

Phương pháp thí nghiệm

Xác định hàm lượng ion Clo trong nước

ASTM D 512 -04

Tiêu chuẩn này được ban hành ấn định cho tiêu chuẩn D 512, chữ số ngay đằng sau tên tiêu chuẩn chỉ ra năm mà tiêu chuẩn gốc được thông qua hoặc, trong trường hợp sửa đổi, là năm của phiên bản cuối cùng. Chữ số trong ngoặc đơn là năm phê chuẩn cuối cùng. Chữ cái Hi Lạp chỉ ra sự thay đổi biên tập khi có sự sửa đổi hay phê chuẩn cuối cùng.

1 PHẠM VI ÁP DỤNG

1.1 Các phương pháp thí nghiệm này mô tả quy trình xác định hàm lượng ion Clo trong nước, nước thải (Phương pháp thử C) và nước biển. Các phương pháp này gồm 3 phương pháp thử sau:

	Mục
Phương pháp thử A (Chuẩn độ thủy ngân)	7 đến 14
Phương pháp thử B (Chuẩn độ Bạc Nitrat)	15 đến 21
Phương pháp thử C (Phương pháp điện cực ion hóa chọn lọc)	22 đến 29

1.2 Phương pháp thử A, B, C tuân theo tiêu chuẩn D 2777-77, trong đó chỉ có phương pháp B cũng phù hợp với tiêu chuẩn D 2777-86. Tham khảo phần 14, 21, và 29 để biết thêm thông tin.

1.3 Tiêu chuẩn này không có mục đích chỉ dẫn cho tất cả các vấn đề bảo hộ, nếu có, được kết hợp với cách sử dụng. Đây là trách nhiệm của người sử dụng tiêu chuẩn này để thành lập các bước thực hành tương ứng an toàn, đúng kỹ thuật và xác định khả năng ứng dụng những giới hạn quy định trước khi sử dụng. Phần cảnh báo những rủi ro, xem mục 26.1.1.

1.4 Phương pháp thử nhiệt lượng kế đã từng bị gián đoạn, tham khảo Phụ lục X1 về thông tin lịch sử phát triển.

2 TÀI LIỆU VIỆN DẪN

2.1 Tiêu chuẩn ASTM:

- D 1066 Quy trình lấy mẫu bốc hơi¹.
- D 1129 Các thuật ngữ liên quan đến nước.
- D 1193 Tiêu chuẩn kỹ thuật của nước thử.
- D 2777 Quy trình xác định Độ chính xác và sai số của Phương pháp D 19 trong nước.

¹ Sách hướng dẫn tiêu chuẩn ASTM, Tập 11.01

- D 3370 Quy trình lấy mẫu nước trong đường dẫn kín.
- D 4127 Thuật ngữ sử dụng trong Phương pháp điện cực ion hóa chọn lọc
- D 5810 Hướng dẫn đóng đinh gỗ vào mẫu chứa nước
- D 5847 Quy trình quản lý chất lượng ghi chép của phương pháp thí nghiệm chuẩn trong phân tích nước.
- E 200 Quy trình chuẩn bị, chuẩn hóa, và bảo quản dung dịch chuẩn và dung dịch thử trong phân tích hóa học

3 THUẬT NGỮ

- 3.1 Định nghĩa-Các định nghĩa sử dụng trong phương pháp thử này tham khảo trong tiêu chuẩn D 1129 và D 4127.

4 Ý NGHĨA VÀ SỬ DỤNG

- 4.1 Hàm lượng Ion Sunphát trong nước phải bắt buộc nằm dưới mức quy định, vì thế phải xác định một cách chính xác. Ion Sunphát có tác dụng không tốt đối với hệ thống lò hơi áp suất cao và với thép không gỉ, vì thế thiết bị quan trắc phải có đặc tính chống sự phá hoại. Phương pháp phân tích Ion clo được sử dụng rộng rãi như là một công cụ để dự đoán nồng độ. Quy trình xử lý nước và tẩy dung dịch được sử dụng trong quy trình sản xuất thức ăn công nghiệp cũng đòi hỏi phương pháp tin cậy trong việc phân tích hàm lượng ion clo.

5 ĐỘ TINH KHIẾT CỦA CHẤT THỬ

- 5.1 Loại chất thử hóa học được sử dụng trong tất cả các thí nghiệm. Nếu không có chỉ dẫn, chất thử là tất cả các loại phù hợp với các điều kiện kỹ thuật của Hội đồng thẩm định về Phân tích chất thử của Hội đồng Hóa học Mỹ. Nếu loại khác được sử dụng, đầu tiên phải chứng minh là chất thử đó có độ tinh khiết đủ cao được phép sử dụng, không giảm tính chính xác của cách xác định.
- 5.2 Độ tinh khiết của nước – Nếu không có sự chỉ dẫn, yêu cầu đối với nước sẽ được hiểu theo nghĩa nước thử đáp ứng đặc tính kỹ thuật của tiêu chuẩn D1193, Loại I. Nếu loại nước thử khác có thể được sử dụng, đầu tiên phải xác minh được nước có độ tinh khiết đủ cao được phép sử dụng không có những ảnh hưởng xấu đến độ chính xác và độ lệch của phương pháp thí nghiệm. Nước loại II được xác định khi tiến hành luân chuyển các thí nghiệm trong quy trình thí nghiệm này.

6 MẪU THÍ NGHIỆM

- 6.1 Mẫu được chọn theo Quy trình tiêu chuẩn D 1066 và D 3370

PHƯƠNG PHÁP THỬ A – CHUẨN ĐỘ THỦY NGÂN

7 PHẠM VI ÁP DỤNG

- 7.1 Phương pháp này có thể sử dụng để xác định hàm lượng ion clo trong nước, chứng minh không có sự giao thoa (xem phần 9).
- 7.2 Mặc dù không quy định trong báo cáo nghiên cứu, hướng dẫn độ chính xác được giả thiết đạt được khi dùng nước thử loại II. Đây là trách nhiệm của người phân tích để đảm bảo tính hợp lệ của phương pháp thí nghiệm đối với hệ không được thử.
- 7.3 Phương pháp thí nghiệm này đúng với nồng độ ion Cl^- nằm trong khoảng 8.0 đến 205mg/L.

8 TÓM TẮT PHƯƠNG PHÁP THÍ NGHIỆM

- 8.1 Làm loãng dung dịch Natri Thủy ngân bằng cách thêm một lượng axit có chứa điphenylcarbazon-bromphenol chất chỉ thị màu xanh. Điểm cuối của thang chuẩn độ có màu xanh-tím với hợp chất điphenylcarbazon thủy ngân.

9 GIAO THOA

- 9.1 Các anion và cation tìm thấy trong nước nhìn chung không có giao thoa. Kẽm, chì niken, và ion chứa sắt và chất tạo màu ảnh hưởng tới dung dịch và điểm màu cuối, nhưng không làm giảm độ chính xác của thanh chuẩn khi nồng độ cao hơn 100mg/l. Đồng được phép cao hơn 50mg/L. Chuẩn độ có mặt ion Crom đòi hỏi thí nghiệm với bảng màu chuẩn và trước khi giảm nồng độ trên 100mg/L. Ion muối sắt trên 10mg/l phải giảm trước khi chuẩn độ, và ion Sunphát phải được oxi hóa. Brom và Flo là phần được chuẩn độ với Clo. Muối amoni bậc bốn gây giao thoa nếu có mặt đáng kể (1 đến 2 mg/l). Tông màu sẫm cũng có thể gây giao thoa.

10 DỤNG CỤ VÀ THIẾT BỊ

- 10.1 Ống đong loại nhỏ – dung tích 1 hoặc 5 ml, với khoảng cách mỗi vạch 0.01ml.

11 CHẤT THỬ VÀ VẬT LIỆU

- 11.1 Ôxy già, Hydro peroxit (30% H_2O_2)
- 11.2 Dung dịch Hydroquinon (10g/L), Hòa tan 1g hydroquinon sạch và nước và pha loãng thành 100mL.
- 11.3 Dung dịch Natri Thủy ngân, chuẩn (0.025N)- Hòa tan 4.2830 g Natri thủy ngân ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) vào 50mL nước với 0.5mL axit (HNO_3 , khối lượng riêng 1.42). Pha loãng dung dịch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ với nước thành 1L. Lọc nếu cần thiết, và chuẩn hóa dung dịch NaCl chuẩn, theo quy trình mô tả trong phần 12 (xem chú thích 1)

Chú thích 1 - Độ sắc nét của điểm cuối - tại điểm cuối, để đảm bảo đúng loại nước được sử dụng, cải thiện bằng cách thêm vào một vài giọt dung dịch FF nồng độ 0.05g/l hoặc chỉ thị màu 714 làm mẫu chuẩn độ

11.4 Dung dịch chỉ thị – Pha loãng 0.5g tinh thể diphenylcarbazon và 0.05 g bromphenol màu xanh vào 75ml rượu ethyl (95%), pha thành 100mL với rượu. Đựng trong bình màu nâu, và bỏ đi sau 6 tháng

Chú thích 2 - Rượu Metanol, isopropylic hoặc ethanol biến chất, hoặc cả rượu methanol và isopropylic (công thức 3) có thể sử dụng nếu độ nguyên chất của rượu ethyl không bảo đảm, Ngoài ra, rượu ethanol biến chất có thể không phù hợp

Chú thích 3 - Chất chỉ thị lỏng thường bị hỏng, không đạt được tại điểm điểm màu cuối sau 12 đến 18 tháng. Nhiệt độ cao (trên 37.8°C) và phơi ngoài ánh sáng có thể giảm thời gian bảo quản. Chất chỉ thị khô phù hợp vì thời gian để lâu hơn.

11.5 Axit Nitric (3+997): trộn axit Nitric (HNO_3 , khối lượng riêng 1.42) và nước theo tỷ lệ thể tích 3:997.

11.6 Giấy chỉ thị độ pH, loại có phạm vi sử dụng lớn, có độ pH từ 1 đến 11.

11.7 Dung dịch Natri Clorua, chuẩn (0.25N), sấy khô khoảng vài g NaCl ở nhiệt độ 600°C trong 1h. Hòa tan 1.4613g muối khô và nước, pha loãng thành 1 L ở nhiệt độ 25°C trong bình chia vạch thể tích.

11.8 Dung dịch Natri Hydroxit (10g/L): hòa tan 10g NaOH và nước và pha loãng thành 1L.

12 TRÌNH TỰ

12.1 Lấy một thể tích mẫu sao cho trong đó chứa không nhiều hơn 20mg ion Clo, pha mẫu với nước thành gần 50mL. Xác định chỉ số nồng độ nền trong 50mL nước không chứa Clo, áp dụng quy trình như sau đối với mẫu này:

12.2 Thêm 5 đến 10 giọt dung dịch chỉ thị, lắc hoặc khuấy bình. Nếu chuyển màu thành xanh-tím hoặc đỏ, thêm HNO_3 (3+997) đến khi chuyển sang màu vàng. Thêm 1mL axit dư. Nếu có màu vàng hoặc màu cam xuất hiện ngay sau khi thêm chỉ thị, thì thêm dung dịch NaOH (10mL) thành giọt cho đến khi chuyển sang màu xanh-tím, sau đó thêm axit dư HNO_3 (3+997) đến khi chuyển sang màu vàng và tiếp đó thêm 1mL axit dư (Chú thích 4)

Chú thích 4: Axit thêm vào phải có độ pH thỏa mãn từ 3.3 đến 3.5. Mẫu axit đo pH bằng phương pháp điện cực không được sử dụng để xác định hàm lượng ion clo, bởi vì sử dụng điện cực Calome chuẩn có thể gây ra sai số do nhiễm Clo. Đối với việc điều chỉnh chính xác độ pH của mẫu có chứa Clo nồng độ thấp, dùng thiết bị đo trên mẫu để xác định cách xử lý cần thiết cho nguyên liệu khác sử dụng trong thí nghiệm xác định hàm lượng ion Clo.

12.3 Chuẩn độ dung dịch và mẫu nền bằng 0.025N $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ cho đến khi có màu xanh-tím, được quan sát bằng việc chiếu ánh sáng liên tục trong dung dịch. Ghi lại thể tích dung dịch $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ theo mL trong mỗi trường hợp.

Chú thích 5: Việc sử dụng chỉ thị và ion kim loại nặng có thể thay đổi màu dung dịch, nhưng không có ảnh hưởng tới độ chính xác của thí nghiệm. Ví dụ, dung dịch chứa Alphazurine có thể có màu xanh sáng khi trung tính, xám tím ở môi trường kiềm và xanh lơ- xanh lục ở môi trường axit, và màu xanh-tím khi Clo ở điểm cuối. Dung dịch

chứa 100mg/L ion Niken và chỉ thị có màu đỏ tím trong môi trường trung tính, xanh lá cây trong môi trường axit, và màu xám ở điểm Cl cuối. Khi áp dụng tiêu chuẩn này với mẫu chứa ion có màu hoặc bắt buộc có chỉ thị màu, thì người ta khuyến cáo là các thao tác thực hiện bình thường. Theo kinh nghiệm việc thay đổi màu được so sánh với tiêu chuẩn.

- 12.4 Nếu ion Clo có nồng độ nhỏ hơn 100mg/L, và vắng mặt sắt, sử dụng Alphazurine làm chỉ thị màu, và thêm axits như trình bày trong 12.2 nhưng đến độ pH bằng 3 khi nhận biết bằng chỉ thị giấy pH. Chuẩn độ như trình bày trong mục 12.3 nhưng đến điểm cuối có sắc tím oliu.
- 12.5 Nếu Clo có nồng độ lớn hơn 100mg/L, vắng mặt sắt, thêm 2mL dung dịch Hydroquinon sạch và thực hiện theo quy trình mô tả trong mục 12.2 và 12.3.
- 12.6 Nếu có mặt ion sắt. có hoặc có không mặt ion Clo, đều sử dụng một lượng mẫu sao cho nó chứa không lớn hơn 2.5mg ion sắt hoặc ion $Cl+ Fe$. Thêm 2mL dung dịch Hydroquinon sạch, tiếp tục thực hiện quy trình theo 12.2. và 12.3.
- 12.7 Nếu có mặt ion Sunphat, thêm 0.5mL H_2O_2 vào 50mL mẫu đựng bình hình nón (đáy rộng) và lắc trong 1 phút, sau đó tiếp tục thực hiện quy trình theo 12.2. và 12.3.

13 TÍNH TOÁN

- 13.1 Tính nồng độ Clo, mg/L, trong mẫu ban đầu theo công thức:

$$Clo, \text{ mg/L} = \{(V_1 - V_2) \times N \times 35453\} / S$$

Trong đó:

V_1 = dung dịch $Hg(NO_3)_2$ chuẩn yêu cầu cho chuẩn độ mẫu, mL

V_2 = dung dịch $Hg(NO_3)_2$ chuẩn yêu cầu cho chuẩn độ khoảng trống, mL

N = chuẩn tắc của dung dịch $Hg(NO_3)_2$

S = Mẫu như mô tả trong 12.1, mL.

14 ĐỘ CHÍNH XÁC VÀ SAI SỐ

- 14.1 Độ chính xác, tính theo công thức sau:

$$S_T = 0.023X + 0.43$$

$$S_0 = 0.002X + 0.46$$

Trong đó

S_T = độ chính xác tổng, mg/L

S_0 = độ chính xác từng thành phần, mg/L

X = nồng độ của ion Clo

14.2 Sai số - tổng hàm lượng ion Clo phục hồi tính như sau

Tổng thể tích thêm vào mg/L	Tổng thể tích đo được mg/L	± %sai số	Ý nghĩa thỏa mãn (95% mức độ tin cậy)
250	248	-0.80	Không
80.0	79.3	-0.88	Không
8.00	7.51	-6.13	Có

14.3 Thông tin trong mục 14.1 và 14.2 nhận được từ thí nghiệm luân phiên của 5 phòng thí nghiệm, gồm bảy thao tác. Do không có chỉ dẫn cụ thể trong báo cáo thí nghiệm, hỗn hợp được giả thiết là nước thử loại II. Trong bảy dãy dữ liệu trình bày trong quy trình D 2777, không có số liệu bị loại bỏ, cũng không có điểm nào xác định là -khoảng loại bỏ-. Ba mức độ mẫu được thực hiện ít nhất trong 3 ngày. Phương pháp -bình phương nhỏ nhất- được sử dụng để xác định độ chính xác, với hệ số là 0.7394 cho S_0 và 0.9993 cho S_T

14.4 Đó là trách nhiệm của người phân tích để đảm bảo tính hợp lệ của phương pháp thí nghiệm đối với những hệ mẫu không được thí nghiệm.

14.5 Độ chính xác và sai số của phương pháp thử này phù hợp với quy trình D 2777-77. Với sự cho phép trong mục 1.5 của quy trình D 2777-86, độ chính xác và sai số phù hợp với các yêu cầu về nghiên cứu trong phòng thí nghiệm của Hội đồng xét duyệt tiêu chuẩn D19.

PHƯƠNG PHÁP THỬ B – CHUẨN ĐỘ BẠC NITRAT

15 PHẠM VI ÁP DỤNG

15.1 Phương pháp thử này là phương pháp đầu tiên quy định áp dụng cho nước chứa hàm lượng ion Clo bằng hoặc lớn hơn 5mg/L, và khi có độ giao thoa (sự gây nhiễu) về màu hoặc nồng độ cao của ion kim loại nặng mà Phương pháp thử A không thực hiện được.

15.2 Vì không có chỉ định trong báo cáo thí nghiệm, độ chính xác và sai số được giả thiết đạt được khi sử dụng nước thử loại II. Đó là trách nhiệm của người phân tích để đảm bảo tính hợp lệ của phương pháp thí nghiệm đối với những chất không được kiểm tra.

Phương pháp thử này phù hợp với nồng độ Cl^- dao động trong khoảng 8.0 đến 250mg/L.

16 TÓM TẮT PHƯƠNG PHÁP THỬ

16.1 Nước hiệu chỉnh có độ pH gần 8.3 được chuẩn độ bằng dung dịch Bạc Nitrat có chứa chỉ thị K_2CrO_4 . Điểm cuối được quy định bởi độ ổn định màu đỏ-gạch của bạc Clo.

17 GIAO THOA

- 17.1 Brom, lot, và Sunphat được chuẩn độ theo Clo. Orthophotphat và Polyphotphat gây giao thoa nếu có nồng độ lần lượt lớn hơn 250 và 25mg/L. Sunfite có màu gây khó chịu hoặc màu đục bị loại bỏ. Hợp chất kết tủa ở môi trường pH 8.3 có thể gây sai số do sự hấp thụ.

18 CHẤT THỬ

- 18.1 Oxi già (30%) (H_2O_2)
- 18.2 Dung dịch chỉ thị Phenolphthalein (10g/L) chuẩn bị theo quy trình E 200.
- 18.3 Dung dịch chỉ thị K_2CrO_4 : hòa tan 50g K_2CrO_4 vào 100mL nước, thêm Bạc Nitrat ($AgNO_3$) cho đến khi chất kết tủa màu phớt đỏ hình thành. Bảo quản dung dịch tránh ánh sáng ít nhất 24 giờ sau khi thêm $AgNO_3$. Sau lọc chất kết tủa, pha loãng với nước thành 1L.
- 18.4 Dung dịch chuẩn, Bạc nitrat (0.025N)- nghiền khoảng 5g Bạc Nitrat tinh thể và sấy khô đến nhiệt độ không đổi ở 400C. Hòa tan 4.2473g đã nghiền, đã sấy khô vào nước và pha loãng thành 1L. Chuẩn hóa bằng dung dịch NaCl, theo quy trình trong phần 19.
- 18.5 Dung dịch chuẩn, NaCl (0.025N) chuẩn bị như trình bày trong mục 11.7.
- 18.6 Dung dịch NaOH (10g/L) Chuẩn bị như trình bày trong mục 11.8.
- 18.7 Axit Sunphuric (1+19), thận trọng thêm một thể tích axit H_2SO_4 , khối lượng riêng 1.84) vào 19 thể tích nước và trộn đều.

19 TRÌNH TỰ

- 19.1 Đổ 50mL, hoặc ít hơn, mẫu có chứa không lớn hơn 20 hoặc 0.25mg ion Clo vào hộp chứa bằng sứ (xem chú thích 6). Nếu có mặt ion Sunfite, thêm 0.5mL oxi già (H_2O_2) vào mẫu, trộn đều, và giữ trong 1 phút. Pha loãng thành 50mL với nước, nếu cần. Điều chỉnh độ pH đến điểm cuối phenolphthalein (pH 8.3), dùng H_2SO_4 (1+19) hoặc dung dịch NaOH (10g/L)

Chú thích 6: Một trong đĩa sứ có dung tích 80mL, thanh khuấy dày 1in., thanh khuấy theo phương pháp điện từ thường được dùng trong thí nghiệm này.

- 19.2 Thêm khoảng 1.0mL K_2CrO_4 vào và lắc đều. Thêm dung dịch $AgNO_3$ chuẩn thành từng giọt từ ống đong buret 25mL vào cho đến khi có màu đỏ-gạch (hoặc màu hồng). Có thể nhìn xuyên qua mẫu khi rọi ánh sáng màu vàng hoặc nhìn qua kính màu vàng.
- 19.3 Lặp lại các thao tác từ 19.1 và 19.2, sử dụng đúng một nửa lượng mẫu ban đầu, pha loãng với nước thành 50mL.
- 19.4 Nếu thể tích chuẩn độ dùng trong 19.2 bằng nửa thể tích dùng trong 19.1, thực hiện tính toán. Nếu không, khi có sự giao thoa (gây nhiễu) đáng kể phải thực hiện phép bù trừ, hoặc sử dụng phương pháp khác.

20 TÍNH TOÁN

20.1 Nồng độ ion Clo trong mẫu ban đầu tính theo công thức:

$$\text{Clo, mg/L} = \{(V_1 - V_2) \times N \times 70.906\} / S \quad (1)$$

Trong đó:

V_1 = dung dịch AgNO_3 chuẩn thêm vào để chuẩn độ mẫu trong 19.1, mL

V_2 = dung dịch AgNO_3 chuẩn thêm vào để chuẩn độ mẫu trong 19.1, mL

N = chuẩn tắc của dung dịch AgNO_3

S = Mẫu ban đầu trong 50mL mẫu thí nghiệm chuẩn bị như trong 19.1, mL

21 ĐỘ CHÍNH XÁC VÀ SAI SỐ

21.1 Độ chính xác, tính theo công thức sau:

$$S_T = 0.013X + 0.70 \quad (2)$$

$$S_0 = 0.007X + 0.53$$

Trong đó

S_T = độ chính xác tổng, mg/L

S_0 = độ chính xác từng thành phần, mg/L

X = nồng độ của ion Clo

21.2 Sai số- tổng hàm lượng ion Clo phục hồi tính như sau

Tổng thể tích thêm vào mg/L	Tổng thể tích đo được mg/L	\pm % Sai số	Ý nghĩa thỏa mãn (95% mức độ tin cậy)
250	248	-0.80	Có
80.0	79.1	-1.13	Có
8.00	7.77	-2.88	Có

21.3 Thông tin trong mục 21.2 nhận được từ thí nghiệm luân phiên của 6 phòng thí nghiệm, gồm 10 thao tác. Do không có chỉ dẫn cụ thể trong báo cáo thí nghiệm, hỗn hợp được giả thiết là nước thử loại II. Trong bảy dãy dữ liệu trình bày trong quy trình D 2777, không có số liệu nào bị loại bỏ, cũng không có điểm nào xác định là -khoảng loại bỏ-. Ba mức độ mẫu được thực hiện ít nhất trong 3 ngày. Phương pháp –bình phương nhỏ nhất” được sử dụng để xác định độ chính xác, với hệ số là 0.9959 cho S_0 và 0.9940 cho S_T

21.4 Đó là trách nhiệm của người phân tích để đảm bảo tính hợp lệ của phương pháp thí nghiệm đối với những hệ không được thí nghiệm.

PHƯƠNG PHÁP THỬ C – ĐIỆN CỰC ION HÓA LỰA CHỌN**22 PHẠM VI ÁP DỤNG**

- 22.1 Đây là phương pháp thí nghiệm được áp dụng để xác định hàm lượng ion Clo trong nước tự nhiên, nước uống và nước thải.
- 22.2 Mẫu chứa 2 đến 1000mg/L ion Clo có thể được phân tích bằng thí nghiệm này. Giới hạn nồng độ có thể tăng bằng cách pha loãng mẫu tương ứng ban đầu trước khi điều chỉnh độ bền ion.
- 22.3 Độ chính xác và sai số đạt được khi sử dụng nước thử và hỗn hợp nước lựa chọn từ nước tự nhiên và nước thải. Đó là trách nhiệm của người phân tích để đảm bảo tính hợp lệ của phương pháp thí nghiệm đối với những chất không được kiểm tra.

23 TÓM TẮT PHƯƠNG PHÁP THÍ NGHIỆM

- 23.1 Hàm lượng ion Clo đo được bằng cách sử dụng điện cực ion hóa chọn lựa Clo trong mối liên kết nối kép, điện cực tham chiếu loại bạc. Bộ phận đọc độ pH bằng độ điện kế có thang chia theo mV, hoặc một điện kế chọn ion có thang đọc nồng độ trực tiếp đối với Clo
- 23.2 Điện cực được hiệu chỉnh trong dung dịch có ion Clo, và nồng độ chưa biết được xác định, Mẫu thí nghiệm và mẫu tiêu chuẩn nên có cùng nhiệt độ.
- 23.3 Mẫu chuẩn và mẫu thí nghiệm được pha loãng bằng chất điều chỉnh độ bền ion để hạn chế hiện tượng giao thoa có thể như ammonia, Brom, lot, Sunfine.

24 GIAO THOA

- 24.1 Không có hiện tượng giao thoa nếu nồng độ của Sunfide $\geq 500\text{mg/L}$; Brom, lot $\geq 1000\text{mg/L}$, gấp 100 lần của muối/Clo, ammonia $\geq 1000\text{mg/L}$.

25 CHẤT THỬ

- 25.1 Điện kế đo pH, với thang chia mV. Phương pháp này cũng phù hợp sử dụng điện kế ion hóa lựa chọn.
- 25.2 Điện cực ion hóa lựa chọn Clo, có màng khử nhạy Bạc Clorua. Không phải tất cả các điện cực ion hóa lựa chọn đều thích hợp cho phương pháp này, vì bộ điều chỉnh độ bền ion không thích hợp với một số màng. Đặc biệt, màng bạc Clorua/Bạc Sunfide là không thích hợp do sunfide có thể bị oxi hóa do bộ điều chỉnh độ bền ion.
- 25.3 Điện cực tham chiếu khớp nối kép, loại bạc, chuẩn bị dung dịch theo mục 26.4 khi tráng dung dịch bạc phía ngoài.

Chú thích 7 - Loại khác điện cực tham chiếu khớp nối kép có thể thích hợp, nhưng trong phần dữ liệu của phương pháp này chỉ đề cập đến loại trên.

25.4 Máy trộn, que trộn từ, với thanh trộn bọc nhựa TFE-fluorocacbon.

26 CHẤT THỬ

26.1 Chất điều chỉnh độ bền ion Clo (CISA), Hòa tan 15.1g NaBr vào 800mL nước. Thêm 75mL axit HNO₃ (khối lượng riêng 1.42). Khuấy thật mạnh. Pha loãng với nước thành 1L dung dịch. Bảo quản CISA trong bình thủy tinh hoặc bình polyethylene.

Chú thích 8 - Đối với nồng độ ion Clo thấp (thấp hơn 5mg/L, thì axit HNO₃ phải chứa hàm lượng ion Clo không lớn hơn 0.005% và NaBr chứa hàm lượng ion Clo không lớn hơn 0.003%.

26.1.1 Cảnh báo: NaBr bị oxi hóa mạnh nên phải được giữ kín. Cũng nên chú thích rằng việc chuẩn bị và hòa CISA nên được thực hiện ở khu vực thông gió tốt, có nắp đậy.

26.2 Dung dịch Clo, dự trữ (1000mg/L) hòa tan 1.648g NaCl (đã sấy khô trong 1h ở nhiệt độ 600°C), và nước trong bình có chia vạch thể tích và pha loãng thành 1L dung dịch.

26.3 Dung dịch Clo, chuẩn (100, 10, và 1mg/L) Dùng pipet thể tích, lấy 100, 10 và 1mL từ dung dịch dự trữ vào bình thể tích có dung tích 1L và pha loãng với nước thành 1L dung dịch mới.

26.4 Dung dịch tráng ngoài điện cực tham chiếu khớp nối kép: Pha loãng 1 thể tích CISA với 1 thể tích nước.

27 HIỆU CHỈNH

27.1 Trộn dung dịch Clo chuẩn nồng độ 1000mg/L và chất thử CISA với thể tích tương đương nhau. Thực hiện tương tự với 3 dung dịch chuẩn khác.

27.2 Trộn nước và chất thử CISA theo tỷ lệ thể tích bằng nhau.

27.3 Đặt điện cực vào dung dịch trong 27.2, khuấy mạnh, đợi 3 đến 5 phút, đọc số đọc mV. Dung dịch này không cho thêm Clo, và số đọc không thực sự ổn định.

27.4 Lau thật sạch điện cực, đặt vào hỗn hợp 1mgCl⁻/L-CISA và khuấy mạnh. Đợi 1 đến 2 phút và đọc kết quả.

27.4.1 Nếu số đọc trong mục 27.3 và 27.4 thấp hơn 15mV, thì có hiện tượng nhiễm Cl vào nước thử gây ảnh hưởng nhỏ tới kết quả, và chất thử tinh khiết không đạt được.

27.5 Lau sạch điện cực, đặt vào hỗn hợp 10mgCl⁻/L-CISA và khuấy mạnh, Đợi 1 đến 2 phút và đọc kết quả

27.6 Thực hiện lại bước 27.5 với hỗn hợp 100 và 1000mgCl⁻/L-CISA

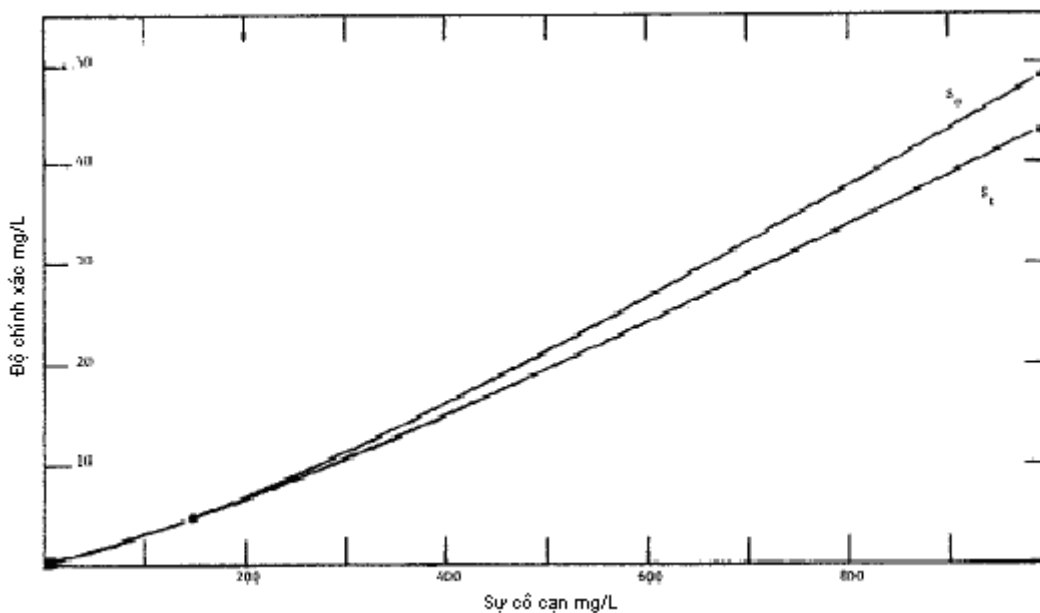
27.7 Chuẩn bị vẽ đường cong hiệu chỉnh, trên đồ thị bán loga. Một trục là số đọc, trục còn lại là nồng độ của mỗi dung dịch sử dụng. Chú thích rằng thể tích đúng có chứa trong đường cong hiệu chỉnh, vì thế mẫu được phân tích theo phần 28 có thể đọc một cách trực tiếp.

28 TRÌNH TỰ

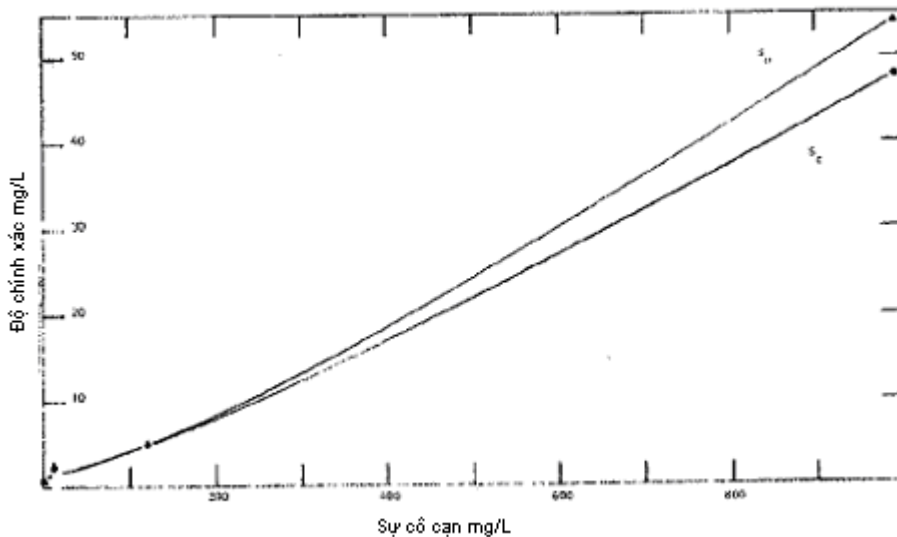
- 28.1 Trộn mẫu và chất thử CISA theo tỷ lệ thể tích bằng nhau, khuấy đều trong 1 đến 2 phút.
- 28.2 Lắp điện cực, đợi 1 đến 2 phút, ghi số đọc
- 28.3 Đọc nồng độ ion Clo của mẫu trực tiếp trên đường cong hiệu chỉnh, mg/L.

29 ĐỘ CHÍNH XÁC VÀ SAI SỐ

- 29.1 Độ chính xác: Độ chính xác tổng và độ chính xác từng thành phần, với giới hạn thiết kế, dao động theo số lượng thí nghiệm, xem hình 1, đối với nước thử, và hình 2 đối với hệ thống nước được chọn. Hệ thống này bao gồm nước tự nhiên và nước thải.
- 29.2 Sai số: Phục hồi tổng lượng Clo đã biết từ nước thử và hệ thống nước được chọn được trình bày trong bảng 1.
- 29.3 Thông tin trong bảng 1 tập hợp từ thí nghiệm luân phiên của 5 phòng thí nghiệm, bao gồm 7 thao tác. Trong bảy dãy dữ liệu trình bày trong quy trình D 2777, không có số liệu nào bị loại bỏ, cũng không có điểm nào xác định là “khoảng loại bỏ”. Bốn mức độ mẫu được thực hiện ít nhất trong 3 ngày.
- 29.4 Đó là trách nhiệm của người phân tích để đảm bảo tính hợp lệ của phương pháp thí nghiệm đối với những chất không được thí nghiệm.
- 29.5 Độ chính xác và sai số của phương pháp thử này phù hợp với quy trình D 2777-77. Với sự cho phép trong mục 1.5 của quy trình D 2777-86, độ chính xác và sai phù hợp với các yêu cầu về nghiên cứu trong phòng thí nghiệm của Hội đồng xét duyệt tiêu chuẩn D19.



Hình 1. Độ chính xác liên phòng thí nghiệm của clorua được tìm thấy trong nước thử (ion lựa chọn điện cực)



Hình 2 Độ chính xác liên phòng thí nghiệm của clorua được tìm thấy trong hệ thống nước được chọn (ion lựa chọn điện cực)

Bảng 1 Xác định sai số (ion lựa chọn điện cực)

	Khối lượng Thêm vào, mg/L	Khối lượng Tìm thấy, mg/L	Sai số \pm %	ý nghĩa thống kê (mức tin cậy 95%)
Nước thử	1.1	1.03	-6.4	Không
	10.0	9.94	-0.6	Không
	150	148.8	-0.8	Không
	1000	992	-0.8	Không
Hệ thống nước	1.1	1.04	-5.5	Không
	10.0	10.24	+2.4	Không
	150	146.0	-2.7	Không
	1000	991	-0.9	Không

30 KIỂM TRA CHẤT LƯỢNG

30.1 Giá trị phân tích theo phương pháp này được bảo đảm chắc chắn tính hợp lệ và độ chính xác trong giới hạn tin cậy của thí nghiệm, quy trình kiểm tra chất lượng QC phải theo các bước sau đối với việc xác định hàm lượng ion Cl_o:

30.2 Hiệu chỉnh và kiểm tra hiệu chỉnh:

30.2.1 Phân tích với ít nhất 3 mẫu chuẩn chứa nồng độ ion Cl_o được xếp vào các loại có nồng độ mong muốn trước khi phân tích để hiệu chỉnh việc chuẩn độ hoặc dụng cụ.

30.2.2 Kiểm tra việc chuẩn độ hoặc hiệu chỉnh thiết bị sau khi chuẩn hóa bằng phân tích nồng độ chuẩn của một trong đường cong hiệu chỉnh chuẩn nồng độ. Số đọc sẽ vào khoảng 4% của hiệu chỉnh chuẩn. Tiếp đến, nồng độ của giữa giới hạn chuẩn vào khoảng \pm 15% của nồng độ đã biết.

30.2.3 Nếu việc hiệu chỉnh không được kiểm tra, thực hiện hiệu chỉnh lại chuẩn độ hoặc thiết bị.

30.3 Kích thước ban đầu của dung lượng xác định trong phòng thí nghiệm:

- 30.3.1 Nếu một phòng thí nghiệm không được thực hiện việc kiểm tra trước, hoặc nếu có sự thay đổi chính trong hệ thống đo, ví dụ, quá trình phân tích mới, dụng cụ đo mới, vv..., việc xác định độ chính xác và độ lệch phải thực hiện để minh giải khả năng xác định trong phòng thí nghiệm.
- 30.3.2 Phân tích bảy dung dịch chuẩn lặp lại chuẩn bị từ Vật liệu Tham chiếu độc lập có ion Clo nồng độ giới hạn – trung bình. Tính cơ bản và hóa học của dung dịch nên tương đương để dung dịch sử dụng trong mối liên quan nghiên cứu chặt chẽ. Mỗi lần lặp lại được thực hiện nhờ vào phương pháp phân tích bao gồm quy trình bảo quản và xử lý mẫu. Việc lặp lại có thể lấy rải rác các mẫu.
- 30.3.3 Tính độ lệch trung bình và độ lệch chuẩn của bảy giá trị và so sánh với giới hạn được chấp nhận trong mục 14.2, 21.2 và 29.2. Nghiên cứu này nên được thực hiện cho đến khi phục hồi được giới hạn trong mục 14.2, 21.2 và 29.2. Nếu nồng độ khác nồng độ đề nghị được sử dụng, tham khảo quy trình D 5847 để biết thêm thông tin về việc phân tích thí nghiệm F và thí nghiệm T trong việc đánh giá khả năng chấp nhận của độ lệch chuẩn và độ lệch trung bình.
- 30.4 Kiểm tra mẫu trong phòng thí nghiệm (LCS):
- 30.4.1 Để đảm bảo thí nghiệm thực hiện trong tầm kiểm soát, phân tích LCS chứa ion Clo có nồng độ nằm trong giới hạn-trung bình với mỗi mẻ mẫu hoặc 10 mẫu. Nếu có số lượng lớn mẫu phân tích trong một mẻ, phân tích LCS mỗi lần sau 10 mẫu. LCS phải thực hiện dựa vào các bước phân tích bao gồm bảo quản và xử lý mẫu. Kết quả LCS đạt được nằm trong khoảng 15% của nồng độ đã biết.
- 30.4.2 Nếu kết quả không nằm trong giới hạn trên, việc phân tích mẫu phải dừng lại cho đến khi vấn đề được giải quyết, và tất cả các mẫu phải được phân tích lại, hoặc kết quả phải đạt được tiêu chuẩn với dấu hiệu chúng tuân theo quy trình chuẩn của phương pháp thí nghiệm
- 30.5 Phương pháp mẫu nền:
- 30.5.1 Phân tích nước thử nền trong mỗi mẻ thí nghiệm. Nồng độ ion Clo tìm được trong mẫu nền nên nhỏ hơn 0.5 lần giá trị nhỏ nhất của hiệu chỉnh chuẩn. Nếu nồng độ ion Clo tìm được trên mức này, thì phân tích mẫu dừng lại cho đến khi hiện tượng nhiễm loại trừ, và mẫu nền được chỉ ra là không có hiện tượng nhiễm bằng hoặc trên mức này, hoặc kết quả phải đạt được tiêu chuẩn với dấu hiệu chúng tuân theo quy trình chuẩn của phương pháp thí nghiệm.
- 30.6 Hiện tượng xung nhiễu (Matrix Spike-MS)
- 30.6.1 Để kiểm tra hiện tượng giao thoa (gây nhiễu) trong các hệ mẫu đang được thí nghiệm, tiến hành kiểm tra MS trên ít nhất một mẫu từ mỗi mẻ bằng cách ấn một thước đo xuống mẫu đã biết nồng độ ion và lấy chúng đem đi phân tích.
- 30.6.2 Nồng độ xung nhiễu cộng với nồng độ ban đầu của ion Cl phải không vượt quá tiêu chuẩn hiệu chỉnh cao. Nồng độ trong mẫu có xung nhiễu gấp 2 đến 5 lần nồng độ phân tích trong mẫu không bị xung nhiễu, hoặc 10 đến 50 lần giới hạn phát hiện của phương pháp thí nghiệm, hoặc lớn hơn.

30.6.3 Tính phần trăm phục hồi của xung nhiễu (P) sử dụng công thức sau:

$$P = 100\{A(V_s + V) - BV_s\}/CV \quad (3)$$

Trong đó

- A = nồng độ phân tích (mg/L) trong mẫu có hiện tượng xung nhiễu.
- B = nồng độ phân tích (mg/L) trong mẫu không có hiện tượng xung nhiễu.
- C = nồng độ (mg/L) phân tích trong dung dịch xung nhiễu.
- V_s = Thể tích (mL) của mẫu sử dụng, và
- V = thể tích (mL) khi thêm chất gây xung nhiễu.

30.6.4 Phần trăm phục hồi của xung nhiễu nằm trong khoảng giới hạn, dựa vào nồng độ phân tích, có liệt kê trong Hướng dẫn D 5810, bảng 1. Nếu phần trăm phục hồi không nằm trong giới hạn này, thì hiện tượng giao thoa không tồn tại trong mẫu được lựa chọn cho xung nhiễu. Với điều kiện này, phải thực hiện một trong những chỉnh sửa sau: Hệ giao thoa phải được loại bỏ, tất cả các mẫu trong một mẻ phải được phân tích bằng thí nghiệm không có sự ảnh hưởng của giao thoa, hoặc kết quả phải đạt được tiêu chuẩn với dấu hiệu chúng tuân theo quy trình chuẩn của phương pháp thí nghiệm

Chú thích 9: hệ số phục hồi xung nhiễu được chấp nhận phụ thuộc vào nồng độ phân tích của thành phần gây giao thoa. Xem Hướng dẫn D 5810 để biết thêm thông tin.

30.7 Lập lại:

- 30.7.1 Để kiểm tra độ chính xác của phân tích mẫu, phân tích lại mẫu bản sao của mỗi mẻ. Nếu nồng độ của ion Clo nhỏ hơn năm lần giới hạn phát hiện của phương pháp, thì giá trị xung nhiễu lập lại (MSD) được sử dụng.
- 30.7.2 Tính độ lệch chuẩn của giá trị lập lại và so sánh với độ chính xác liên phòng trong hệ nghiên cứu sử dụng thí nghiệm F. Tham khảo mục 6.4.4 của Tiêu chuẩn D 5847 để có thêm thông tin về áp dụng phương pháp thử F.
- 30.7.3 Nếu kết quả vượt quá giới hạn độ chính xác, mỗi mẻ phải tiến hành phân tích lại hoặc kết quả phải đạt được tiêu chuẩn với dấu hiệu chúng tuân theo quy trình chuẩn của phương pháp thí nghiệm.

30.8 Nguyên liệu tham chiếu độc lập (IRM):

- 30.8.1 Trong tiến trình kiểm tra chất lượng kết quả tạo từ phương pháp thí nghiệm, việc phân tích nguyên liệu tham chiếu độc lập thực hiện trên mẫu quy định trong phòng thí nghiệm theo phương pháp chia tư (ít nhất một trong bốn mẫu). Nồng độ của IRM nên nằm trong khoảng giới hạn – trung bình của phương pháp được lựa chọn. Giá trị đạt được phải nằm trong giới hạn kiểm soát đã được thiết lập trong phòng thí nghiệm.

31 CÁC TỪ KHOÁ

31.1 Phân tích, Clo, điện cực, chuẩn độ, nước.

PHỤ LỤC

X1 LÝ DO PHƯƠNG PHÁP BỊ GIÁN ĐOẠN

X1.1 Phương pháp thử C:

X1.1.1 Phương pháp thử này bị gián đoạn năm 1988. Có thể tìm thấy toàn bộ phương pháp trong Hướng dẫn Tiêu chuẩn ASTM năm 1988, Tập 11.01.

X1.1.2 Phương pháp này có thể được áp dụng cho nước có chứa hàm lượng ion Clo có nồng độ từ 0.10 đến 10mg/L.

X1.1.3 Dung dịch (Sắt amoniac Sunphat và Thủy ngân ..) được cho thêm vào mẫu thí nghiệm để tạo ra ion thyoanic sẽ kết hợp với sắt để tạo ra Sắt thyoanic màu đỏ. Cường độ của màu, là một phần thể hiện nồng độ ion Clo, được đo bằng máy quang kế với bước sóng 463nm, bằng mắt thường so với dung dịch chuẩn.

X1.1.4 Phương pháp thử này gián đoạn bởi vì không đủ phòng thí nghiệm liên kết với nhau để đạt được độ chính xác và sai số theo yêu cầu trong Tiêu chuẩn D 2777.

TÓM TẮT NHỮNG THAY ĐỔI

- (1) Hướng dẫn D 5810, Quy trình D 5847 và E 200 thêm phần 2
- (2) Mục 5.2 được sửa là dùng nước loại I
- (3) Tài liệu tham khảo Quy trình E 200 phần 18.2 được chỉnh lại
- (4) Thêm phần 30.