

SỬ DỤNG AXIT OXALIC LÀM CHẤT CHUẨN ĐỂ XÁC ĐỊNH NHU CẦU OXI HÓA HỌC BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐUN HỒI LƯU KÍN – TRẮC QUANG

Hoàng Thái Long ^{1*}, Nguyễn Sĩ Bảo ^{1,2}, Tạ Thị Kim Dung ³

¹ Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

² Trường THPT Lê Hồng Phong, Thị trấn Phú Thứ, Tây Hòa, Phú Yên, Việt Nam

³ Trường liên cấp Thành phố Giáo dục Quốc tế (IEC) Quảng Ngãi, 230 Trường Chinh, Tp. Quảng Ngãi, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Hoàng Thái Long <hthailong@hueuni.edu.vn>
(Ngày nhận bài: 29-05-2021; Ngày chấp nhận đăng: 24-06-2021)

Tóm tắt. Kali hydro phthalate (KHP) được dùng làm chất chuẩn để xác định nhu cầu oxy hóa học (COD) bằng phương pháp đun hồi lưu kín – trắc quang (phương pháp trắc quang). Ngoài KHP, có thể sử dụng axit oxalic cho mục đích này. Sau khi đun hơn 30 phút ở 150 °C trong môi trường H₂SO₄ chứa Ag₂SO₄, K₂Cr₂O₇ sẽ phản ứng hoàn toàn với H₂C₂O₄ theo tỷ lệ mol 1:3. Nhu cầu oxy hóa học của H₂C₂O₄ đã xác định bằng thực nghiệm hoàn toàn trùng khớp với giá trị nhu cầu oxy lý thuyết của hợp chất này là 16,0 mg O₂/mol H₂C₂O₄. Nhu cầu oxy hóa học trung bình của hai mẫu nước sông xác định bằng phương pháp trắc quang với hai đường chuẩn dùng KHP và axit oxalic không khác nhau về mặt thống kê. Như vậy, có thể sử dụng axit oxalic làm chất chuẩn để xác định COD bằng phương pháp đã nêu.

Từ khóa: nhu cầu oxy hóa học, COD, kali hydro phthalate, KHP, axit oxalic

Using oxalic acid as a standard for chemical oxygen demand determination with closed reflux–colorimetric method

Hoang Thai Long ^{1*}, Nguyen Si Bao ^{1,2}, Ta Thi Kim Dung ³

¹ Department of Chemistry, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

² Le Hong Phong High School, Phu Thu Town, Tay Hoa District, Phu Yen, Vietnam

³ International Education City – IEC Quang Ngai, 230 Truong Chinh St., Quang Ngai City, Vietnam

* Correspondence to Hoang Thai Long <hthailong@hueuni.edu.vn>
(Received: 29 May 2021; Accepted: 24 June 2021)

Abstract. Potassium hydrogen phthalate (KHP) is used as a standard to determine the chemical oxygen demand (COD) with the closed reflux–colourimetric method (colourimetric method). Besides KHP, it is possible to utilize oxalic acid for this purpose. After boiling at 150 °C for more than 30 minutes in H₂SO₄ containing Ag₂SO₄, K₂Cr₂O₇ reacts completely with H₂C₂O₄ at a molar ratio of 1:3. The experimentally determined chemical oxygen demand of H₂C₂O₄ coincides with its theoretical value at 16.0 mg O₂/mole H₂C₂O₄. The average COD values of two river water samples, determined with the colourimetric method by using KHP standard and oxalic acid, are not statistically different. Oxalic acid can be used as a standard to determine COD with the colourimetric method.

Keywords: chemical oxygen demand, COD, potassium hydrogen phthalate, KHP, oxalic acid

1 Mở đầu

Ô nhiễm chất hữu cơ có thể làm suy thoái nghiêm trọng chất lượng các nguồn nước. Để đánh giá tình trạng ô nhiễm hữu cơ của các nguồn nước, bên cạnh việc phân tích riêng một số chất hữu cơ cụ thể, thường phải xác định các thông số liên quan đến nhu cầu oxi của mẫu nước để đánh giá chung mức độ ô nhiễm chất hữu cơ. Trong đó, nhu cầu oxi hóa học (chemical oxygen demand, COD) là thông số chất lượng nước quan trọng thường được dùng để đánh giá ô nhiễm chất hữu cơ của nhiều loại nước như nước mặt, nước thải, nước rỉ rác...

Theo ISO 6060, COD là lượng oxi tương đương với lượng chất oxi hóa kali dicromat phản ứng với các chất tan và chất lơ lửng trong một đơn vị thể tích nước, bùn trầm tích ở một điều kiện xác định [1].

COD thường được xác định dựa trên việc oxi hóa chất hữu cơ và một số chất khử vô cơ trong mẫu nước bằng cách đun với hỗn hợp $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 đặc và Ag_2SO_4 ở $150\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 giờ. Lượng $K_2Cr_2O_7$ còn lại sau phản ứng được xác định bằng cách chuẩn độ với dung dịch chuẩn muối Mohr hoặc bằng phương pháp trắc quang ở bước sóng 420 nm đối với mẫu có COD thấp hơn hoặc bằng 90 mg/L , hoặc ở 600 nm với các mẫu có COD từ 100 đến thấp hơn 1000 mg/L [2]. Quá trình oxi hóa có thể thực hiện bằng cách đun hồi lưu hỗn hợp phản ứng trong hệ hở hoặc hệ kín. Khi sử dụng phương pháp đun hồi lưu kín kết hợp phương pháp trắc quang (viết tắt là “phương pháp trắc quang”), COD của mẫu được xác định dựa vào phương pháp đường chuẩn. Kali hydro phthalat ($C_8H_5KO_4$, KHP) được dùng để chuẩn bị các dung dịch COD chuẩn [2, 3].

Cho đến nay, KHP là chất chuẩn duy nhất được sử dụng để xác định COD bằng phương pháp trắc quang. Chúng tôi không tìm thấy nghiên cứu

đã công bố nào đề xuất các chất chuẩn khác để thay thế cho KHP trong quá trình xác định COD.

Về nguyên tắc, hoàn toàn có thể lựa chọn thêm một số chất chuẩn COD khác để sử dụng thay cho KHP. Các chất này có thể là các chất hữu cơ bị oxi hóa hoàn toàn trong điều kiện phân hủy mẫu của phương pháp trắc quang và phải thỏa mãn các yêu cầu của hóa chất dùng làm chất gốc (primary standard) trong phân tích hóa học [4]. Với các tiêu chí đã nêu thì có thể sử dụng axit oxalic.

Axit oxalic là một axit hữu cơ, có dạng tinh thể màu trắng. Tinh thể axit này có thể tồn tại ở hai dạng, dạng khan ($H_2C_2O_4$) và dạng kết tinh ngậm nước ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$). Axit oxalic có thể bị oxi hóa hoàn toàn trong điều kiện đun phân hủy của phương pháp trắc quang [5]. Ngoài ra, hợp chất này còn thỏa mãn các yêu cầu đặt ra đối với các chất gốc [4], nên thường được sử dụng để pha dung dịch chuẩn trong phương pháp chuẩn độ axit bazơ và chuẩn độ oxi hóa khử. Trong điều kiện bảo quản thông thường, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ không hút ẩm, không mất nước kết tinh và bền về mặt hóa học.

Nhằm mục đích mở rộng khả năng lựa chọn chất chuẩn để xác định COD bằng phương pháp trắc quang, nghiên cứu này tập trung khảo sát một số đặc điểm của phản ứng oxi hóa $H_2C_2O_4$ bằng $K_2Cr_2O_7$ trong môi trường H_2SO_4 đặc có Ag_2SO_4 làm chất xúc tác và đánh giá khả năng sử dụng nó làm chất chuẩn để xác định COD bằng phương pháp đã nêu đối với các mẫu có COD thấp hơn 100 mg/L .

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất, thiết bị

Dung dịch axit sulfuric (H_2SO_4) đặc và bạc sulfat dạng bột (Ag_2SO_4) là hóa chất tinh khiết của Xilong (Trung Quốc). Kali bicromat ($K_2Cr_2O_7$), kali hydro phthalat (KHP, $C_8H_5KO_4$) và axit oxalic

($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) là các hóa chất tinh khiết dùng cho phân tích của Merck (Đức). Nước cất 2 lần được dùng để súc rửa dụng cụ và pha chế hóa chất.

Dung dịch hỗn hợp $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}^+$: Hòa tan 5,5 g Ag_2SO_4 vào 1 kg axit H_2SO_4 đặc [2].

Dung dịch phân hủy COD: Hòa tan 167 mL H_2SO_4 đặc và 1,022 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vào 500 mL nước cất, sau đó định mức đến 1000 mL bằng nước cất [2].

Dung dịch gốc COD 1000 mg/L: Hòa tan 425 mg KHP và định mức đến 500 mL bằng nước cất [2].

Phản ứng phân hủy COD được thực hiện trong các ống đun COD tiêu chuẩn thể tích 10 mL (Hach, Đức). Phân hủy mẫu để xác định COD bằng bếp có 25 vị trí đun (hot block) ECO 25, có thể điều chỉnh tự động nhiệt độ và thời gian đun (Velp, Ý). Ghi phổ hấp thụ và độ hấp thụ quang trên máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS Cary 60 (Agilent Technologies, Mỹ).

2.2 Phương pháp xác định COD

Các thí nghiệm xác định COD thực hiện theo quy trình xác định COD bằng phương pháp đun hồi lưu kín kết hợp với phương pháp trắc quang đối với mẫu có COD thấp hơn 90 mg/L (phương pháp 5220 D [2]). Lấy 2,5 mL dung dịch mẫu cần xác định COD hoặc dung dịch chuẩn KHP vào ống đun COD đã chứa sẵn 3,5 mL dung dịch $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}^+$ và 1,5 mL dung dịch phân hủy COD. Vặn chặt nắp ống đun và lắc đều. Đặt các ống vào bếp và đun ở 150 °C trong 2 giờ. Sau khi đun, để nguội đến nhiệt độ phòng, cẩn thận lấy một phần dung dịch trong suốt ở phần trên của ống đun để đo mật độ quang ở bước sóng 420 nm. Định lượng COD dựa vào đường chuẩn COD. Sử dụng KHP để pha chế các dung dịch COD chuẩn khi xây dựng đường chuẩn. Giá trị COD lý thuyết của KHP là 1,176 mg O_2/mg [2].

Khi tiến hành các thí nghiệm khảo sát, thành phần của hỗn hợp phản ứng, thời gian đun sẽ được

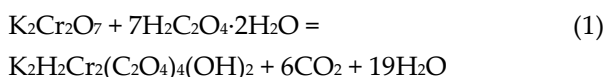
thay đổi theo từng mục đích thí nghiệm cụ thể, nhưng nhiệt độ đun luôn được giữ cố định ở 150 °C.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Tỷ lệ mol phản ứng giữa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

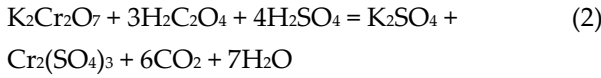
Để đánh giá khả năng sử dụng axit oxalic làm chất chuẩn khi phân tích COD bằng phương pháp trắc quang, cần xác định được tỷ lệ mol phản ứng giữa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong môi trường H_2SO_4 ở 150 °C (gọi tắt là tỷ lệ phản ứng). Tỷ lệ này có thể cho phép dự đoán được phương trình phản ứng giữa các chất này để tính toán và thiết kế các thí nghiệm tiếp theo.

Năm 1888, Werner và cs. [6] đã công bố kết quả nghiên cứu về phản ứng giữa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Các tác giả này cho rằng, ở trạng thái rắn hay trong dung dịch, 1 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sẽ phản ứng với 7 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, tạo thành muối Croft, CO_2 và nước theo phương trình



Ngoài công bố này, cho đến nay, hầu như không tìm thấy các thông tin nào khác về phản ứng giữa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong dung dịch trên các tạp chí khoa học cũng như trong các sách giáo khoa.

Dựa vào phương trình phản ứng (1) có thể thấy, về cơ bản đây là một phản ứng oxi hóa khử. Muối Croft, một chất tan trong dung dịch [7], chỉ hình thành sau khi Cr(VI) bị oxi hóa hết thành Cr(III) và dung dịch vẫn còn chứa $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Trong quy trình xác định COD, chất oxi hóa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ luôn có dư so với chất hữu cơ trong mẫu hoặc chất chuẩn KHP hay $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sẽ dùng. Trong điều kiện đó, sau quá trình oxi hóa khử, muối Croft có thể sẽ không hình thành. Vì vậy, phản ứng giữa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ trong môi trường H_2SO_4 có thể sẽ xảy ra theo phương trình (2)



Để làm rõ liệu trong môi trường H_2SO_4 , ở điều kiện đun nóng 150°C , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ có phản ứng hoàn toàn với $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ theo tỷ lệ mol 1:3 như trong phản ứng (2) hay không, chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm kiểm chứng bằng cách đun hỗn hợp phản ứng chứa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ với nồng độ không đổi là 1,89 mM ($C_{\text{Cr(VI)}}$) và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$) có nồng độ tăng dần từ 0 đến 5,67 mM, trong môi trường H_2SO_4 có mặt Ag^+ (viết tắt là $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}^+$). Nồng độ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ còn lại trong dung dịch ($C_{\text{Cr(VI)-Exp}}$) sau đó được xác định bằng cách đo độ hấp thụ quang (A) ở bước sóng 420 nm và đối chiếu với phương trình đường chuẩn A - $C_{\text{Cr(VI)-Exp}}$ được xây dựng ở cùng bước sóng (số liệu thí nghiệm không được trình bày ở đây)

$$A = (-0,0095 \pm 0,0161) + (0,2639 \pm 0,0140) \times C_{\text{Cr(VI)}} \quad (3)$$

$(R^2 = 0,9985)$

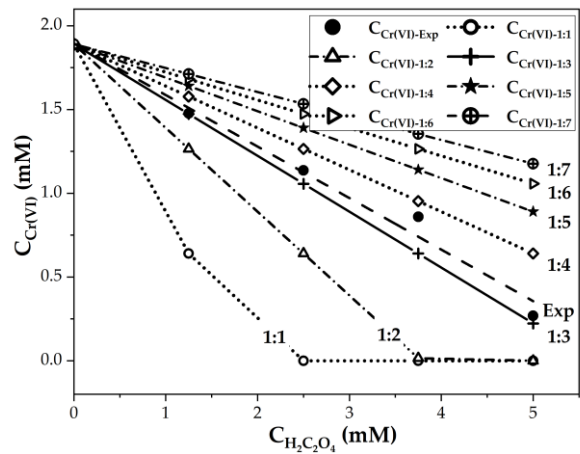
trong đó $C_{\text{Cr(VI)}}$ tính bằng đơn vị mM (milimol/L).

Từ nồng độ ban đầu của các chất phản ứng, có thể tính được $C_{\text{Cr(VI)-1:n}}$ còn lại trong dung dịch ứng với các tỷ lệ phản ứng giả định 1:n khác nhau, với giả thiết phản ứng xảy ra hoàn toàn; so sánh giá trị $C_{\text{Cr(VI)-Exp}}$ thu được với các giá trị $C_{\text{Cr(VI)-1:n}}$ tính được để xác định tỷ lệ phản ứng.

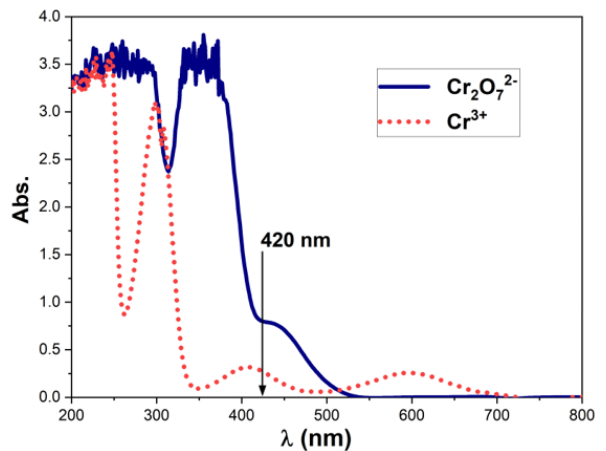
Từ kết quả thí nghiệm ở Hình 1, có thể thấy nồng độ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ còn lại sau phản ứng (đường $C_{\text{Cr(VI)-Exp}}$) khá phù hợp với nồng độ còn lại của chất này khi tính toán với tỷ lệ phản ứng giả định là 1:3 (đường $C_{\text{Cr(VI)-1:3}}$). Khi tăng dần $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ trong hỗn hợp thì chênh lệch giữa $C_{\text{Cr(VI)-Exp}}$ và $C_{\text{Cr(VI)-1:3}}$ cũng tăng dần. Từ phổ hấp thụ của các dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ trên Hình 2, có thể thấy, khi đo A tại bước sóng 420 nm, ngoài phần hấp thụ chính của $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ thì Cr^{3+} cũng đóng góp một phần vào độ hấp thụ; khi tăng dần $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ trong hỗn hợp thì nồng độ Cr^{3+} tạo thành sau phản ứng cũng tăng, làm A tổng cộng, và do đó $C_{\text{Cr(VI)-Exp}}$ (được xác định từ A) tăng, dẫn đến chênh lệch giữa $C_{\text{Cr(VI)-Exp}}$ và

$C_{\text{Cr(VI)-1:3}}$ tăng, như quan sát thấy trong kết quả thí nghiệm. Đây chính là lý do phải sử dụng đường chuẩn dùng chất chuẩn KHP để loại trừ ảnh hưởng của Cr^{3+} khi xác định COD bằng phương pháp trắc quang.

Như vậy, trong môi trường $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Ag}^+$ khi được đun nóng ở 150°C , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ phản ứng với $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ theo tỷ lệ phản ứng 1:3 (mol/mol) và phương trình phản ứng có dạng như phương trình (2).



Hình 1. Biến thiên nồng độ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($C_{\text{Cr(VI)}}$) còn lại trong dung dịch sau phản ứng theo nồng độ ban đầu của $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ở các tỷ lệ phản ứng khác nhau



Hình 2. Phổ hấp thụ phân tử UV-VIS của các dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ và $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

3.2 Ảnh hưởng của thời gian đun

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian đun đến nồng độ $K_2Cr_2O_7$ còn lại sau phản ứng (phản ánh mức độ hoàn thành phản ứng), chúng tôi đã chuẩn bị 24 ống đun COD chứa $K_2Cr_2O_7$ 1,89 mM, $H_2C_2O_4$ 2,5 mM và dung dịch H_2SO_4/Ag^+ .

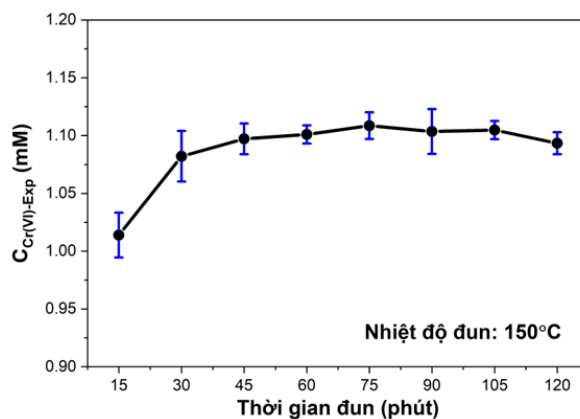
Đun các ống nghiệm ở 150 °C với các thời gian đun tăng dần từ 15 đến 120 phút, lặp lại thí nghiệm 3 lần ở mỗi thời gian đun. Để nguội các ống sau khi đun, đo A ở 420 nm. Từ đó xác định được $C_{Cr(VI)-Exp}$ dựa vào phương trình đường chuẩn (3).

Có thể thấy, sau khi đun 30 phút thì phản ứng đã xảy ra hoàn toàn, nồng độ $C_{Cr(VI)-Exp}$ còn lại trong hỗn hợp ở các thời gian đun từ 30 đến 120 phút không khác nhau có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$) và tương đương với $C_{Cr(VI)-Exp}$ khi đun ở 150 °C trong 120 phút (thí nghiệm ở mục 3.1). Như vậy, với điều kiện đun ở 150 °C trong 120 phút của phương pháp trắc quang, $H_2C_2O_4$ đã phản ứng hoàn toàn với chất oxi hóa $K_2Cr_2O_7$.

3.3 Tính ổn định của hiệu suất phản ứng

Chuẩn bị năm ống đun COD hoàn toàn giống nhau đều chứa $K_2Cr_2O_7$ 1,89 mM, $H_2C_2O_4$ 2,5 mM và dung dịch H_2SO_4/Ag^+ . Đun các ống ở 150 °C trong 120 phút. $C_{Cr(VI)-Exp}$ còn lại sau khi đun trong các ống COD khác nhau không đáng kể (Bảng 1).

Nồng độ của $K_2Cr_2O_7$ còn lại sau phản ứng của các thí nghiệm lặp lại chênh lệch rất ít; độ lệch chuẩn tương đối của các giá trị $C_{Cr(VI)-Exp}$ xác định được chỉ là 1,8%. Điều này có nghĩa là phản ứng giữa $K_2Cr_2O_7$ và $H_2C_2O_4$, trong các điều kiện đang sử dụng, luôn xảy ra với hiệu suất ổn định. Đây là yếu tố quan trọng, đảm bảo việc sử dụng chất chuẩn $H_2C_2O_4$ không dẫn đến kết quả phân tích COD sai lệch và lặp lại kém.



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian đun đến nồng độ $K_2Cr_2O_7$ còn lại sau phản ứng $C_{Cr(VI)-Exp}$

Bảng 1. Nồng độ $K_2Cr_2O_7$ trong hỗn hợp sau phản ứng của các thí nghiệm lặp lại

Thí nghiệm	1	2	3	4	5
$C_{Cr(VI)-Exp}$ (mM)	1,09	1,10	1,05	1,08	1,08
$C_{Cr(VI)-Exp}$ TB (mM)	1,08				
RSD(*) (% , n = 5)	1,8				

(*) RSD: độ lệch chuẩn tương đối.

3.4 COD của dung dịch axit oxalic

Bảng 2 trình bày kết quả xác định COD của năm dung dịch chuẩn $H_2C_2O_4$ có nồng độ tăng dần, từ 1 đến 5 mM, bằng phương pháp trắc quang, dùng đường chuẩn A-COD được xây dựng với các dung dịch chuẩn COD chuẩn bị từ KHP (số liệu thí nghiệm không trình bày ở đây). Phương trình đường chuẩn A-COD có dạng

$$A = (0,5538 \pm 0,0113) + (-0,0042 \pm 0,0004) \times COD \quad (4)$$

trong đó COD tính theo đơn vị mg/L; hệ số xác định của đường chuẩn là $R^2 = 0,9959$.

Bảng 2. COD của các dung dịch chuẩn $H_2C_2O_4$

$H_2C_2O_4$ (mM)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
A_{TB} (n = 3)	0,559	0,510	0,424	0,349	0,289	0,206
COD (mg/L)	1,2	10,4	30,7	48,5	62,7	82,4

Nồng độ các dung dịch chuẩn $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ và giá trị COD tương ứng xác định được có tương quan tuyến tính chặt chẽ ($R^2 = 0,9931$, $p = 1,8 \times 10^{-5}$) với phương trình hồi quy tuyến tính

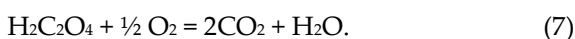
$$\text{COD} = (-2,1413 \pm 5,8333) + (16,5917 \pm 1,9267) \times C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \quad (5)$$

Để ý rằng, trong phương trình hồi quy tuyến tính (5) hệ số chặn a có giá trị âm ($-2,1413$) nhỏ hơn biên giới tin cậy tương ứng ($5,8333$). Ngoài ra, đường chuẩn này không đi qua gốc tọa độ, trong lúc theo lý thuyết khi $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0$ mM thì COD của dung dịch sẽ bằng không. Những lý do này cho thấy phương trình tương quan COD – $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ nên được biểu diễn bằng dạng “ $Y = b \times X$ ” (dạng qua gốc tọa độ). Phương trình hồi quy tuyến tính dạng qua gốc tọa độ xác định được là

$$\text{COD} = (16,0078 \pm 1,0910) \times C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \quad (6)$$

với hệ số xác định $R^2 = 0,9970$ và $p = 1,7 \times 10^{-7}$. Phương trình biểu diễn tương quan ở dạng “ $Y = b \times X$ ” (6) có R^2 lớn hơn và p nhỏ hơn các đại lượng tương ứng của phương trình dạng không qua gốc tọa độ (5). Điều này cho thấy phương trình (6) biểu diễn tương quan COD- $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ phù hợp hơn phương trình (5).

Từ phương trình (6) có thể thấy, 1 mmol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tương đương với 16,008 mg COD. Nói cách khác, giá trị COD xác định được bằng thực nghiệm của 1 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ là 16,008 g, gần như trùng khớp với nhu cầu oxi lý thuyết của hợp chất này tính từ phương trình phản ứng oxi hóa hoàn toàn $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ tạo thành CO_2 và nước (7) là 16 g



Sự trùng khớp của giá trị COD xác định bằng thực nghiệm và nhu cầu oxi lý thuyết của axit oxalic là một kết quả quan trọng, cho phép kết luận rằng trong điều kiện của quy trình phân tích COD bằng phương pháp trắc quang, phản ứng oxi hóa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ xảy ra hoàn toàn. Do đó, có

thể sử dụng axit oxalic làm chất chuẩn khi xác định COD bằng phương pháp này với giá trị COD tương đương như sau:

(a) 1 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ có COD tương đương là 16,0 mg O_2 , hay

(b) 1 mg $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ có COD tương đương là 0,1269 mg O_2 , hay

(c) 7880,2 mg $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ có COD tương đương là 1000 mg O_2 .

3.5 Xác định COD của mẫu thực tế sử dụng chất chuẩn KHP và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Trong quy trình phân tích COD, sau khi đun phân hủy, mẫu được đo A để xác định lượng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ còn dư trong hỗn hợp. Từ giá trị A đo được và phương trình đường chuẩn A-COD, tính ra COD của mẫu. Nếu sử dụng các chất có thể bị $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oxi hóa hoàn toàn trong giai đoạn phân hủy, để chuẩn bị các dung dịch chuẩn COD, thì về lý thuyết, các phương trình đường chuẩn này là giống nhau, nên kết quả xác định COD của mẫu bằng các chất chuẩn khác nhau này cũng sẽ trùng khớp với nhau. Sai lệch nếu có, chỉ có thể là sai số mắc phải khi chuẩn bị dung dịch chuẩn và đo độ hấp thụ quang để xây dựng các đường chuẩn. Do đó việc kiểm chứng kết quả phân tích COD bằng hai chất chuẩn khác nhau thực ra là không cần thiết.

Tuy vậy, để kiểm chứng một lần nữa kết quả các thí nghiệm khảo sát đã trình bày trước đây trong điều kiện thực tế, chúng tôi đã tiến hành phân tích xác định COD của hai mẫu nước sông, mẫu nước sông Lợi Nông (ký hiệu LN) và mẫu nước sông Hương (ký hiệu SH) ở Thành phố Huế. Phân tích lặp lại mỗi mẫu ba lần bằng phương pháp trắc quang với các chất chuẩn KHP và $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. So sánh các giá trị COD trung bình của mỗi mẫu khi sử dụng hai đường chuẩn với hai chất chuẩn khác nhau này.

Chuẩn bị dung dịch COD gốc 1000 mg O₂/L từ axit oxalic tinh thể (H₂C₂O₄·2H₂O có COD tương đương là 0,1269 mg O₂/mg) bằng cách hòa tan 7,8892 g H₂C₂O₄·2H₂O trong nước cất và định mức đến 1 L. Từ dung dịch gốc, chuẩn bị các dung dịch chuẩn có COD lần lượt là 0, 10, 20, 40 và 50 mg/L. Tiến hành đun phân hủy, để nguội, đo A để xây dựng phương trình đường chuẩn A-COD (Bảng 3.)

Phương trình đường chuẩn A-COD xác định được từ số liệu đo A của các dung dịch chuẩn COD

$$A = (0,5516 \pm 0,0217) + (-0,0043 \pm 0,0007) \times \text{COD} \quad (8)$$

với $R^2 = 0,9861$; $p = 7,3 \times 10^{-5}$.

Sử dụng các đường chuẩn (4) (dùng chất chuẩn KHP) và đường chuẩn (8) (dùng H₂C₂O₄·2H₂O) để xác định COD của 2 mẫu nước sông LN và SH ở Thành phố Huế bằng phương pháp trắc quang. Kết quả phân tích được trình bày trong Bảng 4.

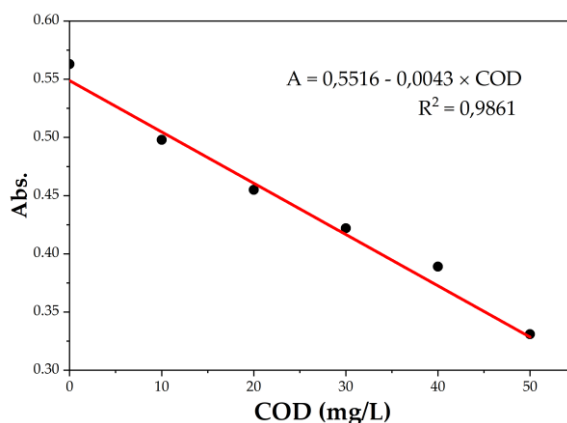
Bảng 3. Độ hấp thụ quang của các dung dịch chuẩn COD pha chế từ H₂C₂O₄·2H₂O

COD (mg/L)	0	10	20	30	40	50
A _{TB} (n = 3)	0,563	0,498	0,455	0,422	0,389	0,331

Bảng 4. Kết quả xác định COD lặp lại và COD trung bình của các mẫu nước sông bằng phương pháp trắc quang sử dụng chất chuẩn KHP và H₂C₂O₄·2H₂O

Mẫu	LN			SH		
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Lần 1	Lần 2	Lần 3
A _{TB} (n = 3)	0,494	0,487	0,489	0,513	0,506	0,508
COD _{KHP} ^(a) (mg/L)	14,3	15,8	15,4	9,8	11,3	10,8
	15,2 ± 1,9 ^(c)			10,6 ± 1,9 ^(c)		
COD _{H₂C₂O₄} ^(b) (mg/L)	13,5	14,9	14,5	9,1	10,5	10,0
	14,3 ± 1,9 ^(c)			9,9 ± 1,9 ^(c)		

^(a) COD_{KHP}, ^(b) COD_{H₂C₂O₄} lần lượt là giá trị COD của mẫu xác định bằng đường chuẩn A-COD khi dùng chất chuẩn KHP và đường chuẩn khi dùng H₂C₂O₄·2H₂O; ^(c) Giá trị COD trung bình ± ε.



Hình 4. Đường chuẩn A-COD dùng dung dịch chuẩn COD pha chế từ H₂C₂O₄·2H₂O

Kết quả phân tích thống kê *t*-test (2-sided test) cho thấy các giá trị COD trung bình của mỗi mẫu nước khi xác định bằng hai đường chuẩn sử dụng các chất chuẩn KHP và H₂C₂O₄·2H₂O là không khác nhau có ý nghĩa thống kê.

4 Kết luận

Trong điều kiện đun phân hủy khi xác định COD bằng phương pháp trắc quang, K₂Cr₂O₇ phản ứng hoàn toàn với H₂C₂O₄ theo tỷ lệ mol 1:3. Phản ứng xảy ra hoàn toàn sau khi đun hỗn hợp phản ứng ở 150 °C khoảng hơn 30 phút, trong môi trường H₂SO₄ có mặt chất xúc tác Ag₂SO₄. Nhu cầu oxy hóa học của H₂C₂O₄ xác định bằng thực nghiệm với phương pháp trắc quang hoàn toàn trùng khớp với nhu cầu oxy lý thuyết của hợp chất này là 16,0 mg O₂/mol H₂C₂O₄. COD trung bình của hai mẫu nước sông xác định bằng phương pháp trắc quang với hai đường chuẩn dùng chất chuẩn KHP và chất chuẩn axit oxalic tinh thể không khác nhau có ý nghĩa thống kê. Như vậy, hoàn toàn có thể sử dụng axit oxalic làm chất chuẩn để xác định COD bằng phương pháp đã nêu như một lựa chọn khác để thay thế KHP khi cần.

Tài liệu tham khảo

1. Geerdink RB, Sebastiaan van den Hurk R, Epema OJ. Chemical oxygen demand: Historical

- perspectives and future challenges. *Analytica Chimica Acta*. 2017;961:1-11.
2. Rice EW, Eaton AD, editors. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 23rd ed. Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association; 2017. 1545 p.
 3. O'Dell JW. Method 410.4: The determination of chemical oxygen demand by semi-automated colorimetry. Cincinnati (US): Environmental Protection Agency; 1993. 12 p. Revision 2.0.
 4. Vogel AI, Jeffery GH. *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. 5th ed. Harlow: Longman Scientific & Technical; 1989, 261 p.
 5. Dedkov YM, Elizarova OV, Kel'ina SY. Dichromate method for the determination of chemical oxygen demand. *Journal of Analytical Chemistry*. 2000;55(8):777-781.
 6. Werner EA. XLIV.—Oxidation of oxalic acid by potassium dichromate. *Journal of the Chemical Society, Transactions*. 1888;53(0):602-609.
 7. Croft H. XXXIV. On a new oxalate of chromium and potash. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1842;21(137):197-200.