $H_2C_2O_4.2H_2O$ trong nước cất và định mức thành 100 ml.

6. *Dung dịch khử.*

Trộn dung dịch A vào dung dịch B, lọc vào chai nhựa. Bỏ đi nếu dung dịch trở nên tối màu. Nên bảo quản lạnh và tránh ánh sáng.

Dung dịch A: hoà tan 0,5 g 1- amino - 2 - naphthol - 4 sulfonic axit và 1 g Na_2SO_3 trong 50 ml nước cất, đun nóng nhẹ nếu cần thiết.

Dung dịch B: Hòa tan 30 g $NaHSO_3$ trong 150 ml nước cất.

7. *Dung dịch ổn định màu.*

Dung dịch kali cromat K_2CrO_4: Hòa tan 630 mg K_2CrO_4 trong nước cất và định mức thành 1 lít.

Dung dịch Borat: Hòa tan 10 g $Na_2B_4O_7.10H_2O$ trong nước cất và định mức thành 1 lít.

8. *Dung dịch SiO_2 chuẩn gốc (1000 mg/l).*

Hòa tan 4,73 g $Na_2SiO_3.9H_2O$ trong nước cất và định mức thành 1 lít. Lưu giữ trong lọ nhựa.

9. *Dung dịch SiO_2 chuẩn làm việc (10 mg/l).*

Lấy 1 ml dung dịch SiO_2^- 1000 mg/l pha thành 100 ml với nước cất.

Tiến hành xác định

a) Phát triển màu: Lấy 25 ml mẫu (hoặc lượng mẫu thích hợp và định mức thành 25 ml) vào cốc nhựa loại 100 ml. Thêm nhanh vào cốc 0,5 ml axit HCl 1+1 và 1 ml dung dịch amoni molybdat. Lắc đều và để yên trong khoảng 5 - 10 phút. Thêm tiếp 1 ml axit oxalic và lắc đều. Để màu phát triển khoảng 2 phút nhưng không quá 15 phút, thêm 1 ml dung dịch khử và lắc đều. Đợi 5 phút và đem so màu ở bước sóng 815 nm.

b) Lập đường chuẩn: Từ dung dịch SiO_2 làm việc 10 mg/l pha trong thể tích 25 ml với dãy nồng độ như trong bảng:

Nồng độ SiO_2 (mg/l)	**0**	**0,1**	**0,2**	**0,5**	**0,7**	**1**	**1,5**	**2**	**2,5**	**3**	**3,5**	**4**
Thể tích dung dịch chuẩn (ml)	0	0,25	0,5	1,25	1,75	2,5	3,75	5,0	6,25	7,5	8,75	10,0

Thêm nhanh vào cốc 0,5 ml axit HCl 1+1 và 1 ml dung dịch amoni molybdat. Lắc đều và để yên trong khoảng 5 - 10 phút. Thêm tiếp 1 ml axit oxalic và lắc đều. Để màu phát triển khoảng 2 phút nhưng không quá 15 phút, thêm 1 ml dung dịch khử và lắc đều. Đợi 5 phút. Sau đó đem so màu với mẫu trống (mẫu nước cất không có silic) ở bước sóng

815 nm được bảng số liệu biểu thị quan hệ giữa nồng độ và độ hấp thụ quang ABS. Lập đường chuẩn từ bảng số liệu thu được.

c) Với mẫu có bước tiền xử lý bằng $NaHCO_3$, ta cũng tiến hành lấy vào 2 cốc mỗi cốc 25 ml mẫu. Cốc 1 được sử dụng làm mẫu trống, ta chỉ cho 2 loại hóa chất là axit HCl 1+1 và axit oxalic, không cho dung dịch amoni molybdat hay dung dịch khử. Cốc 2 được sử dụng làm mẫu, ta vẫn cho đủ các hóa chất như các bước trong thủ tục làm ở trên. Sau đó đem so màu trên đường chuẩn đã lập ở bước sóng 815 nm.

40. SUNFAT

40.1 Khái quát

Sunfat thường gặp trong nước tự nhiên và nước thải với hàm lượng từ vài mg/l đến hàng ngàn mg/l. Trong những vùng đất sình lầy, bãi bồi lâu năm, sunfua (S^{2-}) hữu cơ hay dưới dạng quặng pyrit sẽ biến đổi thành sunfat. Nước chảy qua các vùng đất mỏ, vùng đất nhiễm phèn thường có nhiều sunfat; và sunfat có hàm lượng khá cao trong rất nhiều khoáng vật như quặng thiếc, quặng sắt…

Sunfat thâm nhập vào nước từ nguồn nước thải, quá trình lắng đọng từ khí quyển. Tuy nhiên hàm lượng sunfat trong nước ngầm có nguồn gốc từ sự hòa tan các khoáng vật tự nhiên. Nguồn sunfat thâm nhập vào cơ thể chủ yếu do thức ăn, nước uống.

Sunfat là hợp chất ít độc hại nhất trong nước. Tuy vậy khi hàm lượng cao có thể gây ra bệnh đi tháo, mất nước, gây vị khó chịu cho đồ ăn uống. Magie sunfat (muối Epsom) đã từng được sử dụng làm chất rửa ruột trong thời gian dài. Sunfat ảnh hưởng đến vị của thức ăn. Vị khó chịu của sunfat gây ra phụ thuộc vào cation đi kèm, ngưỡng phát hiện của natri sunfat là khoảng 250 mg/l và của canxi sunfat là 1000 mg/l. Với hầu hết các dạng, ngưỡng phát hiện được về vị là 250 mg/l. Người ta cũng nhận thấy nếu bổ sung canxi hay magie sunfat vào nước sẽ cải thiện được vị của nước, nồng độ tối ưu của hai loại hợp chất sunfat trên là 90 - 270 mg/l.

Lấy mẫu, lưu giữ mẫu

Khi có mặt chất hữu cơ, vi sinh vật sẽ khử sunfat (SO_4^{2-}) về dạng sunfua (S^{2-}). Để tránh điều này xảy ra, cần lưu mẫu ở nhiệt độ 4 ^{0}C.

Lựa chọn phương pháp phân tích

Phương pháp sắc ký ion và phương pháp điện di ion mao quản phù hợp cho xác định sunfat có nồng độ thấp, khoảng 0,1 mg/l. Phương pháp phân tích trọng lượng thích hợp với nồng độ sunfat trên 10 mg/l. Phương pháp đo độ đục có thể áp dụng cho khoảng nồng độ sunfat từ 1 đến 40 mg/l. Phương pháp màu xanh metylthymol tự động là phương pháp phân tích được đồng thời nhiều mẫu cùng một lúc khi thiết bị có sẵn, phân tích được trên 30 mẫu một giờ.

40.2 Phương pháp đo độ đục [1:4500-SO_4^{2-} E]

Nguyên tắc

Ion sunfat (SO_4^{2-}) được cho kết tủa với $BaCl_2$ trong môi trường axit acetic để tạo thành kết tủa dạng huyền phù $BaSO_4$. Sự hấp thụ ánh sáng của kết tủa $BaSO_4$ dạng huyền

phù này được đo trên máy so màu (photometer) ở bước sóng 420 nm và nồng độ sunfat (SO_4^{2-}) được xác định bằng việc so sánh với các giá trị trong đường chuẩn.

Yếu tố ảnh hưởng

Độ màu và chất rắn lơ lửng có thể là các yếu tố ảnh hưởng. Một số chất rắn lơ lửng có thể được loại bỏ qua quá trình lọc mẫu. Hàm lượng silic (SiO_2) lớn hơn 500 mg/l cũng là một yếu tố ảnh hưởng, và nước chứa nhiều chất hữu cơ có thể không thực hiện được kết tủa $BaSO_4$.

Trong nước sinh hoạt, không có các ion lạ khác, sunfat sẽ tạo thành hợp chất không tan với bari ngay cả trong điều kiện axit mạnh. Thực hiện xác định SO_4^{2-} tại nhiệt độ phòng, thay đổi trong khoảng 10 ^{0}C cũng không gây ra lỗi đáng kể.

Thiết bị

- Máy khuấy từ.
- Máy đo độ đục (Nephelometer).
- Máy đo quang phổ, sử dụng ở bước sóng 420 nm. Chiều dày cuvet từ 2,5 đến 10 cm.
- Máy đo quang sử dụng kính lọc, với loại kính lọc màu tím có đường truyền cực đại với bước sóng 420 nm và chiều dày cuvet từ 2,5 đến 10 cm.
- Đồng hồ hẹn giờ.
- Thìa nhỏ lấy hóa chất (cỡ 0,2 - 0,3 ml).
- Cốc thủy tinh loại 100 ml.

Hóa chất

1. *Bari clorua, $BaCl_2.2H_2O$ tinh thể.*
2. *Dung dịch SO_4^{2-} chuẩn 100 mg/l.*

Hoà tan 147,9 mg Na_2SO_4 khan trong 1 lít nước cất.

3. *Dung dịch đệm A.*

Hòa tan 30 g magie clorua ($MgCl_2.6H_2O$), 5 g natri acetat ($CH_3COONa.3H_2O$), 1 g kali nitrat (KNO_3) và 20 ml axit acetic (CH_3COOH) trong khoảng 500 ml nước cất, sau đó định mức thành 1 lít.

4. *Dung dịch đệm B (cần thiết khi nồng độ SO_4^{2-} trong mẫu nhỏ hơn 10 mg/l).*

Hòa tan 30 g magie clorua ($MgCl_2.6H_2O$), 5 g natri acetat ($CH_3COONa.3H_2O$), 1 g kali nitrat (KNO_3), 0,111 g natri sunfat (Na_2SO_4) và 20 ml axit acetic (CH_3COOH) trong khoảng 500 ml nước cất, sau đó định mức thành 1 lít.

Tiến hành xác định

a) Hình thành đục bari sunfat và hiệu chỉnh mẫu có màu và độ đục: Lấy vào 2 cốc thủy tinh loại 100 ml mỗi cốc 25 ml mẫu (hoặc một thể tích mẫu thích hợp và định mức thành 25 ml). Thêm 5 ml dung dịch đệm A vào cả 2 cốc và lắc đều. Một cốc dùng làm mẫu trắng, cốc còn lại sẽ là mẫu thực. Dùng thìa nhỏ lấy hóa chất cho vào cốc làm mẫu thực một ít $BaCl_2$ tinh thể và lắc đều cho tan hết $BaCl_2$ (hoặc khuấy trong khoảng 1 phút). Sau đó tiến hành đo quang bước sóng 420 nm trong thời gian khoảng 5 phút.

b) Lập đường chuẩn: từ dung dịch SO_4^{2-} 100 mg/l pha trong thể tích 25 ml với dãy nồng độ trong bảng sau:

Nồng độ SO_4^{2-} (mg/l)	**0**	**5**	**10**	**15**	**20**	**25**	**30**	**35**	**40**	**45**	**50**
Thể tích dung dịch chuẩn (ml)	0	1,25	2,5	3,75	5,0	6,25	7,5	8,75	10,0	11,25	12,5

Sau đó thêm 5 ml dung dịch đệm, lắc đều và thêm khoảng 0,5 g $BaCl_2$ tinh thể và lắc cho tan hết $BaCl_2$. Đo quang ở bước sóng 420 nm với mẫu trắng (mẫu nước cất không có sunfat), ta thu được bảng số liệu biểu thị quan hệ giữa nồng độ và độ hấp thụ quang ABS. Lập đường chuẩn từ bảng số liệu thu được.

40.3 Phương pháp trọng lượng với cặn sau nung [1:4500-SO_4^{2-} C]

Nguyên tắc

Sunfat (SO_4^{2-}) kết tủa thành $BaSO_4$ trong môi trường axit HCl khi cho thêm $BaCl_2$. Kết tủa này được thực hiện ở gần nhiệt độ sôi, và sau một thời gian phản ứng kết tủa được lọc và rửa bằng nước cất cho đến khi hết clorua (Cl^-), đốt cháy hoặc sấy khô, sau đó cân trọng lượng $BaSO_4$.

Yếu tố ảnh hưởng

Xác định SO_4^{2-} bằng phương pháp trọng lượng thường có rất nhiều sai số, cả sai số âm và dương. Trong nước máy, hàm lượng các chất khoáng thấp, chúng có thể là những chất quan trọng thứ yếu.

a) Các yếu tố ảnh hưởng làm kết quả cao lên: chất rắn lơ lửng, silic, chất làm kết tủa $BaCl_2$, NO_3^-, SO_3^{2-} và kết tủa ngậm nước là những yếu tố chính gây ra sai số dương. Chất rắn lơ lửng có mặt trong cả mẫu lẫn kết tủa; silic hoà tan có thể trở thành dạng không tan và SO_3^{2-} bị oxy hóa thành SO_4^{2-} trong quá trình phân tích. Bari nitrat [$Ba(NO_3)_2$], $BaCl_2$ và nước sẽ được giữ lại ở một chừng mực nào đó với $BaSO_4$, mặc dù nước được loại bỏ nếu nhiệt độ nung đủ cao.

b) Các yếu tố ảnh hưởng làm kết quả thấp xuống: Một số kim loại kiềm sunfat thường cho kết quả thu được thấp hơn. Điều này đặc biệt đúng cho kim loại kiềm hydro sunfat. Sự hút giữ của kim loại kiềm sunfat với $BaSO_4$ là nguyên nhân thay thế một yếu tố có khối lượng nguyên tử thấp hơn bari trong kết tủa. Ngoài ra, hydro sunfat của các kim loại kiềm có tác dụng tương tự và sẽ bị phân hủy khi gia nhiệt. Một số kim loại nặng như crom và sắt cũng làm kết quả thấp xuống bởi ảnh hưởng tới kết tủa với SO_4^{2-} xảy ra hoàn toàn và bởi hình thành các kim loại sunfat. $BaSO_4$ có khả năng hòa tan thấp nhưng đáng chú ý khi trong môi trường axit mạnh. Vì khi tiến hành kết tủa trong môi trường axit mạnh sẽ ngăn cản được kết tủa của bari carbonat ($BaCO_3$) và bari phosphat ($Ba_3(PO_4)_2$).

Thiết bị

- Bếp đun cách thủy.
- Tủ sấy, có điều chỉnh nhiệt độ.

- Lò nung.
- Bình chống ẩm.
- Cân phân tích.
- Giấy lọc (màng lọc) tiêu chuẩn có kích thước lỗ lọc là 0,45 μm.
- Bộ lọc hút chân không.

Hóa chất

1. Axit clohydric, HCl 1+1.

2. Dung dịch chỉ thị metyl đỏ.

Hòa tan 100 mg chỉ thị metyl đỏ trong nước cất và định mức thành 100 ml.

3. Dung dịch Bari clorua, $BaCl_2$.

Hòa tan 100 g $BaCl_2$ trong 1 lít nước cất. Lọc qua màng lọc trước khi sử dụng. 1 ml dung dịch này có thể kết tủa được xấp xỉ 40 mg SO_4^{2-}.

4. Hóa chất bạc nitrat - axit nitric.

Hòa tan 8,5 g $AgNO_3$ và 0,5 ml HNO_3 đặc trong 500 ml nước cất.

Tiến hành xác định

a) Loại bỏ silic: Nếu nồng độ silic (SiO_2) vượt quá 25 mg/l, làm bay hơi mẫu cho đến gần khô trong chén platin đun trên bếp cách thủy. Thêm 1 ml HCl, xoay nghiêng chén để cho axit tiếp xúc với cặn bám trên thành chén. Tiếp tục làm bay hơi cho đến khô cạn. Tiếp tục làm khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 180 ^{0}C và nếu có các chất hữu cơ, nó sẽ bị than hóa (bị cháy). Tiếp tục thêm 2 ml nước cất và 1 ml HCl và làm bay hơi đến khô trên bếp cách thủy. Thêm 2 ml HCl, hòa tan cặn trong nước cất nóng và lọc. Rửa silic không hòa tan với một thể tích nhỏ nước cất nóng. Trộn lẫn dịch lọc và nước rửa silic không tan. Bỏ cặn.

b) Kết tủa bari sunfat: Lấy một thể tích mẫu có nồng độ SO_4^{2-} khoảng 50 mg/l vào bình 250 ml. Nếu nồng độ SO_4^{2-} thấp quá, tiến hành cô đặc mẫu. Điều chỉnh pH xuống 4,5 - 5,0 bằng axit HCl, sử dụng máy đo pH hoặc hỗn hợp chỉ thị metyl da cam - metyl đỏ. Thêm 1 - 2 ml axit HCl. Đun nóng đến sôi, khuấy nhẹ và đồng thời cho thêm dung dịch $BaCl_2$ cho đến khi kết tủa xuất hiện hoàn toàn; sau đó thêm để dư 2 ml dung dịch $BaCl_2$. Nếu lượng kết tủa nhỏ, thêm tổng khoảng 5 ml dung dịch $BaCl_2$. Sấy khô kết tủa ở 80 - 90 ^{0}C, để qua đêm hoặc ít nhất trong 2 h.

c) Lọc và cân: Lọc kết tủa bari sunfat trên qua giấy lọc không tro, lọc ở nhiệt độ phòng. Rửa kết tủa với 1 lượng nước cất nóng cho đến khi hết clorua, kiểm tra bằng dung dịch bạc nitrat - axit nitric. Cho giấy có chứa kết tủa vào chén nung và đem nung ở 800 ^{0}C trong 1h. Lấy ra, cho vào bình chống ẩm cho xuống đên nhiệt độ phòng và cân.

d) Cách tính kết quả

$$mgSO_4^{2-}/l = \frac{m_{BaSO4} x 96 x 1000}{233 x V_m} \qquad (40\text{-}1)$$

Trong đó:

m_{BaSO4}: Khối lượng của $BaSO_4$ cân được (mg)

V_m: Thể tích mẫu đem phân tích (lít)

96: Khối lượng của SO_4^{2-} (gam)

233: Khối lượng của $BaSO_4$ (gam)

1000: hệ số chuyển đổi 1 g = 1000 mg.

41. CHỈ TIÊU VI SINH

41.1 Định nghĩa Coliforms và E.coli

Coliforms là những trực khuẩn hình gậy, gram âm có khả năng phát triển trên môi trường có muối mật hoặc các chất hoạt tính bề mặt khác có tính chất ức chế tương tự, có khả năng lên men đường lactose kèm theo sinh hơi, axit và andehit trong vòng 24 – 48 giờ. Loại vi khuẩn này không sinh bào tử, có phản ứng oxy hóa âm tính và thể hiện hoạt tính của B – galactosidase.

Coliforms được xem là nhóm vi sinh vật chỉ thị: số lượng hiện diện của chúng trong thực phẩm, nước hay các loại mẫu môi trường được dùng để chỉ thị khả năng hiện diện của các vi sinh vật gây bệnh khác. Nhiều nghiên cứu cho thấy rằng khi số Coliforms của thực phẩm cao thì khả năng hiện diện của các vi sinh vật gây bệnh khác cũng cao.

Nhóm Coliforms gồm 4 giống là *Escherichia* với loài duy nhất là *E. coli*, *Citrobacter*, *Klesiella* và *Enterobacter*. Tuy nhiên, theo các phương pháp phân loại mới thì nhóm này không đồng nhất. Nhóm này bao gồm các vi khuẩn lên men lactose như *Escherichia cloacae*, *Citrobacter freundii* có thể tìm thấy trong phân và ngoài môi trường (nước giàu chất dinh dưỡng, đất và xác thực vật) cũng như trong nước uống có nồng độ các chất dinh dưỡng tương đối cao. Nhóm này cũng bao gồm các loài hiếm khi thấy trong phân, có thể phát triển trong nước uống có chất lượng tương đối tốt như *Seratia fonticola*, *Rabnella aqualiris* và *Buttiaxella agrestis*.

- Coliforms chịu nhiệt: là những coliforms có khả năng lên men lactose sinh hơi trong khoảng thời gian 24 giờ khi được ủ ở 44 ^{0}C trong môi trường canh EC.
- Coliform phân (Faecal Coliforms hay *E. coli* giả định): là Coliforms chịu nhiệt có khả năng sinh indole khi được ủ khoảng 24 giờ ở 44,5 ^{0}C trong canh Trypton. Coliform phân là một thành phần của hệ vi sinh ruột đường ở người và các động vật máu nóng khác và được sử dụng để chỉ mức độ vệ sinh trong quá trình chế biến, bảo quản, vận chuyển thực phẩm, nước uống cũng như để chỉ thị sự ô nhiễm trong mẫu môi trường.

E. coli là thành viên của họ Enterobacteriace được đặc trưng bởi tính chất có enzym B – galactosidase và B – Glucoronidase. Nó phát triển ở nhiệt độ 44 – 45 ^{0}C trên môi trường tổng hợp, lên men đường lactose và mannitol có sinh hơi và sinh axit, sinh endol từ triptophan. Tuy nhiên, một số chủng có thể phát triển ở 37 ^{0}C chứ không phát triển ở 44 – 45 ^{0}C và một số thì không sinh hơi *E. coli* không sinh oxydase hoặc thủy phân urê.

E. coli có mặt rất nhiều trong phân người và động vật. Chúng được tìm thấy trong nước cống rãnh, trong các công đoạn xử lý và trong tất cả các nguồn nước và đất vừa mới bị nhiễm phân từ người, động vật hoặc do sản xuất nông nghiệp.

41.2 Phương pháp MPN (Most Probable Number)

Nguyên lý

Đây là phương pháp định lượng dựa trên kết quả định tính của một loại thí nghiệm được lặp lại ở một số độ pha loãng khác nhau. Thông thường, việc định lượng này được thực hiện lặp lại 3 lần ở 3 độ pha loãng bậc 10 liên tiếp, tổng cộng 3 x 3 = 9 ống nghiệm, mỗi ống nghiệm chứa môi trường thích hợp có ống bẫy khí Durham. Theo dõi sự sinh hơi và đổi màu để định tính sự hiện diện trong từng ống thử nghiệm; đây là các ống dương tính. Ghi nhận số ống nghiệm cho phản ứng dương tính ở mỗi nồng độ pha loãng và dựa vào bảng MPN để suy ra số lượng vi sinh vật tương ứng hiện diện trong 1 g (hoặc 1 ml) mẫu ban đầu (bảng 41.1 và bảng 41.2).

Bảng 41.1 Bảng tra MPN dùng cho loạt 3 ống nghiệm ở 3 nồng độ pha loãng liên tiếp

Số lượng ống dương tính			**Số MPN/100 ml**	**Số lượng ống dương tính**			**Số MPN/100 ml**
Số lượng mẫu sử dụng				Số lượng mẫu sử dụng			
10	1	0,1		10	1	0,1	
0	0	0	-	2	0	0	9
0	0	1	3	2	0	1	14
0	0	2	6	2	0	2	20
0	0	3	9	2	0	3	26
0	1	0	3	2	1	0	15
0	1	1	6	2	1	1	20
0	1	2	9	2	1	2	27
0	1	3	12	2	1	3	34
0	2	0	6	2	2	0	21
0	2	1	9	2	2	1	28
0	2	2	12	2	2	2	35
0	2	3	16	2	2	3	42
0	3	0	9	2	3	0	29
0	3	1	13	2	3	1	36
0	3	2	16	2	3	2	44
0	3	3	19	2	3	3	53
1	0	0	4	3	0	0	23
1	0	1	7	3	0	1	39
1	0	2	11	3	0	2	64
1	0	3	15	3	0	3	95
1	1	0	7	3	1	0	43
1	1	1	11	3	1	1	75

1	1	2	15	3	1	2	120
1	1	3	19	3	1	3	160
1	2	0	11	3	2	0	93
1	2	1	15	3	2	1	150
1	2	2	20	3	2	2	210
1	2	3	24	3	2	3	290
1	3	0	16	3	3	0	240
1	3	1	20	3	3	1	460
1	3	2	24	3	3	2	1100
1	3	3	29	3	3	3	-

Bảng 41.2 Bảng MPN dùng cho loạt 5 ống nghiệm ở 3 nồng độ pha loãng liên tiếp

Số lượng ống dương tính			**Số MPN/100 ml**	**Số lượng ống dương tính**			**Số MPN/100 ml**
Số lượng mẫu sử dụng				Số lượng mẫu sử dụng			
10	1	0,1		10	1	0,1	
0	0	0	0	4	0	2	20
0	0	1	2	4	0	3	25
0	0	2	4	4	1	0	17
0	1	0	2	4	1	1	20
0	1	1	4	4	1	2	25
0	1	2	6	4	2	0	25
0	2	0	4	4	2	1	20
0	2	1	6	4	2	2	25
0	3	0	6	4	3	0	30
1	0	0	2	4	3	1	35
1	0	1	4	4	3	2	40
1	0	2	6	4	4	0	35
1	0	3	8	4	4	1	40
1	1	0	4	4	4	2	45
1	1	1	6	4	5	0	40
1	1	2	8	4	5	1	50
1	2	0	6	4	5	2	55
1	2	1	8	4	0	3	25
1	2	2	10	5	0	4	30

1	3	0	8	5	0	0	45
1	3	1	10	5	0	3	60
1	4	0	11	5	0	4	75
2	0	0	5	5	1	0	35
2	0	1	7	5	1	1	45
2	0	2	9	5	1	2	65
2	0	3	12	5	1	3	85
2	1	0	7	5	1	4	115
2	1	1	9	5	2	0	50
2	1	2	12	5	2	1	70
2	2	0	9	5	2	2	95
2	2	1	12	5	2	3	120
2	2	2	14	5	2	4	150
2	3	0	12	5	2	5	175
2	3	1	14	5	3	0	80
2	4	0	15	5	3	1	110
3	0	0	8	5	3	2	140
3	0	1	11	5	3	3	175
3	0	2	13	5	3	4	200
3	1	0	11	5	3	5	250
3	1	1	14	5	4	0	130
3	1	2	17	5	4	1	170
3	1	3	20	5	4	2	225
3	2	0	14	5	4	3	275
3	2	1	17	5	4	4	350
3	2	2	20	5	4	5	425
3	3	0	17	5	5	0	250
3	3	1	20	5	5	1	350
3	4	0	20	5	5	2	550
3	4	1	25	5	5	3	900
3	5	0	25	5	5	4	1600
4	0	0	13	5	5	5	1800
4	0	1	17	-	-	-	

Lưu ý:

- Đa số các bảng MPN cung cấp số liệu ở dạng số MPN trong 100 ml dung dịch được sử dụng để phân tích ở các liều lượng là 10 ml; 1 ml; 0,1 ml. Trên thực tế phân tích, người ta thường dùng 1 ml cho mẫu đã pha loãng 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}. Lượng mẫu với các độ pha loãng này tương đương với 1/100 lượng mẫu sử dụng theo bảng MPN/100ml tính theo lượng mẫu là 10 ml; 1 ml; 0,1 ml nêu trên. Vậy số liệu của bảng MPN/100 ml tính theo lượng mẫu là 10 ml; 1 ml; 0,1 ml tương đương với MPN/ml mẫu chưa pha loãng khi 1 ml của các dung dịch có độ pha loãng 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} được dùng để phân tích.
- Trường hợp mật độ vi sinh vật quá cao, sử dụng loạt nồng độ pha loãng tiếp theo cần phải nhân trị số tra bảng MPN nêu trên với hệ số pha loãng. Ví dụ: sử dụng 1 ml cho mỗi độ pha loãng 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} tức là chỉ sử dụng 1/10 lượng mẫu ở mỗi nồng độ so với trường hợp dùng 1 ml mẫu ở các độ pha loãng 10^{-1},10^{-2},10^{-3}. Do vậy, trị số tra bảng MPN cần nhân thêm hệ số pha loãng là 10.

Môi trường và hóa chất

1. Môi trường lỏng Lauryl Sulphate Broth LSB (canh Lauryl Sulphate)
2. Môi trường lỏng Brilliant Green Lactoase Bila Salt (canh BGBL)
3. Môi trường lỏng *E. coli* (*E. coli* medium, canh EC)

Các môi trường lỏng trên được chuẩn bị trong các ống nghiệm chứa ống Durham úp ngược. Sau khi khử trùng, chỉ thị sử dụng các ống nghiệm không có bọt khí bên trong ống Durham.

1. Canh Tryptone
2. Môi trường rắn Simmon Citrat Agar (thạch Simmon Citrat)
3. Dung dịch nước mối pepton SPW (Saline Pepton Water)
4. Thuốc thử Kovac
5. Canh MR – VP
6. Thuốc thử Metyl đỏ
7. Thuốc thử α – napthol

Quy trình phân tích

- Chuẩn bị đồng nhất mẫu hoặc pha loãng mẫu để có dịch mẫu có độ pha loãng 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3},…
- Chuyển 1 ml dung dịch 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} vào ống 10 ml canh LSB, mỗi nồng độ có 3 ống lặp lại, ủ ở 37 ^{0}C trong 48 giờ.
- Ghi nhận các ống LSB (+) sinh hơi ở mỗi nồng độ pha loãng.
- Định lượng coliforms.

Dùng que cấy vòng (khuyên cấy) cấy chuyển dịch mẫu các ống LSB (+) sang các ống chứa canh BGBL và ủ ở 37 ^{0}C trong 48 giờ. Ghi nhận số ống cho kết quả (+) (có sinh hơi) ứng với mỗi độ pha loãng.

- Định lượng Coliforms chịu nhiệt.

Dùng que cấy vòng chuyển một vòng dịch mẫu từ các ống canh LSB sang môi trường canh EC, ủ ở 44,5 ^{0}C ± 0,2 ^{0}C trong 24 giờ. Đếm số lượng các ống cho kết quả (+) (sinh hơi) ở mỗi độ pha loãng.

- Định lượng Coliforms phân.

Dùng que cấy vòng ria dịch mẫu từ các ống (+) trên môi trường canh EC sang môi trường thạch đĩa EMB. Ủ các đĩa này ở 37 ^{0}C trong 24 giờ. Các khuẩn lạc tròn, dẹt hình đĩa và có ánh kim tím là khuẩn lạc của coliforms phân hay *E. coli* giả định. Chọn khuẩn lạc đường kính lớn hơn 1 mm và cấy vào canh Trypton, ủ ở 44,5 ± 0,2 ^{0}C trong 24 giờ. Nhỏ thuốc thử Kovac vào các ống nghiệm. Ống nghiệm có sự xuất hiện màu đỏ trong môi trường trong vài phút là ống (+). Thực hiện tương tự cho các ống (-) trên môi trường EC. Ghi nhận số lượng các ống cho kết quả (+) trên môi trường Trypton tương ứng với mỗi độ pha loãng.

- Định lượng *E. coli*.

Dùng que cấy vòng ria dịch mẫu từ các ống (+) trên môi trường canh EC sang môi trường thạch đĩa EMB. Ủ các đĩa này ở 37 ^{0}C trong 24 giờ để tìm các khuẩn lạc *E. coli* giả định (tròn, vẹt hình đĩa và có ánh kim tím). Chọn khuẩn lạc đường kính lớn hơn 1 mm và cây vào các môi trường MRVP, Simmon Citrat Agar để thực hiện các thử nghiệm IMViC. Khuẩn lạc E.coli giả định cho kết quả thử nghiệm IMViC tuần tự ++- - chính là *E. coli*. Ống nghiệm cho kết quả (+) trong môi trường EC và khuẩn lạc *E. coli* giả định trên môi trường EMB cho kết quả thử nghiệm IMViC như trên là ống nghiệm *E. coli* (+). Thực hiện tương tự cho tất cả các ống nghiệm cho kết quả (+) trong môi trường EC và tạo được khuẩn lạc *E. coli* giả định trên môi trường EMB. Ghi nhận số lượng các ống nghiệm có *E. coli* (+) ở mỗi độ pha loãng của mẫu.

Cách đọc kết quả

- Ghi nhận kết quả theo màu của thuốc thử: (+) xuất hiện của lớp màu đỏ trên bề mặt môi trường. (-) lớp màu vàng của thuốc thử. Đôi khi có sự xuất hiện của màu cam do skatol, là tiền chất của metyl hóa của indol tạo ra.

- Tra bảng MPN với các giá trị (+), (-) tương ứng để tính ra mật độ vi sinh vật trong mẫu và biểu diễn dưới dạng trị số MPN/g hay MPN/ml mẫu ban đầu chưa pha loãng.

41.3 Phương pháp đếm khuẩn lạc

Nguyên lý

Mẫu đã được đồng nhất hóa được cấy một lượng nhất định lên môi trường thạch chọn lọc thích hợp chứa lactose. Đếm số khuẩn lạc lên men lactose và sinh axit sau khi ủ ở 37 ± 1 ^{0}C trong 24 – 48 giờ. Ngoài lactose môi trường chọn lọc cho coliforms còn chứa muối ức chế vi khuẩn gram dương và chất chỉ thị pH như đỏ trung tính (neutral red), tím tinh thể (crystal violet). Trên môi trường khuẩn lạc coliforms có màu đỏ đến màu đỏ đậm, đường kính lớn hơn 0,5 mm, xung quanh khuẩn lạc có vùng tủa của muối mật. Việc khẳng định được thực hiện bằng cách nuôi cấy trên môi trường canh chọn lọc như BGBL. Để định lượng coliforms phân, thực hiện tương tự nhưng thay đổi nhiệt độ ủ là 44 ^{0}C. Mật độ coliforms hay coliforms phân được tính dựa trên số lượng khuẩn lạc điển hình được, tỷ lệ và độ pha loãng mẫu trước khi cấy vào đĩa.

Để phát hiện được bộ phận tế bào coliforms bị tổn thương hay bị giảm sức sống do quá trình chế biến hay bảo quản thực phẩm, bộ phận này có thể không tăng trưởng được

trong môi trường chọn lọc, trước tiên mẫu được cấy vào trong môi trường không chọn lọc như TSA, trước khi bổ sung môi trường chọn lọc.

Môi trường và hóa chất:

1. Môi trường Tryptone Soya Agar (TSA) và môi trường Violet Red Bile Agar (VRB) được chuẩn bị vô trùng trong các chai thủy tinh, đun chảy và làm nguội ở nhiệt độ 45 ^{0}C trong bể điều nhiệt trước khi sử dụng.

2. Môi trường *Escherichia coli* broth (EC broth) được phân phối 10 ml trong mỗi ống nghiệm chứa ống Durham úp ngược, hấp khử trùng để nguội và kiểm tra không có sự hiện diện của bọt khí trong ống Durham. Các ống EC được bảo quản 2 – 8 ^{0}C.

3. Môi trường Lactose Tryptone Lautyl Sulphate Broth (LST Broth) được chuẩn bị tương tự môi trường EC.

4. Môi trường Tryptone Broth được phân phối 5 ml vào mỗi ống nghiệm, hấp khử trùng.

5. Môi trường MR – VP Broth được phân phối 5 ml vào mỗi ống nghiệm, hấp khử trùng, để nguội và bảo quản ở 2 – 8 ^{0}C cho đến khi sử dụng.

6. Môi trường Simmon Citrat được chuẩn bị dưới dạng các ống thạch nghiêng có màu xanh lục.

7. Thuốc thử Kovac hay Indol

Quy trình phân tích

- Mẫu được đồng nhất hóa bằng cách hút 10 ml (hoặc 25 ml), bổ sung vào trong bình tam giác chứa 90 ml (hay 225 ml) nước SPW đã được hấp khử trùng. Lắc đều trong một thời gian nhất định (ít nhất là 2 phút đối với mẫu rắn). Sau khi được làm đồng nhất bằng cách trên, dung dịch mẫu thu được có độ pha loãng là 10^{-1} so với ban đầu.

- Dịch mẫu đồng nhất được tiếp tục pha loãng theo dãy thập phân bằng cách chuyển 1 ml dịch mẫu vào ống nghiệm chứa 9 ml dung dịch pha loãng. Dung dịch này có độ pha loãng 10^{-2}, sau đó tiếp tục chuyển 1 ml dịch mẫu này vào ống nghiệm thứ hai chứa 9 ml dung dịch pha loãng ta sẽ thu được dịch mẫu có độ pha loãng 10^{-3}. Tiếp tục thực hiện để được các độ pha loãng thập phân tiếp theo sao cho chứa <100 tế bào *E. coli* trong 1 ml dung dịch pha loãng.

- Chuyển 1 ml dịch pha loãng mẫu đã chọn vào đĩa petri. Bổ sung vào mỗi đĩa đã cấy mẫu khoảng 5 ml môi trường TSA đã được đun chảy và ổn định trong bể điều nhiệt 45 ^{0}C. Lắc tròn đĩa petri xuôi và ngược kim đồng hồ, mỗi chiều 3 – 5 lần để trộn dịch mẫu với môi trường. Để nhiệt độ phòng trong 1 – 2 giờ để hồi phục các tế bào bị tổn thương.

- Bổ sung vào mỗi đĩa 10 - 15 ml môi trường thạch VRB ở nhiệt độ 45 ^{0}C trên môi trường TSA. Chờ cho môi trường trong đĩa đông đặc, lật ngược đĩa và ủ ở 37 ± 1 ^{0}C trong 24 – 48 giờ. Thực hiện tương tự trên mẫu ở 2 nồng độ pha loãng liên tiếp sao cho mỗi đĩa xuất hiện từ 10 – 100 khuẩn lạc và lặp lại ít nhất 2 đĩa ứng với mỗi nồng độ pha loãng.

Thử nghiệm khẳng định coliforms

Trong trường hợp mẫu có chứa các nguồn carbon khác không phải lactose, để tránh các trường hợp vi sinh vật sử dụng các nguồn carbon trong mẫu lên men và tạo khuẩn lạc có hình dạng tương tự coliform cần thực hiện thêm bước khẳng định như sau: Chọn ít

nhất 5 khuẩn lạc nghi ngờ, dùng que cấy vòng cấy chuyền sang các ống nghiệm chứa môi trường BGBL (trường hợp khẳng định coliforms tổng số) hoặc môi trường EC (trường hợp khẳng định coliforms phân). Ủ các ống BGBL ở 37 ± 10 ^{0}C và các ống EC ở 44 ^{0}C trong 24 – 48 giờ. Kết quả khẳng định là (+) khi vi khuẩn tăng làm đục môi trường và sinh hơi trong ống Durham. Tính tỷ lệ khẳng định là tỷ số giữa số khuẩn lạc cho kết quả (+) với số khuẩn lạc được dùng trong thử nghiệm khẳng định Coliforms phân, các khuẩn lạc cho kết quả (+) trên EC cần được thực hiện thử nghiệm indol ở 44 ^{0}C. Thử nghiệm khẳng định Coliforms phân chỉ được xem là (+) trên thử nghiệm Indol.

Thử nghiệm khẳng định *E. coli*

Chọn 5 khuẩn lạc nghi ngờ (khuẩn lạc màu đỏ đến đỏ đậm, có vòng tủa muối mật, đường kính ≥ 0,5 mm), dùng que cấy vòng chuyển sang môi trường EC, ủ ở 44 ± 0,5 ^{0}C trong 24 giờ.

Chọn các ống cho kết quả (+) sinh hơi và dùng que cấy vòng chuyển sang các môi trường sau: Tryptone, MR – VP, Simmon Citrat. Ủ các môi trường trên ở 44 ± 0,5 ^{0}C trong 24 giờ.

Thử nghiệm Indol, Metyl đỏ, Voges Proskauer, Citrat. Ghi nhận khuẩn lạc cho thử nghiệm khẳng định *E. Coli* (+) (IMViC là ++ - -).

Cách tính kết quả

Dựa vào số khuẩn lạc đếm được và tỷ lệ khẳng định, tính mật độ của E.coli theo công thức sau:

$$A(\text{CFU/mg hay CFU/ml}) = \frac{N}{n_1 v.f_1 + ... + n_i v.f_i} = x.R \qquad (41-1)$$

Trong đó:

N: tổng số khuẩn lạc đếm được

n_i : số đĩa có số khuẩn lạc được chọn tại mỗi nồng độ pha loãng

v : dung tích mẫu (ml) cấy vào mỗi đĩa

f_i : độ pha loãng có số khuẩn lạc được chọn tại các đĩa đếm

R : tỷ lệ khẳng định

41.4 Phương pháp xác định E. Coli/Coliform trên đĩa petrifilm

Giới thiệu

Trên thị trường hiện nay hãng 3M đã sản xuất đĩa petrifilm để xác định E. coli và coliform một cách chính xác và nhanh chóng; có loại đĩa petrifilm xác định riêng rẽ từng loại E. coli hay coliform, và loại đĩa petrifilm xác định đồng thời cả *E. coli* và coliform. Loại đĩa xác định cả *E. coli* và coliform là đĩa petrifilm E. coli/Coliform count. Đĩa petrifilm này dùng để xác định cả *E. coli* và các loại coliform khác. Với một bước thực hiện kiểm tra đơn giản, có thể xác định kết quả chỉ trong vòng 24 đến 48 giờ.

Đĩa petrifilm là phương pháp làm sẵn và cung cấp chi phí hiệu quả nhất, thuận tiện và đáng tin cậy để kiểm tra thiết bị, nguyên liệu tươi sống, thực phẩm thành phẩm và môi trường sản xuất. Sử dụng đĩa petrifilm sẽ tiết kiệm công lao động và có thời gian để giám sát các điểm kiểm soát tới hạn thường xuyên hơn.

Đĩa petrifilm E. coli/Coliform (EC) có chứa Violet Red Bile (VRB), chất gel tan được trong nước lạnh, chất chỉ thị hoạt động của glucuronidase và một chất chỉ thị giúp cho việc đếm khuẩn lạc dễ dàng hơn. Hầu hết *E. coli* (khoảng 97 %) sinh beta-glucuronidase, chất này tạo tủa màu xanh gắn kết với khuẩn lạc. Tấm film phía trên giữ bọt khí sinh ra từ quá trình lên men lactose của *E. coli* và coliforms. Khoảng 95 % *E. coli* có sinh bọt khí, cho khuẩn lạc có màu từ xanh đến xanh – đỏ kèm theo bọt khí trên đĩa petrifilm.

Theo AOAC International và hướng dẫn phân tích vi khuẩn (Bacteriological Analytical Manual - BAM) của U.S FDA xác định Coliforms là trực khuẩn gram âm, hình que, sinh hơi và axit suốt quá trình lên men chuyển hoá lactose. Khuẩn lạc coliform phát triển trên đĩa petrifilm EC sinh axit, chất chỉ thị pH trong đĩa làm cho lớp keo có màu đỏ. Khí sinh ra được giữ lại xung quanh khuẩn lạc Coliform màu đỏ là dấu hiệu để xác định Coliform

Cách tiến hành

Tiến hành xác định *E. coli* và coliform được thực hiện nhanh chóng, chính xác. Chỉ qua 3 bước đơn giản:

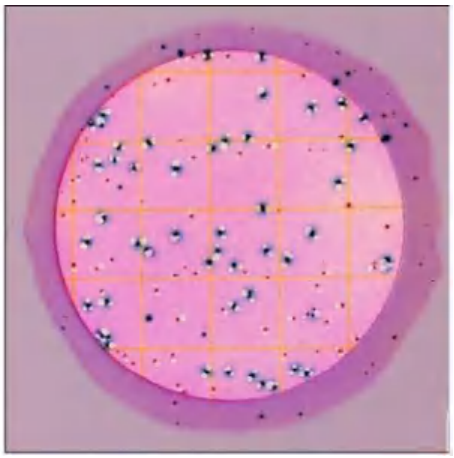
1) Cấy và trải đều 1 ml mẫu trên đĩa.

2) Ủ ở nhiệt độ thích hợp, từ 37 - 45 ^{0}C.

3) Đếm số khuẩn lạc. Khuẩn lạc màu đỏ có sinh khí là coliform, khuẩn lạc màu xanh có sinh khí là *E. coli* (hình 41.1). Coliform tổng số là tổng của coliform và *E. coli*. Kết quả ở đây được biểu thị theo đơn vị là số khuẩn lạc/1 ml.

Chú ý: Vì đĩa Petrifilm được làm đồng nhất và dễ dàng sử dụng nên ít xảy ra sai sót so với các phương pháp khác.

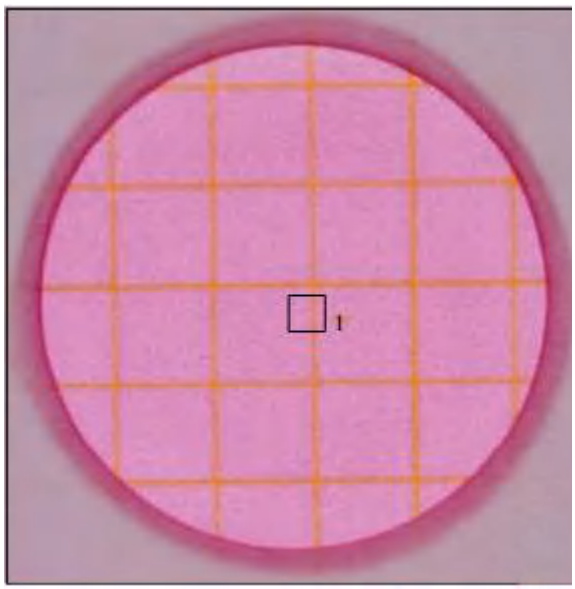
Đĩa có kẻ ô thuận tiện cho việc đếm khuẩn lạc. Cho kết quả nhanh, chính xác và nhất quán. Có thể sử dụng máy đếm khuẩn lạc Quebec-type hoặc nguồn sáng phóng đại. Để tránh nhầm lẫn khi đếm khuẩn lạc, cách đếm sẽ được thực hiện là từ trái sang phải và từ trên xuống dưới.



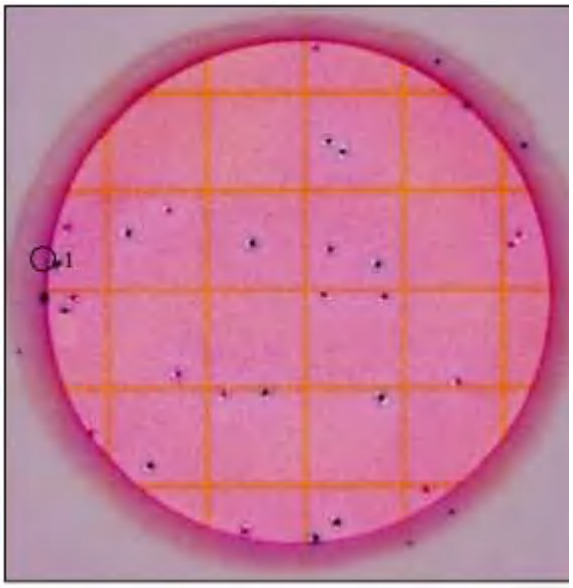
Hình 41.1 Khuẩn lạc E. coli (màu xanh có khí) (49) và coliform (màu đỏ có khí) (38)

Một số chú ý khi sử dụng đĩa petrifilm.

- Chú ý sự thay đổi màu sắc của lớp gel trên đĩa petrifilm từ hình 41.2 đến 41.8. Khi số lượng *E. coli* hay coliform tăng, lớp gel sẽ chuyển sang màu đỏ đậm hoặc tím xanh.



Hình 41.2 Không có khuẩn lạc

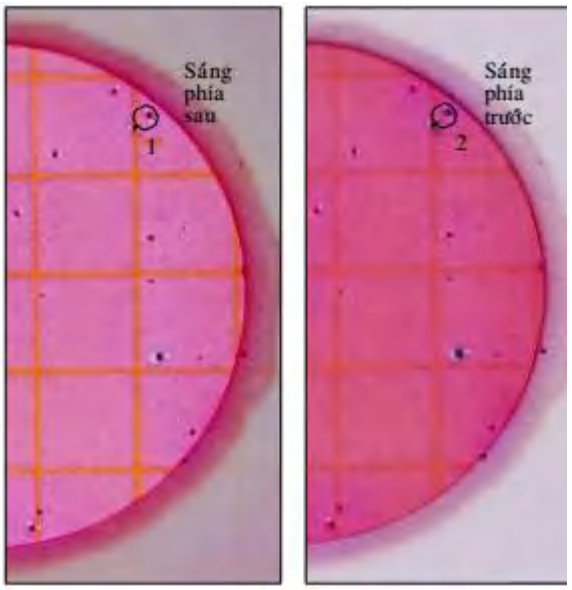


Hình 41.3 Khuẩn lạc trong đĩa và ngoài đĩa petrifilm

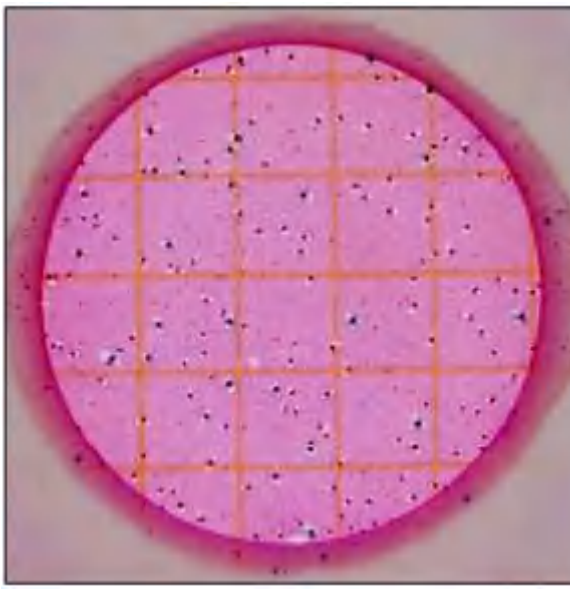
(E. coli (13) và tổng coliform (28))

- Những bọt khí li ti là đặc tính của lớp gel, không phải do *E. coli* hay coliform sinh ra (ô vuông 1 trong hình 41.2). Hình 41.2 cho thấy không có khuẩn lạc của *E. coli* hay coliform phát triển trên đó.

- Chỉ đếm số khuẩn lạc bên trong đĩa petrifilm, số lượng khuẩn lạc đếm được trên đĩa petrifilm nên dưới 150. Không đếm số khuẩn lạc ngoài rìa vì chúng không chịu ảnh hưởng của môi trường chọn lọc (xem vòng tròn 1 trong hình 41.3).



Hình 41.4 Khuẩn lạc E. coli nhìn từ phía sau và phía trước (E.coli (3))

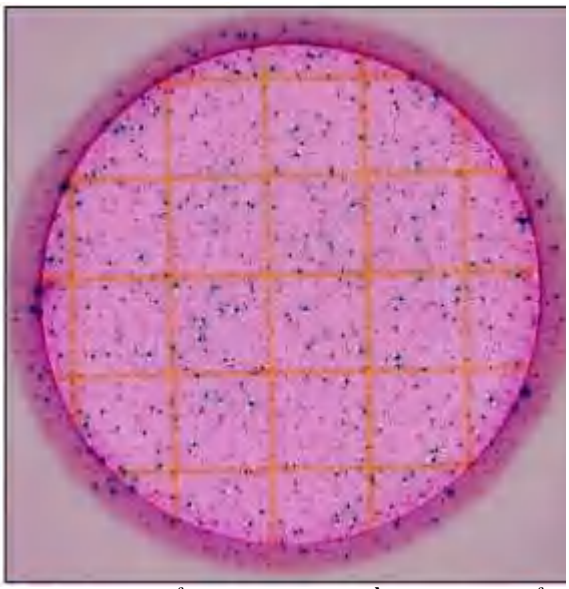


Hình 41.5 Số lượng khuẩn lạc phát triển nhiều trên đĩa

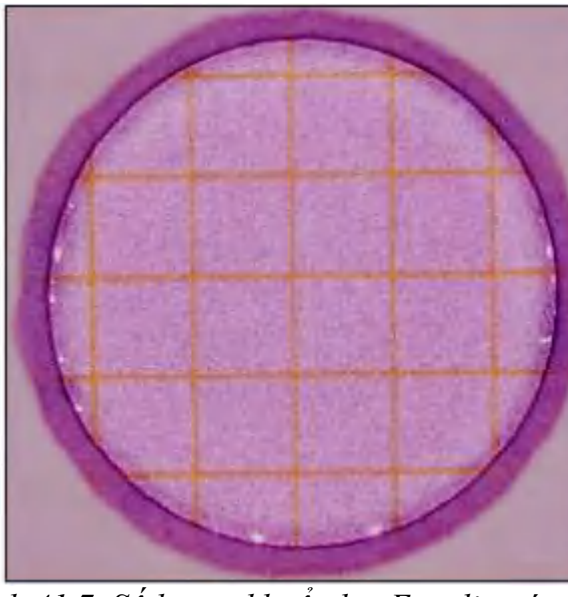
- Khuẩn lạc nào có màu xanh (từ xanh đến xanh đỏ) đều biểu hiện sự có mặt của *E. coli*. Chiếu sáng phía trước sẽ làm nổi bật màu xanh kết tủa trong khuẩn lạc. Trong hình

41.4, vòng tròn 1 cho thấy khuẩn lạc có màu đỏ xanh khi chiếu sáng từ phía sau, còn vòng tròn 2 cũng là khuẩn lạc đó và được chiếu sáng phía trước. Màu xanh nhìn thấy rõ ràng hơn ở vòng tròn 2.

- Với 1 đĩa petrifilm, diện tích môi trường nuôi cấy khoảng 20 cm^2. Khi số khuẩn lạc trên đĩa nhiều hơn 150, ta có thể ước lượng số khuẩn lạc bằng cách đếm số lượng khuẩn lạc trong 1 hoặc vài ô vuông đại diện và xác định số lượng trung bình trên 1 ô vuông. Nhân số trung bình này với 20 sẽ ước lượng được số khuẩn lạc trên đĩa. Như trong hình 41.5, số lượng khuẩn lạc *E. coli* là 17, còn ước lượng số khuẩn lạc tổng coliform là 150.



Hình 41.6 Khuẩn lạc quá nhiều không thể đếm được



Hình 41.7 Số lượng khuẩn lạc E. coli quá nhiều làm đổi màu đĩa

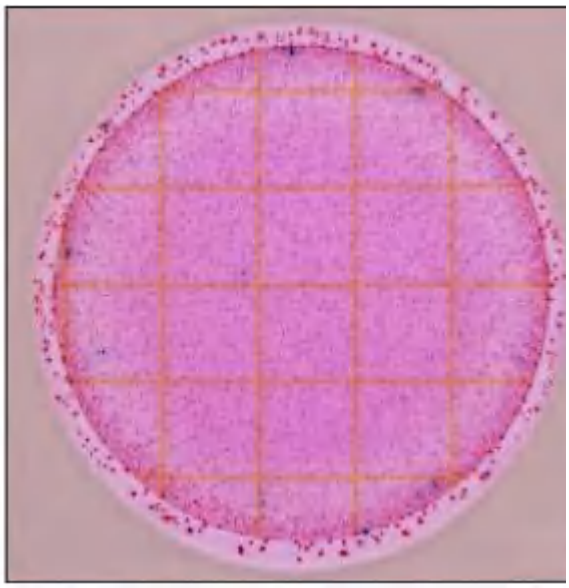
- Những đĩa Petrifilm có số lượng khuẩn lạc quá nhiều không thể đếm được như trong hình 41.6, có thể có một số đặc điểm sau: nhiều khuẩn lạc nhỏ, nhiều bọt khí li ti, phía dưới lớp gel có màu đỏ đến xanh tím. Số khuẩn lạc được ước lượng là khoảng 10^6.

- Như trong hình 41.7, khi có quá nhiều khuẩn lạc *E. coli* (tập trung với mật độ cao) sẽ tạo nên khu vực phát triển sang màu tím - xanh. Số khuẩn lạc được ước lượng là khoảng 10^8.

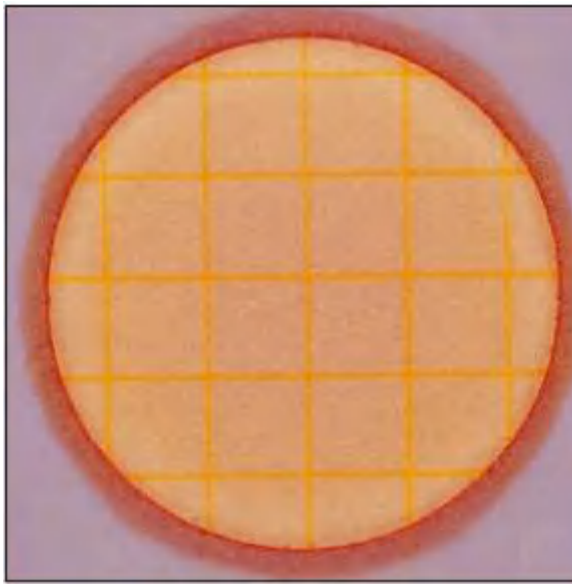
- Trong hình 41.8, khi số lượng coliform cao (>10^8), một số chủng *E. coli* có thể sinh ít khí và màu xanh khuẩn lạc không rõ. Tất cả khuẩn lạc màu xanh, không có bọt khí vẫn được coi là *E. coli*. Lấy những khuẩn lạc màu xanh không có bọt khí kiểm tra lại nếu cần. Trong hình 41.8, số lượng khuẩn lạc *E. coli* là 8.

- Trong hình 41.9, khi số lượng vi sinh không phải coliform cao như *Pseudomonas* thì lớp gel trên đĩa Petrifilm sẽ chuyển sang màu vàng.

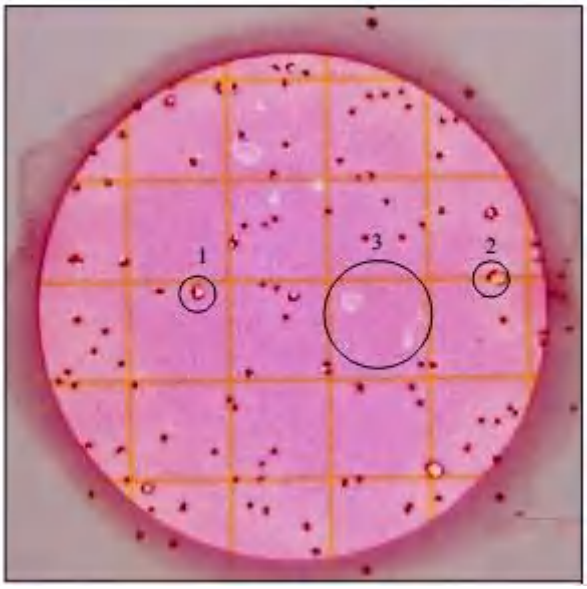
- Các khuẩn lạc coliform và *E. coli* đều sinh khí, tuy nhiên bọt khí có nhiều dạng khác nhau. Bọt khí có thể làm vỡ khuẩn lạc vì thế khuẩn lạc nằm phía ngoài bọt khí, xem vòng tròn 1 và 2 trong hình 41.10. Hơn nữa, bọt khí có thể sinh ra do thao tác cấy không tốt hoặc khí từ mẫu bị giữ lại. Chúng có hình dạng bất thường và không liên quan đến khuẩn lạc, xem vòng 3 trong hình 41.10.



Hình 41.8 Khuẩn lạc coliform quá nhiều không thể đếm được làm hạn chế khuẩn lạc E.coli sinh khí



Hình 41.9 Số lượng khuẩn lạc không phải coliform quá nhiều làm đổi màu đĩa



Hình 41.10 Khuẩn lạc phát triển bên ngoài bọt khí và bọt khí sinh ra do thao tác

Bảo quản đĩa petrifilm.

- Bảo quản lạnh hay đông đá những gói chưa sử dụng ở nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 8 ^{0}C (46 ^{0}F).

- Trước khi sử dụng, để những gói chưa mở đạt đến nhiệt độ phòng, sau đó mới mở ra và sử dụng. Để những đĩa chưa sử dụng trở lại vào trong gói, dán chặt những gói tráng bạc đã mở ra như ban đầu.

- Với những gói đã mở và dán chặt lại, bảo quản ở những nơi khô thoáng, không quá một tháng.

- Ngoại trừ nơi có điều hòa nhiệt độ, những gói đã mở để sử dụng nên được bảo quản ở nơi đông đá nếu nhiệt độ phòng thí nghiệm vượt quá 25 ^{0}C hoặc/và phòng thí nghiệm này đặt ở nơi có độ ẩm trên 50 %.

- Không nên sử dụng những đĩa đã quá hạn sử dụng.

- Tủ lạnh được dùng để lưu giữ gói đã mở, phải không có chu kỳ rã đông, vì điều này sẽ làm đĩa tiếp xúc với độ ẩm lặp đi lặp lại nhiều lần, có thể gây hư hỏng đĩa.

42. ĐÁNH GIÁ TẠI HIỆN TRƯỜNG

Một số chỉ tiêu biến động theo thời gian khi đưa mẫu về phòng thí nghiệm hoặc có tính đồng nhất rất thấp, vì vậy chúng thường được đo tại hiện trường. Một số chỉ tiêu tuy không biến động mạnh nhưng để tránh phải vận chuyển mẫu nên chúng cũng có thể xác định tại chỗ.

Các chỉ tiêu có thể đo tại hiện trường thường sử dụng các phương pháp khá đơn giản và nhanh, sử dụng các thiết bị không đắt tiền và hóa chất được chuẩn bị trước dưới dạng gọn nhẹ dễ mang theo.

Các chỉ tiêu thường được đánh giá tại hiện trường thông thường là mùi, vị, màu, độ đục, nhiệt độ, pH, độ dẫn điện, oxy hòa tan (DO), thế oxy hóa khử (ORP), ozon, clo dư (hoạt động), khí carbonic, chất sa lắng.

Một số chỉ tiêu khác cũng có thể xác định tại hiện trường như amoni, nitrit, phosphat, clorua, độ cứng, độ kiềm.

Đo các chỉ tiêu tại hiện trường có thể sử dụng các phương pháp khác nhau: đầu đo sensor (biến các giá trị đo thành tín hiệu điện), so màu (biến giá trị đo thành dạng thể hiện qua cường độ màu sắc) hoặc sử dụng các phương pháp hóa học hay cảm quan cần thiết.

42.1 Nguyên tắc

Phương pháp đo bằng sensor

Các tín hiệu cần đo như độ đục (mục 19), pH (mục 16), thế oxy hóa khử (mục 17), độ màu (mục 18), oxy hòa tan (mục 25), độ dẫn điện (mục 22), độ muối (mục 23) được sensor hoạt động theo các cơ chế khác nhau, biến đổi thành tín hiệu điện thể hiện mức độ (nồng độ) của chỉ tiêu cần đo.

Các máy đo hiện trường có cấu trúc gọn nhẹ, dễ mang theo, bảo quản tương đối đơn giản, được nhiều hãng sản xuất và cung cấp trên thị trường. Trong điều kiện khí hậu ở Việt Nam cần chú ý tới tính năng "nhiệt đới hóa" của thiết bị. Phần lớn các thiết bị sản xuất tại Nhật và Mỹ đáp ứng điều kiện trên.

Đối với việc đo các chỉ tiêu tại hiện trường có thể sử dụng từng máy đo đơn lẻ (máy pH, máy đo độ đục, đo độ oxy hòa tan, đo độ dẫn điện…) hoặc máy đo đa chức năng. Máy đo đa chức năng bao gồm một thân máy và các đầu đo (sensor) khác nhau, để đo một chỉ tiêu nào đó cần lắp đầu đo thích hợp vào máy. Ví dụ máy sension 156 hay sension 378 (HACH) có thể đo các chỉ tiêu pH, oxy hòa tan, ORP và độ dẫn điện trên cùng một thân máy, chỉ sử dụng đầu đo khác nhau.

Phương pháp so màu

Các đặc trưng cần đo, ví dụ độ cứng, độ kiềm, clo dư, ozon, sắt, amoni, nitrit sẽ phản ứng với các hóa chất thích hợp tạo thành các hợp chất có màu. Cường độ màu tương ứng với nồng độ của chất cần đo. So sánh độ màu với một màu chuẩn (đã biết nồng độ) sẽ xác định được nồng độ của chỉ tiêu cần xác định. So sánh màu có thể thực hiện thông qua máy đo quang tại hiện trường hoặc so sánh với các bảng màu được chuẩn bị sẵn.

Trên thị trường đang lưu hành nhiều loại máy đo hiện trường hoạt động theo phương pháp so màu. Nguyên tắc hoạt động của chúng là sử dụng các hóa chất cần thiết đưa vào mẫu nước, phản ứng hóa học xảy ra giữa chất cần phân tích với hóa chất thích hợp tạo ra sản phẩm mang màu. Mẫu được đưa vào máy đo quang để đo cường độ màu, so sánh với giá trị chuẩn (có sẵn trong bộ nhớ) sẽ cho kết quả tương ứng.

Hóa chất chuẩn bị sẵn dưới dạng viên nén (test kit) tuy thuận lợi cho sử dụng nhưng có giá thành cao và không phải lúc nào cũng thích hợp (cho kết quả tin cậy) cho các nguồn nước có đặc trưng khác nhau khi không tiến hành bước tiền xử lý (ví dụ loại nước có độ màu, độ đục khác nhau).

Hóa chất dạng viên nén có thể hoàn toàn thay thế được bằng hóa chất pha chế từ các loại hóa chất cơ bản với giá thành rẻ (dưới 10 % so với giá hóa chất dạng viên cho mỗi lần đo).

Máy đo quang tại hiện trường là loại có cấu trúc đơn giản, thường sử dụng kính lọc màu hay máy chỉ có vùng sóng nhìn thấy (Vis). Sử dụng máy đo quang hoạt động trong vùng ánh sáng nhìn thấy (ví dụ loại DR 2400, DR 2800... của hãng HACH) và hóa chất tự pha chế cho phép hoạt động linh hoạt và với giá thành hạ.

Phương pháp hóa học

Xác định một số chỉ tiêu hóa học (độ cứng, độ kiềm, clorua, clo dư) có thể thực hiện bằng phương pháp chuẩn độ với các tác nhân gây phản ứng trung hòa, oxy hóa khử, kết tủa. Nồng độ chất cần xác định thể hiện qua lượng hóa chất chuẩn sử dụng để đạt tới điểm tương đương của phép chuẩn.

Phương pháp thử cảm quan

Mùi (mục 20) và mùi vị (mục 21) của nước của nước chỉ có thể đánh giá bằng phương pháp nhận biết cảm quan. Điều kiện đánh giá mùi và vị (xác định chỉ số ngưỡng mùi vị, TON, FTN) tại hiện trường không thích hợp, chi cho phép nhận xét định tính (xem phần dưới). Định tính mùi có thể sử dụng sự trợ giúp của thông số thế oxy hóa khử (ORP, mục 17): một nguồn nước có mùi hôi thì có giá trị ORP thấp. Giá trị ORP < – 150 mV thể hiện mức độ hôi nặng.

42.2 Chuẩn bị mẫu đo tại hiện trường

Rất nhiều phép đo tại hiện trường liên quan đến so màu và chuẩn độ hóa học, độ đục trong mẫu nước là tác nhân gây sai số cho phép đo, vì vậy mẫu nước cần được lọc trước khi thực hiện phép đo. Thiết bị lọc tại hiện trường khá đơn giản: phễu lọc, bình đựng mẫu nước qua lọc, vật liệu lọc thường là giấy có độ xốp thích hợp. Để tăng tốc độ lọc có thể sử dụng thêm bơm (tay) hút hoặc nén.

Nước tráng rửa dụng cụ đo cần được mang theo để sử dụng khi tiến hành đo tại hiện trường.

Chú ý đem theo đầy đủ các hóa chất và dụng cụ bảo vệ máy đo (va li đựng máy, dung dịch KCl bảo quản đầu đo pH...)

42.3 Một số đánh giá đơn giản

Một chỉ tiêu có thể đo bằng nhiều phương pháp khác nhau và cho kết quả tương ứng, tuy vậy giá thành thiết bị đo và hóa chất đo là rất khác nhau, kể cả về sự thuận tiện cho phép đo. Có một số đặc trưng như mùi, vị rất khó định lượng chính xác. Phần tiếp theo giới thiệu một vài phép đo đơn giản có thể thực hiện được tại hiện trường.

Xác định mùi

Mùi của nước cần được đánh giá trước khi đánh giá vị của nước do nó dễ được cảm nhận hơn và bản thân nó cũng ảnh hưởng đến vị. Mùi được xác định bằng phương pháp cảm quan (ngửi). Người thử mùi phải là người không hút thuốc. Mẫu đựng nước không dùng chai nhựa vì bản thân nhựa có mùi. Chai thủy tinh miệng rộng dùng đựng nước là tốt nhất. Mực nước trong chai chỉ lấy đầy đến 2/3 thể tích, lắc và ngửi nhiều lần. Nếu không phát hiện được mùi tại nhiệt độ bình thường thì nên làm nóng nước lên 40 – 60 ^{0}C và tiếp tục thử.

Mức độ của mùi phụ thuộc vào bản chất của chất gây mùi và nồng độ của chúng. Nồng độ mùi thường được thể hiện thông qua năm bậc: rất yếu (chỉ phát hiện được bởi người rất có kinh nghiệm), nhẹ (so với mẫu chuẩn), cảm nhận rõ (người sử dụng phát hiện thấy), mạnh (khó chịu) và rất mạnh (ghê sợ).

Một số cảm nhận sau về mùi đặc trưng cho mùi có nguồn gốc tự nhiên:

- Kim loại (mùi tanh của sắt trong nước ngầm).
- Mùi đất (mùi tanh của bùn, đất nơi ẩm thấp).
- Mùi ẩm mốc.
- Mùi than bùn (đầm lầy).
- Mùi nước thải.
- Mùi phân.
- Mùi tanh.
- Mùi mỡ cá (khét).

Một số mùi gây ra bởi một số loại hóa chất:

- Hydro sunfua (trứng thối).
- Mùi dầu khoáng (dầu hỏa, xăng).
- Mùi clorophenol.
- Mùi amoniac (khai).
- Mùi axit acetic (chua).
- Mùi phenol.
- Mùi clo hoạt động (hắc).
- Mùi xà phòng.
- Mùi axit butylic (mùi cứt gián).

Xác định mùi mang đặc trưng định tính.

Ngưỡng mùi đối với một mẫu nước là một chỉ số mang tính "chủ quan", nó được định nghĩa là mức độ pha loãng của mẫu nước cần đánh giá khi còn phát hiện được mùi so với mẫu nước không có mùi (nước được lọc qua than hoạt tính thích hợp). Nhiệt độ được thử ngưỡng mùi được tiến hành trong khoảng 20 – 60 ^{0}C. Thử sơ bộ khoảng ngưỡng mùi được tiến hành như sau: sử dụng 4 lọ thủy tinh có nút đậy, đong nước cần thử vào 4 lọ trên với thể tích nước lần lượt là 200 ml, 20 ml, 2 ml, 0,2 ml. Sử dụng nước pha loãng (lọc qua than hoạt tính hoặc nước cất không có mùi), bổ sung vào 3 lọ sau cùng để đạt được thể tích tổng cộng là 200 ml. Đậy nắp và lắc, mở nắp và ngửi để xác định độ mùi (so với lọ chứa 200 ml nước mẫu). Khi đã xác định được khoảng (áng chừng) thì tiến hành lập lại với mức pha loãng nhỏ hơn (mịn hơn).

Xác định mùi vị.

Xác định vị của mẫu nước tại hiện trường chỉ mang tính định hướng nên các kết quả đưa ra cần hết sức thận trọng. Trong trường hợp nước có mùi vị rất mạnh (ghê sợ) thì phép thử cần được lặp lại nhiều lần. Mẫu nước bị nghi ngờ nhiễm khuẩn nặng thì không được thử.

Trong trường hợp không cảm nhận rõ rệt vị của nước tại nhiệt độ bình thường của môi trường thì nên đun nước (cốc thủy tinh có nắp đậy) lên 30 – 40 ^{0}C.

Đặc trưng về vị của nước cũng như mức độ của chúng có thể phân loại theo:

- Thiu, ẩm mốc.
- Không có vị đặc biệt.
- Nhạt nhẽo.
- Mềm.
- Khoáng.
- Cứng.
- Chua.
- Đắng.
- Mặn.
- Kiềm (chát).
- Vị trứng thối.
- Vị của chất hữu cơ, ví dụ dầu mỡ khoáng, dược phẩm, nhiên liệu, phenol.

Mức độ của vị được thể hiện: yếu, nhận biết rõ hoặc mạnh.

Xác định màu

Màu là chỉ tiêu cần được xác định tại hiện trường vì nó có thể biến đổi khi được vận chuyển về tới phòng thí nghiệm. Màu của nước cho một số thông tin về sự có mặt của các chất gây ô nhiễm. Axit humic có màu vàng (nước đầm lầy). Nước ngầm nhiễm sắt khi tiếp xúc với không khí chuyển dần sang màu vàng nhạt, màu nâu và lắng.

Màu tan thực sự trong các nguồn nước tự nhiên thường có nồng độ thấp khó cảm nhận bằng giác quan với lớp nước mỏng. Tại hiện trường có thể sử dụng các dụng cụ thủy tinh có chiều dày nhất định để đánh giá độ màu bằng cách soi qua ánh sáng mặt trời

(xem 28.2). Độ màu và loại màu sắc của nước được thể hiện: không màu, màu rất nhẹ, có màu, sẫm màu hoặc màu vàng nhạt, vàng nâu, nâu, vàng – xanh.

Với các máy so màu hiện trường, độ màu được đo sau khi lọc và chỉnh pH = 7,0.

Mẫu đo tại hiện trường cần được ghi chú rõ có hay không lọc trước khi đo vì một số mẫu nước có đủ độ trong cần thiết cho phép đo nên không cần lọc.

Phần lớn các máy đo quang đều có thể xác định màu, trong trường hợp máy không chứa chương trình đo màu thì có thể lập đường chuẩn (Pt/Co) và đo tại sóng 420 nm.

Đánh giá độ đục

Xác định độ trong hay độ đục của nước được thực hiện có tính chất định hướng mục đích, độ trong của nước phụ thuộc vào độ màu, bản chất và hàm lượng của các chất gây đục dạng không tan. Độ đục của nước có nguyên nhân là sự có mặt của các chất huyền phù hoặc keo của các thành phần vô cơ, hữu cơ trong nước: oxit silic, nhôm hydroxit, sắt hydroxit, sét, vi khuẩn, thực vật phù du là các dạng chính gây ra độ đục của nước. Độ đục cần được đo tại hiện trường hoặc trong khoảng thời gian không quá 24 giờ kể từ khi lấy mẫu.

Dụng cụ đo độ trong của nước khá đơn giản: gồm ống thủy tinh hình trụ, một đĩa hình tròn được gắn vào một que (dây) có thang chia độ tới cm. Trên đĩa đo có gắn các chữ cái màu đen với kích thước 0,5 mm bề ngang; 3,5 mm chiều cao. Độ trong của nước là chiều sâu của lớp nước, tại vị trí độ sâu còn phân biệt được chữ cái trên đĩa dưới ánh sáng ban ngày. Đơn vị đo độ trong của nước là cm.

Đại lượng này mang tính chủ quan khá rõ, phụ thuộc vào thị lực của người quan sát.

Độ trong của nước cũng có thể đo tại nguồn bằng cách sử dụng đĩa Secchi, là đĩa kim loại hình tròn có đường kính 20cm. Đĩa được chia làm 4 phần bằng nhau, trong đó hai phần đối diện được sơn đen và hai phần để sáng (không sơn). Tâm của đĩa được gắn với que (dây) đo có vạch chia độ dài. Chiều cao của lớp nước mà người quan sát còn có thể phân biệt màu trên đĩa chính là độ trong của nguồn nước.

Độ đục của nước có thể đánh giá (định tính) đơn giản như sau: sử dụng chai thủy tinh không màu có dung tích 1 lít, đong nước vào chai tới 2/3 thể tích, lắc đều và quan sát trên nền đen và trắng. Có thể phân biệt các đặc trưng sau :

- Nước trong.
- Nước gợn đục.
- Nước đục nhẹ.
- Nước rất đục.
- Nước đục tối.

Độ đục có thể so sánh với các dung dịch chuẩn (1 g và 0,1 g SiO_2/l) bằng cách pha loãng mẫu nước.

Trong thực tế, các máy đo độ đục hoạt động theo nguyên tắc tán xạ ánh sáng với đơn vị đo là NTU hay FTU (NTU = FTU). NTU là đơn vị đo theo phương pháp (Nephelometric Turbidity Unit), còn FTU là đơn vị đo gọi theo chất chuẩn Formazine (Formazine Turbidity Unit). (xem mục 29.1)

Mối tương quan giữa độ đục và hàm lượng chất không tan trong nước (tính bằng mg/l) thường không rõ ràng vì các chất không tan có bản chất hoá học khác nhau, có tài liệu đưa ra mối tương quan trên là: 1 NTU tương đương với 1,8 mg/l.

Đánh giá tại hiện trường là đánh giá bổ sung thêm cho các đánh giá trong phòng thí nghiệm, áp dụng cho các đối tượng dễ biến động khi lấy, vận chuyển và bảo quản mẫu. Đối tượng đánh giá tại hiện trường là nước nguồn, các công đoạn trong hệ thống xử lý nước và trong mạng phân phối nước.

Nhiều loại máy đo và hóa chất thích hợp được sử dụng để tiến hành các đánh giá tại hiện trường.

43. MỘT SỐ HƯỚNG DẪN

Nội dung lấy mẫu và bảo quản mẫu trong mục 15.2, 15.3 mang tính chất tổng quát và có quy mô rộng. Đối với nước cấp cho vùng nông thôn, phạm vi lấy và bảo quản mẫu nước đơn giản hơn và gói gọn cho một số mục đích và đối tượng hạn chế.

Mục đích lấy mẫu, bảo quản mẫu và phân tích mẫu nước nhằm mục tiêu tìm kiếm nguồn nước, điều chỉnh quá trình vận hành của hệ thống xử lý nước và theo dõi sự biến động chất lượng nước trong hệ thống phân bố nước.

Tùy thuộc vào mục đích khác nhau (trong ba mục đích trên), các chỉ tiêu cần phân tích cũng khác nhau và vì vậy cách lấy, bảo quản mẫu và đánh giá có những điểm khác biệt. Phần trình bày tiếp theo là một vài hướng dẫn chi tiết về phương pháp đánh giá tại nguồn, tại trạm xử lý và tại đường ống dẫn nước. Chỉ dẫn cách bảo quản mẫu khi phân tích các chỉ tiêu cụ thể được thể hiện rõ trong bảng 15.1, đối với các chỉ tiêu được quy định trong QCVN 02:2009/BYT thì được in đậm.

43.1 Đánh giá nguồn nước

Đánh giá một nguồn nước sử dụng cho sinh hoạt cần áp dụng tối đa các phương pháp khác nhau để xác định được càng nhiều chỉ tiêu càng tốt, đặc biệt các chỉ tiêu dễ thay đổi. Ngoài các chỉ tiêu phân tích tại phòng thí nghiệm cần đặc biệt chú ý tới các phương pháp phân tích tại hiện trường đối với các chỉ tiêu như độ đục (mục 19), độ màu (mục 18), mùi vị (mục 21), oxy hòa tan (mục 25), pH (mục 16), thế oxy hóa khử (mục 17), độ dẫn điện (mục 22), độ muối (mục 23). Các chỉ tiêu đo ngoài hiện trường mang tính chất thông số tập thể cho phép đánh giá tổng quát về đặc trưng của nguồn nước. Chúng có liên hệ với các đặc trưng cụ thể theo một mối quan hệ khá phức tạp.

Một vài ví dụ sau minh họa cho tính chất của các mối quan hệ đó:

- Một nguồn nước ngầm có pH thấp, độ dẫn điện cao (ví dụ trong vùng khai khoáng) thì khả năng nguồn nước đó bị ô nhiễm kim loại nặng là rất có thể, ngược lại nếu pH cao thì thành phần kim loại nặng tan sẽ thấp.

- Một nguồn nước mặt có mức độ mùi cao, thế oxy hóa khử (ORP) thấp thì khả năng nhiễm chất hữu cơ dễ sinh hủy (độ oxy hóa, mục 29.2.1) cao.

- Một nguồn nước mặt có mức độ thăng giáng pH và hàm lượng oxy hòa tan (DO) lớn trong ngày thì nó có độ kiềm thấp, nhiều khả năng có hàm lượng thành phần hữu cơ, amoni và phosphat cao.

- Một nguồn nước mặt tĩnh (ao hồ) có pH thấp, độ đục cao (cả trong mùa khô) là dấu hiệu của sự có mặt của sắt dưới dạng phức chất với chất hữu cơ.

Trên cơ sở các số liệu thu được từ hiện trường, kể cả các quan sát về các chỉ thị sinh học (động vật, thực vật), ví dụ mật độ tảo, rong, rêu hay các loại động vật phù du, để tập trung vào phân tích các thành phần đáng quan tâm.

Đối với nước mặt, một số tiêu chí cần xác định thêm tại hiện trường, ví dụ tốc độ dòng chảy, hoặc tốc độ nạp nước vào nguồn. Vị trí lấy mẫu theo tọa độ, độ sâu của mẫu nước cũng như tình trạng của nguồn nước, kiểu lấy mẫu trộn, mẫu tích hợp cần được ghi chép cẩn thận.

Mẫu nước ngầm được lấy từ giếng khoan hoặc giếng đào (hiện nay sử dụng không nhiều) với tính chất của nó gần giống với nước mặt. Mục tiêu lấy mẫu là để đánh giá các chỉ tiêu vi sinh, hóa lý hoặc hóa học vì vậy cần tuân thủ các hướng dẫn cụ thể. Ngoài ra, mẫu nước ngầm cần được bổ sung thêm các thông tin: lấy mẫu lúc đang thử bơm, tốc độ bơm nước, độ sâu của giếng, nếu có thể thì thêm điều kiện thủy văn của nguồn.

43.2 Đánh giá chất lượng nước trong các hệ thống xử lý nước

Đối với các hệ thống xử lý nước ngầm hay nước mặt, đánh giá các đặc trưng phục vụ vận hành đòi hỏi các chỉ tiêu khác nhau. Thông thường các trạm xử lý nước cách xa các phòng thí nghiệm phân tích nước, vì vậy cần xác định tối đa các chỉ tiêu dễ biến động tại hiện trường, những chỉ tiêu ít biến động sẽ được phân tích tại phòng thí nghiệm để phục vụ công tác vận hành.

Hệ xử lý nước ngầm.

Trong xử lý nước ngầm, chỉ tiêu dễ biến động là các thông số pH, thế oxy hóa khử (ORP), DO, độ đục, đó là những thông số dễ biến động và tác động mạnh đến quá trình xử lý (tách loại sắt). Hàm lượng amoni biến động ngay trong hệ thống xử lý: ít biến động trong các giai đoạn trước khi lọc, biến động (thay đổi theo chiều giảm) sau quá trình lọc (do vi sinh trong tầng lọc). Nitrit và nitrat chỉ có khả năng hình thành (từ nguyên liệu amoni) trong và sau tầng lọc. Tổng các thành phần nitơ (amoni, nitrit, nitrat) ít thay đổi trong quá trình xử lý. Sự biến động của các thông số liên quan chặt chẽ với các quá trình xảy ra trong hệ xử lý. Sau đây là một số diễn biến:

- Trong hệ xử lý nước ngầm có pH cao (> 7), ORP cao (>100 mV), DO lớn (> 4 mg/l) thì hiệu quả xử lý sắt rất tốt nhưng sẽ không đáng kể đối với thành phần mangan trừ khi pH > 9 (ít khi xảy ra). Hiệu quả của điều kiện trên là hàm lượng sắt dư trong nước sau xử lý rất thấp, độ đục thấp, không xuất hiện mùi tanh. Ngược lại thì nguyên nhân chủ yếu nằm ở giai đoạn bão hóa khí không hiệu quả hay độ kiềm của nguồn nước thấp.

- Độ kiềm và pH biến động theo chiều hướng cùng tăng kể từ đầu đến cuối của hệ thống xử lý, đặc biệt mạnh sau giai đoạn bão hòa khí. Mức độ tăng pH mạnh khi độ kiềm trong nước lớn và ngược lại (do khí CO_2 thoát vào không khí), tuy nhiên có trường hợp pH tăng chậm (trong vùng pH cao) khi bão hòa khí nếu độ kiềm ban đầu của nước cao do tính chất "đệm" của kiềm.

- Nguồn nước ngầm chứa amoni với nồng độ vài mg/l thì mức độ clo dư nằm trong QCVN 02:2009/BYT (0,3 – 0,5 mg/l) không đủ hiệu lực khử trùng do clo dư nằm ở dạng cloamin (dạng clo liên kết). Phương pháp phân tích hóa học (chuẩn độ) hay đo quang thông thường không thể nhận biết được dạng clo tự do có hiệu quả khử trùng cao hơn. Khi đó cần phải trực tiếp đánh giá chỉ tiêu vi sinh.

- Hàm lượng arsen trong nước ngầm giảm qua quá trình xử lý sắt nhờ quá trình đồng kết tủa với sắt và hấp phụ trên hydroxit sắt tạo thành. Hiệu suất loại bỏ arsen cao khi hàm lượng sắt lớn và pH nằm gần sát giá trị 7.

- Thành phần hydro sunfua (H_2S) có mặt trong nguồn nước ngầm khi chưa qua xử lý sẽ không phát hiện được sau khi đã xử lý vì nó bị mất đi trong quá trình đó, bị oxy hóa thành dạng oxit lưu huỳnh hay dạng kết tủa với các ion kim loại nặng, qua đó hàm lượng kim loại nặng cũng giảm trong nước.

- Thành phần hữu cơ tan (độ oxy hóa) giảm không đáng kể trong quá trình xử lý, thậm chí tăng sau giai đoạn lắng, lọc nếu chế độ vận hành (hút bỏ bùn từ bể lắng, rửa tầng lọc) không hợp lý do sự hoạt động của vi sinh trong đó.

Hệ xử lý nước mặt.

- Nước trong hệ thống xử lý nước mặt luôn có DO, ORP cao do trước đó đã xảy ra quá trình thấm oxy từ không khí.

- pH luôn có xu hướng giảm khi bổ sung chất keo tụ. Mức độ giảm pH mạnh khi sử dụng phèn nhôm (nhôm sunfat) và chậm khi sử dụng PAC (poly nhôm clorua). pH cũng có khả năng tăng trong bể lắng (và sau lắng) khi nguồn nước chứa nhiều tảo (nước từ ao hồ, mương nội đồng bị ô nhiễm) vào ban ngày và giảm về ban đêm. Nguồn nước đó rất dễ bị nhiễm amoni và chất hữu cơ. Hiệu quả của quá trình keo tụ không ổn định. Mùi hôi dễ xuất hiện khi thải bùn và rửa tầng lọc không hợp lý (ví dụ thời gian của một chu kỳ thải bùn từ bể lắng dài). Sản phẩm phụ của quá trình khử trùng (trihalometan) dễ xuất hiện.

- Hàm lượng nhôm dư trong nước sản phẩm luôn hiện hữu, mức độ dư cao trong môi trường pH cao hoặc thấp, nhỏ trong môi trường trung tính. Lượng nhôm dư cao trong trường hợp sử dụng phén nhôm, thấp khi sử dụng PAC.

43.3 Đánh giá chất lượng nước trong hệ thống phân phối

Quan trắc và đánh giá chất lượng nước trong hệ thống phân phối nước tập trung vào các chỉ tiêu vi sinh và các yếu tố tác động đến tình trạng hoạt động của đường ống dẫn nước.

Mức độ clo dư là một yếu tố cần thể hiện hiệu quả khử trùng. Hàm lượng clo dư giảm theo khoảng cách kể từ điểm châm hóa chất. Clo dư dễ bị phân hủy (tự phân hủy), đặc biệt dưới tác động của ánh sáng. Vì lý do đó, đánh giá clo dư cần được thực hiện tại chỗ.

Lấy mẫu từ vòi cho mục đích phân tích vi sinh cần tuân thủ:

- Sử dụng đủ một lượng chai cần thiết đã được khử trùng triệt để, tốt nhất là chai thủy tinh được nắp kín. Cần ngăn ngừa nhiễm bẩn vi sinh ngoại lai.

- Lượng nước cần thiết để phân tích vi sinh dao động từ 0,25 lít đến 3 lít. Đối với phân tích vi sinh vật đặc chủng, ví dụ loại *Salmonellae, Clostridia* (khử sulfite), *Thiobaccillus* (loại khử sunfat) thì cần lượng mẫu tới nhiều lít.

- Khi lấy mẫu để phân tích vi sinh tại các đường ống dẫn nước cần phải khử trùng vòi vặn nước (bằng lửa) và xả nước khoảng 3 phút (nối ống dẫn từ vòi xuống phía đáy chai, để nước chảy tràn ít nhất với lượng gấp ba lần thể tích của chai) trước khi lấy mẫu.

- Trong trường hợp không sử dụng hóa chất khử trùng (cho chai đựng) thì chai thủy tinh có thể khử trùng bằng nước sôi, tuy vậy cần chú ý để chai không bị nhiễm trùng trở lại trong lúc làm nguội. Nếu chai được khử trùng bằng các hóa chất, ví dụ clo hoạt động thì phải làm mất tác dụng của nó, ví dụ cho thêm chất khử là natri thiosunfat (để loại bỏ clo) trước khi đựng nước, nếu không bản thân chất khử trùng sẽ tiêu diệt vi sinh tồn tại trong nguồn nước (cần đánh giá).

- Đánh giá các chỉ tiêu ăn mòn, tắc nghẽn đường ống dẫn nước trước hết cần xác định đối tượng ăn mòn (vật liệu) và các yếu tố gây ra hiện tượng (về mặt lý thuyết), từ đó xác định các tiêu chí cần đánh giá.

TÀI LIỆU SỬ DỤNG

1. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Twentieth edition.
2. W. Fresenius, K.E. Quentin, W.Schneider (Eds). Water analysis. Springer-Verl. Berlin Herdeiberg, 1988.
3. P. Quevauviller, K. C. Thompson. Analytical methods for drinking water. Advances in sampling and analysis. Jonn Wiley & Sons, Ltd, 2006.
4. F. Colin, P. Quevauviller. Monitoring of water quality. The contribution of advanced technologies. Elsevier, 1998.
5. T.H.Y. Tebbutt. Principles of water quality control. Fifth edition. Butterworth, 1998.
6. L. Nollet. Handbook of water analysis. Second edition. CRC Press, 2007.
7. WHO. Guidelines for drinking – water quality. First addendum to third editon . Volume 1, Recommendation. World Health Organization, 2006.
8. WHO. Guidelines for drinking – water quality. Volume 2, Fourth edition. World Health Organization, 2011.
9. WHO. Guidelines for drinking – water quality. Volume 3, Surveillance and control of community supplies. World Health Organization, Geneva, 1997.
10. WHO. Water safety planning for small community water supplies: step-by-step risk management guidance for drinking-water supplies in small communities. World Health Organization, 2012.
11. Unicef handbook on Water Quality. New York, 2008.

HỆ THỐNG ISO/IEC 17025
YÊU CẦU CHUNG VỀ NĂNG LỰC CỦA PHÒNG THỬ NGHIỆM VÀ HIỆU CHUẨN

HÀ NỘI 2005

Mục lục

Lời giới thiệu
1. Phạm vi áp dụng
2. Tiêu chuẩn trích dẫn
3. Thuật ngữ và định nghĩa
4. Các yêu cầu về quản lý
4.1 Tổ chức
4.2 Hệ thống quản lý
4.3 Kiểm soát tài liệu
4.3.1 Yêu cầu chung
4.3.2 Phê duyệt và ban hành tài liệu
4.3.3 Thay đổi tài liệu
4.4 Xem xét các yêu cầu, đề nghị và hợp đồng
4.5 Hợp đồng phụ về thử nghiệm và hiệu chuẩn
4.6 Mua dịch vụ và đồ cung cấp
4.7 Dịch vụ đối với khách hàng
4.8 Phàn nàn
4.9 Kiểm soát việc thử nghiệm và hiệu chuẩn không phù hợp
4.10 Cải tiến
4.11 Hành động khắc phục
4.11.1 Yêu cầu chung
4.11.2 Phân tích nguyên nhân
4.11.3 Lựa chọn và thực hiện hành động khắc phục
4.11.4 Theo dõi hành động khắc phục
4.11.5 Đánh giá bổ sung
4.12 Hành động phòng ngừa
4.13 Kiểm soát hồ sơ
4.13.1 Yêu cầu chung
4.13.2 Hồ sơ kỹ thuật

4.14 Đánh giá nội bộ
4.15 Xem xét của lãnh đạo
5. Các yêu câu kỹ thuật
5.1 Yêu cầu chung
5.2 Nhân sự
5.3 Tiện nghi và điều kiện môi trường
5.4 Phương pháp thử nghiệm và hiệu chuẩn và phê duyệt phương pháp
5.4.1 Yêu cầu chung
5.4.2 Lựa chọn phương pháp
5.4.3 Phương pháp do PTN xây dựng
5.4.4 Các phương pháp không tiêu chuẩn
5.4.5 Phê duyệt phương pháp
5.4.6 Đánh giá độ không đảm bảo đo
5.4.7 Kiểm soát dữ liệu
5.5 Thiết bị
5.6 Liên kết chuẩn
5.6.1 Khái quát
5.6.2 Các yêu cầu cụ thể
5.6.3 Chuẩn chính và mẫu chuẩn
5.7 Lấy mẫu Sampling 36
5.8 Quản lý mẫu thử nghiệm và hiệu chuẩn
5.9 Đảm bảo chất lượng kết quả thử nghiệm và hiệu chuẩn
5.10 Báo cáo kết quả
5.10.1 Yêu cầu chung
5.10.2 Biên bản thử nghiệm và giấy chứng nhận hiệu chuẩn
5.10.3 Biên bản thử nghiệm
5.10.4 Chứng chỉ hiệu chuẩn
5.10.5 Nhận xét và diễn giải
5.10.6 Kết qủa thử nghiệm và hiệu chuẩn nhận được từ nhà thầu phụ
5.10.7 Chuyển giao kết quả bằng điện tử
5.10.8 Hình thức biên bản và giấy chứng nhận
5.10.9 Sửa đổi bổ sung thử nghiệm hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn.

Lời giới thiệu

Phiên bản lần thứ nhất (1999) của tiêu chuẩn này được ban hành là kết quả đúc kết từ kinh nghiệm chung trong việc thực hiện ISO/IEC Guide 25 và EN 45001 và thay thế cả hai tiêu chuẩn này. Tiêu chuẩn này bao gồm các yêu cầu mà các phòng thử nghiệm và hiệu chuẩn phải đáp ứng nếu muốn chứng minh rằng phòng thử nghiệm và hiệu chuẩn (sau đây gọi tắt là PTN) đang áp dụng một hệ thống chất lượng, rằng PTN có năng lực kỹ thuật và có thể cung cấp các kết quả có giá trị về mặt kỹ thuật.

Phiên bản lần thứ nhất của tiêu chuẩn này đã tham chiếu tới ISO/IEC 9001:1994 và ISO 9002:1994. Hai tiêu chuẩn này đã được thay thế bằng tiêu chuẩn ISO/IEC 9001:2000, có kết hợp với ISO/IEC 17025. Trong phiên bản lần thứ hai của tiêu chuẩn ISO/IEC 17025, các điều của tiêu chuẩn được sửa đổi và bổ sung chỉ khi cần thiết để phù hợp với ISO 9001:2000.

Các tổ chức công nhận thừa nhận năng lực của các phòng thử nghiệm và hiệu chuẩn cần sử dụng tiêu chuẩn này như là cơ sở cho việc công nhận. Điều 4 quy định các yêu cầu cần có cho việc quản lý tốt. Điều 5 quy định các yêu cầu về năng lực kỹ thuật đối với loại phép thử và/hoặc hiệu chuẩn mà PTN thực hiện.

Việc sử dụng ngày càng rộng rãi hệ thống chất lượng nhìn chung đã làm tăng nhu cầu đảm bảo cho các PTN là trực thuộc một tổ chức lớn hơn hoặc là PTN cung cấp các dịch vụ khác, có thể hoạt động theo một hệ thống chất lượng phù hợp với TCVN ISO 9001 và tiêu chuẩn này. Vì vậy, người ta đã thận trọng sáp nhập tất cả những yêu cầu của TCVN ISO 9001 có liên quan đến phạm vi các dịch vụ thử nghiệm và hiệu chuẩn thuộc hệ thống chất lượng PTN.

Vì vậy các PTN đáp ứng được tiêu chuẩn này sẽ hoạt động phù hợp với TCVN ISO 9001.

Sự phù hợp của một hệ thống quản lý chất lượng trong PTN đang hoạt động theo các yêu cầu của ISO 9001 bản thân nó không chứng tỏ năng lực của PTN cung cấp các kết quả và dữ liệu có giá trị về mặt kỹ thuật. Sự phù hợp đối với ISO/IEC 17025 cũng không có nghĩa là hệ thống quản lý chất lượng PTN đang sử dụng phù hợp với tất cả các yêu cầu của ISO 9001.

Sự chấp nhận kết quả thử nghiệm và hiệu chuẩn giữa các nước sẽ lợi hơn nếu các PTN tuân thủ tiêu chuẩn này và nếu PTN được các tổ chức công nhận tham gia thoả ước thừa nhận lẫn nhau với các tổ chức tương đương của các quốc gia khác sử dụng tiêu chuẩn này để công nhận.

Việc sử dụng tiêu chuẩn này sẽ tạo điều kiện cho sự hợp tác giữa các PTN và các tổ chức khác nhằm hỗ trợ việc trao đổi thông tin và kinh nghiệm và làm hài hoà các tiêu chuẩn và thủ tục.

YÊU CẦU CHUNG VỀ NĂNG LỰC CỦA PHÒNG THỬ NGHIỆM VÀ HIỆU CHUẨN

1. Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định các yêu cầu chung về năng lực thực hiện các phép thử và/hoặc hiệu chuẩn bao gồm cả việc lấy mẫu. Tiêu chuẩn này đề cập đến việc thử nghiệm và hiệu chuẩn được thực hiện bằng các phương pháp tiêu chuẩn, không tiêu chuẩn và các phương pháp do PTN tự xây dựng.

1.2 Tiêu chuẩn này áp dụng cho tất cả các tổ chức thực hiện việc thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn. Các tổ chức này bao gồm, ví dụ như các PTN bên thứ nhất, bên thứ hai, bên thứ ba và các PTN mà việc thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn là một phần của hoạt động giám định và chứng nhận sản phẩm.

Tiêu chuẩn này áp dụng cho tất cả các PTN không phụ thuộc vào số lượng nhân viên hay phạm vi hoạt động thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn. Khi một PTN không thực hiện một hoặc nhiều hoạt động được quy định trong tiêu chuẩn này, như lấy mẫu và thiết kế/phát triển các phương pháp mới, thì các yêu cầu thuộc các điều đó không cần áp dụng

1.3 Các chú thích được đưa ra để làm rõ nội dung, các ví dụ và hướng dẫn. Chú thích này không phải là các yêu cầu và không tạo thành một phần của tiêu chuẩn này

1.4 Tiêu chuẩn này sử dụng cho các PTN trong việc xây dựng hệ thống quản lý về hoạt động kỹ thuật, hành chính và chất lượng. Khách hàng của PTN, cơ quan có thẩm quyền và các cơ quan công nhận cũng có thể sử dụng tiêu chuẩn này để xác nhận hoặc thừa nhận năng lực của các PTN. Tiêu chuẩn quốc tề này không được sử dụng là chuẩn mực để chứng nhận PTN.

Chú thích 1: Thuật ngữ "Hệ thống quản lý" trong tiêu chuẩn này có nghĩa là hệ thống kỹ thuật, hành chính và chất lượng điều hành hoạt động của một PTN.

Chú thích 2: Chứng nhận một hệ thống quản lý cũng thường được gọi là đăng ký.

1.5 Việc tuân thủ các yêu cầu và an toàn trong hoạt động của các PTN không thuộc phạm vi tiêu chuẩn này.

1.6 Nếu các phòng thử nghiệm và hiệu chuẩn tuân thủ các yêu cầu của tiêu chuẩn này thì PTN sẽ hoạt động theo một hệ thống quản lý chất lượng trong các hoạt động thử nghiệm và hiệu chuẩn đáp ứng được các yêu cầu của ISO 9001. Phụ lục A đưa ra chỉ dẫn đối chiếu tiêu chuẩn này với ISO 9001. Tiêu chuẩn này đề cập đến các yêu cầu năng lực kỹ thuật mà không đề cập trong ISO 9001.

Chú thích 1 -Cần thiết phải giải thích hoặc diễn giải một số yêu cầu trong tiêu chuẩn này để đảm bảo các yêu cầu được áp dụng một cách nhất quán. Hướng dẫn cho việc áp dụng trong các lĩnh vực cụ thể, đặc biệt là cho các cơ quan công nhận [xem ISO/IEC 17011) được trình bày trong phụ lục B.

Chú thích 2 -Nếu PTN mong muốn được công nhận một phần hoặc tất cả các hoạt động thử nghiệm và hiệu chuẩn thì PTN nên chọn một cơ quan công nhận hoạt động phù hợp với ISO/IEC 1701.

2. Tiêu chuẩn trích dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là không thể thiếu được khi áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với tài liệu tham chiếu không rõ thời gian ban hành thì sẽ áp dụng tài liệu viện dẫn (bao gồm cả các sửa đổi) được ban hành gần đây nhất.

ISO 17000, Đánh giá sự phù hợp – Thuật ngữ chung và định nghĩa.

VIM, Đo lường học. Thuật ngữ chung và *cơ bản trong đo lường, do BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP*

Chú thích -Các tiêu chuẩn, hướng dẫn liên quan khác... về các chủ đề của tiêu chuẩn này được nêu trong danh mục tài liệu tham khảo.

3. Thuật ngữ và định nghĩa

Các thuật ngữ và định nghĩa trình bày trong ISO/IEC 17000 và VIM được *sử dụng cho tiêu chuẩn này.*

Chú thích -Các định nghĩa chung liên quan tới chất lượng được trình bày trong ISO 9000 còn ISO/IEC 17000 nêu ra các định nghĩa cụ thể liên quan đến chứng nhận và công nhận PTN. Trong trường hợp ISO 9000 đưa ra định nghĩa khác thì sẽ sử dụng định nghĩa trong ISO 17000 và VIM.

4. Các yêu cầu về quản lý

4.1 Tổ chức

4.1.1 PTN hoặc tổ chức mà PTN là một bộ phận, phải là một thực thể có khả năng chịu trách nhiệm về mặt pháp lý.

4.1.2 PTN có trách nhiệm thực hiện các hoạt động thử nghiệm và hiệu chuẩn sao cho đáp ứng được tất cả các yêu cầu của tiêu chuẩn này và thoả mãn yêu cầu của khách hàng, cơ quan có thẩm quyền hoặc các cơ quan công nhận.

4.1.3 Hệ thống quản lý phải bao quát các hoạt động được thực hiện tại cơ sở cố định của PTN, tại hiện trường ngoài cơ sở cố định hoặc tại cơ sở tạm thời hay di động.

4.1.4 Nếu PTN là bộ phận của một tổ chức thực hiện các hoạt động khác với việc thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn thì phải định rõ trách nhiệm của mọi nhân viên chủ chốt có liên quan hoặc có ảnh hưởng tới các hoạt động thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn của PTN để nhận biết các mâu thuẫn tiềm ẩn về quyền lợi.

Chú thích 1 - Nếu PTN là một bộ phận trong một tổ chức lớn thì nên sắp xếp tổ chức sao cho các bộ phận có liên quan về lợi ích như: sản xuất kinh doanh, tiếp thị hoặc tài chính sẽ không gây ra ảnh hưởng bất lợi đến sự phù hợp của PTN theo các yêu cầu cuả tiêu chuẩn này.

Chú thích 2 -Nếu một PTN mong muốn được thừa nhận là PTN của bên thứ ba thì sẽ phải chứng minh rằng PTN đó là khách quan, rằng nhân viên của PTN đó không bị áp lực nào về thương mại, tài chính và áp lực khác có thể ảnh hưởng đến các quyết định có tính kỹ thuật. Phòng thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn bên thứ ba không được tham gia bất cứ các hoạt động nào có thể tổn hại đến độ tin cậy, tính độc lập của các quyết định và tính trung thực liên quan đến hoạt động thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn của PTN.

4.1.5 PTN phải:

a) có nhân viên quản lý và kỹ thuật, ngoài các trách nhiệm khác được giao quyền hạn và các nguồn lực cần thiết để thực hiện các nhiệm vụ, bao gồm hực hiện, duy trì và cải tiến hệ thống quản lý, và để xác định vấn đề phát sinh do chệch hướng hệ thống quản lý hoặc các thủ tục tiến hành phép thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn và để đề xuất các hành động phòng ngừa hoặc giảm thiểu các vấn đề đó (xem 5.2);

b) có sự sắp xếp đảm bảo rằng lãnh đạo và nhân viên PTN không chịu bất kì áp lực nào của nội bộ hoặc bên ngoài về thương mại, tài chính và mọi áp lực khác có thể ảnh hưởng xấu đến chất lượng công việc của họ;

c) có các chính sách và thủ tục để bảo mật các thông tin và quyền sở hữu của khách hàng kể cả thủ tục để bảo vệ việc lưu giữ và truyền các kết quả bằng điện tử;

d) có các chính sách và thủ tục nhằm tránh liên quan vào bất cứ hoạt động nào có thể làm giảm sự tin cậy về năng lực, tính khách quan, quyết định tính trung thực hoặc tính nhất quán hoạt động của PTN;

e) xác định cơ cấu tổ chức và quản lý của PTN và vị trí của PTN trong tổ chức chủ quản và các mối quan hệ giữa quản lý chất lượng, hoạt động kỹ thuật và dịch vụ hỗ trợ;

f) quy định trách nhiệm, quyền hạn và mối quan hệ qua lại của tất cả các nhân viên quản lý, thực hiện hoặc kiểm tra công việc có ảnh hưởng đến chất lượng của phép thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn;

g) thực hiện việc giám sát một cách thỏa đáng đối với nhân viên thử nghiệm và hiệu chuẩn, kể cả các nhân viên đang tập sự, thông qua những người am hiểu các phương pháp và thủ tục thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn, mục đích của mỗi phép thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn bằng cách đánh giá các kết quả thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn;

h) có người quản lý kỹ thuật chịu trách nhiệm chung về các hoạt động kỹ thuật và việc cung cấp các nguồn lực cần thiết để đảm bảo chất lượng các hoạt động của PTN;

i) bổ nhiệm một người trong PTN làm quản lý chất lượng (hoặc dưới một chức danh khác). Người này ngoài các trách nhiệm và nhiệm vụ khác, phải có trách nhiệm và quyền hạn rõ ràng để đảm bảo rằng hệ thống quản lý liên quan tới chất lượng luôn được thực hiện và tuân thủ. Người quản lý chất lượng phải liên hệ trực tiếp với lãnh đạo cao nhất có thẩm quyền đưa ra các quyết định về chính sách và nguồn lực của PTN.

j) bổ nhiệm các cấp phó cho các chức danh quản lý chủ chốt (xem chú thích).

k) đảm bảo rằng nhân viên PTN nhận thức được mối liên quan và tầm quan trọng của các hoạt động của họ và họ đóng góp như thế nào đối với việc đạt được các mục tiêu của hệ thống quản lý.

Chú thích -Các cá nhân có thể có một hoặc nhiều chức năng và sẽ không thực tế nếu bổ nhiệm cấp phó cho mọi chức năng.

4.1.6 Lãnh đạo cao nhất phải đảm bảo rằng các quá trình thông tin thích hợp được thiết lập trong PTN và có sự trao đổi thông tin về hiệu lực của hệ thống quản lý.

4.2 Hệ thống quản lý

4.2.1 PTN phải thiết lập, thực hiện và duy trì một hệ thống quản lý phù hợp với phạm vi hoạt động. PTN phải lập thành văn bản các chính sách, hệ thống, chương trình, thủ tục và hướng dẫn trong phạm vi cần thiết để đảm bảo chất lượng kết quả thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn. Tài liệu của hệ thống phải được phổ biến, hiểu rõ, luôn sẵn có và được nhân viên thích hợp áp dụng.

4.2.2 Các chính sách của hệ thống quản lý PTN liên quan tới chất lượng, bao gồm một bản công bố về chính sách chất lượng phải được xác định trong sổ tay chất lượng (STCL) (hoặc dưới một tên gọi khác). Các mục tiêu chung phải được thiết lập và phải được xem xét trong họp xem xét của lãnh đạo. Bản công bố chính sách chất lượng này phải được ban hành theo thẩm quyền của lãnh đạo cao nhất và bao gồm ít nhất các thông tin sau:

a) cam kết của lãnh đạo PTN về thực hành chuyên môn tốt, về chất lượng dịch vụ thử nghiệm và hiệu chuẩn đối với khách hàng;

b) công bố của lãnh đạo về tiêu chuẩn dịch vụ của PTN;

c) mục đích của của hệ thống quản lý liên quan tới chất lượng;

d) yêu cầu tất cả nhân viên PTN có liên quan tới các hoạt động thử nghiệm và hiệu chuẩn phải hiểu rõ hệ thống tài liệu chất lượng và áp dụng các chính sách và thủ tục trong công việc của mình, và

e) cam kết của lãnh đạo PTN về tuân thủ tiêu chuẩn quốc tế này và thường xuyên cải tiến hiệu lực của hệ thống quản lý.

Chú thích -Công bố về chính sách chất lượng phải ngắn gọn và có thể bao gồm các yêu cầu rằng các phép thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn phải thường xuyên được thực hiện theo các phương pháp được công bố và yêu cầu của khách hàng. Khi phòng thử nghiệm và hiệu chuẩn là một bộ phận của một tổ chức lớn thì một số yếu tố của chính sách chất lượng có thể được nêu trong các tài liệu khác.

4.2.3 Lãnh đạo cao nhất phải cung cấp bằng chứng về cam kết đối với việc xây dựng, thực hiện và thường xuyên nâng cao hiệu lực của hệ thống quản lý.

4.2.4 Lãnh đạo cao nhất phải truyền đạt cho PTN tầm quan trọng của việc đáp ứng các yêu cầu của khách hàng cũng như các yêu cầu của pháp luật và chế định.

4.2.5 STCL phải bao gồm hoặc phải viện dẫn các thủ tục hỗ trợ kể cả thủ tục kỹ thuật. STCL phải đưa ra các cấu trúc của hệ thống tài liệu được sử dụng trong hệ thống quản lý.

4.2.6 Vai trò và trách nhiệm của người lãnh đạo kỹ thuật và người quản lý chất lượng, kể cả các trách nhiệm đảm bảo sự phù hợp với tiêu chuẩn này phải được xác định trong sổ tay chất lượng.

4.2.7 Lãnh đạo cao nhất phải đảm bảo tính nhất quán của hệ thống quản lý được duy trì khi các thay đổi đối với hệ thống quản lý được hoạch định và thực hiện.

4.3 Kiểm soát tài liệu

4.3.1 Yêu cầu chung

PTN phải thiết lập và duy trì các thủ tục kiểm soát tất cả các tài liệu thuộc hệ thống quản lý (các tài liệu nội bộ hoặc có nguồn gốc từ bên ngoài) như: các chế định, tiêu chuẩn, tài liệu chuẩn hóa khác, phương pháp thử và/hoặc hiệu chuẩn cũng như các bản vẽ, phần mềm, quy định kỹ thuật, hướng dẫn và sổ tay.

Chú thích 1 - Trong điều này "tài liệu" có thể là những công bố về chính sách, các thủ tục, quy định kỹ thuật, bảng hiệu chuẩn, sơ đồ, sách áp phích, các thông báo, bản ghi nhớ, phần mềm, bản vẽ, kế hoạch... Các tài liệu này có thể có nhiều phương thức thể hiện

khác nhau, hoặc là bản in giấy hoặc điện tử và thông tin có thể ở dạng kỹ thuật số, kỹ thuật analog, dạng ảnh hoặc chữ.

Chú thích 2 - Kiểm soát dữ liệu liên quan đến thử nghiệm và hiệu chuẩn được đề cập trong 5.4.7. Kiểm soát hồ sơ được đề cập trong 4.13.

4.3.2 Phê duyệt và ban hành tài liệu

4.3.2.1 Tất cả các tài liệu cho các nhân viên PTN sử dụng như là một phần của hệ thống quản lý phải được người có thẩm quyền xem xét và phê chuẩn trước khi sử dụng. PTN phải thiết lập một danh mục gốc hoặc một thủ tục kiểm soát tài liệu tương đương để biết được tình trạng ban hành hiện thời, sự phân phối tài liệu trong hệ thống quản lý. Danh mục gốc hoặc thủ tục này phải được thiết lập và phải luôn sẵn có để tránh sử dụng các tài liệu không còn hiệu lực và/hoặc lỗi thời.

4.3.2.2 Thủ tục được xét duyệt phải đảm bảo rằng:

a) các bản được phê duyệt của các tài liệu thích hợp phải luôn sẵn có ở tất cả những nơi thực hiện các hoạt động chủ yếu có tác động đến vận hành có hiệu lực của PTN;

b) tài liệu được định kì xem xét và, nếu cần thiết, được sửa đổi để đảm bảo rằng chúng tiếp tục phù hợp và tuân thủ theo các yêu cầu được áp dụng;

c) tất cả các tài liệu không còn hiệu lực hoặc lỗi thời phải bị thu hồi ở tất cả các nơi ban hành hoặc sử dụng, hoặc bằng cách khác nhằm đảm bảo không cho sử dụng lại một cách vô tình;

d) tài liệu lỗi thời được lưu giữ do yêu cầu pháp lý hoặc vì mục đích lưu lại thông tin phải được đánh dấu thích hợp.

4.3.2.3 Tài liệu của hệ thống quản lý do PTN ban hành phải được nhận biết rõ ràng. Việc nhận biết này phải bao gồm ngày ban hành và/hoặc lần sửa đổi, đánh số trang, tổng số trang hoặc ký hiệu đánh dấu kết thúc tài liệu và thẩm quyền ban hành.

4.3.3 Thay đổi tài liệu

4.3.3.1 Việc xem xét và phê chuẩn các thay đổi của tài liệu phải do chính bộ phận đã thực hiện xem xét ban đầu tiến hành, trừ khi có chỉ định đặc biệt khác. Bộ phận được chỉ định phải có điều kiện tiếp cận các thông tin cơ bản thích hợp làm cơ sở cho việc xem xét và phê chuẩn.

4.3.3.2 Nếu có thể, nội dung thay đổi hoặc nội dung mới phải được xác định trong tài liệu hoặc các tài liệu đính kèm thích hợp.

4.3.3.3 Nếu hệ thống kiểm soát tài liệu của PTN cho phép sửa đổi các tài liệu bằng tay trong khi chờ đợi ban hành lại tài liệu đó thì PTN phải xác định được thủ tục và thẩm quyền sửa đổi như trên. Việc sửa đổi phải đánh dấu rõ ràng, ký xác nhận và ghi ngày. Một tài liệu đã được sửa đổi phải chính thức ban hành lại càng sớm càng tốt.

4.4 Xem xét các yêu cầu, đề nghị và hợp đồng

4.4.1 PTN phải thiết lập và duy trì thủ tục xem xét các yêu cầu, mời thầu và hợp đồng. Chính sách và thủ tục xem xét để quyết định hợp đồng về thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn phải đảm bảo rằng:

a) các yêu cầu, bao gồm cả phương pháp sử dụng được xác định đầy đủ, lập thành văn bản và được hiểu rõ (xem 5.4.2);

b) PTN có năng lực và nguồn lực đáp ứng mọi yêu cầu;

c) phương pháp thử và/hoặc hiệu chuẩn thích hợp được lựa chọn và có khả năng đáp ứng yêu cầu của khách hàng (xem 5.4.2). Bất cứ sự khác biệt nào giữa yêu cầu hoặc mời thầu và hợp đồng phải được giải quyết trước khi bắt đầu công việc. Mỗi hợp đồng phải được cả hai bên PTN và khách hàng chấp nhận.

Chú thích 1 - Việc xem xét yêu cầu, đề nghị và hợp đồng phải thực hiện một cách có hiệu quả, thực tế và phải tính đến tác động của các khía cạnh thời hạn thực hiện, tính pháp lý và tài chính. Đối với khách hàng nội bộ, việc xem xét các yêu cầu, mời thầu và hợp đồng có thể được thực hiện đơn giản hơn.

Chú thích 2 -Việc xem xét năng lực cần đảm bảo xác minh được rằng PTN có đầy đủ nguồn lực vật chất, con người và thông tin, và nhân viên của PTN có kỹ năng cũng như chuyên môn cần thiết để thực hiện phép thử và/hoặc hiệu chuẩn cần thực hiện. Việc xem xét có thể bao gồm các kết quả tham gia so sánh liên phòng hoặc thử nghiệm thành thạo trước đó và/hoặc thực hiện các phép thử sơ bộ hoặc các chương trình hiệu chuẩn sử dụng các mẫu hoặc các mẫu đã biết trước giá trị để xác định độ không đảm bảo đo, các giới hạn phát hiện, giới hạn tin cậy...

Chú thích 3 -Một hợp đồng có thể là bất cứ thoả thuận nào bằng văn bản hoặc bằng miệng về việc cung cấp cho khách hàng dịch vụ thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn.

4.4.2 Hồ sơ xem xét, bao gồm cả mọi thay đổi quan trọng, phải được lưu giữ. Hồ sơ cũng phải lưu giữ những thảo luận với khách hàng liên quan đến yêu cầu của khách hàng hoặc kết quả công việc trong thời gian thực hiện hợp đồng.

Chú thích - Đối với việc xem xét công việc hàng ngày hoặc công việc đơn giản khác thì việc ghi ngày tháng và người (ví dụ như kí tên) chịu trách nhiệm tiến hành công việc trong hợp đồng được coi là phù hợp. Đối với các công việc hàng ngày lặp đi lặp lại, yêu cầu xem xét này chỉ cần thực hiện ở giai đoạn đầu tiên hoặc khi chấp nhận hợp đồng để các công việc hàng ngày được thực hiện đúng thoả thuận chung với khách hàng miễn là các yêu cầu của khách hàng không thay đổi. Đối với công việc thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn mới, tiên tiến hơn hoặc phức tạp thì PTN cần phải duy trì một hồ sơ toàn diện hơn.

4.4.3 Việc xem xét cũng phải áp dụng cho mọi công việc thuộc hợp đồng phụ của PTN.

4.4.4 Khách hàng phải được thông báo về mọi thay đổi so với hợp đồng.

4.4.5 Nếu hợp đồng cần sửa đổi sau khi công việc đã bắt đầu thực hiện thì phải lặp lại quá trình xem xét hợp đồng như trước đó và mọi sửa đổi phải được thông báo cho tất cả các nhân viên liên quan.

4.5 Hợp đồng phụ về thử nghiệm và hiệu chuẩn

4.5.1 Khi một PTN sử dụng hợp đồng phụ vì một lý do ngoài dự kiến (ví dụ: công việc quá tải, yêu cầu cần có kỹ năng cao hơn hoặc tạm thời không đủ năng lực) hoặc do thường xuyên cần (ví dụ: thông qua hợp đồng phụ, qua đại lý cố định hoặc qua thoả thuận đặc quyền kinh doanh) thì các công việc này phải được giao. Cho một nhà thầu phụ có năng lực thực hiện. Nhà thầu phụ có năng lực, ví dụ, là nhà thầu phụ, phù hợp với tiêu chuẩn này đối với các công việc được yêu cầu.

4.5.2 PTN phải thông báo cho khách hàng bằng văn bản về thoả thuận có sử dụng hợp đồng phụ và khi thích hợp phải có được sự đồng ý của khách hàng tốt nhất là bằng văn bản.

4.5.3 PTN chịu trách nhiệm đối với khách hàng về công việc của nhà thầu phụ ngoại trừ trường hợp khách hàng hoặc cơ quan pháp chế có thẩm quyền chỉ định nhà thầu phụ cần được sử dụng.

4.5.4 PTN phải có bản danh sách đăng kí tất cả các nhà thầu phụ sử dụng cho các phép thử và/hoặc hiệu chuẩn và phải có hồ sơ chứng minh các nhà thầu phụ phù hợp với tiêu chuẩn này đối với công việc được yêu cầu.

4.6 Mua dịch vụ và đồ cung cấp

4.6.1 PTN phải có chính sách và thủ tục về lựa chọn và mua các dịch vụ và đồ cung cấp có ảnh hưởng đến chất lượng phép thử và/hoặc hiệu chuẩn. Các thủ tục này phải áp dụng cho việc mua, tiếp nhận, lưu kho thuốc thử và các vật liệu tiêu thụ của PTN liên quan đến thử nghiệm và hiệu chuẩn.

4.6.2 PTN phải đảm bảo rằng đồ cung ứng, thuốc thử và vật liệu tiêu thụ được mua có ảnh hưởng tới chất lượng của các phép thử và/hoặc hiệu chuẩn sẽ không được sử dụng cho đến khi chúng được kiểm tra hoặc được xác nhận là đã phù hợp với quy định kỹ thuật tiêu chuẩn hoặc các yêu cầu được quy định trong các phương pháp thử và/hoặc hiệu chuẩn liên quan. Các dịch vụ và hàng cung cấp được sử dụng phải tuân thủ theo yêu cầu quy định. Hồ sơ về hoạt động kiểm tra sự phù hợp phải được lưu giữ.

4.6.3 Tài liệu về mua các vật phẩm ảnh hưởng tới chất lượng đầu ra của PTN phải bao gồm các dữ liệu mô tả dịch vụ và nguồn cung cấp đã đặt hàng. Tài liệu về mua phải được xem xét và phê chuẩn về nội dung kỹ thuật trước khi sử dụng.

Chú thích -Việc mô tả có thể bao gồm chủng loại, cấp, hạng, nhận dạng chính xác, quy định kỹ thuật, bản vẽ, hướng dẫn kiểm tra, số liệu kỹ thuật khác bao gồm cả việc phê chuẩn các kết quả thử nghiệm, chất lượng được yêu cầu và tiêu chuẩn hệ thống quản lý được áp dụng để tạo ra vật phẩm.

4.6.4 PTN phải đánh giá nhà cung ứng vật liệu tiêu thụ, đồ cung cấp và dịch vụ chủ yếu có ảnh hưởng đến chất lượng của thử nghiệm và hiệu chuẩn, và phải và duy trì các hồ sơ đánh giá, danh sách nhà cung cấp được phê chuẩn.

4.7 Dịch vụ đối với khách hàng

4.7.1 PTN phải sẵn sàng hợp tác với khách hàng hoặc đại diện của khách hàng để làm rõ các yêu cầu của khách hàng và để theo dõi hoạt động của PTN có liên quan đến công việc được thực hiện nhưng phải đảm bảo được tính bảo mật đối với khách hàng khác.

Chú thích 1 - Sự hợp tác nêu trên có thể bao gồm:

a) tạo điều kiện cho khách hàng hoặc đại diện của khách hàng tiếp cận những nơi có liên quan của PTN để chứng kiến việc thực hiện các phép thử và/hoặc hiệu chuẩn cho khách hàng;

b) việc chuẩn bị, đóng gói và gửi trả các mẫu thử và/hoặc hiệu chuẩn do khách hàng yêu cầu để kiểm tra xác nhận;

Chú thích 2 -Khách hàng đánh giá cao sự duy trì tốt việc trao đổi thông tin, tư vấn và hướng dẫn những vấn đề kỹ thuật, ý kiến và diễn giải dựa vào kết quả. Việc trao đổi

thông tin với khách hàng, đặc biệt khi khối lượng công việc nhiều, phải được duy trì trong suốt thời gian thực hiện công việc. PTN phải thông báo cho khách hàng bất cứ sự chậm trễ hoặc có sai lệch lớn nào khi thực hiện các phép thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn.

4.7.2 PTN phải tìm kiếm các thông tin phản hồi, kể cả tích cực và tiêu cực, từ khách hàng. Các thông tin này phải được sử dụng và phải được phân tích để cải tiến hệ thống quản lý, các hoạt động thử nghiệm, hiệu chuẩn và phục vụ đối với khách hàng.

Chú thích – Các ví dụ về các loại phản hồi bao gồm khảo sát sự thỏa mãn của khách hàng và xem xét các báo cáo thử nghiệm/hiệu chuẩn cùng với khách hàng.

4.8 Phàn nàn

PTN phải có chính sách và thủ tục để giải quyết các phàn nàn của khách hàng hoặc các bên khác.

PTN phải lưu giữ hồ sơ của tất cả các phàn nàn và các lần điều tra cũng nhưhành động khắc phục do PTN tiến hành (xem 4.11).

4.9 Kiểm soát việc thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn không phù hợp

4.9.1 PTN phải có chính sách và áp dụng thủ tục khi có bất cứ các khía cạnh và kết quả nào của việc thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn, hoặc kết quả của công việc không phù hợp với các thủ tục của PTN hoặc yêu cầu đã thoả thuận với khách hàng.

Chính sách và thủ tục này phải đảm bảo:

a) ấn định trách nhiệm và quyền hạn quản lý việc không phù hợp và xác định các hành động (bao gồm cả: tạm dừng công việc, giữ lại báo cáo thử nghiệm và giấy chứng nhận hiệu chuẩn, khi cần thiết) khi xác định được công việc không phù hợp;

b) thực hiện đánh giá mức độ công việc không phù hợp;

c) thực hiện ngay sự khắc phục cùng với mọi quyết định về khả năng chấp nhận công việc không phù hợp;

d) PTN phải thông báo cho khách hàng và thu hồi lại kết quả công việc không phù hợp khi cần thiết;

e) định rõ được trách nhiệm về quyền hạn cho phép tiếp tục công việc.

Chú thích -Việc phát hiện ra công việc không phù hợp hoặc các vấn đề phát sinh trong hệ thống quản lý hoặc trong các hoạt động thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn có thể xảy ra tại nhiều nơi khác nhau trong hệ thống quản lý hoặc trong các hoạt động kỹ thuật . Ví dụ: phàn nàn của khách hàng, việc kiểm soát chất lượng, hiệu chuẩn thiết bị, kiểm tra các vật liệu tiêu thụ, giám sát nhân viên, kiểm tra biên bản thử nghiệm và giấy chứng nhận hiệu chuẩn, việc xem xét của lãnh đạo và các cuộc đánh giá nội bộ hoặc bên ngoài.

4.9.2 Khi việc đánh giá chỉ ra rằng công việc không phù hợp có thể lại xảy ra hoặc có nghi ngờ về sự phù hợp của các hoạt động so với các chính sách và các thủ tục của PTN phải thực hiện ngay thủ tục hành động khắc phục nêu ở 4.11.

4.10 Cải tiến

PTN phải cải tiến thường xuyên hiệu lực của hệ thống quản lý thông qua việc sử dụng chính sách chất lượng, các mục tiêu chất lượng, các kết quả đánh giá, phân tích dữ liệu, các hành động khắc phục, phòng ngừa và xem xét của lãnh đạo.

4.11 Hành động khắc phục

4.11.1 Yêu cầu chung

PTN phải xây dựng chính sách, thủ tục và ấn định các quyền hạn thích hợp để thực hiện hành động khắc phục khi xác định được công việc không phù hợp hoặc các sai khác so với chính sách và thủ tục trong hệ thống quản lý hoặc các hoạt động kỹ thuật.

Chú thích - Vấn đề tồn tại của hệ thống quản lý hoặc các hoạt động kỹ thuật của PTN có thể được xác định qua nhiều hoạt động khác nhau như: kiểm soát công việc không phù hợp, đánh giá nội bộ hoặc bên ngoài, xem xét của lãnh đạo, thông tin phản hồi từ khách hàng và từ giám sát nhân viên.

4.11 Hành động khắc phục

4.11.1 Yêu cầu chung

PTN phải xây dựng chính sách, thủ tục và ấn định các quyền hạn thích hợp để thực hiện hành động khắc phục khi xác định được công việc không phù hợp hoặc các sai khác so với chính sách và thủ tục trong hệ thống quản lý hoặc các hoạt động kỹ thuật.

Chú thích - Vấn đề tồn tại của hệ thống quản lý hoặc các hoạt động kỹ thuật của PTN có thể được xác định qua nhiều hoạt động khác nhau như: kiểm soát công việc không phù hợp, đánh giá nội bộ hoặc bên ngoài, xem xét của lãnh đạo, thông tin phản hồi từ khách hàng và từ giám sát nhân viên.

4.11.2 Lựa chọn và thực hiện hành động khắc phục

Khi cần phải có hành động khắc phục thì PTN phải xác định các hành động khắc phục có thể có. PTN phải lựa chọn và thực hiện hành động khắc phục có nhiều khả năng nhất để loại trừ vấn đề tồn tại và ngăn chặn vấn đề đó tái diễn.

Các hành động khắc phục phải được xem xét tương xứng với mức độ quan trọng và sự nguy hiểm của vấn đề. PTN phải lập văn bản và áp dụng mọi thay đổi được yêu cầu xuất phát từ việc điều tra nghiên cứu về hành động khắc phục.

4.11.3 Theo dõi hành động khắc phục

PTN phải theo dõi kết quả để đảm bảo hành động khắc phục đã thực hiện là có hiệu lực.

4.11.4 Đánh giá bổ sung

Khi phát hiện có sự không phù hợp hoặc sai khác gây nghi ngờ về sự phù hợp của PTN với chính sách và thủ tục, hoặc nghi ngờ về sự phù hợp của PTN với tiêu chuẩn này thì PTN phải đảm bảo rằng các lĩnh vực hoạt động tương ứng phải được đánh giá phù hợp với 4.14 càng sớm càng tốt.

Chú thích - Việc đánh giá bổ sung như thế thường diễn ra tiếp theo sau việc thực hiện hành động khắc phục để xác nhận hiệu quả của hành động này. Chỉ cần có đánh giá bổ sung khi phát hiện ra vấn đề nghiệm trọng hoặc rủi ro đối với công việc.

4.12 Hành động phòng ngừa

4.12.1 Những cải tiến cần thiết và nguồn gốc tiềm tàng của sự không phù hợp về kỹ thuật hoặc hệ thống quản lý phải được xác định. Khi các cơ hội cải tiến được phát hiện hoặc nếu hành động phòng ngừa là cần thiết thì phải xây dựng thực hiện và theo dõi các kế hoạch hành động, để giảm khả năng có thể xảy ra sự không phù hợp và tận dụng cơ hội cải tiến.

4.12.2 Thủ tục về hành động phòng ngừa phải bao gồm các đề xuất hành động và kiểm soát để đảm bảo các hành động này có hiệu lực.

Chú thích 1 - Hành động phòng ngừa là một quá trình thiên về chủ động để xác định các cơ hội cải tiến hơn là sự phản ứng lại vấn đề phát sinh hoặc phàn nàn;

Chú thích 2 - Ngoài việc xem xét các thủ tục hoạt động, hành động phòng ngừa có thể đòi hỏi việc phân tích dữ liệu gồm phân tích các xu hướng, rủi ro và kết quả thử nghiệm thành thạo.

4.13 Kiểm soát hồ sơ

4.13.1 Yêu cầu chung

4.13.1.1 PTN phải thiết lập và duy trì các thủ tục để nhận biết, tập hợp, đánh số, tiếp cận, lập file (tệp), lưu trữ, duy trì và thanh lý các hồ sơ chất lượng và kỹ thuật. Hồ sơ chất lượng phải bao gồm các báo cáo đánh giá nội bộ và xem xét của lãnh đạo cũng như hồ sơ của các hoạt động phòng ngừa và hành động khắc phục.

4.13.1.2 Tất cả các hồ sơ phải rõ ràng, phải được bảo quản và được lưu giữ theo cách sao cho có thể dễ dàng truy tìm và được lưu giữ trong một môi trường thích hợp để ngăn chặn hư hỏng hoặc xuống cấp cũng như phòng ngừa mất mát. Thời gian lưu giữ các hồ sơ phải được quy định.

Chú thích - Các hồ sơ có thể là ở bất cứ phương thức nào ví dụ bản in hoặc bản lưu điện tử.

4.13.1.3 Tất cả các hồ sơ phải được lưu giữ an toàn và đảm bảo tính bảo mật.

4.13.1.4 PTN phải có các thủ tục để bảo vệ và sao lại hồ sơ lưu giữ trong máy tính và ngăn ngừa việc truy cập không được phép hoặc sửa đổi hồ sơ này.

4.13.2 Hồ sơ kỹ thuật

4.13.2.1 PTN phải lưu giữ hồ sơ của các quan trắc gốc, số liệu đã xử lý và thông tin cần thiết để thiết lập cuộc đánh giá, hồ sơ hiệu chuẩn, hồ sơ nhân viên và một bản sao của mỗi báo cáo thử nghiệm hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn đã ban hành trong một thời gian nhất định. Hồ sơ đối với mỗi phép thử hoặc hiệu chuẩn phải lưu giữ đầy đủ các thông tin để nếu có thể tạo điều kiện nhận biết các yếu tố ảnh hưởng đến độ không đảm bảo đo để tạo điều kiện cho các phép thử và hiệu chuẩn được lặp lại trong điều kiện gần với điều kiện ban đầu nhất. Các hồ sơ phải bao gồm cả dấu hiệu nhận biết người chịu trách nhiệm lấy mẫu, thực hiện từng phép thử và/hoặc hiệu chuẩn và người kiểm tra kết quả.

Chú thích 1 - Trong một số lĩnh vực nhất định việc lưu giữ các hồ sơ của tất cả các quan trắc gốc có thể không thực hiện được hoặc không thực tế.

Chú thích 2 - Hồ sơ kỹ thuật là tập hợp dữ liệu (xem 5.4.7) và thông tin có được khi thực hiện các phép thử và/hoặc hiệu chuẩn và chỉ ra liệu thông số của quá trình và chất lượng quy định có đạt được hay không. Hồ sơ kỹ thuật có thể bao gồm các biểu mẫu, hợp đồng, phiếu làm việc, sổ ghi chép, tờ rời kiểm tra, sổ ghi chép công việc, đồ thị kiểm soát, biên bản và giấy chứng nhận hiệu chuẩn nội bộ và bên ngoài, lưu ý, công văn và thông tin phản hồi của khách hàng.

4.13.2.2 Các quan trắc, dữ liệu và việc tính toán phải thường xuyên được ghi lại khi thực hiện và phải phân biệt được theo công việc cụ thể.

4.13.2.3 Khi trong các hồ sơ có sai lỗi, phải gạch lên sai lỗi đó, không được tẩy xoá, làm cho khó đọc hoặc xoá bỏ và phải ghi giá trị đúng bên cạnh. Tất cả các thay đổi trong các hồ sơ phải được chính người sửa chữa ký xác nhận hoặc viết tắt tên. Trong trường

hợp hồ sơ được lưu giữ trong máy tính, phải có biện pháp tương xứng để tránh mất mát hoặc thay đổi số liệu gốc.

Đánh giá nội bộ

4.14.1 PTN phải định kì thực hiện đánh giá nội bộ các hoạt động của PTN tuân thủ một kế hoạch và thủ tục đã xác định nhằm kiểm tra xác nhận xem các hoạt động của PTN còn tiếp tục tuân thủ các yêu cầu của hệ thống quản lý và của tiêu chuẩn này hay không. Chương trình đánh giá nội bộ phải đề cập đến tất cả các yếu tố của hệ thống quản lý, bao gồm cả các hoạt động thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn. Người phụ trách chất lượng có trách nhiệm lập kế hoạch và tổ chức đánh giá theo kế hoạch và theo yêu cầu của lãnh đạo. Việc đánh giá này phải được những người đã qua đào tạo và có trình độ chuyên môn thực hiện, và nếu nguồn lực cho phép, những người này phải độc lập với hoạt động được đánh giá.

Chú thích - Chu trình đánh giá nội bộ thông thường được hoàn tất trong một năm.

4.14.2 Khi các phát hiện đánh giá dẫn đến nghi ngờ về hiệu lực hoạt động hoặc tính chính xác, hoặc tính đúng đắn của các kết quả thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn thì PTN phải ngay lập tức thực hiện hành động khắc phục và phải thông báo bằng văn bản cho khách hàng nếu việc điều tra cho thấy kết quả của PTN đưa ra có thể bị ảnh hưởng.

4.14.3 Phải lưu hồ sơ lĩnh vực hoạt động được đánh giá, các phát hiện khi đánh giá và các hành động khắc phục phát sinh từ lần đánh giá này.

4.14.4 PTN phải kiểm tra xác nhận các hoạt động sau khi đánh giá nội bộ và ghi lại việc thực hiện và hiệu lực của hành động khắc phục đã thực hiện

4.15 Xem xét của lãnh đạo

4.15.1 Lãnh đạo PTN phải định kì thực hiện một cuộc xem xét hệ thống quản lý của PTN và các hoạt động thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn theo kế hoạch và thủ tục đã xác định, để đảm bảo hệ thống này đang tiếp tục thích hợp, có hiệu lực, và để đưa ra những thay đổi hoặc cải tiến cần thiết.

Việc xem xét này phải đề cập tới:

- Sự thích hợp của chính sách và các thủ tục;

- Các báo cáo của người quản lý và giám sát;

- Kết quả của đánh giá nội bộ vừa qua;

- Hành động khắc phục và phòng ngừa;

- Các cuộc đánh giá của các tổ chức bên ngoài;

- Kết quả so sánh liên phòng hoặc thử nghiệm thành thạo;

- Các thay đổi về khối lượng, loại hình công việc;

- Thông tin phản hồi từ khách hàng;

- Các phàn nàn;

- Các khuyến nghị về cải tiến;

- Các yếu tố liên quan khác như: các hoạt động kiểm soát chất lượng, nguồn lực và đào tạo nhân viên.

Chú thích 1 - Chu kì để thực hiện xem xét của lãnh đạo thường là 12 tháng một lần.

Chú thích 2 - Các kết quả này là cơ sở cho hệ thống hoạch định của PTN và phải bao gồm mục đích, mục tiêu và kế hoạch hành động trong năm tới.

Chú thích 3 - Xem xét của lãnh đạo còn bao gồm cả việc xem xét các vấn đề có liên quan tại cuộc họp thường kì của lãnh đạo.

4.15.2 Phải ghi lại mọi phát hiện từ cuộc xem xét của lãnh đạo và các hoạt động phát sinh từ cuộc xem xét này. Lãnh đạo phải đảm bảo sao cho các hoạt động này thực hiện theo tiến độ thời gian thích hợp và được thoả thuận.

5. Các yêu cầu kỹ thuật

5.1. Yêu cầu chung

5.1.1 Có nhiều yếu tố quyết định mức độ chính xác và độ tin cậy của phép thử và/hoặc hiệu chuẩn do PTN thực hiện. Các yếu tố này bao gồm:

- yếu tố con người (5.2);

- tiện nghi và điều kiện môi trường (5.3);

- phương pháp thử, hiệu chuẩn và hiệu lực của phương pháp (5.4);

- thiết bị (5.5);

- tính liên kết chuẩn đo lường (5.6);

- lấy mẫu (5.7);

- quản lý mẫu thử nghiệm và hiệu chuẩn (5.8).

5.1.2 Mức độ mà các yếu tố nói trên góp phần tạo ra độ không đảm bảo đo tổng hợp có sự khác nhau đáng kể giữa các (loại) phép thử và các (loại) phép hiệu chuẩn. PTN phải tính đến các yếu tố này khi xây dựng các phương pháp và thủ tục thử nghiệm và hiệu chuẩn, việc đào tạo và trình độ của nhân viên cũng như việc lựa chọn và hiệu chuẩn thiết bị mà PTN sử dụng.

5.2 Nhân sự

5.2.1 Lãnh đạo PTN phải đảm bảo năng lực của tất cả những người vận hành các thiết bị cụ thể, những người thực hiện thử nghiệm, hiệu chuẩn, đánh giá kết quả và ký duyệt báo cáo thử nghiệm và giấy chứng nhận hiệu chuẩn. Khi PTN sử dụng nhân viên đang được đào tạo thì phải có sự giám sát thích hợp. Các nhân viên thực hiện các nhiệm vụ cụ thể phải là người có trình độ dựa trên cơ sở giáo dục, đào tạo, kinh nghiệm thích hợp và/hoặc thể hiện được các kỹ năng theo yêu cầu.

Chú thích 1 - Trong một số lĩnh vực kỹ thuật (ví dụ: thử nghiệm không phá huỷ) đòi hỏi những người thực hiện các nhiệm vụ cụ thể phải là những người có chứng nhận hành nghề. PTN phải chịu trách nhiệm đáp ứng các yêu cầu cần chứng nhận hành nghề. Các yêu cầu về chứng nhận hành nghề có thể là bắt buộc kể cả các tiêu chuẩn về lĩnh vực kỹ thuật cụ thể hoặc do khách hàng yêu cầu...

Chú thích 2 - Nhân viên chịu trách nhiệm về các nhận xét và diễn giải trong báo cáo thử nghiệm phải có trình độ, được đào tạo, có kinh nghiệm phù hợp và có kiến thức thích hợp về phép thử được thực hiện và cũng cần có:

- kiến thức cần có về công nghệ thích hợp để chế tạo các vật phẩm, vật liệu, các sản phẩm...được thử hoặc cách thức sử dụng hoặc định sử dụng các mẫu, vật liệu, các sản

phẩm sử dụng đó và phải biết về các khiếm khuyết và sự giảm giá trị có thể xảy ra trong khi đưa vào sử dụng;

- kiến thức về các yêu cầu chung do luật pháp và các tiêu chuẩn quy định;

- hiểu biết về ý nghĩa quan trọng của những sai lệch được phát hiện liên quan đến việc sử dụng bình thường các đối tượng, vật liệu, sản phẩm...

5.22 Lãnh đạo PTN phải xây dựng mục tiêu về huấn luyện, đào tạo và kỹ năng của nhân viên PTN. PTN phải có chính sách và thủ tục để xác định nhu cầu đào tạo và việc tổ chức đào tạo cho nhân viên. Chương trình đào tạo phải phù hợp với các nhiệm vụ hiện tại và tương lai PTN. Hiệu quả của hoạt động đào tạo nên được đánh giá.

5.2.3 PTN phải sử dụng những người làm việc dài hạn hoặc hợp đồng với PTN. Khi sử dụng nhân viên kí hợp đồng, nhân viên hỗ trợ chính và nhân viên kỹ thuật bổ sung, PTN phải đảm bảo những nhân viên này được giám sát, có năng lực và những người này làm việc phù hợp với hệ thống quản lý của PTN.

5.2.4 PTN phải duy trì bản mô tả công việc hiện tại của người quản lý, nhân viên kỹ thuật và nhân viên hỗ trợ chính tham gia thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn.

Chú thích - Bản mô tả công việc được xây dựng bằng nhiều cách thức. Tối thiểu các thông tin sau phải được xác định:

- trách nhiệm liên quan đến việc thực hiện phép thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn;

- trách nhiệm liên quan đến việc lập kế hoạch thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn và đánh giá kết quả;

- trách nhiệm về việc báo cáo và diễn giải;

- trách nhiệm liên quan đến sửa đổi, triển khai và phê duyệt các phương pháp mới;

- yêu cầu về năng lực chuyên sâu và kinh nghiệm;

- trình độ và chương trình đào tạo;

- trách nhiệm về quản lý.

5.2.5 Lãnh đạo phải giao trách nhiệm cụ thể cho người thực hiện việc lấy mẫu, thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn, và người cấp giấy chứng nhận thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn, người đưa ra các nhận xét và diễn giải và những người vận hành các thiết bị đặc biệt. PTN phải duy trì hồ sơ về quyền hạn, năng lực, học vấn trình độ chuyên môn, kỹ năng và kinh nghiệm thích hợp của tất cả các nhân viên kỹ thuật kể cả nhân viên hợp đồng. Thông tin phải luôn sẵn có và phải ghi ngày giao trách nhiệm và/hoặc ngày xác nhận năng lực.

5.3 Tiện nghi và điều kiện môi trường

5.3.1 Các tiện nghi của PTN để thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn bao gồm: nguồn năng lượng, ánh sáng và các điều kiện môi trường phải đảm bảo để thực hiện chính xác việc thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn. Ngoài yếu tố trên có thể có thêm các yếu tố khác. PTN phải đảm bảo sao cho điều kiện môi trường không ảnh hưởng đến kết quả hoặc ảnh hưởng bất lợi đến chất lượng của các phép đo nào. PTN phải đặc biệt quan tâm khi lấy mẫu,thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn thực hiện tại vị trí khác với vị trí cố định của PTN. PTN phải lập thành văn bản các yêu cầu kỹ thuật về tiện nghi và điều kiện môi trường có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm và/ hoặc hiệu chuẩn.

5.3.2 PTN phải giám sát, kiểm soát và ghi chép các điều kiện môi trường theo yêu cầu của quy định kỹ thuật, các phương pháp và thủ tục liên quan hoặc nơi các điều kiện môi trường có thể ảnh hưởng tới chất lượng kết quả. Ví dụ, PTN phải quan tâm đến: vô trùng sinh học, bụi, nhiễu điện từ, bức xạ, độ ẩm, nguồn cung cấp điện, nhiệt độ và mức ồn và rung thích hợp với các hoạt động kỹ thuật liên quan. Phải dừng ngay việc thử nghiệm và hiệu chuẩn khi các điều kiện môi trường xấu ảnh hưởng đến kết quả của phép thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn.

5.3.3 PTN phải có sự ngăn cách có hiệu quả giữa các khu vực có các hoạt động không tương thích ở gần nhau, và PTN phải thực hiện các biện pháp ngăn ngừa nhiễm bẩn chéo.

5.3.4 PTN phải kiểm soát khả năng tiếp cận và kiểm soát việc sử dụng các khu vực có gây ảnh hưởng tới chất lượng thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn. PTN phải xác định mức độ kiểm soát dựa vào điều kiện cụ thể của PTN.

5.3.5 PTN phải đưa ra các biện pháp đảm bảo vệ sinh công nghiệp tốt. PTN phải chuẩn bị thủ tục đặc biệt khi cần thiết.

5.4 Phương pháp thử nghiệm và hiệu chuẩn và phê duyệt phương pháp

5.4.1 Yêu cầu chung

PTN phải sử dụng các phương pháp và các thủ tục thích hợp cho tất cả phép thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn trong phạm vi của PTN. Điều này bao gồm việc lấy mẫu, bảo quản, vận chuyển, lưu giữ và chuẩn bị các mẫu để thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn, và khi thích hợp, xác định độ không đảm bảo đo cũng như áp dụng kỹ thuật thống kê để phân tích dữ liệu thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn. PTN phải có các hướng dẫn sử dụng và vận hành cho tất cả thiết bị liên quan cũng như hướng dẫn về bảo quản, chuẩn bị mẫu thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn hoặc hướng dẫn về cả hai việc mà nếu thiếu những hướng dẫn này có thể làm ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn. Tất cả hướng dẫn, tiêu chuẩn, sổ tay và các dữ liệu tham khảo liên quan đến công việc của PTN phải duy trì cập nhật và luôn sẵn có cho các nhân viên sử dụng (xem 4.3). Các thay đổi so với phương pháp thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn chỉ được áp dụng khi các thay đổi này đã được lập thành văn bản, được chứng minh về mặt kỹ thuật là đúng, được phép sử dụng và được khách hàng chấp nhận.

Chú thích - Các tiêu chuẩn quốc gia, khu vực hoặc quốc tế hoặc các quy định kỹ thuật khác được thừa nhận đã bao gồm thông tin đầy đủ và súc tích về cách thức thực hiện các phép thử và/hoặc hiệu chuẩn thì không cần phải bổ sung hoặc viết lại thành thủ tục nội bộ nếu tiêu chuẩn ban hành có thể sử dụng được cho các nhân viên của PTN. Có thể cần cung cấp tài liệu bổ sung cho các bước không bắt buộc trong phương pháp hoặc các chi tiết thêm vào.

5.4.2 Lựa chọn phương pháp PTN phải sử dụng các phương pháp thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn, kể cả phương pháp lấy mẫu, đáp ứng theo yêu cầu của khách hàng và thích hợp đối với phép thử và/hoặc hiệu chuẩn mà PTN thực hiện;uu tiên sử dụng phương pháp đã được ban hành dưới hình thức là tiêu chuẩn quốc tế, quốc gia hoặc khu vực. PTN phải đảm bảo sử dụng bản tiêu chuẩn mới nhất trừ khi bản tiêu chuẩn này không phù hợp hoặc không thể thực hiện. Khi cần thiết, tiêu chuẩn phải được bổ sung thêm các chi tiết để đảm bảo áp dụng nhất quán. Khi khách hàng không xác định rõ phương pháp sử dụng thì PTN phải lựa chọn các phương pháp thích hợp đã được công bố trong tiêu chuẩn quốc tế, quốc gia hoặc khu vực, hoặc được các tổ chức kỹ thuật có uy tín ban hành, hoặc trong

các tạp chí, bài báo khoa học thích hợp hoặc được nhà sản xuất quy định. Các phương pháp do PTN thiết lập hoặc chấp nhận cũng có thể được sử dụng nếu các phương pháp này là thích hợp với mục đích sử dụng và nếu phương pháp này được phê duyệt. Khách hàng phải được thông báo về phương pháp sử dụng. PTN phải khẳng định có thể áp dụng đúng phương pháp tiêu chuẩn trước khi bắt đầu thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn. Nếu phương pháp tiêu chuẩn thay đổi thì PTN phải lặp lại việc xác nhận. PTN phải thông báo cho khách hàng khi các phương pháp do khách hàng yêu cầu là không phù hợp hoặc lỗi thời.

5.4.3 Các phương pháp do PTN xây dựng Việc đưa các phương pháp thử và hiệu chuẩn do PTN xây dựng để sử dụng nội bộ phải là một hoạt động có kế hoạch và phải phân công cho nhân viên có năng lực, được trang bị các nguồn lực cần thiết. Các kế hoạch phải được cập nhật trong quá trình xây dựng và PTN phải đảm bảo việc trao đổi thông tin có hiệu quả giữa tất cả các nhân viên tham gia.

5.4.4 Các phương pháp không tiêu chuẩn

Khi cần sử dụng các phương pháp không phải là phương pháp tiêu chuẩn, các phương pháp này phải được thoả thuận với khách hàng và phải có các quy định rõ ràng về yêu cầu của khách hàng và mục đích của phép thử và/hoặc hiệu chuẩn. Phương pháp được xây dựng phải được phê duyệt thích hợp trước khi sử dụng.

Chú thích - Đối với các phương pháp thử nghiệmvà/hoặc hiệu chuẩn mới phải thiết lập thủ tục thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn trước khi thực hiện phép thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn và thủ tục đó phải bao gồm ít nhất các thông tin sau:

a) sự nhận biết thích hợp;

b) phạm vi áp dụng;

c) mô tả chủng loại mẫu được thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn;

d) các thông số, các đại lượng và khoảng phải xác định;

e) dụng cụ và thiết bị kể cả các yêu cầu về tính năng kỹ thuật;

f) yêu cầu về chuẩn chính, mẫu chuẩn cần thiết;

g) yêu cầu về điều kiện môi trường và một số yêu cầu về thời gian ổn định;

h) mô tả thủ tục bao gồm cả:

- giải mã dấu hiệu nhận biết mẫu, bảo quản, vận chuyển, lưu giữ và chuẩn bị mẫu thử;

- thực hiện kiểm tra trước khi bắt đầu công việc;

- kiểm tra để đảm bảo rằng thiết bị làm việc là đúng đắn và, khi được yêu cầu, thiết bị phải được hiệu chuẩn và hiệu chỉnh trước mỗi lần sử dụng,

- phương pháp ghi lại các dữ liệu quan trắc và kết quả;

- các biện pháp đo an toàn cần chấp hành;

i) chuẩn mực và/hoặc yêu cầu để phê duyệt/bác bỏ;

j) dữ liệu được lưu và phương pháp phân tích và cách trình bày dữ liệu;

k) độ không đảm bảo hoặc phương pháp ước lượng độ không đảm bảo đo.

5.4.5 Phê duyệt phương pháp thử

5.4.5.1 Phê duyệt là việc khẳng định bằng kiểm tra và cung cấp bằng chứng khách quan rằng các yêu cầu xác định cho việc sử dụng cụ thể đã được đáp ứng.

5.4.5.2 PTN phải phê duyệt phương pháp không tiêu chuẩn, các phương pháp do PTN xây dựng hoặc thiết kế, các phương pháp tiêu chuẩn được sử dụng nằm ngoài phạm vi dự kiến và việc mở rộng cũng như thay đổi các phương pháp tiêu chuẩn để xác nhận rằng phương pháp này là phù hợp với mục đích sử dụng dự kiến. Việc phê duyệt này phải đủ bao quát khi cần thiết để đáp ứng các yêu cầu áp dụng hoặc lĩnh vực áp dụng đã định. PTN phải ghi lại kết quả có được, thủ tục đã sử dụng để phê duyệt và công bố rằng phương pháp này phù hợp với mục đích sử dụng. tiêu chuẩn, các phương pháp do PTN xây dựng hoặc thiết kế, các phương pháp tiêu chuẩn được sử dụng nằm ngoài phạm vi dự kiến và việc mở rộng cũng như thay đổi các phương pháp tiêu chuẩn để xác nhận rằng phương pháp này là phù hợp với mục đích sử dụng dự kiến. Việc phê duyệt này phải đủ bao quát khi cần thiết để đáp ứng các yêu cầu áp dụng hoặc lĩnh vực áp dụng đã định. PTN phải ghi lại kết quả có được, thủ tục đã sử dụng để phê duyệt và công bố rằng phương pháp này phù hợp với mục đích sử dụng.

Chú thích 1 - Phê duyệt có thể bao gồm các thủ tục về lấy mẫu, bảo quản và vận chuyển mẫu.

Chú thích 2 - Kỹ thuật dùng để xác định tính năng sử dụng một phương pháp phải là một hoặc một tập hợp các kỹ thuật sau:

- sử dụng chuẩn chính hoặc mẫu chuẩn để hiệu chuẩn;

- so sánh kết quả đạt được với các phương pháp khác;

- so sánh liên phòng thí nghiệm;

- đánh giá có hệ thống các yếu tố ảnh hưởng đến kết quả;

- đánh giá độ không đảm bảo của kết quả dựa vào hiểu biết khoa học về nguyên tắc lý thuyết của phương pháp và kinh nghiệm thực tế.

Chú thích 3 - Khi có một số thay đổi trong các phương pháp không tiêu chuẩn đã được phê duyệt thì ảnh hưởng của các thay đổi này phải được lập thành văn bản và cần phải có phê duyệt lại, nếu thích hợp.

5.4.5.3 Phạm vi và độ chính xác của các giá trị có được từ phương pháp đã được phê duyệt hải phù hợp với các yêu cầu của khách hàng khi đánh giá

mục đích dự định sử dụng đã định (ví dụ: độ không đảm bảo của kết quả, giới hạn phát hiện, chọn phương pháp, độ tuyến tính, sai số thô do tác động từ bên ngoài, giới hạn độ lặp lại và/hoặc độ tái lặp và/hoặc độ nhậy đối với tính cản trở từ các thành phần mẫu/đối tượng thử).

Chú thích 1 - Phê duyệt bao gồm quy định các yêu cầu, xác định đặc tính của phương pháp kiểm tra xem các yêu cầu có thể thực hiện bằng cách sử dụng các phương pháp đó và công bố về giá trị sử dụng.

Chú thích 2 - Trong quá trình xây dựng phương pháp, PTN cần phải thực hiện xem xét thường xuyên để kiểm tra xác nhận các yêu cầu của khách hàng vẫn đang được đáp ứng. Mọi thay đổi trong các yêu cầu đòi hỏi những sửa đổi trong kế hoạch xây dựng phương pháp phải được phê chuẩn và cho phép.

Chú thích 3 - Việc phê duyệt thường được dựa trên sự cân bằng giữa chi phí, rủi ro và các khả năng kỹ thuật. Trong rất nhiều trường hợp, phạm vi và độ không đảm bảo của

các giá trị (ví dụ: độ chính xác, giới hạn phát hiện, độ chọn lọc, độ tuyến tính, độ lặp lại, độ tái lặp, sai số thô và độ nhậy tương tác) chỉ có thể được đưa ra một cách đơn giản do thiếu thông tin.

5.4.6 Đánh giá độ không đảm bảo đo

5.4.6.1 Phòng hiệu chuẩn hoặc phòng thử nghiệm thực hiện hiệu chuẩn nội bộ phải có và phải áp dụng thủ tục đánh giá độ không đảm bảo đo cho tất cả các phép hiệu chuẩn và hình thức hiệu chuẩn.

5.4.6.2 Phòng thử nghiệm phải có và phải áp dụng thủ tục để đánh giá độ không đảm bảo đo. Trong một số trường hợp nhất định, bản chất của phương pháp thử có thể hạn chế việc tính toán nghiêm ngặt về phương diện đo lường và thống kê độ không đảm bảo đo. Trong những trường hợp này, PTN ít nhất phải cố gắng xác định tất cả thành phần độ không đảm bảo đo, thực hiện đánh giá hợp lý và phải đảm bảo rằng hình thức thông báo kết quả không được gây ấn tượng sai về độ không đảm bảo đo. Việc đánh giá hợp lý phải dựa trên kiến thức về tính năng của phương pháp và lĩnh vực đo, và phải sử dụng, ví dụ, kinh nghiệm trước đó và dữ liệu có giá trị.

Chú thích 1 - Mức độ nghiêm ngặt cần thiết để đánh giá độ không đảm bảo đo tuỳ thuộc vào các yếu tố như:

- yêu cầu của phương pháp thử; yêu cầu của khách hàng;

- các giới hạn làm cơ sở để quyết định về sự phù hợp

- với quy định kỹ thuật.

Chú thích 2 - Trong những trường hợp khi một phương pháp thử nghiệm đã được công nhận rộng rãi quy định giới hạn giá trị của các nguồn chủ yếu gây nên độ không đảm bảo đo và quy định cách thức trình bày kết quả đã tính toán, PTN được coi là đáp ứng được các điều này khi tuân theo phương pháp thử và các hướng dẫn lập báo cáo (xem 5.10).

5.4.6.3 Khi đánh giá độ không đảm bảo đo, tất cả các thành phần độ không đảm bảo được xem là quan trọng trong các tình huống cụ thể cần phải được tính đến bằng sử dụng phương pháp phân tính thích hợp

Chú thích 1 - Các yếu tố góp phần vào độ không đảm bảo đo bao gồm nhưng không giới hạn ở, chuẩn chính và mẫu chuẩn sử dụng, phương pháp và thiết bị sử dụng, điều kiện môi trường, đặc tính và điều kiện của mẫu thử hoặc hiệu chuẩn và người thao tác.

Chú thích 2 - Sự biến đổi lâu dài được dự đoán trước của mẫu thử và/hoặc hiệu chuẩn thông thường khôngđược tính đến khi đánh giá độ không đảm bảo đo.

Chú thích 3 - Để biết thêm thông tin, hãy tham khảo TCVN 4550-88 (ISO 5725) và Hướng dẫn về trình bày độ không đảm bảo đo (xem danh mục tài liệu tham khảo).

5.4.7 Kiểm soát dữ liệu

5.4.7.1 Việc tính toán và truyền dữ liệu phải được kiểm tra thích hợp theo cách thức có hệ thống.

5.4.7.2 Khi sử dụng máy tính hoặc trang thiết bị tự động hoá để thu nhận, xử lý, ghi lại, báo cáo, lưu trữ, hoặc tra cứu các dữ liệu thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn PTN phải đảm bảo:

a) phần mềm máy tính do người sử dụng xây dựng phải được lập văn bản đầy đủ, chi tiết và được phê duyệt là thích hợp để sử dụng.

b) phải thiết lập và áp dụng thủ tục để bảo vệ dữ liệu, thủ tục đó phải bao gồm, nhưng không được giới hạn ở tính toàn vẹn, tính bảo mật khi nhập hoặc thu thập dữ liệu, lưu giữ dữ liệu, truyền và xử lý dữ liệu.

c) Máy tính và các thiết bị tự động hoá phải được bảo trì để đảm bảo hoạt động tốt trong các điều kiện môi trường và điều kiện hoạt động cần thiết để duy trì tính toàn vẹn của dữ liệu thử nghiệm và hiệu chuẩn.

Chú thích - Phần mềm được mua từ các nhà sản xuất (ví dụ: chương trình xử lý từ ngữ, cơ sở dữ liệu, chương trình thống kê) có thể được coi như đã được phê duyệt để sử dụng.Tuy nhiên, các sửa đổi/thay cấu hình, các phần mềm của PTN phải được phê duyệt như nêu tại 5.4.7.2.a.

5.5 Thiết bị

5.5.1 PTN phải được trang bị đầy đủ mọi thiết bị để lấy mẫu, đo và thử nghiệm cần thiết để thực hiện chính xác công việc thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn (bao gồm lấy mẫu, chuẩn bị các mẫu thử hoặc hiệu chuẩn, xử lý và phân tích dữ liệu thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn). Trong những trường hợp PTN cần sử dụng thiết bị nằm ngoài phạm vi kiểm soát thường xuyên PTN phải đảm bảo những yêu cầu của tiêu chuẩn này vẫn được đáp ứng.

5.5.2 Thiết bị và phần mềm của thiết bị được sử dụng để thử nghiệm, hiệu chuẩn và lấy mẫu phải có khả năng đạt được độ chính xác cần thiết và phải phù hợp với quy định kỹ thuật liên quan đến thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn tương ứng. Chương trình hiệu chuẩn phải được thiết lập cho các đại lượng hoặc giá trị chính của thiết bị khi các đặc tính có ảnh hưởng đáng kể đến kết quả. Trước khi đưa vào sử dụng thiết bị (bao gồm cả thiết bị dùng để lấy mẫu) phải được hiệu chuẩn hoặc kiểm tra để khẳng định rằng thiết bị đáp ứng các yêu cầu quy định kỹ thuật của PTN và tuân thủ theo quy định kỹ thuật tiêu chuẩn tương ứng. Thiết bị phải được kiểm tra và/hoặc được hiệu chuẩn trước khi sử dụng (xem 5.6).

5.5.3 Chỉ những người được phép mới có quyền sử dụng thiết bị. PTN phải luôn sẵn có hướng dẫn về sử dụng và bảo trì trang thiết bị đã cập nhật (bao gồm tài liệu hướng dẫn sử dụng thiết bị do nhà sản xuất cung cấp) cho nhân viên thích hợp của PTN sử dụng.

5.5.4 Mọi hạng mục của thiết bị và phần mềm của thiết bị sử dụng để thử nghiệm và hiệu chuẩn và có ý nghĩa quan trọng đối với kết quả phải được mã hoá nhận biết rõ ràng, khi thích hợp.

5.5.5 PTN phải duy trì hồ sơ cho mỗi hạng mục thiết bị và cho phần mềm có ý nghĩa quan trọng đối với phép thử hoặc hiệu chuẩn thực hiện. Hồ sơ phải bao gồm tối thiểu các thông tin sau:

a) nhận biết hạng mục thiết bị và phần mềm của thiết bị đó;

b) tên của nhà sản xuất, số sêri hoặc sự phân định rõ ràng khác;

c) kiểm tra thiết bị phù hợp với quy định kỹ thuật (xem 5.5.2);

d) vị trí hiện tại của thiết bị, khi thích hợp;

e) hướng dẫn của nhà sản xuất nếu có, hoặc viện dẫn nơi có thể tìm được tài liệu hướng dẫn của nhà sản xuất;

f) ngày, kết quả và bản sao của biên bản hoặc giấy chứng nhận của tất cả các lần hiệu chuẩn và hiệu chỉnh, chuẩn mực chấp nhận, ngày tháng hiệu chuẩn lần tới.

g) kế hoạch bảo trì nếu thích hợp và việc bảo trì đã thực hiện theo kế hoạch.

h) mọi hư hỏng, sự cố, sửa chữa, thay đổi đối với thiết bị.

5.5.6 PTN phải có các thủ tục về bảo quản, vận chuyển, lưu giữ, sử dụng an toàn và bảo trì theo kế hoạch thiết bị đo để đảm bảo cho thiết bị hoạt động tốt và nhằm để ngăn ngừa sự nhiễm bẩn hoặc tránh xuống cấp.

5.5.7 Thiết bị bị quá tải, quản lý tồi hoặc cho những kết quả nghi ngờ, hoặc đã cho thấy có khuyết tật hoặc kết quả nằm ngoài giới hạn quy định cho phép không được sử dụng. Thiết bị phải được để riêng hoặc phải được dán nhãn rõ ràng hay đánh dấu là không được sử dụng để tránh việc sử dụng cho đến khi thiết bị trên được sửa chữa và việc thử nghiệm và hiệu chuẩn chỉ ra là thực hiện chính xác.

PTN phải kiểm tra ảnh hưởng của các khuyết tật hoặc sai lệch so với giới hạn đã quy định về phép thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn trước đó và PTN phải áp dụng thủ tục "kiểm soát công việc không phù hợp" (xem 4.9).

5.5.8 Khi có thể, tất cả thiết bị đặt dưới sự kiểm soát của PTN và thiết bị yêu cầu hiệu chuẩn phải được dán nhãn, hoặc được mã hoá hay có cách nhận biết khác để chỉ ra tình trạng hiệu chuẩn kể cả ngày tháng đã hiệu chuẩn lần cuối và thời gian hoặc thời hạn yêu cầu hiệu chuẩn lại.

5.5.9 Khi vì một lý do nào đó, thiết bị nằm ngoài tầm kiểm soát trực tiếp của PTN thì PTN phải đảm bảo chức năng và tình trạng hiệu chuẩn của thiết bị được kiểm tra và đạt yêu cầu trước khi thiết bị này được sử dụng lại.

5.5.10 Khi việc kiểm tra giữa kì hiệu chuẩn là cần thiết để duy trì mức độ tin cậy về tình trạng hiệu chuẩn của thiết bị, việc kiểm tra giữa kì này phải được thực hiện theo một thủ tục đã quy định.

5.5.11 Nếu hiệu chuẩn phát sinh một loạt các yếu tố cần hiệu chỉnh, PTN phải có các thủ tục đảm bảo sao cho các phiên bản (ví dụ: trong phần mềm máy tính) được cập nhật chính xác.

5.5.12 Thiết bị thử nghiệm và hiệu chuẩn bao gồm cả phần cứng và phần mềm phải được bảo vệ để tránh điều chỉnh có thể làm mất tính đúng đắn của các kết quả thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn.

5.6 Tính liên kết chuẩn đo lường

5.6.1 Khái quát

Tất cả các thiết bị sử dụng cho công việc thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn, kể cả các thiết bị đo phụ (ví dụ: để xác định điều kiện môi trường) có ảnh hưởng đáng kể đến độ chính xác hoặc tính đúng đắn của kết quả hiệu chuẩn, thử nghiệm hoặc lấy mẫu phải được hiệu chuẩn trước khi đưa vào sử dụng. PTN phải xây dựng chương trình và thủ tục để hiệu chuẩn thiết bị.

Chú thích - Chương trình đó cần bao gồm hệ thống lựa chọn, sử dụng, hiệu chuẩn, kiểm tra, kiểm soát, bảo trì các chuẩn đo lường, các mẫu chuẩn được sử dụng như là các

chuẩn đo lường, thiết bị đo và thử nghiệm được sử dụng để thực hiện các phép thử nghiệm và hiệu chuẩn.

5.6.2 Các yêu cầu cụ thể

5.6.2.1 Hiệu chuẩn

5.6.2.1.1 Đối với các phòng hiệu chuẩn, PTN phải xây dựng và thực hiện chương trình hiệu chuẩn thiết bị để đảm bảo các phép hiệu chuẩn và các phép đo do PTN thực hiện được liên kết tới hệ đơn vị quốc tế (SI).

Phòng hiệu chuẩn thiết lập tính liên kết chuẩn của các chuẩn đo lường và phương tiện đo củaho tới hệ SI bằng một chuỗi hiệu chuẩn hoặc so sánh không đứt đoạn, nối chuẩn hoặc phương tiện đo đó với chuẩn đầu tương ứng của các đơn vị SI. Việc nối với các đơn vị SI có thể đạt được bằng cách dẫn về các chuẩn đo lường quốc gia. Chuẩn đo lường quốc gia có thể là chuẩn đầu, chuẩn này là sự thể hiện cấp đầu tiên các đơn vị SI hoặc những đại diện được thỏa thuận của các đơn vị SI dựa trên các hằng số vật lý cơ bản. Chuẩn quốc gia cũng có thể là chuẩn thứ được các Viện đo lường quốc gia khác hiệu chuẩn. Khi PTN sử dụng các dịch vụ hiệu chuẩn, từ bên ngoài tính liên kết chuẩn phải được đảm bảo sử dụng các dịch vụ hiệu chuẩn chỉ từ các PTN có năng lực, khả năng đo và đảm bảo tính liên kết chuẩn. Giấy chứng nhận hiệu chuẩn do các PTN cấp phải ghi kết quả đo gồm cả độ không đảm bảo đo và/hoặc công bố phù hợp với một quy định về đo lường đã xác định (xem 5.10.4.2).

Chú thích 1 - Các Phòng hiệu chuẩn đáp ứng những yêu cầu của tiêu chuẩn này được xem là có năng lực. Giấy chứng nhận hiệu chuẩn mang biểu tượng của cơ quan công nhận từ một phòng hiệu chuẩn được công nhận theo tiêu chuẩn này cho các phép hiệu chuẩn tương ứng là bằng chứng đầy đủ về tính liên kết chuẩn của dữ liệu hiệu chuẩn đã báo cáo.

Chú thích 2 - Tính liên kết chuẩn tới các đơn vị đo lường SI có thể đạt được bằng việc dẫn về một chuẩn đầu phù hợp [xem TCVN 6165:1996 (VM 1993. 6.4)] hoặc dẫn về một hằng số tự nhiên có giá trị đã biết theo đơn vị hệ SI tương ứng và được Đại hội cân đo và ủy ban cân đo quốc tế (CPM và GPM) khuyến nghị.

Chú thích 3 - Các phòng hiệu chuẩn duy trì chuẩn đầu hoặc chuẩn đại diện của các đơn vị SI dựa vào hằng số vật lý cơ bản có thể khẳng định dẫn xuất với hệ SI chỉ sau khi các chuẩn này được so sánh trực tiếp hoặc gián tiếp với các chuẩn tương đương khác của một Viện đo lường quốc gia.

Chú thích 4 - Thuật ngữ "quy định kỹ thuật đo lường xác định" có nghĩa phải làm rõ trong giấy chứng nhận hiệu chuẩn các phép đo đã được so sánh với quy định kỹ thuật nào bằng cách nêu lên hoặc đưa ra viện dẫn rõ ràng về quy định kỹ thuật.

Chú thích 5 - Khi thuật ngữ "chuẩn quốc tế" hoặc "chuẩn quốc gia" được sử dụng liên quan với tính dẫn xuất chuẩn, được giả thiết rằng chuẩn quốc gia và chuẩn quốc tế này đáp ứng các đặc tính kỹ thuật của các chuẩn đầu được thừa nhận trong hệ đơn vị SI

Chú thích 6 - Liên kết đến chuẩn đo lường quốc gia không nhất thiết yêu cầu sử dụng Viện đo lường quốc gia của nước mà nơi PTN đặt trụ sở.

Chú thích 7 - Nếu một phòng hiệu chuẩn mong muốn hoặc có nhu cầu nhận được sự liên kết chuẩn của một Viện đo lường quốc gia khác thì PTN phải lựa chọn một Viện đo lường quốc gia tham gia thật sự vào các hoạt động của BIPM hoặc trực tiếp hoặc thông các các nhóm khu vực.

Chú thích 8 - PTN có thể đạt được chuỗi hiệu chuẩn hoặc so sánh không gián đoạn có thể đạt được bằng một số bước được thực hiện do các PTN khác nhau có thể chứng minh được tính liên kết chuẩn thực hiện.

5.6.2.1.2 Có một vài phép hiệu chuẩn hiện tại PTN không thể thực hiện hoàn toàn theo các đơn vị SI. Trong trường hợp đó, việc hiệu chuẩn phải chứng minh mức độ tin cậy trong phép đo bằng việc thiết lập liên kết đến các chuẩn đo lường phù hợp như:

- sử dụng các mẫu chuẩn được chứng nhận do người cung ứng có năng lực cung cấp để có được tính chất vật lý hoặc hoá học tin cậy của vật liệu.

- sử dụng phương pháp đã quy định và/hoặc các chuẩn thỏa thuận được miêu tả rõ ràng và được tất cả các bên liên quan chấp nhận.

Yêu cầu PTN tham gia chương trình so sánh liên phòng phù hợp nếu có thể.

5.6.2.2 Thử nghiệm

5.2.2.2.1 Đối với các phòng thử nghiệm áp dụng các yêu cầu đưa ra trong mục 5.6.2.1 cho các thiết bị đo lường và thử nghiệm có sử dụng đối với các chức năng đo, trừ khi chứng minh được rằng việc hiệu chuẩn có tác động không đáng kể vào độ không đảm bảo đo tổng hợp của kết quả thử nghiệm. Khi phát sinh tình huống này, PTN phải đảm bảo rằng thiết bị sử dụng có thể cung cấp độ không đảm bảo đo cần thiết. đảm bảo rằng thiết bị sử dụng có thể cung cấp độ không đảm bảo đo cần thiết.

5.6.2.2.2 Khi dẫn xuất của phép đo đến các đơn vị SI là không thể và/hoặc không thích hợp thì các yêu cầu tương tự về tính liên kết chuẩn ví dụ, đối với mẫu chuẩn được chứng nhận, các phương pháp thoả thuận, và/hoặc chuẩn thỏa thuận cũng được yêu cầu như đối với các phòng hiệu chuẩn (5.6.2.1.2).

5.6.2.2.2 Khi dẫn xuất của phép đo đến các đơn vị SI là không thể và/hoặc không thích hợp thì các yêu cầu tương tự về tính liên kết chuẩn ví dụ, đối với mẫu chuẩn được chứng nhận, các phương pháp thoả thuận, và/hoặc chuẩn thỏa thuận cũng được yêu cầu như đối với các phòng hiệu chuẩn (5.6.2.1.2).

5.6.3.1 Chuẩn chính

PTN phải có chương trình và thủ tục về hiệu chuẩn các chuẩn chính. Các chuẩn chính phải được hiệu chuẩn bởi một tổ chức có thể cung cấp việc liên kết chuẩn như được miêu tả trong 5.6.2.1. Chuẩn chính PTN lưu giữ chỉ được sử dụng để hiệu chuẩn và không được sử dụng cho các mục đích khác, trừ phi PTN có thể chỉ ra rằng tính năng của nó như chuẩn chính vẫn có hiệu lực. Các chuẩn chính phải được hiệu chuẩn trước và sau khi có bất cứ hiệu chỉnh nào.

5.6.3.2 Mẫu chuẩn

Khi có thể, các mẫu chuẩn phải dẫn xuất tới các đơn vị đo lường SI hoặc đến các mẫu chuẩn được chứng nhận. Các mẫu chuẩn nội bộ phải được kiểm tra đến mức tối đa khi điều kiện kinh tế và kỹ thuật cho phép.

5.6.3.3 Kiểm tra giữa kì

PTN phải tiến hành sự kiểm tra cần thiết theo các thủ tục và kế hoạch đã quy định để duy trì sự tin cậy về tình trạng hiệu chuẩn của chuẩn chính, chuẩn đầu, chuẩn so sánh hoặc chuẩn công tác, 5.6.3.3 Kiểm tra giữa kì PTN phải tiến hành sự kiểm tra cần thiết theo các thủ tục và kế hoạch đã quy định để duy trì sự tin cậy về tình trạng hiệu chuẩn của chuẩn chính, chuẩn đầu, chuẩn so sánh hoặc chuẩn công tác,

5.6.3.3 Kiểm tra giữa kì

PTN phải tiến hành sự kiểm tra cần thiết theo các thủ tục và kế hoạch đã quy định để duy trì sự tin cậy về tình trạng hiệu chuẩn của chuẩn chính, chuẩn đầu, chuẩn so sánh hoặc chuẩn công tác, và mẫu chuẩn.

5.6.4.4 Vận chuyển và lưu giữ

PTN phải có thủ tục quản lý an toàn, vận chuyển, lưu giữ và sử dụng các chuẩn chính và mẫu chuẩn để phòng ngừa nhiễm bẩn hoặc hư hỏng và để bảo vệ tính nguyên vẹn.

Chú thích - Các thủ tục bổ sung có thể là cần thiết khi các chuẩn chính và mẫu chuẩn được sử dụng bên ngoài vị trí cố định của PTN để thử nghiệm, hiệu chuẩn hoặc lấy mẫu.

5.7 Lấy mẫu

5.7.1 PTN phải có kế hoạch và thủ tục lấy mẫu khi PTN thực hiện lấy mẫu các chất, vật liệu hoặc sản phẩm dùng để thử nghiệm/hiệu chuẩn tiếp theo. Kế hoạch lấy mẫu cũng như thủ tục lấy mẫu phải có sẵn tại vị trí thực hiện việc lấy mẫu. Kế hoạch lấy mẫu phải hợp lý và phải dựa vào phương pháp thống kê phù hợp. Quá trình lấy mẫu phải ghi lại các yếu tố được kiểm soát để đảm bảo hiệu lực của kết quả thử nghiệm/hiệu chuẩn.

Chú thích 1 - Lấy mẫu là một thủ tục đã xác định nhờ đó một phần chất, vật liệu hoặc sản phẩm được lấy để tiến hành thử nghiệm/hiệu chuẩn một mẫu đại diện trong toàn bộ mẫu. Đối với chất, vật liệu hoặc sản phẩm được thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn cũng có thể đòi hỏi việc lấy mẫu theo quy định kỹ thuật phù hợp.

Trong một số trường hợp nhất định (VD phân tích mang tính pháp lý) mẫu có thể không phải là đại diện nhưng phải được xác định giá trị hiệu lực.

Chú thích 2 - Thủ tục lấy mẫu phải miêu tả việc lựa chọn, kế hoạch lấy mẫu, thu hồi và chuẩn bị một mẫu hoặc các mẫu từ một hợp chất, vật liệu hoặc sản phẩm để có được thông tin cần thiết.

5.7.2 Khi khách hàng yêu cầu sửa đổi, bổ sung hoặc loại bớt những thủ tục lấy mẫu đã được văn bản hoá thì những yêu cầu này phải được ghi chép chi tiết cùng với những dữ liệu lấy mẫu phù hợp và phải lưu giữ toàn bộ tài liệu liên quan đến kết quả thử nghiệm/hiệu chuẩn cũng như phải thông báo cho những người có liên quan.

5.7.3 PTN phải có thủ tục ghi lại dữ liệu phù hợp và các hoạt động liên quan đến lấy mẫu hình thành nên một phần hoạt động thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn mà PTN tiến hành. Các hồ sơ đó phải bao gồm thủ tục lấy mẫu được sử dụng, sự nhận biết người lấy mẫu, điều kiện môi trường (nếu phù hợp) và các biểu đồ hoặc những cách tương tự để xác định vị trí lấy mẫu khi cần thiết và nếu phù hợp các thủ tục lấy mẫu, thống kê được áp dụng.

5.8 Quản lý mẫu thử nghiệm và hiệu chuẩn

5.8.1 PTN phải có những thủ tục về vận chuyển, tiếp nhận, quản lý, lưu giữ, bảo vệ, lưu trữ và hoặc thanh lý các mẫu thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn bao gồm mọi quy định cần thiết để bảo vệ tính toàn vẹn của mẫu thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn và để bảo vệ quyền lợi của PTN và khách hàng.

5.8.2 PTN phải có một hệ thống mã hoá mẫu thử nghiệmvà/hoặc hiệu chuẩn. Việc mã hoá mẫu phải được duy trì tại PTN trong suốt thời gian mẫu tồn tại ở PTN. Hệ thống mã hoá mẫu phải được thiết kế và hoạt động sao cho có thể đảm bảo mẫu không thể bị

nhầm lẫn trên thực tế hoặc khi được viện dẫn đến hồ sơ hoặc các tài liệu khác. Hệthống mã hoá này phải cho phép việc sắp xếp thành các nhóm mẫu nhỏ hơn hoặc cho phép việc chuyển các mẫu đến hoặc từ PTN đi nếu phù hợp.

5.8.3 PTN phải ghi vào hồ sơ khi nhận mẫu thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn khi thấy có bất cứ khác biệt hoặc có sai lệch so với các điều kiện đã quy định hoặc trong các phương pháp thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn. Khi có bất cứ nghi ngờ nào về sự phù hợp của mẫu thử nghiệm và/hoặc hiệu chuẩn hoặc khi có một mẫu không phù hợp với sự miêu tả đã cung cấp, cũng như phép thử hoặc hiệu chuẩn được yêu cầu không được quy định chi tiết, thì PTN phải trao đổi ý kiến với khách hàng về hướng dẫn bổ sung trước khi tiến hành cũng như phải ghi lại cuộc trao đổi ý kiến này.

5.8.4 PTN phải có thủ tục và phương tiện phù hợp để tránh hư hỏng, mất mát hoặc tổn hại đến mẫu thử nghiệm/hiệu chuẩn trong khi lưu giữ, quản lý và chuẩn bị. PTN phải áp dụng hướng dẫn về quản lý mẫu được cung cấp cùng mẫu. Khi mẫu phải lưu giữ trong các điều kiện môi trường quy định thì các điều kiện đó phải được duy trì, kiểm soát và ghi chép lại. PTN phải lưu giữ cẩn thận mẫu thử nghiệm/hiệu chuẩn hoặc các phần của mẫu, PTN phải có quy định về lưu giữ và tính an toàn để bảo vệ tình trạng và tính nguyên vẹn của mẫu và các phần mẫu liên quan.

Chú thích 1 - Nếu các mẫu thử nghiệm/hiệu chuẩn được sử dụng lại sau khi thử nghiệm thì PTN cần phải đặc biệt quan tâm để đảm bảo các mẫu này không bị phá huỷ hoặc tổn hại trong quá trình quản lý, thử nghiệm hoặc trong quá trình lưu giữ/ chờ đợi.

Chú thích 2 - Một thủ tục lấy mẫu và thông tin về lưu giữ và vận chuyển mẫu, bao gồm cả thông tin về các yếu tố lấy mẫu ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm/hiệu chuẩn cần được cung cấp cho những người có trách nhiệm về lấy và vận chuyển mẫu.

Chú thích 3 - Lý do để lưu giữ an toàn mẫu hiệu chuẩn/ thử nghiệm có thể là do hồ sơ yêu cầu, do đòi hỏi an toàn hoặc giá trị của mẫu, hoặc để tiến hành các phép hiệu chuẩn/ thử nghiệm được thực hiện sau này.

5.9 Đảm bảo chất lượng kết quả thử nghiệm và hiệu chuẩn

5.9.1 PTN phải có các thủ tục kiểm soát chất lượng để kiểm tra tính hiệu lực của phép thử nghiệm và hiệu chuẩn đã thực hiện. Dữ liệu kết quả phải được ghi chép sao cho có thể nhận biết các khuynh hướng diễn biến của các kết quả và nếu có thể cần phải áp dụng kỹ thuật thống kê để xem xét các kết quả.

Việc kiểm tra này phải được lên kế hoạch, soát xét lại và có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở:

a) sử dụng thường xuyên các mẫu chuẩn được chứng nhận và/hoặc kiểm soát chất lượng nội bộ qua việc sử dụng các mẫu chuẩn thứ;

b) tham gia vào các chương trình so sánh liên phòng và thử nghiệm thành thạo;

c) thực hiện lại các phép thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn sử dụng cùng một phương pháp hoặc các phương pháp khác nhau;

d) thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn lại các mẫu lưu;

e) tương quan của kết quả từ những đặc tính khác nhau của một mẫu.

Chú thích - Các phương pháp phải phù hợp với chủng loại và khối lượng công việc thực hiện

5.9.2 Các dữ liệu về kiểm soát chất lượng phải được phân tích và, khi những dữ liệu này nằm ngoài chuẩn mực đã định thì phải có hành động khắc phục điều này và ngăn ngừa kết qủa sai được thông báo

5.10 Báo cáo kết quả

5.10.1 Yêu cầu chung

Các kết quả của mỗi phép thử nghiệm, hiệu chuẩn hoặc một loạt các phép thử, hiệu chuẩn do PTN thực hiện phải được báo cáo chính xác, rõ ràng, không mơ hồ và khách quan cũng như phải phù hợp với các chỉ dẫn cụ thể trong phương pháp thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn Thông thường các kết quả phải được báo cáo trong báo cáo thử nghiệm hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn (xem chú thích 1), và phải bao gồm tất cả các thông tin mà khách hàng yêu cầu và cần để diễn giải các kết quả thử nghiệm và hiệu chuẩn cũng như tất cả các thông tin theo yêu cầu của phương pháp đã sử dụng. Thông tin này thường là các nội dung được yêu cầu trong 5.10.2 và 5.10.3 hoặc 5.10.4. Kết quả có thể được báo cáo theo cách đơn giản hơn trong trường hợp các phép thử hoặc hiệu chuẩn được thực hiện cho khách hàng nội bộ, hoặc trong trường hợp có một thoả thuận bằng văn bản với khách hàng. Nếu các thông tin liệt kê trong mục 5.10.2 đến 5.10.4 không được thông báo tới khách hàng thì phải có sẵn trong PTN nơi thực hiện thử nghiệm và/ hoặc hiệu chuẩn.

Chú thích 1 - Các báo cáo thử nghiệm và giấy chứng nhận hiệu chuẩn đôi khi cũng được gọi tương ứng là giấy chứng nhận thử nghiệm hoặc biên bản hiệu chuẩn.

Chú thích 2 - Các biên bản thử nghiệm hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn có thể ban hành dưới hình thức là bản in trên giấy hoặc truyền dữ liệu bằng điện tử với điều kiện là đáp ứng các yêu cầu của tiêu chuẩn này.

5.10.2 Biên bản thử nghiệm và giấy chứng nhận hiệu chuẩn

Mỗi biên bản thử nghiệm hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn phải bao gồm ít nhất các thông tin sau, trừ khi PTN có lý do chính đáng để không tuân theo:

a) tiêu đề, ví dụ: biên bản thử nghiệm hoặc "giấy chứng nhận hiệu chuẩn";

b) tên và địa chỉ của PTN và vị trí nơi tiến hành thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn nếu khác với địa chỉ của PTN;

c) số mã hiệu thống nhất của biên bản thử nghiệm hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn (chẳng hạn số seri) và trên mỗi trang phải có mã hiệu để đảm bảo rằng trang đó được thừa nhận như là một phần của biên bản thử nghiệm hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn và xác định rõ ràng phần kết thúc của biên bản thử nghiệm hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn;

d) tên và địa chỉ của khách hàng;

e) nêu phương pháp đã sử dụng;

f) miêu tả, tình trạng và xác định rõ ràng mẫu đã thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn;

g) ngày nhận mẫu thử hoặc hiệu chuẩn, trong trường hợp điều đó là quan trọng đối với hiệu lực và ứng dụng kết quả, ngày tháng thực hiện thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn;

h) viện dẫn đến kế hoạch và các thủ tục lấy mẫu mà PTN hoặc các tổ chức khác đã sử dụng nếu có liên quan đến hiệu lực hoặc ứng dụng của các kết quả

i) các kết quả thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn cùng với các đơn vị đo lường, nếu thích hợp

j) tên, chức vụ, chữ ký hoặc nhận dạng tương đương của người có thẩm quyền cấp giấy chứng nhận hiệu chuẩn hoặc biên bản thử nghiệm;

k) khi thích hợp, công bố về tính hiệu lực của các kết quả chỉ liên quan đến các mẫu đã được thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn.

Chú thích 1 - Các bản sao y bản chính của giấy chứng nhận hiệu chuẩn hoặc biên bản thử nghiệm cũng phải bao gồm số trang và tổng số trang.

Chú thích 2 - Khuyến nghị rằng, PTN nên có một công bố chỉ ra rằng biên bản thử nghiệm hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn không được sao chép lại ngoại trừ toàn bộ nếu không được sự đồng ý bằng văn bản của PTN.

5.10.3 Biên bản thử nghiệm

5.10.3.1 Bổ sung thêm vào các yêu cầu đã nêu trong 5.10.2 biên bản thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau nếu cần thiết để diễn giải các kết quả thử nghiệm:

a) các sai khác từ việc thêm hoặc bớt đi so với phương pháp thử nghiệm và thông tin về điều kiện thử nghiệm cụ thể như: điều kiện môi trường;

b) khi thích hợp, công bố sự phù hợp/không phù hợp so với các yêu cầu và/hoặc các quy định kỹ thuật;

c) khi thích hợp, công bố độ không đảm bảo đo đã được ước lượng; thông tin về độ không đảm bảo đo là cần thiết trong các biên bản thử nghiệm khi có liên quan đến hiệu lực hoặc ứng dụng của kết quả thử nghiệm, khi khách hàng yêu cầu hoặc khi độ không đảm bảo đo ảnh hưởng tới sự phù hợp với một giới hạn của quy định kỹ thuật;

d) các nhận xét và giải thích khi cần và cần thiết và được yêu cầu (xem 5.10.5);

e) thông tin bổ sung mà các phương pháp cụ thể, khách hàng hoặc các nhóm khách hàng có thể yêu cầu.

5.10.3.2 Bổ sung vào các yêu cầu đã nêu trong 5.10.2 và 5.10.3.1, nếu cần thiết để diễn giải các kết quả thử nghiệm thì báo cáo thử nghiệm bao gồm thông tin sau:

a) ngày lấy mẫu;

b) xác định rõ ràng về chất, vật liệu hoặc sản phẩm được lấy mẫu (bao gồm tên của nhà sản xuất, kiểu hoặc loại kí hiệu và số xeri, nếu thích hợp);

c) vị trí lấy mẫu bao gồm các biểu đồ, bản đồ hoặc ảnh;

d) viện dẫn kế hoạch và thủ tục đã sử dụng để lấy mẫu;

e) các chi tiết của mọi điều kiện môi trường trong quá trình lấy mẫu có thể ảnh hưởng tới diễn giải kết quả thử nghiệm;

f) mọi tiêu chuẩn hoặc quy định kỹ thuật khác về phương pháp hoặc thủ tục lấy mẫu và các sai khác thêm vào hoặc bớt đi so với quy định kỹ thuật liên quan.

5.10.4 Giấy chứng nhận hiệu chuẩn

5.10.4.1 Ngoài các yêu cầu đã nêu trong 5.10.2 giấy chứng nhận hiệu chuẩn còn phải bao gồm những thông tin sau, khi cần thiết, để diễn giải các kết quả hiệu chuẩn:

a) các điều kiện (ví dụ môi trường) khi thực hiện hiệu chuẩn mà có ảnh hưởng tới các kết quả đo;

b) độ không đảm bảo đo và/hoặc công bố sự phù hợp với một yêu cầu kỹ thuật đo lường xác định hoặc các điều của yêu cầu đó;

c) bằng chứng rằng các phép đo được liên kết chuẩn (xem chú thích 2 trong 5.6.2.1.1)

5.10.4.2 Giấy chứng nhận hiệu chuẩn chỉ phải liên quan tới các đại lượng và kết quả của các phép thử chức năng. Nếu có công bố về sự phù hợp với một quy định kỹ thuật thì công bố này phải xác định rõ ràng điều nào của quy định kỹ thuật được đáp ứng và điều nào không. Khi đưa ra công bố về sự phù hợp với một quy định kỹ thuật bỏ qua các kết quả đo lường và độ không đảm bảo đo kèm theo thì PTN phải ghi lại các kết quả này và lưu giữ chúng để có thể viện dẫn lại trong tương lai. Khi đưa ra công bố về sự phù hợp thì PTN phải tính đến độ không đảm bảo đo.

5.10.4.3 Khi một thiết bị hiệu chuẩn được hiệu chỉnh hoặc được sửa chữa thì các kết quả hiệu chuẩn trước và sau khi hiệu chỉnh hoặc sửa chữa phải được ghi lại nếu có

5.10.4.4 Giấy chứng nhận hiệu chuẩn (hoặc tem hiệu chuẩn) không được bao gồm bất cứ khuyến nghị nào về thời hạn hiệu chuẩn trừ khi điều này đã được thoả thuận với khách hàng. Yêu cầu này có thể được thay thế bằng các quy định mang tính pháp luật.

5.10.5 Nhận xét và diễn giải

Khi đưa ra nhận xét và diễn giải thì PTN phải lập thành văn bản về cơ sở để đưa ra nhận xét và diễn giải. Các nhận xét và diễn giải phải được ghi rõ ràng như trong báo cáo thử nghiệm

Chú thích 1 - Không nên có sự nhầm lẫn nhận xét và diễn giải với giám định và chứng nhận sản phẩm như được đề cập trong TCVN ISO/IEC 17020 và trong ISO/IEC Guide 65

Chú thích 2 - Nhận xét và diễn giải trong báo cáo thử nghiệm có thể bao gồm, nhưng không giới hạn ở các điểm sau:

- nhận xét về sự phù hợp/không phù hợp của các kết quả so với các yêu cầu

- việc đáp ứng các yêu cầu trong hợp đồng

- khuyến nghị về cách thức sử dụng kết quả

- hướng dẫn đối với việc cải tiến

Chú thích 3 - Trong nhiều trường hợp việc thông báo các nhận xét và giải thích bằng cách đối thoại trực tiếpvới khách hàng có thể là thích hợp. Sự đối thoại như vậy phải được viết thành văn bản.

5.10.6 Kết quả thử nghiệm và hiệu chuẩn nhận được từ nhà thầu phụ Khi biên bản thử nghiệm có các kết quả thử nghiệm do những nhà thầu phụ thực hiện thì các kết quả này phải được chỉ ra một cách rõ ràng. Nhà thầu phụ phải thông báo kết quả thử nghiệm bằng văn bản hoặc qua các phương tiện điện tử. Nếu phép hiệu chuẩn do nhà thầu phụ thực hiện thì nhà thầu phụ phải cấp giấy chứng nhận hiệu chuẩn cho PTN đang hợp đồng.

5.10.7 Chuyển giao kết quả bằng điện tử Trong trường hợp các kết quả thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn được chuyển bằng điện thoại, telex, máy fax hoặc các phương tiện điện tử hoặc điện từ khác thì các yêu cầu của tiêu chuẩn này phải được đáp ứng (xem 5.4.7).

5.10.8 Hình thức biên bản và giấy chứng nhận

Hình thức của biên bản và giấy chứng nhận phải được thiết kế phù hợp với mỗi loại phép thử hoặc hiệu chuẩn được tiến hành và để giảm tối đa khả năng hiểu sai hoặc lạm dụng.

Chú thích 1 - PTN phải quan tâm tới cách trình bày báo cáo thử nghiệm và giấy chứng nhận hiệu chuẩn đặc biệt quan tâm tới cách diễn giải dữ liệu thử nghiệm hoặc hiệu chuẩn và làm cho người đọc dễ tiếp thu.

Chú thích 2 - Các tiêu đề phải được tiêu chuẩn hoá tối đa.

5.10.9 Sửa đổi bổ sung thử nghiệm hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn Việc sửa đổi bổ sung nội dung báo cáo thử nghiệm hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn sau khi đã ban hành chỉ được thực hiện dưới dạng của một tài liệu bổ sung hoặc truyền dữ liệu và cần kèm theo tuyên bố: "Bổ sung cho biên bản thử nghiệm [hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn], số xêri... [hoặc các nhận dạng khác]" hoặc hình thức nhận dạng tương đương. Việc sửa đổi như vậy phải đáp ứng được tất cả các yêu cầu của tiêu chuẩn này Khi cần ban hành một báo cáo thử nghiệm hoặc giấy chứng nhận hiệu chuẩn hoàn toàn mới thì báo cáo và giấy chứng nhận này phải được nhận biết một cách đơn nhất và phải viện dẫn tới báo cáo và giấy chứng nhận gốc mà nó thay thế.

DỤNG CỤ, HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ CHO PHÒNG KIỂM NGHIỆM CHẤT LƯỢNG NƯỚC
Đáp ứng phân tích các chỉ tiêu trong QCVN 02/2009/BYT

Để đáp ứng cho mục đích phân tích chất lượng nước theo QCVN 02/2009/BYT, yêu cầu tối thiểu về trang thiết bị, dụng cụ, hóa chất cho một phòng kiểm nghiệm được trình bày dưới đây.

1. Phòng thí nghiệm

- Phòng làm thí nghiệm hóa học và bàn thí nghiệm bằng mặt đá hoặc gạch men.
- Phòng riêng để các máy móc thiết bị điện tử (như: máy đo quang, cân phân tích, máy đo pH,…) và làm chỉ tiêu vi sinh, cần có điều hòa nhiệt độ.
- Tủ đựng dụng cụ, hoá chất.
- Tủ hút khí độc dành cho công việc có sinh khí, hơi độc
- Điện nước

2. Máy móc, thiết bị cần thiết

- Máy đo quang UV-VIS có thang đo bước sóng từ 190 đến 1100 nm hoặc máy đo quang VIS có thang đo bước sóng từ 320 đến 1100 nm. Nên sử dụng máy đo quang của Mỹ (hãng HACH) hoặc của Nhật. Độ đục, độ màu hay tổng chất rắn lơ lửng (SS) cũng được đo trên máy này.

  Ghi chú: *Máy đo quang của hãng HACH: DR5000 là máy đo quang có vùng UV-VIS; còn loại DR2400, DR2700, DR2800 hoặc DR3900 chỉ có vùng VIS.*

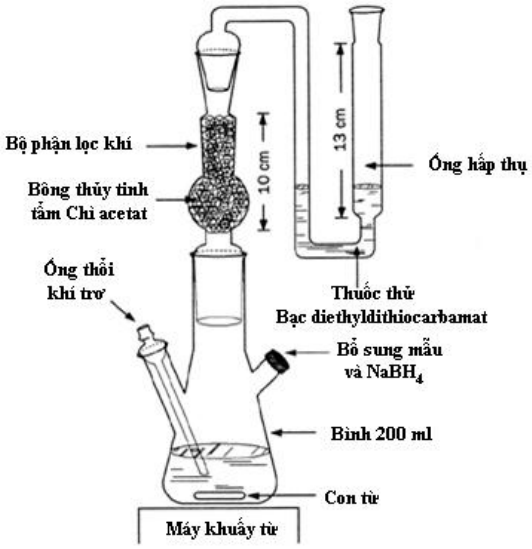
- Máy pH để bàn, chỉ cần loại chính xác 2 số sau dấu phẩy (ví dụ: 7,54). Nên sử dụng máy pH để bàn của hãng Mettler Toledo hoặc hãng HACH, vì chúng có độ bền cao, đo chính xác và cho kết quả nhanh.
- Máy đo đồng thời nhiều chỉ tiêu: oxy hoà tan (DO), độ dẫn (độ muối, tổng chất rắn hoà tan) và pH.

  Ví dụ: Máy SensION 156 hoặc SensION 378 hãng HACH (Mỹ)
- Máy đo độ đục tại hiện trường (sử dụng của hãng HACH - Mỹ, HANNA - Italia, hoặc Nhật).
- Máy cất nước 2 lần
- Tủ sấy dụng cụ (đến 200 - 300 ^{0}C)
- Cân phân tích (cân sau dấu phảy 4 số)
- Bếp điện (Liên xô cũ)
- Máy khuấy từ
- Lò nung
- Tủ ủ ấm (để làm chỉ tiêu vi sinh)
- Tủ bảo quản mẫu
- Tủ lạnh bảo quản hóa chất với những hóa chất cần để lạnh

3. Một số dụng cụ cần thiết khác

Một phòng kiểm nghiệm chất lượng nước, cần phải có tối thiểu một số dụng cụ thủy tinh và dụng cụ khác như sau:

- Các loại bình định mức: 1000ml, 500ml, 250ml, 100ml, 50ml, 25ml
- Các loại cốc thủy tinh: 2000ml, 1000ml, 500ml, 250ml, 100ml
- Các loại pipet: 25ml, 10ml, 5ml, 2ml, 1ml và pipet bầu 10ml.
- Ống đong: 1000ml, 500ml, 250ml, 100ml
- Quả bóp cao su + bình tia nước + đũa thủy tinh
- Giá để pipet + giá để cốc thủy tinh
- Giấy lọc băng xanh
- Nắp kính đồng hồ (loại Ø11cm)
- Bình tam giác 250 ml loại cổ nhám 29
- Các lọ thủy tinh đựng hóa chất, các lọ có công tơ hút
- Bộ hấp thụ Arsen (xem hình)



Bình phản ứng sinh khí arsin

4. Phân tích các chỉ tiêu cần thiết

Các chỉ tiêu phân tích theo QCVN 02: 2009/BYT.

Phân tích từng chỉ tiêu được liệt kê dưới đây bao gồm phương pháp và hoá chất tương ứng. Lựa chọn phương pháp thích hợp và mua những hóa chất phù hợp.

TT	Tên chỉ tiêu	Phương pháp	Hoá chất, thiết bị cần thiết
1	Màu sắc	Đo quang	Đo trên máy đo quang của HACH
2	Mùi vị	cảm quan	-
3	Độ đục	Đo quang	Đo trên máy đo độ đục, hoặc trên máy đo quang có UV-VIS (HACH DR5000)
4	pH	-	Đo trên máy đo pH
5	Clo dư	chuẩn độ	***Phương pháp chuẩn độ iod*** + KI + Axit Acetic (CH_3COOH) + Hồ tinh bột + $Na_2S_2O_3$ chuẩn
		Đo quang và chuẩn độ	***Phương pháp đo quang DPD và phương pháp chuẩn độ phức sắt-DPD (2 pháp này có chung hóa chất)*** + KI + Kali dicromat ($K_2Cr_2O_7$) + $NaHPO_4$ + KH_2PO_4 + H_2SO_4

			+ N,N-Diethyl-p-phenylenediamine + EDTA + Sắt amoni sunfat $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ + H_3PO_4 + bari diphenylamin sulfonat $(C_6H_5NHC_6H_4\text{-}4\text{-}SO_3)_2Ba$ + Natri arsenit ($NaAsO_2$) + Thioacetamide (CH_3CSNH_2) + Bari clorua ($BaCl_2.2H_2O$) + Glycin
6	Hàm lượng Amoni	Đo quang	***Phương pháp nessler*** + KI + HgI_2 + NaOH + Kali natri tartrat ($KNaC_4H_4O_6.4H_2O$)
		Đo quang	***Phương pháp phenat*** + NaOH + C_6H_5OH + Trinatri citrat + C_2H_5OH (cồn TĐ) + Natri nitroprusside + NaOCl
7	Hàm lượng Sắt tổng số ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$)	Đo quang	+ HCl đặc + $NH_2OH.HCl$ + Amoni acetat (CH_3COONH_4) + O-phenanthroline ($C_{12}H_8N_2.H_2O$)
8	Chỉ số Permanganat	chuẩn độ	+ Kali permanganat ($KMnO_4$) + H_2SO_4 đặc + NaOH + Axit Oxalic ($C_2H_2O_4.2H_2O$)
9	Độ cứng tính theo $CaCO_3$	chuẩn độ	+ EDTA + HCl đặc + NaOH + NH_4OH + Chỉ thị Murexit + Chỉ thị Eriochrome black - ETOO + NaCl
10	Hàm lượng Clorua	chuẩn độ	+ $AgNO_3$ + K_2CrO_4

11	Hàm lượng Florua	Đo quang	***Phương pháp SPANDS*** + Hóa chất SPANDS của HACH
		Đo quang	***Phương pháp ziriconializarin*** + HCl đặc + Natri alizarin sunfonat (alizarin đỏ S) + $ZrOCl_2.8H_2O$ + H_2SO_4 đặc
12	Hàm lượng Arsen tổng số	Đo quang	***Phương pháp bạc dietyldithiocacbamat (sử dụng dung môi pyridin)*** + HCl đặc + KI + $SnCl_2.H_2O$ + Pyridine + Kẽm hạt kim loại + Chì Acetate ($(CH_3COO)_2Pb$) + Bạc diethylthiocacbamat ($AgCSN(C_2H_5)_2$)
		Đo quang	***Phương pháp bạc dietyldithiocacbamat (sử dụng dung môi cloroform)*** + Natri acetat khan ($Na_2C_2H_3O_2$) + Natri acetat ($Na_2C_2H_3O_2.3H_2O$) + Axit acetic + NaOH + Natri bohyrua ($NaBH_4$) + HCl đặc + Morpholin + Chì Acetate ($(CH_3COO)_2Pb$) + Bạc diethylthiocacbamat ($AgCSN(C_2H_5)_2$)
13	Coliform tổng số	Nuôi cấy	***Phương pháp màng lọc*** Các hóa chất, dụng cụ và thiết bị dùng trong xác định Coliform và E. Coli: + Tủ sấy khô + Nồi khử trùng + Tủ cấy vô trùng + Bộ lọc (bơm hút chân không, phễu lọc, bình lọc): + Hộp màng lọc cho xác định vi sinh
14	E. coli hoặc Coliform chịu nhiệt	Nuôi cấy	

			(kích thước lỗ lọc 0,45 µm) + Đĩa petri có chứa sẵn môi trường nuôi cấy. (phần hóa chất môi trường nuôi cấy có thể tìm hiểu thêm trong mục phân tích chỉ tiêu vi sinh) ***Phương pháp màng petrifilm*** + Màng petrifilm E. coli/coliform count plate của hãng 3M.

TRA CỨU THEO NỘI DUNG

Aceton (xác định cyanua)

Amoni hydroxit (tính chất, xác định độ cứng)

Amoni molybdat (xác định phosphat, xác định silic)

Amoni persunfat (xác định phosphat)

Amoni vanadat (xác định phosphat)

Amoni/amniac (chưng cất, phân tích, ô nhiễm trong nước ngầm, Chuẩn độ, Nessler, phenat, điện cực

Amoniac (tính chất)

Arsen

Arsen (độc tính, đo quang, hấp thụ nguyên tử kết hợp hydrua hóa)

Axit acetic (tính chất, xác định cyanua, xác định sắt, xác định sunfat)

Axit ascobic (xác định phosphat, xác định silic)

Axit clohydric (tính chất, xác định florua, xác định sunfua, xác định silic, xác định sunfat)

Axit flohydric (tính chất)

Axit nitric (tính chất, xác định clorua, xác định phosphat, xác định sunfat)

Axit oxalic (tính chất, xác định silic)

Axit percloric (tính chất, xác định phosphat)

Axit phosphoric (tính chất)

Axit sunfamic (xác định cyanua)

Axit sunfuric (tính chất, xác định florua, xác định cyanua, xác định sunfua, xác định phosphat, xác định silic)

Babituric (xác định cyanua)

Bạc nitrat (xác định clorua, xác định cyanua, xác định sunfat)

Bạc sunfat (xác định florua)

Bảo quản mẫu

Bảo vệ nguồn nước

Bari clorua (xác định clo dư, xác định sunfat)

Bari diphenylamin sulfonat (xác định clo dư)

Bari sunfat (xác định sunfat)

Bếp điện

Bình tia nước

Brom (xác định clo dư)

Cân phân tích

Chất chỉ thị (feroin, metyl da cam, metyl đỏ, bromcresol, brom xanh, phenolphtalein)

Chất chỉ thị [barium diphenylamine sulfonate (xác định clo dư); bromphenol xanh (xác định clorua); diphenyl carbazon (xác định clorua); N,N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) (xác định clo dư); metyl da cam (xác định phosphat, xác định độ kiềm); metyl đỏ (xác định sunfat); phenolphtalein (xác định clorua, xác định phosphat); xylene cyanol FF (xác định clorua); *p*-dimethyaminobenzalrhodanine (xác định cyanua)]

Chất khử trùng và sản phẩm phụ

Chất rắn (cặn, tan, bay hơi, phân loại)

Chất tan

Chén nung

Chì (độc tính, đo quang , hấp thụ nguyên tử ngọn lửa)

Chì acetat (xác định sunfua, xác định arsen)

Chì carbonat (xác định cyanua)

Chỉ thị sinh học

Chỉ tiêu vi sinh (Coliforms, coliform chịu nhiệt, coliform phân, Ecoli, Enterobacteriace, Escherichia, mật độ vi sinh, môi trường, hóa chất, phân tích, phương pháp MNP, phương pháp đếm khuẩn lạc)

Chuẩn độ (axit-bazơ, phức chất, ngược, điện thế)

Chuẩn độ axit – bazơ (trung hòa, phản ứng axit - bazơ, chuẩn độ, chỉ thị, pH, axit mạnh, axit yếu, bazơ mạnh, bazơ yếu, axit đa bậc, bazơ đa bậc)

Chuẩn độ oxi hóa – khử (phản ứng oxi hóa – khử, chỉ thị, cân bằng, thế oxi hóa – khử, phương pháp permanganat, phương pháp dicromat, phương pháp iod – thiosunfat)

Chuẩn độ phức chất (Chuẩn độ phức chất, ion kim loại, thuốc thử, EDTA, chuẩn độ complexon, chỉ thị, chuẩn độ trực tiếp, chuẩn độ ngược, chuẩn độ thay thế, chuẩn độ axit – bazơ)

Chưng cất

Chưng cất (Định nghĩa, xác định cyanua, xác định florua)

Clo [khử trùng, tự do, liên kết, hoạt động, yếu tố ảnh hưởng, phân tích (chuẩn độ iod, chuẩn độ phức sắt – DPD, đo quang DPD)]

Clo dư

Clo và cloamin.

Cloamin [monocloamin, dicloamin, nitơ clorua, cloamin – T (xác định cyanua)]

Cloroform $CHCl_3$ (xác định clo dư)

Clorua

Clorua [tồn tại, yếu tố ảnh hưởng, phân tích (chuẩn độ với bạc nitrat, chuẩn độ với thủy ngân nitrat, đo quang)]

Công nghệ xử lý nước mặt

Công nghệ xử lý nước ngầm

Crom (độc tính, đo quang, hấp thụ nguyên tử ngọn lửa, hấp thụ nguyên tử lò graphite)

Cromat

Cyanua

Cyanua [tồn tại, yếu tố ảnh hưởng, phân tích (chuẩn độ, đo quang)]

Đặc trưng ô nhiễm (cảm quan, hóa học, sinh học)

Đĩa sứ nhiều lỗ giếng (xác định cyanua)

Diamoni hydro phosphat

Điểm chuyển màu

Diphenylcarbazone (xác định clorua)

Độ axit (bản chất, xác định)

Độ cứng (canxi, magie, carbonat, phi carbonat)

Độ dẫn điện (điện trở, đơn vị đo)

Độ đục (chất chuẩn, phương pháp tán xạ, đơn vị đo

Độ kiềm (bản chất, chuẩn độ)

Độ màu (màu thật, màu giả, đơn vị đo, so sánh, đo quang)

Độ muối (đo theo độ dẫn điện, khối lượng riêng)

Độ oxy hóa (tương đương, trong môi trường axit, bazơ, phương pháp chuẩn độ, gây nhiễu)

Đo quang (định luật Lambert - Beer, phương pháp trắc quang, hấp thụ ánh sáng, bước sóng phương pháp đường chuẩn, phương pháp thêm chuẩn)

Độc tố hữu cơ

Độc tố vô cơ

Đồng (độc tính, đo quang với neocuproine, đo quang với bathocuproine, hấp thụ nguyên tử ngọn lửa)

Động vật nguyên sinh

Dung dịch (định nghĩa, đệm, chuẩn)

Dung dịch axit amin – sunfuric (xác định sunfua)

Dung dịch đệm acetat (xác định cyanua)

Dung dịch đệm phosphat (xác định clo dư)

Dung dịch khử (xác định silic)

Dung dịch SPANDS (xác định florua)

Dung dịch xanh metylen (xác định sunfua)

Dung dịch ziriconi – alizarin (xác định florua)

Dung môi

Đương lượng (định luật, một chất, hợp chất)

E Coliform

EDTA (xác định độ cứng)

Etanol (cồn) (xác định clorua)

Etylenediamin (xác định cyanua)

Fecal Coliform

Florua

Florua [tồn tại, yếu tố ảnh hưởng, phân tích (đo quang thuốc thử SPANDS, đo quang thuốc thử Alirazin)]

Glycin (xác định clo dư)

Hãm mẫu (nhiệt độ, axit)

Hấp thụ nguyên tử (nguyên tử, phổ hấp thụ, năng lượng, bước sóng, nguyên tử hóa dùng ngọn lửa, F – AAS, nguyên tử hóa không dùng ngọn lửa ETA – AAS, định luật Lambeer – beer)

Hệ thống quản lý phòng thí nghiệm (Phòng thí nghiệm; phân tích; chất lượng nước; nguồn lực; kỹ thuật, môi trường, thiết bị; dụng cụ; hóa chất; an toàn lao động)

Hồ tinh bột (xác định clo dư, xác định sunfua)

Hữu cơ (nhóm, tiêu hao chất khử, phân loại)

Hữu cơ chứa clo

Hydro peroxit

Hydro peroxit (xác định clorua)

Hydro sunfua

Hydrocarbon

Hydrocarbon thơm đa vòng.

Iod I_2 (xác định clo dư)

Kali antimon tartrat (xác định phosphat)

Kali bi-iodat $KH(IO_3)_2$ (xác định clo dư)

Kali cromat K_2CrO_4 (xác định clorua, xác định silic)

Kali cyanua

Kali dicromat $K_2Cr_2O_7$ (xác định clo dư)

Kali dihydro phosphat (xác định phosphat)

Kali hydroxit

Kali iodat KIO_3 (xác định clo dư)

Kali iodua KI (xác định clo dư, xác định sunfua)

Kali nitrat (xác định sunfat)

Kali permanganat $KMnO_4$ (xác định clo dư)

Kali permangant

Kali persunfat (xác định phosphat)

Kẽm (độc tính, đo quang với zincon, đo quang với dithizon, hấp thụ nguyên tử ngọn lửa)

Keo tụ

Kết tủa

Khử trùng

Kim loại nặng (định nghĩa, độc tính, cơ chế gây độc)

Lắng

Lấy mẫu (nguyên tắc, mẫu đơn, mẫu trộn, mẫu tích hợp, thao tác lấy mẫu, chai đựng mẫu, kỹ thuật lấy mẫu, thời gian lưu mẫu)

Lò nung

Lọc

Ly tâm

Magie clorua (xác định cyanua, xác định sunfat)

Mangan

Mangan (độc tính, đo quang, hấp thụ nguyên tử ngọn lửa)

Máy cất nước

Máy đo quang phổ (xác định clorua, xác định clo dư, xác định cyanua, xác định florua, xác định sunfua, xác định phosphat, xác định silic, xác định sunfat).

Metanol (xác định clorua)

Mol

Một số phương pháp phân tích cơ bản

Mùi (thành phần gây mùi vị, chỉ số ngưỡng mùi , đánh giá)

Mùi vị (thành phần gây mùi, chỉ số ngưỡng mùi vị, đánh giá)

Natri acetat (xác định cyanua, xác định sunfat)

Natri arsenit (xác định florua, xác định clo dư)

Natri bicarbonat (xác định clorua, xác định silic)

Natri borat (xác định silic)

Natri carbonat

Natri clorua (xác định clorua)

Natri florua (xác định florua)

Natri hydroxit (xác định clorua, xác định cyanua, xác định sunfua, xác định phosphat)

Natri silicat (xác định silic)

Natri sunfat Na_2SO_4 (xác định sunfat)

Natri thiosunfat $Na_2S_2O_3$ (xác định clo dư, xác định sunfua)

Nhôm (độc tính, đo quang, hấp thụ nguyên tử)

Nhu cầu oxy hóa hóa học COD (phản ứng, hệ hở, hệ kín, chuẩn độ, đo quang)

Nhựa trao đổi ion

Nitơ hữu cơ (Kjehhdahl lớn, trung bình)

Nitrat (sàng lọc, điện cực, khử với cadmi, đo quang với natri salicylate, sắc ký ion)

Nitrit (đo quang, sắc ký ion)

Nồng độ dung dịch (phần trăm, phân tử gam (mol), đương lượng, gam/lít, thể tích, cách pha)

Nước mặt (nước sông, nước mương máng, nước tự chảy, nước ao hồ)

Nước mưa

Nước ngầm (tầng giới hạn, tầng không giới hạn)

Nước phèn

Ô nhiễm nước mặt

Ô nhiễm nước ngầm

Oxy (độ tan, chuẩn máy, điện cực, chuẩn độ iod, phân tích: điện cực, chuẩn độ, biến tính azid, biến tính kali permanganat)

pH (cơ bản, đo điện thế, máy đo, chất chuẩn)

Phân tích (amoni, nitrat, nitrit nitơ hữu cơ)

Phosphat

Phosphat [tồn tại, yếu tố ảnh hưởng, phân tích (đo quang với thuốc thử vanadat – molybdat, đo quang với axit ascobic)]

Phương pháp chuẩn độ

Pyridin (xác định cyanua)

QCVN 01:2009/BYT

Quả bóp

Quang phổ ánh sáng

Sắc ký (tách, phân ly, hấp phụ, rửa giải, cột tách, pha động, pha tĩnh, phân bố, trao đổi ion, thời gian lưu, sắc ký khí, sắc ký lỏng, phương pháp đường chuẩn, phương pháp nội chuẩn, phương pháp thêm chuẩn.

Sắc ký trao đổi ion (cột rửa giải hóa học, cột đơn)

Sai số (tuyệt đối, tương đối, thô, hệ thống, ngẫu nhiên)

Sắt (độc tính, đo quang , hấp thụ nguyên tử ngọn lửa)

Sắt (III) clorua (xác định cyanua, xác định sunfua)

Sắt (III) nitrat (xác định clorua)

Sắt amoni sunfat (xác định clo dư)

Silic [dạng tồn tại, yếu tố ảnh hưởng, phân tích (đo quang – molybdosilicat, đo quang-màu xanh heteropoly)

Số có nghĩa

Sunfat [nguồn gốc, yếu tố ảnh hưởng, phân tích (đo độ đục, cân trọng lượng sau nung)]

Sunfit

Sunfua [nguồn gốc, yếu tố ảnh hưởng, phân tích (đo quang xanh metylen, chuẩn độ iod)]

Tảo

Than hoạt tính

Thế oxy hóa khử ORP (cơ bản, chất chuẩn, vệ sinh điện cực)

Thioacetamide (xác định clo dư, xác định clorua)

Thiosunfat

Thiosunfit

Thuốc bảo vệ thực vật

Thủy ngân (độc tính, đo quang, hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh)

Thủy ngân nitrat (xác định clorua)

Thuỷ ngân thiocyanate (xác định clorua)

Thủy tinh [tính chất, phân loại (bình đựng hóa chất, bình chống ẩm, cốc thủy tinh, bình tam giác, bình cầu, ống đong, bình định mức, pipet, buret, đũa thủy tinh, ống sinh hàn, đĩa petri, ống nghiệm, lọ công tơ hút, nắp kính đồng hồ)]

Tủ hút

Tủ sấy

Vi khuẩn

Vị trí lấy mẫu

Virus