

Chất lượng nước – Xác định florua – Phương pháp dò điện hoá đối với nước sinh hoạt và nước bị ô nhiễm nhẹ

Water quality – Determination of fluoride

Part 1 – Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Lĩnh vực áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định florua hoà tan trong nước sạch, nước sinh hoạt và nước bị ô nhiễm nhẹ, và một số nước bề mặt, dùng kỹ thuật điện hoá.

Phương pháp này thích hợp để đo hàm lượng florua trong khoảng từ 0,2 mg/l đến 2,0 g/l.

Sau khi thêm một lượng florua đã biết, thì các hàm lượng đủ thấp đến 0,02 mg/l cũng có thể phát hiện được (xem 7.3).

Phương pháp này không thích hợp đối với nước thải và nước công nghiệp; phương pháp xác định đối với các loại nước này qui định ở ISO 10359 - 2.

1.2 Các chất gây nhiễu

Điện cực sẽ phản ứng trực tiếp với các ion hidroxit. Việc hình thành HF dưới môi trường axit sẽ giảm nồng độ florua cần đo. Do đó, cần giữ các dung dịch thử ở độ pH từ 5 tới 7 để tránh sự nhiễu như vậy. Các cation như canxi, magiê, sắt và nhôm tạo thành hợp chất với florua hoặc kết tủa làm cho điện cực không tiếp xúc được. Do đó dung dịch đệm cũng chứa axit trans - 1,2 -diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraaxetic (CDTA) làm chất chống tạo phức để giải phóng florua liên kết. Anion bo tetraflorua, BF_4^- vẫn ở dạng phức chất khi thêm dung dịch đệm.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 5993:1995 (ISO 5667 - 3) Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 3 : Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

3 Nguyên tắc

Khi điện cực chọn lọc ion florua tiếp xúc với dung dịch nước có chứa ion florua, sự chênh lệch điện thế giữa điện cực đo và điện cực so sánh tăng lên. Giá trị của sự chênh lệch về điện thế này tỷ lệ với logarit của hoạt độ ion florua theo phương trình Nernst.

Nhiệt độ và nồng độ của ion có thể ảnh hưởng đến sự chênh lệch điện thế. Do đó, các thông số này phải giữ nguyên trong suốt quá trình hiệu chuẩn và đo và phải giữ cố định trong suốt quá trình phân tích.

Hoạt độ của ion florua cũng phụ thuộc vào độ pH. Độ pH giữa 5 và 7 là thích hợp nhất cho phép đo. Các dung dịch đệm đặc biệt được sử dụng để ổn định độ pH và hệ số hoạt tính.

Sau này phương pháp này sẽ không đề cập đến hoạt độ của ion florua, mà đề cập đến nồng độ của nó.

Các điện cực chọn lọc ion florua hoạt động trong khoảng 0,2 mg/l và 2 000 mg/l, và cho thấy mối quan hệ tuyến tính giữa điện thế và logarit của nồng độ của florua.

4 Thuốc thử

Chỉ sử dụng tất cả các loại thuốc thử thuộc loại tinh khiết phân tích và nước cất hoặc nước có độ sạch tương đương.

4.1 Natri hidroxit, $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$.

Hoà tan cẩn thận 100 g $\pm 0,5$ g natri hidroxit trong nước, làm nguội và pha loãng tới 500 ml.

4.2 Dung dịch đệm đã được điều chỉnh nồng độ ion tổng số (TISAB).

Thêm 58 g natri clorua (NaCl) và 57 ml axit axetic bằng $[p(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,05 \text{ g/ml}]$ vào 500 ml nước trong cốc có mô dung tích 1 lít. Khuấy cho đến khi hoà tan. Thêm 150 ml dung dịch natri hidroxit (4.1) và 4 g CDTA (axit trans - 1,2 - diaminoxyclohexan - N,N,N',N' - tetraaxetic). Tiếp tục khuấy cho đến khi tất cả các chất rắn hoà tan hết và chỉnh dung dịch tới độ pH 5,2 bằng dung dịch natri hidroxit sử dụng máy đo pH. Chuyển sang bình định mức dung tích 1 000 ml, thêm nước cho tới vạch và lắc đều.

Dung dịch có thể bền trong 6 tháng, nhưng khi bị kết tủa thì không được sử dụng nữa.

Chú thích 1 - Dung dịch này có sẵn trong thương mại.

4.3. Florua, dung dịch gốc, 1 000 mg/l.

Sấy khô một lượng natri florua (NaF) ở 150°C trong 4 giờ và làm nguội trong bình hút ẩm.

Hoà tan trong nước 2.210 g ± 0,001 g nguyên liệu đã sấy khô trong bình định mức dung tích 1 000 ml. Thêm nước cho tới vạch và lắc đều.

Bảo quản dung dịch trong chai polyetylen nắp xoáy.

4.3.1 Florua, dung dịch chuẩn I, 10 mg/l.

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch gốc florua (4.3) cho vào bình định mức dung tích 1 000 ml. Cho nước tới vạch và lắc đều.

Tất cả các dung dịch chuẩn nên bảo quản trong chai nhựa và có thể sử dụng trong một tháng.

4.3.2 Florua dung dịch chuẩn II, 5 mg/l.

Dùng pipet lấy 5 ml dung dịch gốc florua (4.3) cho vào bình định mức dung tích 1 000 ml và thêm nước tới vạch.

4.3.3 Florua dung dịch chuẩn III, 1 mg/l.

Dùng pipet lấy 100 ml dung dịch chuẩn I (4.3.1) cho vào bình định mức dung tích 1 000 ml và thêm nước tới vạch.

4.3.4 Florua dung dịch chuẩn IV, 0,5 mg/l.

Dùng pipet lấy 100 ml dung dịch chuẩn II (4.3.2) cho vào bình định mức dung tích 1 000 ml và thêm nước tới vạch.

4.3.5 Florua dung dịch chuẩn V, 0,2 mg/l.

Dùng pipet lấy 20 ml dung dịch chuẩn I (4.3.1) cho vào bình định mức dung tích 1 000 ml và thêm nước tới vạch.

5 Thiết bị

Thiết bị thí nghiệm thông thường, và

5.1 Đồng hồ đo, đồng hồ đo milivon có điện trở lớn hơn 10¹² Ω, có thể đo sự chênh lệch điện thế tới 0,1mV hoặc chính xác hơn.

TCVN 6195 : 1996

5.2 Điện cực chọn lọc ion florua cho những số đo ổn định. Độ nhạy của suất điện động khi sử dụng các dung dịch chuẩn sẽ không nhỏ hơn 55 mV với sự thay đổi mười lần nồng độ florua ở 25°C.

5.3 Điện cực so sánh, hoặc điện cực calomen, được đổ đầy dung dịch kali clorua bão hoà (KCl), hoặc dùng điện cực bạc / bạc clorua.

Chú thích 2 - Nên dùng điện cực dạng ống có bọc kiểu nổi đơn để giảm điện thế quá 2 pha lỏng - lỏng.

5.4 Bình đo có dung tích 100 ml làm bằng polyetylen và được gắn với một bao giữ nhiệt.

5.5 Bình cách thủy, có thể cung cấp nước cho bao giữ nhiệt của bình đo (5.4) ở nhiệt độ 25 °C ± 0,2 °C.

5.6 Máy khuấy từ, cánh khuấy được bọc bằng polytetrafluoroetylen (PTFE).

5.7 Cốc có mỏ polyetylen, dung tích 100 ml.

5.8 Thiết bị màng lọc, với bộ màng lọc có kích thước lỗ 0.45 µm.

6 Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Lấy mẫu vào các chai polyetylen đã rửa sạch và tráng bằng nước không chứa florua. Thường không cần bảo quản, nhưng việc phân tích nên tiến hành càng sớm càng tốt, thích hợp nhất là trong 3 ngày. (Xem TCVN 5993 : 1995).

7 Cách tiến hành

7.1 Chuẩn bị đo

Do các đặc tính điện cực của điện cực chọn lọc ion florua phần lớn thay đổi theo thời gian nên phải kiểm tra đường cong hiệu chuẩn trong ngày sử dụng.

Để nhanh đạt được trạng thái cân bằng điện thế, điện cực phải được chuẩn bị trước khi đo theo cách sau:

Trước khi đo những điện cực vào cuvet đo (5.4) có chứa dung dịch so sánh 5 (xem bảng 1) khoảng 1 giờ.

Sau khi tráng bằng dung dịch sẽ đo đầu tiên, điện cực đã sẵn sàng để sử dụng.

7.2 Đo

Lọc dung dịch qua màng lọc (5.8).

Chú thích 3 - Có thể đo không cần lọc, nhưng cần phải nêu ra trong phiếu kết quả.

Dùng pipet lấy 25 ml dung dịch đệm (4.2), 25 ml mẫu thử cho vào cuvét đo (5.4).

Phải đảm bảo độ pH là $5,2 \pm 0,2$, nếu cần thiết, điều chỉnh độ pH bằng axit clohydric hoặc natri hidroxit, dùng càng ít càng tốt.

Chú thích

- 4) Nếu hình thành kết tủa, tiến hành phân tích với mẫu pha loãng.
- 5) Độ pha loãng của mẫu cần được tính đến trong quá trình tính toán kết quả.

Khi tiến hành một loạt phép đo phải bắt đầu từ nồng độ thấp nhất và kết thúc ở nồng độ cao nhất theo nồng độ mong đợi của mẫu thử.

Sau khi đo các nồng độ cao phải chuẩn bị lại các điện cực (xem 7.1) trước khi đo các nồng độ thấp.

Đo các dung dịch theo trình tự sau :

Đợi cho đến khi đạt được nhiệt độ không đổi ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$) và tiến hành tất cả các phép đo ở nhiệt độ này.

Thả cánh khuấy vào cuvét đo (5.4) và đặt nó trên máy khuấy từ (5.6).

Đặt các điện cực (5.2) vào dung dịch và định vị chúng.

Điều chỉnh tốc độ khuấy từ khoảng 180 lần trên phút tới 200 lần trên phút.

Khi điện thế không thay đổi nhiều hơn 0.5 mV trong 5 phút, ngừng khuấy. Sau ít nhất 15 giây ghi lại kết quả thu được.

Trước khi thực hiện phép đo tiếp theo tráng cánh khuấy và các điện cực bằng dung dịch sẽ được đo tiếp sau đó.

7.3 Phép đo sau khi tăng nồng độ

Nếu mẫu nước chứa ít hơn $0,2 \text{ mg/l F}^-$ thì tiến hành như sau:

- dùng pipet có pitông thêm 500 μl dung dịch chuẩn florua I (4.3.1) và dùng pipet đo thể tích thêm 25 ml dung dịch đệm (4.2) vào 25 ml mẫu;
- tiếp tục theo mô tả ở 7.2;
- khi tính kết quả, từ kết quả tổng phải trừ đi lượng ion florua thêm vào.

7.4 Hiệu chuẩn

Dùng năm dung dịch so sánh theo khoảng nồng độ để lập đường chuẩn.

TCVN 6195 : 1996

Đối với khoảng từ 0.2 mg/l đến 10 mg/l, tiến hành như sau:

- dùng pipet thêm vào nằm cuvét đo (5.4) mỗi cuvét 25,0 ml dung dịch đệm (4.2);
- dùng pipet lấy các thể tích dự định của các dung dịch florua chuẩn qui định trong bảng 1 cho vào các cuvét đo.

Để lập đường chuẩn tiến hành từng bước từ dung dịch loãng nhất đến dung dịch đặc nhất, sau mỗi lần đo tráng với dung dịch tiếp theo có nồng độ cao hơn.

Sau khi hoàn thành các phép đo trên, chuẩn bị lại điện cực trong 5 phút đến 10 phút, dùng dung dịch so sánh 5 (xem bảng 1) để loại trừ các ảnh hưởng.

Dùng thứ tự sau cho phép đo (các số liên quan tới các dung dịch so sánh trong bảng 1):

5 - tráng - 4 - tráng - 3 - tráng - 2 - tráng - 1 - tráng với 5 - chuẩn bị lại - làm lại phép đo.

Nếu các giá trị độc lập của các dãy song song khác dãy thứ nhất lớn hơn $\pm 0,5$ mV, làm lại phép đo.

Cần phải kiểm tra định kỳ đường chuẩn. Đảm bảo rằng độ lệch không nhỏ hơn 55 mV, nếu không đạt cần kiểm tra thiết bị và lập đường chuẩn mới.

Bảng 1 – Chuẩn bị các dung dịch so sánh

Dung dịch so sánh	Dung dịch đệm	Dung dịch chuẩn		Nồng độ florua ¹⁾ mg/l
		Số	ml	
1	25	I	25	10
2	25	II	25	5
3	25	III	25	1
4	25	IV	25	0,5
5	25	V	25	0,2

1) Từ "nồng độ" ở đây liên quan tới nồng độ của các dung dịch chuẩn và của các dung dịch thử nhưng không nói đến nồng độ của các dung dịch đo sau khi thêm chất đệm.

2) Xem 4.3.1 tới 4.3.5.

8 Biểu thị kết quả

Vẽ đồ thị các giá trị hiệu chuẩn trên giấy semi-logaritmic, với các nồng độ của florua, miligam trên lít, trên trục hoành, và điện thế, mV trên trục tung và dựng đường qui hồi.

Đọc giá trị đối với các mẫu dùng đường qui hồi và biểu thị nồng độ khối lượng florua bằng miligam trên lít.

Chú thích 6 – Kết quả cũng có thể được tính theo công thức Nernst (xem thí dụ [1]).

9 Độ chính xác

Các kết quả chỉ ra trong bảng 2 do liên phòng thí nghiệm thực hiện ở Đức năm 1982.

Bảng 2 – Độ chính xác

Số	Mẫu thử	l	n	ρ mg/l	\bar{x} mg/l	WFR %	σ_r mg/l	VC _r %	σ_R mg/l	VC _R %
1	Nước uống	12	48	0,275	0,283	–	0,021	7,4	0,0068	2,4
2	Nước uống + F ⁻	13	52	2,4+0,275	2,596	–	0,103	4,0	0,0395	1,5
3	Nước uống + F ⁻ + 15 mg Al 100 mg Mg 500 mg Ca	13	52	5,0+0,275	4,340	–	0,110	2,5	0,0559	1,3
4 ¹⁾	Nước cất + F ⁻ +100 mg Fe 15 mg Al 100 mg Mg 500 mg Ca	11	43	0,6	0,531	88,5	0,024	4,5	0,0116	2,2
5 ¹⁾	Nước cất + F ⁻ +100 mg Fe 15 mg Al 100 mg Mg 500 mg Ca	12	48	8,6	6,864	79,8	0,195	2,8	0,0701	1,0
6 ¹⁾	Giống như 5 + F ⁻	12	48	60,6	46,351	76,5	1,560	3,4	0,6433	1,4

l Số lượng các phòng thí nghiệm

 σ_r Độ lệch chuẩn của độ lặp lại

n Số các giá trị

VC_r Hệ số biến thiên của độ lặp lại ρ Nồng độ khối lượng σ_R Độ lệch chuẩn của độ tái lập \bar{x} Giá trị trung bìnhVC_R Hệ số biến thiên của độ tái lập

WFR Độ phát hiện

1) Trong các mẫu thử 4, 5 và 6, hàm lượng florua chỉ dựa vào các nồng độ khối lượng khác nhau thu được đo việc thêm vào.

10 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả bao gồm thông tin sau:

- a) ghi tham khảo tiêu chuẩn này;
- b) ngày tháng và nơi thử nghiệm;
- c) nhận biết mẫu;
- d) kết quả và phương pháp biểu thị đã sử dụng;
- e) mô tả cặp điện cực đã sử dụng;
- f) chỉ ra các thao tác không ghi trong trình tự của tiêu chuẩn này hoặc các chi tiết bất thường có thể làm ảnh hưởng tới kết quả.