

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 13094:2020**

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH OXY HÒA TAN –  
PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN CỰC Màng**

*Water quality —  
Determination of dissolved oxygen – Membrane – electrode method*

HÀ NỘI – 2020

**Lời nói đầu**

TCVN 13094:2020 xây dựng trên cơ sở tham khảo SMEWW 4500-O G :2017  
*Standard methods for examination of water and wastewater – Membrane –  
Electrode method.*

TCVN 13094:2020 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC147  
*Chất lượng nước* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị,  
Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## Lời giới thiệu

Mặc dù các nhà nghiên cứu đã đưa ra các lần sửa đổi khác nhau cho phương pháp chuẩn độ iot để loại bỏ hoặc giảm thiểu một số nhiễu nhất định, nhưng phương pháp này vẫn không thể áp dụng được cho các nước thải công nghiệp và nước thải sinh hoạt. Ngoài ra, phương pháp chuẩn độ iot không phù hợp để thử nghiệm tại hiện trường và theo dõi liên tục hoặc xác định DO tại chỗ (*in situ*).

Các phương pháp cực phổ sử dụng điện cực giọt thủy ngân hoặc điện cực platin quay không đáng tin cậy để phân tích DO trong nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp vì sự lẫn các tạp chất trong dung dịch thử có thể gây nhiễm độc điện cực hoặc gây nhiễu. Những vấn đề này được giảm thiểu khi sử dụng các hệ điện cực phủ màng vì phần tử cảm biến được bảo vệ bằng màng polyme có khả năng thấm oxy, làm rào cản sự khuếch tán các chất nhiễm bẩn. Trong điều kiện ổn định, dòng điện tỷ lệ thuận với nồng độ DO.

Các điện cực màng phổ phân cực và điện hóa cũng đã được sử dụng để đo DO trong các ao hồ và hồ chứa để khảo sát dòng chảy và kiểm soát nước thải công nghiệp, giám sát DO liên tục trong bùn hoạt tính và trong các nghiên cứu tại cửa sông và ngoài biển. Các điện cực màng có thể nhúng chìm nên phù hợp để phân tích tại chỗ. Vì có thể mang, dễ vận hành và bảo trì nên rất thuận tiện cho các ứng dụng tại hiện trường. Trong các nghiên cứu phòng thí nghiệm, các điện cực màng đã được sử dụng để phân tích DO liên tục trong nuôi cấy vi khuẩn, bao gồm cả phép thử BOD.

Các điện cực màng rất phù hợp để phân tích DO trong vùng nước ô nhiễm, nước có độ màu cao và nguồn nước thải. Chúng được khuyến nghị sử dụng đặc biệt là khi các điều kiện không thuận lợi cho phương pháp chuẩn độ iot hoặc khi cần sửa đổi về các sai số nghiêm trọng liên quan đến nhiễu.

## **Chất lượng nước – Xác định oxy hòa tan – Phương pháp điện cực màng**

*Water quality —  
Determination of dissolved oxygen – Membrane–electrode method*

### **1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này quy định quy trình xác định nồng độ oxy hòa tan trong môi trường nước bằng phương pháp điện cực màng.

Phương pháp này phù hợp để phân tích oxy hòa tan trong vùng nước ô nhiễm, nước có độ màu cao và nước thải.

### **2 Tài liệu viện dẫn**

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì chỉ áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

SMEWW 4020:2017 *Standard methods for examination of water and wastewater - Quality assurance/quality control*

### **3 Nguyên tắc**

Phương pháp điện cực màng dựa trên tỉ lệ khuếch tán oxy phân tử qua màng. Các điện cực màng cực phổ hoặc điện hóa nhạy với oxy bao gồm hai điện cực kim loại dạng rắn được đặt trong chất điện ly và phân cách với dung dịch thử bằng màng chọn lọc. Sự khác biệt cơ bản giữa các hệ điện hóa và cực phổ là đối với hệ điện hóa thì phản ứng điện cực là tự phát (tương tự như trong pin nhiên liệu), trong khi đối với cực phổ thì đòi hỏi một nguồn điện áp ngoài để phân cực điện cực chỉ thị. Thường sử dụng màng polyetylen và fluorocarbon vì các màng này cho oxy phân tử thấm qua và tương đối chắc chắn.

## TCVN 13094:2020

**CHÚ THÍCH** Trên thị trường hiện có nhiều loại điện cực màng. Tất cả các loại điện cực này, dòng khuếch tán tỷ lệ thuận với nồng độ oxy phân tử. Cường độ dòng đo có thể được chuyển đổi dễ dàng thành các đơn vị nồng độ (ví dụ: mg/L) bằng một số quy trình hiệu chuẩn.

Nhiệt độ ảnh hưởng đến điện cực màng phần lớn là do sự thay đổi độ thấm thấu của màng. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ nhạy điện cực,  $\varnothing$  ( $\mu\text{A}/\text{mg/L}$ ), có thể được biểu thị bằng mối tương quan đơn giản theo Công thức (1) như sau:

$$\log \varnothing = 0,43 mt + b \quad (1)$$

Trong đó

$m$  là hằng số phụ thuộc vào vật liệu màng,

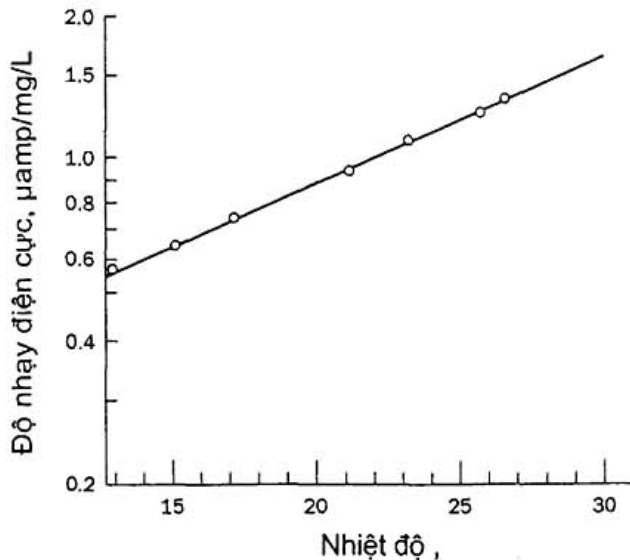
$t$  là nhiệt độ,  $^{\circ}\text{C}$  và

$b$  là hằng số mà phần lớn phụ thuộc vào độ dày màng.

Nếu giá trị  $\varnothing$  và  $m$  được xác định cho một nhiệt độ ( $\varnothing_0$  và  $t_0$ ), thì độ nhạy ở nhiệt độ mong muốn bất kỳ ( $\varnothing$  và  $t$ ) có thể được tính như sau:

$$\log \varnothing = \log \varnothing_0 + 0,43 m (t - t_0)$$

Đồ thị để hiệu chỉnh nhiệt độ có thể dễ dàng xây dựng được và có sẵn từ một số nhà sản xuất. Ví dụ được nêu trong Hình 1, trong đó độ nhạy được dựng so với nhiệt độ trên tọa độ bán logarit. Kiểm tra một hoặc hai điểm thường xuyên để xác nhận hiệu chuẩn ban đầu. Nếu thay đổi hiệu chuẩn, thì hiệu chuẩn mới phải song song với đường gốc nếu sử dụng cùng một vật liệu màng.



**Hình 1 - Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ nhạy điện cực**

Việc bù nhiệt độ có thể được thực hiện tự động bằng một điện trở nhiệt trong máy. Tuy nhiên, điện trở nhiệt không thể bù nhiệt độ trên một thang nhiệt độ rộng. Trong thực tế, nếu yêu cầu độ chính xác cao, nên sử dụng các biểu đồ hiệu chuẩn để hiệu chỉnh kết quả do tác động của nhiệt độ.

Đề sử dụng điện cực màng ở môi trường nước ở cửa sông hoặc nước thải, nước thải có sự ảnh hưởng mạnh của các ion, phải hiệu chỉnh tác động của độ muối đối với độ nhạy điện cực. Tác động này đặc biệt quan trọng đối với việc thay đổi về hàm lượng muối. Độ nhạy điện cực thay đổi theo nồng độ muối theo mối tương quan theo Công thức (2) sau đây:

$$\log \varnothing_s = 0,43 m_s C_s + \log \varnothing_0 \quad (2)$$

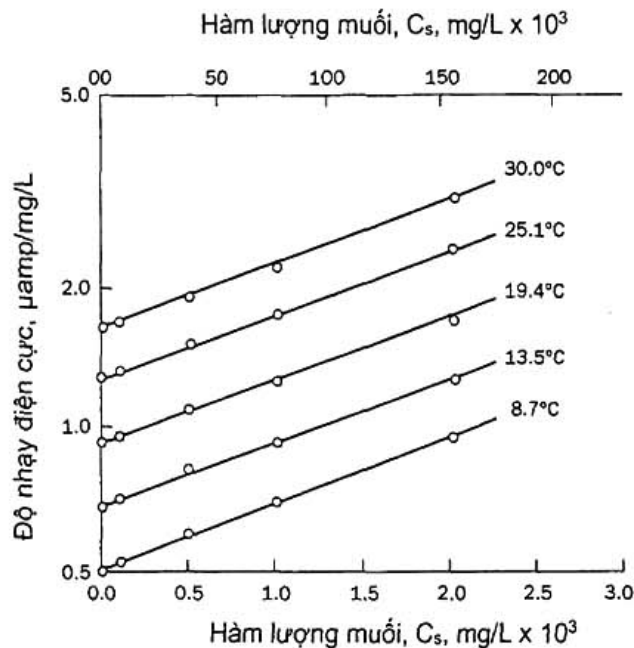
Trong đó:

$\varnothing_s, \varnothing_0$  là độ nhạy trong dung dịch muối và nước cất, tương ứng,

$m_s$  là hằng số (hệ số kết tinh muối);

$C_s$  là nồng độ muối (tốt nhất là hoạt độ ion).

Nếu  $\varnothing_0$  và  $m_s$  được xác định, thì có thể tính được độ nhạy đối với bất kỳ giá trị nào của  $C_s$ . Các phép đo độ dẫn có thể được sử dụng để ước tính nồng độ muối ( $C_s$ ). Điều này đặc biệt phù hợp với vùng nước cửa sông. Ví dụ về đường hiệu chuẩn về độ nhạy của các dung dịch muối khác nhau ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày ở Hình 2



Hình 2 - Ảnh hưởng của độ muối ở nhiệt độ khác nhau

#### 4 Thuốc thử

##### 4.1 Natri sunphit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,

##### 4.2 Coban clorua $\text{CoCl}_2$

#### 5 Thiết bị, dụng cụ

##### 5.1 Điện cực màng chọn lọc oxy, máy cực phổ hoặc điện hóa thích hợp.

## **6 Cách tiến hành**

### **6.1 Hiệu chuẩn**

Thực hiện quy trình hiệu chuẩn chính xác theo hướng dẫn của nhà sản xuất để đảm bảo độ chụm và độ chính xác. Nhìn chung, hiệu chuẩn các điện cực màng bằng cách đọc so với không khí hoặc so với mẫu có nồng độ DO đã biết (được xác định bằng phương pháp chuẩn độ iod hoặc xem Bảng 1), cũng như trong mẫu không có DO. [Thêm natri sunfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) dư và vết coban clorua ( $\text{CoCl}_2$ ) để đưa DO về không]. Tốt nhất là hiệu chuẩn bằng các mẫu nước cần kiểm tra, nhưng tránh hiệu chuẩn chuẩn độ iod nếu nghi ngờ có nhiễu. Các quy trình được khuyến nghị như sau:

- 1) Nước ngọt: đối với các mẫu không bị ô nhiễm không có chất gây nhiễu, hiệu chuẩn trong dung dịch thử hoặc nước cất.
- 2) Nước muối: Hiệu chuẩn trực tiếp bằng các mẫu nước biển hoặc nước có nồng độ muối ổn định > 1000 mg / L.
- 3) Nước ngọt có chứa chất gây ô nhiễm hoặc các chất gây nhiễu: Hiệu chuẩn bằng nước cất vì kết quả sai xảy ra với mẫu.
- 4) Nước muối có chứa chất gây ô nhiễm hoặc các chất gây nhiễu: Hiệu chuẩn bằng với mẫu nước sạch có cùng hàm lượng muối như mẫu thử. Thêm dung dịch kali clorua (KCl) đậm đặc (Bảng 2) vào nước cất để tạo ra độ dẫn điện cụ thể giống như trong mẫu. Đối với nước biển bị ô nhiễm, hiệu chuẩn bằng mẫu nước biển không bị ô nhiễm.
- 5) Nước cửa sông chứa các lượng muối khác nhau: Hiệu chuẩn bằng mẫu nước biển không bị nhiễm bẩn hoặc nước cất hoặc nước vôi. Xác định nồng độ clorua hoặc muối trong mẫu và hiệu chuẩn lại có tính đến sự thay đổi độ hòa tan của oxy trong nước cửa sông.

### **6.2 Đo mẫu**

Thực hiện tất cả các biện pháp phòng ngừa theo hướng dẫn của nhà sản xuất để đảm bảo kết quả có thể chấp nhận. Thay đổi màng cẩn thận để tránh làm nhiễm bẩn phần tử cảm biến hoặc bẫy các bọt khí dưới màng, điều này có thể dẫn đến độ nhạy thấp hơn và dòng điện dư cao. Cung cấp đủ lưu lượng mẫu qua bề mặt màng để khắc phục kết quả không ổn định (Hình 3 đưa ra ví dụ về Xu hướng điển hình của hiệu ứng khuấy).

### **6.3 Xác nhận hiệu ứng nhiệt độ**

Thường xuyên kiểm tra một hoặc hai điểm để xác minh dữ liệu hiệu chỉnh nhiệt độ.

Bảng 1 - Độ bão hòa của oxy hòa tan trong nước (mg/L)

Nhiệt độ		Áp suất thủy ngân tính theo milimet và inch							
		<i>mm</i>							
		775	760	750	725	700	675	650	625
		<i>inch</i>							
°F	°C	30,51	29,92	29,53	28,45	27,56	26,57	25,59	24,61
32,0	0	14,9	14,6	14,4	13,9	13,5	12,9	12,5	12,0
33,8	1	14,5	14,2	14,1	13,6	13,1	12,6	12,2	11,7
35,6	2	14,1	13,8	13,7	13,2	12,9	12,3	11,8	11,4
37,4	3	13,8	13,5	13,3	12,9	12,4	12,0	11,5	11,1
39,2	4	13,4	13,1	13,0	12,5	12,1	11,7	11,2	10,8
41,0	5	13,2	12,8	12,6	12,2	11,8	11,4	10,9	10,5
42,8	6	12,7	12,4	12,3	11,9	11,5	11,1	10,7	10,3
44,6	7	12,4	12,1	12,0	11,6	11,2	10,8	10,4	10,0
46,4	8	12,1	11,8	11,7	11,3	10,9	10,5	10,1	9,8
48,2	9	11,8	11,6	11,5	11,1	10,7	10,3	9,9	9,5
50,0	10	11,6	11,3	11,2	10,8	10,4	10,1	9,7	9,3
51,8	11	11,3	11,0	10,9	10,6	10,2	9,8	9,5	9,1
53,6	12	11,1	10,8	10,7	10,3	10,0	9,6	9,2	8,9
55,4	13	10,8	10,5	10,5	10,1	9,8	9,4	9,1	8,7
57,2	14	10,6	10,3	10,2	9,9	9,5	9,2	8,9	8,5
59,0	15	10,4	10,1	10,0	9,7	9,3	9,0	8,7	8,3
60,8	16	10,1	9,9	9,8	9,5	9,1	8,8	8,5	8,1
62,6	17	9,9	9,7	9,6	9,3	9,0	8,6	8,3	8,0
64,4	18	9,7	9,5	9,4	9,1	8,8	8,4	8,1	7,8
66,2	19	9,5	9,3	9,2	8,9	8,6	8,3	8,0	7,6
68,0	20	9,3	9,1	9,1	8,7	8,4	8,1	7,7	7,5
69,8	21	9,2	8,9	8,9	8,6	8,3	8,0	7,5	7,4
71,6	22	9,0	8,7	8,7	8,4	8,1	7,8	7,4	7,2
73,4	23	8,8	8,6	8,5	8,2	8,0	7,7	7,2	7,1
75,2	24	8,7	8,4	8,4	8,1	7,8	7,5	7,1	7,0
77,0	25	8,5	8,3	8,3	8,0	7,7	7,4	7,0	6,8
78,8	26	8,4	8,1	8,1	7,8	7,6	7,3	6,9	6,7
80,6	27	8,2	8,0	8,0	7,7	7,4	7,1	6,8	6,6
82,4	28	8,1	7,8	7,8	7,6	7,3	7,0	6,7	6,5
84,2	29	7,9	7,7	7,7	7,4	7,2	6,9	6,6	6,4
86,0	30	7,8	7,6	7,6	7,3	7,0	6,8	6,5	6,2
87,8	31	7,7	7,4	7,4	7,2	6,9	6,7	6,4	6,1



Bảng 1 – (kết thúc)

Nhiệt độ		Áp suất thủy ngân tính theo milimet và inch							
		<i>mm</i>							
		775	760	750	725	700	675	650	625
		<i>inch</i>							
89,6	32	7,6	7,3	7,3	7,0	6,8	6,6	6,3	6,0
91,4	33	7,4	7,2	7,2	6,9	6,7	6,4	6,2	5,9
93,2	34	7,3	7,1	7,1	6,8	6,6	6,3	6,0	5,8
95,0	35	7,2	7,0	7,0	6,7	6,5	6,2	6,0	5,7
96,8	36	7,1	6,8	6,9	6,6	6,4	6,1	5,9	5,6
98,6	37	7,0	6,7	6,7	6,5	6,3	6,0	5,8	5,6
100,4	38	6,9	6,6	6,6	6,4	6,2	5,9	5,7	5,5
102,2	39	6,8	6,5	6,5	6,3	6,1	5,8	5,6	5,4
104,0	40	6,7	6,4	6,4	6,2	6,0	5,7	5,5	5,3
105,8	41	6,6	6,3	6,3	6,1	5,9	5,6	5,4	5,2
107,6	42	6,5	6,2	6,2	6,0	5,8	5,6	5,3	5,1
109,4	43	6,4	6,1	6,1	5,9	5,7	5,5	5,2	5,0
111,2	44	6,3	6,0	6,0	5,8	5,6	5,4	5,2	4,9
113,0	45	6,2	5,9	5,9	5,7	5,5	5,3	5,1	4,8
114,8	46	6,1	5,8	5,9	5,6	5,4	5,2	5,0	4,8
116,6	47	6,0	5,7	5,8	5,6	5,3	5,1	4,8	4,7
118,4	48	5,9	5,7	5,7	5,5	5,3	5,0	4,8	4,6
120,2	49	5,8	5,6	5,6	5,4	5,2	5,0	4,7	4,5
122,0	50	5,7	5,5	5,5	5,3	5,1	4,9	4,7	4,4

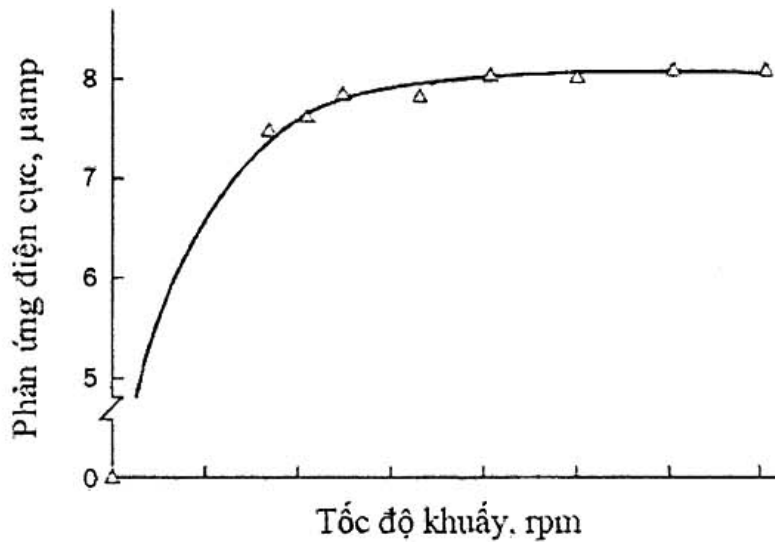
Bảng 2 – Độ dẫn điện đương lượng, A và độ dẫn điện, k, của Kali clorua tại 25,0 °C\*

Nồng độ KCl M hoặc đương lượng/L	Độ dẫn điện đương lượng, A, mho-cm <sup>2</sup> /đương lượng	Độ dẫn điện, ks μmho/cm
0	149,9	-
0,0001	148,9	14,9
0,0005	147,7	73,9
0,001	146,9	146,9
0,005	143,6	717,5
0,01	141,2	1 412
0,02	138,2	2 765
0,05	133,3	6 667
0,1	128,9	12 890
0,2	124,0	24 800
0,5	117,3	58 670
1	111,9	11 900

\* Dựa vào Ôm (Ω) tuyệt đối, tiêu chuẩn nhiệt độ 1986, và tiêu chuẩn thể tích dm<sup>3</sup>. Giá trị được tính đến ± 0,1 % hoặc 0,1 μmho/cm, theo giá trị lớn hơn.

## 7 Độ chụm và độ chính xác

Hầu hết các hệ thống điện cực màng có bán trên thị trường có thể đạt được độ chính xác 0,1 mg DO/L và độ chụm là 0,05 mg DO/L.



Hình 3 – Xu hướng điển hình của hiệu ứng khuấy lên phản ứng điện cực

## 8 Cản trở

### 8.1 Chất gây nhiễu

Màng polyme được sử dụng với hệ thống điện cực màng có thể cho các loại khí khác thấm qua, mặc dù ảnh hưởng khử cực ở điện cực chỉ thị không dễ xảy ra.

Việc sử dụng kéo dài điện cực màng trong nước có chứa các loại khí như hydro sunfua ( $H_2S$ ) có xu hướng làm giảm độ nhạy của hệ đo. Loại bỏ nhiễu này bằng cách thường xuyên thay chất điện ly và màng và hiệu chỉnh điện cực màng.

### 8.2 Sự tắc nghẽn màng

Sự tắc nghẽn màng là một vấn đề do sự phát triển của vi khuẩn hoặc tảo, xà phòng, bột, polyme, dầu mỡ và các chất lỏng không phải pha nước.

### 8.3 Lấy mẫu

Do các điện cực màng dùng để phân tích tại chỗ, nên loại trừ được các lỗi do xử lý và bảo quản mẫu. Nếu cần lấy mẫu, thì sử dụng các biện pháp phòng ngừa tương tự như đối với phương pháp chuẩn độ iot.

## 9 Quản lý chất lượng/Kiểm soát chất lượng

Thực hành kiểm soát chất lượng là một phần phương pháp và được tiến hành theo SMEWW 4020:2017.

## **TCVN 13094:2020**

### **10 Báo cáo kết quả**

Báo cáo kết quả cần bao gồm các nội dung sau:

- a) Phương pháp đã sử dụng, nghĩa là, viện dẫn tiêu chuẩn này;
  - b) Tất cả thông tin cần thiết để nhận dạng mẫu;
  - c) Kết quả đo nồng độ oxy hòa tan;
  - d) Mọi quan sát đặc biệt được ghi chú trong quá trình xác định;
  - e) Biểu mẫu tài liệu (ví dụ ngày thử, người vận hành,...);
  - f) Mọi chi tiết thao tác không được quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc được xem là tùy chọn cùng với các chi tiết bất thường có thể ảnh hưởng đến kết quả.
-