

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9319:2012

ISO 29441:2010

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH TỔNG NITƠ SAU KHI  
PHÂN HỦY BẰNG UV – PHƯƠNG PHÁP SỬ DỤNG PHÂN  
TÍCH DÒNG CHẢY (CFA VÀ FIA) VÀ PHÁT HIỆN PHỔ**

*Water quality – Determination of total nitrogen after UV digestion –  
Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection*

HÀ NỘI – 2012

**Lời nói đầu**

TCVN 9319:2012 hoàn toàn tương đương với ISO 29441:2010

TCVN 9319:2012 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 147  
*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

Phương pháp sử dụng quy trình phân tích dòng chảy liên tục tự động sử dụng hóa chất ướt và đặc biệt phù hợp với quy trình phân tích nước có số lượng mẫu lớn và tần suất phân tích cao (đến 100 mẫu mỗi giờ).

Phương pháp phân tích bơm dòng (FIA, Tài liệu tham khảo [1] [2]) và phân tích dòng chảy liên tục (CFA, Tài liệu tham khảo [3]) là khác nhau. Cả hai phương pháp đều đặc trưng về liều lượng mẫu tự động đưa vào bộ phân phối ở đó các chất phân tích trong mẫu phản ứng với các dung dịch thuốc thử qua bộ phân phối. Quá trình chuẩn bị mẫu có thể được tích hợp trong bộ phân phối. Sản phẩm của phản ứng được đo trong detector dòng chảy (ví dụ máy đo quang).

## Chất lượng nước – Xác định tổng nitơ sau khi phân hủy bằng UV – Phương pháp sử dụng phân tích dòng chảy (CFA và FIA) và phát hiện phổ

*Water quality – Determination of total nitrogen after UV digestion – Method using flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection*

**CẢNH BÁO** – Người sử dụng tiêu chuẩn này cần phải thành thạo với các thực hành trong phòng thí nghiệm thông thường. Tiêu chuẩn này không đề cập tới mọi vấn đề an toàn đối với người sử dụng tiêu chuẩn, nếu có. Người sử dụng có trách nhiệm xây dựng biện pháp bảo đảm an toàn và sức khỏe phù hợp với các qui định của quốc gia.

**QUAN TRỌNG** – Chỉ những nhân viên đã được đào tạo phù hợp mới được tiến hành phép thử theo tiêu chuẩn này.

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định các phương pháp xác định tổng nitơ sau khi phân hủy bằng tia UV trong các loại nước như nước ngầm, nước uống, nước mặt và nước thải với khoảng nồng độ khối lượng của tổng nitơ từ 2 mg/L đến 20 mg/L trong mẫu không pha loãng.

Khoảng nồng độ khác có thể áp dụng nếu giới hạn trên của khoảng nồng độ bằng 10 lần giới hạn dưới (ví dụ 0,2 mg/L đến 2,0 mg/L). Khoảng áp dụng có thể thay đổi theo những thay đổi của các điều kiện vận hành.

**CHÚ THÍCH:** Có thể phân tích nước biển nếu thay đổi độ nhạy của phương pháp và chọn nồng độ dung dịch mang và dung dịch hiệu chuẩn phù hợp với độ muối của mẫu.

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì 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).

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

TCVN 6663-3 (ISO 5667-3), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.*

TCVN 6661-1 (ISO 8466-1), *Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê - Phần 1: Đánh giá thống kê các hàm chuẩn tuyến tính.*

TCVN 6661-2 (ISO 8466-2), *Chất lượng nước. Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê. Phần 2: Nguyên tắc hiệu chuẩn đối với các hàm chuẩn bậc hai không tuyến tính.*

ISO 13395, *Water quality – Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection [Chất lượng nước – Xác định nitơ nitrit và nitơ nitrat và tổng nitơ, nitrit và nitơ nitrat bằng phân tích dòng chảy (CFA và FIA) và phát hiện phổ].*

### **3 Cản trở**

Các mẫu có giá trị pH cực trị và các mẫu có dung lượng đệm cao có khả năng gây cản trở. Nên phân tích một số mẫu đã pha loãng và kiểm tra độ ổn định của kết quả.

Nồng độ các chất hữu cơ cao có thể gây ra các vấn đề như không đủ khả năng oxy hóa. Đối với mẫu chứa hàm lượng cacbon hữu cơ tổng (TOC) lớn hơn 100 mg/L, có thể giảm kết quả xác định nitơ. Nếu dự đoán được hàm lượng TOC lớn hơn 100 mg/L, thì phải chạy vài mẫu pha loãng để kiểm tra độ ổn định của kết quả, hoặc áp dụng kỹ thuật thêm chuẩn.

Nếu mẫu chứa các hạt có kích thước lớn (đường kính,  $d > 50 \mu\text{m}$ ), cần có thiết bị làm đồng nhất mẫu (6.3.3).

Trong mẫu nước biển, có thể có nồng độ canxi và magie cao. Trong một môi trường kiềm, có thể tạo ra hydroxyt magie hoặc hydroxyt khác hoặc canxi cacbonat gây cản trở tới việc phân hủy mẫu bằng UV.

### **4 Nguyên tắc**

Mẫu được xử lý trước với dung dịch đệm peroxodisunphat và bức xạ nhiệt UV. Nitrat được tạo thành và được xác định bằng phân tích bơm dòng (FIA) hoặc bằng phân tích dòng chảy liên tục (CFA). Đối với FIA, mẫu được đưa vào dòng dung dịch đệm liên tục (dòng mang) bằng van bơm trong khi với CFA mẫu được trộn liên tục với dung dịch đệm. Nitrat trong mẫu được cadimi kim loại khử thành nitrit (Tài liệu tham khảo [4]). Tiếp sau đó, dung dịch thuốc thử axit phosphoric cũng liên tục được bổ sung vào. Nitrit từ quá trình khử nitrat diazo hóa sulfanilamin trong dung dịch axit thành muối diazonium sau đó kết hợp với *N*-(1-naphtyl)etylendiamin tạo thành thuốc nhuộm đỏ có tính tan (xem ISO 13395 và Tài liệu tham khảo [5]).

### **5 Thuốc thử**

Trong quá trình phân tích, ngoại trừ có quy định khác, chỉ sử dụng các thuốc thử được công nhận chất lượng phân tích. Kiểm tra giá trị trắng của thuốc thử thường xuyên (xem 8.4).

#### **5.1 Thuốc thử chung**

**5.1.1 Nước**, phù hợp với loại 1 như qui định trong TCVN 4851:1989 (ISO 3696:1987).

- 5.1.2 Axit phosphoric,  $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,71 \text{ g/mL}$ .
- 5.1.3 Kali peroxodisunphat,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .
- 5.1.4 Natri hydroxyt,  $\text{NaOH}$ .
- 5.1.5 Titan tetraclorua,  $\text{TiCl}_4$ , lỏng, sản phẩm thương mại.
- 5.1.6 Sulfanilamid, 4-aminobenzensulfonamid,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ .
- 5.1.7 N-(1-naphtyl)etylendiamin dihydroclorua, [N-(1-naphtyl)-1,2-diaminoetan dihydroclorua,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ ].
- 5.1.8 Natri nitrit,  $\text{NaNO}_2$ , sấy khô đến khối lượng không đổi ở  $150^\circ\text{C}$ .
- 5.1.9 Kali nitrat,  $\text{KNO}_3$ , sấy khô đến khối lượng không đổi ở  $150^\circ\text{C}$ .
- 5.1.10 Imidazole,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ .
- 5.1.11 Axit hydorcloric
- 5.1.11.1 Axit hydorcloric I, đậm đặc,  $w(\text{HCl}) = 37 \%$ .
- 5.1.11.2 Axit hydorcloric II,  $c(\text{HCl}) = 4 \text{ mol/L}$ .
- 5.1.11.3 Axit hydorcloric III,  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ .
- 5.1.12 Diclorometan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- 5.1.13 Dung dịch đồng (II) sunphat I,  $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 2,5 \text{ g/L}$ .
- 5.1.14 Dung dịch đồng (II) sunphat II,  $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ g/L}$ .
- 5.1.15 Axit boric,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .
- 5.1.16 Axit sunfuric I,  $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/mL}$ .
- 5.1.17 Axit sunfuric II,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$ .
- 5.1.18 Urê,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .
- 5.1.19 Hạt Cadimi (Cd), kích thước hạt ví dụ 0,3 mm đến 1,5 mm (đối với FIA nên dùng 0,3 mm đến 0,8 mm). Khả năng khử tối thiểu đạt tới 90 % (xem 6.1.4 và 6.2.4).
- 5.1.20 Dung dịch gốc imidazole,  $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2) = 1 \text{ mol/L}$  (Hình A.1, R1).

Hòa tan 68,1 g imidazole (5.1.10) trong khoảng 800 mL nước (5.1.1) trong cốc 1 L.

Vừa khuấy bằng que khuấy từ, vừa thêm axit hydrocloric I (5.1.11.1) và sử dụng điện cực pH (6.3.2) điều chỉnh pH đến 7,5.

Chuyển dung dịch vào bình định mức một vạch 1000 mL. Làm đầy đến vạch mức bằng nước (5.1.1).

Dung dịch bền trong 4 tuần nếu giữ trong bình thủy tinh nâu ở nhiệt độ phòng.

**5.1.21 Dung dịch gốc urê,  $\rho(N) = 1000$  mg/L.**

Trong bình định mức một vạch 500 mL, hòa tan 1,0717 g urê (5.1.18) trong nước (5.1.1). Thêm 0,5 mL diclorometan (5.1.12) làm chất bảo quản. Làm đầy đến vạch mức bằng nước.

Dung dịch bền trong 1 năm nếu giữ ở nhiệt độ  $(4 \pm 2)$  °C.

**5.1.22 Dung dịch làm việc urê,  $\rho(N) = 20$  mg/L**

Pha loãng 5 mL dung dịch gốc urê (5.1.21) bằng nước (5.1.1) trong bình định mức một vạch 250 mL. Axit hóa dung dịch bằng axit sunfuric II (5.1.17) đến  $\text{pH} \leq 2$ .

Dung dịch bền trong 1 tháng nếu giữ ở nhiệt độ  $(4 \pm 2)$  °C.

**5.1.23 Dung dịch đệm đồng (II) sunphat**

Trộn đều 20 mL dung dịch đồng (II) sunphat (5.1.14) và 20 mL dung dịch gốc imidazole (5.1.20) trong cốc 50 mL.

Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi dùng.

**5.1.24 Dung dịch thuốc thử (Hình A.1, R2 và Hình A.2, R1; xem ISO 13395)**

Trong bình định mức một vạch 500 mL, hòa tan 5 g sunfanilamid (5.1.6) và 0,5 g *N*-(1-naphtyl)etylendiamin dihydroclorua (5.1.7) trong nước (5.1.1), thêm 75 mL axit phosphoric (5.1.2). Làm đầy đến vạch mức bằng nước (5.1.1).

Giữ dung dịch trong chai thủy tinh nâu, dung dịch bền trong 1 tháng.

CHÚ THÍCH: Dung dịch sunfanilamid (5.1.6) và *N*-(1-naphtyl)etylendiamin dihydroclorua (5.1.7) có thể được chuẩn bị riêng rẽ và được phân chia liều lượng vào bộ phân phối bằng các đường ống khác nhau.

Trước khi sử dụng, loại khí dung dịch R2 cho FIA, ví dụ dùng lọc màng (chân không).

**5.1.25 Dung dịch gốc nitrit (N),  $\rho(N) = 100$  mg/L**

Trong bình định mức một vạch 1000 mL, hòa tan 492,6 mg natri nitrit (5.1.8) trong nước (5.1.1). Làm đầy đến vạch mức bằng nước (5.1.1).

Dung dịch bền trong ít nhất 2 tuần nếu giữ trong chai thủy tinh đầy kín ở  $(4 \pm 2)$  °C.

**5.1.26 Dung dịch nitrit (N),  $\rho(N) = 20$  mg/L**

Dùng pipet lấy 20 mL dung dịch gốc nitrit (5.1.25) cho vào bình định mức một vạch 100 mL. Làm đầy đến vạch mức bằng nước (5.1.1).

Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi dùng.

**5.1.27 Dung dịch nitrat (N),  $\rho(N) = 200$  mg/L**

Trong bình định mức một vạch 100 mL, hòa tan 144,4 mg kali nitrat (5.1.9) trong nước (5.1.1). Làm đầy đến vạch mức bằng nước (5.1.1). Axit hóa dung dịch tiêu chuẩn này bằng axit sunfuric II (5.1.17) đến  $\text{pH} < 2$ .

Dung dịch bền ít nhất trong 1 tháng.

#### 5.1.28 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn bằng cách pha loãng dung dịch nitrat(N) (5.1.27). Nên chuẩn bị ít nhất năm dung dịch hiệu chuẩn có năm nồng độ khác nhau.

Ví dụ, tiến hành theo Bảng 1 để chuẩn bị 10 dung dịch hiệu chuẩn.

Chuẩn bị tất cả dung dịch hiệu chuẩn ngay trước khi đo.

#### 5.1.29 Dung dịch trắng, để pha loãng mẫu và đo mẫu trắng (Điều 7 và Điều 8).

Axit hóa nước tới pH  $\approx$  2 bằng axit sunfuric II (5.1.17).

### 5.2 Thuốc thử bổ sung đối với FIA (xem 6.1)

#### 5.2.1 Thuốc thử oxy hóa FIA (Hình A.1, R3)

Trong bình định mức một vạch 250 mL, pha loãng 6,8 mL axit sunfuric II (5.1.17) vào khoảng 200 mL nước (5.1.1). Hòa tan 7,2 g axit boric (5.1.15) và 10,1 g kali peroxodisunphat (5.1.3) và làm đầy đến vạch mức bằng nước (5.1.1).

Dung dịch bền trong 1 ngày nếu giữ ở 2 °C đến 8 °C. Không được đậy kín bình đựng thuốc thử.

**Bảng 1 – Chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn đối với tổng nitơ (N)**

Nồng độ nitrat (N) mg/L	Thể tích của dung dịch nitrat (N) (5.1.27) được pha loãng với nước (5.1.1) tới 100 mL mL
2	1
4	2
6	3
8	4
10	5
12	6
14	7
16	8
18	9
20	10

#### 5.2.2 Thuốc thử oxy hóa FIA II (Hình A.1, R4).

Trong bình định mức một vạch 250 mL, hòa tan 6,0 g natri hydroxit (5.1.4) và 10,1 g kali peroxodisunphat (5.1.3) trong khoảng 200 mL nước (5.1.1). Làm đầy đến vạch mức bằng nước (5.1.1).



## TCVN 9319:2012

Dung dịch bền trong 1 tuần nếu giữ ở 2 °C đến 8 °C. Không được đậy kín bình đựng thuốc thử.

### 5.2.3 Dung dịch mang FIA (Hình A.1, C).

Trộn đều 1000 mL nước (5.1.1) với 100 µL dung dịch đồng (II) sunphat (5.1.13). Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi dùng.

Trước khi sử dụng, loại khí dung dịch, ví dụ dùng lọc màng (chân không).

### 5.3 Thuốc thử bổ sung đối với CFA (xem 6.2).

**5.3.1 Poly(etylen glycol) dedoxyl ete**,  $[\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{C}_{12}\text{H}_{21}]$ , chất hoạt động bề mặt, nhiệt độ nóng chảy từ 33 °C đến 41 °C, dung dịch nước với phần khối lượng 30 %.

### 5.3.2 Thuốc thử oxy hóa CFA (Hình A.2, R5).

Dùng bình định mức 1000 mL, hòa tan 45,0 g kali peroxodisunphat (5.1.3) trong khoảng 900 mL nước (5.1.1). Hòa tan 12,0 g natri hydroxyt (5.1.4) trong dung dịch này. Làm đầy đến vạch mức bằng nước (5.1.1). Không được làm nóng dung dịch, nếu không peroxodisunphat tự giải phóng oxy.

Dung dịch bền trong 2 tuần nếu giữ ở nhiệt độ phòng.

Chất xúc tác titan có thể được dùng để thúc đẩy quá trình phân hủy hợp chất nitơ. Chuẩn bị xúc tác bằng cách pha loãng 5 mL titan tetraclorua (5.1.5) trong 200 mL nước (5.1.1), và thêm 0,25 mL dung dịch này vào thuốc thử oxy hóa CFA.

### 5.3.3 Dung dịch đệm CFA I (Hình A.2, R4).

Hòa tan 24,0 g axit boric (5.1.15) trong bình định mức một vạch 1000 mL bằng nước (5.1.1). Làm đầy đến vạch mức bằng nước (5.1.1).

Dung dịch bền trong 1 tháng nếu giữ ở nhiệt độ phòng.

### 5.3.4 Dung dịch đệm CFA II (Hình A.2, R3).

Trong bình định mức một vạch 1000 mL, hòa tan 5,0 g  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  (5.3.6) trong 500 mL dung dịch gốc imidazole (5.1.20). Làm đầy đến vạch mức bằng nước (5.1.1), thêm 1 mL poly(etylen glycol) dodexyl ete (5.3.1) và lắc đều.

Dung dịch bền trong 1 tháng nếu giữ ở nhiệt độ phòng.

### 5.3.5 Dung dịch đệm CFA III (Hình A.2, R2).

Pha loãng 250 mL dung dịch gốc imidazole (5.1.20) thành 1000 mL với nước (5.1.1). Thêm 1 mL dung dịch poly(etylen glycol) dedoxyl ete (5.3.1) và lắc đều.

**5.3.6 Axit etylendinitrilotetraaxetic**, muối dinatri, ngậm hai phân tử nước,  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 6 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và thiết bị sau.

6.1 Phân tích bơm dòng, thông thường bao gồm các hợp phần được quy định từ 6.1.1 đến 6.1.9 (xem Hình A.1).

6.1.1 Bình chứa thuốc thử.

6.1.2 Bơm xung thấp, với các đường ống của bơm phù hợp, trơ với hóa chất.

6.1.3 Bơm mẫu, thể tích bơm 30  $\mu\text{L}$  (hoặc 400  $\mu\text{L}$  với nồng độ nhỏ hơn).

6.1.4 Bộ khử cadimi, hiệu suất khử tối thiểu 90 %, ví dụ ống cadimi (Tài liệu tham khảo [5]) có đường kính trong là 1,1 mm hoặc cột cadimi (5.1.19), ví dụ chiều dài 120 mm.

Các ống khử khác có thể sử dụng nếu khả năng khử lớn hơn 90 %. Nên sử dụng các kỹ thuật có sẵn khác (ví dụ bộ khử sử dụng enzym).

6.1.5 Ống dẫn và vòng phản ứng, có đường kính trong 0,5 mm đến 0,8 mm, ống nối và ống nối chữ T làm bằng nhựa trơ với hóa chất.

6.1.6 Detector quang, có ngăn đo dòng, khoảng bước sóng từ 520 nm đến 560 nm.

6.1.7 Bộ ghi (ví dụ bộ ghi đồ thị dải, tích hợp hoặc máy in/máy vẽ), thường dùng loại ghi các tín hiệu chiều cao pic.

6.1.8 Thiết bị lấy mẫu tự động, nếu cần.

6.1.9 Bộ phản ứng UV hoặc thủy phân

6.2 Phân tích dòng chảy liên tục, thường bao gồm các bộ phận được quy định từ 6.2.1 đến 6.2.9 (xem Hình A.2).

6.2.1 Thiết bị lấy mẫu tự động, hoặc các thiết bị khác có khả năng cung cấp mẫu lặp.

6.2.2 Bình chứa thuốc thử.

6.2.3 Bơm xung thấp, với các đường ống của bơm phù hợp, trơ với hóa chất.

6.2.4 Bộ khử cadimi, hiệu suất khử tối thiểu 90 %, ví dụ cột nhồi cadimi (5.1.19) có đường kính trong 4,0 mm và chiều dài tối thiểu 50 mm (xem 6.1.4).

Xem đoạn 2 của 6.1.4.

6.2.5 Bộ phân phối có bộ tạo bọt khí (nên sử dụng nitơ), cấp mẫu và thuốc thử, có hệ thống ống dẫn và lắp với khớp nối thích hợp làm bằng nhựa hoặc kim loại trơ với hóa chất. Nếu sử dụng bộ khử cadimi thì yêu cầu khí không có oxy. Trước khi bơm vào cột cadimi, loại khí dòng chảy, nếu không khí được sử dụng để phân đoạn dòng chảy.

6.2.6 Ngăn thấm tách, ví dụ màng xenlulo, nếu cần, phù hợp với sự pha loãng mẫu (sau khi phân hủy) hoặc phù hợp với việc loại bỏ các hợp chất cản trở.

6.2.7 Detector quang, có ngăn đo dòng, khoảng bước sóng từ 520 nm đến 560 nm.

**6.2.8 Bộ ghi** (ví dụ bộ ghi đồ thị dài, tích hợp hoặc máy in/máy vẽ), thường dùng loại ghi các tín hiệu chiều cao pic.

### **6.2.9 Bộ phản ứng UV hoặc thủy phân**

CHÚ THÍCH: Hình A.2 trình bày hệ thống dòng chảy (CFA) có đường kính trong khoảng 2 mm. Cũng có thể sử dụng kích thước đường kính khác (ví dụ 1 mm).

## **6.3 Thiết bị phụ trợ được dùng cho FIA và CFA**

**6.3.1 Bộ lọc màng, để loại khí dung dịch cho FIA, với màng lọc có cỡ lỗ 0,45  $\mu\text{m}$ .** Nên sử dụng màng lọc làm bằng xenlulo axetat.

**6.3.2 Điện cực pH.**

**6.3.3 Thiết bị làm đồng nhất [ví dụ Ultra-Turrax<sup>1)</sup>], nếu cần.**

**6.3.4 Bơm tiêm, dung tích danh định 25 mL.**

## **7 Lấy mẫu và xử lý sơ bộ mẫu**

Trước khi sử dụng, rửa sạch tất cả các bình chứa sẽ tiếp xúc với mẫu bằng nước (5.1.1) (xem TCVN 6663-3 (ISO 5667-3)).

Đối với tổng nitơ, lấy mẫu vào bình thủy tinh hoặc bình polyeten. Axit hóa các mẫu này bằng axit sunfuric II (5.1.17) đến khoảng pH bằng 2. Lưu giữ mẫu trong ít nhất 12 h để hòa tan và phân hủy sơ bộ nitơ hạt.

Thời gian lưu giữ tối đa là một tháng tại 2 °C đến 8 °C.

Lượng chất rắn lơ lửng không vượt quá 30 mg/L. Nếu nồng độ cao hơn, pha loãng mẫu sau khi làm đồng nhất với dung dịch mẫu trắng (5.1.29).

Như là một ngoại lệ, mẫu có thể được bảo quản trong tủ lạnh ở khoảng -20 °C trong 8 ngày, nếu khả năng bảo quản này được kiểm tra.

Trước khi đo, pha loãng các mẫu có chứa nồng độ muối tổng nhiều hơn 30 g/L bằng dung dịch mẫu trắng (5.1.29).

## **8 Cách tiến hành**

### **8.1 Chuẩn bị, hoạt hóa và kiểm tra bộ khử cadimi**

#### **8.1.1 Cột nhồi hạt cadimi**

---

<sup>1)</sup> Ví dụ về sản phẩm thương mại phù hợp. Thông tin này được đưa ra chỉ tạo thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này mà không phải là xác nhận của tiêu chuẩn về sản phẩm này.

Lấy một lượng vừa đủ hạt cadimi (5.1.19) để nhồi vào cột (xem 6.1.4 hoặc 6.2.4) vào trong cốc 25 mL. Khuấy với axit hydrochloric II (5.1.11.2) cho đến khi bề mặt hạt cho ánh kim loại.

CHÚ THÍCH: Hạt cadimi hoạt hóa và cột có bán sẵn trên thị trường.

Loại bỏ axit bằng cách xả vài lần bằng nước (5.1.1).

Gạn nước và khuấy hạt hai lần trong khoảng 2 min với dung dịch đồng (II) sunphat (5.1.14). Bề mặt của hạt trở lại màu đen.

Gạn và rửa cẩn thận bằng nước (5.1.1).

Cho hạt vào đầy cột, tránh bọt khí và các lỗ hỏng, và chặn phần cuối của cột (ví dụ bằng bông thủy tinh).

Lắp cột vào hệ thống dòng chảy và hoạt hóa bộ khử bằng sử dụng dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ cao nhất (5.1.28) ba lần.

Đo lặp lại dung dịch hiệu chuẩn (5.1.28) với nồng độ nitrat (N) 20 mg/L, cho đến khi kết quả thu được ổn định.

Cột cadimi có thể được lưu giữ không có bọt khí, trong dung dịch gốc imidazole (5.1.20). Trước khi sử dụng lại, ổn định và hoạt hóa cột như quy định ở trên.

### 8.1.2 Ống cadimi

Dùng bơm tiêm (6.3.4), hút khoảng 5 mL dung dịch đệm đồng (II) sunphat (5.1.23) vào ống cadimi (xem 6.1.4) và để phản ứng trong khoảng 5 min. Lặp lại quy trình, tránh bọt khí.

Dùng bơm tiêm, hút khoảng 20 mL dung dịch gốc imidazole (5.1.20) bơm qua ống và để phản ứng, tránh bọt khí.

Lắp cột vào hệ thống dòng chảy, hoạt hóa và ổn định như quy định trong 8.1.1.

Ống cadimi có thể được lưu giữ không có bọt khí, trong dung dịch gốc imidazole (5.1.20). Trước khi đo, ổn định hoặc xử lý, nếu cần (xem 8.1.3), bằng dung dịch đệm đồng (II) sunphat (5.1.23).

### 8.1.3 Kiểm tra khả năng khử của bộ khử cadimi

Có thể kiểm tra khả năng khử của bộ khử cadimi (6.1.4, 6.2.4) bằng cách thay thuốc thử oxy hóa (5.3.2 đối với CFA; 5.2.1 và 5.2.2 đối với FIA) bằng nước (5.1.1) và bộ phản ứng UV đã tắt.

Phân tích lần lượt dung dịch hiệu chuẩn nitrat (5.1.28) và dung dịch nitrit (5.1.26) với nồng độ khối lượng nitơ cho từng dung dịch là 20 mg/L, và so sánh với giá trị đo được.

Nếu giá trị nitrat đo được thấp hơn 90 % so với giá trị nitrit đo được, tiến hành các biện pháp phù hợp theo 8.1.1 và 8.1.2 để thu được khả năng khử ít nhất 90 %.

Kiểm tra khả năng khử lần nữa, trước khi phân tích từng loạt mẫu.

## 8.2 Độ nhạy và kiểm tra quá trình phân hủy

Dung dịch hiệu chuẩn (5.1.28) với nồng độ nitrat (N) 10 mg/L, đo bằng hệ thống (FIA hoặc CFA) phải cho độ hấp thụ ít nhất 0,04 với chiều dài quang 10 mm.

## TCVN 9319:2012

CHÚ THÍCH: Nếu detector quang (xem 6.1.6 hoặc 6.2.7) không cho kết quả độ hấp thụ, độ hấp thụ có thể được xác định bằng cách so sánh với một máy đo quang đo độ hấp thụ bên ngoài.

Phân tích lần lượt dung dịch hiệu chuẩn nitrat (5.1.28) và dung dịch làm việc urê (5.1.22) với nồng độ khối lượng nitơ cho từng dung dịch là 20 mg/L, và so sánh với giá trị đo được.

Nếu giá trị urê đo được thấp hơn 85 % so với giá trị nitrat đo được, tiến hành các biện pháp phù hợp bằng cách làm sạch hệ thống bằng axit hydrochloric III (5.1.11.3) hoặc thay mới đèn UV.

Kiểm tra quá trình phân hủy UV hàng tuần.

### 8.3 Chuẩn bị đo

Lắp hệ thống dòng chảy theo phương pháp xác định như yêu cầu (CFA hoặc FIA).

Trước khi đo tổng nitơ, bơm liên tục dung dịch thuốc thử qua hệ thống trong khoảng 10 min mà không có bộ khử cadimi và sau đó bơm liên tục dung dịch thuốc thử qua hệ thống trong khoảng 20 min với vận hành bộ khử cadimi. Ghi và điều chỉnh độ hấp thụ tại điểm "không".

Hệ thống vận hành trong điều kiện đường nền ổn định. Tỉ số tín hiệu trên ngưỡng nền phù hợp phải đạt được ít nhất là 3:1. Tiến hành các bước phản ứng tiếp theo như quy định trong 8.4 đến 8.6.

### 8.4 Giám sát thuốc thử trắng

Để đường nền ổn định.

Thay cho dung dịch đệm (R2) và dung dịch thuốc thử (R1), bơm nước (5.1.1) vào hệ thống trong 2 min và ghi lại sự thay đổi tín hiệu đo.

Nếu độ hấp thụ thay đổi lớn hơn 0,030 trên mỗi 10 mm chiều dài quang, thì nước hoặc dung dịch thuốc thử đang được dùng bị nhiễm bẩn. Tiến hành các biện pháp thích hợp để loại trừ cản trở.

Sau đó thay dung dịch thuốc thử lại lần nữa.

### 8.5 Hiệu chuẩn

Chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn (5.1.28). Hiệu chuẩn bằng cách thêm lần lượt dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch trắng (5.1.29).

Trước khi hiệu chuẩn, cài đặt điểm "không" của thiết bị, nếu cần, theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Xác định các giá trị đo được từ các dung dịch hiệu chuẩn đã dùng theo hướng dẫn của nhà sản xuất, nếu chúng không mâu thuẫn với quy định của tiêu chuẩn này.

Điều kiện của phép thử đối với hiệu chuẩn mẫu và đo mẫu (8.6) là như nhau. Độ lớn của tín hiệu đo được tỉ lệ với nồng độ khối lượng nitơ (N). Thiết lập đường hồi quy từ các giá trị đo được.

Tính đường cong hiệu chuẩn như quy định trong TCVN 6661-1 (ISO 8466-1).

Áp dụng Công thức tổng quát (1) như dưới đây với  $y$  là giá trị đo được, tính bằng đơn vị tương ứng của thiết bị:

$$y = b\rho_{(N)} + a \quad (1)$$

trong đó:

$b$  là độ dốc của hàm hiệu chuẩn, tính theo đơn vị tương ứng của thiết bị nhân với lít trên miligam;

$\rho_{(N)}$  là nồng độ khối lượng của nitơ (N) tính bằng miligam trên lít;

$a$  là giao cắt với trục hoành của hàm hiệu chuẩn, tính theo đơn vị tương ứng của thiết bị.

Nếu độ tuyến tính của phép thử trong TCVN 6661-1 (ISO 8466-1) cho thấy đường cong hiệu chuẩn không tuyến tính, tính đường cong hiệu chuẩn như quy định trong TCVN 6661-2 (ISO 8466-2).

### 8.6 Đo mẫu

Phân tích mẫu, xử lý sơ bộ như Điều 7, theo đúng cách như đối với dung dịch hiệu chuẩn (5.1.28), với hệ thống dòng chảy phù hợp (đối với FIA, xem 6.1 và Hình A.1; đối với CFA, xem 6.2 và Hình A.2).

Nếu nồng độ khối lượng được xác định nằm ngoài phạm vi hợp lý của dải đo đã chọn thì phải pha loãng mẫu hoặc phân tích sử dụng dải đo khác.

Kiểm tra tính đúng đắn của hàm hiệu chuẩn cho từng dải đo sau mỗi loạt đo mẫu, nhưng nhiều nhất là sau 10 đến 20 mẫu bằng cách dùng một dung dịch hiệu chuẩn với từng dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ bằng một phần ba về phía dưới và phía trên của dải đo tương ứng. Nếu cần thì lập đường chuẩn (8.5) mới.

Sau khi đo, lưu giữ bộ khử cadimi trong dung dịch imidazole không có oxy (xem đoạn cuối của 8.1.1 và 8.1.2).

## 9 Đánh giá

Xác định nồng độ khối lượng của chất cần xác định trong dung dịch đo sử dụng các giá trị đo đã thu được như quy định trong 8.6, từ hàm hiệu chuẩn (8.5).

Để đánh giá, sử dụng hàm hiệu chuẩn thích hợp. Không ngoại suy một phía dải đo đã chọn.

Nồng độ khối lượng  $\rho(N)$  nitơ trong mẫu, tính bằng miligam trên lít, theo Công thức (2):

$$\rho(N) = \frac{y - a}{b} \quad (2)$$

Trong đó các biến số được giải thích như quy định trong 8.5.

Đối với tính toán kết quả trong trường hợp đường hiệu chuẩn không tuyến tính, xem TCVN 6661-2 (ISO 8466-2).

## 10 Biểu thị kết quả

Báo cáo kết quả với hai chữ số có nghĩa.

## **TCVN 9319:2012**

VÍ DỤ:

Tổng nitơ (N): 2,9 mg/L

Tổng nitơ (N): 13 mg/L

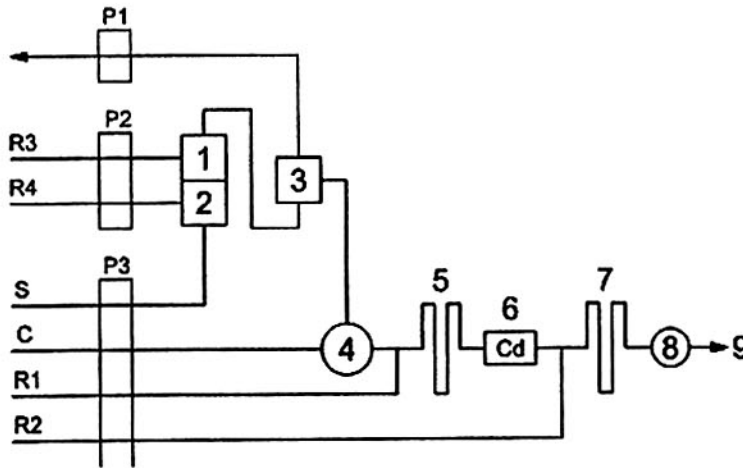
### **11 Báo cáo thử nghiệm**

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Tất cả các thông tin cần thiết để nhận dạng đầy đủ mẫu nước;
- c) Yêu cầu kỹ thuật của qui trình được áp dụng (CFA hoặc FIA);
- d) Mô tả quá trình xử lý mẫu sơ bộ mẫu;
- e) Mô tả loại thiết bị hoặc các điều kiện dòng chảy;
- f) Kết quả thử xác định được, biểu thị theo Điều 10;
- g) Độ chính xác và độ đúng của các kết quả, nếu có giá trị;
- h) Những chi tiết thao tác không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là tùy chọn, cùng với những chi tiết ngẫu nhiên có thể ảnh hưởng đến kết quả thử.

Phụ lục A  
(Tham khảo)

Ví dụ về các hệ thống phân tích dòng chảy (6.1 hoặc 6.2) để xác định tổng nitơ sau khi phân hủy mẫu bằng UV (2 mg/L đến 20 mg/L)



**CHÚ DẪN**

C Dung dịch mang (5.2.3), 1,6 mL/min

P1 Bơm mẫu

P2 Bơm, chỉ lưu lượng dòng tính bằng mL/min (6.1.2)

P3 Bơm, chỉ lưu lượng dòng tính bằng mL/min (6.1.2)

R1 Dung dịch gốc imidazole (5.1.20), 0,80 mL/min

R2 Dung dịch thuốc thử (5.1.24), 1,20 mL/min

R3 Thuốc thử oxy hóa FIA I (5.2.1), 0,70 mL/min

R4 Thuốc thử oxy hóa FIA II (5.2.2), 0,70 mL/min

S Mẫu, 1,20 mL/min

1 Buồng phản ứng UV (6.1.9), 254 nm, 9 W, có cuộn phản ứng, đường kính trong 0,7 mm, chiều dài 5000 mm

2 Buồng phản ứng nhiệt, 105 °C, có cuộn phản ứng, đường kính trong 0,8 mm, chiều dài 8000 mm

3 Trạm loại khí

4 Buồng bơm mẫu, 30  $\mu$ L

5 Cuộn phản ứng, chiều dài 500 mm, đường kính trong 0,5 mm

6 Bộ khử cadimi (Cd) (6.1.4).

7 Cuộn phản ứng, chiều dài 1500 mm, đường kính trong 0,5 mm

8 Detector, chiều dài quang 10 mm, vận hành ở bước sóng từ 520 nm đến 560 nm (6.1.6)

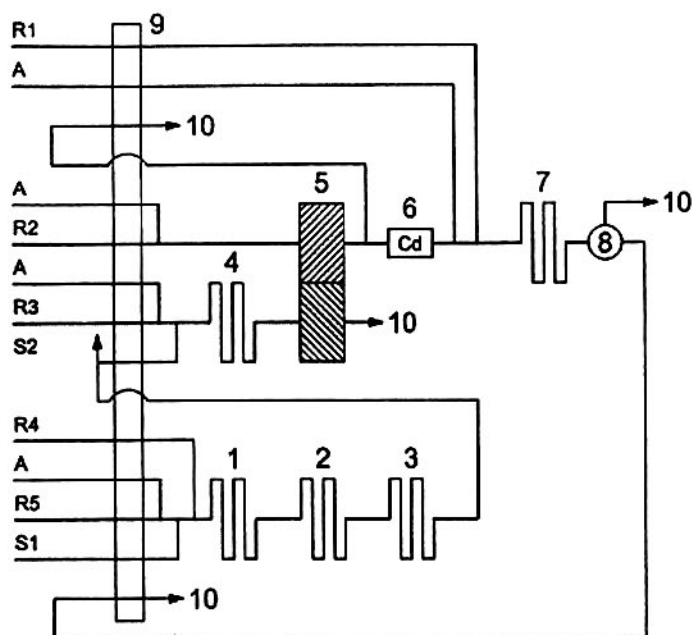
9 Thải

**Hình A.1 – Ví dụ hệ thống phân tích dòng chảy (FIA) để xác định tổng nitơ trong dải đo từ 2 mg/L đến 20 mg/L phù hợp với 6.1**

CHÚ THÍCH 1: Thể tích buồng bơm mẫu 400  $\mu$ L là phù hợp để xác định tổng nitơ trong dải đo từ 0,2 mg/L đến 2 mg/L.

CHÚ THÍCH 2: Ngăn thấm tách ví dụ có màng bằng xenlulo phù hợp cho pha loãng mẫu (sau khi phân hủy) hoặc phù hợp với việc loại bỏ chất cản trở, có thể được đưa vào bộ phân phối mẫu (so với 6.2.6).





### CHÚ DẪN

- |    |   |    |  |
|----|---|----|--|
| A  | Không khí, lưu lượng dòng 0,42 mL/min                     | 1  | Cuộn phản ứng, chiều dài 680 mm, đường kính trong 1,5 mm                                 |
| R1 | Dung dịch thuốc thử (5.1.24), lưu lượng dòng 0,23 mL/min  | 2  | Bộ phân hủy UV có đèn UV (8 W) và lõi thạch anh 3320 mm, đường kính trong 1,8 mm (6.2.9) |
| R2 | Dung dịch đệm CFA III (5.3.5), lưu lượng dòng 1,40 mL/min | 3  | Cuộn phản ứng, 90 °C, chiều dài 2700 mm, đường kính trong 2,0 mm                         |
| R3 | Dung dịch đệm CFA II (5.3.4), lưu lượng dòng 0,80 mL/min  | 4  | Cuộn phản ứng, chiều dài 350 mm, đường kính trong 1,5 mm                                 |
| R4 | Dung dịch đệm CFA I (5.3.3), lưu lượng dòng 0,42 mL/min   | 5  | Ngăn thấm tách, 150 mm (6.2.6)   |
| R5 | Thuốc thử oxy hóa CFA (5.3.2), lưu lượng dòng 1,20 mL/min | 6  | Bộ khử cadimi (Cd) (6.2.4).  |
| S1 | Mẫu, lưu lượng dòng 0,16 mL/min                           | 7  | Cuộn phản ứng, chiều dài 2000 mm, đường kính trong 1,5 mm                                |
| S2 | Mẫu, lưu lượng dòng 0,32 mL/min                           | 8  | Detector, bước sóng từ 520 nm đến 560 nm, chiều dài quang 10 mm (6.2.7)                  |
|    |   | 9  | Bơm (6.2.3)  |
|    |   | 10 | Thải   |

**Hình A.2 – Ví dụ hệ thống phân tích dòng chảy liên tục (CFA) để xác định tổng nitơ trong dải đo từ 2 mg/L đến 20 mg/L phù hợp với 6.2**

CHÚ THÍCH 3: Việc thêm dung dịch titan tetrachlorua (để chuẩn bị thuốc thử, xem đoạn cuối của 5.3.2) vào hỗn hợp tái tạo để phân thể tích cuối cùng của xúc tác 0,001 % phân hủy.

## Phụ lục B

(Tham khảo)

## Số liệu độ đúng

Kết quả của phép thử liên phòng thí nghiệm do Hà Lan thực hiện trong năm 2008-09/10 được trình bày trong Bảng B.1 và B.2.

Bảng B.1 – Số liệu thống kê đối với phép xác định nitơ(N) bằng phân tích bơm dòng

Mẫu	Nền mẫu <sup>a</sup>	Số phòng thí nghiệm sau khi loại giá trị ngoại lai	Số kết quả phân tích sau khi loại giá trị ngoại lai	Số lượng giá trị ngoại lai	Giá trị ấn định	Giá trị trung bình tổng (không có giá trị ngoại lai)	Tỉ lệ thu hồi	Độ lệch chuẩn tái lập	Hệ số biến thiên của độ tái lập	Độ lệch chuẩn lặp lại	Hệ số biến thiên của độ lặp lại
		$p$	$n$	$n_{OP}$ %	$\rho_{ass}$ mg/L	$\bar{\rho}$ mg/L	$\eta$ %	$s_R$ mg/L	$C_{V,R}$ %	$s_r$ mg/L	$C_{V,r}$ %
1	Nước uống đã thêm chuẩn	11	57	1,7	3,29	3,32	100,9	0,097	2,9	0,080	2,4
2	Nước uống đã thêm chuẩn	11	57	3,4	16,79	16,6	99,0	0,39	2,4	0,36	2,2
3	Nước mặt đã thêm chuẩn	11	53	3,6	4,10	3,82	93,2	0,129	3,4	0,120	3,1
4	Nước mặt đã thêm chuẩn	11	57	0,0	15,02	14,6	97,4	0,36	2,5	0,33	2,2
5	Nước thải nguyên gốc	11	54	1,8	5,80	5,70	98,2	0,140	2,5	0,101	1,8
6	Nước thải đã thêm chuẩn	11	56	3,4	17,95	17,5	97,7	0,37	2,1	0,31	1,7

<sup>a</sup> Nguồn gốc mẫu:  
 Nước uống lấy từ thành phố Lelystad (Hà Lan);  
 Nước mặt lấy từ Ketelmeer/Markermeer (phần của IJsselmeer, Hà Lan);  
 Nước thải từ RWZI Dronten (trạm xử lý nước thải, Hà Lan).

Bảng B.2 – Số liệu thống kê đối với phép xác định nitơ(N) bằng phân tích dòng chảy liên tục

Mẫu	Nền mẫu <sup>a</sup>	Số phòng thí nghiệm sau khi loại giá trị ngoại lai	Số kết quả phân tích sau khi loại giá trị ngoại lai	Số lượng giá trị ngoại lai	Giá trị ấn định	Giá trị trung bình tổng (không có giá trị ngoại lai)	Tỉ lệ thu hồi	Độ lệch chuẩn tái lập	Hệ số biến thiên của độ tái lập	Độ lệch chuẩn lặp lại	Hệ số biến thiên của độ lặp lại
		$p$	$n$	$n_{OP}$ %	$\rho_{ASS}$ mg/L	$\bar{\rho}$ mg/L	$\eta$ %	$s_R$ mg/L	$C_{V,R}$ %	$s_r$ mg/L	$C_{V,r}$ %
1	Nước uống đã thêm chuẩn	14	73	1,4	3,29	3,32	100,8	0,138	4,2	0,085	2,6
2	Nước uống đã thêm chuẩn	14	74	1,3	16,79	16,7	99,3	0,56	3,4	0,29	1,8
3	Nước mặt đã thêm chuẩn	13	68	8,1	4,10	4,00	97,7	0,117	2,9	0,067	1,7
4	Nước mặt đã thêm chuẩn	13	68	6,8	15,02	14,8	98,6	0,49	3,3	0,21	1,4
5	Nước thải nguyên gốc	14	76	0,0	5,80	5,72	98,6	0,279	4,9	0,145	2,5
6	Nước thải đã thêm chuẩn	14	74	1,3	17,95	17,6	98,1	0,63	3,6	0,34	1,9

<sup>a</sup> Nguồn gốc mẫu: xem Bảng B.1, chú thích a.

## Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] RUZICKA, J., HANSEN, E.H. *Flow injection analysis*, 2nd edition. New York, NY: Wiley, 1988. 498 p.
- [2] MOLLER, J. *Flow Injection Analysis, Analytiker Taschenbuch*, Vol. 7, pp. 199-275. Berlin: Springer, 1988;  
KARLBERG, B., G.E. *Flow injection analysis – A practical guide*. Amsterdam: Elsevier, 1989. 372 p.
- [3] SKEGGS, L.T. New dimensions in medical diagnoses. *Anal. Chem.* 1966, **38**, pp. 31A-44A
- [4] KROON, H. Determination of nitrogen in water; Comparison of a continuous flow method with on-line UV-digestion with the original Kjeldahl method. *Anal. Chim. Acta* 1993, **276**, pp. 287-293
- [5] FOX, J.B. Kinetics and mechanisms of the Griess reaction. *Anal. Chem.* 1979, **51**, pp. 1493-1502
-