

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 7245 : 2003

**LÒ ĐỐT CHẤT THẢI RẮN Y TẾ –
PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH NỒNG ĐỘ
NITƠ OXIT (NO_x) TRONG KHÍ THẢI**

*Health care solid waste incinerator –
Determination method of nitrogen oxides (NO_x) concentration in fluegas*

HÀ NỘI 2003

Lời nói đầu

TCVN 7245 : 2003 do Tiểu Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 146/SC 2 "*Các phương pháp phân tích thông số ô nhiễm trong khí thải Lò đốt rác y tế*" biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.

Lò đốt chất thải rắn y tế –

Phương pháp xác định nồng độ nitơ oxyt (NO_x) trong khí thải

Health care solid waste incinerator –

Determination method of nitrogen oxides (NO_x) concentration in fluegas

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định nồng độ khối lượng của nitơ oxyt NO_x trong khí ống khói lò đốt chất thải rắn y tế, quy về điều kiện nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn.

Chú thích

- Nitơ oxyt (NO_x) được định nghĩa là tổng NO và NO_2 . Nồng độ khối lượng NO_x là nồng độ tương đương NO_2 biểu thị bằng miligam trên mét khối.
- Nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn là nhiệt độ 0 °C và áp suất 101,3 kPa.

Tiêu chuẩn này áp dụng cho khoảng nồng độ từ 5 mg/m³ đến 1000 mg/m³ tính theo NO_2 với thể tích mẫu 1000 ml.

Giới hạn phát hiện dưới của phương pháp có thể đạt là 2 mg/m³ (NO_x) khi dùng cuvet có bề dày 5 cm.

Tiêu chuẩn này không dùng để xác định dinitơ monoxyt (N_2O).

Cản trở

- Phản ứng giữa SO_2 với NO và NO_2 trong pha khí trước khi thêm dung dịch hấp thụ là đo được. Nhưng dung dịch hấp thụ có chứa H_2O_2 sẽ oxy hoá nhanh SO_2 thành SO_4^{2-} , không phản ứng với NO và NO_2 .
- Nếu nồng độ HCl trong khí ống khói dưới 365 mg/m³ sẽ không gây ảnh hưởng đến phân tích (nồng độ cao hơn chưa được nghiên cứu nhưng hy vọng rằng nó không gây cản trở). HCl không gây cản

trở trừ khi lượng HCl trong mẫu khí làm giảm pH của dung dịch hấp thụ xuống thấp hơn 12. Nếu pH của dung dịch hấp thụ giảm xuống thấp hơn 12 do bổ sung axit thì NO_3^- sẽ được sinh ra.

- Ion đồng (Cu^{2+}) ở nồng độ cao làm giảm sự tạo thành phẩm màu azo. Lượng Cu^{2+} được dùng làm chất xúc tác phải luôn không đổi kể cả trong dung dịch mẫu trắng.
- CO và CO_2 trong khí thải không gây cản trở.
- N_2O (đến 100 mg/m^3) là bền và không cản trở, (nồng độ cao hơn chưa được nghiên cứu)
- NH_3 (đến 20 mg/m^3) không cản trở, (nồng độ cao hơn chưa được nghiên cứu).
- SO_3 (đến 100 mg/m^3) và HF (đến 10 mg/m^3) không cản trở, (nồng độ cao hơn chưa được nghiên cứu).

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 ; 1987), Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm. Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

TCVN 7242: 2003 Lò đốt chất thải rắn y tế - Phương pháp xác định nồng độ cacbon monoxit (CO) trong khí thải.

3 Nguyên tắc

Phương pháp này được dùng để xác định nồng độ khối lượng của nitơ oxyt trong khí thải, sau khi rửa đuối, loại nitơ bằng khử và/hoặc loại nitơ xúc tác, trước khi thải vào khí quyển.

Nitơ oxyt trong khí thải được hấp thụ vào dung dịch hydro peroxyt kiềm (NaOH 1,2 mol/l, H_2O_2 0,6 %) khi có mặt ion đồng (Cu^{2+}) làm chất xúc tác để nitơ oxyt bị oxy hoá tạo thành ion nitrit (NO_2^-)

Ở những nồng độ trên, ion nitrat không sinh ra trong dung dịch hấp thụ.

Hydro peroxyt dư trong dung dịch hấp thụ cản trở việc tạo màu. Do đó, hydro peroxyt được phân huỷ nhờ xúc tác của Cu^{2+} khi đun nóng dung dịch 30 min trên bếp cách thủy ở 80°C .

Nồng độ nitrit được xác định bằng cách dùng máy đo quang đo độ hấp thụ cực đại của dung dịch mẫu hồng từ phản ứng của sunfanilamit với naphtyletylendiamin (NEDA) ở bước sóng 545 nm.

Nồng độ khối lượng của nitơ dioxyt được xác định bằng cách so sánh độ hấp thụ thu được với đường chuẩn được chuẩn bị từ dung dịch tiêu chuẩn natri nitrit tinh khiết.

4 Thuốc thử

Trong phân tích, trừ khi có những qui định khác, chỉ sử dụng thuốc thử có độ tinh khiết được thừa nhận, nước cất hoặc nước đã loại khoáng hoặc nước có độ tinh khiết tương đương theo TCVN 4851 :1989 (ISO 3696).

4.1 Dung dịch hấp thụ (NaOH 1,2 mol/l; H_2O_2 0,6 % ; Na_2CO_3 4,0 %; NaCOOH 0,0005 %).

Hoà tan 48 g natri hydroxyt, 40,0 g natri cacbonat và 5 mg natri format trong khoảng 800 ml nước, thêm 20 ml hydro peroxyt (30 %) và pha loãng bằng nước đến 1000 ml.

Chú thích: Dung dịch hấp thụ có thể bảo quản trong bình đầy kín, ở chỗ lạnh, tối trong một tuần lễ. Lắc để làm cho hydro peroxyt dư bị phân huỷ.

4.2 Dung dịch đồng sunphat (0,0004 mol/l)

Hoà tan 0,1 g đồng sunphat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) bằng nước trong bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch. Pha loãng 10 ml dung dịch này bằng nước thành 100 ml trong bình định mức.

4.3 Dung dịch sunfanilamit/axit clohydric (sufanilamit 0,5 %, axit clohydric 20 %)

Hoà tan 1,0 g sunfanilamit trong khoảng 50 ml nước, thêm 112 ml axit clohydric (37 %) trong bình định mức 200ml. Thêm nước đến vạch.

4.4 Dung dịch naphtyletylendiamin (NEDA) (0,1 %)

Hoà tan 0,1 g NEDA diclorua ngậm 2 HCl trong 100 ml nước.

4.5 Dung dịch nitrit gốc (250 mg/l, tính theo NO_2^-)

Hoà tan 375 mg natri nitrit khô (NaNO_2) và 0,2 g natri hydroxyt (NaOH) bằng nước trong bình định mức 1000 ml. Thêm nước đến vạch và lắc đều.

Chú thích: Dung dịch này bền ít nhất trong 3 tháng nếu để trong bình đầy kín.

4.6 Dung dịch chuẩn nitrit công tác (20 mg/l tính theo NO_2^-)

Lấy 40,0 ml dung dịch nitrit (4.5) vào bình định mức 500 ml. Thêm nước đến vạch và lắc đều; 1 ml dung dịch này chứa 20 μg NO_2^- .

Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi dùng.

5 Thiết bị, dụng cụ

Trong phân tích, sử dụng các thiết bị dụng cụ quy định trong TCVN 7242: 2003 và các thiết bị dụng cụ sau:

5.1 Máy đo quang phổ, có khả năng đo ở bước sóng 545 nm và có bề dày cuvet từ 1,0 cm đến 5,0 cm.

6 Kỹ thuật lấy mẫu

6.1 Nguyên tắc chung

Tuỳ thuộc vào nhiệm vụ đo và thiết bị có sẵn, một hệ thống thiết bị lấy mẫu phù hợp với một trong các sơ đồ (xem hình 4 của TCVN 7242: 2003) sẽ được lắp đặt.

Sơ đồ hệ thống thiết bị lấy mẫu ở hình 4 TCVN 7242: 2003 chỉ được dùng nếu đã biết lượng NO_2 là rất nhỏ. Nói chung, khí thải của lò đốt chất thải có lượng NO_2 nhỏ hơn so với lượng nitơ oxyt tổng (tổng $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$). Nếu lượng NO_2 thấp hơn 10 % NO_x sự mất NO_2 do ngưng tụ là không đáng kể.

Phải đảm bảo không có rò rỉ trong hệ thống thiết bị lấy mẫu.

Thời gian lấy mẫu từ 5 min đến 12 min. Thời gian xác định NO_x khoảng 60 min.

6.2 Lấy mẫu khí bằng phương pháp thể tích

Nối bình lấy mẫu khô (6) với thiết bị lấy mẫu như ở hình 4 TCVN 7242: 2003. Khởi động bơm hút (5), thổi sạch đường lấy mẫu và bình đến khi thể tích khí đi qua bằng 10 lần thể tích bình lấy mẫu. Sau đó đóng hai khoá của bình lấy mẫu. Khi nhiệt độ đã cân bằng (thường trong 3 min) bình được dội nước, đo nhiệt độ và áp suất không khí bên ngoài và đưa dung dịch hấp thụ vào bằng bơm tiêm.

6.3 Tháo bình

Đóng khoá của bình lấy mẫu. Tháo bình (6) ra khỏi thiết bị lấy mẫu.

6.4 Đưa dung dịch hấp thụ vào bình

Dùng ống cao su silicon để nối đầu khoá của bình lấy mẫu với bơm tiêm chứa sẵn 50 ml dung dịch hấp thụ (4.1) và 5 ml dung dịch đồng sunfat (4.2) đã được lắc trộn kỹ trước. Sau đó mở khoá và đưa dung dịch hỗn hợp vào bình. Đóng khoá bình và tháo bơm tiêm ra khỏi bình.

6.5 Lắc bình

Lắc mạnh bình, thỉnh thoảng ngừng trong vòng 3 min hoặc sau khi lắc mạnh bình 1 min rồi đặt bình vào máy lắc và lắc thêm 2 min.

6.6 Chuyển dung dịch sang bình định mức

Chuyển dung dịch mẫu từ bình lấy mẫu sang bình định mức có dung tích 100 ml (thể tích V_1). Tráng bình lấy mẫu hai lần bằng 15 ml nước và nhập nước rửa này vào dung dịch mẫu trong bình định mức.

Chú thích - Nếu bình định mức được đậy kín khí thì dung dịch có thể bảo quản được tới 36 h trước khi tiến hành bước tiếp theo của qui trình này (6.7).

6.7 Phân huỷ hydro peroxyt

Đặt bình định mức vào nồi cách thuỷ ở 80 °C trong 30 min. Lấy ra và lắc. Làm nguội bình đến nhiệt độ phòng bằng dòng nước chảy.

6.8 Chuẩn bị dung dịch mẫu để phân tích

Thêm nước vào bình định mức 100 ml đến vạch và lắc. Dùng dung dịch này làm dung dịch mẫu để phân tích.

Chú thích - Nếu bình định mức được đậy kín khí thì dung dịch có thể bảo quản được tới 48 h trước khi tiến hành bước tiếp theo của qui trình này.

Nếu nồng độ NO_x lớn (từ 1000 mg/m^3 đến 5000 mg/m^3) thì pha loãng mẫu hoặc lấy một phần mẫu để phân tích.

7 Cách tiến hành

7.1 Chuẩn bị dãy dung dịch chuẩn

Lấy sáu bình định mức, dung tích 100 ml đã ngâm và rửa bằng dung dịch sunfo cromic, tráng kỹ bằng nước và đánh số từ 0 đến 5. Cho lần lượt dung dịch chuẩn NaNO_2 (4.6) 0,0 ml; 1,0 ml; 2,0 ml; 3,0 ml; 4,0 ml và 5,0 ml. Theo qui trình từ 6.4 đến 6.8 [thêm 50 ml dung dịch hấp thụ (4.1) và 5 ml dung dịch đồng sunfat (4.2) vào bình lấy mẫu (6.4), lắc trong 2 min (6.5), chuyển dung dịch vào bình định mức (6.6), phá huỷ H_2O_2 (6.7) và chuẩn bị dung dịch mẫu để phân tích (6.8)].

Bảng 1 - Nồng độ khối lượng NO_2^- tương ứng trong các bình

Bình số	0	1	2	3	4	5
Dung dịch chuẩn (ml)						
Dung dịch chuẩn công tác NO_2^- 20 mg/l (4.6)	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
Nồng độ khối lượng NO_2^- (mg/l)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0

7.2 Chuẩn bị dãy dung dịch trắng

Chuẩn bị dung dịch trắng như sau:

- Lấy 50 ml dung dịch hấp thụ (4.1) và 5 ml dung dịch đồng sunfat (4.2) cho vào bình định mức dung tích 100 ml.
- Phân huỷ hydro peroxyt như mô tả ở 6.7 rồi thêm nước đến vạch và lắc đều.
- Theo qui trình từ 7.4 a) đến 7.4 c); sau đó để yên dung dịch này ở 15 °C đến 30 °C trong 15 min. Dùng dung dịch này là dung dịch trắng.

7.3 Xây dựng đường chuẩn

Để phân tích các dung dịch chuẩn, tiến hành theo qui trình 7.3.

Vẽ đường chuẩn theo độ hấp thụ của các dung dịch chuẩn với nồng độ khối lượng của nitơ dioxyt (xem hình 1).

Độ dốc của đường chuẩn được tính theo công thức:

$$\frac{\Delta A}{\Delta c} = \frac{1}{f} \quad (1)$$

trong đó

A là độ hấp thụ;

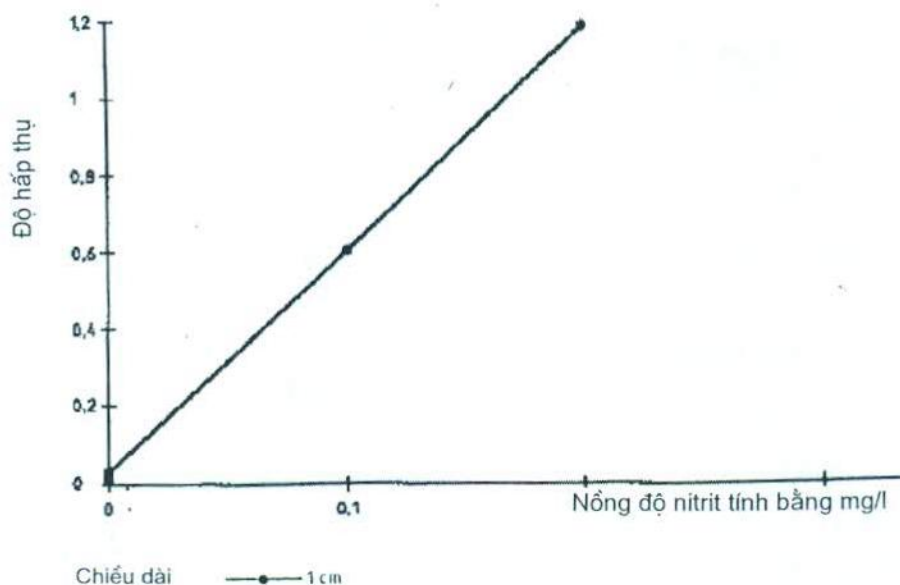
c là nồng độ khối lượng của ion nitrit, tính bằng miligam trên lít;

f là hệ số hiệu chuẩn (tương ứng với bề dày cuvet 1 cm), tính bằng miligam trên lít;

Giá trị điển hình của f là 0,9 mg/l (với bề dày cuvet 1 cm).

7.4 Phân tích

- Hút bằng pipet 20,0 ml (V) dung dịch mẫu vào bình định mức 100 ml;
- Thêm 10 ml dung dịch axit sufanyamit/axit clohydric (4.3);
- Thêm 5 ml dung dịch NEDA (4.4), thêm nước đến vạch và lắc đều;
- Để yên dung dịch trong 15 min ở 15 °C đến 30 °C và đo độ hấp thụ bằng máy đo quang phổ ở bước sóng 545 nm, so sánh với dung dịch trắng. Phân tích trắc quang cần được tiến hành trong 2 h kể từ khi chuẩn bị dung dịch.



Hình 1 - Thí dụ về đường chuẩn cho nitơ oxyt

Chú thích - Nếu nồng độ khối lượng NO trong dung dịch mẫu lớn hơn 1,2 mg/l thì đường chuẩn sẽ không thẳng. Trường hợp này, dung dịch mẫu phải được pha loãng bằng dung dịch trắng đến nồng độ thấp hơn giá trị giới hạn trên (1,2 mg/l).

8 Tính kết quả

8.1 Tính lượng mẫu khí đã lấy

Tính lượng mẫu khí đã lấy, quy về điều kiện khí quyển tiêu chuẩn (0 °C và 101,3 kPa) bằng công thức (2):

$$V_s = V_a \times \frac{273}{101,3} \times \left(\frac{p_1 - p_{w1}}{273 + t_1} - \frac{p_0}{273 + t_0} \right) \quad (2)$$

trong đó

V_s là lượng mẫu khí đã lấy, tính bằng lit;

V_a là dung tích bình lấy mẫu, tính bằng lit;

p_0 là áp suất trong bình trước khi lấy mẫu, tính bằng kilopascal;

p_1 là áp suất trong bình sau khi lấy mẫu, tính bằng kilopascal;

t_0 nhiệt độ trong bình trước khi lấy mẫu, tính bằng độ Celsius (độ C);

t_1 nhiệt độ trong bình sau khi lấy mẫu, tính bằng độ Celsius (độ C);

p_{w1} là áp suất hơi nước ở t_1 (bằng 0 nếu khí khô), tính bằng kilopascal.

$t_1 = t_0$ và công thức (2) được giản lược thành công thức (3)

$$V_s = V_a \times \frac{273}{101,3} \times \left(\frac{p_1 - p_{w1} - p_0}{273 + t_1} \right) \quad (3)$$

Các ký hiệu như ở công thức (2).

8.2 Tính nồng độ khối lượng nitơ oxyt

Tính nồng độ khối lượng nitơ oxyt trong mẫu khí theo nitơ dioxyt bằng công thức (4):

$$c = f \times A \times \frac{nV_t}{V_s} \times 10^3 \quad (4)$$

trong đó

c là nồng độ khối lượng nitơ oxyt (tính theo NO₂) trong mẫu khí, tính bằng miligam trên mét khối;

f là hệ số hiệu chuẩn, tính bằng miligam trên lít dung dịch;

Chú thích - Giá trị của f phải phù hợp với bề dày cuvet, nếu thay cuvet phải dụng lại đường chuẩn.

A là độ hấp thụ;

n là tỷ số pha loãng của dung dịch mẫu: $(0,1/0,02 = 5)$;

V_1 là thể tích của dung dịch mẫu tổng $(0,1\text{ l})$; tính bằng lit;

V_s là thể tích của mẫu khí ở điều kiện tiêu chuẩn như tính ở 8.1, tính bằng lit.

9 Độ chính xác của phương pháp

Độ lặp lại của phương pháp là trong khoảng 3 % tại mức nồng độ khối lượng của nitơ oxyt trong khoảng từ 50 mg/m^3 đến 1000 mg/m^3 .

10 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả gồm những nội dung sau:

- a) Nhận biết đầy đủ mẫu khí;
- b) Lưu lượng khí thải
- c) Kết quả thử ;
- d) Những bất thường trong khi xác định;
- e) Tất cả số liệu cần thiết của lò đốt trong thời gian tiến hành đo;
- f) Mọi thao tác ngoài các thao tác qui định trong tiêu chuẩn này hoặc tiêu chuẩn khác được viện dẫn.

Thư mục tài liệu tham khảo

TCVN 7172 : 2002 (ISO 11564: 1998), Sự phát thải của nguồn tĩnh - Xác định nồng độ khối lượng nitơ oxit - Phương pháp trắc quang dùng naphthyletylendiamin.
