

Bộ Giáo Dục và Đào Tạo
Trường Đại Học Nông Lâm TP. Hồ Chí Minh
Bộ Môn Công Nghệ Hoá Học

GIÁO TRÌNH THỰC HÀNH CÔNG NGHỆ HÓA SINH ỨNG DỤNG

Biên soạn:

ThS Lê Tấn Thanh Lâm – Khoa môi trường

K.S Huỳnh Tấn Nhựt _ Khoa môi trường

ThS Phạm Thành Tâm

K.S Nguyễn Hồng Nguyên – Bộ môn Công nghệ Hóa học

TP. Hồ Chí Minh – 2011

MỞ ĐẦU

Nhóm tác giả

MỤC LỤC

PHẦN 1

KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Biên soạn: ThS. Lê Tấn Thanh Lâm

Ks. Huỳnh Tấn Nhựt

LÝ THUYẾT VỀ CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

Để xác định các thành phần hóa học hiện diện trong một chất nào đó, trước hết cần tuyển chọn ra một mẫu thử đại diện cho chất ấy, sau đó tiến hành một dịch vụ thử nghiệm gọi là phân tích hóa học trên mẫu thử này.

Phân tích định tính cho biết mẫu chứa những loại thành phần nào.

Phân tích định lượng cho biết mối quan hệ về lượng của từng thành phần hiện diện trong mẫu thử.

Việc phân tích hóa học nhất thiết phải tuân thủ một quy trình phân tích thích hợp cho từng thành phần và từng loại mẫu thử. Cho nên tồn tại vô số quy trình phân tích. Tuy nhiên, để xây dựng nên một quy trình phân tích người ta chỉ dựa vào một số ít các nguyên lý tổng quát, gọi là các phương pháp phân tích hóa học.

Các phương pháp phân tích được chia ra làm: Phương pháp phân tích dụng cụ và phương pháp hóa học. Phương pháp phân tích hóa học có các phương pháp như: phương pháp thể tích (phương pháp chuẩn độ acid – baz, phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử, phương pháp chuẩn độ complexon...), phương pháp khối lượng,...

Trong phương pháp phân tích dụng cụ có các phương pháp như: Phương pháp trắc quang, phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử, các phương pháp sắc ký (sắc lý khí, sắc ký lỏng, sắc ký lỏng cao áp...), và các phương pháp kết hợp như: sắc ký ghép khối phổ... Tuy nhiên, không có một phương pháp vạn năng nào được sử dụng phân tích tất cả các chất mà việc lựa chọn phương pháp tùy thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như: Hàm lượng các chất có trong mẫu nhiều hay ít (đa lượng, bán đa lượng, vi lượng, siêu vi lượng, hay lượng vết), phụ thuộc vào dụng cụ phòng thí nghiệm cho phép, phụ thuộc tính chất của chất cần phân tích như: vô cơ hay hữu cơ dễ bay hơi hay khó bay hơi ...và phụ thuộc vào các yếu tố khác như: nhiệt độ, áp suất, dung môi sử dụng, ...

Nhưng thông thường phương pháp phân tích hóa học được dùng để phân tích các hợp phần đa lượng, tức hợp phần có thành phần chất cần phân tích chiếm trên 1% về khối lượng trong tổng số các chất có mặt trong mẫu thử. Còn các phương pháp phân tích dụng cụ được sử dụng phân tích các hợp phần vi lượng, là

hợp phần có chứa các chất cần phân tích chiếm nhỏ hơn 1% về khối lượng trong mẫu phân tích.

Phân tích hóa học là một quá trình nhiều giai đoạn. Quá trình ấy mang đầy đủ tính chất của một quá trình đo lường và nó cũng tuân theo những quy luật trong tự nhiên.

Trong phần giáo trình thực hành này sẽ đi sâu vào hai phương pháp phân tích chủ yếu thường dùng để phân tích các chỉ tiêu về môi trường là phương pháp phân tích thể tích và phương pháp trắc quang (so màu).

I. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH THỂ TÍCH

Phương pháp phân tích thể tích là một trong các phương pháp phân tích cổ điển được sử dụng để xác định các chất có hàm lượng bán đa lượng hay đa lượng. Chính vì là một phương pháp để xác định các chất có nồng độ lớn nên phương pháp này đòi hỏi độ chính xác cao, sai số cho phép < 1%. Trong phương pháp phân tích thể tích có rất nhiều phương pháp khác nhau như:

- + Phương pháp chuẩn độ acid – baz.
- + Phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử.
- + Phương pháp chuẩn độ complexon.
- + Phương pháp chuẩn độ kết tủa.
- + Phương pháp chuẩn độ điện thế.
- + Phương pháp chuẩn độ trắc quang,...

Tuy nhiên việc chọn lựa phương pháp phân tích nào còn tùy thuộc vào nhiều yếu tố như tính chất, hàm lượng các chất có trong mẫu phân tích, khả năng bị ảnh hưởng bởi các tạp chất và phụ thuộc vào điều kiện thiết bị máy móc của phòng thí nghiệm.

I.1 MỘT SỐ KHÁI NIỆM

- Dung dịch: Là một hỗn hợp đồng thể gồm ít nhất hai chất, trong đó một chất là dung môi còn lại là các chất tan.
- Chất chuẩn: Chất dùng để chuẩn hóa dung dịch chuẩn.
- Dung dịch chuẩn: Là dung dịch có nồng độ xác định và chính xác.
- Dung dịch đệm: Là dung dịch có pH thực tế không thay đổi khi thêm một lượng nhỏ acid hoặc kiềm mạnh vào. Một dung dịch đệm được thành lập từ một acid yếu (hoặc một baz yếu) và muối của nó .
- Điểm tương đương: Thời điểm của quá trình chuẩn độ mà tại đó đã thêm một lượng thuốc thử tương đương với lượng chất cần chuẩn.
- Nồng độ đương lượng: Nồng độ chỉ số đương lượng gam có trong một lit dung dịch.

- Nồng độ phần trăm: Là số gam chất tan có trong 100g dung dịch.
- Nồng độ mol: Chỉ số gam chất tan có trong một lít dung dịch.
- Chất chỉ thị: Là chất có khả năng thay đổi tính chất một cách đột biến và dễ quan sát dưới tác dụng của sự thay đổi môi trường. Thường dùng để nhận biết điểm bắt đầu hoặc kết thúc của một phản ứng. Mỗi loại phản ứng chuẩn độ thường có một chất chỉ thị phù hợp. Chẳng hạn chất chỉ thị acid – baz, chất chỉ thị oxyhóa – khử, chất chỉ thị complexon...

1.2 DUNG DỊCH CHUẨN

- Dung dịch chuẩn là dung dịch của thuốc thử R, có nồng độ được xác định với độ chính xác cao, độ đúng cao, và phải được pha chế và bảo quản đặc biệt cẩn thận.

Mức độ tin cậy của một kết quả phân tích bằng phương pháp thể tích chủ yếu bởi mức độ tin cậy của dung dịch chuẩn.

Thông thường người ta pha dung dịch chuẩn biết được rất gần đúng, sau đó tiến hành xác định nồng độ chính xác bằng cách chuẩn với một dung dịch chuẩn gốc. Chẳng hạn không thể pha chính xác nồng độ của dung dịch NaOH bằng cách cân chính xác NaOH rắn rồi hòa tan bằng nước vì NaOH rất dễ hút ẩm và CO₂. Ta chỉ có thể pha dung dịch NaOH với nồng độ gần đúng, rồi sau đó xác định lại nồng độ chính xác bằng cách sử dụng dung dịch chuẩn gốc là acid oxalic (H₂C₂O₄.2H₂O).

- Chất chuẩn gốc là chất tinh khiết có thể trực tiếp cân rồi hòa tan trong nước để thu được dung dịch có nồng độ chính xác.

Nói chung một chất được sử dụng làm chất chuẩn gốc phải đáp ứng các yêu cầu sau:

- Phải là chất tinh khiết hóa học (độ tinh khiết trên 99,9%) và không chứa các tạp chất có thể ảnh hưởng đến độ chính xác của phương pháp chuẩn độ.
- Phải là chất có thành phần đúng với công thức danh định. Ví dụ là tinh thể hydrat thì lượng nước kết tinh phải đúng bằng với lượng nước ghi trong công thức.
- Phải là một chất bền khi tồn trữ ở thể rắn và khi đã pha thành dung dịch nước trong những điều kiện thông thường của môi trường phòng thí nghiệm.
- Mong muốn nếu chất đó có đương lượng càng lớn càng tốt. như vậy sẽ tăng được độ chính xác của phép cân và do đó tăng độ chính xác của nồng độ dung dịch chất chuẩn gốc.

Đôi khi người ta còn phân biệt chất chuẩn gốc theo cấp độ chuẩn xác.

Người ta sẽ lựa chọn một số chất chuẩn gốc cho từng loại phương pháp phân tích thể tích nhất định (ống chuẩn).

Các dung dịch chuẩn thường dùng trong phương pháp phân tích thể tích

- Các dung dịch chuẩn sử dụng trong phương pháp chuẩn độ acid – baz

- Dung dịch chuẩn acid:

Thường dùng dung dịch acid clohydric (HCl) 0,1N, làm dung dịch chuẩn vì dung dịch này giữ được vô thời hạn trong các bình chứa thủy tinh có nút nhám.

- Dung dịch chuẩn kiềm:

Thường dùng dung dịch chuẩn kiềm là natri hydroxyt (NaOH), ít khi sử dụng kali hydroxyt vì natri hydroxyt có tính ổn định cao hơn. Tuy nhiên, các dung dịch kiềm luôn chứa ion cacbonat và hấp thu khí cacbonic trong không khí làm thay đổi nồng độ theo thời gian. Do đó cần phải xác định lại độ chuẩn trước khi dùng.

• *Các dung dịch chuẩn gốc sử dụng trong phương pháp chuẩn độ acid – baz:*

- Natri tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$): Đây là một chất chuẩn gốc có thể dùng để xác định lại nồng độ của acid HCl.

- Acid Oxalic ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): Chất gốc này có thể sử dụng để xác định độ chuẩn của dung dịch kiềm hay các dung dịch chất oxyhóa.

• *Các dung dịch chuẩn sử dụng trong phản ứng tạo phức:*

- Dung dịch EDTA: EDTA là dung dịch có khả năng tạo phức với rất nhiều ion kim loại khác nhau. Độ bền của các phức phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch. Để xác định điểm cuối chuẩn độ, người ta sử dụng nhiều chất chỉ thị khác nhau đặc trưng cho việc xác định mỗi nguyên tố kim loại.

• *Dung dịch chuẩn sử dụng trong phản ứng oxyhóa – khử:*

- Dung dịch kali permanganate (KMnO_4): Kali permanganate là chất có tính oxyhóa mạnh, nó được sử dụng để xác định các chất có tính khử. Trong phản ứng oxyhóa – khử thì kali permanganate vừa đóng vai trò là chất oxyhóa, vừa đóng vai trò là chất chỉ thị cho phản ứng. Tuy nhiên kali permanganate là chất oxyhóa mạnh, nên nếu tiếp xúc với không khí thì nồng độ của nó sẽ giảm đi theo thời gian. Vì vậy, trước khi sử dụng cần xác định lại độ chuẩn bằng dung dịch chuẩn gốc là acid oxalic hoặc muối Mohr [$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$].

• *Dung dịch thường sử dụng trong phương pháp chuẩn độ kết tủa:*

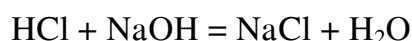
- Muối bạc: Phương pháp chuẩn độ kết tủa quan trọng nhất dựa trên phản ứng chuẩn độ bằng bạc nitrat.

I.3 PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ ACID – BAZ

Khi thực hiện phương pháp chuẩn độ acid – baz ta phải thực hiện một phản ứng hóa học đặc biệt, gọi là phản ứng phân tích. Trong phản ứng phân tích có sự hiện diện của chất cần phân tích tồn tại ở dạng dung dịch, chất dùng để chuẩn độ cũng ở dạng dung dịch còn gọi là dung dịch chuẩn và một chất chỉ thị pH có màu thay đổi theo pH của dung dịch. Nếu chất cần chuẩn có tính acid thì chất chuẩn sử dụng phải có tính baz; và ngược lại nếu chất cần chuẩn có tính baz thì chất chuẩn sử dụng buộc phải có tính acid. Chẳng hạn, ta tiến hành phản ứng chuẩn độ acid

HCl bằng chất chuẩn NaOH với chỉ thị màu là phenolphthalein, chất chỉ thị này không có màu ở trong môi trường có tính acid và sẽ có màu hồng khi tồn tại trong môi trường baz.

Trong suốt quá trình chuẩn độ ta tiến hành cho từng giọt NaOH từ buret xuống dung dịch cần chuẩn độ, cho tới khi cho một giọt NaOH vào và dung dịch cần chuẩn chuyển từ không màu sang màu hồng thì ta dừng phép chuẩn độ và dựa vào thể tích NaOH tiêu tốn ta sẽ xác định được nồng độ HCl theo định luật đương lượng. Như chúng ta đã giới thiệu chất chỉ thị màu phenolphthalein sẽ không có màu trong dung dịch có tính acid và sẽ có màu hồng trong khi dung dịch có tính baz. Trong quá trình chuẩn độ sẽ xảy ra phản ứng trung hòa:



Hay viết một cách chính xác hơn là phản ứng giữa ion H^+ và ion OH^-



Như vậy trong quá trình chuẩn độ nồng độ ion H^+ giảm dần và nồng độ ion OH^- tăng dần và trước điểm kết thúc chuẩn độ (tức là thời điểm mà H^+ bị trung hòa hoàn toàn) hay còn gọi là điểm tương đương thì nồng độ ion H^+ giảm một cách tuyến tính với thể tích NaOH thêm vào, có nghĩa là pH của dung dịch cần chuẩn tăng tuyến tính theo thể tích NaOH vì $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$. Nhưng nếu đã đạt điểm cân bằng, mà ta cho thêm một giọt NaOH vào thì nồng độ OH^- tăng lên một cách đột ngột cũng có nghĩa là nồng độ ion H^+ giảm một cách đột ngột tiến về zero và hoàn toàn không tuyến tính với thể tích của NaOH thêm vào và người ta nói rằng đã xảy ra bước nhảy tại thời điểm ta cho dư một giọt NaOH vào dung dịch cần chuẩn độ và ngay tại thời điểm đó môi trường pH của dung dịch thay đổi từ môi trường có tính acid sang môi trường có tính baz và nhờ có bước nhảy đột biến này mà người ta dễ dàng xác định điểm tương đương của quá trình chuẩn độ. Dựa vào đồ thị thu được từ sự phụ thuộc của pH dung dịch vào thể tích NaOH thêm vào và người ta dễ dàng tính được nồng độ HCl dựa vào định luật đương lượng.

Giả sử ta lấy V_1 NaOH mL dung dịch đem định phân, V_2 : thể tích HCl tiêu tốn để chuẩn độ.

N_2 : Nồng độ dung dịch chất chuẩn.

Theo định luật đương lượng ta có:

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

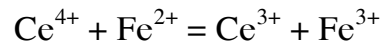
I.4 PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ OXYHÓA – KHỬ

Trong phương pháp chuẩn độ oxy hóa – khử thì nguyên tắc cũng tương tự trong phương pháp chuẩn độ acid – baz. Nhưng phương pháp này được sử dụng để tiến hành xác định hàm lượng của các cation hoặc các anion có tính oxy hóa hoặc

tính khử . Nếu dung dịch chất cần chuẩn có tính oxyhóa thì chất chuẩn phải có tính khử và ngược lại.

Chẳng hạn ta tiến hành xác định nồng độ ion Cesium(IV) (Ce^{4+}) bằng dung dịch chứa ion sắt II (Fe^{2+}) có nồng độ xác định.

Trong quá trình chuẩn độ, trong dung dịch chất cần chuẩn sẽ xảy ra phản ứng oxyhóa – khử:



Trong đó Ce^{4+} và Ce^{3+} cũng như Fe^{3+} và Fe^{2+} được gọi là những cặp oxyhóa – khử liên hợp và mỗi cặp oxyhóa – khử trong dung dịch nước có một thế điện cực tương ứng, thế điện cực này phụ thuộc vào nhiều yếu tố nhưng quan trọng nhất chính là sự phụ thuộc vào nồng độ của chúng trong dung dịch, điều này được thể hiện qua phương trình Nerst như sau:

$$E_{ox/kh} = E_{ox/kh}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{kh}}\right)$$

Với $E_{oh/kh}^0$: thế điện cực tiêu chuẩn của cặp oxyhóa- khử khảo sát.

R: hằng số khí lý tưởng.

T: nhiệt độ thực hiện phản ứng (thường là nhiệt độ phòng).

n : số điện tích trao đổi trong phản ứng oxyhóa – khử.

F: hằng số Faraday.

Trước điểm tương đương nồng độ của ion Ce^{4+} giảm dần và nồng độ ion Ce^{3+} tăng dần. Cho nên dựa vào phương trình Nerst ta thấy thế của cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} giảm và giảm một cách tuyến tính với thế tích dung dịch chuẩn thêm vào. Đến điểm tương đương thì nồng độ của ion Ce^{4+} tiến dần về zero, còn nồng độ ion Ce^{3+} vẫn tăng lên. Như vậy tại điểm tương đương, thì tỉ số nồng độ Ce^{4+} trên nồng độ Ce^{3+} tiến gần về vô cực và dẫn tới hàm logarit trong phương trình Nerst tiến về giá trị cực đại là bằng RT/nF , lúc này thế của cặp Ce^{4+}/Ce^{3+} giảm mạnh và có một sự biến đổi thế đột ngột. Nhờ xảy ra bước nhảy thế mà chúng ta dễ dàng nhận biết điểm tương đương của quá trình chuẩn độ và từ đó xác định được nồng độ ion Ce^{4+} trong dung dịch cần chuẩn độ.

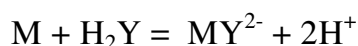
Như vậy chúng ta có thể sử dụng phương pháp chuẩn độ oxyhóa – khử để tiến hành xác định các chất có tính oxyhóa hoặc tính khử. Tuy nhiên để phép chuẩn độ được chính xác thì yêu cầu hàm lượng của chất phân tích có trong mẫu đủ lớn để cho quá trình thay đổi thế diễn ra một cách rõ ràng và điểm tương đương được xác định một cách chính xác. Nếu trong mẫu thử có những tạp chất cũng có tính oxyhóa hoặc tính khử, thì khả năng sử dụng phương pháp này bị giảm xuống vì sự hiện diện của tạp chất có thể làm cho quá trình xác định có độ chính xác

không cao dẫn đến sự sai số lớn. Tuy nhiên, chúng ta có thể thay đổi điều kiện môi trường như: pH của dung dịch, thêm các chất che để giảm bớt ảnh hưởng của các tạp chất đến khả năng sử dụng phương pháp. Điều này có nghĩa là với mỗi điều kiện khác nhau, chúng ta sẽ có những kết quả với độ chính xác khác nhau, và để thu được kết quả có độ chính xác tốt nhất thì chúng ta phải thực hiện một bài toán về tối ưu hóa các yếu tố có thể ảnh hưởng đến quá trình xác định. Có những trường hợp, khi ở điều kiện này thì chúng ta không thể sử dụng phương pháp này được, nhưng với sự thay đổi các điều kiện của môi trường chúng ta có thể sử dụng nó để xác định chất cần phân tích với một kết quả có độ chính xác khá cao.

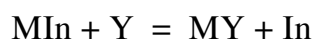
I.5 PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ COMPLEXON

Phương pháp chuẩn độ complexon thường được sử dụng để xác định hàm lượng một số nguyên tố có khả năng tạo phức với chất chuẩn là EDTA trong môi trường pH thích hợp. Điểm tương đương của phép chuẩn độ được nhận biết dựa vào sự đổi màu của dung dịch nhờ xảy ra phản ứng chỉ thị khi cho dư một giọt EDTA.

Phản ứng chuẩn độ:



Phản ứng chỉ thị:



Trong đó màu của MIn và In tương phản nhau rất rõ.

I.6 PHƯƠNG PHÁP CHUẨN ĐỘ KẾT TỦA

Chuẩn độ kết tủa cũng là một trong các phương pháp phân tích thể tích, phương pháp này thường dùng để xác định nồng độ của các halogen trong mẫu.

Phương pháp xác định Cl⁻.

- *Phương pháp Mohr:*
- Nguyên tắc phương pháp:

Chuẩn độ Cl⁻ bằng dung dịch bạc nitrat (AgNO₃) khi có mặt Kali cromat (K₂CrO₄) làm chỉ thị.

Trước điểm tương đương trong dung dịch xảy ra phản ứng chuẩn độ:



Khi Cl⁻ đã được chuẩn độ hết, nếu cho dư một giọt Ag⁺ sẽ có phản ứng:



Vì vậy chúng ta dễ dàng nhận biết điểm tương đương.

- *Phương pháp Volhard:*

Tiến hành kết tủa Cl^- bằng một lượng dư chính xác AgNO_3 . Sau đó chuẩn độ lượng Ag^+ còn lại trong dung dịch bằng KSCN khi có mặt muối sắt III.

Phản ứng chuẩn độ:



Phản ứng chỉ thị:

Khi cho dư một giọt KSCN : $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{FeSCN}^{2+}$ có màu hồng và ta dễ dàng nhận biết điểm tương đương.

II. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH TRẮC QUANG

II.1 NGUYÊN TẮC

Phương pháp trắc quang hay còn gọi là phương pháp so màu là phương pháp phân tích định lượng dựa trên sự xác định nồng độ các chất theo quang phổ hấp thụ. Chất cần phân tích sẽ được cho lên màu chọn lọc với một thuốc thử hữu cơ bằng phản ứng tạo phức, phức màu này được đo tại mỗi bước sóng đặc trưng cho mỗi nguyên tố.

Nguyên tắc tiến hành như sau:

Cho một chùm ánh sáng có bước sóng xác định đi qua dung dịch định phân, một phần nguồn sáng sẽ bị hấp thụ bởi dung dịch định phân, dựa vào phần ánh sáng đã bị hấp thụ suy ra hàm lượng chất cần phân tích.

Cường độ chùm sáng bị hấp thụ tỉ lệ với nồng độ chất cần phân tích tuân theo định luật Lambert – Beer.

☆ *Định luật Lambert – Beer:*

Giả sử chùm sáng đơn sắc đi qua dung dịch chất hấp thụ ánh sáng nào đó có bề dày l ;

Gọi I_0 : cường độ dòng sáng đi vào dung dịch;

I : là cường độ dòng sáng đi ra khỏi dung dịch hấp thụ;

C : là nồng độ chất cần xác định có trong dung dịch hấp thụ.

Định luật Lambert – Beer cho ta:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Trong đó:

ε : hệ số hấp thụ phân tử, phụ thuộc vào bản chất của chất cần xác định.

l : bề dày dung dịch mà chùm sáng đi qua.

C : nồng độ chất xác định có trong dung dịch hấp thụ.

Bài 1

CHẤT RẮN

I. Ý NGHĨA VỀ MÔI TRƯỜNG

Chất rắn có trong nước có thể do:

- Các chất vô cơ ở dạng hòa tan (các muối) hoặc các chất không tan như đất đá ở dạng huyền phù.
- Các chất hữu cơ như các vi sinh vật (vi khuẩn, tảo, động vật nguyên sinh...). Và các chất hữu cơ tổng hợp như phân bón, chất thải công nghiệp...
- Chất rắn ảnh hưởng tới chất lượng nước khi sử dụng cho sinh hoạt, cho sản xuất, cản trở, hoặc tiêu tốn nhiều hóa chất trong quá trình xử lý. Ngoài ra hàm lượng cặn lơ lửng còn gây ảnh hưởng nghiêm trọng trong việc kiểm soát quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học.

Các định nghĩa:

☛ **Rắn tổng cộng (TSS – total suspended solids)** : là trọng lượng khô tính bằng mg, sau khi bay hơi một thể tích mẫu xác định trong cốc bằng bếp cách thủy và sấy khô ở 103°C cho tới khi trọng lượng không đổi. Đơn vị tính (mg/L).

☛ **Rắn lơ lửng (SS – suspended solids)** : Hàm lượng chất rắn lơ lửng trong nước (SS) là trọng lượng khô của phần chất rắn còn lại trên giấy lọc sợi thủy tinh chuẩn (GF/C), và được sấy đến trọng lượng không đổi ở nhiệt độ 103 – 105 °C , đơn vị tính (mg/L).

☛ **Rắn hòa tan (DSS – dissolved suspended solids)** : Hàm lượng rắn hòa tan chính là hiệu số của tổng rắn và rắn lơ lửng, đơn vị tính bằng mg/L.

☛ **Rắn ổn định**: Là hàm lượng rắn còn lại sau khi nung chất rắn ở 550°C trong khoảng thời gian nhất định. Thời gian này phụ thuộc vào loại mẫu cần xác định (nước thải, bùn, nước uống), đơn vị tính là mg/L.

☛ **Rắn bay hơi (TSS – volatile suspended solids)** : là trọng lượng mất đi sau khi nung.

II. NGUYÊN TẮC

Mẫu nước sau khi lấy về trộn đều, và được làm bay hơi trong cốc đã cân và làm khô đến trọng lượng không đổi trong tủ sấy ở nhiệt độ 103 – 105°C. Độ tăng trọng lượng cốc chính là khối lượng chất rắn tổng cộng. Nếu tiếp tục nung cốc ở 550°C, thì độ tăng

trọng lượng cốc sau khi nung so với trọng lượng cốc ban đầu chính là hàm lượng chất rắn ổn định.

Mẫu nước sau khi trộn đều được lọc qua sợi thủy tinh (đã xác định trọng lượng ban đầu), sau đó làm khô giấy lọc có cặn đến trọng lượng không đổi ở nhiệt độ 103 – 105°C. Độ tăng trọng lượng giấy lọc chính là cặn lơ lửng.

III. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG

- Loại phễu lọc, kích thước lỗ, độ rộng, diện tích, độ dày của giấy lọc và tính chất vật lý của cặn như: kích thước hạt, khối lượng các chất giữ lại trên giấy lọc là các yếu tố ảnh hưởng đến rắn hòa tan.

- Nhiệt độ khô có vai trò quan trọng, ảnh hưởng mạnh đến kết quả, vì khối lượng mất đi do sự bay hơi các chất hữu cơ, nước liên kết, nước tinh thể và các khí từ việc phân hủy hóa học do gia nhiệt, cũng như trọng lượng thu được do sự ôxy hóa, phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian nung nóng.

- Mẫu có hàm lượng dầu mỡ cao cũng ảnh hưởng đến kết quả phân tích, do khó làm khô đến trọng lượng không đổi trong thời gian thích hợp.

IV. DỤNG CỤ VÀ THIẾT BỊ

- Chén nung bằng sứ, hoặc bằng bạch kim, cốc thủy tinh;
- Giấy lọc sợi thủy tinh GF/C;
- Bộ lọc chân không;
- Bếp cách thủy;
- Bình hút ẩm;
- Tủ sấy ổn định nhiệt;
- Tủ nung ổn định nhiệt;
- Cân phân tích, có thể cân chính xác 0,1mg;
- Ống đong 50mL.

V. TRÌNH TỰ XÁC ĐỊNH

V.1 Rắn tổng cộng và rắn ổn định, rắn bay hơi

- Sấy khô chén nung và nung ở nhiệt độ $550 \pm 5^\circ\text{C}$ trong 1 giờ.
- Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm (cẩn thận để nhiệt độ của chén nung nguội xuống khoảng 100°C , sau đó hãy để vào bình hút ẩm, vì nhiệt độ quá cao sẽ làm bể bình hút ẩm), đến nhiệt độ cân bằng khoảng 1 giờ.
- Cân trọng lượng cốc, P_0 (mg).
- Trộn đều mẫu chọn thể tích mẫu sao cho hàm lượng cặn nằm trong khoảng 10 – 200 mg, lấy 50mL mẫu cho vào chén nung.
- Cho cặn trên bếp cách thủy, sau đó cho vào tủ sấy, sấy ở nhiệt độ 103 – 105°C khoảng 1 giờ.
- Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng khoảng 30 phút.

- Cân trọng lượng cốc, P_1 (mg).
- Sấy và cân lặp lại đến khi nào trọng lượng cân không thay đổi, hoặc sai số giữa hai lần cân lặp lại trong khoảng 0,5 mg.
- Sau khi xác định rắn tổng cộng, đặt chén nung vào tủ nung.
- Nung ở nhiệt độ $550 \pm 5^\circ\text{C}$ khoảng 1 giờ.
- Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, khoảng 1 giờ.
- Cân trọng lượng chén nung, P_2 (mg).
- Cũng như trên, nung và cân lại chén nung đến khi trọng lượng không thay đổi, hoặc sai số 0,5mg.

V.2 Tổng rắn lơ lửng

- Sấy giấy lọc GF/C trong tủ sấy ở nhiệt độ $103 - 105^\circ\text{C}$ khoảng 1 giờ.
- Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng, khoảng 30 phút.
- Cân trọng lượng giấy lọc, P_3 (mg).
- Để giấy lọc lên hệ thống lọc hút chân không.
- Lấy 50mL nước lọc qua giấy lọc trên.
- Sấy giấy lọc đã lọc trong tủ sấy ở nhiệt độ $103 - 105^\circ\text{C}$, khoảng 1 giờ.
- Lấy ra để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng (khoảng 30 phút).
- Cân trọng lượng giấy lọc, P_4 (mg).
- Sấy lặp lại, cân đến khi trọng lượng không thay đổi, hoặc sai khác nhau khoảng 0,5mg.

VI. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ

$$\text{Chất rắn tổng cộng (mg/L)} = \frac{(P_1 - P_0) \times 1000}{\text{Thể tích mẫu (mL)}}$$

$$\text{Chất rắn bay hơi (mg/L)} = \frac{(P_1 - P_2) \times 1000}{\text{Thể tích mẫu (mL)}}$$

$$\text{Chất rắn lơ lửng (mg/L)} = \frac{(P_4 - P_3) \times 1000}{\text{Thể tích mẫu (mL)}}$$

Với:

P_0 : khối lượng chén nung;

P_1 : Khối lượng chén nung và mẫu sau khi sấy (mg)

P_2 : Khối lượng cốc cân và mẫu sau khi nung (mg)

P_3 : Khối lượng giấy lọc (mg)

P_4 : khối lượng giấy lọc và mẫu sau khi sấy (mg);

Bài 2

ÔXY HÒA TAN

I. Ý NGHĨA MÔI TRƯỜNG

Ôxy hòa tan (*Dissolved Oxygen – DO*) là yếu tố xác định sự thay đổi xảy ra do vi sinh vật kị khí hay hiếu khí. Đây là chỉ tiêu quan trọng nhất liên quan đến việc kiểm soát ô nhiễm dòng chảy. Ngoài ra, DO còn là cơ sở của việc xác định BOD nhằm đánh giá mức ô nhiễm của nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp.

Tất cả các quá trình xử lý hiếu khí phụ thuộc vào sự hiện diện của ôxy trong nước, việc xác định DO không thể thiếu vì đó là phương tiện kiểm soát tốc độ sục khí, nhằm đảm bảo đủ lượng ôxy thích hợp cho vi sinh vật hiếu khí phát triển.

DO cũng là yếu tố quan trọng trong sự ăn mòn sắt thép, đặc biệt là trong hệ thống cấp nước lò hơi.

I. NGUYÊN TẮC

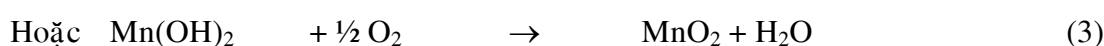
Xác định DO theo phương pháp Winkler cải tiến dựa trên sự ôxy hóa Mn^{2+} thành Mn^{4+} bởi lượng ôxy hòa tan trong nước.

Khi cho $MnSO_4$ và dung dịch iodide kiềm ($NaOH + NaI$) vào mẫu có hai trường hợp xảy ra:

☆ Nếu không có ôxy hiện diện, kết tủa $Mn(OH)_2$ có màu trắng:



☆ Nếu mẫu có ôxy, một phần Mn^{2+} bị ôxy hóa thành Mn^{4+} , kết tủa có màu nâu:

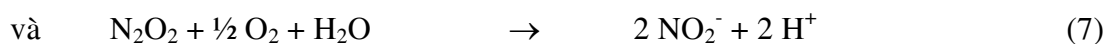


Mn^{4+} có khả năng khử I^- thành I_2 tự do trong môi trường acid. Như vậy lượng I_2 được giải phóng tương đương với lượng ôxy hòa tan có trong môi trường nước. Lượng iod này được xác định theo phương pháp chuẩn độ bằng thiosulfate với chỉ thị tinh bột.



Phương pháp Winkler bị giới hạn bởi các tác nhân ôxy hóa khác như nitrite, sắt,... các tác nhân này cũng có thể ôxy hóa $2I^- \rightarrow I_2$ đưa đến việc nâng cao trị số kết quả. Ngược lại, các tác nhân khử như Fe^{2+} , sulfite, sulfide,... ôxy hóa $I_2 \rightarrow 2I^-$ sẽ làm thấp giá trị kết quả.

Đặc biệt ion nitrite là một trong những chất cản thường gặp, nó không ôxy hóa Mn^{2+} song khi môi trường có iodide và acid, NO_2^- sẽ ôxy hóa $2I^- \rightarrow I_2$, N_2O_2 tạo thành từ phản ứng lại bị ôxy hóa bởi ôxy khí trời qua mặt thoáng dung dịch để cho lại NO_2^- :



Do đó khi có NO_2^- trong mẫu, điểm kết thúc sẽ không xảy ra bình thường khi có sự biến đổi liên tục từ $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$, và ngược lại.

Để khắc phục nhược điểm trên, phương pháp Winkler được cải tiến bằng cách: trong dung dịch iodide kiểm được thêm một lượng nhỏ sodium azide:



Theo phản ứng trên thì ảnh hưởng của nitrite bị loại hoàn toàn.

Ngoài ra, hiện nay người ta thường sử dụng phương pháp đo DO bằng máy theo nguyên tắc điện cực màng hoặc điện cực ôxy. Phương pháp này cho kết quả nhanh, dùng để đo ngoài hiện trường hoặc các quan trắc liên tục; tuy nhiên khó duy trì độ chính xác.

II. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG

Các chất lơ lửng và màu.

IV. DỤNG CỤ, THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT

IV.1 Dụng cụ và thiết bị

Chai BOD 300 mL;

Ống đong 100 mL;

Buret;

Bình tam giác 500 mL.

IV.2 Hóa chất

a. Dung dịch MnSO_4 :

Hòa tan 480 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hoặc 400 g $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hoặc 364 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) trong nước cất, pha loãng thành 1 lít. Dung dịch này không được phản ứng với chỉ thị hồ tinh bột khi thêm vào để acid hóa KI.

b. Dung dịch Iodide – Azide kiểm:

Hòa tan 500 g NaOH (hay 700 g KOH) và 135 g NaI (hoặc 150 g KI) trong nước cất và pha loãng thành 1 lít. Thêm vào 10 g NaN_3 đã được hòa tan trong 40 mL nước cất. Dung dịch này không được cho phản ứng với hồ tinh bột khi acid hóa.

c. Acid sulfuric đậm đặc:

1 mL H_2SO_4 đậm đặc tương đương với 3 mL iodide azide kiểm.

d. Dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025 M:

Hòa tan 6,205 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất, thêm 1,5 mL NaOH 6N (hoặc 0,4 g NaOH viên) và pha loãng thành 1 lít.

e. Chỉ thị hồ tinh bột:

Hòa tan 2 g tinh bột và 0,2 g acid salicylic (chất bảo quản) trong 100 mL nước cất nóng.

I. THỰC HÀNH

a) Lấy mẫu vào đầy chai BOD, đậy nút, gạt bỏ phần trên ra, $V = 300$ mL, không được để bọt khí bám xung quanh thành chai.

b) Mở nút chai, lần lượt thêm vào bên dưới mặt thoáng mẫu:

- 2 mL $MnSO_4$;

- 2 mL iodide – azide kiềm.

c) Đậy nút chai và đảo ngược chai lên xuống trong vài phút.

d) Để yên cho kết tủa lắng hoàn toàn, cẩn thận mở nút chai, thêm 2 mL H_2SO_4 đậm đặc.

e) Đậy nút, rửa chai dưới vòi nước, đảo ngược chai để làm tan hoàn toàn kết tủa.

f) Rót bỏ 97 mL dung dịch, định phân lượng mẫu còn lại bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,025 M cho đến khi có màu vàng rơm nhạt. Thêm vài giọt chỉ thị hồ tinh bột, tiếp tục định phân cho đến khi mất màu xanh.

VI. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ

1 mL $Na_2S_2O_3$ 0,025 M đã dùng = 1 mg O_2/L

Bài 3 NHU CẦU ÔXY SINH HÓA

I. Ý NGHĨA MÔI TRƯỜNG

Nhu cầu ôxy sinh hóa (*BOD – Biochemical Oxygen Demand*) được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật môi trường. Nó là chỉ tiêu xác định mức độ ô nhiễm của nước thải sinh hoạt và công nghiệp qua chỉ số ôxy dùng để khoáng hóa các hợp chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học. Ngoài ra, BOD còn là một trong những chỉ tiêu quan trọng nhất để kiểm soát ô nhiễm dòng chảy.

BOD còn liên quan đến việc đo lượng ôxy tiêu thụ do vi sinh vật khi phân hủy chất hữu cơ có trong nước thải. Do đó, BOD còn được ứng dụng để ước lượng công suất các công trình xử lý sinh học, cũng như đánh giá hiệu quả của các công trình đó.

II. NGUYÊN TẮC

Sử dụng loại chai BOD đặc biệt có thể tích 300 mL, cho mẫu vào đầy chai (hoặc một lượng mẫu thích hợp và thêm nước pha loãng cho đầy chai). Đo hàm lượng ôxy hòa tan (DO) ban đầu và sau 5 ngày ủ ở nhiệt độ 20°C (nên còn gọi là BOD₅). Lượng ôxy chênh lệch do vi sinh vật sử dụng chính là BOD.

III. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG

Vi sinh vật nitrate hóa sẽ sử dụng ôxy để ôxy hóa nitơ – NH₃ thành nitrite và nitrate, do đó có thể làm tăng lượng ôxy tiêu thụ, làm tăng kết quả BOD xác định.

IV. DỤNG CỤ, THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT

IV.1 Dụng cụ và thiết bị

Tủ định ôn BOD ở nhiệt độ 20°C ± 1°C;

Chai BOD 300 mL;

Ống đong 100 mL;

Bình tam giác 500 mL;

Beaker 500 mL;

Buret;

Pipet;

Máy khuấy từ;

IV.2 Hóa chất

a. *Dung dịch đệm phosphate*: hòa tan 8,5 g KH₂PO₄; 21,75 g K₂HPO₄; 33,4 g Na₂HPO₄.7H₂O và 1,7 g NH₄Cl trong 500 mL nước cất và định mức thành 1 lít.

- b. *Dung dịch MgSO₄*: hòa tan 22,5 g MgSO₄.7H₂O trong nước cất, định mức thành 1 lít.
- c. *Dung dịch CaCl₂*: hòa tan 27,5 g CaCl₂ trong nước cất, định mức thành 1L
- d. *Dung dịch FeCl₃*: hòa tan 0,225 g FeCl₃.6H₂O trong nước cất, định mức thành 1 lít.
- e. *Dung dịch H₂SO₄ 1N và NaOH 1N*: để trung hòa mẫu có tính kiềm hoặc có tính acid.
- f. *Dung dịch Na₂SO₃*: hòa tan 1,575 g Na₂SO₃ trong 1 lít nước cất.
- g. *Dung dịch acid glutamic – glucose*: sấy glucose và acid glutamic ở nhiệt độ 103°C trong 1 giờ. Hòa tan 150 mg glucose và 150 mg acid glutamic trong 1 lít nước cất. Chuẩn bị trước khi dùng.
- h. *Dung dịch ammonium chloride*: hòa tan 1,15 g NH₄Cl trong nước cất, chỉnh pH = 7,2 bằng NaOH và pha loãng thành 1 lít. Dung dịch chứa 0,3 mg N/mL.

V. THỰC HÀNH

a. Chuẩn bị nước pha loãng:

Nước pha loãng được chuẩn bị bằng cách thêm mỗi 1 mL các dung dịch đậm phosphate, MgSO₄, CaCl₂, FeCl₃, cho mỗi lít nước cất bão hòa ôxy và giữ ở nhiệt độ 20°C ± 1°C (nước pha loãng này được sục khí hơn 2 giờ).

b. Xử lý mẫu:

Nếu có độ kiềm hoặc độ acid thì mẫu phải được trung hòa đến pH khoảng 6,5 – 7,5 bằng H₂SO₄ hoặc NaOH.

Nếu mẫu có hàm lượng chlorine dư đáng kể, thêm 1 mL acid acetic (1:1) hay H₂SO₄ (1:50) trong 1 lít mẫu, sau đó tiếp tục thêm 10 mL KI 10%, rồi định phân bằng Na₂SO₃ đến dứt điểm. Thêm một thể tích Na₂SO₃ đã chuẩn (tương đối) đến mẫu đã được trung hòa, trộn đều và sau 10 – 20 phút kiểm tra lại lượng chlorine dư.

c. Kỹ thuật pha loãng mẫu xử lý theo tỉ lệ (theo tỷ lệ trong Giáo trình hóa mt – phần BOD):

0,1% – 1%	cho nước thải công nghiệp nhiễm bẩn nặng
1% - 5%	cho nước thải thô hoặc đã lắng
5% - 25%	cho nước thải ra của các quá trình xử lý sinh học
25% - 100%	cho nước sông bị ô nhiễm

d. Chiết nước pha loãng vào hai chai. Cho mẫu vào mỗi chai bằng cách nhúng pipet xuống đáy chai, thả từ từ mẫu vào chai cho đến khi đạt thể tích cần sử dụng, lấy nhanh pipet ra khỏi chai, đập nhanh nút lại (không được có bọt khí). Một chai đập kín để ủ 5 ngày (DO_5) và một chai để định phân tức thì (DO_0). Chai ủ trong tủ $20^\circ C$ đập kỹ, niêm bằng một lớp nước mỏng trên chỗ lọc của miệng chai (lưu ý không để lớp nước này cạn hết trong suốt quá trình ủ).

e. Định phân lượng ôxy hòa tan:

Định phân DO giống như bài xác định DO.

* Độ pha loãng của mẫu phải bảo đảm sao cho sự khác biệt giữa hai lần định phân phải lớn hơn $1 \text{ mg O}_2/L$.

VI. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ

$$BOD_5 \text{ (mg O}_2/L) = (DO_0 - DO_5) \times f$$

trong đó:

DO_0 : hàm lượng ôxy hòa tan đo ở ngày đầu tiên;

DO_5 : hàm lượng ôxy hòa tan đo sau 5 ngày ủ;

f : hệ số pha loãng mẫu.

Bài 4 NHU CẦU ÔXY HÓA HỌC

I. Ý NGHĨA MÔI TRƯỜNG

Nhu cầu oxy hóa học (*COD – Chemical Oxygen Demand*) là một trong những chỉ tiêu đặc trưng dùng để kiểm tra ô nhiễm của nguồn nước thải và nước mặt, đặc biệt là các công trình xử lý nước thải.

COD được định nghĩa là lượng oxy cần thiết cho quá trình oxy hóa hóa học các chất hữu cơ trong nước thành CO_2 và nước. Lượng oxy này tương đương với hàm lượng chất hữu cơ có thể bị oxy hóa, được xác định khi sử dụng một tác nhân oxy hóa hóa học mạnh trong môi trường axit. Chỉ số *COD* biểu thị cả lượng các chất hữu cơ không thể bị oxy hóa bằng vi sinh vật, do đó nó có giá trị cao hơn *BOD*. Phép phân tích *COD* có ưu điểm là cho kết quả nhanh (khoảng 3 giờ), nên khắc phục được nhược điểm của *BOD*.

II. NGUYÊN TẮC

Hầu hết các hợp chất hữu cơ đều bị phân hủy khi đun sôi trong hỗn hợp cromic và acid sulfuric:



với $c = 2n/3 + a/6 - b/3$.

Lượng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ biết trước sẽ giảm tương ứng với lượng chất hữu cơ có trong mẫu. Lượng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dư sẽ được định phân bằng dung dịch FAS (*Ferrous Ammonium Sulfate – Fe(NH₄)₂(SO₄)₂*) và lượng chất hữu cơ bị oxy hóa sẽ tính ra bằng lượng oxy tương đương qua $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ bị khử. Lượng oxy tương đương này chính là *COD*.

III. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG

Các hợp chất béo mạch thẳng, hydrocarbon nhân thơm và pyridine không bị oxy hóa, mặc dù phương pháp này hầu như oxy hóa chất hữu cơ hoàn toàn hơn so với phương pháp dùng KMnO_4 . Các hợp chất béo mạch thẳng bị oxy hóa dễ dàng hơn khi thêm Ag_2SO_4 vào làm chất xúc tác, nhưng bạc dễ phản ứng với các ion họ halogen tạo kết tủa và chất này cũng có thể bị oxy hóa một phần.

Khi có kết tủa halogen, có thể dùng HgSO_4 để tạo phức tan với các halogen trước khi đun hoàn lưu. Mặc dù, 1 g HgSO_4 cần cho 50 mL mẫu, nhưng có thể dùng một lượng ít hơn khi hàm lượng chloride < 2.000 mg/L (miễn là duy trì tỉ lệ $\text{HgSO}_4:\text{Cl}^- = 10:1$).

Nitrite cũng gây ảnh hưởng đến việc xác định *COD*, nhưng không đáng kể có thể bỏ qua.

IV. DỤNG CỤ, THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT

IV.1 Dụng cụ và thiết bị

Pipet 25 mL

Ống đong 100 mL

Buret 25 mL

Ống nghiệm có nút vặn

Bình cầu 250 mL có nút nhám

Hệ thống chưng cất hoàn lưu

Bình tam giác 125 mL, 50 mL

Tủ sấy có điều chỉnh nhiệt (150°C).

IV.2 Hóa chất

a. *Dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ 0,0167 M*: Hòa tan 4,913 g $K_2Cr_2O_7$ (đã sấy ở 105°C trong 2 giờ) trong 500 mL nước cất, thêm vào 167 mL H_2SO_4 đậm đặc và 33,3 g $HgSO_4$ khuấy tan, để nguội đến nhiệt độ phòng, định mức thành 1 lít.

b. *Dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ 0,0417 M*: hòa tan 12,259 g $K_2Cr_2O_7$ (đã sấy ở 105°C trong 2 giờ) trong nước cất và định mức thành 1 lít.

c. *Acid sulfuric reagent*: cân 5,5 g Ag_2SO_4 trong 1 Kg H_2SO_4 đậm đặc ($d = 1,84$), để 1 – 2 ngày để hòa tan hoàn toàn.

d. *Chỉ thị màu Ferroin*: hòa tan hoàn toàn 1,485 g 1,10 – phenanthroline monohydrate và thêm 0,695 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ trong nước cất và định mức thành 100 mL (khi hai chất này trộn lẫn với nhau thì dung dịch chỉ thị sẽ tan hoàn toàn và có màu đỏ).

e. *Dung dịch FAS 0,1 M*: hòa tan 39,2 g FAS trong một ít nước cất, thêm vào 20 mL H_2SO_4 đậm đặc, để nguội và định mức thành 1 lít.

Chuẩn độ lại nồng độ FAS mỗi ngày với $K_2Cr_2O_7$ 0,0167 M, như sau: Chọn thể tích mẫu (dùng nước cất thay cho mẫu) và hóa chất sử dụng theo bảng sau:

Ống nghiệm (đường kính x dài)	Mẫu (mL)	Dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,0167 M (mL)	H_2SO_4 reagent (mL)	Tổng thể tích (mL)
16 x 100 mm	2,5	1,5	3,5	7,5
20 x 150 mm	5,0	3,0	7,0	15,0
25 x 150 mm	10,0	6,0	14,0	30,0
Ống chuẩn 10 mL	2,5	1,5	3,5	7,5

Để nguội ống đến nhiệt độ phòng và thêm 0,05 – 0,10 mL (1 – 2 giọt) chỉ thị ferroin và chuẩn độ với FAS. Điểm kết thúc phản ứng chuẩn độ, dung dịch chuyển từ màu xanh lá cây sang màu nâu đỏ.

$$M(\text{FAS}) = \frac{\text{Thể tích K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 0,0167 M, mL}}{\text{Thể tích FAS dùng chuẩn độ, mL}} \times 0,10$$

f. *Dung dịch FAS 0,25 M*: hòa tan 98 g FAS trong một ít nước cất, thêm vào 20 mL H₂SO₄ đậm đặc, để nguội và định mức thành 1 lít.

Chuẩn độ lại nồng độ FAS mỗi ngày với K₂Cr₂O₇ 0,0417 M, như sau: Pha loãng 10 mL dung dịch K₂Cr₂O₇ 0,0417 M đến khoảng 100 mL với nước cất. Thêm 30 mL H₂SO₄ đậm đặc và để nguội. Chuẩn độ với FAS dùng 0,10 – 0,15 mL (2 – 3 giọt) chỉ thị ferroin. Điểm kết thúc phản ứng chuẩn độ, dung dịch chuyển từ màu đỏ sang màu xanh lá cây.

$$M(\text{FAS}) = \frac{\text{Thể tích K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ 0,0417 M, mL}}{\text{Thể tích FAS dùng chuẩn độ, mL}} \times 0,25$$

g. *HgSO₄ tinh thể hoặc dạng bột.*

V. THỰC HÀNH

V.1 Phương pháp đun hoàn lưu kín (với mẫu có COD > 50 mgO₂/L):

Rửa sạch ống nghiệm có nút vặn kín với H₂SO₄ 20% trước khi sử dụng. Chọn thể tích mẫu và thể tích hóa chất dùng tương ứng như theo bảng ở phần IV.2.e.

Cho mẫu vào ống nghiệm, thêm dung dịch K₂Cr₂O₇ 0,0167 M vào, cẩn thận thêm H₂SO₄ reagent vào bằng cách cho acid chảy từ từ dọc theo thành của ống nghiệm. Đậy nút vặn ngay, lắc kỹ nhiều lần (cẩn thận vì phản ứng sinh nhiệt), đặt ống nghiệm vào giá inox và cho vào tủ sấy ở nhiệt độ 150°C trong 2 giờ. Để nguội đến nhiệt độ phòng, đổ dung dịch trong ống nghiệm vào bình tam giác 100 mL, thêm 1 – 2 giọt chỉ thị ferroin và định phân bằng FAS 0,10 M. Dứt điểm khi mẫu chuyển từ màu xanh lá cây sang màu nâu đỏ. Làm hai mẫu trắng với nước cất (mẫu 0 và mẫu B).

V.2 Phương pháp đun hoàn lưu hở (với mẫu có COD < 50 mg O₂/L):

Lấy 50 hoặc 100 mL cho vào bình cầu có nút nhám, thêm 1 g HgSO₄ và vài viên bi thủy tinh, cẩn thận thêm 5,0 mL H₂SO₄ reagent đậy kín và lắc đều cho HgSO₄ tan hết. Thêm 25,0 mL K₂Cr₂O₇ 0,0417 M vào lắc đều, sau đó nối với hệ thống đun hoàn lưu, thêm 70 mL H₂SO₄ reagent còn lại vào phễu của hệ thống hoàn lưu, lắc đều. Đun hoàn lưu trong 2 giờ, để nguội và rửa ống hoàn lưu bằng nước cất, để nguội đến nhiệt độ phòng. Sau đó định phân lượng K₂Cr₂O₇ thừa bằng FAS 0,25 M với 2 – 3 giọt chỉ thị ferroin, dứt điểm khi mẫu chuyển từ màu xanh lá cây sang màu nâu đỏ.

VI. TÍNH TOÁN KẾT QUẢ

$$\text{COD (mgO}_2\text{/L)} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{mL mẫu}}$$

trong đó:

A : Thể tích FAS dùng định phân mẫu trắng B, mL;

B : Thể tích FAS dùng định phân mẫu cần xác định, mL;

M : Nồng độ Mole của FAS.

BÀI 5

KEO TỤ

5.1. Thí Nghiệm Jarrest

5.1.1 Mục đích thí nghiệm

- Nghiên cứu hiệu quả xử lý nước thải bằng phương pháp keo tụ tạo bông
- Xác định các thông số vận hành cần thiết cho quá trình xử lý
- Khảo sát sự ảnh hưởng của phèn sử dụng đối với giá trị pH của mẫu nước

II. Nguyên tắc

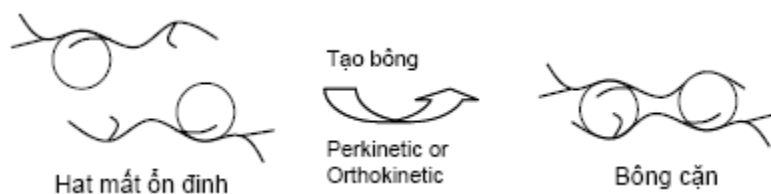
Trong nước có những chất lơ lửng có kích thước, khối lượng nhỏ nên không thể lắng tốt trong bể lắng. Những hợp chất dạng keo cũng thế. Do đó, chúng ta cần kết tụ chúng lại thành những bông cặn to hơn nhằm gia tăng khối lượng để những bông cặn này có thể dễ dàng lắng xuống dưới tác dụng của trọng lực

Nguyên tắc:

- Keo tụ: cho hóa chất keo tụ vào nước thô, phân tán đều toàn thể tích, làm mất tính ổn định của phân tử.



- Tạo bông: tạo điều kiện cho các hạt đã mất tính ổn định tiếp xúc hiệu quả với nhau để dính kết tạo thành bông có thể tách khỏi nước bằng lắng trọng lực.



Thông thường, mỗi mẫu nước sẽ có những đặc điểm hóa lý khác nhau. Do đó, không có một công thức chung cho việc xác định lượng phèn sử dụng và pH phản ứng tối ưu. Vì thế, khi cần sử dụng biện pháp keo tụ tạo bông, bắt buộc người ta phải làm thực nghiệm.

Để xác định pH và lượng phèn tối ưu dùng 6 becher có chứa 800ml mẫu nước, lần lượt cho vào mỗi becher. Becher nào có hiện tượng tạo bông to, nước trong nhất thì lượng phèn và pH đó là tối ưu.

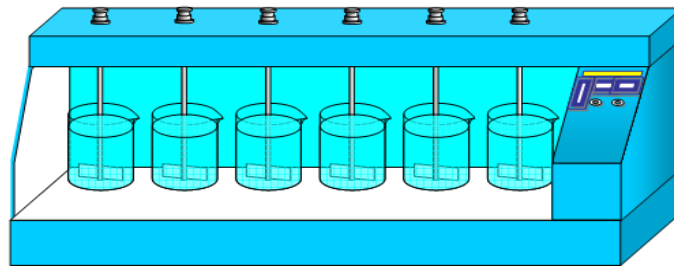
* Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình keo tụ:

- + pH
- + Chất hòa tan
- + Độ đục
- + Độ màu
- + Hóa chất keo tụ
- + Việc khuấy trộn

5.1.2. Dụng cụ và hóa chất

❖ Mô hình Jartest

Là một thiết bị gồm 6 cánh khuấy quay cùng tốc độ. Cánh khuấy có dạng turbine gồm 2 bản phẳng nằm cùng một mặt phẳng thẳng đứng. Cánh khuấy đặt trong 6 beaker dung tích 1000 ml chứa cùng một thể tích nước mẫu cho một đợt thí nghiệm. Mô hình thí nghiệm được thể hiện ở hình 1.1



Hình 1.1 Thiết bị Jartest

Dụng cụ và hóa chất

Bảng 1: Danh sách dụng cụ và hóa chất sử dụng trong thí nghiệm Jarrest

STT	Loại dụng cụ, thiết bị	Quy cách	Số lượng
1	Mô hình Jarrest		1
2	Becher	1000 ml	6
3	Becher	100 ml	3
4	Pipet	10 ml	1
5	Pipet	2ml	1
6	Đũa khuấy		1
7	Ống đong	500 ml	1
8	Quả bóp cao su		1
9	Máy đo pH		1
Hoá chất			
1	Phèn Nhôm, phèn sắt , PAC các loại.	10 %	
2	H ₂ SO ₄	10 %	
3	NaOH	10 %	

5.1.1 Các bước tiến hành thí nghiệm

❖ Thí nghiệm 1: xác định liều lượng phèn phản ứng

- Bước 1: Lấy 1 becher cho vào becher 800 ml nước mẫu
- Bước 2: Dùng pipet hút acid hay xút để điều chỉnh pH về khoảng 6
- Bước 3: Dùng pipet 5ml, lấy lần lượt 5 ml từng loại phèn châm từ từ vào mẫu đã chuẩn bị (vừa châm vừa khuấy để lượng phèn được hòa tan đều trong mẫu)
- Bước 4: Dùng châm phèn khi mẫu nước bắt đầu xuất hiện bông cặn, ghi nhận lượng phèn này. Đây chính là lượng phèn phản ứng.

❖ Thí nghiệm 2: Xác định pH tối ưu

- Bước 1 : Lấy vào 6 becher mỗi becher 800 ml nước mẫu đặt vào thiết bị Jarrest.

- Bước 2 : Dùng pipet hút acid hay xút để điều chỉnh pH lần lượt ở 6 cốc dao động sao cho vị trí pH cố định ở thí nghiệm ban đầu nằm ở khoảng giữa với bước nhảy pH sau và trước đó có sự chênh lệch (0,5 – 1)
- Bước 3 : Cho cùng 1 loại phèn với liều lượng đã xác định ở thí nghiệm 1 vào 6 becher.
- Bước 4 : Mở cánh khuấy ở tốc độ 100 vòng/phút trong thời gian 1 phút. Sau đó quay chậm trong 10 – 15 phút ở tốc độ 15 – 20 vòng/phút.
- Bước 5: Tắt máy khuấy để lắng tĩnh 30 phút. Lấy mẫu nước trong bên trên sau khi lắng phân tích chỉ tiêu COD.

Giá trị pH tối ưu là giá trị pH cho nước sau keo tụ đem đi phân tích có COD còn lại thấp nhất hoặc lượng chất rắn lơ lửng thấp nhất.

❖ **Thí nghiệm 3: Xác định liều lượng phèn tối ưu**

- Bước 1 : Lấy vào 6 becher mỗi becher 800 ml nước mẫu đặt vào thiết bị Jarrest.
- Bước 2 : Dùng pipét hút acid hoặc xút điều chỉnh pH tối ưu theo thí nghiệm 2, cho liều lượng phèn dao động (trên cơ sở thí nghiệm 1) ở lần lượt 6 becher khác nhau 0.5ml.
- Bước 3 : Mở cánh khuấy ở tốc độ 100 vòng/phút trong thời gian 1 phút. Sau đó quay chậm trong 10 – 15 phút ở tốc độ 15 – 20 vòng/phút.
- Bước 4: Tắt máy khuấy để lắng tĩnh 30 phút. Lấy mẫu nước trong bên trên sau khi lắng phân tích chỉ tiêu COD.

Lượng phèn tối ưu là lượng phèn cho nước sau keo tụ đem đi phân tích có COD còn lại thấp nhất hoặc lượng chất rắn lơ lửng thấp nhất.

BÀI 6

KHỬ SẮT KẾT HỢP LỌC TRONG NƯỚC CẤP

6.1. MỤC ĐÍCH

- Nghiên cứu khả năng khử sắt trong nước cấp khi làm thoáng.
- Nghiên cứu khả năng khử sắt trong nước cấp khi sử dụng các chất oxi hóa mạnh.
- Nghiên cứu khả năng lọc sắt sau quá trình khử sắt

6.2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT.

Trong nước tự nhiên, kể cả nước mặt lẫn nước ngầm đều có chứa sắt. Hàm lượng sắt và dạng tồn tại của chúng tùy thuộc vào từng loại nguồn nước, điều kiện môi trường và nguồn gốc tạo thành chúng. Trong nước mặt, sắt tồn tại ở dạng hợp chất sắt Fe^{3+} thông thường là $Fe(OH)_3$ không tan, ở dạng keo hay huyền phù, hoặc ở dạng các hợp chất hữu cơ phức tạp khó tan. Hàm lượng sắt có trong nước mặt không lớn và sẽ được khử trong quá trình làm trong nước.

Trong nước ngầm sắt tồn tại dạng ion, sắt có hóa trị 2 (Fe^{2+}) là thành phần của các muối hoà tan như : bicacbonat $Fe(HCO_3)_2$, sunfat $FeSO_4$. Hàm lượng sắt trong nước ngầm thường cao và phân bố không đồng đều trong các trầm tích dưới sâu.

Nước có hàm lượng sắt cao, thì có mùi tanh và có nhiều cặn bẩn màu vàng, gây ảnh hưởng xấu đến chất lượng nước ăn uống và cho sinh hoạt và sản xuất. Vì vậy khi trong nước có hàm lượng sắt lớn hơn giới hạn cho phép thì phải tiến hành khử sắt.

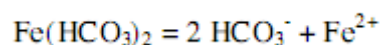
Hiện nay có nhiều phương pháp khử sắt của nước ngầm, có thể chia thành các nhóm chính sau:

- Khử sắt bằng phương pháp làm thoáng.
- Khử sắt bằng phương pháp dùng hoá chất.
- Khử sắt bằng phương pháp khác.

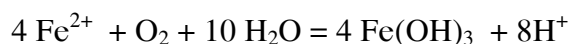
6.2.1. Khử sắt bằng phương pháp làm thoáng.

Thực chất của phương pháp khử sắt bằng phương pháp làm thoáng là làm giàu oxi cho nước tạo điều kiện để oxi hoá Fe^{2+} thành Fe^{3+} thực hiện quá trình thủy phân tạo thành hợp chất ít tan $Fe(OH)_3$, rồi dùng bể lọc giữ lại. Làm thoáng có thể là : làm thoáng tự nhiên hay làm thoáng nhân tạo. Sau khi làm thoáng quá trình oxi hoá Fe^{2+} và thủy phân Fe^{3+} có thể xảy ra trong môi trường tự do.

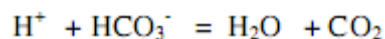
Trong nước ngầm, sắt (II) bicacbonat là muối không bền vững, thường phân ly theo dạng sau :



Nếu trong nước có oxi hoà tan, quá trình oxi hóa diễn ra như sau :



Đồng thời xảy ra phản ứng phụ:



Tốc độ phản ứng oxi hoá được biểu thị theo phương trình sau:

$$v = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^2} \cdot K$$

Trong đó: v : Tốc độ oxi hóa

$$+ \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt}$$

: Sự biến thiên nồng độ $[\text{Fe}^{2+}]$ theo thời gian t .

$$+ [\text{Fe}^{2+}]; [\text{H}^+]; [\text{O}_2]$$

: Nồng độ của các ion Fe^{2+} , H^+ , O_2 tan trong nước.

$$+ K$$

: Hằng số tốc độ phản ứng, phụ thuộc vào nhiệt độ và chất xúc tác.

Theo phương trình của Just tốc độ oxi hoá của Fe^{2+} tỉ lệ thuận với $[\text{Fe}^{2+}]$ và $[\text{O}_2]$, tỉ lệ nghịch với $[\text{H}^+]$.

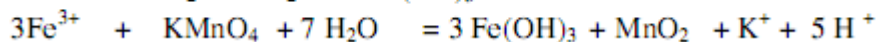
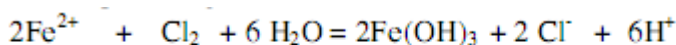
Như vậy quá trình chuyển hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: pH, O_2 , hàm lượng sắt trong nước ngầm, CO_2 , độ kiềm, nhiệt độ, thời gian phản ứng. Ngoài ra tốc độ oxi hóa Fe^{2+} còn phụ thuộc vào thế oxi hóa khử tiêu chuẩn.

Khi tất cả các ion Fe^{2+} hoà tan trong nước đã chuyển hóa thành bông cặn $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Việc loại bỏ các bông cặn ra khỏi nước được thực hiện ở bể lọc chủ yếu theo cơ chế giữ cặn cơ học.

6.2.2. Khử sắt bằng phương pháp dùng hóa chất.

A.1. Khử sắt bằng các chất oxi hoá mạnh.

Các chất oxi hóa mạnh thường dùng để khử sắt là: Cl_2 , KMnO_4 , O_3 Khi cho các chất oxi mạnh vào nước phản ứng diễn ra như sau :



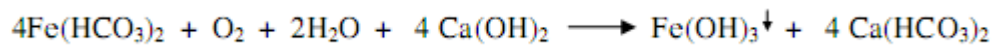
Trong phản ứng, để oxi hóa 1mg Fe^{2+} cần 0,64 mg Cl_2 hoặc 0,94 mg KMnO_4 và đồng thời độ kiềm của nước phải giảm đi 0,018 mgđ/l.

So sánh với phương pháp khử sắt bằng làm thoáng ta thấy, dùng chất oxi hoá mạnh phản ứng xảy ra mạnh hơn, pH môi trường thấp hơn ($\text{pH} < 6$). Nếu trong nước có tồn tại các hợp chất như: H_2S , NH_3 thì chúng sẽ gây ảnh hưởng đến quá trình khử sắt.

A.2. Khử sắt bằng vôi.

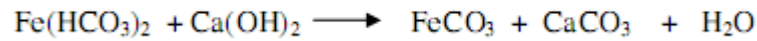
Phương pháp khử sắt bằng vôi thường không đứng độc lập, mà kết hợp với các quá trình làm ổn định nước hoặc làm mềm nước. Khi cho vôi vào nước quá trình khử sắt xảy ra theo 2 trường hợp :

Trường hợp nước có oxi hoà tan : vôi được coi như là chất xúc tác, phản ứng khử sắt xảy ra như sau:



Sắt (III) hydroxit được tạo thành dễ dàng lắng lại trong bể lắng và giữ lại hoàn toàn trong bể lọc .

Trong trường hợp nước không có oxi hoà tan : khi cho vôi vào nước phản ứng diễn ra như sau :



Sắt được khử dưới dạng FeCO_3 chứ không phải hydroxit sắt

6.2.3. Các phương pháp khử sắt khác.

- ✚ Khử sắt bằng trao đổi Cation.
- ✚ Khử sắt bằng điện phân.
- ✚ Khử sắt bằng phương pháp vi sinh.
- ✚ Khử sắt ngay trong lòng đất.

PHẦN 2

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT PHÂN BÓN

Biên soạn: ThS Phạm Thành Tâm

BÀI 1: SẢN XUẤT PHÂN PHỨC HỢP MONO AMONI PHOTPHAT - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

I. Mục đích:

- Trình bày nguyên lý sản xuất MAP ở quy mô phòng thí nghiệm.
- Tính hiệu suất phản ứng tạo MAP.
- Xác định hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu trong MAP.

II. Cơ sở lý thuyết:

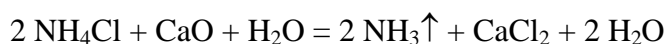
- Công thức sản phẩm phân tử: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
- Trọng lượng phân tử: 115
- Tính chất:
 - + Mono amoni photphat (còn gọi là amoni đihydro photphat) là những tinh thể lắng trụ trong suốt, trọng lượng riêng $1,798 \text{ g/cm}^3$; tan được trong nước, nhiệt độ nóng chảy $T_{nc}^0 = 190^\circ\text{C}$, bên ngoài không khí.
 - + Ở nhiệt độ lớn hơn T_{nc}^0 thì bị phân hủy, giải phóng khí NH_3 và H_2O , tạo hỗn hợp $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_x$ và H_3PO_3 .
 - + Ở $t^0 = 100^\circ\text{C}$ đã bị phân hủy nhưng mức độ không đáng kể (áp suất của NH_3 ở nhiệt độ này là 1mmHg).
 - + Độ tan $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ trong nước là:

$t^0\text{C}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (%)	$t^0\text{C}$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (%)
0	18,2	60	45,0
20	27,3	80	54,5
40	35,8	100	62,7

- Điều chế MAP theo phản ứng:



- Khí NH_3 (amoniac) được điều chế trong phòng thí nghiệm theo phương pháp: cho NH_4Cl tác dụng với dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$, đun nóng, quá trình xảy ra theo phản ứng:



- Khí NH_3 bay ra cho sục thẳng vào axit photphoric H_3PO_4 85% theo phương trình (1), thu được sản phẩm MAP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$).

III. Dụng cụ và hoá chất:

Dụng cụ:

- Mô hình sản xuất MAP
- Cối chày sứ: 1 bộ
- Pipet bầu 20 ml: 1 cái
- Pipet vạch 10ml: 1 cái
- Pipet vạch 5 ml: 1 cái
- Bình định mức 250ml: 1 cái
- Erlen 500 ml: 3 cái
- 1 ống đong 250 ml
- Bếp điện, lưới amiăng
- Nồi cát
- Giấy lọc băng xanh
- Giấy lọc băng vàng
- Burret 25ml: 1 cái
- Cân phân tích: 1 cái
- Becher 250ml: 3 cái
- Đũa thủy tinh: 1 cái
- Bình tia: 1 cái

Hoá chất:

- Axit H_3PO_4 85%
- NH_4Cl rắn
- CaO rắn
- Dung dịch axit citric 2%
- Dung dịch axit citric ($d=1.4$)
- Dung dịch amoni molipdat 3%
- NaOH 0.2 N (phân tích)
- H_2SO_4 0.2 N (phân tích)
- Chỉ thị Phenoltalein
- HNO_3 6N
- Dung dịch KNO_3 1%.
- Dung dịch NH_3

IV. Phương pháp tiến hành:

Điều chế MAP:

- Cân 60 g CaO (đã nghiền mịn) tác dụng khoảng $20 \div 30$ ml H_2O (tạo dạng bột sệt), sau 15 phút để hỗn hợp nguội. Cân 80 g NH_4Cl cho vào bình hỗn hợp và khuấy đều (khi khối hỗn hợp chảy lỏng ra thì ngừng trộn).
- Đem đun nóng hỗn hợp từ $1 \div 2$ h, khí NH_3 bay ra được dẫn qua thiết bị phản ứng (mô hình thiết bị sản xuất MAP có trong phòng thí nghiệm) có chứa sẵn X (gam) axit H_3PO_4 85%. Khi hỗn hợp phản ứng kết tinh hoàn toàn, đem li tâm, thu được sản phẩm MAP, sau đó đem sấy khô $60 \div 70$ °C, sản phẩm đem cân và tính hiệu suất.

Xác định hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu bằng phương pháp đo thể tích:

- Dựa trên cơ sở kết tủa ion Photphat dưới dạng Photpho Molipdat, sau đó hoà tan kết tủa bằng Natri Hydroxyt và chuẩn độ lượng kiềm dư bằng dung dịch axit.

Phân hủy mẫu bằng dung dịch axit Citric 2%:

- Cân khoảng 2g mẫu vào cối sứ và nghiền nhỏ, thêm vào cối khoảng 1ml dung dịch axit Citric và nghiền thêm vài phút, sau đó thêm vào cối 25ml dung dịch axit Citric và khuấy đều dung dịch. Để lắng rồi gạn dung dịch trong vào bình định mức qua phễu lọc thủy tinh, tiếp tục nghiền thêm hai lần như thế.
- Chuyển toàn bộ lượng cặn vào bình, tráng chày và cối cũng bằng dung dịch axit Citric và thu hết nước rửa vào bình định mức 250ml. Toàn bộ axit Citric được dùng khoảng 200ml, lắc bình 30 phút cho tan hết mẫu, sau đó định mức, lắc đều và lọc dung dịch qua giấy lọc băng xanh, bỏ phần đầu của dung dịch lọc. Dung dịch đã lọc được dùng để xác định P₂O₅ hữu hiệu.

Tiến hành thử:

- Dùng 50ml dung dịch A, 50ml dung dịch B và 5ml axit Citric (với d = 1.4) rồi đun sôi nhẹ 5 phút, để nguội dung dịch rồi nhỏ vào dung dịch từng giọt dung dịch Amoni Hydroxyt cho đến khi bắt đầu có kết tủa. Hòa tan kết tủa bằng dung dịch HNO₃ 6N rồi đun sôi dung dịch trên bếp điện. Vừa khuấy dung dịch vừa cho từ từ 50ml dung dịch Amoni Molipdat 3%, đun sôi thêm 3 phút và để yên kết tủa từ 30 phút đến 2 giờ. Lọc kết tủa qua giấy lọc băng vàng và rửa kết tủa đến hết axit bằng dung dịch Kali Nitrat 1% không mất màu chỉ thị Phenol Phtalein trong 25ml nước chứa 3 giọt NaOH 0.2N là được. Chuyển giấy lọc có kết tủa vào cốc vừa kết tủa. Dùng buret nhỏ từ từ một lượng NaOH 0.2N vào cốc để hòa tan hoàn toàn kết tủa. Cho dư thêm 5ml nữa. Ghi thể tích V₁ (NaOH đã dùng, dùng bình tia rửa thành cốc và thêm vào từ 3 – 5 giọt Phenol Phtalein và chuẩn độ bằng dung dịch H₂SO₄ hoặc HNO₃ 0.2N đến khi mất màu hồng. Ghi thể tích V₂ của axit đã dùng.

Kết quả:

- Hàm lượng P₂O₅ hữu hiệu:

$$P_2O_5(\%) = \frac{(V_1 - V_2) \times 0,0006174 \times 250}{50 \times m} \times 100$$

Trong đó:

- V₁: thể tích dung dịch tiêu chuẩn NaOH 0,2N để hòa tan kết tủa (ml).
- V₂ thể tích dung dịch tiêu chuẩn H₂SO₄ hoặc HNO₃ 0,2N đã dùng để chuẩn độ (ml).
- M: khối lượng mẫu cần để phân tích (g).

V. Báo cáo kết quả.

1. Có thể dùng hóa chất gì để thay thế CaO trong điều chế NH₃.
2. Ta có thể dùng dung dịch bazơ mạnh hoặc oxyt kiềm mạnh để thay thế cho CaO, cụ thể ta có thể dùng xút, Na₂O₂, KOH....
3. Trình bày các tính toán trong bài thí nghiệm? (lượng NH₄Cl, CaO, axit H₃PO₄ 85%, H₂O sử dụng).
4. Dựa vào lượng NH₄Cl (CaO thường cho dư) ta tính toán được lượng khí NH₃ thu được theo lý thuyết. Từ đó tính toán lượng axit H₃PO₄ lý thuyết cần thiết đem phản ứng:
5. Tính hiệu suất phản ứng theo axit H₃PO₄.
6. Nêu công dụng của hợp chất Mono amoni photphat.
7. Tính pH của dung dịch sản phẩm 5 %.
8. Sản phẩm thu được có phải chỉ là MAP hay không. Tại sao
9. Phân tích tính toán hàm lượng P₂O₅ hữu hiệu.

BÀI 2: TÍNH TOÁN SẢN XUẤT SUPE PHỐT PHÁT ĐƠN $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

I. Mục đích:

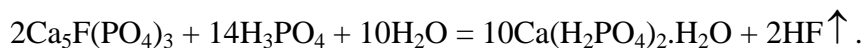
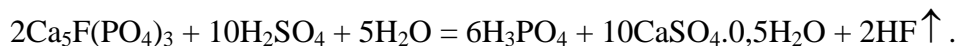
- Nghiên cứu sản xuất supe phốt phát đơn từ quặng Flo Apatit $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$
- Tìm hiểu các quá trình phản ứng, các công đoạn sản xuất supe phốt phát đơn, cách sử lý sản phẩm sau khi ủ.
- Tính toán lượng ẩm và độ mịn của nguyên liệu apatit trước khi đem sản xuất supe photphat.
- Tính toán lượng axit tự do và lượng ẩm của sản phẩm thu được.

II. Cơ sở lý thuyết:

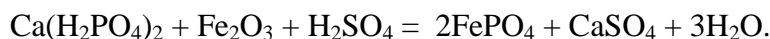
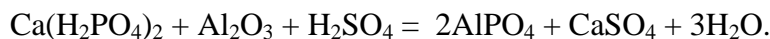
- Supe phốt phát là loại phân bón phốt pho phổ biến, loại bột màu xám. Thành phần chủ yếu là monocanxiphotphat $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ và canxi sunphát khan CaSO_4 .
- Supe phốt phát đơn được sản xuất bằng cách phân hủy quặng phốt phát bằng axit sunfuric theo phương trình tổng quát:



- Nhưng thực chất nó tiến hành theo hai giai đoạn:



- Ngoài phản ứng chính, còn có phản ứng phụ xảy ra:



- Như vậy axit sunfuric lấy ở lượng tương ứng (lượng axit tiêu chuẩn) với sự tạo thành monocanxiphotphat. Sản phẩm sau phản ứng được đem đi ủ để hoàn thành sản phẩm. Hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu của supe phốt phát đơn thành phẩm $\geq 16,5\%$.
- Thành phần quặng Flo apatit (Lào Cai).

Hàm lượng	Thành phần(%)	Hàm lượng	Thành phần(%)
P ₂ O ₅	30 ÷ 35	Fe ₂ O ₃	1,5 ÷ 2
CaO	45 ÷ 50	SiO ₂	3 ÷ 8
F	2,5 ÷ 3,5	CO ₂	0,3
MgO	1 ÷ 2	Al ₂ O ₃	1,5 ÷ 2

III. Dụng cụ và hoá chất:

- Ống đong 250 ml : 1 cái
- Becher 250 ml : 2 cái
- Becher 500 ml : 1 cái
- Chén sứ : 1 cái
- Máy khuấy : 1 bộ
- Bếp điện : 1 cái
- Thau nhựa nhỏ
- Bộ sàng
- Chén sứ: 3 cái.
- Bình hút ẩm
- Cân phân tích
- Bộ cối chày sứ: 1 bộ
- Máy đo pH
- Dao cắt : 1 cái
- Đũa khuấy : 1 cái
- Phiễu thủy tinh: 1 cái
- Bình định mức 500ml: 1 cái
- Burret 25ml: 1 cái
- Erlen 250ml: 3 cái
- Axit H₂SO₄ 68% ($\rho = 1,587 \text{ g/cm}^3$)
- Quặng Flo Apatit
- Bột CaCO₃.
- Dung dịch NaOH 0.1N (phân tích)
- Chỉ thị Methyl vàng
- Giấy pH

IV. Phương pháp tiến hành:

1. Thí nghiệm 1:

1.1. Kiểm tra độ ẩm và độ mịn trong mẫu apatit

Kiểm tra độ ẩm:

- Cân 10g mẫu với độ chính xác là 0,0002g (với mẫu apatit trước và sau khi sấy thì cân khoảng 2g). Chuyển vào chén thủy tinh có nắp đã được sấy ở nhiệt độ 100 – 150⁰C và cân đến khối lượng không đổi.
- Mở nắp chén, để chén và nắp vào tủ sấy với nhiệt độ 100 – 150⁰C.
- Sau 3h (với mẫu apatit trước và sau sấy là 1h), đậy nắp chén lại, lấy ra và làm nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng rồi cân.

Tính kết quả:

$$\%H_2O = \frac{m - m'}{m} = 100$$

Trong đó:

- m: Khối lượng mẫu trước khi sấy(g).
- m': Khối lượng mẫu sau khi sấy(g).

Kiểm tra độ mịn của quặng apatit sau khi nghiền bi:

- Cân 50g mẫu chính xác đến 0,01g. Dùng sàng có kích thước 0,15mm để loại quặng có kích thước không phù hợp.
- Tỷ lệ của quặng đạt yêu cầu :

$$X = \frac{m - m'}{m} = 100$$

Trong đó:

- m: Khối lượng quặng lấy để sàng (g).
- m': Khối lượng quặng không đạt yêu cầu (g).

1.2. Phản ứng tạo supe photphat đơn:

- Cân 100 g quặng Flo Apatit cho vào cốc , cho lượng H₂SO₄ 68% tiêu chuẩn (đã tính toán theo lý thuyết) có nhiệt độ 50 ÷ 60 °C vào cốc đựng quặng.
- Dùng thìa thủy tinh khuấy trộn đều hỗn hợp phản ứng, sau 30 ÷ 40 phút kết thúc phản ứng.
- Hỗn hợp sản phẩm được đưa qua chén sứ và xới trộn khoảng 10 phút, đem đi ủ với thời gian 10 ÷ 15 ngày. Sau quá trình ủ , đem hỗn hợp sản phẩm kiểm tra độ ẩm, lượng axit tự do và độ pH của sản phẩm.

1.3. Kiểm tra độ ẩm và hàm lượng axit tự do trong sản phẩm supe lân điều chế

Kiểm tra độ ẩm:

- Cân 10g mẫu với độ chính xác 0.0002g (với mẫu apatit trước và sau khi sấy cân khoảng 2g). Chuyển vào chén thủy tinh có nắp đã được sấy ở nhiệt độ 100-105°C. Sau 3 giờ đặt nắp kính và lấy ra ngoài làm nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng đem cân .

Tính kết quả:

$$\%H_2O = \frac{m - m'}{m} \times 100$$

Trong đó:

- m : Khối lượng mẫu cân trước khi sấy (g).
- m': Khối lượng sau khi sấy (g).

Kiểm tra hàm lượng acid tự do trong supe

- Hoà tan mẫu bằng nước cất, chuẩn độ acid H_3PO_4 đã hoà tan bằng dung dịch NaOH 0,1N với chỉ thị Methyl vàng (MY). Thêm 10ml nước cất, lại nghiền nhỏ và gạn phần nước lên phễu lọc cho vào bình định mức 500ml, làm 3 lần như vậy.
- Tráng phễu, cối bằng nước cất, thêm nước cất đến thể tích khoảng 400-450ml.
- Đậy nút và lắc đều trong 30 phút.
- Thêm nước cất đến vạch mức, lắc đều.
- Lọc dung dịch qua giấy lọc thô, bỏ phần dung dịch lọc lúc đầu.
- Hút 50ml dung dịch cho vào bình nón 250ml đã chứa sẵn 100-150ml nước cất.
- Chuẩn độ bằng dung dịch kiềm 0.1N với chỉ thị Methyl vàng cho đến khi dung dịch chuyển màu vàng chanh

Tính kết quả:

$$\%P_2O_5 = \frac{V \times 0,0071 \times 500 \times 100}{50 \times m}$$

Trong đó:

- V : lượng dd kiềm 0.1 N dùng khi chuẩn độ (ml).
- m : khối lượng mẫu cân (g).
- 0.0071 là lượng P_2O_5 tương ứng với 1ml dd NaOH 0,1 N (g).

Kiểm tra độ pH của sản phẩm:

- Lấy sản phẩm đem thử với giấy pH để xác định khoảng pH của sản phẩm là bao nhiêu. Sau đó pha dung dịch sản phẩm 5% và tiến hành đo trên máy pH.

2. Thí nghiệm 2:

- Tiến hành tương tự thí nghiệm 1, nhưng trong quá trình tính toán lượng axit H_2SO_4 tiêu chuẩn để phản ứng tạo supe photphat đơn thì dùng dư thêm 7% lượng H_2SO_4 tiêu chuẩn

V. Báo cáo kết quả.

1. Tính toán lượng axit H_2SO_4 tiêu chuẩn tham gia phản ứng trong thí nghiệm 1 và 2.
2. Báo cáo độ ẩm và độ mịn của nguyên liệu apatit đem đi phản ứng.
3. Nêu các yếu tố ảnh hưởng đến giai đoạn một của quá trình.
4. Nêu các tạp chất có trong quặng gây hiện tượng giảm lùì P_2O_5 .
5. Báo cáo tính toán độ ẩm, lượng axit tự do và độ pH của sản phẩm supe photphat đơn ở thí nghiệm 1 và 2. So sánh với các thông số tiêu chuẩn của sản phẩm.
6. Lượng axit tự do có gây ảnh hưởng gì trong sản phẩm. Biện pháp khắc phục.

BÀI 3: TÍNH TOÁN PHỐI LIỆU SẢN XUẤT PHÂN BÓN LÁ KẾT HỢP ĐA-VI LƯỢNG

I. Mục đích:

- Nghiên cứu, tính toán phối liệu sản xuất phân bón lỏng phối hợp với các yếu tố dinh dưỡng đa-trung-vi lượng.
- Tìm hiểu cách tính toán phối liệu, cách sử dụng các loại nguyên liệu cung cấp các vi lượng.
- Cách pha chế và quy trình sản xuất phân bón lá.

II. Cơ sở lý thuyết:

- Phân bón lá tồn tại ở dạng dạng lỏng trong suốt. Thành phần các chất dinh dưỡng trong sản phẩm thường là: N, P₂O₅, K₂O và một số nguyên tố trung – vi lượng như: Mg, Zn, Cu, B, Mo...

Phương pháp tính toán phối liệu

- Để tính toán phối liệu hỗn hợp phân bón lá phối hợp nhiều yếu tố, ta áp dụng tính theo công thức sau:

$$\frac{N}{n} + \frac{P}{p} + \frac{K}{k} + \frac{X}{x} + \frac{Y}{y} + \frac{Z}{z} + \dots + C = 1$$

Trong đó:

- N, P, K : hàm lượng chất dinh dưỡng N, P₂O₅, K₂O của phân bón lá cần trộn (%).
- n, k, p : hàm lượng của phân đạm, lân, kali nguyên liệu để trộn (%).
- X, Y, Z : Hàm lượng các chất dinh dưỡng vi lượng X, Y, Z của phân bón lá cần trộn (%).
- x, y, z : hàm lượng của vi lượng x, y, z nguyên liệu để trộn (%).
- C : lượng chất phụ gia.

III. Dụng cụ và hoá chất :

Dụng cụ:

- Ống đong 250 ml : 1 cái
- Becher 500 ml : 2 cái
- Becher 1000 ml : 2 cái
- Máy khuấy : 1 bộ
- Pipet 10ml : 1 cái
- khay nhựa cân: 8 cái

Hoá chất:

- Urê
- MAP: NH₄H₂PO₄
- Amoni sunfat
- KNO₃
- H₃BO₃ (dạng rắn).
- Chelate Mg (muối EDTA Mg).

- Bình tia: 1 cái
- Pipet 20ml : 1 cái
- Đũa khuấy : 1 cái
- Máy đo pH: 1 máy.
- Cân phân tích (loại 4 số): 1 cái.
- Chelate Cu (muối EDTA Cu).
- Chelate Zn.
- Nước cất

IV. Phương pháp tiến hành.

- Hãy tính toán phối liệu trộn 300 phân bón lá dạng lỏng có thành phần như sau:

N – 12%	MgO – 0.5%	Zn – 100 ppm
P₂O₅ – 8%	S – 0.5%	B – 100 ppm
K₂O – 6 %	Cu – 100 ppm	

- Từ những nguyên liệu: Urê, MAP, Amoni Sunfat, KNO₃ , ChelateMg, ChelateCu, ChelateZn, H₃BO₃.
- Sau khi tính toán phối liệu theo công thức trên, ta cho nước vào becher 1000ml (lượng nước đúng với lượng đã tính toán), rồi cho từ từ urê cốc becher và khuấy đều cho đến khi tan hết, sau đó tiếp tục cho MAP vào cốc và tiến hành như trên. Các chất còn lại cũng thao tác theo thứ tự như trên.
- Khi kết thúc quá trình pha chế, ta cho dung dịch vào chai đựng và thực hiện các yêu cầu trong thí nghiệm.

V. Báo cáo kết quả:

1. Trình bày cách tính toán lượng phối liệu theo công thức phân bón lá như trên.
2. Quan sát hiện tượng trong quá trình khuấy dung dịch.
3. Trình bày ứng dụng của phân bón lá. Phân bón lá có những ưu điểm gì so với phân bón gốc.
4. Tiến hành đo độ pH, và vẽ cảm quan của dung dịch phân bón lá (màu sắc, độ trong...).
5. Đem mẫu đo thành phần các nguyên tố dinh dưỡng ở các trung tâm phân tích (theo yêu cầu của giáo viên hướng dẫn cần đo các thông số nào).

BÀI 4: SẢN XUẤT PHÂN BÓN HỖN HỢP NPK

I. Mục đích:

- Nghiên cứu, tính toán phối liệu sản xuất phân bón hỗn hợp NPK thường dùng trong công nghiệp (chủ yếu cho các loại cây cà phê, cao su, thuốc lá...)
- Tìm hiểu cách tính toán phối liệu, cách sử dụng các loại nguyên liệu cung cấp.
- Cách tính toán và quy trình phối trộn NPK.

II. Cơ sở lý thuyết:

Có nhiều phương pháp sản xuất phân bón NPK, trong đó phương pháp phổ biến là: phương pháp một hạt:

- Các loại nguyên liệu được nghiền mịn và phối liệu theo tỉ lệ N – P - K mong muốn, sau đó đưa vào máy trộn để trộn đều các thành phần với nhau.
- Hỗn hợp sau khi trộn được đưa vào máy tạo hạt dạng đĩa quay hai vành, tại đây hỗn hợp được phun nước dạng sương (hoặc dung dịch keo) các hạt lớn dần lên đến khi đủ kích thước, dưới tác dụng của lực ly tâm sẽ tự trào ra vành ngoài, tại đây các hạt phân lăn dọc theo vành và được bọc thêm một lớp cao lanh mịn sau đó sẽ tràn ra ngoài và đi đến thiết bị sấy.
- Phương pháp có nhiều ưu điểm: trong 1 hạt có chứa đầy đủ thành phần dinh dưỡng, không bị phân lớp...

Phương pháp tính toán phối liệu

- Để tính toán phối liệu trộn 1 tấn phân hỗn hợp N-P-K được tính theo công thức sau:

$$\frac{N}{n} + \frac{P}{p} + \frac{K}{k} + C = 1$$

Trong đó:

- N, P, K : hàm lượng chất dinh dưỡng N, P₂O₅, K₂O của phân cần trộn (%).
- n, k, p : hàm lượng của phân đạm, lân, kali nguyên liệu để trộn (%).
- C : lượng chất phụ gia đủ để một tấn.

III. Dụng cụ và hoá chất :

Dụng cụ:

- Bộ cối chày sứ: 1 bộ
- Becher 250 ml : 3 cái
- Becher 1000 ml : 2 cái

Hoá chất:

- Urê (công nghiệp)
- (NH₄)₂SO₄ (công nghiệp)
- DAP: (NH₄)₂HPO₄ (CN)

- Máy khuấy : 1 bộ
- Khay nhựa cân: 5 cái
- Bình tia: 1 cái
- Đũa khuấy : 1 cái
- Máy đo pH: 1 máy.
- Cân phân tích (loại 4 số): 1 cái.
- K_2SO_4 (CN)
- KCl (CN)
- Cao lanh.

IV. Phương pháp tiến hành.

1. Thí nghiệm 1:

Hãy tính công thức phối liệu sản xuất 0.2 kg phân NPK 16-16-8-13S. Cho nguyên liệu có thành phần như sau:

- Urê (n=46).
- $(NH_4)_2SO_4$ (n=20, s=24).
- K_2SO_4 (k=50, s=18).
- DAP (n=18, p=46).
- Chất phụ gia cao lanh.
- Sau khi tính toán phối liệu theo công thức trên, ta đem nghiền mịn hỗn hợp.
- Trộn đều các nguyên liệu lại với nhau
- Thêm phụ gia cao lanh
- Thực hiện quá trình đo độ pH của sản phẩm
- Đem mẫu phân tích theo yêu cầu của giáo viên hướng dẫn.

2. Thí nghiệm 2:

Hãy tính công thức phối liệu sản xuất 0.2 kg phân NPK 15 - 15 - 7. Cho nguyên liệu có thành phần như sau:

- Urê (n=46).
- DAP (p=46, n=18).
- SA (n=20).
- KCl (k=60).
- Chất phụ gia.
- Cho biết tỷ lệ sử dụng giữa SA/Urê là 2:1 tính theo % N .
- Sau khi tính toán phối liệu theo công thức trên, ta đem nghiền mịn hỗn hợp.
- Trộn đều các nguyên liệu lại với nhau
- Thêm phụ gia cao lanh

- Thực hiện quá trình đo độ pH của sản phẩm
- Đem mẫu phân tích theo yêu cầu của giáo viên hướng dẫn.

V. Báo cáo kết quả:

1. Trình bày cách tính toán lượng phối liệu theo công thức như trên ở thí nghiệm 1 và thí nghiệm 2.
2. Quan sát hiện tượng trong quá trình trộn hỗn hợp (xem có mùi gì hay không, sản phẩm có bị chảy rữa hay không...).
3. Trình bày ứng dụng của phân bón hỗn hợp NPK. Phân bón NPK có những ưu điểm gì so với các loại phân bón đơn khác.
4. Tiến hành đo độ pH, và vẽ cảm quan của dung dịch phân bón hỗn hợp NPK (màu sắc, mùi...).
5. Đem mẫu đo thành phần các nguyên tố dinh dưỡng ở các trung tâm phân tích (theo yêu cầu của giáo viên hướng dẫn cần đo các thông số nào).

PHẦN 3

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT THUỐC BVTV

Biên soạn: KS Nguyễn Hồng Nguyên

BÀI 1: XÁC ĐỊNH MỘT SỐ CHỈ TIÊU LÝ HÓA CỦA DUNG DỊCH THUỐC BVTV

I. Mục đích:

- Trình bày cách thức đo một số chỉ tiêu lý hóa của chế phẩm trong phòng thí nghiệm.
- Xác định các chỉ tiêu của dung dịch về tỉ trọng, độ nhớt, pH dung dịch 5% của chế phẩm, độ tự nhũ, độ bền nhũ tương, độ tái nhũ.
- Đánh giá chỉ tiêu hóa lý của chế phẩm theo TCVN và tiêu chuẩn FAO về thuốc BVTV.

II. Thực hành:

1. Đo tỷ trọng

Dụng cụ và hóa chất:

Bình tỉ trọng thủy tinh nút nhám có ống mao quản ở giữa, dung tích 50ml.

Bể ổn nhiệt.

Nhiệt kế chia độ đến $0,1^{\circ}\text{C}$.

Cốc thủy tinh dung tích 250ml.

Nước cất và dung dịch thuốc BVTV.

Phương pháp tiến hành:

Xác định khối lượng nước cất: cân bình tỉ trọng sạch và khô (cả nút) chính xác đến $0,0001\text{g}$ (m_0), đổ đầy nước cất đã đun sôi vào, để nguội vào bể ổn nhiệt (nhúng ngập đến cổ bình) ở nhiệt độ 20°C ít nhất 20 phút, lấy bình tỉ trọng ra, đậy nút, lau khô, cân và xác định khối lượng m_1 .

Khối lượng nước ở 20°C được tính bằng gam theo công thức:

$$m_n = m_1 - m_0$$

Trong đó:

m_0 : khối lượng bình tỉ trọng (g).

m_1 : khối lượng bình tỉ trọng và nước cất (g).

Xác định tỉ trọng chế phẩm:

Khối lượng của chế phẩm ở 20⁰C (m₂) được tiến hành tương tự.

Kết quả:

Tỉ trọng của chế phẩm ở 20⁰C (d₂₀) được tính bằng g/ml theo công thức:

$$d_{20} = \frac{d_{20}^n}{m_n} \times m_n$$

Trong đó: $d_{20}^n = 0,9982$ g/ml là tỉ trọng của nước ở 20⁰C.

2. Đo độ nhớt

Dụng cụ và hóa chất:

Nhớt kế, đồng hồ bấm giờ, ống đong.

Nước cất và dung dịch thuốc BVTV.

Phương pháp tiến hành:

Tiến hành xác định thời gian chảy của chế phẩm trong nhớt kế.

Kết quả tính theo công thức:

$$\eta = \eta_0 \frac{\theta}{\theta_0} \quad (3.16)$$

Trong đó:

η_0 : là độ nhớt của nước ở nhiệt độ cần đo (centipose).

η : là độ nhớt của chế phẩm ở nhiệt độ cần đo (centipose).

θ : thời gian chảy của chế phẩm (giây).

θ_0 : thời gian chảy của nước (giây).

3. Đo pH dung dịch 5% của chế phẩm

Dụng cụ và hóa chất:

Máy đo pH, thìa khuấy, ống đong, cốc thủy tinh.

Nước cất và dung dịch thuốc BVTV.

Phương pháp tiến hành:

Tiến hành pha nước cứng chuẩn theo TCVN 3714-82. Nước cứng chuẩn này được dùng để kiểm tra các thông số lí hóa của chế phẩm.

Đong 95ml nước cứng chuẩn vào cốc thủy tinh, thêm 5ml chế phẩm cho đủ 100ml.

Dùng thìa thủy tinh khuấy đều, dùng máy đo pH để đo pH của dung dịch.

Kết quả:

Ghi lại kết quả đo pH trên máy đo pH.

4. Đo độ tự nhũ

Dụng cụ và hóa chất:

Ống đong, pipet.

Nước cứng chuẩn và dung dịch cần đo.

Phương pháp tiến hành:

Lấy ống đong dung tích 100ml đổ vào 100ml nước cứng chuẩn. Dùng pipet nhỏ 3 giọt thuốc sát mặt nước. Đậy kín ống đong, lắc mạnh lên xuống 2-3 lần rồi quan sát xem chất lỏng có được chuyển thành nhũ đều đặn và có những hạt lớn hay không.

Kết quả:

Ghi lại hiện tượng.

Đo chiều cao lớp bọt (lớp kem) nếu có.

5. Đo độ bền nhũ tương

Dụng cụ và hóa chất:

Cốc thủy tinh, ống đong, pipet, đồng hồ bấm giờ.

Nước cứng, dung dịch cần đo.

Phương pháp tiến hành:

Đổ từ từ 75-80ml nước cứng chuẩn vào cốc thủy tinh. Dùng pipet thêm 5ml chế phẩm (vừa thêm vừa khuấy với tần số khoảng 4 vòng/giây). Nhũ dầu được thêm vào nước trong khoảng 12 giây, khi thêm dầu pipet phải cách đáy cốc khoảng 20 cm sao cho mẫu được rót thẳng vào giữa khối nước cứng. Thêm nước cứng đến vạch 100ml. Trong lúc thêm nước cứng phải khuấy liên tục, sao đó lập tức chuyển nhũ dầu vào ống đong 100ml sạch, khô, sau 30 phút và sau 1 giờ, 2 giờ, 24 giờ, ghi lại bề dày lớp kem. Dung dịch này được giữ lại để thử độ tái nhũ.

Kết quả:

Ghi lại hiện tượng.

Đo chiều cao lớp bọt (lớp kem) nếu có.

6. Đo độ tái nhũ

Phương pháp tiến hành:

Sau khi thử độ bền nhũ tương theo phương pháp đã ghi ở trên, để yên ống nghiệm trong 24 giờ, sau đó lật ngược ống nghiệm, lắc 10 lần, quan sát xem độ tái nhũ có bền không. Tiếp tục để yên trong 30 phút, quan sát lớp kem trên bề mặt hay ở đáy ống.

Kết quả:

Ghi lại hiện tượng.

Đo chiều cao lớp bột (lớp kem) nếu có.

BÀI 2: XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG TƯƠNG ĐỐI HOẠT CHẤT AZADIRACHTIN CÓ TRONG DUNG DỊCH

I. Mục đích:

- Trình bày phương pháp đo tương đối hoạt chất *azadirachtin* trong phòng thí nghiệm.
- Tìm hiểu phương pháp chiết hoạt chất *azadirachtin* từ lá neem.
- Xác định hàm lượng hoạt chất *azadirachtin* trong dịch chiết từ lá neem.

II. Cơ sở lý thuyết:

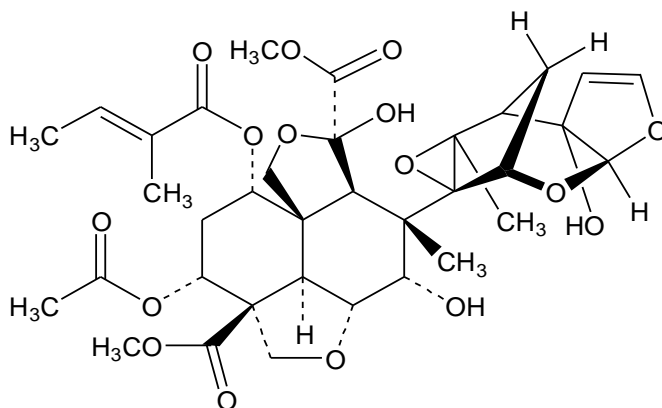
Xác định hàm lượng *azadirachtin* trong dung dịch được chiết từ lá neem. *Azadirachtin* là một trong 9 hoạt chất trong lá neem có khả năng chống côn trùng.

Cho đến nay, 9 *limonoids* trong neem đã được chứng minh là có khả năng ngăn cản sự phát triển của côn trùng, đặc biệt là những côn trùng gây dịch bệnh cho nông nghiệp và ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người.

Nhiều *limonoids* mới vẫn đang tiếp tục được phát hiện trong cây, các *limonoids* như *azadirachtin*, *salannin*, *meliantriol*, *nimbin*, *nimbidin* được xem là thành phần hoạt chất chính có trong cây neem. Hoạt chất có hoạt tính sinh học chính trong lá và hạt neem là chất *azadirachtin*, *salannin* và *nimbin*.

Azadirachtin: là hợp chất chính trong neem, có công thức phân tử $C_{35}H_{44}O_{16}$, nhiệt độ nóng chảy $154^{\circ}C - 158^{\circ}C$, có hoạt tính kháng côn trùng và muỗi mạnh nhất, đặc biệt là tác động xua đuổi và ức chế sinh trưởng mạnh. *Azadirachtin* có cấu trúc tương tự như hormon *ecdysone*, hormon này có tác dụng kiểm soát tiến trình biến đổi nội hóa học của côn trùng khi côn trùng chuyển từ dạng ấu trùng sang dạng nhộng để sang dạng trưởng thành. *Azadirachtin* được xem như là chất ngăn cản sự tổng hợp các hormon cần thiết cho cơ thể của côn trùng, do đó phá vỡ chu kỳ sống của chúng.

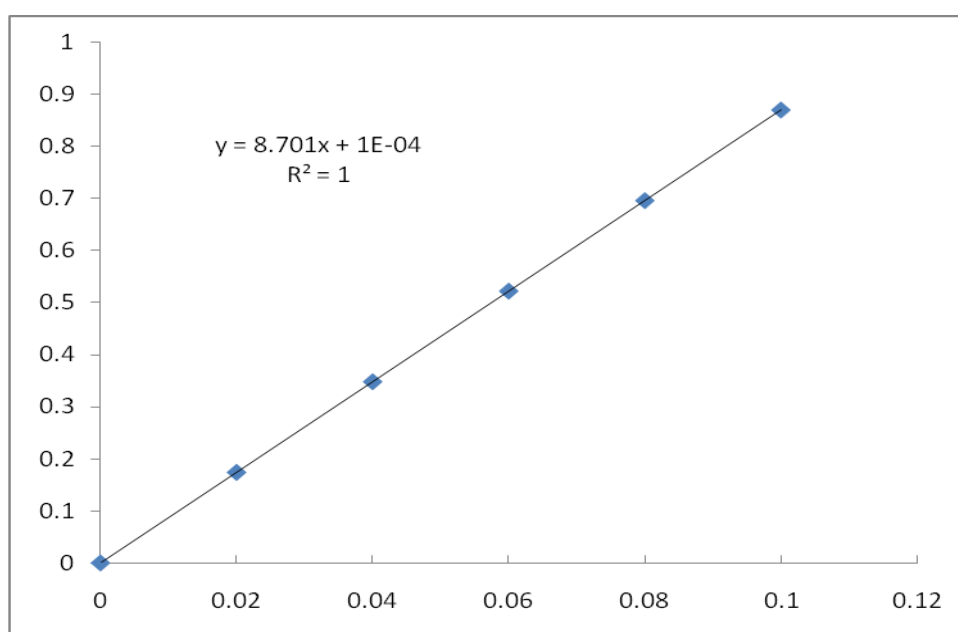
Công thức cấu tạo của *azadirachtin*:



Nguyên tắc: Ly trích hoạt chất *limonoids* trong mẫu lá và bánh dầu bằng phương pháp khuấy ngâm kiệt bột lá neem trong cồn 96⁰.

Quy trình xác định hàm lượng *azadirachtin* dựa theo phương pháp so màu (AZRLs – *Azadirachtin related limonoids*):

Xây dựng đường chuẩn *Azadirachtin*:



x: nồng độ *azadirachtin* (mg/ml); y: OD 577nm

Hình: Đường chuẩn *azadirachtin*

III. Thực hành:

Dụng cụ, hóa chất:

Máy đo quang, máy cô quay chân không.

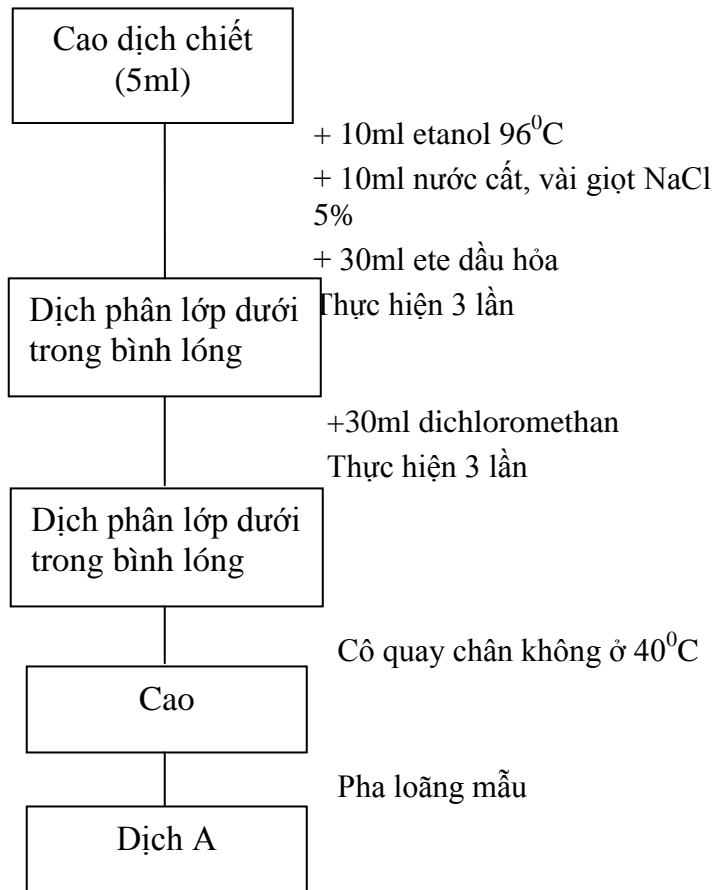
Pipet 5 ml, 12 ống nghiệm, bình lóng.

Nước cất, dichloromethan, vanillin, H₂SO₄ đậm đặc, methanol.

Cồn 96⁰, NaCl 5%, ete dầu hỏa,

Tiến hành thí nghiệm:

Quy trình tách hoạt chất trong dịch chiết lá neem:



Xác định nồng độ hoạt chất:

Bảng: Quy trình thực hiện dựng đường chuẩn và xác định nồng độ hoạt chất

	Ống đối chứng	Ống TN1	Ống TN2	Ống TN3
Dichloromethan (ml)	1,4	0	0	0
Mẫu (dịch A) (ml)	0	1,4	1,4	1,4
Vanillin 0,02mg/ml (ml)	0,4	0,4	0,4	0,4
Lắc trộn đều, để yên trong 2 phút				
H ₂ SO ₄ đậm đặc (ml)	0,2 (3 lần)	0,2 (3 lần)	0,2 (3 lần)	0,2 (3 lần)
Sau mỗi lần cho acid vào, trộn đều khoảng 10 giây				
Methanol (ml)	1,4	1,4	1,4	1,4
Đề yên trong 5 phút, trộn đều và đọc giá trị OD577nm				

TN: thí nghiệm

Sau khi thực hiện xong các bước trên thì các dung dịch có chứa hàm lượng *azadirachtin* sẽ chuyển sang màu tím đặc trưng của hợp chất *limonoids*. Dùng máy đo quang để đo màu của dung dịch. Dựa vào đường chuẩn *azadirachtin* đã dựng xác định hàm lượng hoạt chất *azadirachtin* có trong dung dịch.

Trong trường hợp dịch mẫu gốc có hàm lượng *azadirachtin* cao, dung dịch tạo màu vượt quá giới hạn của máy đo quang thì nên pha loãng dịch gốc.

Tính toán:

Gọi Y là mật độ quang của mẫu thử ở bước sóng 577nm. Chiều lên đường chuẩn được X là nồng độ *azadirachtin* có trong mẫu thử.

Hàm lượng *azadirachtin* có trong dịch A (có hoặc không có pha loãng từ dịch gốc):

$$Z = \frac{X * \text{độ pha loãng} * V \text{ dịch A}}{V \text{ mẫu thử}}$$

Hàm lượng *azadirachtin* có trong mẫu (nếu dịch A có pha loãng từ dịch gốc) là:

$$\% \text{ Azadirachtin} = \frac{Z * 100}{m * 1000 * 1000}$$

X: nồng độ *azadirachtin* có trong mẫu thử

Z: hàm lượng *azadirachtin* trong dung dịch

m: khối lượng mẫu ban đầu

100: hệ số phần trăm

1000: đổi đơn vị từ mg sang g; 1000: đổi đơn vị từ kg sang g

BÀI 3: SẢN XUẤT THUỐC BVTV DẠNG DUNG DỊCH TỪ LÁ CÂY NEEM

I. Mục đích:

1. Nghiên cứu sản xuất thuốc diệt muỗi từ lá cây neem.
2. Tìm hiểu quá trình nhũ hóa dung dịch để tạo thành chế phẩm.
3. Tính toán hàm lượng hoạt chất *azadirachtin* có trong chế phẩm.
4. Đánh giá chế phẩm so với TCVN và tiêu chuẩn FAO về thuốc BVTV.

II. Cơ sở lý thuyết:

Các sản phẩm được chiết xuất từ thảo dược luôn được coi là có hiệu quả và an toàn đối với sức khỏe người dùng. Cây neem (*Azadirachta indica* A. Juss) từ lâu được biết đến như loài cây chứa nhiều hoạt chất có khả năng chữa bệnh, làm mỹ phẩm. Bên cạnh đó người ta có thể chiết các hoạt chất có trong cây neem để tạo ra thuốc diệt ấu trùng muỗi, cũng như muỗi trưởng thành.

Cây neem có tên gọi khoa học là *azadirachta indica*, ở Việt Nam còn gọi là cây xoan chịu hạn. Nó được du nhập vào nước ta năm 1981.

Cây neem có lá mọc quanh năm và có quả một mùa. Chất chiết xuất từ cây neem có nhiều tác dụng đến côn trùng, ức chế sinh sản, sinh trưởng, giảm khả năng gây hại của chúng đến cây trồng nông nghiệp. Dầu neem, thu từ nhân hạt neem, được dùng làm thuốc trừ sâu sinh học có khả năng diệt côn trùng gây hại mùa màng một cách hiệu quả mà không làm ô nhiễm môi trường. Dầu neem cũng là thành phần của kem và thuốc viên đặt âm đạo để điều khiển sự sinh sản. Ngoài ra, dầu neem được chứng minh là có hiệu quả tốt trong điều trị các vấn đề thuộc về răng miệng. Nhân hạt neem sau khi lấy dầu, còn lại xác bã dùng làm phân bón hữu cơ, gọi là ‘neem cake’. Ở Nam Phi, dịch chiết từ cành và lá neem được dùng để diệt các ổ dịch bệnh như dịch tả, dịch đậu mùa, dịch xuất huyết.

Năm 1999, Nguyễn Thị Phương Thảo và cộng sự thuộc viện sinh học nhiệt đới nghiên cứu ảnh hưởng của dầu neem lên sự kí sinh của bọ hà trưởng thành trong củ khoai lang và cho kết quả khả quan.

Năm 2003, Nguyễn Tiến Thắng và cộng sự thuộc viện sinh học nhiệt đới xây dựng quy trình chiết xuất hoạt chất sinh học từ hạt neem trồng tại Việt Nam và khảo sát ảnh hưởng của dịch chiết lên sự sinh trưởng của vi nấm gây bệnh thực vật và ngài gạo.

Năm 2004, Vũ Đăng Khánh và cộng sự thuộc viện sinh học nhiệt đới khảo sát hoạt tính kháng nấm của dầu neem và hoạt chất chiết xuất từ hạt neem lên nấm gây bệnh cây *Fusarium oxysporum*, cho kết quả khả quan.

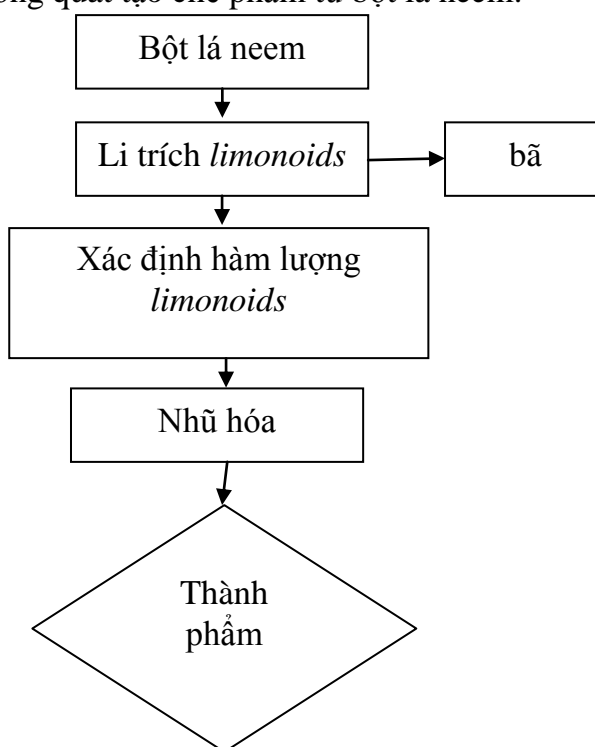
Năm 2004, Vũ Văn Độ và cộng sự thuộc viện sinh học nhiệt đới tách chiết và tinh sạch *Azadirachtin* từ nhân hạt neem trồng tại Việt Nam. Kết quả thu được *Azadirachtin* đạt độ tinh sạch 95%.

Vũ Văn Độ và cộng sự tiến hành khảo sát hàm lượng 3 hoạt chất chính là *Azadirachtin*, *Salanin*, *Nimbin* trong dầu neem và hạt neem trồng tại Việt Nam. Kết quả cho thấy, khả năng thu dầu neem bằng phương pháp ép nguội đạt khoảng 29,68 – 39,40%.

Qua những nghiên cứu trên cho thấy cây neem có ứng dụng rất nhiều trong nông nghiệp.

III. Thực hành:

Quy trình công nghệ tổng quát tạo chế phẩm từ bột lá neem:



1. Chiết hoạt chất limonoids tổng trong lá neem và xác định hàm lượng limonoids tổng có trong dịch sau khi chiết

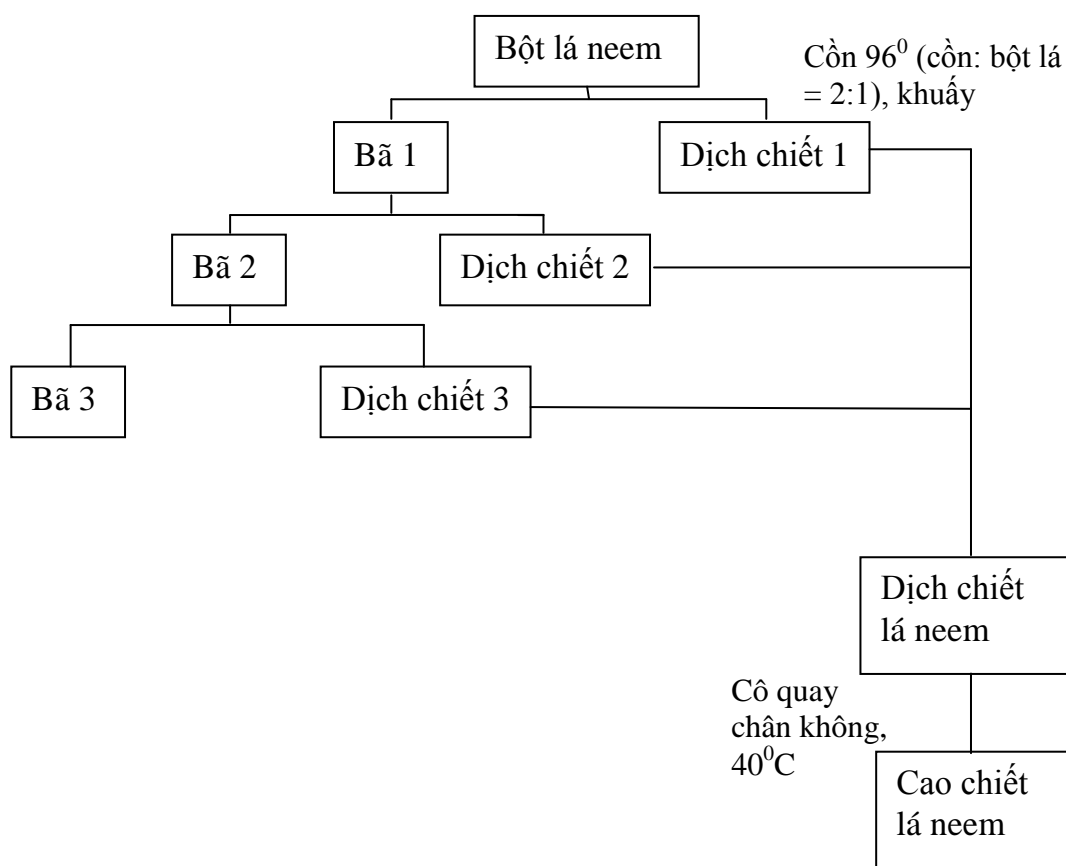
Nguyên tắc: Ly trích hoạt chất *limonoids* trong mẫu lá và bánh dầu bằng phương pháp khuấy ngấm kiệt dùng dung môi trích ly là cồn 96⁰.

Dụng cụ: Cân phân tích có độ chính xác $\pm 0,0001g$, xô nhựa có nắp đậy có dung tích 15l, cốc thủy tinh 50ml, 100ml, 250ml, 500ml, phễu thủy tinh, bình tam giác 250ml, 500ml, pipet 0,5ml, 1ml, 2ml, 5ml, 10ml, đĩa thủy tinh, ống đong 250ml,

500ml, máy xay sinh tố, bình lóng, máy ép dầu KOMET, máy khuấy chân vịt, máy cô quay chân không Heidolph.

Hóa chất: Cồn 96⁰, Dichloromethan, Hexan, Methanol, NaCl 5%, Vanillin 0,02mg/ml, H₂SO₄ đậm đặc.

Tiến hành li trích: cho mẫu lá hoặc bánh dầu với cồn vào xô khuấy theo tỉ lệ 1:2, khuấy mẫu và thực hiện như quy trình sau:



Xác định hàm lượng *limonoids* tổng theo như đã thực hành bài 2.

2. Nhũ hóa dung dịch chiết tạo chế phẩm thuốc diệt muỗi và xác định hàm lượng *limonoids* tổng của chế phẩm

Dụng cụ và hóa chất:

Máy đồng hóa, cốc đong.

Chất nhũ hóa (TWEEN 20), chất Vi nhũ (Oleic acid), Chất chống oxi hóa (Edenol), Dầu neem, Cồn 96⁰, Pyrethrin.

Từ các cao chiết thu được, tiến hành tạo chế phẩm dịch chiết với các thành phần được trình bày trong bảng:

STT	Thành phần	Hàm lượng
-----	------------	-----------

1	Chất nhũ hóa (TWEEN 20)	5%
2	Vi nhũ (Oleic acid)	6%
3	Chất chống oxi hóa (Edenol)	1%
4	Dầu neem	10%
5	Dịch chiết lá neem	30%
6	Chất đồng tác dụng	1%
7	Cồn 96 ⁰	47%

Sau khi phối trộn các thành phần theo tỷ lệ, sử dụng máy đồng hóa trộn đều hỗn hợp tạo thành chế phẩm.

3. Đánh giá một số chỉ tiêu lý hóa của chế phẩm so với TCVN và tiêu chuẩn FAO về thuốc BVTV

Tiến hành xác định các chỉ tiêu của chế phẩm theo như đã được thực hành ở bài 1.

Ghi lại các kết quả và so sánh với TCVN và tiêu chuẩn FAO về thuốc BVTV.