

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 5971:1995

ISO 6767:1990

**KHÔNG KHÍ XUNG QUANH – XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ
KHỐI LƯỢNG CỦA LƯU HUỖNH DIOXIT –
PHƯƠNG PHÁP TETRACLOROMERCURAT
(TCM)/PARAROSANILIN**

*Ambient air – Determination of the mass concentration of sulfur dioxide –
Tetrachloromercurate (TCM) pararosaniline method*

HÀ NỘI – 1995

Lời nói đầu

TCVN 5971 : 1995 hoàn toàn tương đương với ISO 6767 : 1990

TCVN 5971 : 1995 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC146 Chất lượng Không khí biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường (nay là Bộ Khoa học và Công nghệ) ban hành.

Tiêu chuẩn này được chuyển đổi năm 2008 từ Tiêu chuẩn Việt Nam cùng số hiệu thành Tiêu chuẩn Quốc gia theo quy định tại khoản 1 Điều 69 của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật và điểm a khoản 1 Điều 6 Nghị định số 127/2007/NĐ-CP ngày 1/8/2007 của Chính phủ quy định chi tiết thi hành một số điều của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật.

Không khí xung quanh - Xác định nồng độ khối lượng của lưu huỳnh dioxit - Phương pháp Tetrachloromercurat (TCM)/pararosanilin

Ambient air - Determination of the mass concentration of sulfur dioxide - Tetrachloromercurate (TCM) pararosaniline method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp đo phổ quang kế, thường được biết như là phương pháp Tetrachlorua thủy ngân (TCM)/ pararosanilin, để xác định nồng độ khối lượng của lưu huỳnh dioxit trong không khí xung quanh từ $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ đến khoảng $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Thời gian lấy mẫu thử là 30 phút đến 60 phút.

Nếu đã dùng thời gian lấy mẫu thử dài hơn 60 phút, hoặc nồng độ lưu huỳnh dioxit dự đoán cao hơn (đến khoảng $2000 \mu\text{g}/\text{m}^3$) thì cần thận trọng để đảm bảo các nồng độ của lưu huỳnh dioxit trong dung dịch hấp thụ nói ở điều 6 là không bị vượt quá. Điều đó có thể làm được bằng cách giảm lưu lượng thể tích trong khi lấy mẫu thử. Các dung dịch mẫu thu được bằng cách này có thể được giữ lại đến 24h trước khi tiến hành các phép đo, miễn là chúng được giữ trong tủ lạnh khoảng 5°C .

Các chất được biết là gây cản trở và chúng có thể có mặt trong không khí đang được lấy mẫu, được liệt kê ở 7.5.

Những chỉ dẫn về độ tập trung và độ chính xác của phương pháp và giới hạn phát hiện thấp hơn được ghi trong 8.2.

Giới hạn phát hiện, độ lệch chuẩn và sự cản trở làm cho phương pháp TCM có đủ tiêu chuẩn để định hướng các phép đo hiện trường với dãy nồng độ cao hơn. Khi cần các phép đo chính xác hơn, thì cần sử dụng các dụng cụ đã được kiểm nghiệm và hiệu chuẩn đặc biệt.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

Các tiêu chuẩn sau đây được sử dụng cùng với tiêu chuẩn này:

TCVN 5971 : 1995

TCVN 5968 : 1995 (ISO 4219 : 1979) Chất lượng không khí - Xác định các hợp chất khí của lưu huỳnh trong không khí xung quanh - Thiết bị lấy mẫu.

ISO 6349 : 1979 Phân tích khí - Chuẩn bị hỗn hợp khí chuẩn - Phương pháp thẩm.

3 Nguyên lý

Hấp thụ lưu huỳnh dioxit có mặt trong mẫu không khí bằng cách cho qua một dung dịch natri tetracloromercurat (TCM) trong thời gian xác định, kết quả tạo ra một phức chất diclorosunfitomercurat.

Cho thêm dung dịch axit sunfamic vào để phá hủy bất cứ ion nitrit nào được hình thành trong dung dịch natri tetracloromercurat bằng oxit nitơ có mặt trong mẫu khí. Chuyển phức chất diclorosunfitomercurat thành axit pararosanilin methyl sunfonic có màu tím thẫm bằng cách cho thêm dung dịch formaldehyd và dung dịch parrosanilin hydroclorua đã axit hóa.

Xác định phổ hấp thụ của dung dịch mẫu ở bước sóng khoảng 550 nm bằng cách dùng phổ quang kế thích hợp (hoặc máy so màu) và tính nồng độ khối lượng của lưu huỳnh dioxit bằng đồ thị chuẩn được lập ra bằng dùng hỗn hợp khí chuẩn.

Phụ thuộc vào thiết bị có sẵn trong phòng thí nghiệm, có thể là thích hợp khi dùng dung dịch natri disunfit cho các kiểm tra hàng ngày. Tuy nhiên các dung dịch chỉ được dùng sau khi hiệu chuẩn hoàn hảo bằng cách sử dụng thiết bị thẩm.

4 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ dùng các thuốc thử loại tinh khiết phân tích được công nhận để phân tích và chỉ là nước cất, tốt hơn là nước cất 2 lần, hoặc nước tinh khiết tương đương, không có chất oxy hóa.

Cảnh báo: Dùng các thuốc thử phải phù hợp với các quy tắc y tế và an toàn thích hợp.

4.1 Natri tetracloromercurat (TCM), dung dịch hấp thụ $c(\text{Na}_2[\text{HgCl}_4]) = 0,04 \text{ mol/l}$.

Hòa tan 10,9 g thủy ngân (II) clorua (HgCl_2), 4,7 g natri clorua (NaCl) và 0,07 g muối dinatri dihydrat của axit etylen dinitrotetra axetic, $[(\text{HOCOCH}_2)_2 \text{N}(\text{CH}_2)_2 \text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ EDTA vào nước, trong bình định mức dung tích 1000 ml. Thêm nước lên tới vạch và trộn đều.

Giữ dung dịch trong bình đầy nút kín.

Dung dịch ổn định được trong vài tháng, nhưng nếu thấy có tủa thì phải loại bỏ.

CHÚ THÍCH 1 - Phương pháp thu hồi thủy ngân từ các dung dịch mới và đã dùng, được cho trong Phụ lục C.

4.2 Pararosanilin hydroclorua (PRA), dung dịch 0,16 g/l

4.2.1 Chuyển 86 ml axit clohydric (HCl) ($\rho \approx 1,19$ g/ml) gần đúng 38% (m/m) vào bình định mức dung tích 1000 ml. Thêm nước lên tới vạch và lắc đều.

4.2.2 Chuyển 205 ml axit phosphoric H_3PO_4 gần đúng 85% (m/m) ($\rho \approx 1,69$ g/ml) vào bình dung tích 1000 ml. Thêm nước lên tới vạch và trộn đều.

4.2.3 Hòa tan 0,2 g pararosnilin hydroclorua ($C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$) vào 100 ml dung dịch axit clohydric được pha chế theo 4.2.1; độ tinh khiết của pararosnilin hydroclorua đem dùng đã được kiểm nghiệm cho từng lô PRA mới theo như Phụ lục A.

4.2.4 Dùng pipet lấy 20 ml dung dịch đã pha chế theo 4.2.3. cho vào bình định mức dung tích 250 ml. Cho thêm 25 ml dung dịch axit phosphoric pha chế theo 4.2.2. Trộn đều và thêm nước tới vạch mức.

Dung dịch ổn định trong vài tháng nếu được bảo quản trong tối.

Nếu dung dịch PRA được pha chế từ dung dịch gốc PRA thu được bằng sự tinh chế PRA theo đúng mục A.2; thì mỗi 1% khác biệt giữa độ tinh khiết 100% và độ tinh khiết thu được cho thêm 0,2 ml dung dịch gốc PRA trước khi thêm nước đến vạch mức.

4.3 Formaldehyd, dung dịch gần đúng 2 g/l

Dùng pipet lấy 5 ml dung dịch formaldehyd ($HCHO$) từ 36% (m/m) đến 38% (m/m) bán sẵn ở thị trường cho vào bình định mức dung tích 1000 ml. Cho nước tới vạch và lắc đều.

Pha chế dung dịch này trong ngày sử dụng.

4.4 Axit sunfamic - dung dịch 6 g/l

Hòa tan 0,6 g axit sunfamic (NH_2SO_3H) trong 100 ml nước. Dung dịch này ổn định được vài ngày, nếu tránh được không khí.

4.5 Natri disunfit, dung dịch 0,012 g/l

4.5.1 Hòa tan 0,3 g natri disunfit ($Na_2S_2O_5$) trong 500 ml nước mới cất đã được loại khí, thí dụ bằng đun sôi và làm nguội tới nhiệt độ phòng.

Dung dịch này không bền.

Dung dịch này chứa khối lượng tương đương với 320 μg tới 400 μg lưu huỳnh dioxit trên mililit. Xác định nồng độ khối lượng hiện tại của lưu huỳnh dioxit có mặt trong dung dịch, như được chỉ ra trong Phụ lục B.

4.5.2 Ngay sau khi xác định nồng độ khối lượng hiện tại của lưu huỳnh dioxit có mặt trong dung dịch như được chỉ ra trong 4.5.1, dùng pipet lấy 2,0 ml dung dịch đó cho vào bình định mức dung tích 100ml. Thêm dung dịch hấp thụ (4.1.) vào bình cho tới vạch và trộn đều.

Dung dịch này ổn định trong 30 ngày nếu giữ ở nhiệt độ 5°C, hoặc chỉ 1 ngày nếu ở nhiệt độ trong phòng.

TCVN 5971 : 1995

4.6 Hỗn hợp khí chuẩn

Ngay trước khi dùng, chuẩn bị khí "không" (zero gas) và hỗn hợp lưu huỳnh dioxit và không khí, bằng cách sử dụng kỹ thuật tạo nồng độ được quy định trong ISO 6349. Chuẩn bị khí "không" theo tiêu chuẩn này sẽ có được ít nhất là 4 mức nồng độ khác nhau của lưu huỳnh dioxit, đủ cho cả dãy mức nồng độ khối lượng làm việc như mong muốn.

5 Thiết bị

Thiết bị thông thường của phòng thí nghiệm và các thiết bị sau:

5.1 Thiết bị lấy mẫu: như đã nêu trong TCVN 5968 - 1995 (ISO 4219) và trong 5.1.1 tới 5.1.5 của tiêu chuẩn này.

5.1.1 Đầu lấy mẫu không khí (xem TCVN 5968 - 1995), được làm bằng polytetra fluoro etylen hoặc thủy tinh bo silicat, được rửa bằng axit perchloric rồi rửa bằng nước cất và làm khô.

5.1.2 Cái lọc bụi (xem TCVN 5968 - 1995)

Khi có thể, tránh dùng bộ lọc bụi. Tuy nhiên, nếu sử dụng bộ lọc bụi, thì nó cần được làm bằng vật liệu thỏa mãn những yêu cầu được nêu trong TCVN 5968 - 1995.

5.1.3 Bình hấp thụ (xem TCVN 5968 - 1995)

Hiệu suất hấp thụ của bình hấp thụ sunfua dioxit phải được xác định trước khi dùng và phải đạt ít nhất là 0,95. Thí dụ các bình hấp thụ thích hợp được ghi trong Hình 1.

Hiệu suất hấp thụ thay đổi theo hình dáng của bình, kích cỡ của các bọt khí và thời gian tiếp xúc của chúng với dung dịch. Hiệu suất này có thể được xác định bằng cách lắp ghép vào bộ lấy mẫu một bình hấp thụ thứ hai nối tiếp với bình thứ nhất và so sánh giữa lượng sunfua dioxit tìm được trong bình thứ 1 với tổng lượng sunfua dioxit tìm được trong cả 2 bình hấp thụ. Khi làm việc với các bình hấp thụ nhỏ (midgert impingers) dưới những điều kiện được mô tả trong mục 6, hiệu suất hấp thụ tìm được là tốt hơn 0,98.

Khi dùng hỗn hợp sunfua dioxit và không khí để hiệu chuẩn như được mô tả trong 7.1, thì phải tính đến hiệu suất hấp thụ của hệ thống.

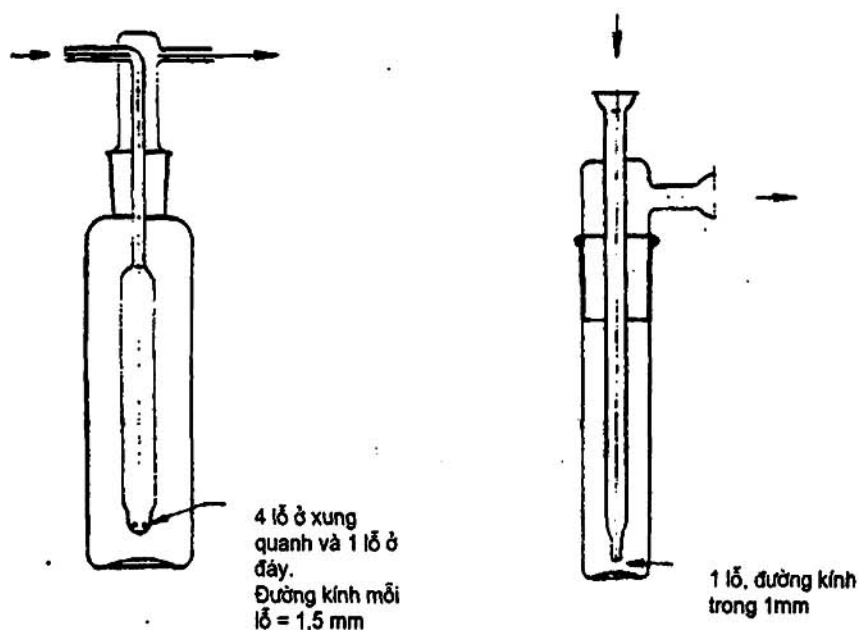
5.1.4 Đồng hồ đo khí hoặc bộ điều chỉnh dòng khí (xem TCVN 5968 - 1995).

Để thay thế đồng hồ đo khí, trong hộp kiểm tra nhiệt độ có thể được sử dụng lỗ tới hạn, trong trường hợp đó, bơm phải có khả năng đạt được đến $P_d/P_u \leq 5$, ở đây P_d và P_u là các áp suất xuôi dòng và ngược dòng tương ứng của kim (xem 5.1.5).

5.1.5 Hai áp kế, chính xác tới 1 kPa, dùng đo áp suất khi sử dụng lỗ tới hạn thay cho đồng hồ đo khí.

5.2 Phổ quang kế hay máy so màu thích hợp cho việc đo độ hấp thụ ở khoảng 550 nm. Nếu phổ quang kế được sử dụng, thì phải thực hiện phép đo với dụng cụ ở bước sóng giữa 548 nm. Nếu sử dụng

máy so màu thì dùng một bộ lọc sáng tương ứng với độ dài bước sóng giữa 540 nm và 550 nm. Máy có độ rộng của khe đo lớn hơn 20 nm sẽ có khó khăn trong việc đo mẫu trắng.



Bình Muenke (dung tích 50 ml)

Bình Midget – inpingler (dung tích 30 ml)

Hình 1 - Thí dụ về các bình hấp thụ thích hợp cho việc lấy mẫu sunfua dioxit trong không khí.

5.3 Cuvet từng cặp có độ dày từ 1,0 cm tới 5 cm.

5.4 Bình polyethylen, dung tích 100 ml để chuyển vận các dung dịch hấp thụ tới phòng thí nghiệm.

6 Lấy mẫu

Lắp ráp bộ lấy mẫu theo các thí dụ ở Hình 2 và phù hợp với mọi yêu cầu đặc biệt đối với khối khí được điều tra đánh giá.

Cho 10 ml dung dịch hấp thụ (4.1) vào một bình hấp thụ (5.1.3.) và lắp vào trong bộ lấy mẫu. Chọn thời gian lấy mẫu 30 phút hoặc 60 phút và lưu lượng thể tích giữa 0,5 l/min và 1 l/min.

Kết quả là tốt nhất nếu thu được 0,25 µg tới 2,5 µg (0,1 µl đến 0,95 µl ở 25°C và 101,3 kPa) sunfua dioxit trong 1 ml dung dịch hấp thụ được bẫy.

Sau khi lấy mẫu, xác định thể tích khí được lấy và ghi áp suất khí quyển (xem 8.1 CHÚ THÍCH 3). Mẫu lấy xong phải phân tích ngay, nếu không thì mẫu có thể được bảo quản ở 5°C không lâu hơn 24 giờ.

Nếu mẫu của phòng thí nghiệm cho thấy có kết tủa, điều đó có thể là do phản ứng của thủy ngân (II) với hợp chất sunfua có tính khử. Loại bỏ kết tủa bằng lọc hoặc ly tâm trước khi phân tích.

7 Quy trình

7.1 Định chuẩn

7.1.1 Điều chế dãy dung dịch chuẩn

Hỗn hợp sunfua dioxit và không khí được điều chế theo ISO 6349. Đường chuẩn biểu thị độ hấp thụ phụ thuộc vào nồng độ sunfua dioxit. Để lập đường chuẩn ít nhất là cần 4 mức nồng độ khác nhau của sunfua dioxit trong dãy như chỉ ra ở điều 2 (ISO 6349).

Lấy mẫu từng hỗn hợp khí trong cùng những điều kiện như đã được dùng để lấy mẫu khí chưa biết ngoài hiện trường, đặc biệt là phải cùng một thời gian lấy mẫu và với cùng một lưu lượng. Xử lý các dung dịch mẫu thu được theo như đã mô tả trong 7.3 (xem 4.6).

7.1.2 Dung dịch trắng

Pha chế dung dịch trắng từ khí "không" (xem 4.6).

Sự pha chế này được thực hiện theo 7.1.1.

7.1.3 Lập đường chuẩn

Hiệu chỉnh các giá trị hấp thụ dựa vào giá trị hấp thụ của dung dịch trắng (7.4). Lập đồ thị hấp thụ của mỗi dung dịch theo khối lượng của sunfua dioxit, tính bằng microgram, trong mẫu khí mà nó đã được lấy. Tính hệ số hiệu chuẩn f (nghịch đảo của độ dốc) để dùng trong khi tính toán kết quả (8.1).

7.2 Chuẩn bị đồ thị kiểm tra hàng ngày

Dùng pipet lấy 0 ml, 1,0 ml, 2,0 ml, 3,0 ml và 4,0 ml dung dịch natridisunfit (4.5.2) vào một dãy bình định mức dung tích 25 ml.

Thêm dung dịch hấp thụ (4.1) vào mỗi bình để nâng thể tích tới gần 10ml. Sau đó thực hiện phân tích như mô tả trong 7.3.2.

Lập đồ thị của các dung dịch, trục tung thể hiện độ hấp thụ, trục hoành thể hiện khối lượng, tính bằng μg , của sunfua dioxit được tính như phụ lục B và thu được một mối quan hệ tuyến tính. Nếu dùng cuvet 1 cm khi đo dung dịch trắng thì đồ thị cắt trục tung tại điểm 0,02 đơn vị hấp thụ. Tính hệ số hiệu chuẩn f (nghịch đảo của độ dốc). Hệ số hiệu chuẩn này có thể được dùng cho các mục đích hàng ngày, giá trị thu được khi chia f cho thể tích (tính bằng m^3) của không khí đã được lấy mẫu trong quá trình hiệu chuẩn theo 7.1 cần khác biệt dưới 10% so với hệ số hiệu chuẩn f thu được với các hỗn hợp khí chuẩn.

7.3 Xác định

7.3.1 Để mẫu (điều 6) ít nhất trong 20 phút sau khi lấy mẫu để cho ozon đã bị lọt vào sẽ được phân hủy. Sau đó chuyển định lượng dung dịch mẫu vào bình định mức dung tích 25 ml, dùng khoảng 5ml nước để xúc rửa.

7.3.2 Thêm 1ml dung dịch axit sunfamic (4.4) vào mỗi bình và giữ cho phản ứng trong 10 phút để phá hủy nitrit từ nitơ oxit. Sau đó dùng pipet lấy 2.0 ml dung dịch formaldehyt (4.3) và 5ml thuốc thử pararosanilin (4.2.4) cho vào trong bình. Thêm nước cất vừa được đun sôi và để nguội tới vạch và giữ ở nhiệt độ $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Dùng phổ quang kế hoặc máy so màu (5.2) đo độ hấp thụ của dung dịch mẫu và dung dịch "không" so với nước cất trong cuvet. Sau khi thêm các thuốc thử từ 30 đến 60 phút thì tiến hành đo ngay.

Không được để dung dịch có mẫu đọng lại trong cuvet vì một lớp màng màu sẽ lắng ở mặt trong thành cuvet. Sau mỗi lần đo phải rửa sạch cuvet.

CHÚ THÍCH 2 - Cố định các khoảng cách thời gian giữa các lần cho thêm thuốc thử, thí dụ 1 phút, để đảm bảo tốt hơn độ tái lập của phép đo.

7.4 Chuẩn bị dung dịch trắng (không có thuốc thử)

Hút 10 ml dung dịch hấp thụ chưa qua hấp thụ (4.1) cho vào bình định mức dung tích 25 ml, cho thêm các thuốc thử như trước, xử lý dung dịch như đã mô tả trong 7.3.2 và đọc độ hấp thụ dựa theo nước cất dùng ngăn đo 1 cm. So sánh giá trị này với giá trị của dung dịch trắng thu được khi chuẩn bị đồ thị chuẩn (7.1). Các sai khác lớn hơn 10% giữa 2 giá trị chỉ ra rằng có sự nhiễm bẩn của nước cất hoặc thuốc thử, hoặc sự biến chất của thuốc thử, trong trường hợp đó, cần pha chế thuốc thử mới.

7.5 Sự cản trở

Nếu trong 10 ml dung dịch hấp thụ có đến 30 μg mangan (II), 10 μg crôm (III), 10 μg đồng (II) và 22 μg vanadi (V) thì EDTA được cho thêm để loại trừ cản trở của các kim loại nặng.

Nếu axit sunfamic (4.4) được dùng theo phương pháp đã được mô tả, thì trên 50 μg nitơ dioxit trong 10ml dung dịch có thể chấp nhận được.

Sự cản trở của các nitơ oxit, ozon và các hợp chất khử của lưu huỳnh (thí dụ hydro sunfua và mercaptan) được loại trừ hoặc được giảm đến tối thiểu. Axit sunfuric và các sunfat không gây cản trở. Sunfua trioxit không gây cản trở đã được chứng minh bằng thực nghiệm, vì chất này có lẽ trở nên bị thủy phân thành acid sunfuric trong dung dịch hấp thụ.

8 Trình bày kết quả

8.1 Tính toán

Tính nồng độ khối lượng của sunfua dioxit p (SO_2), biểu thị bằng microgam/ m^3 , bằng các phương trình:

$$p(\text{SO}_2) = \frac{f(A_s - A_b)}{V_f}$$

$$p(\text{SO}_2) = \frac{f(A_s - A_b)}{V_1}$$

trong đó:

f và f' là các hệ số hiệu chuẩn (xem 7.1 và 7.2);

A_s là độ hấp thụ của dung dịch mẫu;

A_b là độ hấp thụ của mẫu trắng; V_1 là thể tích, tính bằng m^3 , của mẫu khí.

Chú thích 3 - Nếu cần nồng độ sunfua dioxit ở các điều kiện chuẩn (298K, 101,3 kPa $\approx$ 10²kPa) thì thay thể thể tích V_1 của khí được lấy mẫu theo giá trị tương ứng thể tích V_2 ở điều kiện chuẩn.

$$V_2 = \frac{298V_{1p}}{(273 + t)10^2}$$

trong đó:

p là áp suất khí quyển, bằng kilopascal;

t là nhiệt độ của mẫu khí, bằng °C.

8.2 Các đặc tính

8.2.1 Độ tập trung và độ chính xác

Phương pháp này đạt được độ chính xác cao. Độ chính xác đạt được trong thực hành sẽ phụ thuộc vào sự thận trọng trong thao tác lập đường chuẩn và các phép đo khác nhau.

Nếu nồng độ không khí xung quanh được đo giữa 80 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ và 200 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ thì độ lệch chuẩn tương đối là $\pm 10\%$.

8.2.2 Giới hạn phát hiện

Giới hạn phát hiện sunfua dioxit trong 10 ml dung dịch mẫu TCM là giữa 0,2 μg và 1,0 μg , dựa trên 2 lần độ lệch chuẩn của dung dịch trắng (7.1.2). Điều đó tương đương với nồng độ giữa 7 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ và 33 $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ [0,002 ppm (v/v) tới 0,011 ppm (v/v) trong một mẫu khí 30 lít (thí dụ 1 h lấy mẫu với 0,5 l/min)].

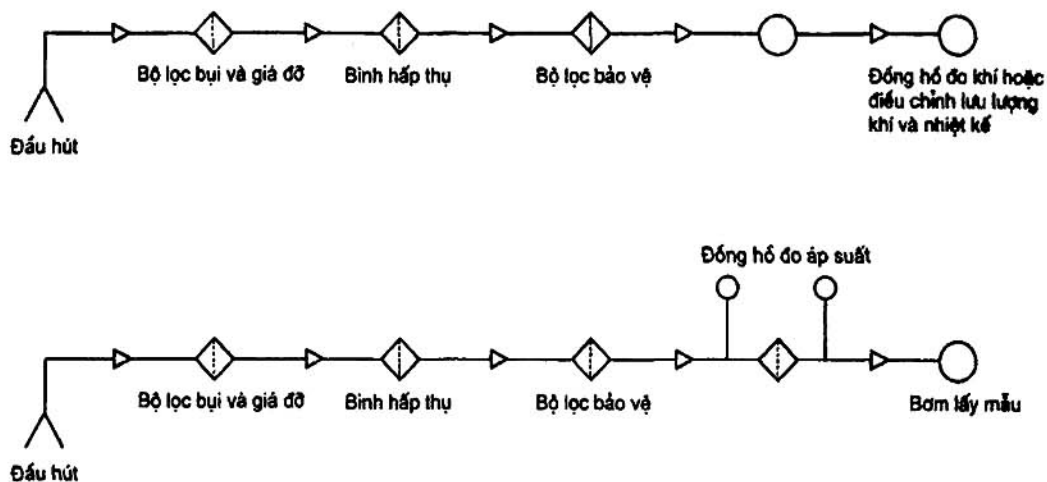
9 Báo cáo thử nghiệm

Trong báo cáo kết quả thử nghiệm cần phải bao gồm thông tin sau:

- a/ sự nhận biết đầy đủ mẫu khí;
- b/ theo tiêu chuẩn này;
- c/ những kết quả thu được;

d/ bất cứ những điều đặc biệt bất thường ghi nhận được trong quá trình xác định;

e/ mọi sự thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc trong tiêu chuẩn khác đã được dùng làm tham khảo, hoặc tùy chọn.



Hình 2 - Các ví dụ về sơ đồ lấy mẫu để xác định nồng độ khối lượng SO_2 trong không khí xung quanh

Phụ lục A

**Xét nghiệm độ tinh khiết và phương pháp
tinh chế pararosanilin hydroclorua (PRA)**

A.1 Xét nghiệm độ tinh khiết của PRA

Thực hiện 2 xét nghiệm dưới đây để kiểm tra độ tinh khiết của pararosanilin hydroclorua (PRA). Nếu một trong 2 xét nghiệm là âm tính, hoặc là loại bỏ lô PRA đó, hoặc là tinh chế nó theo phương pháp được mô tả trong mục A.2.

A.1.1 Kiểm tra giá trị trắng

Pha chế thuốc thử với dung dịch pararosanilin (4.2) như đã mô tả trong 7.3.

Sự hấp thụ của thuốc thử dung dịch trắng không được vượt quá 0.17.

A.1.2 Kiểm tra độ tinh khiết

Hòa tan 1 ml dung dịch pararosanilin (4.2.3) trong 100 ml nước cất. Lấy 5 ml cho vào trong bình định mức 50 ml và cho thêm 5ml dung dịch đệm 0,1 mol/l muối natri axetat của axit axêtic. Cho nước đến vạch và trộn đều. Để yên hỗn hợp trong 1h. Dung dịch có độ hấp thụ tối đa ở 540nm, phải có độ hấp thụ ít nhất là 0,45 ở bước sóng đó khi được đo bằng cuvét 1cm.

Dùng độ hấp thụ ở 540 nm để tính độ tinh khiết của PRA, biểu thị bằng % khối lượng, theo công thức:

$$\frac{A \times K}{m_1}$$

trong đó

A là độ hấp thụ của dung dịch;

m_1 là khối lượng bằng mg của thuốc thử trong 50 ml của dung dịch PRA (4.2.3);

$k = 21.300$ khi sử dụng phổ quang kế với độ rộng của khe đo nhỏ hơn 10nm.

Độ tinh khiết của thuốc thử ít nhất phải là 95%.

A.2 Tinh chế PRA

Cho 100 ml 1-butanol và 100 ml axit clohydric 1 mol/l vào trong một phễu chiết 250 ml. Cân 0,1g pararosanilin hydroclorua (PRA) vào trong 1 cốc. Cho thêm 50 ml axit bão hòa butanol và để yên trong nhiều phút. Cho thêm 50 ml 1-butanol bão hòa HCl vào trong phễu chiết 125 ml. Chuyển dung dịch axit có chứa PRA vào phễu và chiết. Mọi tạp chất màu tím sẽ được chuyển vào pha hữu cơ. Chuyển pha dưới (pha nước) vào phễu chiết khác và thêm 20 ml 1-butanol bão hòa HCl. Điều đó thường đủ để loại bỏ hầu hết tạp chất màu tím làm bẩn dung dịch trắng. Nếu tạp chất màu tím vẫn xuất hiện trong pha 1- butanol sau 5 lần chiết, thì loại bỏ lô thuốc thử đó.

Sau lần chiết cuối cùng, lọc pha nước qua bông xơ vào trong bình định mức 50 ml và cho axit clohydric [$c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$] lên đến vạch. Dung dịch được tinh chế này sẽ có màu đỏ hơi vàng và dùng như dung dịch PRA dự trữ (xem 4.2.3).

CHÚ THÍCH 4 - Một số lô 1 - butanol chứa các chất oxy hóa, điều đó gây phản ứng như sunfua dioxit. Kiểm tra bằng lắc 20 ml 1- butanol trộn với 5 ml dung dịch kali iodua 15% (m/m). Nếu màu vàng xuất hiện trong pha rượu thì phải cất lại 1-butanol có cho thêm oxyt bạc.

Phụ lục B

Xác định nồng độ khối lượng của sunfua dioxit có mặt trong dung dịch disunfit cho các kiểm tra hàng ngày

B.1 Thuốc thử

B.1.1 Iot, dung dịch iot dự trữ - $c(I_2) \approx 0,05 \text{ mol/l}$

Cân 12,7 g iot (I_2) vào trong cốc 250 ml, cho thêm 40g kali iodua (KI) và 25 ml nước, khuấy cho đến khi tan hoàn toàn và chuyển cả dung dịch vào bình định mức 1000 ml. Thêm nước vào cho tới vạch.

B.1.2 Dung dịch iot, $c(I_2) \approx 0,005 \text{ mol/l}$

Pha loãng 50 ml dung dịch dự trữ (B.1.1) đến 500 ml bằng nước cất.

B.1.3 Dung dịch chỉ thị hồ tinh bột 2g/l.

Nghiền 0,4 g tinh bột tan và 0,002 g thủy ngân iodua (HgI_2) để bảo quản, với một lít nước, và cho thêm từ từ bột nhào vào 200 ml nước sôi. Tiếp tục đun sôi cho đến khi dung dịch trở nên trong, làm nguội và chuyển vào chai có nút thủy tinh.

B.1.4 Dung dịch kali iodat (KIO_3), 3,0g/l

Sấy vài gam kali iodat ở 180°C . Cân khoảng 1,5 g, chính xác tới 0,1 mg, cho vào bình định mức dung tích 500ml và hòa với nước tới vạch.

B.1.5 Axit clohydric 44g/l

Hòa 100 ml axit clohydric đậm đặc ($\rho \approx 1,19 \text{ g/ml}$) thành 1 lít.

B.1.6 Natri thiosunfat, dung dịch dự trữ $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \approx 0,1 \text{ mol/l}$.

Hòa tan 25g natri thiosunfat pentahydrat trong 1 l nước cất mới đun sôi và cho thêm 0,1 g natri cacbonat vào dung dịch.

Để yên dung dịch trong 1 ngày trước khi chuẩn như sau:

Dùng pipet hút 25 ml dung dịch kali iodat (B.1.4) cho vào bình phản ứng iot 500 ml. Thêm 1 g kali iodua (KI) và 10 ml axit clohydric (B.1.5). Đậy nút bình. Sau 5 phút, chuẩn độ bằng dung dịch natri thiosunfat cho tới màu vàng nhạt. Thêm 2 ml hồ tinh bột (B.1.3) và chuẩn độ cho tới khi mất màu xanh.

Tính nồng độ chất C1, biểu thị bằng mol/lít, của dung dịch natri thiosunfat bằng sử dụng phương trình:

$$C_1 = \frac{m_2 \times 10^3 \times 0,1}{V_3 \times 35,67} = \frac{100m_2}{35,67V_3}$$

trong đó

m_2 là khối lượng tính bằng gam của kali iodat trong 25ml của dung dịch (B.1.4)

V_3 là thể tích, tính bằng ml, của dung dịch natri thiosunfat đã dùng cho chuẩn độ.

35, 67 là khối lượng phân tử tương đối của $(\text{KIO}_3)/6$

B.17 Natri thiosunfat, dung dịch chuẩn $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \approx 0,01 \text{ mol/l}$.

Hoà loãng 50,0 ml dung dịch gốc natri thiosunfat (B.1.16) vào 500 ml nước và trộn đều.

Dung dịch không bền vững và cần được pha chế vào ngày sử dụng.

B.2 Quy trình

Để pha chế mẫu trắng, cho 25 ml nước vào bình nón 500 ml, sau đó dùng pipet hút 50 ml dung dịch iod (B.1.2) cho vào bình nón. Hút 25 ml dung dịch Na disunfit (4.5.1) cho vào bình nón thứ hai và dùng pipet hút 50 ml dung dịch iod (B.1.2) vào bình này. Đậy nút các bình nón và để cho phản ứng trong 5 phút.

Chuẩn độ hàm lượng của mỗi bình lần lượt với dung dịch natri thiosunfat (B.1.7) cho tới màu vàng nhạt. Rồi cho thêm 5 ml hồ tinh bột (B.1.3) và tiếp tục chuẩn độ cho tới khi mất màu xanh.

B.3 Biểu thị các kết quả

Tính nồng độ khối lượng của sunfur dioxit, $\rho(\text{SO}_2)$ được biểu thị bằng microgam trong 1 mililit, trong dung dịch natri disunfat bằng phương trình:

$$\rho(\text{SO}_2) = \frac{(V_4 - V_5) 32,02 C_2}{V_6}$$

trong đó:

V_4 là thể tích, tính bằng ml, của dung dịch natri thiosunfat (B.17) đã dùng để chuẩn độ dung dịch trắng;

V_5 là thể tích tính bằng ml, của natri thiosunfat đã dùng để chuẩn độ mẫu thử;

V_6 là thể tích tính bằng ml, của dung dịch Na disunfit (4.5.1) đã dùng;

C_2 là nồng độ, tính bằng mol/lit, của natri thiosunfat trong dung dịch natri thiosunfat (B.1.7);

32.02 là khối lượng phân tử tương đối của $(\text{SO}_2)/2$.

Nồng độ lưu huỳnh dioxit trong dung dịch natri disunfit (4.5.2) được tìm bằng cách chia kết quả cho 50.

Phụ lục C

Thu hồi thuỷ ngân từ các dung dịch mới pha và đã sử dụng

C.1 Mục đích

Phụ lục này mô tả một phương pháp để tách thuỷ ngân khỏi các dung dịch dư lại thu được khi sử dụng dung dịch hấp thụ (4.1).

C.2 Các thuốc thử

C.2.1 Natri hydroxit (NaOH) dung dịch xấp xỉ 400g/l.

C.2.2 Hydroperoxit (H_2O_2) gần đúng 30% (m/m).

C.2.3 Natri sunfit ngâm nước ($Na_2S \cdot 9 H_2O$).

C.3 Quy trình

Thu thập các dung dịch dư lại, mà hàm lượng thuỷ ngân của chúng quá cao không cho phép thải ra cống thải, vào bình polyetylen có thể tích 50 lít. Khi thể tích thu thập đạt xấp xỉ 40 lít, cho thêm vào theo thứ tự dưới đây trong khi khuấy bằng các phương tiện tạo bọt khí qua dung dịch:

- Một thể tích dung dịch natri hydroxit (C.2.1) đủ để trung hoà;
- 400 ml dung dịch natri hydroxit phụ thêm;
- 100 g natri sunfit (C.2.3), và sau 10 phút cho từ từ 400 ml dung dịch hydro peroxit (C.2.2) vào.

Để hỗn hợp trong 24 giờ và rồi rút ra và vớt bỏ dịch trong.

Thải bã còn lại theo các quy định của Nhà nước.