

# CÁC PHƯƠNG PHÁP QUAN TRẮC CHẤT LƯỢNG NƯỚC TRONG AO NUÔI THỦY SẢN

Nguyễn Đình Trung

## I. LẤY VÀ BẢO QUẢN MẪU NƯỚC

### 1.1 Nguyên tắc

Các nguyên tắc chủ yếu cần được đảm bảo khi lấy mẫu nước là:

- Mẫu nước lấy phải đại diện được cho toàn bộ nước ở địa điểm nghiên cứu.
- Thể tích của mẫu nước cần phải đủ để phân tích các thành phần cần thiết bằng các phương pháp đã được lựa chọn trước.
- Việc lấy và bảo quản, vận chuyển mẫu cần được thực hiện như thế nào để không làm thay đổi hàm lượng của các cấu tử cần xác định hoặc các tính chất của nước.

### 1.2 Chọn chỗ để lấy mẫu

Chỗ lấy mẫu nước cần được lựa chọn phù hợp với mục đích của việc phân tích nước. Ngoài ra cần phải chú ý đến tất cả những yếu tố có thể gây ảnh hưởng đến thành phần của mẫu.

### 1.3 Các loại mẫu

Có hai loại mẫu chính:

#### a. Mẫu đơn giản:

Là mẫu được lấy một lần ở một địa điểm và thời gian nhất định.

#### b. Mẫu trộn:

Được nhận bằng cách trộn những mẫu đơn giản được lấy đồng thời ở những chỗ khác nhau ở những thời điểm xác định.

Không nên dùng mẫu trộn để xác định hàm lượng của những chỉ tiêu của nước dễ bị thay đổi như pH, các khí hòa tan.

### 1.4 Dụng cụ và cách lấy mẫu

Mẫu nước thường được thu bằng dụng cụ chuyên dụng gọi là batomet hoặc có thể lấy mẫu nước thẳng vào các bình đựng.

### 1.5 Bảo quản mẫu

Quy định về bảo quản mẫu nước cho các mục đích phân tích khác nhau được nêu trong Bảng 1.

Bảo quản mẫu nước là nhằm để giữ gìn các yếu tố, đồng thời duy trì tính chất và tính trạng mẫu nước trong một khoảng thời gian ngắn trước khi đem phân tích.

**Bảng 1: Dụng cụ chứa mẫu, và điều kiện bảo quản mẫu nước**

| TT | Phân tích        | Chai đựng | Điều kiện bảo quản        | Thời gian bảo quản tối đa |
|----|------------------|-----------|---------------------------|---------------------------|
| 1  | TSS              | PE        | Lạnh 4° C                 | 4 giờ                     |
| 2  | pH               | PE        | Không                     | 6 giờ                     |
| 3  | Độ kiềm          | PE        | Lạnh 4° C                 | 24 giờ                    |
| 4  | Oxy hòa tan (DO) | TT        | Cố định tại chỗ (Winkler) | 6 giờ                     |
| 5  | BOD              | PE        | Lạnh 4° C                 | 4 giờ                     |
| 6  | COD              | PE        | Lạnh 4° C                 | 24 giờ                    |

|   |                               |    |   |        |
|---|-------------------------------|----|---|--------|
| 7 | NH <sub>3</sub>               | PE | Lạnh 4° C 2mL<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> đặc/L mẫu | 24 giờ |
| 8 | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | PE | Lạnh 4° C   | 24 giờ |
| 9 | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | TT | Lạnh 4° C   | 24 giờ |

Ghi chú: PE: Chai polyethylen

TT: Chai thủy tinh

## I. PHƯƠNG PHÁP ĐỊNH LƯỢNG MỘT SỐ THÔNG SỐ ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG NƯỚC

### 2..1. Chất rắn (Solids)

Các chất rắn là một phần của mẫu nước không bị mất đi do quá trình bay hơi. Chất rắn trong nước bao gồm các dạng lơ lửng và dạng hoà tan.

Chất rắn tổng cộng (Total Solids –TS): là lượng chất còn lại trong cốc sau khi làm bay hơi nước trong mẫu và làm khô trong tủ sấy ở nhiệt độ xác định. Chất rắn tổng cộng bao gồm tổng hàm lượng các chất rắn lơ lửng (Total Suspended Solids) là phần tổng chất rắn còn lại trên giấy lọc và hàm lượng chất rắn hoà tan (Total Dissolved Solids ) là phần chất rắn hòa tan đi qua giấy lọc.

Mẫu đã khuấy trộn đều được làm bay hơi trong cốc đã cân và làm khô đến khối lượng không đổi trong tủ sấy ở nhiệt độ 103 -105° C. Độ tăng khối lượng cốc chính là khối lượng chất rắn tổng cộng.

$$\text{Tổng chất rắn hoà tan} = \text{chất rắn tổng cộng} - \text{tổng chất rắn lơ lửng}$$

### 2..2. TDS (Total Dissolved Solids)

L tổng lượng vật chất hữu cơ và vô cơ hòa tan trong nước (có kích thước nhỏ hơn 1nm =10<sup>-9</sup> m). Phương pháp xác định:

$$\text{TDS (mg/l)} = k \times \text{EC (}\mu\text{S / cm)}$$

Trong đó:

k: hệ số dẫn điện = 0,50 – 0,85 (tùy vùng)

EC: độ dẫn điện riêng, là giá trị nghịch đảo của điện trở riêng của dung dịch.

Đơn vị tính:  $\mu\text{S/ cm}$  (microsiemen/cm)

### 2.3. TSS (Total Suspended Solids)

Là tổng lượng vật chất hữu cơ và vô cơ lơ lửng (phù sa, mùn bã hữu cơ, tảo) lơ lửng trong nước (có kích thước 10<sup>-5</sup> - 10<sup>-6</sup> m). Một phần các chất lơ lửng có kích thước lớn hơn 10<sup>-5</sup> m sẽ lắng xuống đáy.

Hàm lượng chất rắn lơ lửng tổng hoặc hàm lượng chất rắn có khả năng lắng tụ là chỉ tiêu đánh giá mức độ ô nhiễm của nước thải từ các cơ sở nuôi thủy sản.

- **Phương pháp xác định:**

TSS được xác định theo phương pháp khối lượng.

- **Tiến hành định lượng:**

1. Sấy giấy lọc ở nhiệt độ 105°C trong 8 giờ
2. Cân giấy lọc vừa sấy xong ( $m_1 < m_g >$ )

3. Lọc 100mL mẫu nước qua giấy lọc đã xác định khối lượng
4. Để ráo
5. Dùng kẹp (không dùng tay) đưa miếng giấy lọc vào sấy ở nhiệt độ 105°C trong 8 giờ.
6. Làm nguội, rồi cân giấy lọc ( $m_2$ , <mg>)

$$\text{TSS (mg/L)} = \frac{(m_2 - m_1)}{v} \times 1000$$

Trong đó:

- $m_1$  = Khối lượng ban đầu của giấy lọc (mg)
- $m_2$  = Khối lượng sau của miếng giấy lọc và phần vật chất lọc được (mg)
- $v$  = Thể tích mẫu nước đem lọc (mL)
- 1000 = hệ số đổi thành 1L

## 2.4. pH

- Đọc hướng dẫn của nhà sản xuất trước khi sử dụng máy đo pH.
- Trước khi tiến hành xác định pH của mẫu nước, hiệu chỉnh máy đo với dung dịch pH chuẩn = 7.
- Nếu các mẫu cần đo có tính axit, hiệu chỉnh máy với dung dịch pH chuẩn = 5.
- Nếu các mẫu cần đo có tính kiềm, hiệu chỉnh máy với dung dịch pH chuẩn = 9.
- Đo mẫu nước, đọc kết quả trên máy.

## 2.5. Độ mặn

Độ mặn của nước là tổng hàm lượng các ion hoà tan trong nước. Biểu diễn bằng đơn vị tính: g/L hoặc phần nghìn ‰ hoặc ppt (1g/L = 1ppt).

Trong nước lợ, mặn, độ mặn có thể được xác định bằng phương pháp hoá học bằng cách chuẩn độ mẫu nước nghiên cứu với dung dịch  $\text{AgNO}_3$  chỉ thị  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Tỷ trọng của nước tăng khi độ mặn tăng. Vì thế tỷ trọng kế đã được cải tiến để có thể đo được độ mặn thay vì đo tỷ trọng nước.

Độ mặn của nước còn được đo bằng khúc xạ kế.

## 2.6. Độ kiềm

Trong số các thành phần tạo nên độ kiềm chung của nước lợ và nước mặn có ý nghĩa chính nhất là các anion  $\text{HCO}_3^-$  và  $\text{CO}_3^{2-}$  của axit  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Bởi vậy độ kiềm của nước là số đo tổng của các ion  $\text{HCO}_3^-$  và  $\text{CO}_3^{2-}$  trong nước.

### • Phương pháp xác định:

Chuẩn độ trực tiếp mẫu nước biển bằng dung dịch HCl, phản ứng xảy ra như sau:



Điểm kết thúc phản ứng được nhận biết rằng sự đổi màu của chỉ thị metyl da cam (hoặc chỉ thị màu hỗn hợp) đã cho vào. Độ kiềm của nước được biểu thị bằng mili đương lượng gam (meq) của axit HCl khi chuẩn độ.

Đối với nước tự nhiên độ kiềm tổng cộng (total alkalinity) thực tế trùng với độ cứng cacbonnat, bởi vậy trong tính toán người ta thường biểu thị đơn vị tính độ kiềm từ số mili đương lượng gam/lít thành mg  $\text{CaCO}_3/\text{L}$ , theo hệ số chuyển đổi:

$$1\text{meq/L} = 50\text{mg CaCO}_3/\text{L}$$

- **Trình tự tiến hành**

Lấy 100mL nước nghiên cứu cho vào bình nón, thêm 4 giọt chỉ thị metyl da cam (hoặc chỉ thị màu hỗn hợp), dung dịch chuyển sang màu vàng (hoặc màu xanh), chuẩn độ bằng dung dịch HCl 0,1N cho đến khi chuyển sang màu hồng (hoặc màu xám) thì dừng lại. Làm 2 lần lấy kết quả trung bình.

Tính toán kết quả:

$$\text{Độ kiềm} = \frac{A.N.1,04}{V} \times 1000$$

$$= \text{meq /L} \times 50 = \text{mg CaCO}_3/\text{L}$$

Trong đó:

|      |  |
|------|--|
| A    | : số mL dung dịch HCl tiêu tốn khi chuẩn độ          |
| N    | : nồng độ dung dịch HCl (0,1N)                       |
| V    | : thể tích mẫu nước lấy để phân tích                 |
| 1,04 | : hệ số hiệu chỉnh do ảnh hưởng của CO <sub>2</sub>  |
| 1000 | : hệ số đổi thành lít                                |
| 50   | : hệ số chuyển đổi từ meq thành mg CaCO <sub>3</sub> |

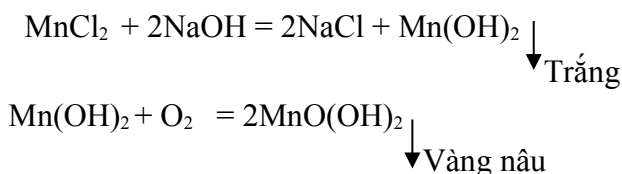
## 2.7. Ôxy hoà tan (DO)

### *Phương pháp Winkler:*

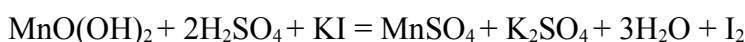
#### 2.7.1. Nguyên tắc phương pháp

Phương pháp này khá đơn giản, dễ thực hiện và cho phép đạt độ chính xác cao khi hoàn thành cẩn thận tất cả khâu khi tiến hành định lượng.

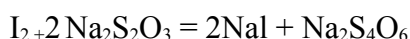
Phương pháp dựa trên cơ sở phản ứng mà ở đó Mn hoá trị 2 trong môi trường kiềm (dung dịch được cho vào trong mẫu nước trong cùng hỗn hợp với dung dịch KI) bị O<sub>2</sub> trong mẫu nước oxy hoá đến hợp chất Mn hoá trị 4, số đương lượng của hợp chất Mn hoá trị 2 lúc đó được kết hợp với tất cả O<sub>2</sub> hoà tan.



Số đương lượng của Mn hoá trị 4 được tạo thành ở dạng kết tủa màu vàng nâu bằng số đương lượng oxy hoà tan trong nước. Khi thêm axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vào trong mẫu, hợp chất Mn hoá trị 4 hay nói khác đi là số đương lượng của O<sub>2</sub> hoà tan, chính bằng số đương lượng I<sub>2</sub> có trong mẫu nước.



I<sub>2</sub> tự do được tách ra, dễ dàng định lượng dung dịch chuẩn Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Biết thể tích và nồng độ Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> khi chuẩn độ ta dễ dàng tính được hàm lượng oxy hoà tan trong mẫu nước. Vì thế khi xác định O<sub>2</sub> hoà tan trong nước được thực hiện trong 3 giai đoạn:

Giai đoạn I: Cố định O<sub>2</sub> hòa tan trong mẫu (cố định mẫu)

Giai đoạn II: Tách I<sub>2</sub> bằng môi trường axit (axít hóa, xử lý mẫu)

Giai đoạn III: Chuẩn độ I<sub>2</sub> bằng Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (phân tích mẫu)

Hạn chế của phương pháp: phương pháp Winkler xác định  $O_2$  hòa tan trong nước không áp dụng với những mẫu nước có chất oxy hoá (vùng nước bị nhiễm bẩn nước thải công nghiệp) có khả năng oxy hoá anion  $I^-$ , hoặc các chất khử (dihydrosulfua  $H_2S$ ) khử  $I_2$  tự do.

### 2.7.2. Trình tự tiến hành

#### a. Cố định mẫu nước

Thu nước mẫu bằng batomet chuyển sang chai 125mL nút mài, cho vòi cao sát đáy chai để nước tràn ra hết khoảng 1/3 thể tích chứa lúc đầu. Lập tức cho vào 1mL  $MnCl_2$ , 1mL dung dịch KI/NaOH. Đậy nút chai lại không cho có bọt khí. Đảo đều từ trên xuống dưới. Trong mẫu nước xuất hiện kết tủa màu trắng rồi chuyển sang màu vàng nâu.

#### b. Xử lý mẫu

Để yên chai đựng mẫu nước đã cố định ở chỗ mát trong 1 giờ. Sau đó thêm vào 1mL  $H_2SO_4$  đặc, kết tủa màu vàng nâu tan hết. Trong mẫu nước xuất hiện màu vàng của  $I_2$ . Trường hợp phải để mẫu lâu, thì ngâm trong chậu nước lạnh để bảo quản mẫu.

#### c. Phân tích mẫu

Chuyển 25mL nước mẫu đã xử lý vào bình nón, chuẩn độ bằng  $Na_2S_2O_3$  0,01N đến khi có màu vàng nhạt thì thêm vào 3 giọt hồ tinh bột, dung dịch có màu xanh tím, rồi nhỏ từng giọt  $Na_2S_2O_3$  0,01N đến khi hết màu xanh tím. Ghi thể tích  $Na_2S_2O_3$  0,01N đã chuẩn độ hết. Làm từ 2-3 lần lấy kết quả trung bình.

### 27.3. Công thức tính toán

Hàm lượng  $O_2$  hoà tan trong nước được tính theo công thức:

$$mg\ O_2/L = \frac{V.N.8.1000}{V_0}$$

Trong đó:

|       |  |
|-------|--|
| V     | : Số mL dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,01N đã dùng hết |
| N     | : Nồng độ dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$           |
| $V_0$ | : Thể tích mẫu nước đã xử lý để phân tích        |
| 8     | : đương lượng của $O_2$                          |
| 1000  | : Hệ số đổi thành lít                            |

**Chú ý:** Trong giai đoạn cố định, chúng ta đã thêm 2mL hoá chất (1mL  $MnCl_2$  + 1mL KI/NaOH) vào trong chai mẫu 125mL, nên lượng nước thực tế được định lượng (trừ phần hoá chất đã cho vào) là:

$$25 \times \frac{125 - 2}{125} = 24,6\ (mL)$$

Và như vậy hàm lượng  $O_2$  hòa tan trong nước chính xác là:

$$mg\ O_2/L = \frac{V.N.8.1000}{24,6}$$

### 2.7.4. Cơ sở thiết lập công thức

Trong quá trình xác định hàm lượng  $O_2$  hòa tan nước theo phương pháp Winkler, chúng ta thực hiện những bước sau:

– Giai đoạn cố định mẫu:

Số đương lượng  $O_2$  = số đương lượng  $MnO(OH)_2$

– Giai đoạn xử lý và phân tích mẫu:

$$\begin{aligned}\text{Số đương lượng } MnO(OH)_2 &= \text{số đương lượng } I_2 \\ &= \text{số đương lượng } Na_2S_2O_3\end{aligned}$$

– Như vậy cuối cùng ta được:

$$\text{Số đương lượng } O_2 = \text{số đương lượng } Na_2S_2O_3$$

$$VO_2 \cdot NO_2 = VNa_2S_2O_3 \cdot N Na_2S_2O_3$$

$VO_2$ : có thể xem như là V mẫu nước đã được xử lý:  $VO_2 = H_2O$  do đó:

$$NO_2 = \frac{Na_2S_2O_3 \cdot N Na_2S_2O_3}{V_{H_2O}}$$

Đổi N nồng độ đương lượng ra miligam.

$$\begin{aligned}\text{Số mg} &= \text{đương lượng} \times \text{số đương lượng} \times 1000 \\ &= \text{Đ} \times N \times 1000\end{aligned}$$

$$\text{Số mg } O_2/l = \text{Đ}_{O_2} \cdot NO_2 \cdot 1000$$

Mà  $\text{Đ}_{O_2} = M/n$

Với M : Phân tử lượng

n : Số  $e^-$  trao đổi khi tham gia phản ứng

Trong trường hợp này:  $O_2 + 4e^- = 2O_2^-$  vậy  $\text{Đ}_{O_2} = 32/4 = 8$

$$\text{mg } O_2 / L = \frac{VNa_2S_2O_3 \cdot N Na_2S_2O_3 \cdot 8 \cdot 1000}{V_{H_2O}}$$

## 2.7.5. Hóa chất cần thiết

### a. Dung dịch $MnCl_2$

Hòa tan 250g  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  trong 620mL nước cất đựng vào lọ trắng.

### b. Dung dịch $KI/NaOH$

Hoà tan 150g KI trong 200mL nước cất, hoà tan 500g NaOH trong 500mL nước cất (khi hoà tan vừa khuấy vừa làm lạnh). Trộn 2 dung dịch này với nhau và thêm nước cất đến đủ 1L. Đựng vào lọ nâu, nút cao su.

### c. Dung dịch tinh bột

- Cách pha thứ 1:

Hòa tan 0,5g tinh bột dễ tan với 1L nước cất, rồi thêm 100mL nước cất và khuấy, đun đến sôi. Có thể thêm 3giọt  $CCl_4$  hoặc  $CHCl_3$  để diệt vi khuẩn.

- Cách pha thứ 2:

Cho 2g tinh bột dễ tan vào trong 1L nước cất. Dùng NaOH 20% vừa cho vừa khuấy vào dung dịch tinh bột (hết khoảng 30mL dung dịch kiềm) cho tới khi được một dung dịch trong suốt, hơi sánh. Để yên trong 1 giờ, dùng dung dịch HCl 20% vừa cho vừa khuấy để trung hòa kiềm, cho đến khi phản ứng axit yếu (thử đo giấy đo pH = 6 là được). Thêm hỗn hợp đó 1mL axit axetic 99% để bảo quản. Dung dịch để một năm mới hỏng.

**d. Dung dịch nguyên chuẩn  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N**

Cần 4,903g tinh thể hòa tan và định mức đến 1L bằng nước cất hoặc là dùng phexanal  $K_2Cr_2O_7^{N/10}$ .

**e.  $H_2SO_4$  đặc**

**f. Dung dịch  $H_2SO_4$  25%**

Trộn một thể tích  $H_2SO_4$  đặc với thể tích nước cất.

Chú ý: Khi pha phải đổ axit vào nước, không làm ngược lại. Đo lường axit trong ống đong mà không dùng pipet.

**g. Dung dịch KI 1M**

Hòa tan 8,3g KI vào trong 500mL nước cất. Trộn đều rồi cho vào lọ nâu.

**h. Dung dịch  $Na_2S_2O_3$  0,1 N**

Hòa tan 25g tinh thể  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  trong 1L nước cất, đun sôi để nguội (để đuổi hết  $CO_2$ ). Thêm 6 hạt NaOH rắn rồi cho vào lọ hoặc dùng phexanal  $Na_2S_2O_3^{N/10}$ . Dung dịch vừa pha không có nồng độ chính xác vì vậy cần phải xác định lại nồng độ. Lý do là trong tinh thể  $Na_2S_2O_3$  thường lẫn  $Na_2S$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_3$  ... và  $Na_2S_2O_3$  dễ bị vi khuẩn phân giải, bị oxy trong không khí oxy hoá.

**Cách làm như sau:**

- Nạp dung dịch mới pha lên burnet.
- Cho vào bình nón 10mL dung dịch  $H_2SO_4$  25%, 10mL KI 1M, 10mL  $K_2Cr_2O_7$ . Lắc đều để yên 5 phút, chuẩn độ bằng  $Na_2S_2O_3$  0,1 N cho đến màu vàng nhạt, rồi cho 3 giọt hồ tinh bột. Tiếp tục nhỏ từng giọt  $Na_2S_2O_3$  cho đến hết màu xanh tím (chỉ đến mất màu xanh tím của dung dịch tinh bột chứ không thể mất màu của  $Cr^{+}$  được). Ghi thể tích  $Na_2S_2O_3$ , tiêu tốn Vm. Nồng độ dung dịch  $Na_2S_2O_3$  được tính theo công thức:

$$N = \frac{10 \times 0,1}{V}$$

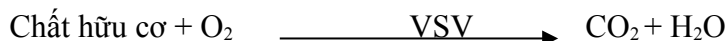
Tổng quát:

$$N = \frac{V_{K_2Cr_2O_7} \cdot N_{K_2Cr_2O_7}}{V}$$

Từ dung dịch  $Na_2S_2O_3$  đã biết chính xác nồng độ, ta pha dung dịch  $Na_2S_2O_3$  0,01 N là dung dịch chuẩn để xác định  $O_2$  hòa tan.

## **2.8. Nhu cầu oxy sinh hóa (Biochemical Oxygen Demand – BOD)**

BOD là lượng oxy cần thiết để vi sinh vật tiêu thụ trong quá trình phân hủy các chất hữu cơ trong nước trong điều kiện hiếu khí. Phản ứng xảy ra như sau:



Oxy sử dụng trong quá trình này là oxy hòa tan trong nước.

### **2.8.1. Phương pháp xác định**

Thu mẫu nước: Chuyển mẫu vào hai chai thủy tinh nút mài 125mL. Chai thứ nhất xác định ngay hàm lượng  $O_2$  ban đầu. Chai thứ hai ủ tối, nhiệt độ  $20^\circ C$ , thời gian 5 ngày (hoặc 3 ngày ở nhiệt độ  $30^\circ C$ ). Định lượng hàm lượng  $O_2$  trong chai thứ hai.

$$BOD_5 = O_2 \text{ đầu} - O_2 \text{ cuối (mg/L)}$$

Trường hợp nước có hàm lượng chất hữu cơ cao, cần pha loãng nước nghiên cứu bằng dung dịch pha loãng

Chuẩn bị dung dịch pha loãng: nước pha loãng được chuẩn bị ở chai to, miệng rộng, bằng cách thổi không khí sạch ở 20° C vào nước cất và lắc nhiều lần cho bão hòa oxy, sau đó thêm, 1mL dung dịch đệm photphat, 1mL dung dịch MgSO<sub>4</sub>, 1mL FeCl<sub>3</sub>, định mức đến 1L bằng nước cất.

Sau khi pha loãng xong, chuyển mẫu nước vào hai chai thủy tinh nút mài. Xác định BOD<sub>5</sub> như đã trình bày.

| <b>Độ pha loãng khuyến nghị để xác định BOD<sub>5</sub></b> |      |                 |
|---|------|-----------------|
| BOD <sub>5</sub> dự đoán (mg/L)                             |      | Hệ số pha loãng |
| 3.6   | giữa | 1 và 2          |
| 4.12  |      | 2               |
| 10.30   |      | 5               |
| 20.60   |      | 10              |
| 40.120  |      | 20              |

Lượng BOD<sub>5</sub> được tính theo công thức:

$$BOD_5 = (O_2^{\text{đầu}} - O_2^{\text{cuối}}) \times k$$

k: hệ số pha loãng

## 2.8.2. Hóa chất cần thiết

- Các loại hoá chất định lượng O<sub>2</sub> hoà tan.
- Dung dịch đệm photphat: hòa tan 8,5g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 21,75g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 33,4g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1,7g NH<sub>4</sub>Cl trong 500mL nước cất và định mức thành 1L.
- Dung dịch Mg SO<sub>4</sub>: hòa tan 22,5g Mg SO<sub>4</sub>.7 H<sub>2</sub>O trong 1L nước cất.
- Dung dịch CaCl<sub>2</sub>: hòa tan 27,5g CaCl<sub>2</sub> trong nước, định mức thành 1L.
- Dung dịch FeCl<sub>3</sub>: hòa tan 0,25g FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O trong nước, định mức thành 1L.

## 2.9. Nhu cầu oxy hoá học (Chemical Oxygen Demand -COD)

COD là lượng oxy cần thiết cho quá trình oxy hoá hoá học các chất hữu cơ trong nước thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O.

Đại đa số các chất hữu cơ có trong nước đều mang đặc trưng khử nên COD đặc trưng cho khả năng tiêu thụ oxy hoà tan trong quá trình oxy hoá chất hữu cơ. Với ý nghĩa đó, COD được gọi là “độ oxy hoá của nước”.

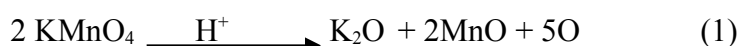
### 2.9.1. Phương pháp xác định

#### a. Xác định độ oxy hoá của nước theo Phương pháp permangannat

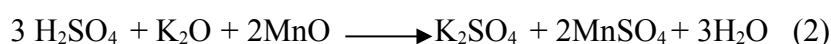
Phương pháp Permangannat là phương pháp phổ biến rộng rãi để xác định độ oxy hóa của nước

Kalipermangannat KMnO<sub>4</sub> là tác nhân oxy hoá có thể oxy hoá trong môi trường axit và môi trường kiềm. Phân huỷ của KMnO<sub>4</sub> xảy ra khác nhau trong hai môi trường này và số lượng O<sub>2</sub> được giải phóng ra cũng khác nhau.

- Trong môi trường axit :



Các oxyt được tạo nên bị hòa tan trong H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>





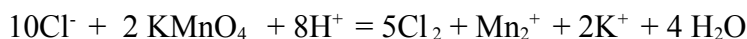
Nồng độ đương lượng của  $\text{KMnO}_4$  trong phản ứng này:  $\text{mol} / 5 [(1)+(2)]$

– Trong môi trường kiềm:



Nồng độ đương lượng của  $\text{KMnO}_4$  trong phản ứng này:  $\text{mol} / 3$

Sự oxy hoá được tiến hành trong môi trường axit khi hàm lượng ion  $\text{Cl}^-$  trong nước nghiên cứu nhỏ. Khi hàm lượng  $\text{Cl}^-$  lớn hơn 300mg  $\text{Cl}^- / \text{L}$  thì tiến hành trong môi trường kiềm. Vì trong môi trường axit xảy ra phản ứng:



Thực tế ion  $\text{Cl}^-$  không bị oxy hoá bởi  $\text{O}_2$  nên không bị tiêu hao  $\text{O}_2$ , phản ứng oxy hoá khử này giữa  $\text{Cl}^-$  và  $\text{KMnO}_4$  xảy ra chậm nhưng được phản ứng oxy hoá khử giữa các chất hữu cơ với  $\text{KMnO}_4$  xảy ra cùng một lúc trong mẫu nước làm tăng tốc độ. N.A.Silop (1904) gọi trường hợp này là phản ứng liên hợp. Vì vậy khi đó xác định độ oxy hoá của nước bằng phương pháp Peramngannat trong môi trường axit không chính xác.

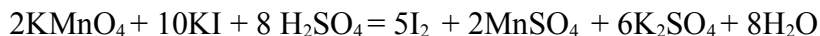
***b. Xác định độ oxy hoá của nước trong môi trường kiềm theo phương pháp Permangannat Iôt Thiosuphat***

**• Nguyên tắc phương pháp**

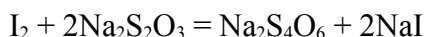
Trong môi trường kiềm  $\text{KMnO}_4$  tiến hành oxy hoá các chất khử theo phương trình:



Lượng  $\text{KMnO}_4$  còn thừa lại sau phản ứng lại bị khử tiếp bằng một lượng xác định KI trong môi trường axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Lượng  $\text{I}_2$  được giải phóng ra, được chuẩn độ bằng  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  chỉ thị hồ tinh bột:



**• Trình tự tiến hành**

**Mẫu thật:** Cho vào bình nón 50mL nước nghiên cứu, 1mL NaOH 20%; 10mL  $\text{KMnO}_4$  0,01N. Đun cách thủy 10 phút. Lấy ra để nguội đến nhiệt độ phòng (có thể nhúng bình nón vào chậu nước lạnh, rồi thêm 2mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25%, 2mL KI 10% lắc đều, để yên chỗ tối 5 phút. Sau đó chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01N chỉ thị hồ tinh bột. Ghi thể tích  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (B mL). Trong bước này ta đã thực hiện được:

Số mili đương lượng chất khử trong mẫu nước + chất khử lẫn trong thuốc thử và sự tự huỷ của  $\text{KMnO}_4$  là:

$$V\text{KMnO}_2 + N \text{KMnO}_4 - V\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times N\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

Khi nồng độ của  $\text{KMnO}_4$  và  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  đều là 0,01N ta có:

$$10 \cdot 0,01 - V \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 0,01$$

$$\text{hay } 10 \cdot 0,01 - B \cdot 0,01$$

**Mẫu trắng:** Cho vào bình nón 50mL nước cất, 1mL NaOH 20%, 10mL  $\text{KMnO}_4$  0,01N và tiếp tục làm như mẫu thật. Ghi thể tích  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  tiêu tốn là A mL. Trong bước này ta đã thực hiện được:

Số mL đương lượng chất khử có trong thuốc thử và lượng tự huỷ của  $\text{KMnO}_4$  là:

$$0,01 \cdot 10 - A \cdot 0,01$$

Vậy số ml đương lượng chất khử có trong mẫu nước là:

$$(0,01 \cdot 10 - B \cdot 0,01) - (0,01 \cdot 10 - A \cdot 0,01) = (A - B) \cdot 0,01$$

Số mili đương lượng có trong 1L nước là:

$$\frac{(A - B) \cdot 0,01}{50} \times 1000$$

Giá trị này bằng số mili đương lượng O<sub>2</sub> cần thiết để ôxy hoá chất khử trong 1L nước. Vậy số O<sub>2</sub> cần thiết để ôxy hoá khử trong 1L nước là:

$$\frac{(A - B) \cdot 0,01 \cdot 1000 \cdot 8}{50}$$

8: Số miligam O<sub>2</sub> tương ứng với 1 mili đương lượng.

• **Hóa chất cần thiết:**

- Dung dịch KMnO<sub>4</sub> 0,01N: cân 0,526g KMnO<sub>4</sub> tinh khiết hoá học hoà tan trong 1L nước cất, chuyển vào bình định mức 1L rồi thêm nước cất đến vạch.
- Dung dịch NaOH 20%: Hòa tan 20g NaOH trong 100mL nước cất.
- Dung dịch KI 10% :Hòa tan 10g KI trong 100mL nước cất.
- Dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25%.
- Dung dịch Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01N.
- Dung dịch hồ tinh bột.

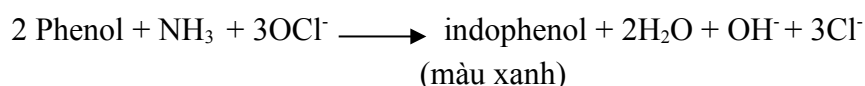
## 2.10. Ammonia NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Sự có mặt của ammonia NH<sub>4</sub><sup>+</sup> bắt nguồn từ sự phân hủy prôtêin trong thức ăn, trong chất thải vật nuôi và bởi sản phẩm bài tiết của vật nuôi.

Một trong những phương pháp xác định hàm lượng NH<sub>4</sub><sup>+</sup> là phương pháp Indophenol hoặc còn được gọi là phương pháp Phênat.

### 2.10.1. Nguyên tắc

Ammonia trong mẫu nước tác dụng với hypochlorite và phenol dưới sự xúc tác muối Mn<sub>2</sub><sup>+</sup> tạo ra phức chất màu xanh đậm có hấp thụ cực đại ở bước sóng 630 nm.



Phương pháp này giúp xác định hàm lượng ammonia tổng số, vì trong môi trường kiềm mạnh ammonia ion hoá (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) sẽ chuyển thành ammonia không ion hoá (NH<sub>3</sub>).

### 2.10.2. Tiến hành

#### *Chuẩn bị mẫu*

- Cho 10mL nước mẫu vào bình nón, thêm 1 giọt MnSO<sub>4</sub>, lắc đều, thêm 0,5mL dung dịch hypochlorous axit và 0,6mL dung dịch thuốc thử phenat. Lắc đều.
- Phức màu xuất hiện sau 10 phút và bền ít nhất 24 giờ. Đo ở bước sóng 630 nm.
- Đo độ hấp phụ của các mẫu cần phân tích và mẫu chuẩn đã biết trước hàm lượng ammonia. Sử dụng công thức sau để tính hàm lượng ammonia tổng cộng có trong các mẫu nước phân tích:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{A_1}{A_2}$$

$$C_2 = \frac{A_2 \times C_1}{A_1} \quad (9.1)$$

Trong đó:

- $C_1$  : hàm lượng ammonia trong mẫu chuẩn.  
 $C_2$  : hàm lượng ammonia tổng cộng trong mẫu nước.  
 $A_1$  : độ hấp thụ của mẫu chuẩn.  
 $A_2$  : độ hấp thụ của mẫu nước.

### 2.10.3. Hóa chất

- Dung dịch hypochlorous axit: dùng 10mL dung dịch NaOCl 5% và 40mL nước cất, chỉnh pH khoảng 6,5 – 7 bằng HCl. Dung dịch này bền trong một tuần.
- Dung dịch  $MnSO_4$  0,003M: Hòa tan 50mg  $MnSO_4 \cdot 4 H_2O$  trong 100mL nước cất.
- Dung dịch thuốc thử Phenate; hòa tan 2,5g NaOH và 10g phenol trong 100mL nước cất. Dung dịch dùng trong một tuần.
- Dung dịch lưu trữ  $NH_3$ : (1mL = 1mgN- $NH_3$  = 1000 $\mu$ g N- $NH_3$ ). Hòa tan 3,819g  $NH_4Cl$  (đã sấy khô ở 100°C), thêm nước cất vừa đủ 1L (1mL = 1mg N = 1,22mg  $NH_3$ ).
- Dung dịch chuẩn N- $NH_3$ : (1mL = 10 $\mu$ g N- $NH_3$ ) pha loãng 10mL dung dịch lưu trữ với nước cất vừa đủ 1L (1mL = 0,010 mg N = 0,0122 mg  $NH_3$ ).
- Hoặc có thể dùng bộ test kit  $NH_4^+ / NH_3$  để thay thế các hoá chất cần pha trong phương pháp phân tích.

### 2.11. Nitrate $NO_3^-$ :

Nitrate là sản phẩm của giai đoạn oxy hoá cao nhất trong chu trình của nitơ, đồng thời cũng là giai đoạn cuối cùng trong tiến trình oxy sinh học các hợp chất hữu cơ có chứa nitơ.

Một trong những phương pháp xác định nitrate là phương pháp Griess-Ilosvay.

#### 2.11.1. Nguyên tắc

Trong phương pháp này, toàn bộ  $NO_3^-$  sẽ bị khử thành  $NO_2^-$  nhờ bột Cadmi.  $NO_2^-$  phản ứng với sulfanilamide và N – (1 – naphthyl) – ethylene – diamine để tạo ra một chất nhuộm vô cơ có màu hồng đỏ đậm. Nhờ đó mà hàm lượng của nó có thể đo được bằng phương pháp đo màu. Cường độ màu có hấp phụ cực đại ở bước sóng 410 nm.

#### 2.11.2. Tiến hành

- Chuẩn bị mẫu: cho 10mL nước mẫu vào bình nón (do khó khăn về cột khử Cd, nên có thể dùng bộ test kit  $NO_3^-$  để tạo màu phản ứng với  $NO_3^-$  trong nước mẫu).
- Đo ở bước sóng 410nm.
- Đo độ hấp phụ của các mẫu cần phân tích và mẫu chuẩn đã biết trước hàm lượng nitrate.
- Sử dụng công thức (9.1) để tính toán hàm lượng nitrate trong mẫu nước cần phân tích.

#### 2.11.3. Hóa chất

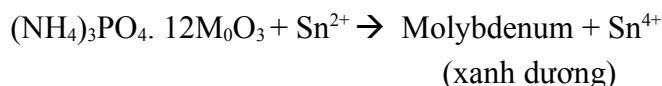
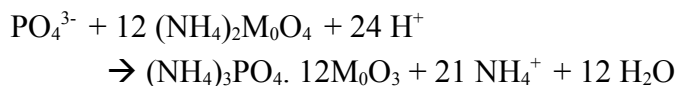
- Dung dịch N- $NO_3$  lưu trữ (1mL = 0,1 mg N- $NO_3$ ): hòa tan 0,7218g  $KNO_3$  trong nước cất, định mức thành 1L.
- Dung dịch N- $NO_3$  chuẩn (1mL = 0,002 mg = 2 Mg N- $NO_3$ ): pha loãng 2mL dung dịch lưu trữ thành 100mL để có 1L dung dịch chuẩn = 2 $\mu$ g N- $NO_3$
- Sử dụng bộ test kit  $NO_3^-$  để làm thuốc thử.

## 2.12. Phốt phat $\text{PO}_4^{3-}$

Trong thiên nhiên phốtphat được xem là sản phẩm của quá trình lân hoá, thường gặp ở nồng độ rất thấp trong nước tự nhiên.

### 2.12.1. Nguyên tắc

Ở nhiệt độ cao, trong môi trường axit, các dạng của phốtphat được chuyển về dạng orthophốtphat và sẽ phản ứng với anionium molybdate để phóng thích axit molybdophosphoric, sau đó axit này sẽ khử bởi  $\text{SnCl}_2$  cho molybdenum màu xanh dương.



### 2.12.2. Tiến hành

- Cho 20mL mẫu nước vào bình nón, thêm 0,5mL hỗn hợp dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ , lắc đều.
- Thêm 3 giọt  $\text{SnCl}_2$  loãng, lắc đều. Màu xanh dương của Molybdenum xuất hiện. Đo ở bước sóng 882nm.
- Đo độ hấp thụ màu của các mẫu cần phân tích và mẫu chuẩn đã biết trước nồng độ phốtphat.
- Sử dụng công thức (9.1) để tính toán hàm lượng phốtphat cần phân tích.

### 2.12.3. Hóa chất

- Dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9N: hòa tan 50mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc trong 200mL nước cất, vừa khuấy vừa làm lạnh.
- Dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  10%: cân 10g  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  pha trong 100mL nước cất đã đun nóng.
- Hỗn hợp dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ : trộn 1 thể tích  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  10% với 3 thể tích  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9N.
- Dung dịch  $\text{SnCl}_2$ : hòa tan 4,3g  $\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  trong 10mL HCl đặc, thêm nước cất đến đủ 100mL.
- Dung dịch  $\text{SnCl}_2$  loãng: hút 5mL dung dịch  $\text{SnCl}_2$  vừa pha trộn trong 20mL HCl 5%, sau một đợt phân tích bỏ đi và pha lại.
- Dung dịch phốtphat lưu trữ: hòa tan 219,5mg  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  khan (sấy khô ở  $105^\circ\text{C}$  trong 1 giờ) trong nước cất và định mức thành 1L ( $1\text{mL} = 50 \mu\text{g P-PO}_4^{3-}$ ).
- Dung dịch phốtphat chuẩn: hút 5mL dung dịch lưu trữ pha loãng thành 100mL. Dung dịch này có nồng độ  $1\text{mL} = 2,5 \mu\text{g P-PO}_4^{3-}$ .