

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6180 : 1996
ISO 7890 -3 : 1988 (E)

CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH NITRAT
PHƯƠNG PHÁP TRẮC PHỔ DÙNG AXIT SUNFOSALIXYLIC

Water quality – Determination of nitrate
Spectrometric method using sulfosalicylic acid

HA NỘI - 1996

Lời nói đầu

TCVN 6180 : 1996 hoàn toàn tương đương với ISO 7890-3 : 1988(E).

TCVN 6180 : 1996 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN TC 135 F9 SC1 Nước tinh lọc 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 nitrat

Phương pháp trắc phổ dùng axit sunfosalixylic

Water quality – Determination of nitrate

Spectrometric method using sulfosalicylic acid

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Chất cần xác định

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định ion nitrat trong nước.

1.2 Loại mẫu

Phương pháp này thích hợp để áp dụng đối với mẫu nước thô và nước sinh hoạt.

1.3 Khoảng xác định

Đối với mẫu nước có nồng độ nitơ của nitrat đến $\rho_N = 0,2$ mg/l dùng thể tích phần mẫu thử lớn nhất 25 ml. Có thể mở rộng khoảng xác định bằng cách lấy những phần mẫu thử nhỏ hơn.

1.4 Giới hạn phát hiện¹⁾

Dùng các cuvet có chiều dài quang học 40 mm và phần mẫu thử 25 ml, giới hạn phát hiện nằm trong khoảng từ $\rho_N = 0,003$ mg/l đến 0,013 mg/l.

1.5 Độ nhạy¹⁾

Nồng độ nitơ của nitrat $\rho_N = 0,2$ mg/l cho độ hấp thụ ở khoảng 0,68 đơn vị, sử dụng phần mẫu thử 25 ml và các cuvet có chiều dài quang học là 40 mm.

¹⁾ Thông tin từ liên phòng thí nghiệm của Anh do bốn phòng thí nghiệm tham gia. Giới hạn phát hiện được đưa ra là 4,65 lần đầy độ lệch chuẩn của mẫu thử trắng.

1.6 Các chất gây nhiễu

Khoảng nồng độ của các chất thường gặp trong các mẫu nước đã được kiểm tra về khả năng gây nhiễu đối với phương pháp này. Các chi tiết đầy đủ được đưa ra trong phụ lục A. Các chất gây nhiễu tiềm tàng chính là clorua, octophotphat, magie và mangan (II), như đã đưa ra trong phụ lục A.

Các thử nghiệm khác chỉ ra rằng phương pháp này có thể áp dụng đối với mẫu nước có độ màu lên tới 150 mg/l Pt với điều kiện là phải tuân theo trình tự hiệu chỉnh độ hấp thụ của phần mẫu thử. (xem 6.5.)

2 Nguyên tắc

Đo phổ của hợp chất màu vàng được hình thành bởi phản ứng của axit sunfosalixylic (được hình thành do việc thêm natri salixylat và axit sunfuric vào mẫu) với nitrat và tiếp theo xử lý với kiềm

Dinatri dihydro etylendinitrilotetraaxetat (EDTANa) được thêm vào với kiềm để tránh kết tủa các muối canxi và magie. Natri nitrua được thêm vào để khắc phục sự nhiễu của nitrit.

3 Thuốc thử

Trong suốt quá trình phân tích chỉ sử dụng các thuốc thử thuộc loại tinh khiết phân tích, và nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

3.1 Axit sunfuric, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 18 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$.

Cảnh báo – Phải bảo vệ mắt và mặc áo quần bảo hộ khi dùng thuốc thử này.

3.2 Axit axetic băng, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx 17 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,05 \text{ g/ml}$.

Cảnh báo – Phải bảo vệ mắt và mặc áo quần bảo hộ khi dùng thuốc thử này.

3.3 Dung dịch kiềm, $\rho_{\text{NaOH}} = 200 \text{ g/l}$,

$\rho\{\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2\text{-COONa}\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 50 \text{ g/l}$.

Hoà tan cẩn thận $200 \text{ g} \pm 2 \text{ g}$ natri hidroxit dạng hạt trong 800 ml nước. Thêm $50 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$ dinatri dihydro etylendinitrilotetraaxetat ngậm 2 phân tử nước (EDTANa). $\{\{\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2\text{-COONa}\}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ và hoà tan. Để nguội đến nhiệt độ phòng và thêm nước tới 1 lít trong bình đong. Bảo quản trong chai polyetylen. Thuốc thử này có thể bền trong thời gian dài.

Cảnh báo - Phải bảo vệ mắt và mặc áo quần bảo hộ khi dùng thuốc thử này.

3.4 Dung dịch natri nitrua, $\rho_{\text{NaN}_3} = 0,5 \text{ g/l}$.

Hoà tan cẩn thận $0,05 \text{ g} \pm 0,005 \text{ g}$ natri nitrua trong khoảng 90 ml nước và pha loãng tới 100 ml bằng nước trong bình đong. Bảo quản trong chai thuỷ tinh. Thuốc thử này có thể bền trong thời gian dài.

Cảnh báo - Thuốc thử này rất độc nếu nuốt vào. Sự tiếp xúc giữa thuốc thử dạng rắn với các axit giải phóng ra khí rất độc.

Chú thích – Có thể dùng dung dịch axit sunfamic, $\rho_{\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}} = 0,75 \text{ g/l}$ thay cho dung dịch natri nitrua.

3.5 Dung dịch natri salixylat, $\rho_{\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COONa}} = 10 \text{ g/l}$.

Hoà tan $1 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ natri salixylat ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-COONa}$) trong $100 \text{ ml} \pm 1 \text{ ml}$ nước. Bảo quản dung dịch trong chai thuỷ tinh hoặc chai polyetylen. Chuẩn bị dung dịch mới trong ngày làm thí nghiệm.

3.6 Nitrat, dung dịch chuẩn gốc, $\rho_{\text{N}} = 1 \text{ 000 mg/l}$.

Hoà tan $7,215 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ kali nitrat (KNO_3) (trước đó đã sấy khô ở 105°C ít nhất là 2 giờ) trong khoảng 750 ml nước. Chuyển toàn bộ lượng đó sang bình định mức dung tích 1 lít và thêm nước cho tới vạch.

Bảo quản dung dịch trong chai thuỷ tinh không quá 2 tháng.

3.7 Nitrat, dung dịch chuẩn, $\rho_{\text{N}} = 100 \text{ mg/l}$.

Dùng pipet lấy 50 ml dung dịch chuẩn gốc (3.6) cho vào bình định mức dung tích 500 ml và thêm nước cho tới vạch.

Bảo quản dung dịch trong chai thuỷ tinh không quá 1 tháng.

3.8 Nitrat, dung dịch chuẩn, $\rho_{\text{N}} = 1 \text{ mg/l}$.

Dùng pipet lấy 5 ml dung dịch nitrat chuẩn (3.7) cho vào bình định mức dung tích 500 ml. Thêm nước cho tới vạch. Chuẩn bị dung dịch mới cho mỗi lần thử nghiệm.

4 Thiết bị

Các thiết bị phòng thí nghiệm thông thường, và

4.1 Phổ kế, có thể đo ở bước sóng 415 nm và được gắn các cuvet có độ dài quang học là 40 mm hoặc 50 mm.

TCVN 6180 : 1996

4.2 Bát bay hơi có dung tích 50 ml. Nếu bát còn mới hoặc ít khi sử dụng thì trước khi dùng phải tráng kỹ với nước và rửa theo qui trình ghi trong hai đoạn đầu của 6.3.2.

4.3 Nói cách thuỷ, có thể đựng ít nhất là sáu bát bay hơi (4.2).

4.4 Nói cách thuỷ, có thể điều chỉnh nhiệt độ tới $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

5 Lấy mẫu và mẫu thử

Các mẫu thí nghiệm được lấy vào các chai thuỷ tinh và phải tiến hành phân tích càng sớm càng tốt ngay sau khi lấy mẫu. Nhiều loại mẫu thử có thể bảo quản trong khoảng từ 2°C và 5°C , nhưng phải kiểm tra để khẳng định đối với mỗi loại mẫu.

6 Tiến hành thử

Cảnh báo - Qui trình này đòi hỏi tới việc sử dụng các axit sunfuric đậm đặc, axit axetic, natri hidroxit và các dung dịch natri nitrua. Khi tiếp xúc với chúng, phải bảo vệ mắt và mang quần áo bảo hộ. Không bao giờ được dùng miệng để hút chúng.

6.1 Phần mẫu thử

Thể tích phần mẫu thử lớn nhất có thể dùng để xác định nồng độ nitrat lên đến $\rho\text{N} = 0,2 \text{ mg/l}$ là 25 ml. Sử dụng các phần mẫu thử nhỏ thích hợp để cho các nồng độ nitrat cao hơn. Trước khi lấy phần mẫu thử, để mẫu thử chứa các chất huyền phù lắng xuống, quay li tâm hoặc lọc qua giấy lọc sợi thuỷ tinh sạch. Trung hoà mẫu có độ pH lớn hơn 8 bằng axit axetic (3.2) trước khi lấy phần mẫu thử.

6.2 Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng song song với việc xác định, dùng $5,00 \text{ ml} \pm 0,05 \text{ ml}$ nước thay cho phần mẫu thử. độ hấp thụ đo được là A_b .

6.3 Hiệu chuẩn

6.3.1 Chuẩn bị dãy dung dịch hiệu chuẩn

Dùng buret cho 1; 2; 3; 4 và 5 ml dung dịch nitrat chuẩn (3.8) tương ứng với lượng nitrat hoặc $m(\text{N}) = 1; 2; 3; 4$ và $5 \mu\text{g}$ vào một loạt các bát bay hơi sạch (4.2).

6.3.2 Phát triển màu

Thêm $0,5 \text{ ml} \pm 0,005 \text{ ml}$ dung dịch natri nitrua (3.4), và $0,2 \text{ ml} \pm 0,002 \text{ ml}$ axit axetic (3.2). Để yên ít nhất 5 phút và sau đó để bay hơi hỗn hợp cho đến khô trong nồi cách thủy đang sôi (4.3). Thêm $1 \text{ ml} \pm 0,01 \text{ ml}$ dung dịch natri salixylat (3.5), trộn đều và cho bay hơi hỗn hợp đến khô lần nữa. Lấy bát ra khỏi nồi cách thủy và để nguội bát đến nhiệt độ phòng.

Thêm $1 \text{ ml} \pm 0,01 \text{ ml}$ axit sunfuric (3.1) và hoà tan cạn trên bát bằng cách lắc nhẹ. Để hỗn hợp lắng trong 10 phút. Sau đó thêm $10 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ nước, tiếp theo là $10 \text{ ml} \pm 0,1 \text{ ml}$ dung dịch kiềm (3.3).

Chuyển hỗn hợp sang bình định mức dung tích 25 ml nhưng không đổ đến vạch. Đặt bình này vào nồi cách thủy (4.4) ở $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ trong $10 \text{ phút} \pm 2 \text{ phút}$. Sau đó lấy bình ra và thêm nước cho tới vạch.

6.3.3 Đo phổ

Đo độ hấp thụ của dung dịch ở 415 nm trong các cuvet có chiều dài quang học là 40 mm hoặc 50 mm dùng nước cất làm dung dịch đối chứng. độ hấp thụ đo được là A_s đơn vị.

Chú thích - Các phép thử cho thấy rằng độ hấp thụ của các dung dịch có mầu ổn định ít nhất là sau 24 giờ.

6.3.4 Dụng đồ thị chuẩn

Bằng cách lấy độ hấp thụ của từng dung dịch hiệu chuẩn trừ đi độ hấp thụ của dung dịch trắng. Dụng đồ thị chuẩn của độ hấp thụ dựa vào khối lượng nitrat, $m(N)$ μg . Kiểm tra đường thẳng của đồ thị và đường đó phải đi qua điểm gốc. Nếu đồ thị không phải là đường thẳng thì phải làm lại hiệu chuẩn.

6.4 Xác định

Dùng pipet lấy phần mẫu thử đã chọn (6.1) thể tích V ml sao cho lượng mẫu chứa một lượng nitơ của nitrat ở trong khoảng $m(N) = 1 \mu\text{g}$ và $5 \mu\text{g}$ cho vào một bát bay hơi nhỏ (4.2).

Sau đó tiến hành theo 6.3.2 và 6.3.3.

6.5 Hiệu chỉnh độ hấp thụ của phần mẫu thử

Nếu độ hấp thụ của phần mẫu thử ở bước sóng phân tích đã được biết, hoặc còn nghi ngờ có gây nhiễu (có thể xuất hiện đối với mẫu có độ mầu cao), tiến hành thao tác theo 6.3.2 và 6.3.3 trên cùng một phần mẫu thử với lượng gấp đôi nhưng không bổ sung thêm dung dịch natri salixylat. Độ hấp thụ đo được là A_1 đơn vị.

7 Biểu thị kết quả

7.1 Tính toán kết quả

Tính độ hấp thu của nitrat trong phần mẫu thử, A_r theo công thức:

$$A_r = A_s - A_b$$

hoặc, khi đã chỉnh độ hấp thu của mẫu thử thì tính theo:

$$A_r = A_s - A_b - A_t$$

trong cả hai công thức, A_s , A_b , A_t liên quan tới mẫu thử, mẫu thử trắng và độ hấp thu hiệu chỉnh tương ứng (xem 6.2, 6.3.3 và 6.5).

Đọc khối lượng nitrat, $m(N)$, bằng microgam tương ứng với độ hấp thu A_r từ đồ thị hiệu chuẩn (6.3.4).

Hàm lượng nitrat trong mẫu thử ρ_N bằng miligam trên lít, tính theo công thức sau :

$$\frac{m(N)}{V}$$

trong đó V là thể tích của phần mẫu thử, tính bằng mililit.

Bảng 1 – Bảng chuyển đổi

Nitrat	$c(\text{NO}_3)$ mmol/l	ρ_{NO_3} mg/l	ρ_N mg/l
$c(\text{NO}_3) = 1 \text{ mmol/l}$	1	62	14,01
$\rho_{\text{NO}_3} = 1 \text{ mg/l}$	0,0161	1	0,226
$\rho_N = 1 \text{ mg/l}$	0,0714	4,427	1

Thí dụ:

$\rho_{\text{NO}_3} = 1 \text{ mg/l}$ tương đương với $\rho_N = 0,226 \text{ mg/l}$.

7.2 Độ lặp lại và độ tái lập¹⁾

Độ lệch chuẩn của độ lặp lại và độ tái lập được cho trong bảng 2.

¹⁾ Thông tin từ liên phòng thí nghiệm của Anh do bốn phòng thí nghiệm tham gia.

8 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả bao gồm các thông tin sau:

- ghi tham khảo tiêu chuẩn này;
- nhận biết chính xác mẫu thử;
- các chi tiết bảo quản mẫu thử trước khi phân tích;
- nêu độ lặp lại thu được của phòng thí nghiệm khi phân tích theo phương pháp này;
- kết quả biểu thị ρ_N theo miligam trên lít, hoặc ρ_{NO_3} theo miligam trên lít, hoặc $c(NO_3)$ theo milimol trên lít;
- bất kỳ sai lệch nào so với trình tự hoặc bất kỳ tình huống nào có thể ảnh hưởng tới kết quả.

Bảng 2 - Độ lệch chuẩn của độ lặp lại và độ tái lập

Mẫu thử	Hàm lượng nitrat	Thể tích phần mẫu thử	Độ lệch chuẩn ^{*)}	ρ_N
	ρ_N		Độ lặp lại	Độ tái lập
	mg/l	ml	mg/l	mg/l
Dung dịch chuẩn (mẫu thử trắng)	0,00	25	0,001 - 0,005	—
Dung dịch chuẩn	0,20	25	0,003 - 0,011	0,005 - 0,011
Nước sông	4,40	1,0	0,07 - 0,22	0,07 - 0,48
Nước sông	9,18	0,5	0,13 - 0,54	0,16 - 0,98
Nước sông	10,0	0,5	0,06 - 0,09	0,06 - 0,12

^{*)} Các giá trị cao nhất và thấp nhất từ thực nghiệm. Tất cả các giá trị có 9 bậc tự do.

Phụ lục A

(qui định)

Ảnh hưởng của các chất khác lên phương pháp xác định này¹⁾

Chất khác (biểu thị theo đơn vị của chất ghi trong ngoặc)	Lượng chất khác có trong 25 ml phần mẫu thử µg	Ảnh hưởng của chất khác theo µg N trong 25 ml phần mẫu thử	
		m(N) = 0,00 µg µg	m(N) = 5,00 µg µg
Natri clorua (Cl ⁻)	10 000	+ 0,03	- 0,73
Natri clorua (Cl ⁻)	2 000	+ 0,01	- 0,16
Natri hidro cacbonat (HCO ₃ ⁻)	10 000	- 0,02	- 0,52
Natri hidro cacbonat (HCO ₃ ⁻)	2 000	- 0,03	- 0,18
Natri sunfat (SO ₄ ²⁻)	10 000	+ 0,04	+ 0,16
Natri octophotphat (PO ₄ ³⁻)	1 000	+ 0,30	- 0,73
Natri octophotphat (PO ₄ ³⁻)	100	+ 0,11	+ 0,17
Natri silicat (SiO ₂)	250	+ 0,15	+ 0,30
Canxi clorua (Ca)	5 000	+ 0,23	+ 0,38
Canxi clorua (Ca)	2 500	+ 0,02	- 0,14
Magie axetat (Mg)	5 000	+ 0,14	+ 0,29
Magie axetat (Mg)	2 500	- 0,05	+ 0,12
Sắt (III) sunfat (Fe)	20	+ 0,08	- 0,02
Mangan (II) sunfat (Mn)	20	+ 0,92	+ 0,99
Mangan (II) sunfat (Mn)	5	+ 0,05	+ 0,13
Kẽm sunfat (Zn)	20	- 0,02	+ 0,07
Đồng sunfat (Cu)	20	+ 0,03	+ 0,19
Chì axetat (Pb)	20	+ 0,02	+ 0,07
Nhôm sunfat (Al)	20	0,00	- 0,02
Kali florua (F ⁻)	20	- 0,07	- 0,06
Amoni clorua (NH ₃ theo N)	500	- 0,12	- 0,17
Kali xyanua (CN)	20	+ 0,15	+ 0,01
Ure [CO(NH ₂) ₂]	50	+ 0,04	+ 0,13

Nếu chất khác không gây nhiễu, ảnh hưởng (95%) ước tính phải là

± 0,16 ở m(N) = 0,00 µg

± 0,20 ở m(N) = 5,00 µg

¹⁾ Các số liệu do Anh cung cấp