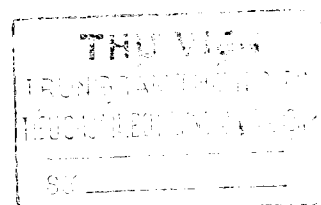


TCVN 6202 : 1996

ISO 6878-1 : 1986 (E)

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH PHỐTPHO
PHƯƠNG PHÁP TRẮC PHỔ DÙNG AMONI MOLIPDAT**

*Water quality - Determination of phosphorus
Ammonium molybdate spectrometric method*



HÀ NỘI - 1996

Lời nói đầu

TCVN 6202 : 1996 hoàn toàn tương đương với ISO 6878-1 : 1986(E);

TCVN 6202 : 1996 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN / TC 135 / F9 / SC1 Nước tinh lọc biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn - Đo lường - Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

Lời giới thiệu

Tiêu chuẩn này liên quan đến xác định hợp chất photpho trong nước ngầm, nước bề mặt và nước thải, ở các nồng độ khác nhau, hòa tan và không tan.

Phương pháp trắc phổ sau khi vô cơ bằng axit sunfuric và axit pecloric, đối với nước thải ô nhiễm nặng, sẽ được nghiên cứu ở ISO 6878-2.

Chất lượng nước – Xác định photpho

Phương pháp trắc phổ dùng amoni molipdat

Water quality - Determination of phosphorus
Ammonium molybdate spectrometric method

1 Phạm vi và lĩnh vực áp dụng

Tiêu chuẩn này nêu ra phương pháp xác định

octophotphat (xem chương một)

octophotphat sau khi chiết (xem chương hai)

photphat và octophotphat thủy phân (xem chương ba)

Tổng photpho hòa tan và tổng photpho sau khi phân hủy (xem chương bốn).

Các phương pháp này có thể áp dụng với tất cả các loại nước kể cả nước biển và nước thải. Các mẫu có hàm lượng photpho trong khoảng từ 0,005 mg đến 0,8 mg P/l có thể xác định theo phương pháp này không cần pha loãng.

Qui trình chiết cho phép xác định photpho trong các mẫu có hàm lượng photpho nhỏ hơn, với giới hạn phát hiện là 0,000 5 mg/l.

Xem phụ lục các chất gây nhiễu đã biết. Có thể có các chất gây nhiễu khác và cần thiết phải kiểm lại nếu có thì phải loại trừ chúng.

2 Nguyên tắc

Phản ứng giữa ion octophotphat và dung dịch axit chứa molipdat và ion antimon sẽ tạo ra phức chất antimon photphomolipdat.

Khử phức chất bằng axit ascorbic tạo thành phức chất molipden màu xanh đậm. Đo độ hấp thu có thể xác định được nồng độ octophotphat.

Có thể xác định được polyphotphat và một số photpho hữu cơ bằng cách thủy phân với axit sunfuric để chuyển chúng sang dạng octophotphat ứng với molipdat. Một số hợp chất photpho hữu cơ chuyển bằng cách vô cơ với pesunfat. Có thể xử lý cẩn thận hơn bằng vô cơ với HNO_3 và H_2SO_4 nếu cần thiết.

Chương một - Xác định octophotphat

3 Thuốc thử

Chỉ dùng các thuốc thử loại phân tích và dùng nước cất có hàm lượng photpho không đáng kể so với nồng độ photpho nhỏ nhất trong mẫu cần xác định.

Với hàm lượng photpho thấp, cần dùng nước cất hai lần với dụng cụ cất hoàn toàn bằng thủy tinh. Nước khử ion cần kiểm tra theo qui trình trong tài liệu tham khảo.

3.1 Axit sunfuric, dung dịch, $\alpha(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9 \text{ mol/l}$

Cho $500 \text{ ml} \pm 5 \text{ ml}$ nước vào cốc có mỏ 2 lít. Thêm cẩn thận, từ từ và khuấy đều $500 \text{ ml} \pm 5 \text{ ml}$ axit sunfuric đậm đặc ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$).

3.2 Axit sunfuric, dung dịch, $\alpha(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,5 \text{ mol/l}$

Cho $500 \text{ ml} \pm 5 \text{ ml}$ nước vào cốc có mỏ 2 lít. Thêm cẩn thận, từ từ và khuấy đều $500 \text{ ml} \pm 5 \text{ ml}$ dung dịch axit sunfuric (3.1) và trộn kỹ.

3.3 Axit sunfuric, dung dịch, $\alpha(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/l}$

Cho $300 \text{ ml} \pm 3 \text{ ml}$ nước vào cốc có mỏ 1 lít. Thêm cẩn thận $110 \text{ ml} \pm 2 \text{ ml}$ dung dịch axit sunfuric (3.1) vừa khuấy đều vừa làm lạnh. Pha loãng bằng nước tới $500 \text{ ml} \pm 2 \text{ ml}$ và trộn kỹ.

3.4 Natri hydroxit, dung dịch $\alpha(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/l}$

Hòa tan 80 g NaOH hạt trong nước, làm lạnh và pha loãng bằng nước tới 1 lít.

3.5 Axit ascorbic, dung dịch 100 g/l

Hòa tan 10 g axit ascorbic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) trong 100 ml nước.

Dung dịch này ổn định trong 2 tuần nếu giữ trong lọ thủy tinh màu nâu và trong tủ lạnh, và có thể sử dụng được đến khi dung dịch này không màu.

3.6 Molipdat trong axit, dung dịch 1

Hòa tan 13 g amoni heptamolipdat tetrahydrat $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ trong 100 ml nước. Hòa tan 0,35 g antimon kali tartrat hemihydrat $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ trong 100 ml nước.

Thêm dung dịch molipdat vào 300 ml dung dịch axit sunfuric 9 mol/l (3.1), khuấy đều. Thêm dung dịch tartrat và trộn kỹ.

Thuốc thử này ổn định trong hai tuần nếu được giữ trong lọ thủy tinh màu nâu.

3.7 Molipdat trong axit, dung dịch 2

Thêm 230 ml dung dịch axit sunfuric 9 mol/l (3.1) vào 70 ml nước, làm lạnh, sau đó thêm dung dịch molipdat và tartrat như trong 3.6.

Thuốc thử này dùng khi mẫu đã được axit hóa với 1 ml dung dịch axit sunfuric 4,5 mol/l (3.2) cho 100 ml (xem chương ba và chương bốn).

Thuốc thử này ổn định ít nhất trong 2 tháng.

3.8 Dung dịch bổ chính độ đục-màu

Trộn hai phần thể tích dung dịch axit sunfuric 9 mol/l (3.1) và một phần thể tích axit ascobic (3.5).

Thuốc thử này ổn định trong vài tuần nếu được bảo quản trong lọ thủy tinh nâu và để trong tủ lạnh.

3.9 Natri thiosunfat pentahydrat, dung dịch 12,0 g/l ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Hòa tan 1,20 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ trong 100 ml nước.

Thêm 50 mg Na_2CO_3 làm chất bảo quản.

Thuốc thử này ổn định trong vài tuần khi giữ trong lọ thủy tinh màu nâu.

3.10 Octophotphat, dung dịch chuẩn gốc 50 mg P/l

Sấy khô vài gam kali dihydrogenphotphat tới khối lượng không đổi ở 105°C. Hòa tan 0,219 7 g KH_2PO_4 trong 800 ml nước trong bình định mức 1 000 ml. Thêm 10 ml dung dịch H_2SO_4 4,5 mol/l (3.2) và thêm nước tới vạch.

Dung dịch này ổn định ít nhất trong một tuần nếu giữ trong lọ thủy tinh nút kín. Tốt nhất là để trong tủ lạnh.

3.11 Octophotphat, dung dịch chuẩn 2 mg P/l

Dùng pipét lấy 20 ml dung dịch chuẩn gốc octophotphat (3.10) cho vào bình định mức 500 ml. Thêm nước tới vạch.

Chuẩn bị dung dịch này trong ngày phân tích.

1 ml dung dịch chuẩn này chứa 2 µg photpho.

4 Thiết bị

Dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường, và

4.1 Máy đo phổ kế, loại lăng kính, loại ghi hoặc lọc, có khả năng đặt được các cuvet dày từ 10 mm đến 50 mm. Phổ kế được chọn cần thích hợp để đo độ hấp thụ trong vùng nhìn thấy và gần vùng hồng ngoại của quang phổ. Bước sóng nhạy nhất là 880 nm, nhưng với độ nhạy cần thiết có thể đo ở 700 nm.

Chú thích – Có thể sử dụng quang phổ kế với cuvet 100 mm nếu có sẵn, nhưng giới hạn phát hiện sẽ thấp hơn.

4.2 Bộ phận gắn thiết bị lọc, để giữ bộ lọc màng với kích thước lỗ 0,45 μm

Cần chú ý về chuẩn bị dụng cụ thủy tinh

Khi chuẩn bị dụng cụ thủy tinh cần rửa với dung dịch axit HCl nóng 2 mol/l và tráng kỹ bằng nước. Không dùng bột giặt chứa photphat.

Chuẩn bị dụng cụ thủy tinh chỉ dùng cho xác định photpho. Sau khi dùng cần rửa sạch như trên và úp ngược và giữ cho tới khi cần dùng.

Đồ thủy tinh dùng để phát triển màu cần tráng luôn với dung dịch NaOH (3.4) để loại trừ các phức chất có màu thường bám thành màng mỏng trên thành đồ thủy tinh.

5 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

5.1 Lấy mẫu

Lấy mẫu vào lọ polyetylen, polyvinyl clorua hoặc tốt nhất là lọ thủy tinh. Trong trường hợp nồng độ photphat thấp, nhất thiết phải dùng lọ thủy tinh.

5.2 Chuẩn bị mẫu thử

Lọc mẫu (5.1) trong vòng 4 giờ sau khi lấy mẫu. nếu mẫu đã được giữ lạnh, cần đưa về nhiệt độ trong phòng trước khi lọc.

Lọc mẫu qua màng lọc kích thước lỗ 0,45 μm (xem chú thích 1 và 2) mới được rửa sạch để loại bỏ các photphat bằng cách cho 200 ml nước ấm 30°C – 40°C chảy qua. Vứt bỏ phần nước rửa này đi. Đổ bỏ 10 ml mẫu lọc đầu tiên. Sau đó lấy phần còn lại vào lọ thủy tinh sạch, khô để xác định octophotphat như mô tả trong điều 6.

Nếu dịch lọc có pH ngoài khoảng 3 – 10, điều chỉnh bằng dung dịch NaOH (3.4) hoặc dung dịch H₂SO₄ 2 mol/l (3.3).

Chú thích

- 1) Thời gian lọc cần không quá 10 phút. Nếu cần thiết, dùng bộ lọc có đường kính lớn hơn.
- 2) Mạng lọc cần phải kiểm tra hàm lượng photpho. Các màng lọc không chứa photpho có bán sẵn trên thị trường.

6 Cách tiến hành

6.1 Phần mẫu thử

Thể tích phần mẫu thử lớn nhất dùng là 40,0 ml. Thể tích này phù hợp để xác định nồng độ octophotphat tới $p_p = 0.8 \text{ mg/l}$ khi dùng cuvet dày 10 mm để đo độ hấp thu của phức chất màu tạo bởi phản ứng với thuốc thử axit molipdat. Với nồng độ photphat cao hơn, dùng phần mẫu thử nhỏ hơn như trong bảng 1. Nồng độ photphat trong khoảng dưới của đường chuẩn tốt nhất nên xác định độ hấp thu trong cuvet dày 40 mm hoặc 50 mm.

Bảng 1

Nồng độ octophotphat mg/l	Thể tích phần mẫu thử ml	Chiều dày cuvet mm
0,0 - 0,8	40,0	10
0,0 - 1,6	20,0	10
0,0 - 3,2	10,0	10
0,0 - 6,4	5,0	10
0,0 - 0,2	40,0	40 hoặc 50

6.2 Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng song song với phân tích mẫu, theo đúng qui trình, cùng một lượng thuốc thử nhưng dùng nước thay thế cho mẫu thử.

6.3 Hiệu chuẩn

6.3.1 Chuẩn bị dãy dung dịch hiệu chuẩn

Dùng pipet lấy 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 và 10,0 ml dung dịch chuẩn octophotphat (3.11) cho vào dãy bình định mức dung tích 50 ml. Pha loãng bằng nước tới khoảng 40 ml. Chuẩn bị tương tự với các khoảng nồng độ photphat khác.

6.3.2 Phát triển màu

Thêm vào mỗi bình 1 ml dung dịch axit ascorbic (3.5) và 2 ml dung dịch axit molipdat (3.6). Thêm nước tới vạch và lắc kỹ.

6.3.3 Đo phổ

Đo độ hấp thu của mỗi dung dịch sau 10 phút và 30 phút ở bước sóng 880 nm, hoặc 700 nm với độ nhạy thấp hơn. Dùng nước trong cuvet so sánh.

6.3.4 Dụng đường chuẩn

Vẽ đồ thị độ hấp thu theo hàm lượng photpho (mg/l) của dãy dung dịch hiệu chuẩn. Quan hệ giữa độ hấp thu và hàm lượng P là tuyến tính. Xác định hàm số độ dốc của đồ thị.

Thường xuyên kiểm tra lại đường chuẩn nhất là khi dùng mề.hóa chất mới. Pha dung dịch hiệu chuẩn cho từng loại mẫu.

6.4 Xác định

6.4.1 Phát triển màu

Dùng pipét lấy lượng mẫu thử đã định vào bình định mức dung tích 50 ml và pha loãng với nước tới 40 ml 2 ml nếu cần. Tiếp tục như đã mô tả ở 6.3.2.

Chú thích

1) Nếu mẫu thử chứa asenat cần phải khử bằng thiosunphat thành asen. Việc khử toàn bộ asenat đến nồng độ ít nhất là 2 mg asen/lít.

Chuyển bằng pipet nhiều nhất là 40 ml mẫu vào bình định mức 50 ml. Thêm 1 ml dung dịch axit ascorbic (3.5) và 1 ml dung dịch thiosunphat (3.9) khuấy và để quá trình khử kéo dài 10 phút $\pm$ 1 phút, sau đó thêm 2 ml dung dịch axit molipdat I (3.7). Thêm nước tới vạch.

2) Nếu mẫu đục hoặc có màu, thêm 3 ml thuốc thử bổ chính độ đục, màu (3.8). độ hấp thu của dung dịch này phải được trừ đi khi tính độ hấp thu ở mục 6.4.2.

3) Độ hấp thu ở 700 nm sẽ mất khoảng 30% độ nhạy so với đo ở 880 nm.

6.4.2 Đo phổ

Xem 6.3.3.

Chú thích – Nếu mẫu chứa chất gây nhiễu asenat đã xử lý bằng thiosunphat, cần đo trong vòng 10 phút, nếu không mẫu sẽ bị nhạt đi.

7 Biểu thị kết quả

7.1 Tính toán

Nồng độ octophotphat ρ_p , biểu thị bằng mg/l được tính theo công thức:

$$\rho_p = \frac{(A - A_0) f V_{\max}}{V_s}$$

trong đó

A là độ hấp thu của mẫu thử;

A_0 là độ hấp thu của dung dịch thử mẫu trắng;

f là hàm số độ dốc đồ thị hiệu chuẩn;

$V_{\max}$ là thể tích mẫu (40 ml) của mẫu thử;

V_s là thể tích thực của mẫu thử, mililit.

Báo cáo nồng độ photpho như sau, không lấy hơn 3 số có nghĩa

$\rho_p < 0,1$ mg/l lấy đến 0,001 mg/l

$0,1 < \rho_p < 10$ mg/l lấy đến 0,01 mg/l

$\rho_p > 10$ mg/l lấy đến 0,1 mg/l

7.2 Độ chính xác

Số liệu về độ chính xác ghi ở bảng 2 được thu thập từ 16 phòng thí nghiệm.

Chú thích – Về nhiều xem phụ lục A.

8 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả bao gồm các thông tin sau:

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết mẫu;
- tham khảo tiêu chuẩn này;
- tham khảo phương pháp đã dùng;
- kết quả thu được;
- điều kiện phân tích;
- các thao tác không ghi trong tiêu chuẩn này hoặc chỉ ra như sự tự ý chọn hoặc các tình huống bất thường có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Bảng 2

Mô tả mẫu	Số mẫu, n	Trung bình, $\mu\text{g/l}$	Độ lệch chuẩn		
			Độ lặp lại	Độ tái lập	
			Tuyệt đối $\mu\text{g/l}$	Tuyệt đối $\mu\text{g/l}$	Tương đối %
Octophotphat có polyphosphat	70	57,6	2,20	10,8	18,8
Octophotphat	69	312,7	4,81	32,4	10,4
Octophotphat có polyphosphat và asenat	78	192,0	4,01	34,8	17,6
Octophotphat có asenat	78	101,3	5,77	22,1	21,8

Chương 2 – Xác định octophotphat sau khi chiết

Phương pháp này dùng để xác định photphat trong mẫu với nồng độ nhỏ hơn 10 µg/l.

9 Thuốc thử

Sử dụng thuốc thử mô tả trong 3.5 và 3.6, và:

9.1 1-Hexanola ($C_6H_{13}OH$)

9.2 Etanola (C_2H_5OH)

9.3 Octophotphat , dung dịch chuẩn 0,5 mg P/l

Dùng pipet lấy 5,0 ml dung dịch gốc chuẩn octophotphat (3.10.1) vào bình định mức dung tích 500 ml. Thêm nước đến vạch và khuấy đều.

Chuẩn bị dung dịch này trong ngày.

10 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Xem điều 5.

11 Cách tiến hành

11.1 Phần mẫu thử

Dùng ống đong lấy 350 ml mẫu (5.2), chuyển sang phễu chiết 500 ml.

11.2 Thử mẫu trắng

Tiến hành thí nghiệm trắng song song với phân tích mẫu, cùng theo một qui trình và sử dụng cùng lượng thuốc thử như với phân tích mẫu, nhưng thay thế mẫu bằng 350 ml nước.

11.3 Hiệu chuẩn

11.3.1 Chuẩn bị dãy dung dịch hiệu chuẩn

Dùng microburet lấy 1,4; 2,8; 4,2; 5,6 và 7,0 ml dung dịch octophotphat chuẩn (9.3) vào dãy 5 phễu tách 500 ml. Pha loãng mỗi dung dịch tới 350 ml $\pm$ 10 ml bằng nước, lắc trộn kỹ. Những dung dịch này chứa octophotphat với nồng độ ρ_p 2; 4; 6; 8 và 10 µg/l tương ứng.

11.3.2 Phát triển màu

Vừa lắc vừa thêm 7,0 ml $\pm$ 0,1 ml dung dịch axit ascorbic (3.5) và 14,0 ml $\pm$ 0,1 ml dung dịch axit molipdat 1 (3.6) vào mỗi bình. Sau 15 phút, thêm 40,0 ml $\pm$ 0,1 ml 1-hexanola (9.1) vào các bình. Đậy kín và lắc kỹ trong 1 phút để tách và dùng pipet lấy 30,0 ml mỗi phần trên chiết bằng 1-hexanola cho vào các bình định mức khô dung tích 50 ml. Thêm 1,0 ml $\pm$ 0,2 ml etanola (9.2) vào mỗi bình và pha loãng bằng 1-hexanola (9.1) tới vạch. Loại bỏ lớp dưới của các phễu chiết.

11.3.3 Đo phổ

Đo độ hấp thu của mỗi dung dịch ở 680 nm trong cuvet dày 40 mm $\div$ 50 mm, dùng 1-hexanola trong cuvet so sánh.

11.3.4 Dụng đường chuẩn

Vẽ đồ thị liên quan giữa độ hấp thu và hàm lượng photphat ($\mu\text{g/l}$) trong dung dịch hiệu chuẩn. Xác định hàm số độ nghiêng của đồ thị. Kiểm tra đồ thị thường xuyên, nhất là khi dùng mẻ hóa chất mới.

11.4 Xác định

11.4.1 Phát triển màu

Xử lý phần mẫu thử (11.1) theo qui định trong 11.3.2 như đối với dung dịch hiệu chuẩn.

11.4.2 Đo phổ

Xem 11.3.3.

12 Biểu thị kết quả

Nồng độ octophotphat ρ_p , tính bằng miligam trên lít, theo công thức:

$$\rho_p = (A - A_0)f$$

trong đó

A là độ hấp thu của mẫu thử;

A_0 là độ hấp thu của mẫu trắng;

f là góc trong đường chuẩn.

Báo cáo kết quả chính xác tới 0,000 1 mg/l.

Ghi giá trị nhỏ hơn 0,000 5 mg/l là " $\rho_p < 0,000 5 \text{ mg/l}$ ".

Chú thích – Về sự nhiều xem phụ lục A.

13 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả bao gồm các thông tin sau:

- a) mọi thông tin cần thiết để nhận dạng mẫu một cách đầy đủ;
- b) tham khảo tiêu chuẩn này;
- c) tham khảo phương pháp sử dụng;
- d) kết quả nhận được;
- e) điều kiện thí nghiệm;
- f) các chi tiết thao tác không nêu trong chương này hoặc không chỉ ra như sự tự ý chọn hoặc các tình huống bất thường khác có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Chương 3 – Xác định photphat thủy phân và octophotphat thủy phân

KHÔNG SẠO CHỤP BẰNG MÁY

14 Thuốc thử

Dùng các thuốc thử trong 3.2; 3.5 và 3.7.

15 Thiết bị

Xem điều 4.

16 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

16.1 Lấy mẫu

Xem 5.1.

16.2 Chuẩn bị mẫu thử

Lọc và phân tích mẫu (5.1) ngay sau khi lấy mẫu càng nhanh càng tốt. Nếu mẫu được bảo quản lạnh, để mẫu tới nhiệt độ phòng trước khi lọc.

Lọc mẫu qua màng lọc có cỡ lỗ $0,45\text{ }\mu\text{m}$ (xem chú thích 1 và 2 của 5.2) vừa được rửa bằng 200 ml nước ấm 30°C – 40°C để loại photphat. Loại bỏ nước rửa. Loại 10 ml mẫu lọc đầu tiên và thu phần còn lại vào lọ thủy tinh sạch, khô.

Thêm 1 ml dung dịch axit sunfuric 4,5 mol/l (3.2) cho mỗi 100 ml mẫu để chỉnh pH tới 1. Giữ dịch lọc nơi mát và tối tới khi phân tích.

17 Cách tiến hành

17.1 Phần mẫu thử

Tùy theo nồng độ photphat ước tính có trong mẫu (xem bảng 1) dùng pipet lấy nhiều nhất là 40 ml mẫu (16.2) cho vào bình nón. Nếu cần, dùng nước pha loãng tới 40 ml. Axit hóa mẫu với dung dịch axit sunfuric 4,5 mol/l (3.2) tới pH nhỏ hơn 1 và đun sôi nhẹ trong 30 phút.

Thêm nước để giữ thể tích trên 25 ml. Làm nguội, chỉnh pH tới 3–10, chuyển sang bình định mức dung tích 50 ml và pha nước tới khoảng 40 ml.

Chú thích – Có thể dùng phương pháp thay thế - khoáng hóa mẫu lọc đã axit hoá trong bình kín trong 30 phút trong nồi hấp ở nhiệt độ 115°C – 120°C . Có thể dùng các nồi áp suất nhà bếp thông thường.

17.2 Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng song song với thử nghiệm mẫu theo cùng một qui trình, dùng một lượng thuốc thử nhưng dùng nước đã axit hóa thay cho mẫu.

17.3 Hiệu chuẩn

17.3.1 Chuẩn bị dãy dung dịch hiệu chuẩn

Lấy bằng pipet 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 và 10,0 ml dung dịch octophotphat chuẩn (3.11) vào dãy các bình nón. Thêm nước tới 40 ml. Thực hiện với các khoảng nồng độ octophotphat khác. Sau đó xử lý từng dung dịch như mô tả trong 17.1 bắt đầu từ “axit hóa...”.

17.3.2 Phát triển màu

Vừa lắc vừa thêm vào mỗi bình 1 ml axit ascorbic (3.5), sau đó 2 ml dung dịch axit molipdat II (3.7). Thêm nước tới vạch.

17.3.3 Đo phổ

Xem 6.3.3.

17.3.4 Dụng đường chuẩn

Xem 6.3.4.

17.4 Xác định

17.4.1 Phát triển màu

Tiến hành theo 17.3.2, dùng phần mẫu thử (17.1).

17.4.2 Đo phổ

Xem 6.3.3.

18 Biểu thị kết quả

18.1 Tính toán

Nồng độ octophotphat cộng với photphat thủy phân ρ_p , tính bằng miligam trên, theo công thức:

$$\rho_p = \frac{(A - A_0) f V_{\max}}{V_s}$$

trong đó

A là độ hấp thu của mẫu thử;

A_0 là độ hấp thu của mẫu trắng;

f là độ dốc của đường chuẩn;

$V_{\max}$ là thể tích lớn nhất của mẫu thử (40 ml);

V_s là thể tích thực của mẫu thử, mililit.

Báo cáo kết quả nồng độ photpho như sau, không lấy hơn 3 chữ số có nghĩa

$\rho_p < 0,1$ mg/l lấy chính xác đến 0,001 mg/l

$0,1 < \rho_p < 10$ mg/l lấy chính xác đến 0,01 mg/l

$\rho_p > 10$ mg/l lấy chính xác đến 0,1 mg/l

18.2 Độ chính xác

Độ chính xác của dữ liệu trong bảng 3 được thu thập từ 15 phòng thí nghiệm (xem cả bảng 2).

Chú thích – Về nhiều xem phụ lục A.

19 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả bao gồm các thông tin sau:

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết mẫu đầy đủ;
- tham khảo tiêu chuẩn này;
- phương pháp và phương pháp khoáng hóa đã dùng;
- kết quả nhận được;
- điều kiện thí nghiệm;
- các chi tiết thao tác không ghi trong tiêu chuẩn này hoặc các sự tự ý chọn và các tình huống bất thường có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Bảng 3

Mô tả mẫu	Số mẫu, n	Trung bình, µg/l	Độ lệch chuẩn		
			Độ lặp lại	Độ tái lập	
			Tuyệt đối µg/l	Tuyệt đối µg/l	Tương đối (%)
Polyphosphat	79	179,2	6,59	44,6	24,8
Polyphosphat có photpho hữu cơ	65	174,9	7,09	25,9	14,8

Chương 4 – Xác định photpho tổng

20 Thuốc thử

Sử dụng thuốc thử mô tả trong 3.2; 3.5; 3.7 và 3.9, và thêm:

20.1 Axit sunfuric, $\rho = 1,84$ g/ml.

20.2 Axit nitric, $\rho = 1,40$ g/ml.

20.3 Axit clohydric HCl, $\rho = 1,12$ g/ml.

20.4 Natri hydroxit (NaOH), dung dịch 320 g/l

Hòa tan 64 g NaOH trong 150 ml nước. Làm lạnh và pha nước tới 200 ml. Giữ trong bình polyetylen.

20.5 Kali peroxodisunphat, dung dịch

Thêm 5 g kali peroxodisunphat ($K_2S_2O_8$) vào 100 ml nước. Khuấy cho tan. Dung dịch này ổn định ít nhất trong 2 tuần, nếu dung dịch quá bão hòa thì giữ trong bình thủy tinh bosilicat màu nâu, tránh ánh nắng trực tiếp.

21 Thiết bị

Xem điều 4, và thêm

21.1 Bình bosilicat, 100 ml, với nút thủy tinh, đóng chặt bằng kẹp kim loại (đối với xác định photpho tổng dùng phương pháp pesunphat trong nồi hấp); lọ polypropylen hoặc bình nón (có nắp xoáy) cũng dùng được.

Trước khi dùng, cần làm sạch bình, lọ bằng cách thêm khoảng 50 ml nước và 2 ml H_2SO_4 (20.1). Đặt v. bình hấp trong 30 phút tại nhiệt độ vận hành, làm nguội và tráng bằng nước. Lập lại quá trình này vài lần và đậy kín.

21.2 Bình Kendan 200 ml (chỉ dùng khi xác định photpho tổng bằng phương pháp dùng axit $HNO_3 - H_2SO_4$).

22 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

22.1 Lấy mẫu

Xem 5.1.

22.2 Chuẩn bị mẫu thử

Thêm 1 ml dung dịch axit sunfuric 4,5 mol/l (3.2) cho mỗi 100 ml mẫu thử.

Độ axit của dung dịch cần phải tương đương pH 1.

Giữ trong chỗ mát, tối tới khi phân tích.

Chú thích – Nếu xác định tổng photpho hòa tan, cần lọc mẫu như đã chỉ trong 16.2.

23 Cách tiến hành

23.1 Phần mẫu thử

Sử dụng hai phương pháp vô cơ hóa mẫu. Phương pháp oxy hóa bằng persunphat sẽ không hoàn toàn khi có lượng lớn các chất hữu cơ; trong trường hợp này oxy hoá bằng $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ là cần thiết

Chú thích – Các quá trình oxy hóa có thể dẫn đến kết quả khác nhau. Do vậy, qui trình oxy hóa cần được ghi rõ trong báo cáo.

23.1.1 Oxy hóa bằng kali perodisunphat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

Dùng pipet lấy lượng mẫu thử (22.2) tối đa 40 ml vào bình nón 100 ml. Thêm nước (nếu cần) tới khoảng 40 ml. thêm 4 ml dung dịch $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (20.5) và đun sôi nhẹ trong 30 phút. Giữ thể tích trên 25 ml bằng cách thêm nước. Làm nguội, chỉnh pH tới 3–10, chuyển sang bình định mức dung tích 50 ml, thêm nước tới 40 ml.

Chú thích

1) Thông thường 30 phút là đủ để vô cơ hóa các hợp chất photpho, nhưng một vài axit polyphosphoric cần tới 90 phút để thủy phân. Có thể thay đổi bằng vô cơ hóa trong nồi hấp 30 phút ở nhiệt độ từ 115–120⁰. Nồi áp suất nấu ăn có thể sử dụng để vô cơ hóa.

2) Sự có mặt của muối asenat sẽ gây nhiễu cho phân tích photpho. Asen có mặt trong mẫu sẽ bị oxy hóa thành asenat trong điều kiện đã miêu tả trong 23.1.1 và 23.1.2 do đó cũng gây ảnh hưởng tới kết quả phân tích.

Nếu biết rõ hoặc nghi ngờ có asenic trong mẫu cần phải loại trừ ảnh hưởng của nó bằng cách xử lý với dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3.9) (xem chú thích 1 của 6.4), ngay sau bước khoáng hóa. Trong trường hợp khoáng hóa nước biển trong nồi hấp, cần loại trừ clo tự do bằng cách đun sôi trước khi khử asenat bằng thiosunphat.

23.1.2 Oxy hoá bằng axit nitric

Chú ý - Quá trình này cần được thực hiện trong tủ hút độc có hiệu lực.

Dùng pipet lấy tối đa 40 ml mẫu thử (22.2) vào bình kendan (21.2). Thận trọng, thêm 2 ml axit sunfuric (20.1) và khuấy đều, thêm hạt chống nổ và đun nóng nhẹ tới khi xuất hiện khói trắng. Sau khi làm lạnh, cần thận thêm 0,5 ml axit nitric (20.2) từng giọt, vừa thêm vừa lắc tới khi tạo thành dung dịch trong và không màu.

Làm nguội và thêm từ từ 10 ml nước, khuấy đều. Vừa làm mát vừa thêm dung dịch NaOH (20.4), khuấy đều, chỉnh pH trong khoảng 3–10. Sau khi làm mát, chuyển dung dịch sang bình định mức dung tích 50 ml. Tráng bình kengan bằng một ít nước và cho nước rửa vào bình định mức.

Chú thích – Xem chú thích 2 của 23.1.1 về ảnh hưởng của asen.

23.2 Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng song song với việc xác định, theo cùng qui trình, sử dụng cùng một lượng nước thử, nhưng thay mẫu bằng nước.

23.3 Hiệu chuẩn

23.3.1 Chuẩn bị dãy dung dịch hiệu chuẩn

Lấy bằng pipet 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 và 10,0 ml dung dịch octophotphat chuẩn (3.11) cho vào một trong hai dãy bình:

- a) dãy các bình nón 100 ml, thêm nước tới 40 ml và tiếp tục qui trình như đã nêu trong 23.1.1 và 23.3.2;
- b) dãy bình Kengan 200 ml, tiếp tục qui trình như đã nêu trong 23.1.2 và 23.3.2

Tiến hành thích hợp với khoảng nồng độ khác của octophotphat. Lượng mẫu thường dùng là 5–10 ml.

23.3.2 Phát triển màu

Thêm vào mỗi bình dung tích 50 ml, trong khi khuấy, 1 ml axit ascobic (3.5) và sau 30 giây, 2 ml molipdat II trong axit (3.7). Thêm nước tới vạch.

23.3.3 Đo phổ

Xem 6.3.3.

23.3.4 Dụng đường chuẩn

Xem 6.3.4.

23.4 Xác định

23.4.1 Phát triển màu

Tiến hành như trong 23.3.2 dùng phần mẫu thử từ 23.1.1 hoặc 23.1.2.

23.4.2 Đo phổ

Xem 6.3.3.

24 Biểu thị kết quả

24.1 Tính toán

Nồng độ photpho tổng ρ_p , tính bằng miligam trên lít, theo công thức:

$$\rho_p = \frac{(A - A_0) f V_{\max}}{I_s}$$

trong đó

A là độ hấp thu của phần mẫu thử;

A_0 là độ hấp thu của mẫu thử trắng;

f là độ dốc của đường chuẩn;

$V_{\max}$ là thể tích lớn nhất của mẫu thử, 40 ml;

V_s là thể tích thực của mẫu thử, mililit.

Báo cáo nồng độ photpho như sau, không được quá 3 chữ số có nghĩa

$\rho_p < 0,1$ mg/l lấy chính xác đến 0,001 mg/l

$0,1 < \rho_p < 10$ mg/l lấy chính xác đến 0,01 mg/l

$\rho_p > 10$ mg/l lấy chính xác đến 0,1 mg/l

24.2 Độ chính xác

Các số liệu về độ chính xác được ghi trong bảng 4 nhận được từ 16 phòng thí nghiệm.

Chú thích – Về sự nhiễu xem phụ lục A.

25 Báo cáo kết quả

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

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết mẫu đầy đủ;
- tham khảo tiêu chuẩn này;
- tham khảo phương pháp và trình tự khoáng hóa đã sử dụng;

- d) kết quả;
- e) điều kiện thử;
- f) các thao tác không ghi trong phần này hoặc các sự tự ý chọn và các tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Bảng 4

Mô tả mẫu	Số mẫu, n	Trung bình, µg/l	Độ lệch chuẩn		
			Độ lặp lại	Độ tái lập	
			Tuyệt đối µg/l	Tuyệt đối µg/l	Tương đối (%)
Phôtpo hữu cơ với sunfonat	70	68,7	3,83	8,32	12,0
Phôtpo hữu cơ với pholorogluin	58	438,1	12,8	36,9	9,0

Tài liệu tham khảo

- 1) Shouwenberg, J.C., và Walings, I. Anal. Chem. Acta 37.1967 271-274.
- 2) Koroleff, F. Xác định phospho. Trong: Phương pháp phân tích nước biển. Weiheim, Verlag Chemie Gmb, 1977.

Phụ lục A

Các chất gây nhiễu

A.1 Silic

Silic nồng độ tới 5 mg Si/l không gây nhiễu. Nhưng nồng độ cao hơn sẽ làm tăng độ hấp thu.

Sau thời gian phản ứng 30 phút giá trị đo được trong bảng 5.

Bảng 5

Nồng độ Si mg/l	Nồng độ ρ tương đương $\mu\text{g/l}$
10	≈ 5
25	≈ 15
50	≈ 25

A.2 Asenat

Asenat tạo nên màu tương tự như octophotphat tạo ra. Ảnh hưởng này có thể loại trừ bằng cách khử asenat thành asenic với $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3.9) (xem chú thích 1 của 6.4.1).

A.3 Hydro sunfua

Sunfua hydro với nồng độ tới 2 mg S/l sẽ không ảnh hưởng gì. Nồng độ cao hơn sẽ làm giảm mức cho phép bằng cách cho khí nitơ đi qua mẫu đã axit hoá (axit hóa như trong 17.1).

A.4 Flo

Flo với nồng độ tới 70 mg F/l không ảnh hưởng lớn. Nồng độ cao hơn 200 mg/l sẽ kìm hãm sự phát triển màu.

A.5 Các kim loại chuyển tiếp

A.5.1 Sắt sẽ ảnh hưởng tới độ màu, nhưng với nồng độ 10 mg Fe/l sẽ ảnh hưởng dưới 5%. Vanadat làm tăng màu theo quan hệ tuyến tính khoảng 5% với nồng độ 10 mg V/l.

A.5.2 Crom (III) và crom (VI) với nồng độ tới 10 mg/l không gây ảnh hưởng, nhưng nồng độ 50 mg Cr/l sẽ làm tăng độ hấp thu lên 5%.

A.5.3 Với nồng độ đồng tới 10 mg/l không gây ảnh hưởng.

A.6 Nước biển

Các muối khác nhau sẽ có ảnh hưởng không đáng kể tới cường độ màu.

A.7 Nitrit

Nồng độ nitrit trên 1 mg N/l sẽ tạo nên sự bạc màu. Lượng axit sunfamic dư sẽ phân hủy nitrit. 100 mg axit sẽ phản ứng với NO_2 nồng độ 10 mg N/l.
