

TCVN 6638 : 2000

ISO10048 : 1991

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH NITƠ – VÔ CƠ HOÁ XÚC
TÁC SAU KHI KHỬ BẰNG HỢP KIM DEVARDA**

*Water quality – Determination of nitrogen –
Catalytic digestion after reduction with Devarda's alloy*

Lời nói đầu

TCVN 6638 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO 10048 : 1991.

TCVN 6638 : 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 nitơ – Vô cơ hoá xúc tác sau khi khử bằng hợp kim Devarda

Water quality – Determination of nitrogen – Catalytic digestion after reduction with Devarda's alloy

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Chất được xác định

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp để xác định nitơ trong các mẫu nước dưới dạng các hợp chất amoni, nitrit, nitrat và nitơ hữu cơ có khả năng chuyển thành amoni trong những điều kiện của phương pháp.

1.2 Loại mẫu

Phương pháp này áp dụng để phân tích nước thô và nước bị ô nhiễm.

1.3 Khoảng nồng độ

Hàm lượng nitơ, ρ_N , tới 200 mg/l có thể được xác định. Khoảng nồng độ này có thể mở rộng nếu dùng lượng mẫu nhỏ hơn.

1.4 Giới hạn phát hiện ¹⁾

Dùng 50 ml mẫu thử thì giới hạn phát hiện là $\rho_N = 3$ mg/l khi chuẩn độ. Nếu dùng phương pháp đo phổ (xem điều 7.2, chú thích 2) thì giới hạn phát hiện là $\rho_N = 1$ mg/l.

1.5 Độ nhạy

Với 100 ml mẫu thử và 1,0 ml HCl 0,02 mol/l thì độ nhạy là $\rho_N = 2,8$ mg/l.

¹⁾ Thông tin từ Phần Lan.

TCVN 6638 : 2000

1.6 Cảnh trở

Kết quả sẽ thấp nếu quá trình vô cơ hoá quá lâu. Để tránh điều này cần xem kỹ điều 7.2.

Một số hợp chất nitơ hữu cơ rất khó vô cơ hoá. Bảng 2 là các thông tin về lượng nitơ tìm thấy trong các hợp chất khác nhau.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 6179-1:1996 (ISO 7150-1 : 1984) Chất lượng nước – Xác định amoni – Phần 1: Phương pháp đo phổ thao tác bằng tay.

3 Nguyên tắc

Dùng hợp kim Devarda để khử các hợp chất nitơ về amoni. Sau khi làm bay hơi đến gần khô thì chuyển nitơ thành amoni sunfat khi có mặt axit sunfuric đậm đặc chứa kali sunfat ở nồng độ cao để làm tăng nhiệt độ sôi của hỗn hợp, đồng thời có mặt đồng để làm xúc tác.

Giải phóng amoniac khỏi hỗn hợp bằng cách thêm kiềm và cất vào dung dịch axit boric / chỉ thị. Xác định lượng amoni trong phần cất ra bằng cách chuẩn độ với axit hoặc đo phổ ở bước sóng 655 nm.

4 Thuốc thử

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích và nước cất không amoni.

4.1 Axit clohidric , $\rho = 1,18$ g/ml.

4.2 Axit sunfuric , $\rho = 1,84$ g/ml.

Cảnh báo : Thuốc thử này gây bỏng nặng.

Axit sunfuric cần có độ tinh khiết cao nhất. Cần chú ý đến các qui định kỹ thuật của hãng sản xuất về hàm lượng nitơ tạp chất, và đảm bảo rằng hàm lượng này càng nhỏ càng tốt.

4.3 Natri hydroxyt, dung dịch khoảng 300 g/l.

Cảnh báo : Thuốc thử này gây bỏng nặng.

Hoà tan 320 g \pm 20 g natri hydroxit trong khoảng 800 ml nước. Để nguội đến nhiệt độ phòng và pha loãng bằng nước đến 1 l trong ống đong.

Giữ dung dịch trong bình polyetylen.

4.4 Hợp kim Devarda [khoảng 45% (m/m) Al, 50% (m/m) Cu và 5% (m/m) Zn], dạng bột.

Chọn mua loại có hàm lượng nitơ càng thấp càng tốt.

4.5 Kali sunfat, (K₂SO₄).**4.6 Dung dịch axit boric / chỉ thị**

4.6.1 Hoà tan 0,10 g ± 0,01 g bromocresol xanh và 0,020 g ± 0,005 g metyl đỏ trong khoảng 80 ml etanol và pha loãng bằng etanol đến 100 ml trong ống đong.

4.6.2 Hoà tan 20 g ± 1 g axit boric (H₃BO₃) trong nước ấm. Làm nguội đến nhiệt độ phòng. Thêm 10 ml ± 0,5 ml dung dịch chỉ thị (xem 4.6.1) rồi pha loãng đến 1 l bằng nước trong ống đong.

4.7 Dung dịch chuẩn axit clohydric, c(HCl) = 0,02 mol/l

Dung dịch này được pha từ dung dịch axit clohydric (4.1) và chuẩn hoá bằng phương pháp phân tích thông thường. Cũng có thể mua ngoài thị trường.

4.8 Dung dịch glycin, p_N = 1000 mg/l

Hoà tan 5,362 g ± 0,002 g glycin (H₂NCH₂COOH) trong khoảng 800 ml nước và pha loãng đến 1 l bằng nước trong bình định mức.

4.9 Dung dịch glycin, p_N = 10 mg/l

Dùng pipét hút 10 ml dung dịch glycin (4.8) cho vào bình định mức 1 vạch 1000 ml và thêm nước đến vạch. Chuẩn bị dung dịch này cho mỗi lô phân tích.

4.10 Dung dịch gốc kali nitrat, p_N = 1000 mg/l.

Hoà tan 7,215 g ± 0,001 g kali nitrat (KNO₃) (đã sấy khô trước ở 105°C ít nhất trong 2 h) vào trong khoảng 750 ml nước. Chuyển định lượng vào bình định mức 1 vạch 1000 ml và làm đầy đến vạch mức bằng nước.

Giữ dung dịch trong bình thuỷ tinh không quá 2 tháng.

4.11 Dung dịch chuẩn kali nitrat, p_N = 10 mg/l.

Dùng pipet hút 5 ml dung dịch gốc (4.10) cho vào bình định mức 1 vạch 500 ml rồi thêm nước đến vạch mức.

Giữ dung dịch này trong bình thuỷ tinh không quá 1 tháng.

4.12 Đá bọt.**5 Thiết bị, dụng cụ**

Các thiết bị thông thường trong phòng thử nghiệm và:

TCVN 6638 : 2000

5.1 Áo đốt nóng hoặc bloc đốt nóng, có khả năng duy trì nhiệt độ ít nhất là 400°C.

5.2 Bình Kjeldahl (Ken - đan), dung tích từ 100 ml đến 250 ml. Phù hợp với áo đốt nóng (5.1) hoặc bình phân huỷ mẫu, dung tích từ 100 ml đến 250 ml, lắp vừa khít với bloc đốt nóng (5.1).

5.3 Máy chưng cất, kết hợp với đầu cất chống sôi trào và sinh hàn đứng mà đầu ra có thể nhúng vào dung dịch hấp thụ.

Nếu bình phân huỷ mẫu (5.2) không thích hợp để nối trực tiếp với máy chưng cất thì cần dùng loại bình chưng cất khác

Một cách khác là dùng một máy cất lôi cuốn hơi nước. Có thể mua máy đó ngoài thị trường, nhưng cần kiểm tra để đảm bảo amoniac không bị mất đi hoặc tự sinh ra trong luồng hơi nước khi cất.

6 Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Lấy mẫu vào bình polyetylen. Phân tích ngay nếu có thể, hoặc lưu giữ ở 2°C đến 5°C cho đến khi phân tích.

Chú thích 1 – Axit hoá bằng axit sunfuric (4.2) đến pH 2 thường được dùng để lưu giữ mẫu. Cần bảo đảm mẫu không hấp thụ amoniac từ không khí.

7 Cách tiến hành

7.1 Thử trắng

Tiến hành như 7.2 nhưng dùng 50 ml nước thay cho mẫu. Ghi số thể tích V_2 của axit clohidric HCl (4.7) đã thêm vào.

7.2 Xác định

Cảnh báo: Quá trình vô cơ hoá có thể sinh ra khí độc sunfua dioxit SO_2 . Hidrosunfua H_2S và/hoặc hidro xianua HCN có thể được giải phóng từ những mẫu bị ô nhiễm. Do đó việc vô cơ hoá cần thực hiện trong tủ hút tốt.

Dùng pipet hút 50 ml mẫu (xem chú thích 2) vào bình Kjeldahl (5.2). Thêm 4,0 ml \pm 0,1 ml axit sunfuric (4.2), 0,20 g \pm 0,01 g hợp kim Devarda (4.4) và 2,00 g \pm 0,05 g kali sunfat (4.5).

Sau ít nhất 60 min. Thêm vài hạt đá bọt (4.12) và đun sôi lượng trong bình dưới tủ hút. Thể tích lượng trong bình giảm dần do nước bay đi.

Khi khói trắng bắt đầu xuất hiện thì đặt phễu nhỏ vào cổ bình Kjeldahl để giảm sự bay hơi. Không đun đến cạn khô. Nhiệt độ của chất lỏng trong giai đoạn này không được vượt quá 370°C.

Sau khi hết bốc khói thì quan sát định kỳ sự vô cơ hoá, sau khi chất lỏng trở thành không màu hoặc xanh nhẹ, tiếp tục đun 60 min \pm 5 min nữa.

Để bình nguội đến nhiệt độ phòng. Trong khi đó lấy 20 ml \pm 2 ml dung dịch axit boric / chỉ thị (4.6.2) vào bình hứng của máy chưng cất (xem chú thích 3). Đảm bảo rằng đầu nút của sinh hàn nhúng sâu vào dung dịch chỉ thị.

Thêm cẩn thận 10 ml \pm 1 ml nước vào bình đã vô cơ hoá. Sau đó thêm 25 ml dung dịch natri hydroxit (4.3) và lập tức nối bình vào máy chưng cất (xem chú thích 3).

Đun bình sao cho tốc độ cất khoảng 5 ml/min. Dừng cất khi đã thu được khoảng 30 ml. Chuẩn độ phần cất được bằng axit clohydric 0,02 mol/l (4.7) đến màu đỏ của chỉ thị (4.6.2) đã sẵn có trong bình hứng, ghi thể tích tiêu tốn.

Chú thích

- 2 Mẫu cần chứa không quá 200 mg nitơ trên lít. Nếu hàm lượng nitơ cao hơn thì pha loãng mẫu bằng nước trước khi hút 50 ml phần mẫu thử.
- 3 Ion amoni trong phần cất có thể được xác định bằng phương pháp đo phổ như trong TCVN 6179-1:1996. Tuy nhiên, phần cất cần được hứng vào axit clohydric HCl 1% (V/V) thay cho axit boric / chỉ thị. Điều 10 TCVN 6179-1 : 1996 (ISO 7150-1) nêu chi tiết về cải tiến này và cả cách tính toán kết quả.
- 4 Nếu bình không phù hợp với máy chưng cất thì chuyển định lượng sang bình thích hợp, tráng bình bằng 10ml \pm 2 ml nước, chia làm 3 lần.

8 Biểu thị kết quả

8.1 Tính toán

Nồng độ nitơ tổng số p_N , tính bằng miligam trên lít, được tính theo công thức :

$$p_N = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c(\text{HCl}) \times 14,01 \times 1000$$

trong đó

- V_0 là thể tích của phần mẫu thử, tính bằng mililit (thường là 50 ml, xem 7.2);
- V_1 là thể tích dung dịch tiêu chuẩn axit clohydric đã dùng để chuẩn độ (xem 7.2), tính bằng mililit
- V_2 là thể tích dung dịch tiêu chuẩn axit clohydric đã dùng để chuẩn độ mẫu trắng (xem 7.1), tính bằng mililit;
- $c(\text{HCl})$ là nồng độ chính xác của dung dịch HCl đã dùng để chuẩn độ, tính bằng mol trên lít ;
- 14,01 là khối lượng nguyên tử tương đối của nitơ.

TCVN 6638 : 2000

Biểu thị kết quả bằng p_N tính bằng miligam trên lít hoặc bằng c_N tính bằng micromol trên lít. Chuyển đổi giữa p_N và C_N theo công thức :

$$C_N = 71,4 p_N$$

8.2 Độ lặp lại và độ tái lập

Độ lặp lại và độ tái lập được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1 – Độ lặp lại và độ tái lập

Mẫu ¹⁾	Nồng độ nitơ p_N mg/l	Độ lệch chuẩn	
		Độ lặp lại r mg/l	Độ tái lập R mg/l
4. Nitrophenol	20 ²⁾	0,12 – 0,48	0,36
4. Nitroanilin	20 ²⁾	0,12 – 1,98	0,78
Pyridin	20 ²⁾	0,30 – 5,1	2,24
Purin	20 ²⁾	0,06 – 1,06	0,29
Natri glutamat	20 ²⁾	0,20 – 1,58	0,74
A	5,30 ³⁾	0,127	0,657
A	5,67 ³⁾	0,125	0,743
B	6,99 ⁴⁾	0,091	0,573
B	7,98 ⁴⁾	0,199	0,583
B	21,8 ⁴⁾	0,37	0,93
B	14,8 ⁴⁾	0,45	0,92
B	23,3 ⁵⁾	0,93	3,18
C	9,84 ⁵⁾	0,57	1,93
D	206 ⁵⁾	3,3	7,6

1) A. Nước thải đã xử lý nhà máy bột giấy, B. Nước thải sinh hoạt, C. Nước mặt (sông), D. Nước thải công nghiệp đã xử lý.

2) Số liệu từ các phép thử của 8 phòng thí nghiệm ở Phần Lan và Đức.

3) Số liệu từ các phép thử của 14 phòng thí nghiệm ở Phần Lan.

4) Số liệu từ các phép thử của 17 phòng thí nghiệm ở Phần Lan.

5) Số liệu từ các phép thử của 12 phòng thí nghiệm ở Đức.

Bảng 2 – Độ tìm thấy của nitơ hữu cơ

Hợp chất	Nồng độ nitơ ρ_N mg/l	Lượng tìm thấy %
4-Nitrophenol	20	58,0 – 103,5 ¹⁾
4-Nitroanilin	20	90,8 – 133,8 ¹⁾
Pyridin	20	24,3 – 101,5 ¹⁾
Purin	20	82,2 – 108,0 ¹⁾
Benzonitril	20	1,5 – 8,3 ¹⁾
Natri glutamat	20	79,2 – 97,4 ¹⁾
4. Nitrophenol + nitrat	30 ²⁾	85,2 – 97,4 ³⁾
4. Nitroanilin + nitrat	30 ²⁾	88,4 – 94,4 ³⁾
Pyridin + nitrat	30 ²⁾	77,6 – 87,9 ³⁾
Purin + nitrat	30 ²⁾	82,2 – 94,3 ³⁾

1) Khoảng tìm thấy từ 3 và 8 phòng thí nghiệm.
2) 10 mg/l nitrat, 20 mg/l hợp chất hữu cơ.
3) Kết quả từ 2 phòng thí nghiệm.

9 Những chú ý về phương pháp

Để kiểm tra độ tìm thấy nitơ, tiến hành phương pháp với dung dịch glycin (4.9) thay cho mẫu thật. Cũng tương tự, kiểm tra độ tìm thấy nitrat, dùng dung dịch nitrat (4.11) thay cho mẫu thật. Hàm lượng nitơ thu được từ các dung dịch này cần phải nằm trong khoảng 9,5 mg/l và 10,5 mg/l. Nếu không đạt được điều đó thì cần phải nghiên cứu lại cách làm xem vì đâu mà kết quả bị sai.

10 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần có những thông tin sau:

- trích dẫn tiêu chuẩn này;
- mọi thông tin để nhận dạng mẫu ;
- chi tiết về lưu giữ và bảo quản mẫu trước khi phân tích;
- về độ lặp lại đạt được;
- kết quả và phương pháp trình bày kết quả
- chi tiết và những điểm khác với tiêu chuẩn này.