

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 7325: 2004

ISO 5814: 1990

**C HẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH OXY HOÀ TAN –
PHƯƠNG PHÁP ĐẦU ĐO ĐIỆN HOÁ**

*Water quality – Determination of dissolved oxygen –
Electrochemical probe method*

HÀ NỘI – 2004

Lời nói đầu

TCVN 7325: 2004 hoàn toàn tương đương với ISO 5814: 1990.

TCVN 7325: 2004 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN / TC 147 "*Chất lượng nước*" biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.

Chất lượng nước – Xác định oxy hoà tan – Phương pháp đầu đo điện hoá

Water quality – Determination of dissolved oxygen – Electrochemical probe method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp điện hoá để xác định oxy hoà tan trong nước dùng một thiết bị điện hoá được ngăn cách với mẫu nước bởi màng thấm khí.

Tùy theo đầu đo sử dụng, có thể đo nồng độ oxy tính theo miligam trên lit hoặc phần trăm bão hoà (% oxy hoà tan) hoặc cả hai. Phương pháp này có thể đo được oxy trong nước tương ứng từ 0 % đến 100 % mức độ bão hoà. Tuy vậy, hầu hết máy móc cho phép đo giá trị cao hơn 100 %, nghĩa là quá bão hoà.

Phương pháp này thích hợp đo tại hiện trường, monitoring liên tục oxy hoà tan cũng như đo trong phòng thí nghiệm. Phương pháp này cũng thích hợp để đo nước có mầu hoặc nước đục hoặc nước có chứa sắt và các chất cố định iod, các loại này có thể gây cản trở cho phương pháp iod đã qui định ở TCVN 7324: 2004 (ISO 5813). Khí và hơi như clo, sunfua dioxit, hydro sunfua, amin, amoniac, cacbon dioxit, brom, iod có khả năng khuếch tán qua màng gây cản trở việc xác định. Các chất khác có trong mẫu có thể gây cản trở việc đo dòng điện hoặc phá huỷ màng, ăn mòn điện cực. Các chất này gồm các dung môi, dầu mỡ, sunfua, cacbonat và rong tảo.

Phương pháp này cũng thích hợp để đo nước tự nhiên, nước thải, nước mặn. Khi dùng cho nước mặn như nước biển, nước cửa sông, thì cần hiệu chỉnh độ muối.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

TCVN 7324 : 2004 (ISO 5813: 1983), Chất lượng nước – Xác định oxy hoà tan – Phương pháp iod.

3 Nguyên tắc

Nhúng đầu đo chứa màng chọn lọc, hai điện cực kim loại và chất điện giải vào nước cần phân tích. (Màng thực tế không thấm nước và các ion hoà tan, chỉ thấm oxy, một vài chất khí và chất ưa dung môi).

Do sự chênh lệch thế giữa các điện cực gây ra bởi tác động của điện kế hoặc do điện áp ngoài đặt vào, oxy thấm qua màng bị khử trên catot trong khi các ion kim loại đi vào dung dịch tại anot.

Dòng điện sinh ra tỉ lệ thuận với tốc độ chuyển oxy qua màng, qua lớp chất điện ly và do vậy làm tăng áp suất riêng phần của oxy trong mẫu ở nhiệt độ đã cho.

Tính thấm của màng với các khí thay đổi nhiều với nhiệt độ, cần bổ chính số đọc ở các nhiệt độ khác nhau. Điều đó có thể thực hiện được bằng thuật toán, ví dụ, dùng đồ thị thích hợp hoặc dùng chương trình máy tính. Phần lớn các máy hiện đại dùng bổ chính tự động nhiệt độ bằng cách dùng linh kiện nhạy nhiệt độ trong mạch điện. Tuy nhiên, các máy cho trực tiếp phần trăm độ tan sẽ hiển thị phần trăm đo được, trừ trường hợp có bộ phận bổ chính chênh lệch áp suất. Như vậy số đọc liên quan trực tiếp tới áp suất không khí chứ không phải là số thực nếu áp suất khí đặt trong máy không trùng với áp suất không khí.

4 Thuốc thử

Trong phân tích chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Natri sunfit khan (Na_2SO_3) hoặc ngậm 7 nước ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

4.2 Muối coban (II), thí dụ coban (II) clorua ngậm 6 nước ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Máy đo, gồm những bộ phận sau

5.1.1 Đầu đo, hoặc kiểu điện kế (ví dụ chì/bạc) hoặc kiểu cực phổ (ví dụ bạc/vàng), nếu cần có thể có thiết bị bổ chính nhiệt độ.

5.1.2 Đồng hồ đo, chia theo nồng độ oxy hoà tan hoặc phần trăm bão hoà oxy, hoặc dòng điện microampe.

5.2 Nhiệt kế, chia đến $0,5\text{ }^\circ\text{C}$.

5.3 Áp kế, chia đến 10 Pa.

6 Cách tiến hành

Khi sử dụng các thiết bị đo, phải tuân theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

6.1 Kỹ thuật đo và những điều cần chú ý

6.1.1 Không được chạm ngón tay vào bề mặt màng

6.1.2 Sau khi thay chất điện ly và màng, hoặc nếu màng được phép để khô thì cần phải thấm ướt màng để số đọc được ổn định trước khi tiến hành hiệu chuẩn (xem 6.2). Thời gian yêu cầu phụ thuộc vào thời gian cần để tiêu thụ oxy hoà tan trong chất điện ly.

6.1.3 Phải bảo đảm không có bọt khí bám vào đầu đo khi nhúng đầu đo vào mẫu.

6.1.4 Cần bảo đảm rằng mẫu chảy qua màng của đầu đo để tránh số đọc bị sai do không có oxy ở phần mẫu tiếp xúc với màng. Đảm bảo tốc độ chảy đều để số đọc không dao động, về vấn đề này cần đọc kỹ phần hướng dẫn của nhà sản xuất.

6.1.5 Trường hợp làm mẫu riêng cần tiến hành xác định trong một bình đầy tràn, đậy kín để tránh không khí và có chứa thanh khuấy ví dụ như thanh khuấy từ. Điều chỉnh tốc độ khuấy sao cho số đọc ổn định sau khi đạt cân bằng và không có không khí lọt vào.

6.1.6 Trong trường hợp mẫu dòng chảy, như dòng nước, kiểm tra lưu lượng dòng chảy nếu đảm bảo là đủ. Nếu không, hoặc thay đổi đầu đo trong mẫu hoặc lấy mẫu riêng và xử lý như qui định ở 6.1.5.

6.2 Hiệu chuẩn

Theo qui trình từ 6.2.1 đến 6.2.3 nhưng cần theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

6.2.1 Qui định

Điều chỉnh điểm zero của thiết bị.

Chú thích 1: Nhiều máy có bộ chính điểm zero nên không cần điều chỉnh.

6.2.2 Kiểm tra điểm zero

Kiểm tra điểm zero, nếu có thể điều chỉnh điểm zero của thiết bị bằng cách nhúng đầu đo vào 1 lit nước có cho thêm khoảng 1 g natri sunfit (4.1) và khoảng 1 g muối coban (II) (4.2) để loại hết oxy tự do.

Chú thích 2: Những đầu đo hiện đại đạt trạng thái ổn định trong vòng 2 min đến 3 min. Tuy nhiên, các đầu đo khác nhau ổn định trong thời gian khác nhau. Cần tham khảo chỉ dẫn của nhà sản xuất.

6.2.3 Hiệu chuẩn ở giá trị gần bão hoà.

TCVN 7325: 2004

Thổi không khí qua nước ở nhiệt độ không đổi sao cho hàm lượng oxy đạt bão hoà hoặc gần bão hoà. Để yên khoảng 15 min ở nhiệt độ này và xác định nồng độ oxy hoà tan, thí dụ bằng phương pháp iod được qui định trong TCVN 7324: 2004 (ISO 5813).

Điều chỉnh máy

Nhúng đầu đo vào bình đã nạp đầy mẫu, chuẩn hoá như trình bày. Sau khi để đầu đo ổn định trong dung dịch khuấy 10 min (xem chú thích 6.2.2), điều chỉnh số đọc ở thiết bị theo nồng độ oxy đã biết, nếu cần.

Thay thế màng và chất điện ly khi số đọc không còn chuẩn hoặc khi tín hiệu đưa ra không ổn định hoặc chậm (xem hướng dẫn của nhà sản xuất).

Chú thích:

- 3 Nếu kinh nghiệm trước đây chỉ ra rằng thời gian tạo bọt khí và tốc độ khí làm nước bão hoà không khí thì phương pháp iod có thể thay thế bằng cách tra cứu bảng A.1 và A.2.
- 4 Nhiều máy cho phép hiệu chuẩn ngoài không khí.

6.2.4 Đồ thị tuyến tính

Kiểm tra độ tuyến tính của đồ thị trước khi dùng máy để phân tích và cần kiểm tra định kỳ.

Thực hiện việc kiểm tra này trên một dãy mẫu nước cất có nồng độ oxy hoà tan thay đổi. Nạp đầy nước cất vào ba hoặc bốn bình cổ hẹp cỡ 250 ml và đuổi oxy bằng cách thổi khí argon hay nitơ trong khoảng thời gian thích hợp. Đọc các số đo trên mẫu thử cho đến khi gần đạt được giá trị nồng độ oxy hoà tan yêu cầu. Xác định hàm lượng oxy hoà tan bằng đầu đo và ngay sau đó bằng phương pháp iod trong TCVN 7324: 2004 (ISO 5813).

Nếu khoảng nồng độ oxy hoà tan theo hai phương pháp là trùng nhau thì đường chuẩn là tuyến tính. Kiểm tra sự lệch khỏi độ tuyến tính, nếu cần tham khảo hướng dẫn của nhà sản xuất đầu đo.

Chú thích 5: Số đọc của thiết bị thường tuyến tính đến 100 % oxy hoà tan.

6.3 Xác định

Tiến hành xác định nước cần phân tích theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Sau khi nhúng đầu đo vào mẫu cần đợi để đầu đo đạt nhiệt độ của nước và cho số đọc ổn định. Nếu cần, kiểm tra nhiệt độ mẫu và/hoặc áp suất khí quyển, vì loại máy sử dụng và kết quả yêu cầu.

7 Tính toán và biểu thị kết quả

7.1 Nồng độ oxy hoà tan

Biểu thị nồng độ oxy hoà tan, tính bằng miligam oxy trên lit, và báo cáo kết quả được làm tròn đến một số thập phân.

Nếu đo mẫu ở nhiệt độ khác với nhiệt độ máy đã hiệu chuẩn thì cần hiệu chỉnh giá trị đo được bằng thiết bị đã chuẩn ở nhiệt độ này. Nhiều máy tự động hiệu chỉnh. Sự hiệu chỉnh này là tính đến độ tan khác nhau của oxy ở hai nhiệt độ khác nhau. Tính giá trị thực bằng cách nhân giá trị đọc được ở nhiệt độ thực hiện phép đo với tỉ số

$$\frac{\rho(O)_m}{\rho(O)_c}$$

Trong đó

$\rho(O)_m$ là độ tan ở nhiệt độ đo;

$\rho(O)_c$ là độ tan ở nhiệt độ hiệu chuẩn.

Thí dụ

Nhiệt độ hiệu chuẩn	25 °C
Độ tan ở 25 °C	8,3 mg/l
Nhiệt độ tại thời điểm đo	10 °C
Số đọc được trên thiết bị	7 mg/l
Độ tan ở 10 °C	11,3 mg/l
Giá trị thực ở 10 °C	$11,3/8,3 \times 7,0 = 9,5$ mg/l

Chú thích

6 Giá trị $\rho(O)_m$ và $\rho(O)_c$, tính bằng miligam trên lít trong thí dụ trên là lấy từ bảng A.1 cột 2.

7 Thông tin về độ tan phụ thuộc nhiệt độ, áp suất, độ muối xem phụ lục A.

7.2 Nồng độ oxy hoà tan biểu thị bằng phần trăm bão hoà

Nếu yêu cầu, tính phần trăm bão hoà oxy trong nước theo:

$$\frac{\rho(O)}{\rho(O)_s} \times 100$$

Trong đó:

$\rho(O)$ là nồng độ thực tế của oxy hoà tan trong mẫu nước, tính bằng miligam trên lít, ở áp suất p , tính bằng kilopascal và ở nhiệt độ t , tính bằng độ Celsius;

$\rho(O)_s$ là nồng độ lý thuyết của oxy hoà tan trong mẫu tính bằng miligam trên lít ở áp suất p , tính bằng kilopascal và nhiệt độ t , tính bằng độ Celsius nếu mẫu bão hoà không khí ẩm (xem phụ lục A).

8 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần gồm những thông tin sau:

a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;

- b) Kết quả và phương pháp biểu thị kết quả;
- c) Nhiệt độ nước khi lấy mẫu và khi tiến hành phép đo;
- d) Áp suất khí quyển khi lấy mẫu và khi tiến hành phép đo;
- e) Độ muối của nước;
- f) Loại máy đo đã dùng;
- g) Bất cứ chi tiết nào được ghi lại trong khi xác định;
- h) Bất cứ chi tiết thao tác nào không qui định trong tiêu chuẩn này.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Độ tan của oxy trong nước theo nhiệt độ, áp suất và độ muối

A.1 Khái quát

Độ tan của oxy trong nước ở một áp suất đã cho thay đổi theo nhiệt độ và độ muối, độ tan của oxy ở một nhiệt độ đã cho thay đổi theo áp suất. Độ tan của oxy giảm khi độ muối tăng.

A.2 Độ tan của oxy trong nước theo nhiệt độ và độ muối

A.2.1 Hiệu ứng nhiệt độ

Cột 2 bảng A.1 đưa ra độ tan của oxy $\rho(O)_s$, tính theo miligam oxy trong 1 lít nước tinh khiết, khi có mặt không khí, bão hoà hơi nước và chứa 20,94 % (V/V) oxy, ở áp suất tổng là 101,325 kPa. Giá trị ở cột 2 là dựa trên số liệu công bố bởi Mortimer[1].

A.2.2 Hiệu ứng muối

Cột 3 bảng A.1 đưa ra số hiệu chỉnh $\Delta\rho(O)_s$ cho mỗi độ muối tính bằng gam trên kilogram muối tổng số trong nước. Như vậy, độ tan của oxy trong nước với độ muối $w(\text{NaCl})$, tính bằng gam trên kilogram được tính bằng cách lấy độ tan của oxy trong nước tinh khiết ở cùng nhiệt độ cho trong cột 2 bảng A.1 trừ đi giá trị $w(\text{NaCl}) \cdot \Delta\rho(O)_s$. Sự hiệu chỉnh độ muối này có được là dựa trên bảng số liệu công bố bởi UNESCO [2] và áp dụng cho nước biển hoặc nước cửa sông.

Sự hiệu chỉnh độ muối là tuyến tính đến độ muối 35 g/kg. Tuy nhiên, dùng giá trị này cho hiệu chỉnh có thể gây sai số khoảng 1 % so với giá trị tính trên máy tính của UNESCO[2]. Nếu yêu cầu giá trị đúng, có thể tìm trong bảng độ tan oxy, tính bằng miligam trên lit đã được Gardener và Hughes[3] tính.

A.3 Hiệu chỉnh áp suất khí quyển hoặc độ cao (xem bảng A.2)

A.3.1 Áp suất khí quyển

Nếu áp suất khí quyển, p , ở thời điểm lấy mẫu khác 101,325 kPa thì độ tan $\rho'(O)_s$ ở áp suất p , tính bằng kilopascal được tính bởi công thức

$$\rho'(O)_s = \rho(O)_s \times \frac{p - p_w}{101,325 - p_w}$$

Trong đó

$\rho(O)_s$ là độ tan của oxy trong nước, tính bằng miligam trên lit ở áp suất p , tính bằng kilopascal và nhiệt độ t , tính bằng độ Celcius;

$\rho(O)_s$ là độ tan lý thuyết của oxy trong nước, tính bằng miligam trên lít ở 101,325 kPa và ở nhiệt độ t , tính bằng độ Celcius;

p_w là áp suất hơi bão hoà của nước, tính bằng kilopascal, tiếp xúc với không khí ở nhiệt độ t , tính bằng độ celcius: xem [4].

Vì p_w thường nhỏ so với p , người ta thường dùng $\rho''(O)_s$ thay cho $\rho'(O)_s$ được tính theo công thức

$$\rho''(O)_s = \rho(O)_s \times \frac{p}{101.325}$$

Một vài giá trị của $\rho'(O)_s$, tính bằng miligam trên lít trong khoảng áp suất từ 111,5 kPa (1,1 atm) đến 50,7 kPa (0,5 atm) và nhiệt độ từ 0 °C đến 40 °C được cho trong bảng A.2. Điều này thu được từ phương trình

$$\rho'(O)_s = \rho''(O)_s W$$

Trong đó giá trị hệ số W được lấy từ Mortimer[1] và được dùng để hiệu chỉnh hiệu ứng của áp suất nước p_w .

A.3.2 Độ cao so với mặt nước biển

Áp suất khí quyển trong bình là hàm số của chiều cao và có thể tính theo phương trình Schmassmann

$$\log_{10} p_h = \log_{10} 101,3 - \frac{h}{18400}$$

Trong đó p_h là áp suất không khí trung bình, tính bằng kilopascal ở độ cao h , tính bằng mét.

Bảng A.1 - Độ tan của oxy trong nước theo nhiệt độ và độ muối

Nhiệt độ °C	Độ tan của oxy trong nước cân bằng với không khí ở 101,325 kPa [$\rho(O)_s$]	Số hiệu chỉnh được trừ ở mỗi độ muối biểu diễn bằng gam trên kilogam tổng số muối trong nước [$\Delta\rho(O)_s$]
	mg/l	mg/l
0	14,62	0,0875
1	14,22	0,0843
2	13,83	0,0818
3	13,46	0,0789
4	13,11	0,0760
5	12,77	0,0739
6	12,45	0,0714
7	12,14	0,0693
8	11,84	0,0671
9	11,56	0,0650
10	11,29	0,0632
11	11,03	0,0614
12	10,78	0,0593
13	10,54	0,0582
14	10,31	0,0561
15	10,08	0,0545
16	9,87	0,0532
17	9,66	0,0514
18	9,47	0,0500
19	9,28	0,0489
20	9,09	0,0475
21	8,91	0,0464
22	8,74	0,0453
23	8,58	0,0443
24	8,42	0,0432
25	8,26	0,0421
26	8,11	0,0407
27	7,97	0,0400
28	7,83	0,0389
29	7,69	0,0382
30	7,56	0,0371

Bảng A.2 - Độ tan, $\rho'(O)_s$, của oxy theo nhiệt độ và áp suất

Nhiệt độ °C	Áp suất [kPa (atm) ¹]						
	111,5 (1,1)	101,3 (1,0)	91,2 (0,9)	81,1 (0,8)	70,9 (0,7)	60,8 (0,6)	50,7 (0,5)
Độ tan, $\rho'(O)_s$, (mg/l)							
0,0	16,09	14,62	13,14	11,69	10,21	8,74	7,27
5,0	14,06	12,77	11,48	10,20	8,91	7,62	6,34
10,0	12,43	11,29	10,15	9,00	7,86	8,71	5,58
15,0	11,10	10,08	9,05	8,03	7,01	5,98	4,96
20,0	10,02	9,09	8,14	7,23	6,30	5,37	4,44
25,0	9,12	8,26	7,40	6,56	5,70	4,84	4,00
30,0	8,35	7,56	6,76	5,99	5,19	4,60	3,82
35,0	7,69	6,95	6,22	5,47	4,75	4,01	3,28
40,0	7,10	6,41	5,72	5,03	4,34	3,65	2,96

1) Đơn vị tại áp suất tiêu chuẩn (áp suất khí quyển bình thường tại mức nước biển): 101,325 kPa = 101,325 kN/m² = 1 atm = 760 mmHg.

Bảng A.3 - Sự thay đổi áp suất theo độ cao

Độ cao, h m	Áp suất khí quyển trung bình, ρ_h kPa	Độ cao, h m	Áp suất khí quyển ² trung bình, ρ_h kPa
0	101,3	1100	88,3
100	100,1	1200	87,2
200	98,8	1300	86,1
300	97,6	1400	85,0
400	96,4	1500	84,0
500	95,2	1600	82,9
600	94,0	1700	81,9
700	92,8	1800	80,9
800	91,7	1900	79,9
900	90,5	2000	78,9
1000	89,4	2100	77,9

Phụ lục B

(Tham khảo)

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Mortimer, C. H., The oxygen content of air saturated fresh water over ranges of temperature and atmospheric pressure of limnological interest. Mitt. Int. Ver. Limnol, 22 (1981).
- [2] National Institute of Oceanography of great Britain nad UNESCO, International Oceanographic Tables, Vol. 2 (1973).
- [3] Gardener, J. and Hughes, J., Water Research Centre, England. Report, 44-S (1981).
- [4] Weast, R. C., Handbook of chemistry and physics, 58th Edition, CRC press Inc, Cleveland, Ohio, (1977-1978), p. D-180.
-