

TCVN 6620 : 2000

ISO 6778 : 1984

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC - XÁC ĐỊNH AMONI
PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN THỂ**

Water quality - Determination of ammonium - Potentiometric method

HÀ NỘI - 2000

Lời nói đầu

TCVN 6620 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO 6778 : 1984.

TCVN 6620 : 2000 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, Công nghệ và Môi trường ban hành.

Chất lượng nước – Xác định amoni – Phương pháp điện thế

Water quality – Determination of ammonium – Potentiometric method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp điện thế sử dụng điện cực màng (membrane probe) nhạy amoniac để xác định amoni trong nước thô, nước thải và nước cống.

2 Lĩnh vực áp dụng

2.1 Khoảng nồng độ

Phương pháp này áp dụng khi không pha loãng phần mẫu để xác định nồng độ nitơ trong amoni, p_N , chỉ đến 50mg/l.

2.2 Giới hạn phát hiện

Giới hạn phát hiện được định nghĩa như giới hạn của tín hiệu Nernst (xem điều 3) trong những điều kiện đã chọn và có giá trị khoảng $p_N = 0,2$ mg/l.

2.3 Độ nhạy

Thế của điện cực thay đổi khoảng xấp xỉ 60 mv khi nồng độ amoni thay đổi 10 lần, phù hợp với phương trình Nernst.

2.4 Cản trở

Điện cực màng nhạy amoniac sẽ không làm việc đúng nếu nó được dùng liên tục để đo nồng độ amoni lớn hơn 50 mg/l. Trong trường hợp này nên pha loãng phần mẫu để nồng độ amoni ở dưới mức này.

TCVN 6620 : 2000

Tín hiệu của điện cực bị ảnh hưởng bởi sự chuyển hơi nước qua màng bán thấm nếu có một áp suất thẩm thấu qua nó. Cần phải đảm bảo rằng áp suất thẩm thấu của mẫu sau khi xử lý bằng dung dịch đệm kiềm là tương tự áp suất thẩm thấu của dung dịch trong điện cực. Bởi vậy nếu nồng độ tổng của các thành phần (nồng độ của toàn bộ ion và các hợp chất khác trong dung dịch, mol/l) lớn hơn 0,1 mol/l thì cần pha loãng trước khi đo. Pha loãng sao cho nồng độ amoni không nhỏ hơn 0,2 mg nitơ trong 1 lít.

Các amin có thể làm kết quả cao hơn. Những cản trở ghi trong bảng 1 đã được thông báo.

Bảng 1 -

Chất cản trở	Nồng độ chất cản trở	Độ tăng biểu kiến khi nồng độ amoni
	mg/l	$\rho_N = 1 \text{ mg/l}$ mg/l
Hydrazin	4	0,06
Cyclohexylamin	1	0,03
Mopholin	10	0,03
Octadecylamin	0,4	0,14
Metanolamin	3,4	0,15*
Ure	11	0,01

* Độ tăng biểu kiến khi nồng độ amoni $\rho_N = 0,5 \text{ mg/l}$.

Các chất hoạt động bề mặt và các dung môi hữu cơ rút ngắn tuổi thọ của màng điện cực và phải tăng cường bảo dưỡng. Nếu hiệu ứng này lớn dẫn tới nhanh hỏng điện cực khi mẫu chứa các chất này với nồng độ cao.

3 Nguyên tắc

Xử lý phần mẫu thử với dung dịch đệm kiềm chứa natri hydroxit và chất tạo phức để tăng pH của mẫu lên đến 12 và để cô lập các kim loại có thể tạo phức với amoniac. Trong môi trường kiềm, các ion amoni chuyển thành amoniac. Xác định hàm lượng amoniac bằng điện cực màng nhạy amoniac, điện cực này nhạy với áp suất riêng của amoniac trong dung dịch.

Thế điện cực thay đổi khoảng 60 mV khi nồng độ amoni thay đổi 10 lần, phù hợp với phương trình Nernst

$$E_p = E_0 - 2,3 \frac{RT}{F} \log_{10} c(\text{NH}_4^+)$$

trong đó

E_p là điện thế cực, tính bằng milivon;

E_o là điện thế tiêu chuẩn điều kiện, phụ thuộc vào điện cực và điện cực so sánh, tính bằng milivon;

R là hằng số khí;

T là nhiệt độ nhiệt động học, tính bằng kelvin;

F là hằng số Faraday;

$c(\text{NH}_4^+)$ là nồng độ amoni, tính bằng mol trên lit.

4 Thuốc thử

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích và nước chuẩn bị như điều 4.1.

4.1 Nước không amoni được chuẩn bị bằng một trong các phương pháp sau

4.1.1 Phương pháp trao đổi ion

Cho nước đã cất qua cột chứa cationit axit mạnh (dạng H^+) và thu phần nước vào bình thuỷ tinh nút nhám. Để bảo quản, cho 10 g cationit này vào mỗi lít nước thu được.

4.1.2 Phương pháp chưng cất

Thêm $0,10 \pm 0,01$ ml axit sunfuric ($\rho = 1,84$ g/ml) vào 1000 ± 10 ml nước cất và cất lại trong máy hoàn toàn bằng thuỷ tinh. Bỏ 50 ml hứng ban đầu, sau đó hứng vào bình thuỷ tinh có nút nhám. Thêm khoảng 10 g cationit axit mạnh dạng H^+ vào mỗi lít nước thu được.

4.2 Dung dịch đệm kiểm, chứa 1 mol/l NaOH và 0,1 mol/l dinatri ethylendiamintetraaxetat (EDTA)

Hoà tan $40 \pm 0,2$ g natri hydroxit và $37,2 \pm 0,2$ g dinatri ethylendiamintetraaxetat (EDTA, muối Na) trong khoảng 800 ml nước rồi pha thành 1 lít.

Giữ dung dịch trong bình polyetylen.

Khi xác định nồng độ amoni thấp ($\rho_N < 0,5$ mg/l), dung dịch này phải được đun sôi 20 min và để nguội trước khi pha loãng.

4.3 Amoni clorua, khoảng 0,1 mol/l dung dịch

Hoà tan $5,4 \pm 0,1$ g amoni clorua trong khoảng 800 ml nước rồi pha thành 1 lít.

TCVN 6620 : 2000

4.4 Nitơ - amoni dung dịch tiêu chuẩn, $\rho_N = 1000$ mg/l

Hoà tan $3,819 \pm 0,004$ g amoni clorua (sấy ở 105°C ít nhất 2 h) trong khoảng 800 ml nước, pha thành 1000 ml trong bình định mức một vạch.

1 ml dung dịch chứa 1 mg N.

Giữ dung dịch trong bình thuỷ tinh nút nhám. Dung dịch bền ít nhất 1 tháng.

4.5 Nitơ - amoni dung dịch tiêu chuẩn, $\rho_N = 100$ mg/l

Dùng pipet hút 100 ml dung dịch tiêu chuẩn nitơ - amoni (4.4) vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch.

1 ml dung dịch chứa 0,1 mg N.

Giữ dung dịch trong bình thuỷ tinh nút nhám. Dung dịch bền ít nhất 1 tuần lễ.

5 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị thông thường phòng thí nghiệm và :

5.1 Điện cực màng nhạy amoniac.

5.2 pH/milivon mét, chính xác đến 0,2 mV.

5.3 Máy khuấy từ, có con khuấy bọc polytetrafloetylen (PTFE) hoặc polypropylen.

5.4 Bình nón, dung tích 100 ml.

6 Lấy mẫu và bảo quản

Mẫu phòng thí nghiệm được lấy vào bình polyethylen hoặc thuỷ tinh. Chúng được phân tích càng nhanh càng tốt, nếu không thì giữ chúng ở nhiệt độ $2 \div 5^\circ\text{C}$ cho đến khi phân tích. Axit hoá bằng axit sunfuric ($\rho = 1,84$ g/ml) đến $\text{pH} < 2$ là biện pháp tốt để lưu giữ mẫu nhưng không được để mẫu đã axit hoá hấp thụ amoniac từ không khí.

Không nên thêm nhiều axit quá đến mức khi thêm dung dịch đệm (4.2) mà độ pH đúng không đạt được.

7 Cách tiến hành

7.1 Xây dựng đường chuẩn

7.1.1 Chuẩn bị ít nhất 3 dung dịch hiệu chuẩn amoni có nồng độ phủ kín khoảng cần xác định.

Nếu khoảng nồng độ cần xác định rộng thì chuẩn bị ba dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ 50; 5 và 0,5 mg N/l bằng cách pha loãng 500; 50 và 5 ml dung dịch tiêu chuẩn nitơ - amoni (4.5) trong bình định mức một vạch 1000 ml. Nếu khoảng nồng độ cần xác định hẹp thì cũng pha loãng dung dịch tiêu chuẩn nitơ-amoni để đạt nồng độ gần với nồng độ cần đo (4.5). Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn ở nồng độ trung bình.

7.1.2 Dùng pipét hút 50 ml dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ nhỏ nhất vào bình nón 100 ml (5.4) (xem chú thích 1).

Khuấy nhẹ bằng máy khuấy từ (5.3). Tần số khuấy $300 \pm 50 \text{ min}^{-1}$ là thích hợp. Đặt miếng ngăn cách mỏng giữa bình và máy khuấy để tránh dung dịch bị nóng. Nhúng điện cực vào dung dịch, tránh để bọt khí bám vào đầu điện cực, rồi dùng pipet thêm 5 ml dung dịch đệm kiểm (4.2).

Đo và ghi điện thế, milivon, của điện cực khi điện thế này đạt độ ổn định trong khoảng 0,1 mV trong 30 s. Lấy điện cực ra, tráng bằng nước.

Lặp lại với các dung dịch hiệu chuẩn khác với nồng độ tăng dần.

Chú thích

- 1 Có thể dùng cốc 100 ml, nhưng bình nón có miệng vừa điện cực thì tránh được việc mất amoniac.
- 2 Dung dịch hiệu chuẩn đã thêm kiềm cần loại bỏ vì amoniac sẽ mất nhiều sau 5 đến 10 min. Nếu muốn đo lại thì dùng thể tích dung dịch hiệu chuẩn mới.
- 3 Cứ 3 h lại kiểm tra sự hiệu chuẩn của điện cực bằng một hoặc hai dung dịch hiệu chuẩn. Nhiệt độ của dung dịch hiệu chuẩn chỉ được chênh lệch 1°C so với dung dịch mẫu thử.

7.1.3 Vẽ đường chuẩn thế điện cực, mV, và logarit cơ số 10 nồng độ amoni, tính bằng miligam N trên lít, của các dung dịch hiệu chuẩn.

Chú thích – Độ dốc của phần thẳng trên đường chuẩn phải là $58,5 \pm 2 \text{ mV}$ với sự thay đổi nồng độ amoni 10 lần ở nhiệt độ phòng thí nghiệm. Nếu khác đi cần kiểm tra điện cực.

7.2 Dùng pH met đọc trực tiếp nồng độ

Chú thích – Phương pháp này không dùng được nếu nồng độ amoni trong dung dịch hiệu chuẩn hoặc mẫu nhỏ hơn 0,2 mg/l vì đường chuẩn không thẳng ở nồng độ này.

Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn như điều 7.1. Hiệu chuẩn pH met như chỉ dẫn của hãng sản xuất, đo như điều 7.1 và đọc kết quả khi đã ổn định.

7.3 Xác định

Để mẫu phòng thí nghiệm đạt nhiệt độ phòng trước khi đo. Nhiệt độ phần mẫu thử chỉ được sai khác trong vòng 1°C so với nhiệt độ dung dịch hiệu chuẩn.

TCVN 6620 : 2000

Dùng pipet lấy 50 ml mẫu phòng thí nghiệm cho vào bình nón khô 100 ml (5.4) và tiến hành như điều 7.1.2.

7.4 Bảo quản điện cực

Giữa những lần xác định, điện cực được bảo quản trong dung dịch hiệu chuẩn đã xử lý với dung dịch đệm kiểm.

Với thời gian lâu hơn (thí dụ qua đêm) thì nhúng đầu điện cực vào dung dịch amoni clorua (4.3) . Tráng kỹ đầu điện cực trước khi dùng.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính toán

Nồng độ amoni, miligam N trên lit, được xác định bằng thế đo được theo đường chuẩn.

Kết quả được biểu diễn bằng nồng độ nitơ, ρ_N , amoniac, ρ_{NH_3} , hoặc amoni, $\rho_{NH_4^+}$, tính bằng miligam trên lit, hoặc bằng nồng độ micromol trên lit của NH_4^+ , $c(NH_4^+)$. Hệ số chuyển cho ở bảng 2.

Bảng 2

	ρ_N	ρ_{NH_3}	$\rho_{NH_4^+}$	$c(NH_4^+)$
	mg/l	mg/l	mg/l	$\mu\text{mol/l}$
$\rho_N = 1 \text{ mg/l}$	1	1,216	1,288	71,4
$\rho_{NH_3} = 1 \text{ mg/l}$	0,823	1	1,059	58,7
$\rho_{NH_4^+} = 1 \text{ mg/l}$	0,777	0,944	1	55,4
$c(NH_4^+) = 1 \text{ } \mu\text{mol/l}$	0,014	0,017	0,018	1

Thí dụ:

Một nồng độ amoni, $\rho_{NH_4^+}$, 1mg/l tương ứng với nồng độ nitơ là 0,777 mg/l.

8.2 Độ chính xác

Độ lệch chuẩn tái lập và lặp lại đã được xác định và trình bày ở bảng 3.

Bảng 3

Mẫu	Nồng độ amoni, ρN , mg/l	Độ lệch chuẩn ** (mg/l)	
		Độ lặp lại	Độ tái lập
Dung dịch tiêu chuẩn	0,5	0,010	0,012
Dung dịch tiêu chuẩn	2	0,030	0,050
Dung dịch tiêu chuẩn	25	0,06 đến 0,52 ***	0,24 đến 1,29 ***
Nước sông	3	0,016 đến 0,217 ***	0,048 đến 0,391 ***
Nước thải	3	0,036 đến 0,205 ***	0,045 đến 0,476 ***
Nước thải	8	0,035 đến 0,310 ***	0,085 đến 0,562 ***

* Số liệu nhận được từ Vương quốc Anh.

** Số bậc tự do là 9.

*** Giá trị thấp nhất và cao nhất thu được từ kết quả thử liên phòng thí nghiệm có ba thành viên tham gia.

9 Những trường hợp đặc biệt

9.1 Mở đầu

Khi phân tích mẫu của một vài nguồn nước thải theo điều 7 có thể phức tạp vì thành phần của mẫu. Để giảm thiểu ảnh hưởng này và để kiểm tra kết quả có thể dùng kỹ thuật thêm được mô tả dưới đây. Khi ảnh hưởng là nghiêm trọng, thí dụ mẫu chứa những chất cản trở trong 2.4, thì cần chưng cất mẫu trước.

9.2 Nguyên tắc

Sau khi đo thế điện cực trong dung dịch mẫu thì thêm dung dịch tiêu chuẩn nitơ-amoni vào mẫu và đo lại.

Tính nồng độ amoni của mẫu từ sự thay đổi thế và độ dốc đường chuẩn.

9.3 Cách tiến hành

Tiến hành như điều 7.3 nhưng sau khi đo thế vẫn để đầu điện cực ở trong mẫu.

Thêm một thể tích dung dịch tiêu chuẩn nitơ - amoni(4.4 hoặc 4.5) vào mẫu sao cho nồng độ amoni tăng trong khoảng từ 50% đến 100%. Ghi điện thế mới và thể tích dung dịch tiêu chuẩn nitơ-amoni đã thêm. Tráng điện cực cẩn thận bằng nước trước khi đo mẫu tiếp theo.

Chú thích

TCVN 6620 : 2000

- 1 Nếu không đoán trước được nồng độ amoni thì thêm một lượng dung dịch tiêu chuẩn đủ để làm điện thế biến thiên ít nhất 20 mV.
- 2 Thể tích dung dịch tiêu chuẩn nitơ - amoni được thêm cần đủ nhỏ để giảm sự pha loãng phần mẫu thử.
- 3 Cách này chỉ áp dụng ở phần thẳng của đường chuẩn.

9.4 Biểu thị kết quả

Nồng độ amoni, ρ_{N1} , tính bằng miligam trên lit, tính theo công thức:

$$\rho_{N1} = \frac{k\rho_{N2}}{\text{đổi log } [(E_1 - E_2)] S / (k + 1) - 1}$$

trong đó

ρ_{N2} là nồng độ nitơ-amoni, của dung dịch chuẩn đã thêm, tính bằng miligam trên lit;

E_1 là điện thế ban đầu của mẫu, tính bằng milivon;

E_2 là điện thế kết thúc của mẫu, tính bằng milivon;

S là độ dốc của đường chuẩn, tính bằng milivon khi nồng độ nitơ - amoni thay đổi 10 lần (xem điều 3 và 7.1)

$$k = \frac{V_1}{V_0}$$

trong đó

V_0 là thể tích của phần mẫu thử, tính bằng mililit;

V_1 là thể tích của dung dịch chuẩn thêm vào, tính bằng mililit.

10 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả gồm những thông tin sau:

- a) trích dẫn tiêu chuẩn này;
- b) chi tiết để nhận dạng mẫu;
- c) chi tiết về lưu giữ và bảo quản của mẫu phòng thí nghiệm trước khi phân tích;
- d) độ lặp lại của phòng thí nghiệm khi dùng phương pháp này;
- e) kết quả và cách biểu diễn kết quả;
- f) chi tiết về sự sai khác với tiêu chuẩn này và mọi tình huống ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Tài liệu tham khảo

MIDGELEY, D. và TORRANCE, K. *Analyst*, 97, 1972 : 626

MDGLEY, D và TORRANCE, K, phân tích nước bằng phương pháp điện thế (*Potentiometric Water Analysis*). Wiley Chichester, 1979.

BAILEY, P. L. Phân tích bằng điện cực chọn lọc ion (xuất bản lần 2)(*Analysis with Ion-selective electrodes (2nd edition)*) Heyden, London, 1980.
