

Chất lượng nước - Xác định nitơ ken- đan (Kjeldahl) - Phương pháp sau khi vô cơ hóa với selen

Water quality - Determination of Kjeldahl nitrogen - Method after mineralization with selenium

1. Phạm vi áp dụng

1.1. Chất được xác định

Tiêu chuẩn này trình bày một phương pháp để xác định nitơ kiểu Ken-dan. Chỉ xác định được nitơ có số oxi hóa ba âm. Nitơ hữu cơ dưới dạng azit, azin, azo, hidrazon nitrit, nitro, nitrozo, oxi hoặc semicacbazon không được xác định định lượng. Nitơ có thể không bị chuyển hóa hoàn toàn từ các hợp chất dị vòng chứa nitơ.

1.2. Loại mẫu

Phương pháp này áp dụng để phân tích nước chưa xử lí, nước uống và các loại nước thải

1.3. Khoảng nồng độ

Có thể xác định hàm lượng nitơ CN đến lượng trong phần mẫu phân tích. Nếu dùng 10ml mẫu thử thì hàm lượng này tương đương với nồng độ mẫu là CN: 1000mg/l.

1.4. Giới hạn phát hiện

Giới hạn phát hiện thực nghiệm (bậc tự do 4), dùng 100ml mẫu thử, là $C_N = 1\text{mg/l}$.

1.5. Độ nhạy

Độ nhạy khi dùng 100ml mẫu thử, 1,0ml axit clohidric 0,02mol/l tương đương với $C_N = 2,8\text{mg/l}$

2. Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 7150/l, Chất lượng nước - Xác định amoni - Phần I: Phương pháp trắc quang

3. Định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, định nghĩa sau đây được áp dụng:

Nitơ Ken- đan: là hàm lượng nitơ hữu cơ và nitơ amoniac trong mẫu được xác định sau khi vô cơ hóa.

Nó không bao gồm nitơ nitrat và nitrit và không nhất thiết bao gồm nitơ liên kết với các hợp chất hữu cơ.

4. Nguyên tắc

Vô cơ hóa mẫu để tạo amoni sunfat. Từ đó amoniac được giải phóng, được cất và tiếp theo là độ chuẩn.

Chuyển các hợp chất nitơ trong mẫu thử thành amoni sunfat bằng cách vô cơ hóa với axit sunfuric có chứa lượng lớn kali sunfat để tăng điểm sôi của hỗn hợp và có selen làm xúc tác¹⁾.

¹⁾ selen được chọn làm chất xúc tác ở nhiều nước hơn là thủy ngân vì thủy ngân độc. Tuy nhiên độc tính của selen không thể bỏ qua. Xem 11.2 về cách loại selen khỏi phần cặn sau vô cơ hóa.

Giải phóng amoniac từ amoni sunfat bằng cách thêm kiềm và chung cất vào dung dịch axit boric/chỉ thị.

Xác định amoni trong phân cất bằng cách chuẩn độ với axit chuẩn. Cũng có thể xác định ion amoni bằng trắc quang ở 655nm (xem mục II).

5. Thuốc thử

Trong phân tích chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích và nước chuẩn bị như ở mục 5.1.

5.1. Nước không chứa amoni

Nước không chứa amoni điều chế bằng một trong các phương pháp sau:

5.1.1. Phương pháp trao đổi ion

Cho nước đã cất chảy qua cột nhựa cationit axit mạnh (dạng H^+) và chứa nước thu được trong bình thủy tinh có nút thủy tinh kín. Thêm vào bình chứa khoảng 10g cationit cùng loại cho mỗi lít nước.

5.1.2. Phương pháp chung cất

Thêm $0,10 \pm 0,01$ ml axit sunfuric (5.3) vào 1000 - 10ml nước đã cất và cất lại trong máy hoàn toàn bằng thủy tinh. Bỏ 50ml nước hứng đầu tiên và chứa nước vào bình thủy tinh có nút thủy tinh kín. Thêm khoảng 10g cationit axit mạnh (dạng H^+) cho mỗi lít nước thu được.

5.2. Axit clohidric, $d = 1,18$ g/ml

5.3. Axit sunfuric, $d = 1,84$ g/ml

Cảnh báo - Thuốc thử này có thể gây bỏng nặng.

Chỉ dùng axit sunfuric tinh khiết cao. Hết sức chú ý hàm lượng nitơ do nhà sản xuất chỉ dẫn.

5.4. Natri hidroxit, khoảng 500g/l

Cảnh báo - Thuốc thử này có thể gây bỏng nặng.

Hòa tan 500 ± 20 g natri hidroxit trong khoảng 800ml nước, làm lạnh đến nhiệt độ phòng rồi pha loãng thành 1 lít trong ống đong.

5.5. Axit clohidric, dung dịch tiêu chuẩn 0,10mol/l

Pha chế dung dịch này bằng cách pha loãng axit clohidric (5.2) và định chuẩn bằng phương pháp thông thường.

Có thể dùng dung dịch chuẩn có bảo đảm trên thị trường.

5.6. Axit clohidric, dung dịch tiêu chuẩn 0,02mol/l .

Pha chế dung dịch này bằng cách pha loãng axit clohidric (5.2 hoặc 5.5) và định chuẩn bằng phương pháp thông thường.

Có thể dùng dung dịch chuẩn có bảo đảm trên thị trường.

5.7. Dung dịch axit boric/chỉ thị

5.7.1. Hòa tan $0,5 \pm 0,1$ metyl đỏ vào khoảng 800ml nước rồi pha loãng thành 1 lít trong ống đong.

5.7.2. Hòa tan $1,5 \pm 0,1$ g xanh metylen vào khoảng 800ml nước rồi pha loãng thành 1 lít trong ống đong.

5.7.3. Hòa tan 20 ± 1 g axit boric (H_3BO_3) trong nước ấm. Để nguội đến nhiệt độ phòng. Thêm $10 \pm 0,5$ ml dung dịch metyl đỏ (5.7.1) và $2,0 \pm 0,1$ ml xanh metylen (5.7.2) rồi pha loãng thành 1 lít trong ống đong.

5.8. Hỗn hợp xúc tác

Cảnh báo - Hỗn hợp này độc. Tránh hít thở phải bụi hỗn hợp khi chuẩn bị hoặc khi sử dụng. Tất cả phần cặn chứa selen cần thu góp để thu hồi selen (II.2) hoặc thải bỏ có giám sát.

Trộn kỹ 100 ± 20 g kali sunfat với $10,0 \pm 0,2$ g selen bột thô.

5.9. Đá bọt.

6. Thiết bị dụng cụ

Mọi dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau:

6.1. Bình Ken-đan, được thiết kế đặc biệt, có dung tích đủ cho phân mẫu thử nhưng không quá 500ml.

Chúng phải có cấu tạo thích hợp để nối trực tiếp vào máy chưng cất (6.2).

6.2. Máy chưng cất, có cổ nhám gắn ống mao quản và một ống sinh hàn thẳng đứng với đầu ra đầu ra nhúng ngập vào dung dịch hấp thụ. Nếu bình Ken-đan không nối trực tiếp được vào máy cất thì nhất thiết phải tách riêng bình cất.

Chú thích: Cần làm sạch máy chưng cất bằng phương pháp sau đây mỗi khi máy ngừng làm việc trong ít ngày: Lấy khoảng 350ml nước (5.1) vào bình cất. Thêm vài hạt đá bọt (5.9), lắp máy và tiến hành cất đến khi thu được ít nhất 100ml nước. Đổ bỏ phần cất được và phân dư trong bình cất.

7. Lấy mẫu và mẫu

Lấy mẫu thí nghiệm vào bình polyetylen hoặc bình thủy tinh. Mẫu lấy xong cần phân tích càng sớm càng tốt, nếu lưu giữ cần để ở $2 - 5^{\circ}C$ cho đến khi phân tích. Axit hoá mẫu đến $pH < 2$ giúp cho lưu giữ mẫu tốt, nhưng phải hết sức tránh để mẫu đã axit hóa hấp thụ amoniac từ không khí.

8. Cách tiến hành

8.1. Phân mẫu thử

Nếu biết sơ bộ hàm lượng nitơ của mẫu, chọn thể tích phân mẫu thử theo bảng 1.

Bảng 1 - Chọn thể tích mẫu thử

Nồng độ nitơ Ken - dan C_N , mg/l	Thể tích phân mẫu thử *) , ml
Cho đến 10	250
10- 20	100
20 -50	50
50 - 100	25

* Khi dùng dung dịch chuẩn axit clohidric (5.6) để chuẩn độ.

8.2. Thử trắng

Tiến hành như ở mục 8.3 nhưng dùng khoảng 250ml nước (5.1) thay cho phân mẫu thử. Ghi thể tích axit clohidric (5.6) tiêu thụ.

8.3. Xác định

Cảnh báo - Trong khi vô cơ hóa mẫu, các khí độc như SO_2 , H_2S và hoặc HCN có thể sinh ra từ các mẫu ô nhiễm. Do đó cần phải tiến hành vô cơ hóa trong tủ hút.

Lấy phần mẫu thử (8.1) cho vào một bình Ken dan (6.1), (dùng ống đong) thêm 10ml axit sunfuric (5.3), $5,0 \pm 0,5g$ hỗn hợp xúc tác (5.8). Thêm vài hạt đá bọt (5.9) và đun mạnh dung dịch trong bình cho sôi nhanh. Phải tiến hành giai đoạn này trong tủ hút thích hợp. Sau khi nước bay hơi hết, khói trắng bắt đầu bốc lên.

Sau khi hết khói trắng, dung dịch trong bình trở nên trong suốt, không màu hoặc vàng nhạt thì tiếp tục đun thêm 60 phút (xem chú thích 1).

Sau vô cơ hóa, để bình nguội đến nhiệt độ phòng. Trong khi đó lấy 50 ± 5 ml dung dịch axit boric/chỉ thị (5.7) vào bình hứng của máy chung cất. Cần lưu ý để sao cho đầu nút của ống dẫn ra tủ sinh hàn phải nhúng ngập vào dung dịch.

Thêm cẩn thận $250 \pm 50ml$ nước (5.1) vào bình vô cơ hóa cùng hạt đá bọt

Đun nóng bình cất sao cho tốc độ chảy vào bình hứng khoảng 10 ml/ phút. Dùng cát khi đã thu được khoảng 200ml ở bình hứng. Chuẩn độ phần hứng được đến màu hồng, bằng axit clohidric 0,02mol/l (5.6) và ghi thể tích axit tiêu thụ (xem chú thích 3).

Chú thích:

- 1) Sau khi nước đã bay hơi hết cần đun ở mức đủ để axit hồi lưu từ khoảng giữa cổ bình. Điều đó đảm bảo nhiệt độ để vô cơ hóa hoàn toàn.
- 2) Nếu bình vô cơ hóa không lắp vừa vào máy chung cất, cần chuyển định lượng hỗn hợp đã vô cơ hóa vào bình cất thích hợp. Thường làm động tác này ở giai đoạn thêm nước.
- 3) Axit clohidric 0,10 mol/l (5.5) được dùng để chuẩn độ những mẫu có nồng độ nitơ cao.

9. Thể hiện kết quả

9.1. Phương pháp tính toán

Nồng độ nitơ Ken dan, CN tính bằng mg/l, được biểu diễn bằng công thức

$$\frac{V_1 - V_2}{V_0} \times C \times 14,01 \times 1000$$

Trong đó:

V_0 là thể tích của phần mẫu thử (8.1), ml;

V_1 là thể tích của axit clohidric tiêu chuẩn dùng để chuẩn độ mẫu (8.3), ml,

V_2 là thể tích của axit clohidric tiêu chuẩn dùng để chuẩn độ mẫu trắng (8.2), ml

C là nồng độ chính xác của axit clohidric tiêu chuẩn dùng để chuẩn độ, mol/l
14,01 là khối lượng nguyên tử của nitơ.

Kết quả có thể thể hiện bằng miligam nitơ trong 1 lít hoặc bằng micromol trong 1 lít.

Hệ số chuyển từ mg/l thành $\mu mol/l$ là 71,4.

9.2. Độ lặp lại

Độ lặp lại đã được xác định và nêu ra trong bảng 2. 1

10. Các yếu tố cản trở

Nitrat và/hoặc nitrit có thể gây sai số dương hoặc âm. Nitrat và/hoặc nitrit có thể bị khử trong những điều kiện thử thành amoni và làm cao kết quả. Nitrat và/hoặc nitrit cũng có thể tạo muối amoni với amoni có trong mẫu và bị phân huỷ ở nhiệt độ vô cơ hóa thành khí nitơ bay đi, gây thấp kết quả. Nếu nitrat và/hoặc nitrit có trong mẫu ở nồng độ làm sai lệch kết quả phân tích tới mức không thể chấp nhận được hoặc làm mất độ chính xác, cần khử riêng chúng thành amoni trước khi vô cơ hóa.

Kết quả cũng có thể bị thấp nếu vô cơ hóa quá lâu. Cần tôn trọng cách làm như nêu ở mục 8.

11. Chú thích về phương pháp

- 11.1. Ion amoni có thể được xác định trực tiếp trong hỗn hợp đã vô cơ hóa bằng phương pháp trắc quang ở 655nm. Cách làm như sau:

Sau khi vô cơ hóa, để nguội bình, thêm 50 - 1,0ml nước (5.1). Thêm 2 giọt dung dịch 4 - nitrophenol 1 g/l, rồi vừa khuấy mạnh vừa thêm rất từ từ dung dịch natri hidroxit (5.4) cho đến khi có màu vàng nhạt bền. Thêm vài giọt axit sunfuric (5.3) đến mất màu vàng. Chuyển định lượng vào bình định mức 200ml/ và thêm nước (5.1) đến vạch. Xác định ion amoni trong dung dịch này bằng phương pháp trắc quang (xem ISO 7150/1). Các dung dịch chuẩn và mẫu trắng đều phải làm theo phương pháp đã nêu trên bởi vì nồng độ cao của natri sunfat sinh ra khi trung hòa hỗn hợp vừa vô cơ hoá bằng natri hidroxit sẽ cản trở phương pháp trắc quang. Nồng độ amoni biểu diễn bằng miligam trong lít xác định được bằng phương pháp trắc quang cần phải nhân với hệ

số $200/V_0$ trong đó V_0 là thể tích phần mẫu thử (8.1) tính bằng mililit, để được nồng độ nitơ tính bằng miligam trong 1 lít mẫu.

- 11.2. Phương pháp khuyến nghị dùng để tách selen khỏi cặn vô cơ hóa.

Phần cặn cần thu góp vào bình thủy tinh có dán nhãn "Độc". Để tách selen, axit hoá phần cặn (pH2). Thêm thiếc (II) clorua rắn để khử dung dịch axit này sẽ thay hiện kết tủa selen kim loại màu đỏ. Lọc lấy kết tủa và thải bỏ theo phương thức được giám sát:

12. Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần có những thông tin sau:

- Trích dẫn tiêu chuẩn này
- Mọi chi tiết nhận dạng mẫu;
- Cách lưu giữ mẫu trước khi phân tích;
- Độ lặp lại đạt được;
- Kết quả và phương pháp biểu diễn kết quả;
- Chi tiết về những khác biệt so với cách tiến hành nêu trong tiêu chuẩn này, hoặc những bất thường có thể gây ảnh hưởng đến kết quả.

Bảng 2 - Độ lặp lại*)

Mẫu	Nồng độ nitơ C_N , mg/l	Thể tích phần mẫu thử, ml	Độ lệch chuẩn **, mg/l	Bậc tự do
Dung dịch ure	Z	500	0,027	19
Dung dịch ure	50	100	0,31	19
Dung dịch ure	150	100	2,69	19
Nước cống	79***)	50	0,68	19
Nước thải hoá học	16***)	200	0,19	15
Nước thải hoá học	62***)	100	0,48	15

*) Số liệu từ Pháp.

**) Dùng axit clohidric 0,1 mol/l cho mọi chuẩn đó, trường hợp $C_N = 2$ mg/l dùng axit clohidric 0,02 mol/l.

***) Giá trị trung bình từ nhiều phép xác định.