



جمهوری اسلامی ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

شماره استاندارد ایران

5801



کیفیت آب - اندازه گیری نیتروژن - روش استفاده از هضماکسایشی توسط

پراکسودی سولفات

چاپ اول

آشنایی با مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب قانون، تنها مرجع رسمی کشور است که عهده دار وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) میباشد. تدوین استاندارد در رشته های مختلف توسط کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان مؤسسه، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط با موضوع صورت میگیرد. سعی بر این است که استانداردهای ملی، در



جهت مطلوبیت ها و مصالح ملی وبا توجه به شرایط تولیدی، فنی و فن آوری حاصل از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع شامل: تولیدکنندگان، مصرف کنندگان، بازرگانان، مراکز علمی و تخصصی و نهادها و سازمانهای دولتی باشد. پیش نویس استانداردهای ملی جهت نظرخواهی برای مراجع ذینفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال میشود و پس از دریافت نظرات و پیشنهادهای در کمیته ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که توسط مؤسسات و سازمانهای علاقمند و ذیصلاح و با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می شود نیز پس از طرح و بررسی در کمیته ملی مربوط و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی چاپ و منتشر می گردد. بدین ترتیب استانداردهایی ملی تلقی می شود که بر اساس مفاد مندرج در استاندارد ملی شماره ((۵)) تدوین و در کمیته ملی مربوط که توسط مؤسسه تشکیل میگردد به تصویب رسیده باشد.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد میباشد که در تدوین استانداردهای ملی ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندیهای خاص کشور، از آخرین پیشرفتهای علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین المللی استفاده می نماید.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون به منظور حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردها را با تصویب شورای عالی استاندارد اجباری نماید. مؤسسه می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه بندی آنرا اجباری نماید.

همچنین بمنظور اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمانها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و گواهی کنندگان سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست محیطی، آزمایشگاهها و کالیبره کنندگان وسایل سنجش، مؤسسه استاندارد اینگونه سازمانها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران مورد ارزیابی قرار داده و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آنها اعطا نموده و بر عملکرد آنها نظارت می نماید. ترویج سیستم بین المللی یکاها، کالیبراسیون وسایل سنجش تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی از دیگر وظایف این مؤسسه می باشد.

کمیسیون استاندارد "کیفیت آب - اندازه گیری نیتروژن -
روش هضم اکسایشی
توسط پراکسودی سولفات "

رئیس	سمت یا نمایندگی
نوروزیان ، ابراهیم (دکترای شیمی)	دانشگاه شهید باهنر کرمان
اعضا	
احمدی ، زهرا (فوق لیسانس شیمی)	مدیریت زمین شناسی کرمان
امیری ، مهدی (فوق لیسانس شیمی)	مدیریت زمین شناسی کرمان
ساداتی ، کمال الدین (فوق لیسانس ریاضی	اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی کرمان
شرافت اصفهانی ، محمد رضا (لیسانس مهندسی کشاورزی)	اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی کرمان
عسکری نیا ، مانی (لیسانس شیمی کاربردی	اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی کرمان
فتحی رشتی ، ام البنین (لیسانس شیمی)	موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران
مقصودی ، شهاب (فوق لیسانس شیمی)	دانشگاه شهید باهنر کرمان
کیانفر ، مریم دبیر (فوق لیسانس شیمی)	اداره کل استاندارد و تحقیقات صنعتی کرمان

ب	فهرست مطالب
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اساس روش
۲	۴ گستره آشکارسازی
۲	۵ حساسیت روش
۳	۶ مواد لازم
۶	۷ وسایل لازم
۷	۸ نگهداری نمونه ها
۸	۹ روش آزمون
۸	۱-۹ آزمون
۸	۲-۹ آزمون شاهد
۸	۳-۹ تمیز کردن ظروف
۹	۴-۹ هضم
۹	۵-۹ تایید نیتروژن آلی
۹	۶-۹ شروع آزمون
۱۰	۷-۹ تنظیم اولیه حساسیت
۱۱	۸-۹ برسنجی
۱۱	۹-۹ اندازه گیری
۱۲	۱۰ بیان نتایج
۱۲	۱-۱۰ روش محاسبه
۱۲	۲-۱۰ دقت روش
۱۲	۱۱ گزارش آزمون
۱۴	پیوست الف
۱۵	پیوست ب
۱۶	پیوست پ

پیشگفتار

استاندارد "آب - اندازه گیری نیتروژن - روش استفاده از هضم اکسایشی توسط پراکسودی سولفات" که توسط کمیسیونهای مربوط تهیه و تدوین شده و در دویت و شصت و ششمین جلسه کمیته ملی استاندارد شیمیایی و پلیمر مورخ ۸۲/۳/۲۸ مورد تایید قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفتهای ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر گونه پیشنهادی که برای اصلاح یا

تکمیل این استانداردها ارائه شود، در هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین برای مراجعه به استانداردهای ایران باید همواره از آخرین تجدید نظر آنها استفاده کرد.

در تهیه و تدوین این استاندارد سعی شده است که ضمن توجه به شرایط موجود و نیازهای جامعه، در حد امکان بین این استاندارد و استاندارد ملی کشورهای صنعتی و پیشرفته هماهنگی ایجاد شود. منابع و مآخذی که در تهیه این استاندارد به کار رفته است به شرح زیر است:

DIN EN ISO 11905-1:1998 : Determination of nitrogen in water – Method using

oxidative digestion with peroxodisulfate

کیفیت آب - اندازه گیری نیتروژن - روش استفاده از هضم اکسایشی توسط پراکسودی سولفات

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد ارائه یک روش برای تعیین مقدار نیتروژن موجود در آب به شکل آمونیاک آزاد، آمونیم، نیتريت، نیترات و ترکیبات نیتروژندار آلی که می توانند تحت شرایط اکسیداسیون تشریح شده در این روش به فرم نیترات تبدیل شوند، می باشد. گاز نیتروژن حل شده بوسیله این روش قابل اندازه گیری نمی باشد. این روش برای آب شیرین طبیعی و آب آشامیدنی کاربرد دارد. این روش همچنین برای آب های سطحی و آب فاضلاب تصفیه شده و فاضلابهای صنعتی که در آنها مقدار ماده آلی موجود در نمونه در هنگام اندازه گیری کربن آلی کل (TOC)^۱ که به صورت کربن نمایش داده می شود، کمتر از ۴۰ میلی گرم در لیتر باشد یا هنگام اندازه گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)^۲ کمتر از ۱۲۰ میلی گرم اکسیژن در هر لیتر باشد، قابل استفاده است.

۲ مراجع الزامی

1- Total Organic Carbon

2- Chemical Oxygen Demand

مدارك الزامي زير حاوي مقرراتي است كه در متن اين استاندارد به آنها ارجاع داده شده است . بدین ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد محسوب می شود . در مورد مراجع دارای تاریخ چاپ و / یا تجدید نظر ، اصلاحیه ها و تجدیدنظرهای بعدی این مدارك مورد نظر نیست . معهذاً بهتر است کاربران ذی نفع این استاندارد ، امکان کاربرد آخرین اصلاحیه ها و تجدیدنظرهای مدارك الزامي زير را مورد بررسی قرار دهند . در مورد مراجع بدون چاپ و / یا تجدید نظر ، آخرین چاپ و / یا تجدید نظر آن مدارك الزامي ارجاع داده شده مورد نظر است .

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است :

۱-۲ استاندارد ملی ایران ۱۷۲۸ : سال ۱۳۸۱ : آب - مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه - ویژگیها و روشهای آزمون
2-2 ISO 5725-2 : 1994 , Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – part 2 : Basic methods for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method .

۳ اساس روش

آمونیاک ، نیتريت و بسياري از تركيبات آلي حاوي نیتروژن موجود در آزمون با استفاده از پراکسودي سولفات در يك محیط قلیایی بافري در اثر جوشاندن در فشار بالا در يك ظرف دربسته ، اکسید شده و به نیترات تبدیل می شود . متعاقب این عمل ، نیترات در اثر عبور محلول هضم شده از داخل يك مارپیچ مخلوط کننده حاوي کادمیم مس اندود شده ، به شکل نیتريت احیا می شود . سپس ، نیتريت حاصله با ۴- آمینو بنزن سولفونامید و -N (۱- نفتیل) - ۲و۱ - دي آمینو اتان دي هیدروکلرید واکنش داده و تولید رنگ صورتی می کند . سپس ، اندازه گیری فتومتری در طول موج ۵۴۰ نانومتر انجام می شود .

۴ گستره آشکارسازی

با استفاده از حداکثر مقدار آزمون مشخص شده در بند (۱-۹) می توان نیتروژن را تا حداکثر مقدار پنج میلی گرم بر لیتر اندازه گیری کرد . غلظتهای بالاتر باید با استفاده از آزمونهای کوچکتر اندازه گیری شود .

در صورت استفاده از حداکثر مقدار آزمون ، پایین ترین حد آشکارسازی که برحسب نیتروژن بیان می شود نوعاً ۰/۰۲ میلی گرم بر لیتر می باشد . این حد به روش مورد استفاده برای اندازه گیری غلظت نیترات حاصل از اکسیداسیون بستگی دارد .

۵ حساسیت روش



حساسیت این روش به روش مورد استفاده برای اندازه گیری غلظت نیترات حاصل از اکسیداسیون وابسته است . اثرات تداخلی به طور عمده از حضور ماده آلی حل شده یا معلق موجود در نمونه ها ناشی می شود . برای اطمینان از حضور مقدار اضافی از معرف اکسید کننده ، در صورتی که COD نمونه اولیه که برحسب اکسیژن بیان می شود بیش از ۱۲۰ میلی گرم بر لیتر یا TOC نمونه که برحسب کربن بیان می شود بیش از ۴۰ میلی گرم بر لیتر باشد ، نیاز به رقیق سازی نمونه است . تمامی ترکیبات آلی نیتروژن دار در اثر اکسیداسیون به طور کمی به فرم نیترات تبدیل نمی شوند. تبدیل و بازیافت ترکیبات نیتروژن دار حاوی اتمهای نیتروژن با پیوندهای دوگانه و سه گانه و همچنین ترکیبات دارای گروه $C=NH$ به صورت کمی انجام نمی گیرد . ترکیبات با گروههای آمینو آزاد بازیابی کمی پایینتری دارند ، اما درصد بازیابی در هیچ حالتی کمتر از ۸۷ درصد نخواهد بود . بازیابی های قابل قبولی برای برخی ترکیبات هتروسیکلیک گزارش شده است (به پیوست ب رجوع شود) . به طور کلی ، این روش بازیابی خوبی برای ترکیبات آلی نیتروژن دار داشته و نتایج آن تفاوت قابل ملاحظه ای با نتایج حاصل از روشهای دستگاهی ، سیستمهای اکسایش یا کاهش در دمای بالا در گستره وسیعی از نمونه های حقیقی حاوی مقدار قابل ملاحظه ای ماده آلی ، ندارد .

۶ مواد لازم

در تمام اندازه گیریها از واکنشگرهای با درجه خلوص تجزیه ای ۱ و آب با ویژگیهای منطبق با استاندارد ملی ۱۷۲۸ استفاده کنید .

یادآوری ۱- سولفوریک اسید ، سدیم هیدروکسید ، محلول اکسایش و هیدروکلریک اسید ممکن است خورنده بوده یا باعث سوختگی های شدید شود ، هنگام کار و تهیه این مواد از دستکش و عینک ایمنی استفاده کنید .

یادآوری ۲ - کادمیم و N - (۱- نفتیل) - ۲و۱ - دی آمینو اتان دی هیدرو کلرید سمی بوده و تماس آنها با پوست یا بلعیدن آنها باعث مسمومیت می گردد .

۱-۶ سولفوریک اسید با جرم حجمی ۱/۸۴ گرم بر میلی لیتر
 ۲-۶ سولفوریک اسید با غلظت تقریبی ۴ مول بر لیتر
 با احتیاط ، مقدار $110 \pm 0/57$ میلی لیتر سولفوریک اسید بند (۱-۶) را با ۳۵۰ میلی لیتر آب مخلوط کنید . بگذارید محلول تا دمای اتاق سرد شود . با آب تا حجم



۱۰±۵۰۰ میلی لیتر رقیق سازید . اسید را در یک ظرف پلاستیکی یا شیشه ای نگهداری کنید . این معرف به مدت طولانی پایدار است .

۳-۶ محلول سدیم هیدروکسید با غلظت ۰/۳۷۵ مول بر لیتر مقدار ۵/۰±۱۵/۰ گرم سدیم هیدروکسید را در حدود ۹۰۰ میلی لیتر آب حل کنید . سپس آن را تا دمای اتاق سرد کرده و با آب به حجم ۱۰±۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید . این محلول را در یک ظرف پلی اتیلنی نگهداری نمایید . این معرف به مدت حداقل شش ماه پایدار است .

۴-۶ محلول اکسایش مقدار ۱/۰±۵/۰ گرم پتاسیم پراکسودی سولفات ($K_2S_2O_8$) را که حاوی حداکثر ۰/۰۰۱ درصد جرمی نیتروژن باشد و ۵/۰±۰/۰۰۳ گرم بوریک اسید (H_3BO_3) را در ۱۰±۱۰۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید (بند ۳-۶) حل کنید . محلول را در یک ظرف پلی اتیلنی در جای تاریک در دمای اتاق نگهداری کنید . این معرف تا یک هفته پایدار است .

۵-۶ هیدروکلریک اسید با جرم حجمی ۱/۱۸ گرم بر میلی لیتر

۶-۶ محلول هیدروکلریک اسید با غلظت تقریبی ۰/۱ مول بر لیتر

با احتیاط مقدار ۵/۰±۱۰/۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید بند (۵-۶) را به حدود ۹۰۰ میلی لیتر آب اضافه کنید . سپس ، محلول را به خوبی مخلوط کرده و با آب به حجم ۱۰±۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید . محلول حاصله را در یک ظرف شیشه ای یا پلی اتیلنی نگهداری کنید . این محلول به مدت طولانی پایدار است .

۷-۶ محلول هیدروکلریک اسید با غلظت تقریبی پنج مول بر لیتر

با احتیاط مقدار ۱۰±۴۵۰ میلی لیتر هیدروکلریک اسید بند (۵-۶) را به ۱۰±۵۰۰ میلی لیتر آب در حالیکه آن را هم میزنید ، بیفزایید . سپس ، با آب به حجم ۱۰±۱۰۰۰ میلی لیتر برسانید . محلول حاصله را در یک ظرف شیشه ای یا پلی اتیلنی نگهداری کنید . این محلول به مدت حداقل شش ماه پایدار است .

۸-۶ محلول گلیسین با غلظت ۲۰۰ میلی گرم نیتروژن بر لیتر مقدار ۰/۰۰۱±۱/۰۷۲ گرم گلیسین ، H_2NCH_2COOH ، را در حدود ۸۰۰ میلی لیتر آب حل کرده و با آب در یک بالون حجمی یک لیتری به حجم برسانید . این محلول را در یک ظرف شیشه ای نگهداری کنید . در صورتی که این معرف در یخچال در دمای صفر تا پنج درجه سلسیوس نگهداری شود به مدت حداقل یک ماه پایدار است .

۹-۶ محلول گلیسین با غلظت دو میلی گرم نیتروژن بر لیتر



با استفاده از پی پت $10/00 \pm 0/01$ میلی لیتر محلول گلیسین بند (۶-۸) را به یک بالون حجمی یک لیتری منتقل کرده و با آب به حجم برسانید . برای هر سری آنالیز ، این محلول را به صورت تازه تهیه کنید .

یادآوری - غلظت این محلول استاندارد گلیسین باید به گونه ای انتخاب شود که با گستره غلظتی پیش بینی شده نیترژنی که باید اندازه گیری شود مطابقت داشته باشد . به عنوان مثال ، اگر مقدار نیترژن قابل انتظار کمتر باشد باید غلظت محلول استاندارد گلیسین نیز مطابق با آن کم شود (به بند ۹-۵ رجوع شود) .

۶-۱۰ محلول شاهد

حداقل یک محلول شاهد با استفاده از روش ذکر شده در بند (۹) و با جایگزینی آب به جای آزمایشه تهیه کنید .

۶-۱۱ محلول مس (II) سولفات

مقدار $20 \pm 0/2$ گرم مس (II) سولفات پنج آبه ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) را در 1000 ± 10 میلی لیتر آب حل کنید . محلول حاصل را در یک ظرف شیشه ای یا پلی اتیلنی نگهداری کنید . این محلول به مدت حداقل شش ماه پایدار است .

۶-۱۲ کادمیم گرانبوه مس اندود شده

مقدار $10 \pm 0/1$ گرم کادمیم گرانبوه (قطر ذرات ۲۵۰ تا ۴۲۵ میکرومتر) را با $50 \pm 0/5$ میلی لیتر هیدروکلریک اسید بند (۶-۷) بشویید . سپس ، گرانبوها را سه بار با آب به روش سرریزی بشویید . حال مقدار 100 ± 1 میلی لیتر محلول مس (II) سولفات (بند ۶-۱۱) به گرانبوها افزوده و آنها را به مدت پنج دقیقه یا تا زمانی که درصدی از رنگ آبی محو شود ، هم بزنیید . محلول را سرریز کرده و کار را با محلول مس (II) سولفات تازه بند (۶-۱۱) تکرار کنید تا یک رسوب کلونییدی قهوه ای رنگ تشکیل گردد . در نهایت ، گرانبوهی کادمیم مس اندود شده را با آب بشویید تا مس رسوب کرده خارج شود . عمل شستن باید حداقل ده بار انجام گیرد . گرانبوهی مس اندود شده را تا زمان استفاده در آب نگهداری نمایید و از تماس آن با هوا جلوگیری کنید .

۶-۱۳ محلول بافر

مقدار $85/0 \pm 0/5$ گرم آمونیم کلرید (NH_4Cl) را در حدود ۸۰۰ میلی لیتر آب حل کنید . $1/0 \pm 0/1$ گرم معرف مرطوب کننده (بند ۶-۱۵) به آن افزوده و با آب تا 1000 ± 10 میلی لیتر رقیق کرده و در یک ظرف شیشه ای نگهداری کنید . این محلول به مدت حداقل یک ماه پایدار است .

۶-۱۴ معرف رنگی

مقدار $40 \pm 0/5$ گرم ۴- آمینو بنزن سولفونامید ($NH_2C_6H_4SO_2NH_2$) را در مخلوطی از 100 ± 1 میلی لیتر ارتوفسفریک اسید (H_3PO_4) با جرم حجمی $1/71$ گرم بر میلی لیتر (و 50 ± 50 میلی لیتر آب در یک بشر حل کنید . سپس



، $2/00 \pm 0/2$ گرم N - (۱- نفتیل) - ۲و۱ - دي آمینو اتان دي هیدرو کلرید ($C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$) را در محلول حاصل حل کنید . حال ، محلول را به يك بالون حجمي ۱۰۰۰ ميلي ليتري منتقل کرده و با آب تا خط نشانه به حجم برسانید . سپس ، محلول را به خوبي مخلوط کرده و در يك ظرف شیشه اي به رنگ زرد کهربايي نگهداري کنید . اين محلول در صورتي که در دماي دو تا پنج درجه سلسيوس نگهداري شود به مدت يك ماه پایدار است .

۶-۱۵ معرف مرطوب کننده

يادآوري - حضور يك معرف مرطوب کننده در سيستم جريان پيوسته به منظور ايجاد جريان هيدروليكي يکخواخت مطلوب است .

از يك ماده فعال در سطح غير يوني از نوع پلي اکسي اتيلن الكل يا الكيل فنوكسي پلي اتوكسي اتانل استفاده کنید .

۶-۱۶ محلول نيترات حاوي ۱۰۰۰ ميلي گرم نيتروژن بر ليتر مقدار $7/215 \pm 0/001$ گرم پتاسيم نيترات (KNO_3) که به مدت

حداقل دو ساعت در دماي ۱۰۵ درجه سلسيوس خشک شده و در داخل يك دسيکاتور به دماي محيط رسیده را در حدود ۷۵۰ ميلي ليتر آب حل کنید . سپس ، آن را به طور کمي به يك بالون حجمي ۱۰۰۰ ميلي ليتري منتقل کرده و با آب تا خط نشانه به حجم برسانید . اين محلول را در يك ظرف شیشه اي نگهداري کنید . اين محلول در يخچال به مدت دو ماه پایدار است .

۶-۱۷ محلول نيترات حاوي ۱۰۰ ميلي گرم نيتروژن بر ليتر با استفاده از پي پت مقدار $50/00 \pm 0/05$ ميلي ليتر از محلول نيترات بند (۶-۱۶) را به بالون حجمي ۵۰۰ ميلي ليتري منتقل کرده و با آب به حجم برسانید . محلول حاصل را در يك ظرف شیشه اي نگهداري کنید . اين محلول در يخچال به مدت يك ماه پایدار است .

۶-۱۸ محلول نيتريت حاوي ۱۰۰ ميلي گرم نيتروژن بر ليتر مقدار $0/492 \pm 0/002$ گرم سدیم نيتريت ($NaNO_2$) که به مدت حداقل دو ساعت در دماي ۱۰۵ درجه سلسيوس خشک شده و در داخل يك دسيکاتور به دماي محيط رسیده را در حدود ۷۵۰ ميلي ليتر آب حل کنید . سپس ، آن را به طور کمي به يك بالون حجمي ۱۰۰۰ ميلي ليتري منتقل کرده و با آب تا خط نشانه به حجم برسانید . محلول حاصل را در يك ظرف شیشه اي درسمباده اي به رنگ زرد کهربايي در دماي دو تا پنج درجه سلسيوس نگهداري کنید . اين محلول به مدت حداقل يك ماه پایدار است .

۶-۱۹ محلول نيتريت حاوي چهار ميلي گرم نيتروژن بر ليتر با استفاده از پي پت مقدار $2/00 \pm 0/01$ ميلي ليتر از محلول نيتريت بند (۶-۱۸) را به يك بالون حجمي ۵۰ ميلي



لیتری منتقل کرده و با آب تا خط نشانه به حجم برسانید .
این محلول را هنگام استفاده به صورت تازه تهیه کنید .

۷ وسایل لازم

وسایل معمول آزمایشگاهی به انضمام موارد زیر
۱-۷ دستگاه همگن کننده

۲-۷ ظروف هضم

بطریهای از جنس پلی تترافلورواتیلن (PTFE، تفلون) یا مواد مناسب دیگر، مجهز به درپوش پیچی با ظرفیت اسمی ۱۰۰ تا ۱۲۵ میلی لیتر و مقاوم در برابر فشار تا ۲۰۰ کیلوپاسکال (به بند ۹-۳ رجوع شود).

۳-۷ اتوکلاو

مناسب برای فشار تا ۲۰۰ کیلوپاسکال و کار در ۱۲۰ درجه سلسیوس (به یادآوری پیوست پ رجوع شود).

۴-۷ تجهیزات آنالیز جریان پیوسته شامل موارد زیر

۱-۴-۷ واحد نمونه گیر

۲-۴-۷ پمپ مالشی^۱ چند کاناله

۳-۴-۷ کارت ریج تجزیه ای (منیفلد^۲) شامل لوله های پمپ، مارپیچهای اختلاط، ستون احیا (بند ۷-۵) و واحد دیالیز کننده

۴-۴-۷ اسپکترومتر، شامل یک سل جریانی و قادر به اندازه گیری در طول موجهای بین ۵۲۰ تا ۵۵۰ نانومتر

۵-۴-۷ ثبات

۵-۷ ستون احیا

این ستون از جنس شیشه یا لوله های پلاستیکی با قطر داخلی برابر با قطر داخلی مارپیچهای اختلاط مورد استفاده در نقاط دیگر سیستم ساخته می شود. ستون را با گرانولهای کادمیم مس اندود شده (بند ۶-۱۲) پر کنید. حجم اشغال شده بوسیله گرانول برحسب میلی لیتر باید حتی الامکان به مقدار عددی سرعت جریان مایع برحسب میلی لیتر بر دقیقه که از داخل ستون عبور می کند، نزدیک باشد.

۸ نگهداری نمونه ها

نمونه های آزمایشگاهی را در بطریهای شیشه ای یا پلاستیکی جمع آوری کنید. این نمونه ها را هر چه سریعتر مورد آزمایش قرار دهید یا در دمای دو تا پنج درجه سلسیوس به مدت حداکثر ۴۸ ساعت نگهداری نمایید.

یادآوری - می توان از اسیدی کردن با سولفوریک اسید (بند ۶-۲) تا pH دو برای کمک به نگهداری نمونه استفاده کرد. به شرط اینکه از آلوده شدن نمونه اسیدی شده در اثر جذب آمونیاک

^۱ - Peristaltic
2- Manifold



موجود در هوا ممانعت به عمل آید . در این حالت ، می توان نمونه را به مدت حداکثر هشت روز نگهداری کرد .

۹ روش آزمون

۹-۱ آزمون

حداکثر مقدار آزمون ای که با استفاده از آن می توان نمونه هایی با غلظت حداکثر پنج میلی گرم نیتروژن بر لیتر را اندازه گیری کرد ، ۵۰ میلی لیتر می باشد . برای تعیین غلظتهای بالاتر نیتروژن از آزمون های کوچکتر استفاده کنید . در تمامی حالات ، باید آزمون ها را کنترل کرد به گونه ای که مقدار TOC آنها از دو میلی گرم برحسب کربن یا مقدار COD آنها از شش میلی گرم برحسب اکسیژن تجاوز ننماید (به بند ۱ رجوع شود) .

قبل از برداشتن آزمون ، از اختلاط کامل نمونه آزمایشگاهی اطمینان حاصل کنید . در صورتی که نمونه ناهمگن باشد ، باید از دستگاه همگن کننده (بند ۷-۱) استفاده شود . در صورتی که نمونه های آزمایشگاهی شدیداً اسیدی باشند ($pH \leq 2$) ، بعد از افزایش معرف اکسید کننده (بند ۶-۴) به آزمون با افزایش محلول سدیم هیدروکسید (بند ۶-۳) pH محلول را در حد ۹/۷ تنظیم کنید .

۹-۲ آزمون شاهد

در مورد هر سری هضم و با استفاده از 1 ± 50 میلی لیتر آب به جای آزمون ، حداقل یک آزمون شاهد انجام دهید .

۹-۳ تمیز کردن ظروف هضم

قبل از اولین استفاده از ظروف هضم (بند ۷-۲) جهت اندازه گیری ، حدود 1 ± 60 میلی لیتر محلول اکسید کننده (بند ۶-۴) به هر یک از آنها بیفزایید . در ظروف را بسته و در اتوکلاو (بند ۷-۳) به مدت 5 ± 30 دقیقه حرارت دهید . سپس ، ظروف را از اتوکلاو خارج کرده و بعد از سرد شدن تا دمای اتاق محتویات هر یک را دور بریزید . ظروف را کاملاً با آب شسته و سپس تا لبه با هیدروکلریک اسید (بند ۶-۶) پر کنید و درپوش آنها را ببندید و تا زمان مورد نیاز جهت تجزیه نگهداری نمایید . بلافاصله قبل از استفاده ، ظروف را خالی کرده و با آب بشویید .

برای اولین بار ظروف باید به روش بالا تمیز شود و برای دفعات بعد شستشوی ظروف با آب کافی است. در صورت وجود یا احتمال وجود آلودگی زیاد ظروف ، مجدداً آنها را با روش بالا تمیز کنید .

۹-۴ هضم

با استفاده از پی پت ، آزمون مناسبی (بند ۹-۱) با حجم حداکثر ۵۰ میلی لیتر (۷ میلی لیتر) به یک ظرف هضم تمیز (بند ۷-۲) وارد کنید . در صورت نیاز ، با



استفاده از بورت یا استوانه مدرج به آزمون آب افزوده تا حجم کل ، 50 ± 1 میلی لیتر شود . سپس ، با استفاده از پی پت ، $10/0 \pm 0/1$ میلی لیتر محلول اکسید کننده (بند ۶-۴) به ظرف هضم وارد کرده و فوراً در ظرف را ببندید . محتویات ظرف را به خوبی مخلوط کرده و به مدت 30 ± 5 دقیقه در دمای 120 ± 5 درجه سلسیوس عمل هضم را انجام دهید . در بعضی مواقع برای کامل شدن عمل اکسیداسیون باید هضم را در مدت زمان بیشتری مثلاً ۶۰ دقیقه انجام داد .

ظرف هضم را از روی منبع حرارت برداشته و بگذارید تا دمای اتاق سرد شود .

ظرف هضم را تکان دهید تا هر گونه رسوبی که احیاناً تشکیل شده ، حل گردد و محلول را به طور کمی به یک بالون حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل نموده و با آب تا خط نشانه به حجم برسانید .

یادآوری ۱ - در صورتی که ماده ای بصورت نامحلول در حین عمل هضم باقی بماند باید محلول را با استفاده از کاغذ صافی فایبرگلاس شسته شده ای صاف کرده و به یک بالون حجمی ۱۰۰ میلی لیتری منتقل نمود . برای حصول اطمینان از انتقال کامل محتویات ظرف هضم به بالون حجمی باید کاغذ صافی شسته شود .

یادآوری ۲ - در صورت نیاز ، قبل از اجرای آزمون ممکن است محلول هضم به مدت چندین هفته در داخل ظرف هضم به صورت باز نشده نگهداری شود . به هر حال باید از آلودگی محلول هضم توسط آمونیاک هوا ممانعت بعمل آید .

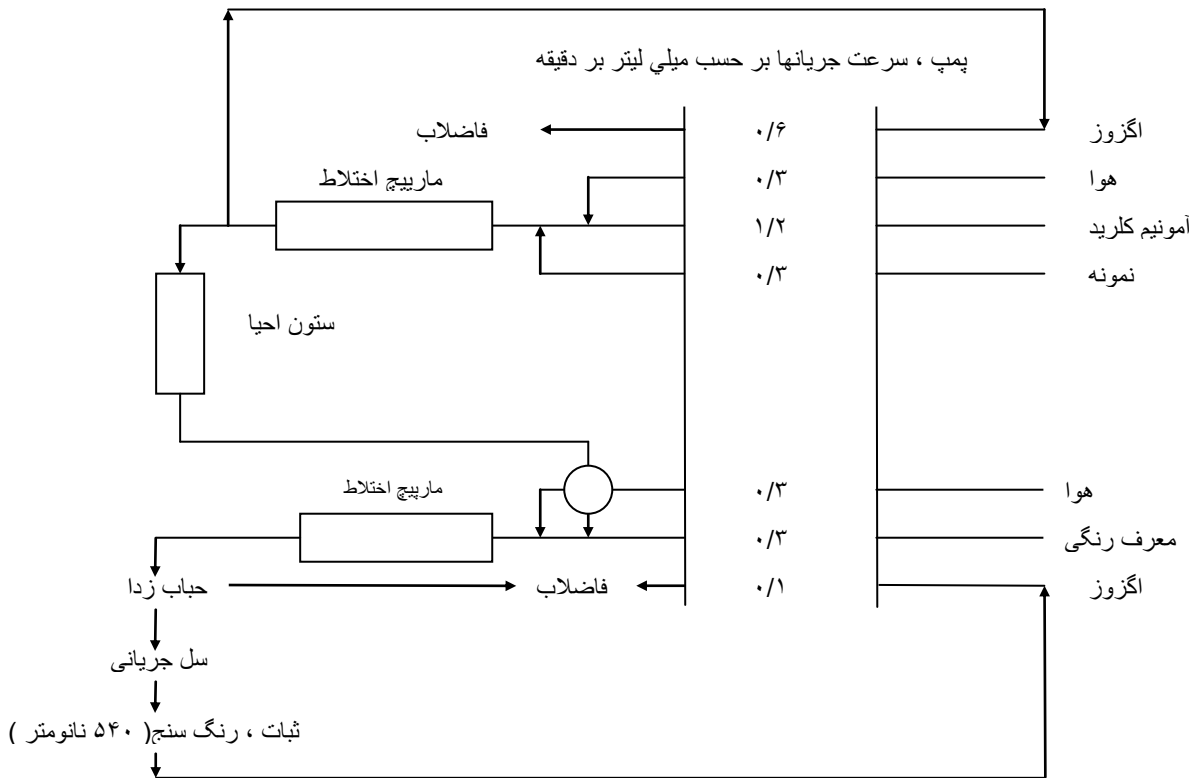
۹-۵ تأیید بازیابی نیتروژن آلی

برای هر یک سری محلول هضم ، باید حداقل یک آزمون بازیابی با استفاده $0/05 \pm 0/00$ میلی لیتر محلول گلیسین (بند ۶-۹) به جای آزمون انجام گیرد. در صورت استفاده از محلول استاندارد گلیسین (بند ۶-۷) ، غلظت نیتروژن اندازه گیری شده باید $2/00 \pm 0/20$ میلی گرم بر لیتر باشد. در صورت وجود اختلافات بیش از این مقدار برای محلول استاندارد فوق الذکر یا دیگر محلولهای استاندارد باید کل روش بررسی شده و نتایج حاصل از این سری نمونه ها نباید گزارش گردد.

۹-۶ شروع آزمون

سیستم را مطابق شکل ۱ و با حذف ستون احیا وصل کنید. به تناسب از دستورالعمل سازنده نیز استفاده نمایید. در حالیکه ظرف نمونه در موقعیت معرف شاهد قرار داده می شود تمام خطوط معرف را در جای مربوطه قرار داده و پمپ را روشن کنید. زمانی که تمام خطوط معرف و مارپیچها پر شده باشند، پمپ را خاموش کرده و ستون احیا را در سیستم وارد کنید. این عمل باعث جلوگیری از حبس هوا در ستون می شود. بگذارید سیستم به تعادل برسد و در این مدت کنترل کنید که الگوی حبابی و رفتار هیدرولیک سیستم مطابق با

دستورالعمل سازنده عمل می‌نماید. در غیر اینصورت، مشکلات را قبل از مرحله ۷-۹ برطرف کنید.



شکل ۱

۷-۹ تنظیم اولیه حساسیت

بعد از اینکه خط زمینه ثابتی در دستگاه ثبات مشاهده شد آن را در حد پنج درصد مقیاس کل تنظیم کنید. حال نمونه گیر را در محلول استاندارد نیترات با غلظت ۴/۰ میلی‌گرم بر لیتر وارد کنید. هنگامیکه بواسطه رنگ ایجاد شده حاصل از این محلول استاندارد نیترات پاسخ مثبت پایداری در ثبات حاصل گردید، ثبات را طوری تنظیم کنید که حدود ۹۵ درصد مقیاس کل را نشان دهد.

یادآوری - نمونه گیر فقط کافی است به مدتی که مقدار ثابتی توسط ثبات نشان داده شود در محلول نمونه باقی بماند. نمونه‌گیر را پس از پاک کردن اثرات محلول استاندارد باقی مانده روی دیواره آن و خشک کردن با یک دستمال نرم در موقعیت شویش قرار دهید.

یادآوری - به طور متناوب پاسخ مربوط به محلول استاندارد نیترات با غلظت ۴/۰ میلی‌گرم بر لیتر و محلول استاندارد نیتریت با غلظت ۴/۰ میلی‌گرم بر لیتر را برای اطمینان از راندمان عمل احیا کنترل کنید. پاسخ مربوط به محلول نیترات باید حداقل ۹۰ درصد پاسخ مربوط به محلول نیتریت باشد. در صورتی که راندمان عمل احیا پایین تر باشد باید



بررسیهای لازم بعمل آید. در اینصورت نیاز به بررسی سیستم احیا می‌باشد.

۸-۹ برسنجی^۱

منحنی برسنجی با توجه به گستره مورد انتظار برای غلظت‌های موجود باید تعیین گردد (به بند ۹-۵ نیز مراجعه شود). به عنوان مثال به یک سری پنج تایی بالون حجمی ۵۰ میلی‌لیتری با استفاده از میکروپورت یا میکروپیپت کالیبره شده مقادیر ۱/۰، ۰/۸، ۰/۶، ۰/۴ و ۰/۲ میلی‌لیتر از محلول نیترات (بند ۶-۱۷) اضافه کنید و با آب تا خط نشانه به حجم برسانید. این بالونها به ترتیب معادل ۲/۰، ۱/۶، ۱/۲، ۰/۸ و ۰/۴ میلی‌گرم نیترژن در هر لیتر در نمونه ۵۰ میلی‌لیتری (بند ۹-۱) اولیه می‌باشد. این غلظت‌ها معادل ۰/۱، ۰/۰۸، ۰/۰۶، ۰/۰۴ و ۰/۰۲ میلی‌گرم نیترژن در نمونه اصلی است.

پنج محلول استاندارد را مطابق بند ۹-۹ اندازه‌گیری کنید. در انتهای اندازه‌گیریها پاسخ‌های سیستم به نمونه‌های استاندارد را از روی کاغذ ثبات اندازه‌گیری نموده و خط زمینه را به هنگام تنظیم اولیه (بند ۹-۷) به عنوان مقدار شاهد در نظر بگیرید.

نمودار پاسخ دستگاه نسبت به غلظت نیترژن بر حسب میلی‌گرم بر لیتر را رسم کنید. این نمودار باید خطی بوده و از مبدا مختصات بگذرد. در غیر اینصورت تغییرات لازم را اعمال نمایید تا نمودار به شکل خطی در آید.

۹-۹ اندازه‌گیری

کلیه ظروف مربوط به نمونه مورد استفاده در دستگاه را شسته و با قسمتی از نمونه، محلول برسنجی یا نمونه شاهد پر نمایید. سینی دستگاه خودکار را با ظروف پرشده نمونه مطابق با دستورالعمل موجود پر نمایید.

یادآوری - در صورتی که آلودگی بین دو نمونه رخ دهد (مشاهده جداسازی ناکامل پاسخ‌های دو نمونه پشت هم روی ثبات) در حالیکه بین دو نمونه یک محلول شاهد قرار می‌گیرد، هر دو نمونه مجدداً اندازه‌گیری شود.

بعد از اینکه خط زمینه ثابتی روی ثبات بدست آمد در صورت نیاز مجدداً پاسخ را روی پنج درصد میزان کل تنظیم کرده و دستگاه نمونه‌گیر را روشن کنید. بعد از اینکه تمامی پاسخ‌های سیستم مربوط به نمونه‌های سنجش شده روی ثبات ظاهر شد و یک خط پایه نهایی بدست آمد، ستون احیاء را از سیستم خارج کرده و ثبات و اسپکترومتر را خاموش کنید. در تمامی مسیرهای عبور مواد آب را به مدت حداقل ۱۵ دقیقه یا مدت توصیه شده در دستورالعمل سازنده دستگاه پمپ کنید.



۱۰ بیان نتایج

۱-۱۰ روش محاسبه

پاسخ سیستم به نمونه‌ها یا استانداردها را به تناسب از ثبات و با احتساب خط پایه بدست آمده در خلال تنظیم اولیه حساسیت (بند ۹-۷) بعنوان مقدار پاسخ شاهد، اندازه بگیرید.

غلظت نیتروژن مربوطه را بر حسب میلی‌گرم بر لیتر از منحنی برسنجی بخوانید. این مقادیر مربوط به نیتروژن موجود در نمونه اولیه است به شرط آنکه همه ۵۰ میلی‌لیتر نمونه (بند ۹-۱) در هضم بکار گرفته شده باشد. در صورت استفاده از نمونه‌های کوچکتر با حجم V میلی‌لیتر نتیجه را در $\frac{50}{V}$ ضرب کنید. از امکانات پردازش داده‌ها نیز می‌توان استفاده کرد.

۲-۱۰ دقت روش

داده‌های دقت در آزمایشگاه‌های بین‌المللی مختلفی که در جدول ۱ پیوست الف ذکر شده، بدست آمده است.

۱۱ گزارش آزمون

گزارش آزمون باید شامل اطلاعات زیر باشد.

- شماره استاندارد ملی ایران که این آزمون بر اساس آن انجام شده است
- مشخصات نمونه
- نتایج آزمون
- بیانیتهای در خصوص مقایسه داده‌های بدست آمده از این استاندارد و اطلاعات عملکردی بدست آمده با استفاده از هر تکنیک دیگر
- اکسیژن شیمیایی مورد نیاز و یا غلظت کربن آلی کل در نمونه
- کلیه مشخصات مشاهده شده در حین اندازه‌گیری و تمامی عملیاتی که در این استاندارد مشخص نشده و ممکن است تأثیری روی نتیجه بدست آمده در مورد آزمون و ماده یا مواد مرجع تأیید شده داشته باشد.

پیوست الف (اطلاعاتی) داده‌های دقت

جدول ۱- داده‌های دقت نتایج آزمایشات بین‌المللی نیتروژن کل



متوسط بازبای استاندارد اضافه شده	CV_r %	S_r	CV_R %	S_R	میانگین	تعداد نتایج خارج از محدوده	تعداد نتایج	تعداد آزمایشگاهها	نمونه
۱۰۰	۲/۳۶۴	۰/۰۴۷	۳/۵۵۸	۰/۰۷۱	۱/۹۸۹	۲	۳۴	۱۷	L
۹۹	۲/۷۹۶	۲/۷۷۶	۵/۷۳۴	۵/۶۹۲	۹۹/۲۶۳	۱	۳۴	۱۷	O
-	۲/۲۴۱	۰/۱۶۶	۷/۲۲۶	۰/۵۳۵	۷/۴۰۱	۰	۳۴	۱۷	M
۹۶	۲/۱۱۹	۰/۳۱۸	۳/۹۰۴	۰/۵۸۶	۱۵/۰۰۲	۱	۳۴	۱۷	R
-	۱/۹۶۰	۰/۱۴۱	۶/۴۴۷	۰/۴۶۳	۷/۱۷۹	۰	۳۴	۱۷	N
۹۸	۱/۱۹۵	۰/۲۰۲	۵/۳۱۳	۰/۹۰۰	۱۶/۹۴۱	۰	۳۴	۱۷	S
-	۲/۳۷۳	۰/۱۷۱	۴/۰۳۱	۰/۲۹۱	۷/۲۲۲	۲	۳۴	۱۷	P
۹۹	۲/۲۵۲	۰/۵۰۱	۵/۱۱۷	۱/۱۳۸	۲۲/۲۴۷	۰	۳۴	۱۷	Q

L = استاندارد ۲ میلی‌گرم بر لیتر
 O = استاندارد ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر
 M = فاضلاب
 R = فاضلاب ته نشین شده آلوده شده با ۸ میلی‌گرم بر لیتر
 N = خروجی نهایی
 S = فاضلاب ته نشین شده آلوده شد با ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر
 P = مصب
 Q = مصب آلوده شده با ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر
 S_R = انحراف استاندارد تجدید پذیری
 CV_R = ضریب تغییر تجدید پذیری
 S_r = انحراف استاندارد تکرار پذیری
 CV_r = ضریب تغییر تکرار پذیری

یوست ب (اطلاعاتی)

داده‌های بازبایی در مورد تعدادی از ترکیبات حاوی نیتروژن

درصد بازبایی	زمان هضم (دقیقه)	غلظت نیتروژن (میلی‌گرم بر لیتر)	نام ترکیب
۹۹-۱۰۱	۳۰	۴	آمونیم کلرید
۳۵-۳۸	۳۰	۴	متیل اورانژ
۷-۱۷	۳۰	۴	سدیم آزید
۱۰۲-۱۰۷	۳۰	۰/۶	۴- نیتروفنل
۹۹-۱۰۱	۳۰	۳	
۸۸-۹۳	۳۰	۰/۶	۴- نیتروآنیلین
۸۵-۸۸	۶۰	۰/۶	
۷۹-۸۲	۳۰	۳	
۷۹-۸۲	۶۰	۳	
۷۲-۸۷	۳۰	۰/۵	آدنوزین تری فسفات
۷۵-۹۴	۳۰	۳	



۹۲-۹۹	۳۰	۰/۵	دي متيل فرماميد
۹۸-۱۰۳	۳۰	۳	
۹۴-۹۸	۳۰	۰/۵	پيريدين
۹۶-۹۷	۳۰	۳	
۸۹-۱۰۳	۳۰	۲-۴	نيكوتينيك اسيد
۸۷-۹۸	۳۰	۲-۴	EDTA نمك دي سدیم
۸۴-۹۹	۳۰	۲-۴	پتاسيم فروسيانيد
۹۱-۱۰۳	۳۰	۲-۴	اوره
۷۷-۸۸	۳۰	۲-۴	كلرآمين
۹۸-۹۹	۳۰	۲-۴	۱- امينوآنتراكينون- ۲- سولفونيك اسيد
۷۸-۱۰۷	۳۰	۰/۵-۳	تياوره

پيوست پ (اطلاعاتي)

اندازه گيري مقدار نيترات

۱ کلیات

چندین روش مختلف به شرح ذیل برای اندازه گیری مقدار یون نیترات در محلول حاصل از هضم وجود دارد. تمامی این روشها وسیعاً برای تجزیه آب بکار می رود اما تنها روشهای ذکر شده در این پیوست، داده های دقیقی مربوط به تجزیه محلول حاصل از هضم را شامل می شود. هر روشی را می توان به کاربرد به شرط آنکه داده های دقیقی آن بهتر یا معادل داده های دقیقی گزارش شده در جدول ۱ پیوست الف باشد.

یادآوری- دستگاه هضم مایکروفر می تواند برای استفاده در روش مرجع یا سایر روشهای فوق الذکر مناسب باشد. اعتبار روشهای عملکردی مربوط به دستگاههای خاص باید مشخص شده و دقت بدست آمده باید برابر یا بهتر از دقت گزارش شده در جدول ۱ پیوست الف باشد.

۲ روش اسپکترومتری جریان پیوسته اتوماتیک با

احیا نیترات به نیتريت توسط هیدرازین چنین روشهایی مشابه به روشهای داده شده در روش مرجع هستند، اما باید محلولی از هیدرازین سولفات قبل از معرف رنگی و به جای مارپیچ احیا کادمیم مس اندود شده بکار رود.

۳ احیا نیترات به نیتريت از طریق عبور محلول حاصل از

هضم از درون يك ستون حاوي کادمیم مس اندود شده، انجام واکنش و اندازه گیری اسپکترومتری

این روش شکل دستی روش جریان پیوسته داده شده در روش مرجع بوده و واکنشهای مشابهی دارد. محلول هضم اسیدی باید قبل از رساندن به ۱۰۰ میلی لیتر در بند ۹-۴ بوسیله محلول سدیم هیدروکسید خنثی می شود.



۴ روش اسپکترو فتومتری مستقیم با استفاده از اندازه گیری جذب UV

این روش شامل اندازه‌گیری جذب UV محلول حاصل از هضم در طول موج ۲۱۰ نانومتر می‌باشد. این روش سریع است اما باید میزان جذب در ۲۱۰ نانومتر برای هر ماده آلی باقیمانده مشکوک کنترل گردد. اگر میزان جذب در ۲۷۵ نانومتر بیش از ۵ درصد میزان جذب در ۲۱۰ نانومتر باشد (در سل‌های بامسیر عبور نور برابر)، روش معتبر نیست.

۵ روش‌های کروماتوگرافی مایع در این روش‌ها از جداسازی یونها به روش کروماتوگرافی مایع با استفاده از رزینهای تبادلگر آنیونی با ظرفیت پایین به عنوان فاز ساکن و محلولهای آبی نمک‌های اسیدهای ضعیف یک یا دو ظرفیتی بعنوان فاز متحرک استفاده می‌شود. آشکار سازی بوسیله اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی یا آشکار سازی UV امکان پذیر است.



ISLAMIC REPUBLIC OF IRAN

Institute of Standards and Industrial Research of Iran

ISIRI NUMBER

_5801



Water Quality - Determination

of nitrogen in water - Method using



Oxidative digestion with peroxodisulphate

—

1st. Revision