

TCVN 6624 - 2 : 2000

ISO 11905 - 2 : 1997

CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH NITƠ

PHẦN 2 : XÁC ĐỊNH NITƠ LIÊN KẾT BẰNG HUỖNH QUANG

SAU KHI ĐỐT MẪU VÀ OXY HOÁ THÀNH NITƠ DIOXYT

Water quality – Determination of nitrogen

*Part 1 : Determination of bound nitrogen, after combustion and
oxidation to nitrogen dioxide, using chemiluminescence detection*

HÀ NỘI -2000

Lời nói đầu

TCVN 6624 -2 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO 11905 - 2 : 1997

TCVN 6624 - 2 : 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 –

Phần 2 – Xác định nitơ liên kết bằng huỳnh quang sau khi đốt mẫu và oxy hoá thành nitơ dioxyt

Water quality – Determination of nitrogen

Part 2 : Determination of bound nitrogen, after combustion and oxidation to nitrogen dioxide, using chemiluminescence detection

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định nitơ trong nước dưới dạng amoniac tự do, amoni, nitrit, nitrat và các hợp chất hữu cơ có khả năng chuyển thành nitơ dioxyt trong các điều kiện oxy hoá được đưa ra. Việc xác định được thực hiện bằng máy sử dụng huỳnh quang. Khí nitơ hoà tan không được xác định bằng phương pháp này.

Phương pháp này được áp dụng để phân tích nước ngọt, nước biển, nước uống, nước mặt, nước thải và nước thải đã xử lý.

1.1 Khoảng nồng độ

Khoảng nồng độ của phương pháp phụ thuộc vào thể tích tiêm, đó là đặc tính của máy. Có thể xác định được nitơ đến 200 mg/l. Nồng độ lớn hơn có thể xác định được bằng cách pha loãng mẫu.

1.2 Giới hạn phát hiện

Giới hạn phát hiện phụ thuộc vào máy được dùng. Với thể tích tiêm thích hợp, giới hạn phát hiện là 0,5 mg/l.

TCVN 6624-2 : 2000

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

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

TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3 : 1994) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

3 Nguyên tắc

Oxy hoá mẫu chứa nitơ bằng cách đốt trong khí oxy ở 1000 °C để chuyển nitơ thành oxyt nitric. Phản ứng với ozon cho nitơ dioxyt hoạt hoá (NO₂*). Định lượng nồng độ nitơ bằng huỳnh quang.

4 Thuốc thử

4.1 Những yêu cầu chung

Khi phân tích chỉ dùng nước tinh khiết phân tích ở độ 3 theo TCVN 4851: 1989 (ISO 3696) và các thuốc thử tinh khiết phân tích. Hàm lượng nitơ liên kết trong nước dùng để chuẩn bị các dung dịch chuẩn cần tinh khiết, tạp chất nếu có phải nhỏ hơn nồng độ nitơ thấp nhất.

4.2 Axit clohydric, $\rho = 1,12$ g/ml

4.3 Dung dịch gốc nitơ, $\rho = 1,000$ g/l

4.3.1 Hoà tan ($4,717 \pm 0,001$) g amoni sunfat (NH₄)₂ SO₄ đã sấy khô ở (105 ± 2)°C đến khối lượng không đổi trong bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch.

4.3.2 Hoà tan ($7,219 \pm 0,001$) g kali nitrat KNO₃ đã sấy khô ở (105 ± 2)°C đến khối lượng không đổi trong bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch.

4.3.3 Trộn 2 thể tích bằng nhau của 4.3.1 và 4.3.2 để được dung dịch chuẩn.

4.4 Dung dịch gốc kiểm tra nitơ, $\rho = 1,000$ g/l

Hoà tan ($5,358 \pm 0,001$)g glycin (NH₂ - CH₂ - COOH) trong bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch.

4.5 Oxy, 99,7% (V/V).

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Máy để xác định nitơ liên kết bằng oxy hoá, có bình phản ứng, thiết bị tiêm mẫu tự động, thiết bị trộn đều mẫu, detector huỳnh quang và hệ thống xử lý số liệu. Có thể dùng thiết bị tiêm mẫu bằng tay. Thiết bị cần kiểm tra với mẫu kiểm tra theo chỉ dẫn của hãng sản xuất.

5.2 Máy trộn

5.3 Thiết bị lọc

5.4 Bơm tiêm

6 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

6.1 Cần lấy mẫu đại diện (nhất là mẫu chứa chất không tan) và tránh làm nhiễm bẩn. Xem TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3).

6.2 Chứa mẫu vào bình thuỷ tinh hoặc plastic, đậy kín.

6.2.1 Phân tích mẫu ngay

Chú thích 1– Để lâu có thể gây kết quả thấp (nhất là mẫu có vi sinh vật).

6.2.2 Mẫu có thể được ổn định bằng cách thêm HCl (4.2) đến pH < 2 và bảo quản trong tủ lạnh ở $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$ trong 8 ngày.

6.2.3 Nếu cần thì dùng máy trộn (5.2) để lấy ra được mẫu đại diện (xem 7). Nếu không được thì lọc qua cái lọc có đường kính lỗ 0,45 μm .

7 Cảnh trở

Tùy theo máy được dùng, cảnh trở có thể xuất hiện từ bộ nhớ. Điều đó xảy ra khi mẫu hoặc dung dịch chuẩn có hàm lượng nitơ liên kết cao. Cần bỏ số liệu và đo lại.

Chú thích 2 – Vấn đề có thể nghiêm trọng với những mẫu cacbon hữu cơ tổng số (TOC) cao. Khi TOC cao có thể dẫn tới kết quả phân tích nitơ thấp. Điều này có thể thấy rõ khi pha loãng mẫu hoặc dùng phương pháp thêm chuẩn.

Không phải tất cả hợp chất hữu cơ chứa nitơ chuyển hoàn toàn thành nitơ oxyt bằng cách oxy hoá như đã nêu.

Kết quả thấp xảy ra với các hợp chất chứa nitơ nối đôi hoặc nối ba. Xem phụ lục B và C.

Nếu mẫu đồng nhất chứa cặn lơ lửng dẫn đến những kết quả lệch quá 10% (đo lặp), thì cần lọc mẫu qua cái lọc 0,45 μm . Trường hợp này chỉ phần hoà tan của nitơ liên kết được xác định và báo cáo.

8 Cách tiến hành

8.1 Theo sự chỉ dẫn của hàng sản xuất.

TCVN 6624-2 : 2000

8.2 Trước khi phân tích nitơ liên kết cần thử máy, kiểm tra mẫu trắng và các dung dịch chuẩn ở khoảng nồng độ như hãng sản xuất đã hướng dẫn.

8.3 Điều chỉnh máy theo chỉ dẫn của hãng sản xuất với mỗi loạt đo.

8.4 Nếu máy dùng thiết bị tiêm tự động (xem 5.1), phải đảm bảo để sự tiêm tự động đó không gây cản trở, thí dụ sự đồng thể hoá của mẫu (xem điều 7).

8.5 Tiêm một thể tích bằng nhau của mẫu trắng và mẫu thử vào máy theo hướng dẫn của hãng sản xuất, đo kết quả ít nhất 3 lần.

8.6 Lấy giá trị trung bình từ 3 lần tiêm, chú ý hiệu ứng bộ nhớ (xem điều 7). Xác định nitơ liên kết trong mẫu bằng đường chuẩn (xem điều 9).

9 Xây dựng đường chuẩn

9.1 Dùng dung dịch gốc tiêu chuẩn (xem 4.3.3) để chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ nitơ liên kết tương ứng với các mẫu xác định.

9.2 Các dung dịch hiệu chuẩn chỉ dùng trong ngày. Với khoảng nồng độ từ 10 mg/l đến 100 mg/l, tiến hành như sau.

Lấy vào 7 bình mức 100 ml: 0 ml (mẫu trắng); 1,0 ml; 2,0 ml; 3,0 ml, 6,0 ml; 8,0 ml hoặc 10,0 ml dung dịch 4.3.3 và pha loãng bằng nước đến vạch. Ta được các bình có nồng độ nitơ tương đồng 0 mg/l; 10,0 mg/l; 20,0 mg/l; 40,0 mg/l; 60,0 mg/l; 80,0 mg/l hoặc 100 mg/l.

9.3 Thể tích tiêm vào để đo của mỗi dung dịch này cần phải bằng thể tích tiêm vào của mẫu trắng và mẫu thử.

9.4 Đặt nồng độ nitơ của các dung dịch hiệu chuẩn (9.2) trên trục hoành và kết quả đo được trên trục tung. Có thể dùng hệ thống xử lý kết quả.

9.5 Thiết lập đường chuẩn.

9.6 Độ dốc b của đường chuẩn thể hiện độ nhạy tính theo đơn vị của máy đo, tính bằng lit trên miligam.

9.7 Thường xuyên kiểm tra độ dốc của đường chuẩn nhất là khi dùng thuốc thử mới. Đánh giá độ dốc của đường chuẩn thì dùng hai dung dịch hiệu chuẩn (9.2) có nồng độ khoảng 20% và 80% đường chuẩn. Độ dốc không được sai khác quá 10% (xem từ 9.1 đến 9.6). Nếu sự sai khác quá 10% thì cần khắc phục và lập đường chuẩn mới.

10 Kiểm tra chất lượng

Tiến hành kiểm tra chất lượng bằng cách dùng những dung dịch loãng của các dung dịch gốc kiểm tra (4.4) trong khoảng thích hợp để xét độ lệch của kết quả trong giai đoạn oxy hoá. Độ lệch này cho phép đến $\pm 5\%$ giá trị lý thuyết.

11 Tính toán

Nếu đường chuẩn thẳng thì tính nồng độ nitơ trong mẫu theo công thức :

$$\rho_N = \frac{(N_1 - N_0) \times f}{b}$$

trong đó

ρ_N là nồng độ khối lượng nitơ liên kết trong mẫu, tính bằng miligam trên lit;

N_1 là kết quả đo mẫu, tính bằng đơn vị của máy;

N_0 là kết quả đo mẫu trắng, tính bằng đơn vị của máy;

b là độ dốc của đường chuẩn, tính bằng đơn vị của máy, tính bằng miligam trên lit;

f là hệ số pha loãng nếu có pha.

Công thức này chỉ áp dụng khi các thể tích tiêm của mẫu và các dung dịch hiệu chuẩn là đồng nhất.

12 Biểu thị kết quả

Với nồng độ của nitơ liên kết trong mẫu báo cáo kết quả cần như sau:

- nhỏ hơn hoặc bằng 10 mg/l chính xác đến 0,1 mg/l;
- 10 mg/l đến 100 mg/l chính xác đến 1mg/l ; hoặc
- lớn hơn hoặc bằng 100 mg/l dùng 2 chữ số có nghĩa.

13 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần có các thông tin sau:

- a) trích dẫn tiêu chuẩn này;
- b) nhận dạng mẫu nước;
- c) biểu diễn kết quả theo điều 12;
- d) xử lý mẫu trước nếu có, kết quả tổng số hay chỉ phần tan;
- e) mọi sự khác biệt với phương pháp này và mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

14 Độ chính xác

Xem số liệu cho ở phụ lục C. Các loại kết quả được chỉ ở phụ lục B và C.

Phụ lục A

(tham khảo)

Xác định nitơ liên kết bằng các kỹ thuật khác

A.1 Đại cương

Các kỹ thuật khác chỉ ra ở A.2 đến A.4 được dùng để xác định nitơ liên kết trong nước. Các kỹ thuật này được áp dụng rộng rãi để phân tích nước nhưng không dựa trên sự oxy hoá và đo huỳnh quang như trong tiêu chuẩn này.

A.2 Oxy hoá và xác định bằng quang phổ hồng ngoại

Hợp chất nitơ trong mẫu được oxy hoá đến nitơ oxyt (NO_x) trong khí oxy. Định lượng tiến hành bằng quang phổ hồng ngoại.

A.3 Khử và đo vi điện lượng

Hợp chất nitơ trong mẫu được khử trong khí quyển hydro đến amoniac. Hấp thụ amoniac vào axit và đo bằng vi điện lượng.

A.4 Khử và đo quang

Hợp chất nitơ trong mẫu được khử trong khí hydro đến amoniac. Định lượng bằng trắc quang.

Phụ lục B
(tham khảo)

Lượng tìm thấy của các hợp chất đơn

Chất thử	Lượng tìm thấy, %	Khoảng nồng độ nitơ của mẫu, mg/l
Amoni sunfat	95 đến 100	1 đến 100
Kali nitrat	97 đến 105	10 đến 50
Natri nitrat	101	
Cafein	98	
Glycin	95 đến 99	10
Urê	92 đến 99	10
Axit nicotinic	98 đến 102	
Axit glutamic	97	
Thiocyanat	98	
Axetanilit	99	
1,6 - Hexanediamin	96 đến 101	10 đến 50
Nitrophenol	93 đến 102	10 đến 50
Nitroanilin	91 đến 100	10 đến 50
Arginin	94 đến 106	10 đến 50
Natri azit	54	
Benzonitril	94 đến 102	20
Kali hexacyanoferrat (III)	99	10
Kali hexacyanoferrat (II)	92 đến 96	10
Purin	95 đến 101	20
Canxi nitrat	99 đến 102	10

Phụ lục C

(tham khảo)

Kết quả thử liên phòng thí nghiệm ở Đức năm 1990 so với các phương pháp khác

Mẫu	l	n	n _a %	\bar{x} mg/l	s _r mg/l	VC _r %	s _R mg/l	VC _R %
A	9	34	10,5	10,3	0,25	2,4	0,82	7,9
B	10	38	0,0	23,7	0,52	2,2	2,15	9,1
C	10	37	2,6	124	1,5	1,2	7,0	5,6
D	9	34	0,0	213	4,5	2,1	10,6	5,0
E	10	37	2,6	64,2	1,00	1,6	3,95	6,2
F	10	38	0,0	65,5	1,25	1,9	2,64	4,0

A nước mặt (sông)

B nước thải đô thị đã xử lý

C mẫu tổng hợp (NO₃⁻, NH₄⁺, urê, pyridin và axit nicotinic ở tỉ lệ 1 : 1 : 1 : 1 : 1, nồng độ = 125 mg/l N)

D nước thải công nghiệp đã xử lý

E nước thải công nghiệp (đã pha loãng)

F hỗn hợp B và C

/ số phòng thí nghiệm

n số xác định

n_a phần trăm loại bỏ \bar{x} trung bìnhs_r độ lệch chuẩn lặp lạiVC_r hệ số lệch lặp lạis_R độ lệch chuẩn tái lậpVC_R hệ số độ lệch tái lập

Phụ lục D

(tham khảo)

Tài liệu tham khảo

- [1] ISO 2854 : 1976 Thống kê số liệu – Kỹ thuật đánh giá và thử liên quan đến trung bình và biến động. (Statistical interpretation of data – Techniques of estimation and tetss relating to means and variances.)
- [2] ISO 5725-2 : 1994 Độ đúng (độ thật và độ chính xác) của các phương pháp đo và kết quả – Phần 2: Phương pháp cơ bản để xác định độ tái lập và độ lặp lại của một phương pháp đo tiêu chuẩn. (Accuracy (trueness and precision) of measurement method and results – Part 2: basis method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
- [3] ISO 8245 : 1987 Chất lượng nước – Hướng dẫn xác định tổng cacbon hữu cơ (TOC). (Water quality – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC))
- [4] BRAUN, M., HOFMANN, K., MÜLLER, M., RINNE, D. VÀ STEKERT – KNOPP, W. Đóng góp vào phân tích nước xác định nitơ liên kết và nitơ liên kết hữu cơ (Beitrag zur bestimmung des gesamen gebundenen Stickstoffes und Ermittlung des organisch gebundenen Stickstoffes in der Wasseranalytlk), Z. Wasser - Abwasser - Forschung, **24** (1991, tr . 135 - 147).
-