

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6178 : 1996

ISO 6777: 1984 (E)

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC - XÁC ĐỊNH NITRIT PHƯƠNG
PHÁP TRẮC PHỔ HẤP THỤ PHÂN TỬ**

*Water quality - Determination of nitrite-
Molecular absorption spectrometric method*

HÀ NỘI - 1996

Lời nói đầu

TCVN 6178: 1996 hoàn toàn tương đương với ISO 6777: 1984 (E)

TCVN 6178: 1996 do Tiểu ban kỹ thuật nước tinh lọc TCVN/TC/F9/SC1 thuộc Ban kỹ thuật tiêu chuẩn TCVN/TC/F9 Đồ uống 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 nitrit Phương pháp trắc phổ hấp thụ phân tử

Water quality - Determination of nitrite- Molecular absorption spectrometric method

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp trắc phổ hấp thụ phân tử để xác định nitrit trong nước sinh hoạt, nước thải và nước thô.

2. Lĩnh vực áp dụng

2.1 Khoảng xác định

Nồng độ nitơ dạng nitrit ρ_N tới 0.25 mg/l có thể xác định được khi sử dụng thể tích mẫu thử tối đa (40 ml).

2.2 Giới hạn phát hiện

Khi sử dụng các cuvet có chiều dài đường quang 40 mm và lượng mẫu thử 40 ml, giới hạn phát hiện được xác định nằm ở khoảng giữa $\rho_N = 0.001$ đến 0.002 mg/l.

2.3 Độ nhạy

Sử dụng 40 ml lượng mẫu thử và cuvet có chiều dài đường quang 40 mm, $\rho_N = 0.062$ mg/l sẽ cho độ hấp thụ vào khoảng 0.66 đơn vị.

Sử dụng 40ml lượng mẫu thử và cuvet có chiều dài đường quang 10mm, $\rho_N = 0,25$ mg/l sẽ cho hấp thụ vào khoảng 0,67 đơn vị.

2.4 Các chất gây nhiễu

Nếu độ kiềm của mẫu cao, có thể gặp một vài chất loại nhiễu (xem điều 9).

TCVN 6178: 1996

Một số các chất thường gặp trong các mẫu nước đã được thí nghiệm về khả năng gây nhiễu. Chi tiết đầy đủ được nêu trong phụ lục. Từ những chất đã qua thử, chỉ có cloramin, clo, thiosufat, natri polyphosphat và sắt (III) là gây nhiễu một cách đáng kể.

3. Nguyên tắc

Phản ứng của nitrit trong mẫu thử với thuốc thử 4 -aminobenzen sulfonamid với sự có mặt của axit octophosphoric ở pH bằng 1.9 để tạo muối diazo, mà muối này sẽ tạo thuốc nhuộm màu hồng với N-(1 naphthyl)- 1.2 diamonietan dihydroclorua (được thêm vào bằng thuốc thử 4 -aminobenzen sulfonamid. Đo độ hấp thụ ở 540 nm.

4. Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ dùng thuốc thử thuộc loại phân tích và chỉ dùng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

4.1 Axit octophosphoric, dung dịch 15 mol/l.

($\rho = 1.70 \text{ g/ml}$).

4.2 Axit octophosphoric, dung dịch 1.5 mol/l.

Dùng pipet lấy 25 ml axit octophosphoric (4.1) vào 150 ml \pm 25 ml nước. Khuấy đều và làm nguội tới nhiệt độ trong phòng. Chuyển dung dịch sang bình định mức dung tích 250 ml và pha loãng với nước tới vạch.

Bảo quản trong lọ thủy tinh màu hổ phách, dung dịch bền ít nhất trong vòng 6 tháng.

4.3 Thuốc thử màu

Cảnh báo - Thuốc thử này là chất độc. Tránh tiếp xúc với da hoặc nuốt phải các thuốc thử thành phần của nó.

Hoà tan 40.0 g \pm 0.5 g 4 -aminobenzen sulfonamid ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$) trong hỗn hợp của 100 ml \pm 1 ml axit octophosphoric (4.1) và 500 ml \pm 50 ml nước trong cốc thủy tinh có mỏ.

Hoà tan 2.00 g \pm 0.02 g N (1 naphthyl) 1.2 diamonietan dihydroclorua ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2\text{-2HCl}$) trong dung dịch tạo thành. Chuyển sang bình định mức dung dịch 1000 ml và pha loãng với nước tới vạch. Lắc đều.

Bảo quản trong lọ thủy tinh màu hổ phách, dung dịch bền trong vòng 1 tháng nếu giữ ở nhiệt độ từ 2°C đến 5°C.

4.4 Ni trit, dung dịch chuẩn, $\rho_N = 100 \text{ mg/l}$

Hoà tan $0.4922 \text{ g} \pm 0.0002 \text{ g}$ natri nitric (sấy khô ở nhiệt độ 105°C trong thời gian ít nhất là 2 giờ) trong khoảng 750 ml nước. Chuyển toàn bộ dung dịch sang bình định mức dung tích 1000 ml và pha loãng với nước tới vạch.

Bảo quản trong lọ thuỷ tinh màu nâu có nút kín ở nhiệt độ từ 2°C đến 5°C . Dung dịch này bền ít nhất là một tháng. (Xem điều 10).

4.5 Nitrit, dung dịch chuẩn, $\rho_N = 1,00 \text{ mg/l}$

Dùng pipet chuyển 10 ml dung dịch nitrit chuẩn (4.4) sang bình định mức dung tích 1000 ml và pha loãng với nước tới vạch mức.

Chuẩn bị dung dịch này khi dùng và loại bỏ sau khi sử dụng.

5. Thiết bị

Tất cả dụng cụ thuỷ tinh phải được làm sạch cẩn thận bằng axit clohidric 2 mol/l và sau đó tráng kỹ với nước.

Các thiết bị thí nghiệm thông thường và

Quang phổ kế thích hợp cho việc đo ở bước sóng 540 nm, cùng với các cuvet có chiều dài đường quang trong khoảng từ 10 nm đến 50 nm.

6. Lấy mẫu

Mẫu phòng thí nghiệm được đựng trong lọ thuỷ tinh và phải được phân tích càng sớm càng tốt trong vòng 24 giờ sau khi lấy mẫu. Bảo quản mẫu ở nhiệt độ từ 2°C đến 5°C thì có thể bảo quản nhiều loại mẫu thử, nhưng điều đó phải được kiểm tra.

7. Cách tiến hành

7.1 Phần mẫu thử

Thể tích phần mẫu thử lớn nhất là 40 ml. Lượng mẫu này thích hợp cho việc xác định nồng độ nitrit tới $\rho = 0.25 \text{ mg/l}$. Phần mẫu thử nhỏ hơn có thể được sử dụng để xác định nitrit có nồng độ cao hơn. Nếu mẫu thí nghiệm có chứa các chất lơ lửng, thì phải để lắng hoặc phải lọc qua bông thuỷ tinh trước khi lấy phần mẫu để thử.

7.2 Xác định

TCVN 6178: 1996

Dùng pipet chuyển phần mẫu thử được lấy vào bình định mức dung dịch 50 ml, và nếu cần thiết, pha loãng với nước tới 40 ml \pm 2ml.

Chú thích: - Điều thiết yếu là phải điều chỉnh thể tích tới 40 ml + 2 ml để đảm bảo độ chính xác đã đạt được (sau khi thêm thuốc thử) cho phản ứng.

Dùng pipet thêm 1.0 ml thuốc thử màu (4.3). Lắc đều và pha loãng với nước tới vạch. Lắc và để yên. Độ pH ở trong giai đoạn này phải đạt 1.9 \pm 0.1. (xem điều 9).

ít nhất 20 phút sau khi thêm thuốc thử, đo độ hấp thu của dung dịch ở bước sóng có độ hấp thu lớn nhất, ở khoảng 540 nm, trong cuvet có chiều dài đường quang thích hợp, sử dụng nước làm dung dịch đối chiếu.

Chú thích: - Bước sóng có độ hấp thu lớn nhất phải được kiểm tra khi phương pháp này được sử dụng lần đầu và phải được sử dụng trong tất cả các lần xác định tiếp theo.

7.3 Điều chỉnh màu

Nếu màu của mẫu thử là màu có thể làm nhiều việc đo độ hấp thu, xử lý mẫu đúng như mô tả trong điều 7.2, nhưng thay thuốc thử màu (4.3) bằng 1 ml dung dịch axit octophosphoric (4.2).

7.4 Thử mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng như mô tả ở 7.2, nhưng thay phần mẫu thử bằng 40 ml \pm 2 ml nước.

7.5 Chuẩn bị đồ thị chuẩn

Dùng buret lấy các thể tích của dung dịch nitrit chuẩn (4.5) được đưa trong bảng 1 vào dãy chính gồm 9 bình định mức dung dịch 50 ml.

Pha loãng lượng dung dịch chứa trong mỗi bình trên với nước để cho thể tích của dung dịch đạt tới 40 ml \pm 2 ml và tiến hành như mô tả trong 7.2, từ đoạn thứ 2 đến cuối, sử dụng các cuvet có chiều dài đường quang có quy định trong bảng 1.

Độ hấp thu của các dung dịch khác trừ đi độ hấp thu của bình zezo và vẽ đồ thị của độ hấp thu tương ứng với khối lượng nitrit tính theo nitơ, đối với từng chiều dài đường quang. đồ thị phải tuyến tính và phải đi qua điểm gốc tọa độ.

8. Biểu thị kết quả

8.1 Phương pháp tính

Độ hấp thu được hiệu chỉnh, A_r , của dung dịch thử được tính theo công thức:

$$A_r = A_s - A_b$$

Hoặc, nếu việc hiệu chỉnh màu đã được thực hiện, tính theo công thức:

$$A_r = A_s - A_b - A_c$$

Trong đó:

A_s là độ hấp thụ đo được của dung dịch thử;

A_b là độ hấp thụ của dung dịch thử trắng;

A_c là độ hấp thụ của dung dịch được chuẩn bị để hiệu chuẩn.

Chú thích - Điều cần thiết là các giá trị A_s , A_b và A_c được đo trong các cuvet có cùng chiều dài đường quang đối với một mẫu riêng biệt.

Từ độ hấp thụ được hiệu chỉnh A_r , xác định trên đồ thị chuẩn (7.5) đối với chiều dài đường quang thích hợp của cuvet, hàm lượng nitrit tính theo nitơ bằng microgam trên lít được tính theo công thức:

$$\frac{m_N}{V}$$

Trong đó:

m_N là khối lượng của nitơ dạng nitrit tương ứng với độ hấp thụ đã được hiệu chỉnh (A_r), tính bằng microgam;

V là thể tích của phần mẫu thử, tính bằng mililit.

Kết quả có thể được biểu thị bằng nồng độ khối lượng nitơ ρ_N hoặc nitrit $\rho_{NO_2^-}$ tính bằng miligam trên lit, hoặc tổng nồng độ các chất chứa ion nitrit $c(NO_2^-)$, tính bằng micromol trên lit. Các hệ số chuyển đổi thích hợp được đưa trong bảng 2.

Bảng 1

Thể tích dung dịch nitrit chuẩn (4.5)	Khối lượng nitơ nitrit m_N	Chiều dài đường quang của cuvet
ml	μg	mm
0.00	0.00	10 và 40 *
0.50	0.50	40
1.00	1.00	10 và 40
1.50	1.50	40
2.00	2.00	40
2.50	2.50	10 và 40
5.00	5.00	10
7.50	7.50	10
10.00	10.00	10

* có thể sử dụng cuvet 50 mm

Bảng 2

	pN mg/l	$PN_{O_2^-}$ mg/l	$C(NO_2^-)$ $\mu mol/l$
$pN=1$ mg/l	1	3.29	71.4
$pNO_2=1$ mg/l	0.304	1	21.7
$C(NO_2^-)=1$ $\mu mol/l$	0.014	0.046	1

Thí dụ: Nồng độ nitơ mg/l tương ứng với nồng độ nitrit 3.29 mg/l.

8.2 Độ chính xác

Độ lệch chuẩn của độ lặp lại và độ tái lập được xác định như chỉ dẫn trong bảng 3.

Bảng 3*

Mẫu thử	Hàm lượng nitrit ρ_N	Thể tích phần mẫu thử	Chiều dài đường quang của cuvet	Độ lệch chuẩn**	
				Độ lặp lại	Độ tái lập
	Mg/l	ml	mm		
Dung dịch chuẩn	0,000	40	40	0,001 ÷ 0,003	—
Dung dịch chuẩn	0,040	40	40	0,002 ÷ 0,008	0,002 ÷ 0,0018
Dung dịch chuẩn	0,40	40	10	0,0011 ÷ 0,0054	0,003 ÷ 0,009
Dung dịch chuẩn	1,60	5	10	0,002 ÷ 0,026	0,007 ÷ 0,040
Nước thải sinh hoạt	1,01	5	10	0,002 ÷ 0,020	0,004 ÷ 0,021
Nước biển	0,20	40	10	0,0003 ÷ 0,0026	0,001 ÷ 0,004
Nước sông	0,30	25	10	0,008 ÷ 0,0116	0,002 ÷ 0,012

* Thông tin nhận được từ kết quả trắc nghiệm của liên phòng thí nghiệm của Anh có 5 thành viên tham gia.

** Giá trị cao nhất và thấp nhất từ thực nghiệm của liên phòng thí nghiệm. Tất cả các giá trị có 14 bậc tự do.

9. Các trường hợp đặc biệt

Nếu mẫu thử có tính kiềm cao, để độ pH không đạt $1,9 \pm 0,1$ sau khi xử lý phần mẫu thử và pha loãng tới 40 ml, dung dịch axit octophosphoric bổ sung (4.2) sẽ được thêm vào trước khi pha loãng, như vậy sẽ đạt được độ pH quy định. Tuy nhiên, phương pháp sẽ làm sai lệch độ kiềm của hidro cacbonat, ít nhất là 300 mg/l trong một phần mẫu thử là 40 ml ngoài sai lệch với độ pH được xác định.

TCVN 6178: 1996

10. Các lưu ý khi tiến hành thử

Vì dung dịch nitrit chuẩn có thể trở nên mất ổn định, nồng độ của dung dịch chuẩn (4.4) được sử dụng có thể được kiểm tra bằng phương pháp sau đây:

Dùng pipet lấy 50 ml dung dịch chuẩn kali pemanganat, $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$ vào bình nón 250 ml. Thêm 10 ml \pm 1ml dung dịch axit sunfuric 2,5 mol/l và khuấy đều. Rót đầy dung dịch nitrit chuẩn (4.4) vào buret 50 ml và điều chỉnh sao cho đầu của buret ngập dưới bề mặt của dung dịch pemanganat trong môi trường axit trong bình. Tiến hành chuẩn độ đến mất màu. Khi vừa đạt đến điểm cuối, làm ấm dung dịch lên đến khoảng 40°C và tiếp tục chuẩn độ từ từ cho đến khi màu của pemanganat biến mất. Ghi lại thể tích của dung dịch nitrit chuẩn sử dụng trong chuẩn độ.

50 ml dung dịch thể tích chuẩn kali pemanganat $c(1/5 \text{ KmnO}_4) = 0,01 \text{ mol/l}$ tương đương với 3,502 mg nitơ. Do vậy, đối với dung dịch nitrit chuẩn (4.4), thể tích sử dụng để chuẩn độ phải là 35,02 ml. Dung dịch nitrit chuẩn chỉ thích hợp nếu thể tích sử dụng để chuẩn độ nằm ở khoảng 35,02 ml \pm 0,40 ml.

11. Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả phải bao gồm các thông tin sau:

- a) tham khảo tiêu chuẩn này;
- b) tất cả các chi tiết cần thiết để nhận biết hoàn toàn mẫu;
- c) các chi tiết liên quan đến bảo quản mẫu thử nghiệm trước khi phân tích;
- d) công bố về độ lặp lại do phòng thí nghiệm đạt được khi sử dụng phương pháp;
- e) kết quả và phương pháp biểu thị đã sử dụng;
- f) các chi tiết về tất cả các sự sai lệch cách tiến hành thử đã quy định trong tiêu chuẩn này hoặc là bất kỳ trường hợp nào khác có thể ảnh hưởng đến kết quả thử.

Phụ lục A

ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC CHẤT KHÁC ĐẾN KẾT QUẢ THỬ

Chất	Muối sử dụng	Khối lượng chất * μ g	Ảnh hưởng ** theo sự xác định của		
			$m_N = 0 \mu g$	$m_N = 1,00 \mu g$	$m_N = 0 \mu g$
Magiê	Axetat	1000	0,00	0,00	-0,07
Kali	Clorua	100	0,00	0,00	-0,07
Kali	Clorua	1000	0,00	-0,03	-0,13
Natri	Clorua	100	0,00	0,00	-0,02
Natri	Clorua	1000	0,00	-0,01	-0,13
Hidro cacbonat	Natri	6100 (HCO ₃)	0,00	+0,03	+0,01
Hidro cacbonat	Natri	12200 (HCO ₃)	0,00	+0,03	+0,06
Nitrat	Kali	1000 (N)	0,00	0,00	-0,06
Amoni	Clorua	100 (N)	0,00	-0,01	-0,03
Cadmi	Clorua	100	0,00	-0,03	-0,03
Kẽm	Axetat	100	0,00	-0,04	0,00
Mangan	Clorua	100	0,00	+0,04	-0,03
Sắt (III)	Clorua	10	0,00	+0,04	-0,03
Sắt (III)	Clorua	100	0,00	-0,06	-0,51
đồng	Axetat	100	-0,06	-0,06	-0,07
Nhôm	Sunfat	100	0,00	0,00	-0,03
Silicat	Natri	100 (SiO ₂)	0,00	0,00	—
Urê	—	100	0,00	+0,04	-0,09
Thiosunfat	Natri	100 (S ₂ O ₃)	0,00	-0,03	-0,82
Thiosunfat	Natri	1000 (S ₂ O ₃)	0,00	0,00	-0,07
Clo	—	2 (Cl ₂)	0,00	-0,22	-0,25
Clo	—	20 (Cl ₂)	-0,01	-1,01	-2,81
Cloramín	—	2 (Cl ₂)	—	-0,06	-0,07
Cloramín	—	20 (Cl ₂)	-0,01	-0,30	-2,78
Hidroxyamoni	—	100	0,00	0,00	-0,01
Natri polyphotphat (hexametaphotphat)	—	50	0,00	-0,03	-0,82
Natri polyphotphat (hexametaphotphat)	—	500	0,00	-0,80	-8,10

* Khối lượng chất có mặt trong mẫu thử. Khối lượng đã cho là một thành phần hoặc hợp chất trừ khi đã được chỉ rõ trong ngoặc kép.

** ảnh hưởng lớn nhất được coi là không nhiều là các giá trị sau:

0,00 μ g ± 0,02 μ g; 1,00 μ g ± 0,08 μ g; 10,00 μ g ± 0,14 μ g (giới hạn tin cậy 95%).