

CHƯƠNG 2

ĐỘ ACID

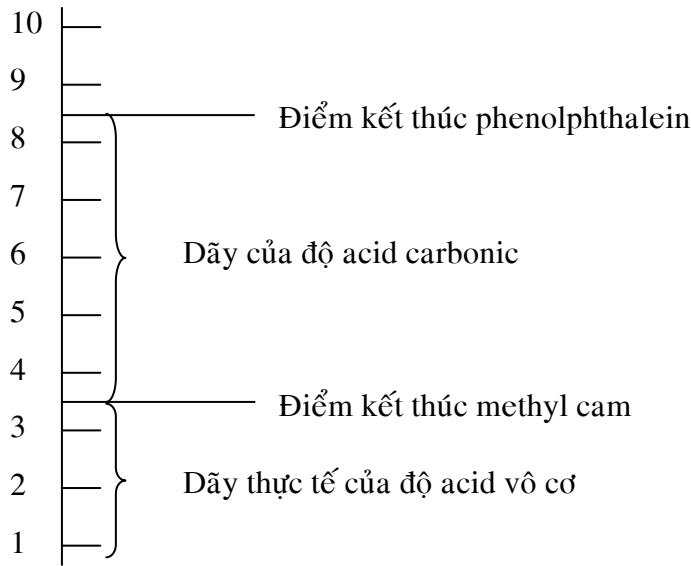
2.1 KHÁI NIỆM CHUNG

Hầu hết các nguồn nước thiên nhiên, nước thải sinh hoạt và rất nhiều loại nước thải công nghiệp có khả năng đệm do hệ thống carbonic-bicarbonate. Trên cơ sở của thông tin này, người ta thường xem xét rằng tất cả các nguồn nước có pH nhỏ hơn 8,5 đều có độ acid. Thường thường điểm kết thúc phenolphthalein tại pH 8,2 đến 8,4 được sử dụng như điểm tham khảo. Khảo sát đường cong của acid carbonic cho thấy rằng ở pH 7,0 carbonic còn lại phải được trung hòa. Nó cũng cho thấy rằng bản thân carbonic sẽ không làm giảm pH xuống dưới 4.

Từ đường cong định phân của các acid mạnh và tính chất của đường cong, người ta có thể kết luận rằng việc trung hòa của acid kết thúc tại pH 4. Vì vậy, từ tính chất của đường cong định phân acid carbonic và acid mạnh, rõ ràng là độ acid của nước tự nhiên là do acid carbonic hoặc acid vô cơ mạnh gây ra, acid carbonic ảnh hưởng đối với nước có pH lớn hơn 4 và acid mạnh có ảnh hưởng với nước có pH nhỏ hơn 4, như trình bày trong Hình 2.1.

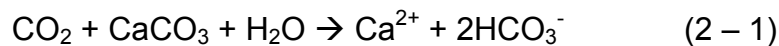
2.2 NGUỒN GỐC VÀ TÍNH CHẤT CỦA ĐỘ ACID

Acid carbonic là thành phần chủ yếu của tất cả nước tự nhiên. Nó hòa tan vào nước mặt bằng quá trình hấp thụ từ khí quyển phụ thuộc vào định luật Henry, nhưng chỉ khi nồng độ của acid carbonic nhỏ hơn sự cân bằng của carbonic trong không khí. Carbonic cũng có thể tạo thành trong nước thông qua việc oxy hóa sinh học các chất hữu cơ, đặc biệt trong nước bị ô nhiễm. Trong những trường hợp như vậy, nếu các hoạt động quang hợp bị hạn chế, nồng độ của carbonic có thể vượt qua cân bằng và khí carbonic sẽ từ nước thoát vào không khí. Vì vậy người ta đi đến kết luận rằng nước mặt hấp thụ hoặc giải phóng một cách cân bằng khí carbonic để giữ cân bằng với không khí. Khối lượng khí carbonic ở trạng thái cân bằng là rất nhỏ vì áp suất riêng phần của khí carbonic trong không khí là rất thấp.

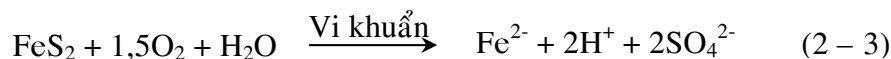


Hình 2.1 Các loại độ acid quan trọng trong nước bình thường và nước thải.

Nước ngầm và nước từ vùng các đối lưu của hồ chứa phân tầng thường chứa một lượng đáng kể khí carbonic. Nồng độ này là kết quả của việc phân hủy sinh học các chất hữu cơ có trong nước dưới sự hoạt động của vi sinh vật, trong điều kiện này khí carbonic không thể tự do giải phóng vào khí quyển. Khí carbonic là sản phẩm cuối cùng của cả quá trình phân hủy sinh học hiếu khí và kỵ khí; vì vậy, nồng độ của nó không bị giới hạn bởi khối lượng oxy hòa tan ban đầu. Thường nước ngầm có nồng độ khí carbonic khoảng 30 – 50 mg/L. Nước ngầm của thành phố Hồ Chí Minh và các tỉnh đồng bằng sông Cửu Long thường có nồng độ khí carbonic từ 80 – 120 mg/L, nhiều nơi ở tầng nước ngầm mạch sâu (200 – 300 m) nồng độ CO₂ có thể lên đến 320 mg/L. Điều này đặc biệt đúng đối với nước thấm qua các lớp đất không chứa đủ carbonate canxi và magne để trung hòa carbonic qua việc tạo thành carbonate.



Acid vô cơ có mặt trong nhiều loại chất thải công nghiệp, đặc biệt trong các loại chất thải công nghiệp luyện kim và một phần từ sản phẩm các loại vật liệu hữu cơ tổng hợp. Các nguồn nước thiên nhiên cũng có thể chứa độ acid vô cơ. Nước thải từ các khu vực hầm mỏ và nơi đổ quặng sẽ chứa một lượng đáng kể acid sulfuric hoặc muối của acid sulfuric nếu có mặt lưu huỳnh, sulfide hoặc pyrit sắt. Việc chuyển hóa các vật liệu này thành acid sulfuric và sulfate do vi khuẩn oxy hóa lưu huỳnh thực hiện trong điều kiện hiếu khí.



Muối của kim loại nặng, đặc biệt là các ion kim loại hóa trị ba, như Fe (III) và Al (III) thủy phân trong nước để giải phóng độ acid vô cơ.



Sự có mặt của các kim loại nặng được chỉ thị bằng việc tạo thành kết tủa khi pH của dung dịch chứa các kim loại trên được tăng lên khi trung hòa.

Nhiều chất thải chứa acid hữu cơ. Sự có mặt và tính chất của chúng có thể được xác định bằng cách sử dụng đường cong định phân định tính hoặc sắc ký khí.

2.3 Ý NGHĨA CỦA ĐỘ ACID CARBONIC VÀ ACID

Độ acid ít được quan tâm nhất trong lĩnh vực về sinh học hoặc sức khỏe cộng đồng. Khí carbonic trong nước ngọt và bia ở nồng độ cao hơn rất nhiều cho với các nguồn nước thiên nhiên và không ảnh hưởng có hại đến sức khỏe. Nước chứa acid vô cơ thường không ngon.

Nước acid được quan tâm vì tính ăn mòn của chúng và chi phí trong việc xử lý các chất ăn mòn. Carbonic là yếu tố gây ăn mòn ở hầu hết các loại nước tự nhiên, nhưng trong rất nhiều loại nước thải công nghiệp acid vô cơ là nguyên nhân gây ra tính ăn mòn này. Khí carbonic phải được tính toán đến trong quá trình làm mềm nước khi sử dụng với soda.

Trong quá trình xử lý sinh học, pH phải được duy trì trong khoảng từ 6 đến 9,5. Tiêu chuẩn này thường đòi hỏi việc điều chỉnh pH tới mức thích hợp và trong nhiều trường hợp việc tính toán khối lượng hóa chất cần thiết dựa trên giá trị độ acid.

Quá trình đốt nhiên liệu hóa thạch trong các nhà máy nhiệt điện và xe ô tô dẫn đến việc tạo thành oxit nitơ và oxit lưu huỳnh. Khi hòa tan trong nước mưa chúng thủy phân tạo thành acid sulfuric và acid nitric. Kết quả là mưa acid làm giảm pH trong các hồ nước có khả năng đệm thấp, ảnh hưởng xấu đến đời sống dưới nước và có thể làm tăng khối lượng hóa chất như nhôm, sắt, silic hòa tan từ đất vào nước bề mặt. Vì những lý do này, việc kiểm soát oxit lưu huỳnh và nitơ cần được thực hiện khi thải các loại khí đốt vào môi trường không khí.

2.4 PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH

Độ acid carbonic và acid vô cơ có thể được xác định bằng việc sử dụng các dung dịch kiểm tiêu chuẩn. Acid vô cơ được đo bằng định phân đến pH khoảng 3,7 với điểm kết thúc methyl cam. Kết quả định phân mẫu nước đến điểm kết thúc phenolphthalein với pH 8,3 xác định cả độ acid vô cơ và độ acid do các acid yếu gây nên. Độ acid tổng cộng này có tên là độ acid phenolphthalein.

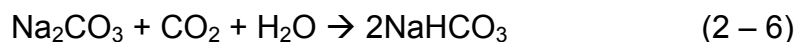
Độ acid carbonic

Nếu muốn có kết quả tin cậy với độ chính xác cao, cần phải đặc biệt lưu ý khi lấy mẫu, bảo quản mẫu và phân tích mẫu để xác định nồng độ carbonic, không tính đến phương pháp phân tích. Trong các nguồn nước mà carbonic đóng vai trò quan trọng, áp suất riêng phần của nó thường lớn hơn nhiều lần áp suất của khí carbonic trong khí quyển; vì vậy khi tiếp xúc với không khí phải tránh hoặc giữ mức độ thất thoát ở mức nhỏ nhất. Vì lý do này, việc phân tích có thể được thực hiện tốt nhất ở ngay tại nơi lấy mẫu, tránh được việc tiếp xúc với không khí và sự thay đổi của nhiệt độ.

Mẫu nước phải được lấy tương tự như khi lấy mẫu để xác định oxy hòa tan, chẳng hạn dùng ống hoặc pipet ngập trong nước để tránh các bọt khí và cho phép bình chứa mẫu chảy tràn và để cho nước thay thế chỗ của không khí. Nếu mẫu phải vận chuyển về phòng thí nghiệm để phân tích, chai lấy mẫu phải được đậy kín để không khí không lọt được vào chai. Nhiệt độ phải được giữ gần với nhiệt độ tại nơi lấy mẫu.

Phương pháp định phân. Để giảm đến mức thấp nhất việc tiếp xúc với không khí, tốt nhất nên lấy mẫu và định phân trong các ống định mức hoặc ống so màu. Ống so màu hoặc ống định mức phải được để chảy tràn và việc lấy mẫu với thể tích thích hợp được thực hiện bằng cách sử dụng siphon hoặc pipet. Sau khi bổ sung khối lượng thích hợp chất chỉ thị phenolphthalein, tiến hành định phân ngay để giảm đến mức thấp nhất sự thất thoát khí carbonic vào không khí. Thông thường, ban đầu một khối lượng đáng kể của khí carbonic sẽ bị thất thoát do phải khuấy trong mẫu. Kết quả tin cậy hơn có thể thu được bằng việc lấy mẫu lần hai và thêm một khối lượng chất định phân đã biết trước khi tiến hành khuấy trộn. Việc định phân có thể hoàn thiện với việc thất thoát khí carbonic là không đáng kể. Điểm kết thúc cuối cùng sẽ xuất hiện rất chậm, do đó việc định phân sẽ chỉ kết thúc hoàn toàn khi màu hồng tồn tại 30 giây.

Khi hydroxide natri được sử dụng làm chất chuẩn, cần phải chắc chắn rằng nó không chứa carbonate natri. Phản ứng có liên quan đến quá trình trung hòa xảy ra theo hai bước.



và từ Phương trình (2 - 6) rõ ràng là nếu carbonate natri có mặt trong hydroxide natri sẽ gây nên sai số trong kết quả phân tích. Để khắc phục khó khăn này, dung dịch carbonate natri là một trong những chất định phân chuẩn được giới thiệu để đo acid carbonic. Carbonate natri có thể được sử dụng theo khả năng này vì phản ứng một cách định lượng với acid carbonic, như trình bày trong Phương trình (2 - 6). Nó có ưu điểm nhất định là có thể mua dưới dạng tinh khiết phân tích (PA).

Tính toán từ độ pH và độ kiềm. Có khả năng tính toán khối lượng carbonic trong mẫu nước từ phương trình phân ly của acid carbonic. Khi pH thấp hơn 8,5, hằng số

phân ly bậc một của acid carbonic có thể được sử dụng cho biết nồng độ ion – hydro, nồng độ ion – bicarbonate và hằng số phân ly K_1 :

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = K_{A1} \quad (2 - 7)$$

Thực tế, $[H_2CO_3^*]$ trong phương trình này được thiết lập tương đương với tổng nồng độ mol của acid carbonic và carbonic tự do vì rất khó phân biệt giữa hai dạng trên của acid carbonic. Vì carbonic tự do chiếm khoảng 99 phần trăm tổng nồng độ, phương trình trên chỉ là phương trình gần đúng.

Việc sử dụng Phương trình (2 – 7) được mô tả trong ví dụ sau.

Nếu $K_{A1} = 4,3 \times 10^{-7}$, $[H^+] = 10^{-7}$ và $[HCO_3^-] = 4,3 \times 10^{-7}$, thì nồng độ CO_2 phải bằng $(10^{-7}) \times (4,3 \times 10^{-3}) / (4,3 \times 10^{-7}) = 10^{-3}$ mol/L hoặc 44 mg/L. Mặc dù vậy, để tính toán trên được chính xác, cần phải kể đến ảnh hưởng của các ion khác và ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số K_1 . Từ những nhận xét trên có thể thấy rằng việc tính toán khí carbonic tự do trong nước là một quá trình phức tạp, vì vậy trong hướng dẫn “Standard methods” có trình bày đồ thị để xác định carbonic tự do từ pH, độ kiềm, chất rắn hòa tan và nhiệt độ.

Việc xác định carbonic từ số đo độ pH và độ kiềm có thể cho kết quả với độ chính xác cao, nhưng không thực sự cần thiết. Phương pháp gặp phải khó khăn là phải biết nồng độ chất rắn hòa tan. Điều này đòi hỏi phải phân tích riêng biệt bằng phương pháp trọng lượng hoặc độ dẫn. Tương tự, pH phải được đo với độ chính xác cao, vì thay đổi nhỏ sẽ dẫn đến sai số lớn.

Ví dụ, pH sai số 0,1 sẽ dẫn đến sai số 25 phần trăm khi xác định carbonic. Nó trở thành câu hỏi xem kết quả tính toán này dưới điều kiện phòng thí nghiệm bình thường hóa trên hiện trường có độ tin cậy hơn kết quả thu được bằng qui trình định phân hay không, khi việc quan tâm thích hợp được thực hiện đến các mô tả chi tiết cho phương pháp định phân. Xem xét các khó khăn của mỗi phương pháp, người ta thấy rằng qui trình định phân thường là phương pháp được lựa chọn khi nồng độ carbonic lớn hơn 2 mg/L, trong khi đó đòi hỏi các nồng độ nhỏ hơn sai số sẽ lớn hơn, vì vậy qui trình tính toán được kiến nghị thực hiện.

Phương pháp hiện trường. Phương trình định phân có rất nhiều ưu điểm và tính chính xác đủ cho tất cả các mục đích thực tế.

Độ Acid Methyl Cam

Tất cả nước thiên nhiên và hầu hết các loại nước thải công nghiệp có pH thấp hơn 4 đều có độ acid vô cơ hoặc độ acid methyl cam. Acid vô cơ cần được trung hòa tại thời điểm pH tăng lên 3,7 và chất chỉ thị pH màu thường được sử dụng khi máy đo pH không có sẵn. Trong khi đó, trước đây methyl cam được sử dụng cho mục đích này,

nhưng hiện nay bromphenol được kiến nghị sử dụng vì sự thay đổi màu rõ nét hơn ở pH 3,7. Kết quả được trình bày trong khái niệm độ acid methyl cam như CaCO_3 . Vì CaCO_3 có đương lượng là 50, dung dịch N/50 NaOH được sử dụng làm chất định phân, do đó 1 mL tương đương với 1 mg độ acid.

Độ acid phenolphthalein

Đôi khi, cần phải đo độ acid tổng cộng của acid vô cơ và acid yếu trong mẫu nước. Vì hầu hết các acid yếu được trung hòa ở pH 8,3 nên cả chất chỉ thị phenolphthalein và metacresol màu đỏ tía có thể có thể sử dụng trong việc định phân. Khi có mặt của các muối kim loại nặng, người ta thường đun nóng mẫu và định phân. Đun nóng mẫu làm tăng tốc độ thủy phân của muối kim loại, cho phép việc định phân kết thúc nhanh chóng hơn. Một lần nữa, dung dịch N/50 NaOH được sử dụng làm chất định phân và kết quả được trình bày dưới dạng độ acid phenolphthalein như CaCO_3 .

2.5 ỨNG DỤNG SỐ LIỆU VỀ ĐỘ ACID

Việc xác định nồng độ carbonic đặc biệt quan trọng trong lĩnh vực cấp nước. Trong việc phát triển các nguồn nước cấp mới, nó là yếu tố quan trọng cần phải được cân nhắc trong các phương pháp và công trình xử lý. Nhiều nguồn nước ngầm yêu cầu phải xử lý để tránh hiện tượng ăn mòn do carbonic gây ra. Khối lượng của khí carbonic trong nước là yếu tố quan trọng để xác định xem việc khử khí được thực hiện bằng làm thoáng hay bằng trung hòa với vôi hoặc hydroxide natri. Kích thước của các thiết bị, liệu lượng hóa chất, kho dự trữ và giá thành xử lý phụ thuộc vào khối lượng của carbonic có mặt trong nước. Nồng độ carbonic là thông số quan trọng để ước tính nhu cầu hóa chất như vôi hoặc soda.

Hầu hết các chất thải công nghiệp chứa acid vô cơ đều phải được trung hòa trước khi chúng được xả vào sông hoặc đường ống thoát nước hoặc đến trạm xử lý. Khối lượng hóa chất, kích thước của các thiết bị châm hóa chất, kho lưu trữ và giá thành được xác định đưa vào số liệu về độ acid của phòng thí nghiệm.