

**TCVN 7323 - 2: 2004**

**ISO 7890 - 2: 1986**

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH NITRAT  
PHẦN 2: PHƯƠNG PHÁP ĐO PHỔ DÙNG  
4-FLUOROPHENOL SAU KHI CHỨNG CẤT**

*Water quality – Determination of nitrate  
Part 2: 4-Fluorophenol spectrometric method after distillation*

## **Lời nói đầu**

TCVN 7323-2: 2004 hoàn toàn tương đương với  
ISO 7890-2: 1986

TCVN 7323-2: 2004 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 và Công nghệ ban hành.

## Chất lượng nước – Xác định nitrat –

### Phần 2: Phương pháp đo phổ dùng 4-Fluorophenol sau khi chưng cất

*Water quality – Determination of nitrate*

*Part 2: 4-Fluorophenol spectrometric method after distillation*

#### 1 Phạm vi và lĩnh vực áp dụng

##### 1.1 Chất cần xác định

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định ion nitrat trong nước.

##### 1.2 Loại mẫu

Phương pháp này được áp dụng để phân tích tất cả các loại nước, nhưng chủ yếu là nước bị ô nhiễm và nước mặn.

##### 1.3 Khoảng xác định

Có thể xác định được hàm lượng nitơ nitrat đến  $\rho_N = 45$  mg/l dùng 5 ml phần mẫu thử, và cuvet có chiều dài 10 mm. Khoảng xác định này có thể được cải thiện bằng cách dùng thể tích phần mẫu thử và cu vét có chiều dài quang học khác nhau. (Xem điều 8).

##### 1.4 Giới hạn xác định

Nồng độ nitơ nitrat  $\rho_N = 0,22$  mg/l.

##### 1.5 Độ nhạy

Hàm lượng nitơ nitrat  $\rho_N = 45$  mg/l cho độ hấp thụ ở khoảng 1,4 đơn vị với cuvet có chiều dài quang học là 10 mm.

##### 1.6 Chất cản trở

Có thể loại bỏ được cản trở có khả năng do nitrit và clorua bằng cách thêm axit amidosulfonic và thiếc (IV) sunphat tương ứng. Một số chất cản trở nhất định, ví dụ nitrophenol, có thể chưng cất và tạo mẫu cho phần cất. Còn các chất cản trở khác thì chưa được biết.

## 2 Nguyên tắc

Phản ứng của nitrat với 4-fluorophenol trong dung dịch axit tạo ra 2-nitro-4-fluorophenol. Thu lại hợp chất này từ hỗn hợp phản ứng qua chưng cất hơi nước cho đi qua dung dịch natri hydroxit. Đo phổ hấp thụ của phần cất ở bước sóng 430 nm và xác định nồng độ nitrat của mẫu thử ở đồ thị hiệu chuẩn. Cách khác, chiết hợp chất trong toluen và sau đó chiết ngược lại vào dung dịch natri sunphit trước khi đo độ hấp thụ.

## 3 Thuốc thử

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

### 3.1 Toluen ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**Cảnh báo: Toluen là chất dễ cháy và rất độc khi hít phải. Tránh hít phải khí, hoặc tiếp xúc với da và mắt. Để xa khỏi nguồn lửa.**

### 3.2 Hỗn hợp axit amidosulfonic

Dùng cối và chày để nghiền  $46 \pm 0,5$  g natri sunphat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),  $1,5 \pm 0,1$  g natri clorua ( $\text{NaCl}$ ) và  $25 \pm 0,1$  g axit amidosulfonic ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ). Trộn kỹ.

Bảo quản trong bình chống ẩm.

### 3.3 Dung dịch axit sunfuric, $\rho = 1,74$ g/ml.

**Cảnh báo: Khi sử dụng hỗn hợp axit này, phải đeo kính bảo vệ mắt và mặc quần áo bảo hộ. Không được dùng pipet để hút hỗn hợp axit này bằng miệng.**

Lấy  $250 \pm 5$  ml nước vào một cốc thủy tinh 2 lít. Cẩn thận và thêm từ từ  $750 \pm 10$  ml axit sunfuric ( $\rho = 1,84$  g/ml) vào nước, vừa khuấy liên tục và làm nguội. Làm mát đến nhiệt độ phòng.

Bảo quản trong chai thủy tinh có nút đậy kín.

### 3.4 Thiếc (IV) sunphat, dung dịch gốc

Lấy  $70 \pm 2$  ml nước vào trong cốc thủy tinh 500 ml. Thêm cẩn thận  $300 \pm 5$  ml axit sunfuric ( $\rho = 1,84$  g/ml) vào nước, vừa khuấy vừa làm nguội. Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng, thêm  $60 \pm 0,5$  g thiếc (II) sunphat ( $\text{SnSO}_4$ ) vào hỗn hợp và hoà tan. Sau đó, thêm từng phần nhỏ và khuấy liên tục  $30 \pm 1$  ml dung dịch hydro peroxit 300 g/l. Sau khi hydro peroxit đã được thêm vào hết, đun nóng hỗn hợp đến điểm sôi để phá huỷ hydro peroxit dư. Làm nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng.

Bảo quản trong chai thủy tinh đậy kín.

Mặc dù không thể hoà tan hoàn toàn được, nhưng một lượng nhỏ cặn trong thuốc thử này có thể được chấp nhận. Cho nên không cần thiết phải lọc.

### 3.5 Thiếc (IV) sunphat, dung dịch P.

Hòa tan  $50 \pm 1$  ml dung dịch gốc thiếc (IV) sunphat (3.4) vào trong 1 lit axit sunfuric (3.3) trong một ống đong.

### 3.6 Thiếc (IV) sunphat, dung dịch Q

Hòa tan  $100 \pm 1$  ml dung dịch gốc thiếc (IV) sunphat (3.4) vào 1 lit dung dịch axit sunfuric (3.3) trong một ống đong.

### 3.7 Thiếc (IV) sunphat, dung dịch R

Hòa tan  $200 \pm 2$  ml dung dịch gốc thiếc (IV) sunphat (3.4) vào 1 lit dung dịch axit sunfuric (3.3) trong một ống đong.

### 3.8 4-Fluorophenol, dung dịch 112 g/l trong 1,4-dioxacyclohexan.

**Cảnh báo:** 4-Fluorophenol là chất gây kích thích. Tránh tiếp xúc với chất này hoặc dung dịch chứa chất này. 1,4-Dioxacyclohexan là chất dễ gây cháy, độc khi hít phải và có thể tạo nổ peroxit. Tránh hít phải khí này.

Hoà tan  $11,2 \pm 0,1$  g 4-Fluorophenol ( $\text{FC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ) trong  $100 \pm 2$  ml 1,4-dioxacyclohexan ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) (peroxit tự do).

Bảo quản trong bình thuỷ tinh đậy kín.

### 3.9 Dung dịch natri hydroxit, khoảng 8 mol/l.

Hoà tan  $160 \pm 1$  g natri hydroxit trong  $500 \pm 5$  ml nước. Làm nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng.

Bảo quản dung dịch trong chai polyetylen.

### 3.10 Dung dịch natri sunphit, 160 g/l

Hoà tan  $40 \pm 0,5$  g natri sunphit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) trong  $250 \pm 2$  ml nước.

Bảo quản trong chai thuỷ tinh đậy kín.

### 3.11 Natri sunphit, dung dịch kiểm

Trộn  $250 \pm 2$  ml dung dịch natri hydroxit (3.9) và  $125 \pm 2$  ml dung dịch natri sunphit (3.10) và pha loãng đến 500 ml bằng nước trong ống đong.

Bảo quản trong chai polyetylen.

### 3.12 Natri sunphit, dung dịch kiểm loãng

Pha loãng  $200 \pm 2$  ml dung dịch natri sunphit kiềm (3.11) thành 1 lít bằng nước vào trong một ống đong.

Bảo quản trong chai thuỷ tinh đậy kín.

### 3.13 Dung dịch natri hydro sunphit $c(\text{HSO}_4^-) = 0,5 \text{ mol/l}$

Hoà tan  $69 \pm 0,5$  g natri hydro sunphit ngậm một nước ( $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) vào trong  $1000 \pm 10$  ml nước.

Bảo quản trong chai thuỷ tinh đậy kín.

### 3.14 Nitrat, dung dịch gốc, $\rho_N = 1000 \text{ mg/l}$

Hoà tan  $7.218 \pm 0,001$  g kali nitrat ( $\text{KNO}_3$ ) (trước đó được sấy ở  $105^\circ\text{C}$  trong ít nhất 2 h) vào khoảng 750 ml nước trong bình định mức dung tích 1000 ml. Làm đầy đến vạch mức bằng nước.

Bảo quản trong chai thuỷ tinh nhưng không quá 2 tháng.

### 3.15 Nitrat, dung dịch tiêu chuẩn, $\rho_N = 100 \text{ mg/l}$ .

Dùng pipét lấy 50 ml dung dịch gốc nitrat (3.14) vào trong bình định mức dung tích 500 ml. Làm đầy bằng nước đến vạch mức.

Bảo quản dung dịch trong chai thuỷ tinh nhưng không quá một tháng.

## 4 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị phòng thí nghiệm thông thường, và

4.1 Máy đo phổ, có khả năng làm việc ở bước sóng 430 nm và có cuvet có chiều dài 10 mm.

4.2 Bếp cách thuỷ, thích hợp với bình nón dung tích 100 ml.

4.3 Thiết bị dùng cho chưng cất hơi nước

4.4 Bình nón, dung tích 100 ml, ưu tiên chọn loại phù hợp cho việc lắp được trực tiếp với thiết bị chưng cất hơi nước.

4.5 Phễu tách, dung tích 250 ml.

## 5 Lấy mẫu và mẫu

Mẫu phòng thí nghiệm phải được lấy vào chai thuỷ tinh hoặc chai polyetylen và phải được phân tích càng sớm càng tốt ngay sau khi lấy. Lưu giữ mẫu ở khoảng  $2^\circ\text{C}$  đến  $5^\circ\text{C}$  có thể bảo quản nhiều loại mẫu, nhưng phải kiểm tra để khẳng định từng loại mẫu.

Mẫu phòng thí nghiệm có chứa chất lơ lửng phải được để lắng hoặc được lọc qua giấy lọc sợi thủy tinh trước khi lấy phần mẫu thử.

## 6 Cách tiến hành

### 6.1 Phần mẫu thử

Dùng pipet lấy 5 ml mẫu phòng thí nghiệm (điều 5).

### 6.2 Mẫu trắng

Tiến hành thử mẫu trắng song song với phép xác định, nhưng dùng 5 ml nước thay cho phần mẫu thử.

### 6.3 Hiệu chuẩn

#### 6.3.1 Chuẩn bị dãy dung dịch hiệu chuẩn

Lần lượt dùng pipet hút, 2; 10; 20; 30; 40 và 45 ml dung dịch nitrat tiêu chuẩn (3.15) vào một dãy 6 bình định mức dung tích 100 ml. Thêm nước cho tới vạch mức. Các dung dịch này chứa tương ứng 2; 10; 20; 30; 40 và 45 mg nitơ nitrat trong lit.

Bảo quản các dung dịch này trong chai thủy tinh nhưng không quá 1 tuần.

#### 6.3.2 Tạo mẫu

Lần lượt dùng pipet lấy 5 ml dung dịch hiệu chuẩn vào một dãy 6 bình nón khô dung tích 100 ml. Dùng pipet hút 1 ml axit sunfuric (3.3) vào từng bình (sử dụng dụng cụ rót an toàn). Sau đó, thêm  $1,0 \pm 0,1$  g hỗn hợp axit amidosunfonic (3.2) và lắc bình cho đến khi hỗn hợp tan hết. Đun nóng các bình trên bếp cách thủy ở  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  đến  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  trong  $15 \pm 2$  min.

Đưa bình ra khỏi bếp và thêm vào  $40 \pm 1$  ml dung dịch thiếc (IV) sunphat P, Q hoặc R (3.5, 3.6 hoặc 3.7), theo như nồng độ clorua trong mẫu đã biết hoặc dự đoán (xem bảng 1). Lắc hỗn hợp và làm nguội đến nhiệt độ phòng.

Dùng pipet thêm 2 ml 4-fluorophenol (3.8) (dùng dụng cụ rót an toàn) và lắc mạnh bình. Để yên hỗn hợp trong khoảng ít nhất 1 h và sau đó chuyển toàn bộ lượng các chất trong bình vào thiết bị chưng cất hơi, dùng hai phần 5 ml axit sunfuric (3.3) để tráng bình.

Chú thích: Nếu bình nón nối trực tiếp được với thiết bị chưng cất, thì không cần phải chuyển lượng chất trong bình vào thiết bị chưng cất.

Bảng 1

Dung dịch thiếc (IV) sunphat	Hàm lượng clorua đã biết hoặc dự đoán
	mg
P (3.5)	$\rho_{Cl} < 7000$
Q (3.6)	$7000 \leq \rho_{Cl} < 14000$
R (3.7)	$14000 \leq \rho_{Cl} < 28000$

Lấy  $20 \pm 1$  ml dung dịch natri sunphit kiềm (3.11) vào một bình định mức 100 ml (bình nhận) và nhúng ống hứng từ ống ngưng của thiết bị chưng cất vào sâu dưới mức của dung dịch này trong bình. Cho hơi nước vào thiết bị và chưng cất đến khi thể tích chất lỏng trong bình nhận khoảng 90 ml. Sau đó, dừng cung cấp hơi nước. Chuyển bình nhận ra khỏi ống hứng và tráng thành ngoài ống bằng một ít nước và cho chảy vào trong bình nhận. Làm đầy bình nhận đến vạch mức bằng nước.

### 6.3.3 Đo phổ

Lắc mạnh bình và sau đó đo độ hấp thụ của dung dịch ở 430 nm trong cuvet có chiều dài là 10 mm. Dùng nước trong các cuvet đối chứng.

### 6.3.4 Dụng đường chuẩn

Lấy độ hấp thụ của dung dịch hiệu chuẩn (6.2) trừ đi độ hấp thụ của dung dịch trắng và dựng đồ thị của độ hấp thụ dựa theo nồng độ nitơ nitrat, biểu thị bằng miligam trên lít. Đồ thị này phải tuyến tính và phải đi qua điểm gốc.

## 6.4 Xác định

Tiến hành thao tác theo 6.3.2 và 6.3.3, dùng một bình nón dung tích 100 ml và phần mẫu thử (6.1) thay cho dung dịch hiệu chuẩn.

## 7 Biểu thị kết quả

### 7.1 Tính toán

Độ hấp thụ của nitơ nitrat trong phần mẫu thử,  $A_0$ , được tính theo công thức:

$$A_0 = A_1 - A_2$$

trong đó

$A_1$  là độ hấp thụ của phần mẫu thử (6.4);

$A_2$  là độ hấp thụ của mẫu trắng (6.2).

Xác định nồng độ nitơ nitrat,  $\rho_N$ , tính bằng miligam trên lít tương ứng với độ hấp thụ  $A_0$  từ đường chuẩn (6.3.4).

Kết quả có thể được biểu thị theo các cách khác nhau (xem bảng 2).

Bảng 2

	$c(\text{NO}_3^-)$	$\rho_{\text{NO}_3^-}$	$\rho_N$
	mmol/l	mg/l	mg/l
$c(\text{NO}_3^-) = 1 \text{ mmol/l}$	1	62	14,01
$\rho_{\text{NO}_3^-} = 1 \text{ mg/l}$	0,0161	1	0,226
$\rho_N = 1 \text{ mg/l}$	0,0714	4,427	1

Ví dụ:

Nồng độ ion nitrat  $\rho_{\text{NO}_3^-} = 1 \text{ mg/l}$  tương ứng với nồng độ nitơ nitrat  $\rho_N = 0,226 \text{ mg/l}$ .

## 7.2 Độ chính xác

### 7.2.1 Độ lặp lại

Độ lệch chuẩn lặp lại khi xác định<sup>1)</sup>  $\rho_N = 44,7 \text{ mg/l}$  là 0,26 (Bậc tự do là 13).

### 7.2.2 Độ tái lập

Độ lệch chuẩn tái lập được xác định trong các thí nghiệm liên phòng thí nghiệm và được trình bày ở bảng 3.

Bảng 3

Mẫu	Hàm lượng nitrat, $\rho_N$	Độ lệch chuẩn tổng	Bậc tự do
	mg/l	mg/l	
Nước uống được	2,6	0,37	7
Nước ngầm	5,8	0,39	5
Nước bề mặt	10,2	0,88	5
Nước thải	15,9	1,18	6

## 8 Trường hợp đặc biệt

Khoảng áp dụng của phương pháp này có thể thay đổi do dùng các thể tích phần mẫu thử khác nhau và các cuvet có chiều dài khác nhau được đưa ra ở bảng 4.

<sup>1)</sup> Dữ liệu lấy từ Liên bang Đức

Bảng 4

Khoảng áp dụng cải tiến	Thể tích phần mẫu thử	Chiều dài của cuvet
mg/l	ml	mm
$\rho_N < 2$	10	40 hoặc 50
$\rho_N < 120$	2	10

Trong cả hai trường hợp, qui trình vẫn giữ nguyên như qui định ở điều 6 ngoại trừ sự thay đổi của thể tích phần mẫu thử và chiều dài của các cuvet. Tiến hành hiệu chuẩn dùng ít nhất sáu dung dịch hiệu chuẩn bằng trong khoảng áp dụng đã chọn. Các dung dịch hiệu chuẩn này phải được chuẩn bị từ dung dịch nitrat tiêu chuẩn (3.15) hoặc dung dịch nitrat gốc (3.14), nếu thuận tiện.

## 9 Lưu ý của qui trình

Thay thế cho chung cất, qui trình chiết sau có thể được dùng.

Tiến hành cách xác định (6.4) đến khi thêm dung dịch 4-fluorophenol. Lắc mạnh bình. Để yên hỗn hợp ít nhất 1 giờ và sau đó chuyển định lượng toàn bộ các chất trong bình vào phễu tách 250 ml, dùng hai phần 5 ml axit sunfuric (3.3) để tráng bình. Thêm  $10 \pm 1$  ml toluen (3.1) vào phễu tách và lắc trong khoảng  $5 \pm 1$  min. Để yên cho tách pha và gạn bỏ lớp chất lỏng ở dưới.

Thêm  $20 \pm 1$  ml dung dịch natri hydro sunphat (3.13) và lắc nhẹ trong khoảng 1 min. Gạn bỏ lớp chất lỏng ở dưới và dùng pipet thêm 100 ml dung dịch kiềm natri sunphit loãng (3.12). Lắc phễu tách trong khoảng  $5 \pm 1$  min và để tách pha.

Đo độ hấp thụ của lớp chất lỏng.

Tiến hành phép thử mẫu trắng và qui trình hiệu chuẩn theo cách tương tự.

Độ nhạy của phương pháp tăng lên gấp năm lần nếu dùng 20 ml dung dịch natri sunfit kiềm loãng để chiết sau cùng.

## 10 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần gồm những thông tin sau:

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Nhận biết chính xác mẫu thử;
- Các chi tiết về bảo quản mẫu thí nghiệm trước khi phân tích;
- Nêu độ lặp lại đạt được của phòng thí nghiệm khi dùng phương pháp này;

- e) Kết quả được ghi bằng chữ tính theo  $\rho_N$ , tính bằng miligam trên lít hoặc theo  $\rho_{NO_3^-}$  tính bằng miligam trên lít hoặc  $c(NO_3^-)$  tính bằng milimol trên lít.
- f) Bất kỳ sai khác nào so với trình tự của tiêu chuẩn hoặc bất kỳ tình huống nào có thể ảnh hưởng tới kết quả.
-