

ĐLVN 279 : 2015

**DUNG DỊCH CHUẨN NỒNG ĐỘ OXY HÒA TAN
QUY TRÌNH THỬ NGHIỆM**

*Dissolved oxygen standard solutions
Testing procedure*

HÀ NỘI – 2015

Lời nói đầu:

ĐLVN 279 : 2015 do Ban kỹ thuật đo lường TC 17 “Phương tiện đo hoá lý” biên soạn. Viện Đo lường Việt Nam đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng ban hành.

Dung dịch chuẩn nồng độ ôxy hoà tan

Quy trình thử nghiệm

Dissolved oxygen standard solutions - Testing procedure

1 Phạm vi áp dụng

Văn bản kỹ thuật này quy định quy trình thử nghiệm các dung dịch chuẩn nồng độ ôxy hoà tan có giá trị nồng độ trong khoảng: $(0 \div 50)$ mg/L dùng để kiểm định phương tiện đo nồng độ ôxy hoà tan.

2 Giải thích từ ngữ

Các từ ngữ trong văn bản này được hiểu như sau:

2.1 Nồng độ ôxy hoà tan: là lượng ôxy có trong nước được tính bằng mg/l hay % bão hòa theo nhiệt độ. Phần trăm bão hòa là phần trăm tiềm tàng của nước để giữ ôxy có mặt trong nước.

2.2 Dung dịch chuẩn điểm “0”: là dung dịch có nồng độ độ ôxy hoà tan bằng “0” trong dung dịch.

2.3 Dung dịch chuẩn nồng độ ôxy hoà tan (bão hòa): là các dung dịch có nồng độ ôxy hoà tan bão hòa được xác định theo phương pháp chuẩn độ Winkler (phương pháp chuẩn đầu).

2.4 Đơn vị đo: mg/L hoặc %.

3 Các phép thử nghiệm

Phải lần lượt tiến hành các phép thử nghiệm ghi trong bảng 1.

Bảng 1

TT	Tên phép thử nghiệm	Theo điều mục của ĐLVN
1	Kiểm tra bên ngoài	7.1
2	Kiểm tra đo lường	7.2
3	Ước lượng độ không đảm bảo của phép đo	7.3

4 Phương tiện thử nghiệm

Phương tiện thử nghiệm được ghi trong bảng 2.

Bảng 2

TT	Tên phương tiện thử nghiệm	Đặc trưng kỹ thuật đo lường cơ bản	Áp dụng cho điều mục của ĐLVN
1	Chuẩn đo lường		
	Hệ thống chuẩn độ	- Phương pháp chuẩn độ Winkler; - Độ chính xác: $\pm 1\%$.	6; 7.2
2	Phương tiện đo khác		
2.1	Cân phân tích	- Phạm vi đo: $(0 \div 200)$ g; - Giá trị độ chia: 0,01 mg.	6; 7.2
2.2	Bình định mức	- Dung tích: 10 ml; - Độ chính xác: $\pm 0,06$ ml.	6; 7.2
2.3	Xy lanh	- Dung tích: 1 ml và 20 ml; - Độ chính xác: $\pm 0,02$ ml.	6; 7.2
2.4	Phương tiện đo nhiệt độ và độ ẩm môi trường	- Nhiệt độ: $(0 \div 50)$ °C; Giá trị độ chia: 1 °C. - Độ ẩm không khí: $(25 \div 95)$ %RH; Giá trị độ chia: 1 %RH.	6; 7.2
3	Phương tiện phụ		
3.1	Nước de-ion	- Nước loại 1 theo TCVN 4851 : 1989.	6; 7.2
3.2	Sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	99,997%	6; 7.2
3.3	Potassium iodate (KIO_3)	99,997%	6; 7.2
3.4	Dung dịch Sulphuric acid (H_2SO_4)	$(95 \div 97)\%$	6; 7.2
3.5	Manganese(II)sulfate monohydrate ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	$(99,0 \div 101,0)\%$	7.2
3.6	Potassium hydroxide (KOH) rắn	85%	6; 7.2
3.7	Potassium iodide (KI)	99,5%	6; 7.2
3.8	Cốc chuẩn độ hình trụ miệng rộng	- Dung tích 40 ml.	6; 7.2
3.9	Nước cất		7.2
3.10	Bình xịt tia		7.2
3.11	Giấy thấm		7.2

5 Điều kiện thử nghiệm

Khi tiến hành thử nghiệm, phải đảm bảo các điều kiện môi trường sau đây:

- Nhiệt độ: (25 ± 2) °C;
- Độ ẩm không khí: ≤ 80 %RH (không đọng sương).

6 Chuẩn bị thử nghiệm

6.1 Chuẩn bị dung dịch chuẩn KIO₃

- Dung dịch chuẩn KIO₃ được dùng để xác định nồng độ chất chuẩn độ Na₂S₂O₃ chính xác trước khi chuẩn độ dung dịch. Dung dịch chuẩn KIO₃ được chuẩn bị bằng phương pháp khối lượng và pha loãng nồng độ tới nồng độ C = 0,2 g/kg.
- Tất cả các dung dịch trên đều phải được chứa trong các chai có đậy nút kín để tránh sự thay đổi nồng độ trong suốt quá trình chuẩn độ.

6.2 Xác định nồng độ chuẩn của dung dịch chuẩn độ Na₂S₂O₃

Nồng độ của dung dịch chuẩn độ được xác định bằng phương pháp chuẩn độ dung dịch iodine với nồng độ đã biết. Dung dịch iodine được chuẩn bị như sau:

- Dùng xy lanh thứ nhất hút 5 ml dung dịch KIO₃ bơm vào cốc chuẩn độ hình trụ miệng rộng dung tích 40 ml đã được sấy khô và cân trước. Cân lại cốc sau khi đã bơm dung dịch.
- Dùng xy lanh thứ hai hút 0,2 ml dung dịch kiềm KI (là hỗn hợp dung dịch KI nồng độ 2,1 mol/L và KOH nồng độ 8,7 mol/L) bơm vào cốc chuẩn độ.
- Dùng xy lanh thứ ba hút 0,2 ml dung dịch H₂SO₄ (5,3 mol/L) bơm vào cốc chuẩn độ.
- Chuẩn độ dung dịch bằng Na₂S₂O₃: dùng xy lanh (20 ml) bơm từ từ dung dịch Na₂S₂O₃ cho đến khi xuất hiện điểm tương đương. Cân lại xy lanh và tính toán nồng độ dung dịch thực tế Na₂S₂O₃.

7 Tiến hành thử nghiệm

7.1 Kiểm tra bên ngoài

Phải kiểm tra bên ngoài theo các yêu cầu sau đây:

- Kiểm tra bằng mắt để xác định sự phù hợp của dung dịch cần thử nghiệm phải đảm bảo độ trong suốt, không vẩn đục, không lắng cặn.
- Kiểm tra các thông tin liên quan đến: Giá trị nồng độ danh định, thể tích, cơ sở sản xuất, ngày sản xuất/chế tạo, loại bình chứa, ngày mở nắp,...

7.2 Kiểm tra đo lường

Dung dịch chuẩn nồng độ ôxy hòa tan được kiểm tra đo lường theo trình tự nội dung, phương pháp và yêu cầu sau đây:

7.2.1 Phương pháp thử nghiệm dung dịch chuẩn nồng độ ôxy hòa tan là việc xác định nồng độ ôxy hòa tan của dung dịch cần thử nghiệm bằng hệ thống chuẩn độ theo phương pháp chuẩn độ Winkler tại nhiệt độ (25 ± 2) °C.

7.2.2 Chuẩn bị dung dịch thử nghiệm:

Chuẩn bị đồng thời 03 mẫu dung dịch cần thử nghiệm như sau:

- Lấy mẫu dung dịch cần thử nghiệm vào bình định mức 10 ml đến vạch, chú ý không được để có bọt khí trong bình.

- Thêm vào 0,2 ml dung dịch $MnSO_4$ (2,1 mol/L) và 0,2 ml dung dịch kiềm KI ở đáy bình định mức bằng các xy lanh có đầu kim dài. Chú ý bơm thật chậm và cẩn thận để tránh bọt khí lọt vào dung dịch.

- Bình định mức sau đó được đậy nút kín để đảm bảo không có không khí lọt vào. Đảo ngược bình vài lần để trộn đều các dung dịch. Nếu thấy có bọt khí trong bình phải bỏ đi chuẩn bị lại bình khác. Dung dịch lúc này xuất hiện màu nâu cam là do sự hình thành của $Mn(OH)_3$.

- Dung dịch tiếp tục được axit hóa bằng cách thêm 0,2 ml dung dịch H_2SO_4 (5,3 mol/L) vào dưới bề mặt của dung dịch. Đậy chặt bình định mức và đảo đều bình cho đến khi các dung dịch hòa tan hoàn toàn.

7.2.3 Xác định giá trị nồng độ dung dịch chuẩn độ $Na_2S_2O_3$:

- Chuẩn độ các dung dịch cần thử nghiệm đã được chuẩn bị từ mục 7.2.2 bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ (0,025 mol/L) với xy lanh (20 ml) đã được cân trước khi bơm.

- Bơm dung dịch $Na_2S_2O_3$ thật chậm cho đến khi đạt được điểm tương đương thì cân lại xy lanh. Lượng dung dịch chuẩn độ đã dùng chính bằng khối lượng chênh lệch trước và sau khi cân.

7.2.4 Xác định giá trị nồng độ ôxy hòa tan trong mẫu:

- Nồng độ dung dịch chuẩn độ $Na_2S_2O_3$ được tính theo phương trình (1):

$$C_{Na_2S_2O_3} = 6 \times C_{KIO_3} \times I_{mNa_2S_2O_3}^{mKIO_3} \quad (1)$$

Trong đó:

$C_{Na_2S_2O_3}$: nồng độ dung dịch chuẩn độ (mol/kg);

C_{KIO_3} : nồng độ dung dịch KIO_3 dùng để chuẩn độ (mol/kg);

m_{KIO_3} : khối lượng dung dịch KIO_3 đã dùng trong quá trình chuẩn độ (g);

$m_{Na_2S_2O_3-KIO_3}$: lượng $Na_2S_2O_3$ đã dùng để chuẩn độ iốt KIO_3 (g);

$\Gamma_{m_{Na_2S_2O_3-KIO_3}}^{m_{KIO_3}}$: tỷ số trung bình khối lượng của KIO_3 và $Na_2S_2O_3$ đã chuẩn độ từ n lần đo:

$$\Gamma_{m_{Na_2S_2O_3-KIO_3}}^{m_{KIO_3}} = \frac{\sum_i \frac{m_{KIO_3}}{m_{Na_2S_2O_3-KIO_3}}}{n} \quad (2)$$

- Nồng độ oxy hòa tan (DO) trong mẫu thử nghiệm:

$$C_{O_2} = \rho \times \frac{M_{O_2} \times C_{Na_2S_2O_3} \times \Gamma_{m_s}^{m_{Na_2S_2O_3}}}{4} \quad (3)$$

Trong đó:

C_{O_2} : nồng độ khối lượng DO trong mẫu (mg/L);

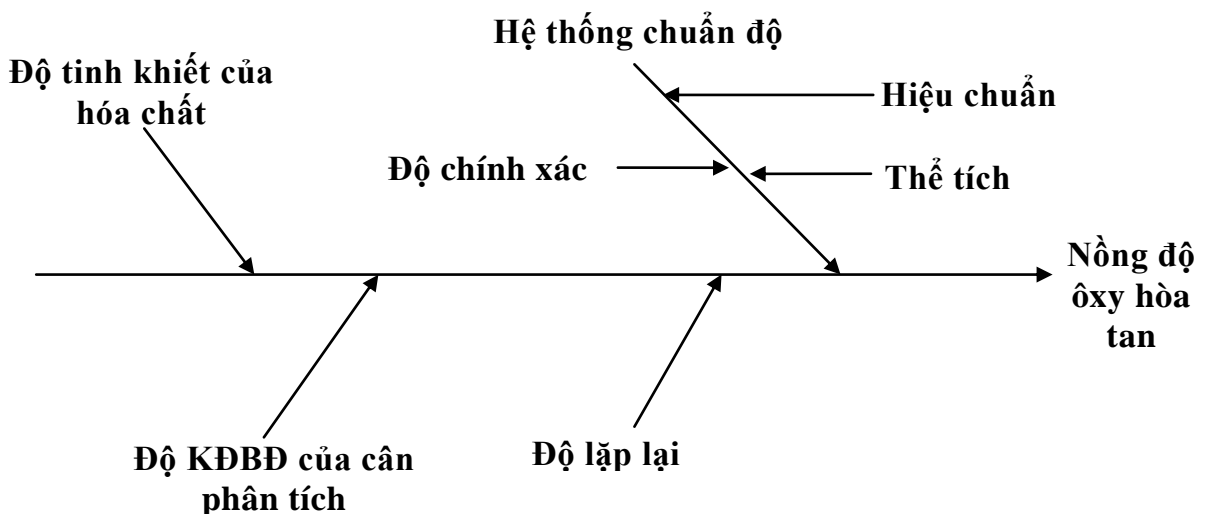
ρ : khối lượng riêng của mẫu dung dịch thử nghiệm (kg/L);

$\Gamma_{m_s}^{m_{Na_2S_2O_3}}$: tỷ số trung bình khối lượng của $Na_2S_2O_3$ và các mẫu dung dịch, được xác định theo phương trình (2);

M_{O_2} : khối lượng phân tử của oxy (g).

7.3 Ước lượng độ không đảm bảo của phép đo

Độ không đảm bảo của phép đo ước lượng theo mô hình sau:



ĐLVN 279 : 2015

7.3.1 Ước lượng độ không đảm bảo chuẩn loại A:

- Giá trị trung bình của n phép đo: $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$

- Độ lệch chuẩn thực nghiệm của giá trị trung bình: $s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

- Độ không đảm bảo chuẩn loại A: $u_A = \frac{s(\bar{x})}{\sqrt{n}}$

7.3.2 Ước lượng độ không đảm bảo chuẩn loại B:

7.3.2.1 Độ không đảm bảo gây nên bởi cân phân tích:

- Theo giấy chứng nhận hiệu chuẩn:

Ví dụ: trong giấy chứng nhận hiệu chuẩn ghi ĐKĐB của cân phân tích là a (mg) với mức tin cậy 95% thì: $u_{cal} = \frac{a}{2}$

- Độ lặp lại của cân phân tích:

Độ lệch chuẩn thực nghiệm tính được sau khi tiến hành cân 1 lượng chất bất kỳ đến 1 g (10 lần) là b (mg).

- Độ không đảm bảo của khối lượng:

$$u_m = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + b^2}$$

7.3.2.2 Độ không đảm bảo gây nên bởi độ tinh khiết của các hóa chất chuẩn:

Độ tinh khiết của hóa chất được chỉ dẫn theo catalogue nhà sản xuất:

Ví dụ: trên nhãn lọ KIO_3 ghi độ tinh khiết 99,997% cho nên $P_{KIO_3} = 1,00000 \pm 0,00003$.

$$u_{P_{KIO_3}} = \frac{0,00003}{\sqrt{3}}$$

7.3.2.3 Độ không đảm bảo gây nên bởi hệ thống chuẩn độ:

- Độ không đảm bảo đo chuẩn của phép hiệu chuẩn phương tiện đo:

$$u_{HC} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Trong đó:

n : số phép đo;

x_i : giá trị đo thứ i;

\bar{x} : giá trị đo trung bình của n phép đo.

- Hệ thống chuẩn độ có độ chính xác là c, xác suất phân bố hình chữ nhật:

$$u_a = \frac{c}{\sqrt{3}}$$

- Ảnh hưởng bởi yếu tố thể tích bình định mức và xy lanh V_T :

+ Bình định mức (flask): thể tích 10 ml và có độ chính xác $\pm d$ ml:

$$u_{flash} = \frac{d}{\sqrt{6}}$$

+ Xy lanh: dung tích V ml có độ chính xác $\pm e$ ml:

$$u_{xylanh} = \frac{e}{\sqrt{6}}$$

+ Độ không đảm bảo V_T :

$$u_{V_T} = \sqrt{u_{flash}^2 + u_{xylanh}^2}$$

- Độ không đảm bảo của hệ thống chuẩn độ:

$$u_{Tit} = \sqrt{u_{HC}^2 + u_a^2 + u_{V_T}^2}$$

7.3.2.4 Độ không đảm bảo chuẩn loại B:

$$u_B = \sqrt{u_m^2 + u_p^2 + u_{Tit}^2}$$

7.3.3 Ước lượng độ không đảm bảo chuẩn tổng hợp:

$$u_C = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}$$

7.3.4 Ước lượng độ không đảm bảo chuẩn mở rộng:

$$U = k \cdot u_C$$

k là hệ số phủ ($k = 2$ tương đương với xác suất tin cậy $P = 0,95$).

8 Xử lý chung

8.1 Dung dịch chuẩn nồng độ ôxy hòa tan sau khi thử nghiệm nếu có độ không đảm bảo đo $\leq 1\%$ được cấp giấy chứng nhận thử nghiệm chuẩn đo lường theo quy định.

8.2 Dung dịch chuẩn nồng độ ôxy hòa tan sau khi thử nghiệm nếu có độ không đảm bảo đo $> 1\%$ thì không được cấp chứng chỉ thử nghiệm chuẩn đo lường.

8.3 Kết quả thử nghiệm có giá trị trong 06 tháng.

Tên tổ chức thử nghiệm

BIÊN BẢN THỬ NGHIỆM
Số:

Tên mẫu thử nghiệm:.....

Kiểu:.....Số:.....

Cơ sở sản xuất:..... Năm sản xuất:.....

Đặc trưng kỹ thuật:

Phương pháp thực hiện:.....

Cơ sở sử dụng:.....

Điều kiện môi trường:

Nhiệt độ:.....Độ ẩm:

Người thực hiện:.....

Ngày thực hiện :.....

Địa điểm thực hiện :.....

KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM

1. Kiểm tra bên ngoài: Đạt yêu cầu: Không đạt yêu cầu

2. Kiểm tra đo lường

1. Xác định giá trị nồng độ dung dịch chuẩn độ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

Lần đo	Nồng độ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$				
	(mol/kg)				
1					
2					
3					
4					
.....					
Trung bình					

2. Xác định giá trị nồng độ ôxy hòa tan trong mẫu:

Lần đo \ Mẫu số	1.	2.	3.	n.
	Nồng độ ôxy hòa tan				
	(mg/L)				
1					
2					
3					
4					
.....					
Trung bình:					
Độ KĐBĐ (U):					

(*): Sau khi thử nghiệm xong, bình chứa dung dịch thử nghiệm được nút kín và bảo quản trong điều kiện tránh ánh sáng.

Kết luận:

Người soát lại

Người thực hiện

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. LUẬT ĐO LƯỜNG năm 2011.
2. ĐLVN 113 : 2003, “Yêu cầu về nội dung và cách trình bày văn bản kỹ thuật Đo lường Việt Nam”.
3. ĐLVN 131 : 2004, “Hướng dẫn đánh giá và trình bày độ không đảm bảo đo”.
4. TCVN 6165 : 2009 (ISO/IEC GUIDE 99 : 2007), “Từ vựng quốc tế về đo lường học – khái niệm, thuật ngữ chung và cơ bản” - (VIM).
5. TCVN 7324 : 2004 (ISO 5813 : 1983), “Chất lượng nước - Xác định oxy hòa tan - Phương pháp Iod”.
6. European Metrology Research Programme (EMRP), “Report on method for improved, gravimetric Winkler titration”.
7. LG501 Revision 06, January 2007, “Standard operating procedure for Dissolved Oxygen micro method, Winkler titration”.
8. Hydrology Project, “The chemistry of dissolved oxygen measurement”.
9. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation – 1999, “Standard methods for the examination of water and wastewater”.