

Tiêu chuẩn Việt Nam	Nhóm I
Nước thải Phương pháp xác định độ oxy hóa	TCVN 4565 – 88
Waste water Method for the derter mination of chemical oxygen demand (COD)	Có hiệu lực từ 01/7/1989

Tiêu chuẩn này được quy định phương pháp kali pecmanganat để xác định độ oxy hóa khi thành phần các chất hữu cơ trong nước đơn giản và phương pháp dùng chất oxy hóa mạnh là kali bicromat để xác định độ oxy hóa khi thành phần nước thải chứa nhiều loại chất hữu cơ.

1. Phương pháp lấy mẫu

1.1. Lấy mẫu theo TCVN 4556-88

1.2. Mẫu lấy để xác định độ oxy hóa không nhỏ hơn 100ml và cần cố định bằng axit sunfuric H_2SO_4 đặc ($d = 1,84$), với tỷ lệ 1ml trong 1000 ml mẫu.

2. Phương pháp dùng kali bicromat

(Phương pháp trọng tài)

Kali bicromat có khả năng oxy hóa hoàn toàn các chất hữu cơ nên người ta gọi độ oxy hóa theo bicromat là nhu cầu hóa học oxy (chemical oxygen demand. Viết tắt là COD).

2.1. Nguyên tắc

Dùng kali bicromat là chất oxy hóa mạnh để oxy hóa các chất hữu cơ đặc biệt là các chất hữu cơ phức tạp (có liên kết đôi liên kết ba), sau đó chuẩn độ lượng kali bicromat đủ bằng dung dịch muối Mo (mất amoni sunfat).

2.2. Ảnh hưởng cản trở

Để oxy hóa hoàn toàn khi trong nước có mặt nhiều chất hữu cơ mạch thẳng, các hydrocacbua thơm các pyridin, pyrimidin khó bị oxy hóa, cần phải có chất xúc tác tham gia.

Nếu cho bạc sunfat $AgSO_4$ làm xúc tác 85 – 90% các chất trên được oxy hóa.

Nếu nước có nhiều ion Cl^- cần phải dùng thủy ngân sunfat ($HgSO_4$) để tránh oxy hóa clorua.

2.3. Dụng cụ và thuốc thử

2.3.1. Dụng cụ

Burét, pipét

Bình nón, bình cầu, ống sinh hàn hồi lưu.

2.3.2. Thuốc thử

Dụng cụ kali bicromat 0,25 N chuẩn bị như sau: sấy khô kali bicromat $K_2Cr_2O_7$ ở $105^\circ C$ trong 2 giờ liền.

Cân chính xác 12,259 g $K_2Cr_2O_7$ p.a hoà tan trong nước cất 2 lần rồi cho vào bình định mức dung tích 1000 ml, thêm nước cất đến vạch mức.

Dung dịch sắt amoni sunfat 0,25 N (muối Mo): hoà tan 98 sắt amoni sunfat $Fe(NH_4)_2.6H_2O$ p.a đã được làm khô trong bình hút ẩm một ngày trong 20ml axit sunfuric H_2SO_4 đặc ($d = 1,84$) cho vào bình định mức dung tích 1000 ml thêm nước cất đến vạch mức.

Điều chỉnh lại dung dịch này dựa theo dung dịch kali bicromat với chỉ thị màu feroiin hay dyphenylamin như sau:

Dùng pipet lấy chính xác 10ml dung dịch sắt amonisunfat 0,25 N vào bình nón, dung tích 250 ml. Thêm 20 ml axit sunfuric đặc. Lắc đều rồi thêm 3 ÷ 5 giọt chỉ thị feroiin hoặc diphenylamin. Từ buret nhỏ dung dịch kali bicromat 0,25 N xuống đến khi chuyển màu từ xanh tím sang xanh lơ.

Chỉ thị feroiin: Hoà tan 1,458 g 1,10 –octophenan-throlin monohydrat với 0,695 sắt sunfat $FeSO_4.7H_2O$ trong nước cất và cho nước cất đến vừa đủ 100ml.

Chỉ thị definylamin 1% trong axut sunfuric đặc;

Bạc sunfat;

Thủy ngân sunfat.

2.4. Cách tiến hành

Cho một lượng mẫu vào bình cầu 500 ml sao cho hàm lượng chất hữu cơ từ 100 ÷ 500 mg trong một lít. Nếu quá cao (khoảng 100 mg/l trở lên) lấy khoảng 10 ml nước thử rồi pha loãng bằng nước cất đến 100 ml. Thêm 0,4 g thủy ngân sunfat $HgSO_4$. Thêm 20ml dung dịch kali bicromat 0,25 N. Thêm vào đó một lượng axit sunfuric đặc (gấp 3 lần số ml kali bicromat) cho từ từ từng lượng nhỏ axit sunfuric đặc vừa lắc bình vừa làm lạnh dưới vòi nước. Rồi cho vào chừng 2g bạc sunfat $AgSO_4$, cho mấy viên bi thủy tinh hoặc đất bọt vào bình. Lắp bình cầu vào ống sinh hàn hồi lưu đun sôi nhẹ và giữ bình ở nhiệt độ sôi trong hai giờ sau đó để nguội bình, dùng 25ml nước cất để rửa thành ống sinh hàn. Chuyển dung dịch từ bình cầu sang bình nón. Tráng bình cầu bằng nước cất, chuyển tất cả nước tráng rửa vào bình nón, pha loãng hỗn hợp đến 200ml rồi dùng dung dịch chuẩn sắt amoni sunfat với 3 ÷ 4 giọt chỉ thị màu feroiin hoặc diphenilamin để chuẩn độ lượng kali bicromat đủ cho đến khi màu của dung dịch từ xanh lam sang màu xanh lá cây nhạt.

Làm song song một mẫu trắng với nước cất hai lần như đã làm với nước thải.

2.5. Cách tính kết quả

Nhu cầu hóa học và oxy (x), tính bằng mg/l theo:

$$x = \frac{(a - b) \times N \times S \times 1000}{V}$$

Trong đó:

- a- dung lượng sắt amonisunfat tiêu tốn lúc chuẩn mẫu trắng, ml
- b- Lượng dung dịch sắc amonisunfat dùng cho nước thải, ml
- N - Nồng độ tương đương của dung dịch sắt amoni sunfat (muối Mo);
- V - Thể tích mẫu nước kiểm nghiệm, ml.
- S – Đương lượng gam của oxy.

3. Phương pháp dùng kali pemangat

3.1. Nguyên tắc

Dựa trên việc oxy hóa các chất hữu cơ có mặt trong nước bằng dung dịch kali pemanganat 0,1 N trong môi trường axit ở nhiệt độ sôi. Lượng dư kali pemanganat được chuẩn độ bằng axit oxalic 0,1 N.

Kết quả tính ra mg oxy trong lít.

3.2. Yếu tố cản trở

Clorua, nồng độ lớn hơn 300 mg trong một lít loại bỏ bằng cách thêm vào 0,4 mg thủy ngân sunfat.

Amoniac có nồng độ cao cũng gây cản trở. Để loại bỏ amoniac đun sôi nước cho cạn đến 2/3 thể tích cũ.

Sắt gây sai số thừa phải lọc nước để loại bỏ sắt trước khi định lượng chất hữu cơ.

3.3. Dụng cụ và thuốc thử

3.3.1. Dụng cụ

Buret, pipét, bình nón, bếp điện.

3.3.2. Thuốc thử

Axit oxalic 0,1 N

Cân chính xác 6,303 g axit oxalic $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ tinh khiết để phân tích (TKPT) hòa tan bằng nước cất hai lần, sau đó thêm nước cất đến vạch đủ 1000ml. Đun sôi dung dịch trong một giờ. Để yên trong một tuần và lọc qua phễu lọc thủy tinh xốp. Dung dịch này để hiệu chỉnh nồng độ dung dịch $KMnO_4$ cho đúng 0,1N.

Axit sunfuric đậm đặc ($d = 1,84$).

3.4. Tiến hành xác định

Cho vào bình nón dung tích 500 ml một lượng mẫu sao cho nồng độ chất hữu cơ trong đó không quá 100 mg trong một lít, có thể lấy một thể tích nhỏ rồi thêm nước cất đến đủ 100ml. Thêm vào đó 2ml axit sunfuric H_2SO_4 đặc, 10ml kali pemanganat 0,1 N. Đun sôi dung dịch và để sôi thêm 10 phút. Lấy bình ra khỏi bếp điện. Để nguội bớt rồi thêm vào đó chính xác 10 ml axit oxalic 0,1 N. Lắc đều, chuẩn độ ngược lượng axit dư bằng kali pemanganat 0,1 N đến khi màu của dung dịch chớm có màu hồng tím. Ghi thể tích kali pemanganat đã dùng (a).

Làm song song một mẫu trắng như đã làm với thuốc thử. Ghi thể tích kali pemanganat dùng cho mẫu trắng (b).

3.5. Tính kết quả

Lượng oxy cần thiết để oxy hóa các chất hữu cơ trong 1000 ml nước thải (x) tính bằng mg, theo công thức:

$$x = \frac{(a - b) \times N \times S \times 1000}{V}$$

Trong đó:

N - nồng độ của dung dịch kali pemanganat

a- lượng kali pemanganat dùng cho mẫu nước thải, ml

b- Lượng kali pemanganat dùng cho mẫu trắng, ml

S – đương lượng gam của oxy.

V - Thể tích nước thải lấy để phân tích, ml