

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9242:2012

ISO 11732:2005

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH AMONI NITƠ – PHƯƠNG
PHÁP PHÂN TÍCH DÒNG (CFA VÀ FIA) VÀ ĐO PHỔ**

*Water quality – Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis
(CFA and FIA) and spectrometric detection*

HÀ NỘI – 2012

Lời nói đầu

TCVN 9242:2012 hoàn toàn tương đương với ISO 11732:2005.

TCVN 9242:2012 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Phương pháp sử dụng quy trình phân tích dòng 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)^{[1],[2]} và phân tích dòng liên tục (CFA)^[3] là khác nhau. Cả hai phương pháp đều đặc trưng về liều lượng mẫu tự động đưa vào hệ thống phân phối ở đó các chất phân tích trong mẫu phản ứng với các dung dịch thuốc thử qua hệ thống phân phối. Quá trình chuẩn bị mẫu có thể được tích hợp trong hệ thống dòng chảy. Sản phẩm của phản ứng được đo trong detector dòng chảy.

Người sử dụng phải ý thức được các vấn đề đặc biệt đã yêu cầu trong qui định kỹ thuật ngoài yêu cầu của tiêu chuẩn.

Chất lượng nước – Xác định amoni nitơ – Phương pháp phân tích dòng (CFA và FIA) và đo phổ

Water quality – Determination of ammonium nitrogen – Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection

CẢNH BÁO – Người sử dụng tiêu chuẩn này cần phải thành thạo các phép thực hành cơ bản trong phòng thí nghiệm. Tiêu chuẩn này không đề cập tới mọi vấn đề an toàn liên quan đến người sử dụng. Trách nhiệm của người sử dụng là phải bảo đảm an toàn và có sức khỏe phù hợp với các qui định của quốc gia.

QUAN TRỌNG – Chỉ những nhân viên 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 thích hợp để xác định nitơ amoni trong các loại nước (như nước ngầm, nước uống, nước mặt và nước thải) với khoảng nồng độ khối lượng từ 0,1 mg/l đến 10 mg/l (trong mẫu không pha loãng), áp dụng FIA (Điều 3) hoặc CFA (Điều 4). Trong trường hợp đặc biệt, khoảng áp dụng có thể thích hợp với thay đổi các điều kiện vận hành khác.

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 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 6663-1 (ISO 5667-1), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 1: Hướng lập chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu.*

TCVN 9242:2012

TCVN 5992 (ISO 5667-2), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.*

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

3 Xác định amoni nitơ bằng phân tích bơm dòng (FIA) và đo phổ

3.1 Nguyên tắc

Mẫu chứa amoni được bơm liên tục vào dòng khí/hơi nước mang bằng một van bơm và mẫu được trộn với dòng chảy liên tục của dung dịch kiềm. Amoniac tạo thành được tách khỏi dung dịch trong ngăn khuếch qua màng bán thấm kỵ nước và được hấp thụ bằng dòng chảy tiếp nhận chứa chỉ thị pH. Vì kết quả pH thay đổi, nên dung dịch chỉ thị sẽ thay đổi màu mẫu này được đo liên tục trong máy quang phổ. Thông tin bổ sung về kỹ thuật phân tích này được nêu trong tài liệu viện dẫn [4], [5], [6], [7] và [8].

CHÚ THÍCH: Thiết bị theo nguyên tắc này sử dụng CFA thay cho FIA đều là các sản phẩm thương mại, tuy nhiên, các thiết bị này không được thẩm định.

3.2 Cản trở

Nếu xuất hiện các amin dễ bay hơi, chúng sẽ khuếch tán qua màng và do đó làm thay đổi pH. Nếu nồng độ của các amin dễ bay hơi (ví dụ methylamin hoặc ethylamin) bằng với nồng độ của amoni của chúng, thì các kết quả nồng độ dự kiến^[12] cao hơn. Nồng độ đáng kể của các amin dễ bay hơi có thể được giảm bằng chưng cất mẫu đã hiệu chỉnh về pH = 5,8 trước khi phân tích.

Trong một số ít trường hợp, mẫu có thể không đạt đến pH = 12 sau khi bổ sung dung dịch thuốc thử kiềm, vì thế dẫn đến thất thoát amoni bởi vì chúng không được chuyển hóa định lượng thành amoniac. Hiện tượng này có thể xảy ra với mẫu có tính axit mạnh hoặc mẫu đậm. Trong các trường hợp này pH của mẫu phải được điều chỉnh về khoảng từ 3 đến 5 bằng cách thêm dung dịch natri hydroxit (3.3.2 hoặc 3.3.3).

Nồng độ các ion kim loại cao mà có thể tạo kết tủa dạng hydroxit dẫn đến kết quả có độ tái lập kém. Bổ sung thuốc thử phù hợp, như muối hai natri của axit etylendinitrotetraacetic (EDTA), vào các dung dịch phản ứng kiềm (3.3.17) với nồng độ đủ cao sẽ ngăn ngừa cản trở do Cu, Zn, Fe, Ca, Mg và Al. Muối hai natri của axit etylendinitrotetraacetic có nồng độ 30 g/l (3.3.4), Trong dung dịch R1 (3.3.17) thích hợp cho nồng độ kim loại đến 0,2 mg/l trong mỗi mẫu.

Trong trường hợp mẫu chứa các hạt rắn, xem 3.5 (cuối đoạn).

Mẫu có nồng độ muối tổng số > 10 g/l phải được pha loãng trước khi đo.

3.3 Thuốc thử

Ngoài thuốc thử nêu trong 3.3.6 và 3.3.7, chỉ sử dụng "các thuốc thử đạt chất lượng phân tích để xác định nitơ" hoặc, nếu không có, các thuốc thử được công nhận "chất lượng cấp phân tích". Hàm lượng amoni trong mẫu trắng phải được kiểm tra thường xuyên (3.6.3).

- 3.3.1 Nước**, loại 1 như đã qui định trong TCVN 4851 (ISO 3696).
- 3.3.2 Dung dịch natri hydroxit I**, $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$.
- 3.3.3 Dung dịch natri hydroxit II**, $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$.
- 3.3.4 Muối hai natri của axit etylenđinitrotetraaxetic (EDTA)²⁾**, ngâm một phân tử nước, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- 3.3.5 Bromocresol màu đỏ tím**, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$.
- 3.3.6 Bromothymol xanh**, $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$.
- 3.3.7 Cresol đỏ**, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{S}$.
- 3.3.8 Amoni clorua**, NH_4Cl , làm khô ở $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ đến khối lượng không đổi.
- 3.3.9 Kali clorua**, KCl .
- 3.3.10 Axit boric**, H_3BO_3 .
- 3.3.11 Dung dịch axit hydrocloric I**, $c(\text{HCl}) = 0,01 \text{ mol/l}$.
- 3.3.12 Dung dịch axit hydrocloric II**, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$.
- 3.3.13 Dung dịch axit hydrocloric III**, $c(\text{HCl}) = 1,0 \text{ mol/l}$.
- 3.3.14 Axit sunfuric**, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$.
- 3.3.15 Hỗn hợp chỉ thị**
- Chuẩn bị hỗn hợp khô bao gồm 10 g bromocresol đỏ tím (3.3.5), 5 g bromthymol xanh (3.3.6), 2,5 g cresol đỏ (3.3.7), và 45 g kali clorua (3.3.9) vào một cối sứ.
- Lượng đã nêu ở trên có thể giảm (ví dụ bằng một phần mười).
- 3.3.16 Dung dịch mang**, C (xem Hình A.1).
- Dùng nước theo 3.3.1, đã loại khí, ví dụ giảm áp suất.
- 3.3.17 Dung dịch phản ứng kiểm**, R1 (xem Hình A.1).
- Hòa tan trong bình định mức có vạch chia, dung tích danh định 1000 ml, 30 g muối hai natri của axit etylenđinitrotetraaxetic (3.3.4) với khoảng 800 ml nước (3.3.1), và thêm 12,4 g axit boric (3.3.10).
- Thêm 100 ml dung dịch natri hydroxit I (3.3.2) nhỏ giọt đến khi xuất hiện huyền phù và thêm nước đến vạch mức bằng nước (3.3.1).
- Loại khí dung dịch bằng cách lọc qua màng lọc (3.4.2).
- pH của dung dịch sẽ khoảng 13. Bảo quản trong chai nhựa (polyetylen) ở nhiệt độ phòng, dung dịch sẽ bền trong một tháng.

²⁾ Thường được biết đến như axit etylenđiamintetraaxetic.

TCVN 9242:2012

3.3.18 Dung dịch chỉ thị

Hòa tan 1 g chỉ thị hỗn hợp (3.3.15) trong bình định mức 200 ml vào hỗn hợp 50 ml dung dịch natri hydroxit II (3.3.3). Thêm nước (3.3.1) đến vạch mức.

Dung dịch sẽ có màu đỏ thẫm.

Lọc loại bỏ các hạt không hòa tan.

Dung dịch này có thể được bảo quản ở nhiệt độ phòng trong ba tháng trong chai thủy tinh màu hổ phách.

3.3.19 Dung dịch nhận amoniac, R2 (xem Hình A.1).

Pha loãng 10 ml dung dịch chỉ thị (3.3.18) với gần 480 ml nước (3.3.1).

Độ hấp thụ của dung dịch phải từ 0,3 đến 0,5. Nếu không đạt được thì nhỏ thêm giọt dung dịch natri hydroxit II (3.3.3) hoặc dung dịch axit hydrocloric III (3.3.13) cho đến khi giá trị hấp thụ đạt từ 0,3 đến 0,5 (chiều dài quang 10 mm, bước sóng 590 nm). Thêm 500 ml nước (3.3.1).

Loại khí và lọc dung dịch bằng màng lọc (3.4.2), đổ hết dung dịch vào bình chứa thuốc thử và để yên ít nhất 2 h.

Ngay trước khi đo (3.6), kiểm tra lại độ hấp thụ và điều chỉnh, nếu cần, để độ hấp thụ nằm trong khoảng đã qui định ở trên bằng cách thêm dung dịch natri hydroxit II (3.3.3) hoặc axit hydrocloric I, II hoặc III (3.3.11 đến 3.3.12) tương ứng.

Dung dịch này có thể bảo quản ở nhiệt độ phòng trong hai tuần trong chai thủy tinh.

3.3.20 Dung dịch gốc amoni, $\rho(N) = 1\ 000\ \text{mg/l}$.

Hòa tan 3,819 amoni clorua (3.3.8) với khoảng 900 ml nước (3.3.1) vào bình định mức 1 000 ml, axit hóa đến pH = 2 bằng cách nhỏ giọt axit sunfuric (3.3.14), và thêm nước (3.3.1) đến vạch mức.

Dung dịch này có thể bảo quản trong tủ lạnh tối đa ba tháng.

3.3.21 Dung dịch chuẩn amoni I, $\rho(N) = 100\ \text{mg/l}$.

Dùng pipet lấy 10 ml dung dịch gốc amoni (3.3.20) vào trong bình định mức dung tích 100 ml, thêm khoảng 80 ml nước (3.3.1), axit hóa bằng cách thêm nhỏ giọt axit sunfuric (3.3.14), và thêm nước (3.3.1) đến vạch mức.

Dung dịch này có thể bảo quản trong tủ lạnh tối đa một tuần.

3.3.22 Dung dịch chuẩn amoni II, $\rho(N) = 10\ \text{mg/l}$.

Dùng pipet lấy 1 ml dung dịch gốc amoni (3.3.20) hoặc 10 ml dung dịch chuẩn amoni I (3.3.21) cho vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm khoảng 80 ml nước, axit hóa đến pH = 2 bằng cách thêm nhỏ giọt axit sunfuric (3.3.14), và thêm nước (3.3.1) đến vạch mức.

Dung dịch này có thể bảo quản trong tủ lạnh tối đa một tuần.

3.3.23 Dung dịch hiệu chuẩn

Chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn bằng pha loãng dung dịch chuẩn amoni I hoặc II (3.3.21 hoặc 3.3.22). Nên chuẩn bị ít nhất năm dung dịch chuẩn hiệu chuẩn cho mỗi dải đo. Ví dụ, nếu áp dụng sáu dung dịch chuẩn, cho dải đo I hoặc II, tiến hành như sau:

a) Dải đo I (1 mg/l đến 10 mg/l):

- Dùng pipet cho vào dây bình định mức 100 ml tương ứng 1 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml và 10 ml dung dịch chuẩn amoni I (3.3.21), thêm nước (3.3.1) đến vạch mức.
- Nồng độ khối lượng của amoni, tính bằng nitơ, trong các dung dịch hiệu chuẩn này là 1 mg/l, 2 mg/l, 4 mg/l, 6 mg/l, 8 mg/l và 10 mg/l.

b) Dải đo II (0,1 mg/l đến 1,0 mg/l)

- Dùng pipet lấy 1 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml và 10 ml dung dịch chuẩn amoni II (3.3.22) cho vào dây các bình định mức dung tích 100 ml và thêm nước (3.3.1) đến vạch mức.
- Nồng độ khối lượng của amoni, tính theo nitơ, trong các dung dịch hiệu chuẩn này là 0,1 mg/l, 0,2 mg/l, 0,4 mg/l, 0,6 mg/l, 0,8 mg/l, và 1,0 mg/l.

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

3.4 Thiết bị, dụng cụ

3.4.1 Hệ thống bơm mẫu

Nói chung, hệ thống bơm mẫu bao gồm các thành phần sau (xem Hình A.1).

3.4.1.1 Bình chứa thuốc thử.

3.4.1.2 Bơm xung thấp.

3.4.1.3 Ống bơm thích hợp, nếu yêu cầu.

3.4.1.4 Van bơm với dung tích bơm phù hợp.

Đối với dải đo I, dung tích bơm 40 μ l, đối với dải đo II, dung tích bơm ví dụ nên bằng 360 μ l hoặc 400 μ l.

3.4.1.5 Ngăn khuếch tán với màng bán thấm hydrophobic (ví dụ được làm từ polytetrafluoeten, PTFE).

Ví dụ:

Độ dày màng: 150 μ m đến 200 μ m;

Cỡ lỗ: 0,5 μ m đến 2,0 μ m;

Độ xốp: 75 %.

3.4.1.6 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 và có dung tích chết nhỏ nhất.

TCVN 9242:2012

3.4.1.7 Detector quang phổ với cuvet dòng, chiều dài quang từ 10 mm đến 50 mm và khoảng bước sóng từ 580 nm đến 600 nm.

3.4.1.8 Bộ ghi (ví dụ bộ ghi đồ thị dài, tích hợp hoặc máy in/máy vẽ), thường được dùng để đánh giá các tín hiệu chiều cao pic.

3.4.1.9 Thiết bị lấy mẫu tự động, nếu cần.

3.4.2 Thiết bị phụ trợ

Các thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm và các thiết bị sau.

3.4.2.1 Bình định mức có vạch chia, dung tích chứa 100 ml, 200 ml và 1 000 ml.

3.4.2.2 Pipet chia vạch, dung tích 1 ml đến 10 ml.

3.4.2.3 Bộ lọc màng với màng lọc, có cỡ lỗ 0,45 μm .

3.5 Lấy mẫu và xử lý sơ bộ mẫu

Thực hiện lấy mẫu theo TCVN 6663-1 (ISO 5667-1) và TCVN 6663-3 (ISO 5667-3).

Bình chứa bằng thủy tinh, polyalkenes và polytetrafloroeten (PTFE) là thích hợp để chứa mẫu. Rửa kỹ tất cả các bình chứa mẫu bằng dung dịch axit hydrocloric I, II hoặc III (3.3.11 đến 3.3.13) và rửa lại một vài lần bằng nước.

Phân tích mẫu ngay sau khi lấy mẫu. Nếu thời gian bảo quản đến 24 h, thêm axit sunfuric (3.3.14) để điều chỉnh pH về khoảng 2 và bảo quản ở 2 °C đến 5 °C trong bình tối màu.

Trong trường hợp đặc biệt, mẫu có thể được bảo quản hai tuần, nếu mẫu được lọc qua màng sau khi axit hóa. Khả năng áp dụng quy trình bảo quản này phải được kiểm tra cho từng trường hợp cụ thể.

Nếu xảy ra hiện tượng tắc ống dẫn, lọc mẫu trước khi đo.

3.6 Quy trình

3.6.1 Cài đặt thiết bị

Trước khi đo, bơm liên tục các dung dịch thuốc thử C, R1, và R2 trong khoảng 10 min qua hệ thống bơm dòng, ghi và điểm "không" đường nền.

Hệ thống được vận hành khi đường nền không có bất kỳ sự trôi nào. Cần đạt được tương quan giữa tín hiệu với mức nồng độ. Kiểm tra thuốc thử trắng và vận hành màng lọc theo 3.6.3. Hiệu chuẩn hệ thống như đã mô tả trong 3.6.4.

3.6.2 Kiểm tra tính năng thiết bị

Trong hệ thống phân tích, đã chuẩn bị theo 3.6.1, dung dịch hiệu chuẩn (3.3.23) có nồng độ 0,5 mg/l trong dải đo II (0,1 mg/l đến 1,0 mg/l) hoặc nồng độ 5,0 mg/l trong dải đo II (1,0 mg/l đến 10 mg/l) phải cho độ hấp thụ ít nhất 0,040 đơn vị hấp thụ trên 10 mm chiều dài quang. Nếu không, hệ thống dòng là không thích hợp và phải thay thế hệ thống này bằng hệ thống khác đáp ứng được đầy đủ các yêu cầu.

Nếu detector đo quang không cho kết quả độ hấp thụ, độ hấp thụ có thể được xác định bằng cách so sánh với phổ kế đo độ hấp thụ bên ngoài.

3.6.3 Kiểm tra thuốc thử trắng

Đợi cho đường nền ổn định.

Thay cho dung dịch thuốc thử kiểm R1, bơm nước vào hệ thống cho đến khi đạt được tín hiệu ổn định. Ghi lại thay đổi độ hấp thụ.

Nếu độ hấp thụ thay đổi hơn 0,1 đơn vị hấp thụ trên 10 mm chiều dài quang, nước được sử dụng hoặc dung dịch thuốc thử kiểm có thể bị nhiễm bản amoni, hoặc màng bán thấm có thể bị hỏng. Các biện pháp thích hợp phải được tiến hành để khắc phục lỗi.

Sau đó khởi động lại dung dịch thuốc thử.

3.6.4 Hiệu chuẩn

Lựa chọn dải đo I hoặc II và chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn để chọn dải đo (3.3.23). Hiệu chuẩn riêng biệt sử dụng ít nhất năm dung dịch hiệu chuẩn cho mỗi dải đo.

Trước khi bắt đầu phân tích, đặt đường chuẩn như khuyến nghị của nhà sản xuất, hoặc thích hợp.

Hiệu chuẩn máy phân tích với dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch mẫu trắng. Các điều kiện thử để hiệu chuẩn và đo mẫu (3.6.5) là như nhau. Độ lớn của tín hiệu đo tỷ lệ với nồng độ khối lượng của amoni, được tính theo nitơ.

Xác định nồng độ mẫu, sử dụng quy trình do nhà sản xuất máy phân tích qui định, miễn là không mẫu thuấn với tiêu chuẩn này.

Đường cong hiệu chuẩn được xác định theo TCVN 6661-1 (ISO 8466-1).

Sử dụng Công thức (1):

$$y = b\rho + a \quad (1)$$

Trong đó

y là giá trị được đo, theo đơn vị liên quan đến thiết bị;

b là độ dốc của hàm hiệu chuẩn, tính theo đơn vị tương ứng của thiết bị \times lít trên miligam (đơn vị tương ứng với thiết bị \times l/mg);

ρ là nồng độ khối lượng của amoni tính theo nitơ trong dung dịch hiệu chuẩn, tính bằng miligam trên lít (mg/l);

a là phần giao cắt của hàm hiệu chuẩn, theo đơn vị tương ứng của thiết bị.

3.6.5 Đo

Phân tích mẫu theo đúng quy trình như dung dịch hiệu chuẩn bằng hệ thống bơm dòng (3.4.1).

Nếu nồng độ khối lượng của mẫu nằm ngoài phạm vi của dải đo đã chọn thì phải pha loãng mẫu.

TCVN 9242:2012

Kiểm tra xác nhận hàm hiệu chuẩn cho từng dải đo sau mỗi loạt đo mẫu, nhưng muộn nhất là sau 10 mẫu đến 20 mẫu bằng cách dùng một dung dịch chuẩn có nồng độ thấp hơn và một dung dịch chuẩn có nồng độ cao hơn dải đo. Nếu cần thì lập đường hiệu chuẩn mới.

4 Xác định amoni nitơ bằng phân tích dòng chảy liên tục (CFA) và đo phổ

4.1 Nguyên tắc

Trong dòng chảy liên tục, dòng hơi nước mang khí phân đoạn, amoni có trong mẫu phản ứng với dung dịch kiềm có hypoclorit (ClO^-), đã được giải phóng trước đó khỏi dicloroisocyanurat.

Cloramin tạo ra phản ứng với salicylat trong điều kiện xúc tác nitroprusside ở nhiệt độ 37 °C đến 50 °C để tạo thành thuốc nhuộm màu xanh lam được đo định lượng trong quang kế dòng ở bước sóng 640 nm đến 660 nm.

Thông tin bổ sung liên quan đến kỹ thuật phân tích này có thể xem các tài liệu tham khảo số [9], [10], [11], và [13].

CHÚ THÍCH: Thiết bị theo nguyên tắc này sử dụng FIA thay cho CFA là các sản phẩm có sẵn ngoài thị trường, tuy nhiên các thiết bị này không được xác nhận giá trị.

4.2 Cản trở

Các amin phân tử thấp phản ứng tương tự với amoni và sự có mặt của chúng sẽ dẫn đến sai số kết quả cao ^[12].

Cản trở có thể xảy ra nếu, sau khi bổ sung tất cả các dung dịch thuốc thử, hỗn hợp phản ứng không đạt được pH tối thiểu 12,6. Hiện tượng này chủ yếu xảy ra với mẫu có tính axit mạnh và mẫu đệm, chỉ đạt được pH gần trung hòa trước khi phân tích.

Các ion kim loại ở nồng độ cao, có xu hướng kết tủa như các hydroxit, làm giảm độ tái lập.

Để loại bỏ nền mẫu hữu cơ gây cản trở (các hợp chất với khối lượng phân tử cao) được áp dụng rộng rãi, mẫu có thể được thẩm tách, ví dụ bằng quy trình trực tiếp.

Cách khác, mẫu có thể được lọc qua than hoạt tính, nếu thay đổi của nồng độ amoni trong mẫu có thể được loại bỏ khi chọn phương pháp này.

Các vật chất hạt trong mẫu có thể làm tắc các ống dẫn và cản trở phép đo phổ. Trường hợp các hạt lớn hơn (> 0,1 mm), thì cần lọc mẫu bằng màng lọc, trong khi đó các hạt nhỏ hơn có thể được loại bỏ bằng thẩm tách.

4.3 Thuốc thử

Ngoài các thuốc thử đã nêu trong 3.3, ngoại trừ các thuốc thử đã nêu trong 4.3.2 và 4.3.5, phải sử dụng theo các thuốc thử "đạt cấp chất lượng phân tích" và thuốc thử "đạt cấp chất lượng phân tích để xác định nitơ".

4.3.1 Trinatri citrat ngậm hai phân tử nước, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.3.2 Polyetylen glycol dodecyl eter, có điểm bay hơi từ 33 °C đến 41 °C, dung dịch có nồng độ phần trăm theo khối lượng là 30 %.

Dung dịch bền trong khoảng bốn tuần.

4.3.3 Natri salicylat, $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$.

4.3.4 Natri nitroprusside ngậm hai phân tử nước [natri nitrosopentacyanoferrate (III)], $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.3.5 Natri dicloisocyanurat ngậm hai phân tử nước (natri 1,3-diclohexanhydro-1,3,5-triazin-2,4,6-trione), $\text{NaC}_3\text{Cl}_2\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4.3.6 Dung dịch đệm citrat, dung dịch thuốc thử R3 (xem Hình A.2, A.3 và D.4).

Hòa tan 40 g trinatri citrat dihydrat (4.3.2) và 1 ml polyetylen glycol ether (4.3.2) vào nước trong bình định mức dung tích 1 000 ml và thêm nước tới vạch mức.

Dung dịch bền trong một tuần, nếu bảo quản trong tủ lạnh trong chai thủy tinh màu nâu.

4.3.7 Dung dịch pha loãng, gồm dung dịch đệm, như dung dịch đệm citrat (4.3.6), được qui định để dùng với màng thấm tách hoặc dung dịch đệm hoặc nước có thể được sử dụng để pha loãng trực tuyến.

4.3.8 Dung dịch natri salicylat, dung dịch thuốc thử R4 (xem Hình A.2, A.3 và A.4).

Hòa tan 34 g natri salicylat (4.3.3), 0,4 g natri nitroprusside ngậm hai phân tử nước (4.3.4), và 1 ml polyetylen glycol dodecyl ether (4.3.2) với nước trong bình định mức dung tích 1 000 ml và thêm nước đến vạch mức.

Dung dịch có thể bảo quản trong tủ lạnh trong chai thủy tinh màu nâu khoảng một tuần.

4.3.9 Dung dịch natri dicloisocyanurat, dung dịch thuốc thử R5 (xem Hình A.2, A.3 và A.4).

Hòa tan 0,8 g natri dicloisocyanurat (4.3.5) và 50 ml dung dịch natri hydroxit (3.3.2) với nước trong bình định mức dung tích 1 000 ml và thêm nước tới vạch mức.

Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi dùng.

4.3.10 Phân đoạn khí (ví dụ nitơ), G (xem Hình A.2, A.3 và A.4).

4.4 Thiết bị, dụng cụ

4.4.1 Hệ thống dòng chảy liên tục

Hệ thống này bao gồm các bộ phận sau (xem Hình A.2, A.3 và A.4).

CHÚ THÍCH: Hình A.2 và A.3 mô tả các hệ thống dòng chảy với đường kính bên trong là 2,2 mm. Hình A.3 cũng có thể áp dụng thiết bị thấm tách trực tiếp cho dải đo II (0,1 mg/l đến 1 mg/l amoni, tính theo nitơ). Hình A.4 mô tả hệ thống tương ứng với đường kính bên trong là 1 mm.

TCVN 9242:2012

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

4.4.1.2 Bình chứa chất lỏng và thuốc thử.

4.4.1.3 Bơm xung thấp và các ống bơm trợ với chất hóa học.

4.4.1.4 Ống phân phối có bộ cấp khí lặp lại, cấp mẫu và thuốc thử, có hệ thống ống dẫn và lắp với khớp nối thích hợp làm bằng ví dụ thủy tinh, nhựa hoặc kim loại trợ với hóa chất.

4.4.1.5 Ngăn thấm tách, làm bằng vật liệu phụ thuộc vào thành phần nền mẫu, ví dụ màng cellophan nếu có thể.

Trong phần dưới của Hình A.2, thiết bị được mô tả với màng thấm tách on-line cũng có thể áp dụng cho dải đo II (0,1 mg/l đến 1 mg/l amoni, tính theo nitơ).

Ví dụ cỡ tách: khối lượng phân tử tương đối lớn nhất để các phân tử thấm tách là từ 5 000 đến 14 000.

4.4.1.6 Bộ điều nhiệt dòng liên tục, điều chỉnh nhiệt độ tới khoảng ± 1 °C, phù hợp để duy trì nhiệt độ ổn định từ 37 °C đến 50 °C.

4.4.1.7 Detector quang với ngăn đo dòng liên tục, có chiều dài quang lớn nhất là 5 cm và bước sóng trong khoảng từ 640 nm đến 660 nm.

4.4.1.8 Thiết bị ghi, như bộ ghi đồ thị dài, hoặc máy in/máy vẽ, thường được dùng để đo tín hiệu chiều cao pic.

4.4.2 Các thiết bị bổ sung.

Xem 3.4.2.

4.4.3 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Xem 3.5.

4.5 Cách tiến hành

4.5.1 Lắp đặt thiết bị

Bơm liên tục các dung dịch thuốc thử trong khoảng 10 min vào hệ thống, và ghi đường nền.

Hệ thống sẵn sàng khi đường nền không có bất kỳ sự trôi nào. Cần đạt được tương quan thỏa đáng giữa tín hiệu với mức nồng độ.

4.5.2 Kiểm tra đặc tính thiết bị

Trong hệ thống phân tích, được chuẩn bị theo 4.4.1, 0,5 mg/l dung dịch hiệu chuẩn (3.3.23) trong khoảng làm việc II (0,1 mg/l đến 1,0 mg/l) hoặc 5,0 mg/l dung dịch hiệu chuẩn trong khoảng làm việc I (1,0 mg/l đến 10 mg/l) phải đạt được độ hấp thụ tối thiểu 0,10 trên 10 mm chiều dài quang. Nếu không thì hệ thống dòng chảy không phù hợp và phải thay thế bằng hệ thống mà đáp ứng đầy đủ các yêu cầu này.

Nếu detector đo quang không cho kết quả độ hấp thụ, độ hấp thụ có thể được xác định bằng cách so sánh với độ hấp thụ của dãy chuẩn bằng máy quang phổ UV-VIS.

4.5.3 Kiểm tra thuốc thử trắng

Đợi cho đường nền ổn định.

Thay cho dung dịch thuốc thử, bơm nước vào hệ thống cho đến khi tín hiệu ổn định. Ghi lại sự thay đổi độ hấp thụ.

Nếu sự thay đổi hấp thụ lớn hơn 0,015 đơn vị hấp thụ trên 10 mm chiều dài quang, nước được sử dụng hoặc dung dịch thuốc thử kiểm có thể bị nhiễm bẩn và phải thay thế mới.

Sau đó bơm dung dịch thuốc thử lại lần nữa.

4.5.4 Hiệu chuẩn

Xem 3.6.4.

Thêm liều lượng dung dịch hiệu chuẩn vào hệ thống dòng chảy trong khoảng thời gian tái lập tối thiểu 20 s bằng thiết bị thích hợp (ví dụ thiết bị lấy mẫu).

Trước và sau áp dụng từng dung dịch hiệu chuẩn và khoảng thời gian tương tự, được gọi là thời gian làm sạch, cho liều lượng nước.

Chọn thời gian làm sạch vừa đủ, sao cho các giá trị đo của dung dịch hiệu chuẩn không có bất kỳ sự ô nhiễm chéo nào.

4.5.5 Đo

Xem 3.3.5.

Phân tích mẫu, theo đúng quy trình như dung dịch hiệu chuẩn bằng hệ thống dòng chảy liên tục (4.4.1).

5 Tính toán

5.1 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 mô tả trong 3.6.5, từ hàm hiệu chuẩn [Công thức (1), 3.6.4].

Để đánh giá, sử dụng hàm hiệu chuẩn thích hợp. Không ngoại suy một phía khoảng làm việc đã chọn. Sử dụng Công thức (2) để tính ρ :

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

Trong đó ρ là nồng độ khối lượng, tính theo miligam trên lít (mg/l), của amoni theo nitơ, trong mẫu.

Xem Công thức (1) để giải thích các ký hiệu khác.

Trong quá trình tính kết quả, phải xem xét tất cả các bước pha loãng.

TCVN 9242:2012

5.2 Biểu thị kết quả

Báo cáo kết quả với hai chữ số có nghĩa.

VÍ DỤ:

Amoni, tính theo nitơ: $2,0 \times 10^{-1}$ mg/l
9,2 mg/l
 $1,2 \times 10^{-3}$ mg/l

6 Độ chính xác

Số liệu đặc tính thống kê thu được từ phép thử liên phòng thí nghiệm được nêu trong Phụ lục B. Các số liệu này không loại trừ số liệu không phù hợp với các thành phần nền mẫu hoặc khoảng nồng độ khác.

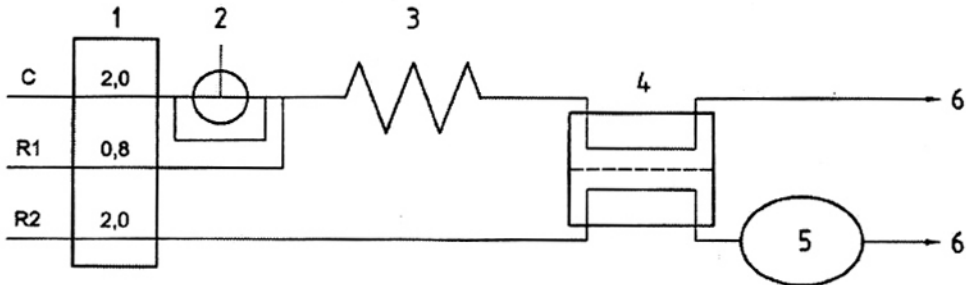
7 Báo cáo thử

Báo cáo thử phải bao gồm các thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Nhận dạng mẫu nước;
- c) Yêu cầu kỹ thuật của quy trình được áp dụng, theo Điều 3 hoặc Điều 4, tương ứng;
- d) Mô tả quá trình xử lý mẫu sơ bộ mẫu;
- e) Mô tả loại thiết bị hoặc các điều kiện dòng chảy;
- f) Biểu thị các kết quả theo 5.2;
- g) Độ chính xác và độ đúng của các kết quả, nếu có giá trị;
- h) Sai lệch so với phương pháp này và tất cả các tình huống có thể có ảnh hưởng đến kết quả thử.

Phụ lục A
(Tham khảo)

Ví dụ về các hệ thống phân tích dòng



CHÚ DẪN

- 1 Bơm, vận tốc dòng ml/min.
- 2 Bơm mẫu để đưa mẫu vào; dung tích mẫu:
 - 40 μ l cho dải đo I (1 mg/l đến 10 mg/l).
 - 360 μ l cho dải đo II (0,1 mg/l đến 1,0 mg/l).
- 3 Vòng phản ứng, đường kính trong 0,5 mm đến 0,8 mm, chiều dài 30 cm.
- 4 Ngăn khuếch tán khí bằng màng PTFE.
- 5 Detector, bước sóng = 580 nm đến 600 nm.
- 6 Thải.

C Dung dịch mang (3.3.16); vận tốc dòng: 2,0 ml/min.

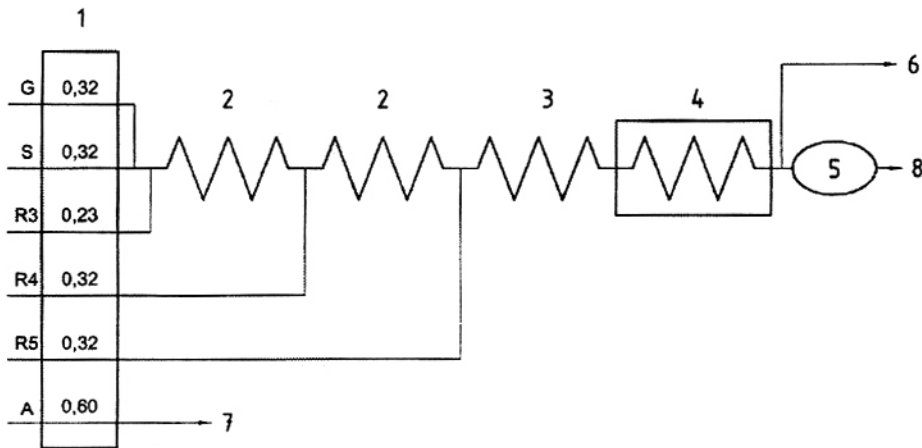
R1 Dung dịch phản ứng kiềm (3.3.17); vận tốc dòng: 0,8 ml/min.

R2 Dung dịch nhận amoni (3.3.19); vận tốc dòng: 2,0 ml/min.

Thời gian bơm điển hình: 20 s đến 25 s.

Thời gian lưu toàn bộ điển hình: 45 s.

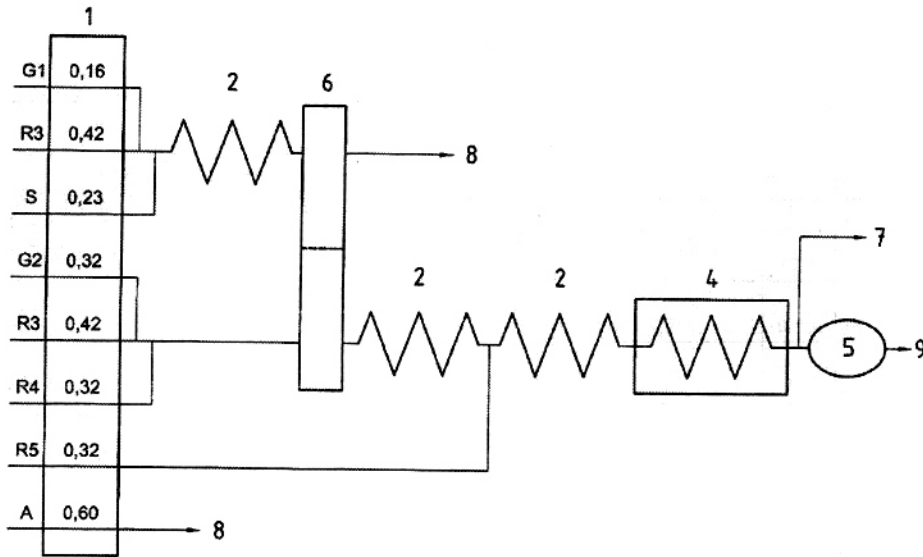
Hình A.1 – Ví dụ hệ thống bơm (FIA) cho dải đo I và II [ρ (N): 0,1 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ đến 10 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$]



CHÚ DẪN

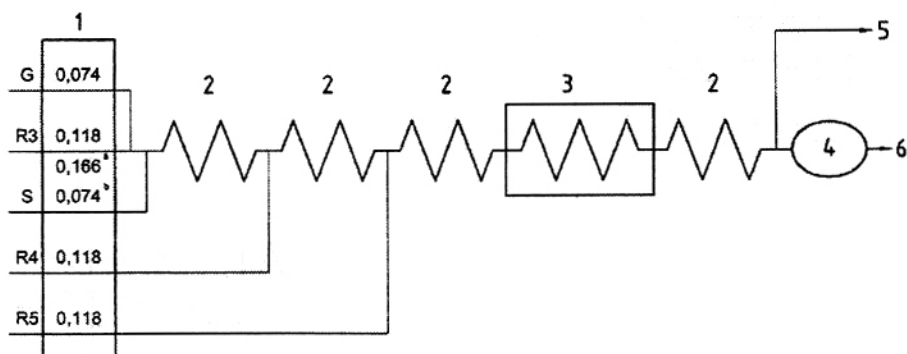
- 1 Bơm, vận tốc dòng tính bằng ml/min.
 - 2 Vòng phản ứng, đường kính trong 2,2 mm, chiều dài 25 cm.
 - 3 Vòng phản ứng, đường kính trong 2,2 mm, chiều dài 50 cm.
 - 4 Vòng phản ứng, đường kính trong 2,2 mm, chiều dài 100 cm , duy trì ở 37 °C đến 50 °C.
 - 5 Detetor, bước sóng = 640 nm đến 600 nm.
 - 6 Thải 1: thải khí (bọt khí).
 - 7 Thải 2: thải nước (= loại bọt khí).
 - 8 = A Hỗn hợp phản ứng phân đoạn, đi ra khỏi detector; vận tốc dòng: 0,60 ml/min.
 - G Phân đoạn khí (ví dụ nitơ); tốc độ dòng: 0,32 ml/min.
 - S Mẫu; vận tốc dòng 0,32 ml/min.
 - R3 Dung dịch đệm citrat (4.3.6); tốc độ dòng: 0,32 ml/min.
 - R4 Dung dịch natri salicylat (4.3.8); tốc độ dòng 0,32 ml/min.
 - R5 Dung dịch natri dicloisocyanurat (2.5.9); tốc độ dòng: 0,32 ml/min.
- Thời gian lưu toàn bộ điển hình: 6 min.

Hình A.2 – Ví dụ hệ thống dòng liên tục (CFA, loại bọt khí) cho dải đo II [ρ(N): 0,1 mg/l NH₄-N đến 1,0 mg/l NH₄-N]

**CHÚ DẪN**

- 1 Bơm, vận tốc dòng tính bằng ml/min.
 - 2 Vòng phản ứng, đường kính trong 2,2 mm, chiều dài 25 cm.
 - 3 Vòng phản ứng, đường kính trong 2,2 mm, chiều dài 100 cm, duy trì ở 37 °C đến 50 °C.
 - 4 Detetor, bước sóng = 640 nm đến 600 nm.
 - 5 Màng thấm tách.
 - 6 Thái 1: thái khí (bọt khí).
 - 7 Thái 2: thái nước (= loại bọt khí).
 - 8 = A Hỗn hợp phản ứng ngắt quãng, ra khỏi detector; vận tốc dòng: 0,60 ml/min.
 - G1 Phân đoạn khí (ví dụ nitơ); vận tốc dòng: 0,16 ml/min.
 - G2 Phân đoạn khí (ví dụ nitơ); vận tốc dòng: 0,32 ml/min.
 - S Mẫu; vận tốc dòng 0,23 ml/min.
 - R3 Dung dịch đệm citrat (4.3.6); tốc độ dòng: 0,42 ml/min.
 - R4 Dung dịch natri salicylat (4.3.8); tốc độ dòng 0,32 ml/min.
 - R5 Dung dịch natri dicloisocyanuarat (4.3.9); tốc độ dòng: 0,32 ml/min.
- Thời gian lưu toàn bộ điển hình: 6 min.

Hình A.3 – Ví dụ hệ thống dòng chảy liên tục (CFA, dòng lớn) cho dải đo I [ρ (N): 0,1 mg/l NH₄-N đến 1,0 mg/l NH₄-N]



CHÚ DẪN

- 1 Bơm, vận tốc dòng tính bằng ml/min.
 - 2 Vòng phản ứng, đường kính trong 1 mm, chiều dài 40 cm.
 - 3 Vòng phản ứng, đường kính trong 1 mm, chiều dài 500 cm, duy trì ở $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.
 - 4 Detector, bước sóng = 640 nm đến 600 nm.
 - 5 Thải 1: thải khí (bọt khí).
 - 6 Thải 2: thải nước (= loại bọt khí).
- G Khí ngắt quãng (ví dụ nitơ); vận tốc dòng: 0,074 ml/min.
- S Mẫu (pH = 2); vận tốc dòng.
- a) Đối với dải đo II [$\rho(\text{N}) = 0,1\text{ mg/l}$ đến $1,0\text{ mg/l}$]: 0,166 ml/min.
- b) Đối với dải đo I [$\rho(\text{N}) = 1,0\text{ mg/l}$ đến 10 mg/l]: 0,074 ml/min.
- R3 Dung dịch đệm citrat (2.5.6); vận tốc dòng: 0,118 ml/min.
- R4 Dung dịch natri salicylat (4.3.8); vận tốc dòng 0,118 ml/min.
- R5 Dung dịch natri dicloisocyanurat (4.3.9); vận tốc dòng: 0,118 ml/min.

Các hệ số đạt được điển hình:

- Đối với dải đo II [$\rho(\text{N}) = 0,1\text{ mg/l}$ đến $1,0\text{ mg/l}$]: 4
- Đối với dải đo I [$\rho(\text{N}) = 1,0\text{ mg/l}$ đến 10 mg/l]: 0,6
-

Hình A.4 – Ví dụ hệ thống dòng chảy liên tục (CFA, dòng lớn) cho khoảng làm việc I và II [$\rho(\text{N})$]: 0,1 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ đến 1,0 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$

Phụ lục B

(Tham khảo)

Số liệu độ đúng

Số liệu độ đúng nêu trong Bảng B.1 và B.2 đã được thiết lập trong phép thử liên phòng thí nghiệm, tiến hành tháng 12 năm 1990.

Bảng B.1 – Dữ liệu chuẩn cứ để xác định amoni (N) bằng phân tích injection lưu lượng (FIA) và phát hiện phổ

Số mẫu	Thành phần mẫu	l	n	o %	\bar{x} mg/l	s_R mg/l	CV_R %	s_r mg/l	CV_r %
1	Nước uống ^a	15	56	6,67	0,2841	0,0279	9,81	0,0114	4,01
2		15	54	10,0	0,9019	0,0382	4,24	0,0176	1,95
3	Nước mặt ^b	15	55	8,33	0,5318	0,0261	4,91	0,0165	3,10
4		15	60	0,00	0,9160	0,0737	8,05	0,0204	2,22
5		15	54	10,0	2,4600	0,0958	3,90	0,0526	2,14
6		14	52	7,14	8,0333	0,2875	3,58	0,1288	1,60
7	Nước sinh hoạt ^c	15	56	6,67	2,9309	0,1969	6,72	0,0587	2,00
8		15	60	0,00	8,2738	0,3278	3,96	0,1234	1,49
9	Nước thải công nghiệp ^d	15	48	20,0	2,4502	0,0752	3,07	0,0443	1,81
10		15	56	5,08	7,9811	0,2819	3,35	0,1946	2,44

l là số của phòng thí nghiệm vận hành (bốn giá trị mỗi lần vận hành);

n là số giá trị phân tích không có giá trị ngoại lai;

o là số lượng giá trị ngoại lai;

\bar{x} là trung bình tổng;

s_R là độ lệch chuẩn của độ tái lập;

CV_R là hệ số biến đổi của độ tái lập;

s_r là độ lệch chuẩn của độ lặp lại;

CV_r là hệ số biến đổi của độ lặp lại.

Nguồn gốc mẫu:

^a Nước uống, đã thêm amoni;

^b Nước sông (Rhine) đã thêm amoni;

^c Nước thải của nhà máy xử lý nước sinh hoạt;

Mẫu 7: Nước thải, đã pha loãng 1:10; không thêm chuẩn;

Mẫu 8: Nước thải, đã pha loãng 1:4, đã thêm amoni;

^d Nước thải của nhà máy xử lý nước công nghiệp, mẫu đã thêm amoni.

Bảng B.2 – Dữ liệu độ đúng đối với việc xác định amoni (N) bằng phân tích dòng liên tục (CFA) và phát hiện phổ

Số mẫu	Thành phần mẫu	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	\bar{x} mg/l	s_R mg/l	CV_R %	s_t mg/l	CV_t %
1	Nước uống ^a	11	36	18,2	0,3024	0,0229	7,56	0,0106	3,51
2		11	44	0,00	0,9230	0,0771	8,35	0,0157	1,70
3	Nước mặt ^b	11	44	0,00	0,5563	0,0393	7,07	0,0153	2,75
4		11	36	18,2	0,9636	0,0354	3,67	0,0129	1,34
5		11	44	00,0	2,5791	0,2581	10,0	0,0815	3,16
6		11	35	20,4	8,2097	0,1451	1,77	0,0676	0,82
7	Nước sinh hoạt ^c	11	32	27,3	2,9847	0,0384	1,28	0,0329	1,10
8		11	44	0,00	8,4661	0,2217	2,62	0,0752	0,89
9	Nước thải công nghiệp ^d	11	44	00,0	2,7118	0,1264	4,66	0,0436	1,61
10		11	40	9,09	8,3165	0,2040	2,45	0,0593	0,71

Chú thích các ký hiệu, xem Bảng B.1

Nguồn gốc mẫu:

^a Nước uống, đã thêm amoni;

^b Nước sông (Rhine) đã thêm amoni;

^c Nước thải của nhà máy xử lý nước sinh hoạt;

Mẫu 7: Nước thải, đã pha loãng 1:10; không thêm chuẩn;

Mẫu 8: Nước thải, đã pha loãng 1:4, đã thêm amoni;

^d Nước thải của nhà máy xử lý nước công nghiệp, mẫu đã thêm amoni.

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] R. RUZICKA and E. H. HANSEN, *Flow injection Analysis*, Wiley & Sons, new York, 1981
- [2] J.MOLLER. *Flow Injection Analysis*, Analytiker Taschenbunch, Bd. 7, Springer verlag, 1988, pp. 199-275, và B. KARLBERG, G.E. PACEY, *Flow Injection Analysis – A Practical Guide*, Elsevier, Amsterdam, 1989
- [3] L.T. SKEGGS *Anal. Chem.* **38** (6), 1966, p. 31 A
- [4] W.E. VANDER LINDEN. *Anal. Chim. Acta*, **151**, 1983, p. 359
- [5] M. VAN SON and R.C. SCHOTHORTS. G. VAN DEN BOEF, *Anal. Chim. Acta*, **153**, 1983, p. 271
- [6] W. WILLASON and K. S. JOHNSON. *Marine Biology*, **91**, 1986, p. 285
- [7] G. SCHULZE, C. Y. Liu, M. BRODOWSKI, O. ELSHOLZ, W. FRENZEL and J. MOLLER, *Anal. Chim. Acta.* **214**, 1988, p. 121
- [8] R. NAKATA, T. KAWAMURA, H. SAKASHITA and NITTA, *Anal. Chim. Acta*, **208**, 1988, p. 81
- [9] J. READON, J. A. FORMAN and R.L. SEARY. *Clin. Chim. Acta*, **14**, 1966, p. 403
- [10] EPA-600/4-79-020, Method 350.1, *Nitrogen Ammonia*, March 1984
- [11] EPA-600/4-79-020, Method 350.2, *Nitrogen, Kjeldahl, Total*, March 1984
- [12] M. STADLER, B. NEIDHARDT, J. RÜTER, G. PAPKE and B. WINTER. *Laborpraxis*, **5**, 1993, p.48
- [13] TCVN 6179-2:1996 (ISO 7150-2), *Chất lượng nước – Xác định amoni – Phần 2: Phương pháp trắc phổ tự động*
-