

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO BỘ KIT THỬ KẾT HỢP
VỚI MÁY ĐO QUANG CẦM TAY ĐỂ ĐỊNH LƯỢNG NHANH NITRIT
VÀ NITRAT TRONG MẪU NƯỚC TẠI HIỆN TRƯỜNG**

Đến tòa soạn 11 - 12 - 2015

Đặng Thị Trang

Khoa Hóa phân tích, Trường Cao đẳng công nghiệp hóa chất

Nguyễn Thị Lan Anh, Phạm Thị Biển, Nguyễn Tiến Đồng,

Nguyễn Thị Kim Thường, Tạ Thị Thảo

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Nguyễn Thanh Lợi

Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Trần Quốc Tuấn

SUMMARY

**MANUFACTURING TEST KITS COUPLED WITH HAND HELD
SPECTROMETER FOR ONSITE QUANTITATIVE ANALYSIS OF NITRITE
AND NITRATE IN WATER SAMPLES**

Monitoring of Nitrogen species is very important in assessment of eutrophication of water environment. Beside the online monitoring of environment's chemical parameters by automated monitoring station, rapid determination of nitrogen compounds in fields can prevent the transformation of species during preservation of samples. This study focuses on the manufacturing of test kits couples with hand held spectrometer for rapid determination of nitrite and nitrate in water samples. The test kits for nitrite based on spectrometric standard methods using power modified Griess reagent and simple equipment. Nitrate was analyzed the same test kit of nitrite followed the reduction to nitrite by zinc powder. The concentration of nitrate was calculated from the differences of total obtained nitrite and nitrite determined in the presence of zinc powder to correct the below 100% of reduction's yield. The validations of test kits were carried out to confirm the LOD and LOQ satisfied with QCVN 08:2008 for nitrite and nitrate levels in surface water. The other

characteristics such as accuracy, ruggedness, robustness and stability have been also examined. The results collected by using test kits and DPM- MT instrument (Kyoritsu Water Analysis) proved that the test kits can be successfully applied for trade portable spectrometer for onsite quantitative analysis of nitrite and nitrate in water samples.

Keywords: *nitrite, nitrate test kit, portable spectrometer, onsite quantitative analysis, water samples.*

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, phân tích nhanh và liên tục chất ô nhiễm theo thời gian là một trong những yêu cầu cấp bách để đánh giá đúng tác động của các hoạt động nông nghiệp và công nghiệp và yếu tố tự nhiên đến môi trường sống [1,2]. Việc phân tích mẫu ngay tại hiện trường sẽ giúp tránh sự chuyển dạng chất phân tích xảy ra trong quá trình bảo quản mẫu cho đến khi phân tích [3].

Trong số các chỉ tiêu phú dưỡng của nước, tổng hàm lượng nitơ và hàm lượng các dạng amoni, nitrit, nitrat được xem là chỉ tiêu phú dưỡng quan trọng, đồng thời liên quan đến chu trình nitơ trong tự nhiên, phản ánh được ảnh hưởng của các hoạt động sống của con người đến môi trường sống.

Để đáp ứng nhu cầu phân tích nhanh tại hiện trường, một trong các phương pháp phổ biến nhất hiện nay là chế tạo các kit thử nhỏ gọn trên cơ sở các phương pháp trắc quang dùng các thuốc thử pha chế sẵn, cho phép định tính hoặc bán định lượng. Trên thị trường đã có rất nhiều hãng đưa ra sản phẩm thương mại loại này [4, 5, 6,7] để

xác định nhanh các dạng nitơ trong các đối tượng khác nhau. Tuy nhiên, vì là sản phẩm thương mại nên nhà sản xuất đều không công bố thành phần của các gói/ lọ kit thử cũng như nguyên tắc của phép thử là gì. Các kit thử này nếu kết hợp được với các thiết bị đo quang (spectrophotometer) cầm tay sẽ cho phép định lượng nhanh các chỉ tiêu phú dưỡng tại hiện trường nhưng sẽ khó khăn và tốn kém cho người sử dụng khi hết hóa chất đi kèm.

Trong nghiên cứu này, dựa trên các phương pháp trắc quang tiêu chuẩn, chúng tôi nghiên cứu chế tạo các bộ kit thử cải tiến dạng bột để xác định nitrit và nitrat, giới thiệu qui trình phân tích kết hợp với máy đo quang cầm tay rất đơn giản để phân tích rất nhanh hàm lượng nitrit và nitrat trong mẫu nước mặt ngay tại hiện trường.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Tất cả các loại hóa chất sử dụng đều ở dạng tinh khiết phân tích (P.A). Các dung dịch chuẩn được pha bằng nước cất hai lần.

- Dung dịch chuẩn gốc NO_2^- 1000 ppm được pha từ NaNO_2 99,5% (đã sấy khô ở 105°C , trong 2 giờ) có thêm 0,50 ml

CHCl_3 (trong 100 ml dung dịch) để bảo quản. Dung dịch được sử dụng trong vòng 1 tháng. Dung dịch có nồng độ nitrit có nồng độ nhỏ hơn được pha loãng được dùng trong ngày. Xác định lại nồng độ chính xác của dung dịch NO_2^- bằng phương pháp Pemanganat.

- Dung dịch chuẩn gốc NO_3^- 1000 ppm, pha từ NaNO_3 99,5 % (đã sấy khô ở 105°C , trong 2 giờ có thêm 0,5 ml CHCl_3 (trong 100 ml dung dịch) để bảo quản. Dung dịch được sử dụng trong vòng 1 tháng. Các dung dịch có nồng độ nhỏ hơn được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc bằng nước cất.

- Thuốc thử Griess cải tiến: Cân 0,200g α - naphtylamin; 0,500g axit sunfanilic và 3,000g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, nghiền mịn, bảo quản trong lọ tối màu.

- Hỗn hợp khử (Zn / đường glucozo theo tỷ lệ khối lượng = 2 : 8), trộn đều và bảo quản trong lọ kín.

2.2. Thiết bị

- Các dụng cụ thủy tinh phòng thí nghiệm thông thường (bình định mức, pipet) là thủy tinh loại A.

- Cân phân tích Scientech SA 210, độ chính xác 0,0001g và 0,001 g.

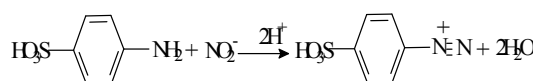
- Máy trắc quang UV- VIS 1650 PC của hãng Shimazu (Nhật Bản), vùng đo 190-900nm, sử dụng đèn D_2 trong vùng UV và đèn W trong vùng VIS, cuvet nhựa có chiều dày 1cm, dùng để phân tích cho các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm.

- Máy đo quang cầm tay DPM- MT (hãng Kyoritsu water analysis), hoạt động dựa trên nguyên tắc nguồn sáng là đèn LED màu, đi kèm bộ đa kit thử, đo được các chỉ tiêu: NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cl^- , As, Al, Ca, COD, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn.....Kết quả hiển thị là mg/l [9].

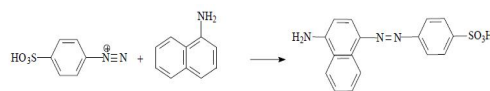
2.3. Phương pháp nghiên cứu

* Phương pháp trắc quang xác định nitrit bằng thuốc thử Griess

- Đầu tiên nitrit phản ứng với axit sunfanilic tạo thành muối diazo:



- Sau đó muối này phản ứng với α -naphtylamin tạo thành hợp chất azo có màu hồng:



- Độ hấp thụ quang được đo ở bước sóng 520nm, hệ số hấp thụ phân tử 4.10^4 . Phản ứng thường được tiến hành ở pH khoảng 1,7 – 3.

• Phương pháp khử nitrat thành nitrit

Nitrat được xác định thông qua phản ứng khử nitrat về nitrit bằng Zn bột khi có mặt NH_4Cl và chất độn trợ. Hiệu suất khử không đạt 100% thì có thể sử dụng hiệu chỉnh hàm lượng nitrit khi có chất khử và xây dựng đường chuẩn nitrat có chất khử.

• Phương pháp nghiên cứu chế tạo kit thử

Với mục đích tạo ra bộ kit thử dễ sử dụng và vận chuyển, bền theo thời gian chúng tôi chuyển thuốc thử thành dạng bột.

- Dựa trên các điều kiện tối ưu trong phòng thí nghiệm, tính toán lượng cân cần thiết của thuốc thử và để tránh sai số do lượng cân nhỏ cần thêm các chất tạo môi trường và chất đệm trợ hoặc chất tạo lực ion trong dung dịch là hằng số.

- Các thể tích của dung dịch mẫu phân tích ngoài hiện trường được lấy bằng xylanh.

- Với xử lý mẫu, để tránh phải sử dụng giấy lọc, cần dùng xylanh bơm mẫu có gắn đầu lọc kích thước giấy lọc 0,45 μm .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xây dựng kit thử nitrit bằng thuốc thử Griess cải tiến

Kết quả khảo sát lại các điều kiện tối ưu theo phương pháp tiêu chuẩn [10,11] để xác định nitrit trong phòng thí nghiệm cho thấy qui trình phân tích sau cho kết quả chính xác: trong bình định mức 25,00 ml chứa nồng độ NO_2^- trong khoảng từ 0,05 – 1,4 ppm, lần lượt thêm 2,50 ml dung dịch B (chuẩn bị từ 0,5000 gam axit sunfanilic trong 150,00 ml dung dịch CH_3COOH 10%) và 2,50 ml dung dịch A (pha từ 0,2000g α -naphthylamin trong 150,00 ml dung dịch CH_3COOH 10%) sau đó định mức đến vạch bằng nước cất.

Từ các kết quả tiến hành với thuốc thử dạng dung dịch, kit thử nitrit dạng rắn được đề xuất chế tạo như sau: Cân 0,2 g α -naphthylamin, 0,5g axit sunfanilic, 3g axit oxalic (tạo môi trường axit), 26,3 g NaCl để ổn định lực ion dung dịch. Tiến hành nghiền nhỏ, trộn đều hỗn hợp trên và bảo quản trong lọ kín được 150 gói kit nitrit, với lượng cân mỗi gói là 0,2g để thử cho 10 ml mẫu dung dịch. Sau đó, tiến hành đánh giá tính phù hợp, tính chính xác và khả năng ứng dụng thực tế của kit thử.

3.1.1. Đánh giá đặc tính kit thử nitrit

Axit oxalic được chọn để thay thế axit axetic làm môi trường phản ứng vì có thể trộn với thuốc thử dạng bột. Thực nghiệm chứng minh ngay cả khi nồng độ nitrat trong mẫu gấp 400 lần hàm lượng nitrit thì độ đúng của phép xác định nitrit vẫn không bị ảnh hưởng. Kết quả thực nghiệm cho thấy NO_3^- không bị khử xuống NO_2^- bởi axit oxalic.

Khi sử dụng thuốc thử Griess cải tiến theo cách này thì phức azo hình thành nhanh, độ hấp thụ quang cao và ổn định từ 4 đến 25 phút. Thời gian ổn định màu của phức khi sử dụng kit nitrit nhanh hơn khi sử dụng thuốc thử Griess cổ điển.

Các thông số của phương pháp khi xác định nitrit bằng kit thử thu được như sau:

- Khoảng tuyến tính của phương pháp 0,02 – 1,0 ppm. Phương trình đường chuẩn biểu thị sự phụ thuộc độ hấp thụ

theo nồng độ nitrit trong khoảng tuyến tính dạng $y = a + bx$:

$A = (0,00765 \pm 0,00776) + (0,7593 \pm 0,0147) \cdot C_{NO_2^-}$ Giá trị hệ số a có $p_{value} = 0,062 > 0,05$ chứng tỏ không có sự khác nhau có nghĩa với giá trị 0 ở độ tin cậy 95% hay phương pháp không mắc sai số hệ thống.

- Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng theo qui tắc 3σ và 10σ là $0,0012$ ppm và $0,004$ ppm NO_2^- .

3.1.2. Đánh giá tính phù hợp các dụng cụ đo hiện trường

Dùng xylanh hút 10,0 ml mẫu nước cần phân tích qua đầu lọc có lắp màng lọc $0,45 \mu m$ vào ống có nắp. Thêm gói bột kit thử chứa 0,2g thuốc thử vào ống và lắc cho tan hết. Để ổn định 5 phút, đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 520 nm trên máy đo quang UV- 1650-PC. Song song với thí nghiệm trên, với cùng mẫu phân tích tiến hành bằng cùng thuốc thử dạng dung dịch bằng các dụng cụ trong phòng thí nghiệm theo phương pháp tiêu chuẩn.

Các kết quả phân tích các mẫu nước mặt có nồng độ nitrit trong khoảng 0,02- 2,5 ppm sử dụng chuẩn student so sánh từng cặp hai giá trị trung bình cho kết quả $p_{value} = 0,427 > 0,05$ (giá trị chuẩn Student $t_{tính} < t_{bảng}$). Như vậy, có thể thay thế pipet và bình định mức trong phòng thí nghiệm bằng các dụng cụ ngoài hiện trường như xy lanh và ống có nắp.

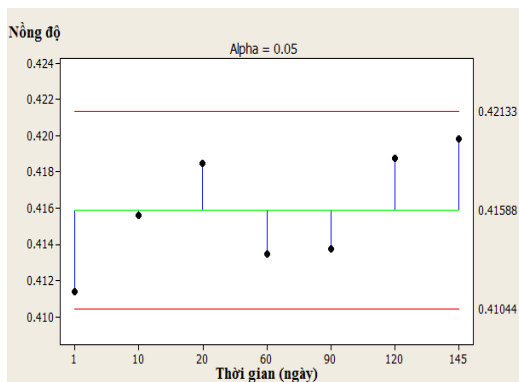
3.1.3. Đánh giá độ chính xác phép phân tích khi dùng kit thử nitrit.

Độ lặp lại của phương pháp khi phân tích lại dung dịch chuẩn ở 3 mức nồng độ 0,1; 0,4; 0,8 ppm. Độ lệch chuẩn tương đối (%RSD) sau 5 lần thí nghiệm đạt được từ nhỏ hơn 5% đối với dung dịch chuẩn kiểm tra và dung dịch mẫu nước mặt lấy tại ruộng lúa và kênh mương nội đồng.

Độ đúng của phương pháp được đánh giá thông qua hiệu suất thu hồi bằng cách thêm vào mẫu nước mặt hàm lượng nitrit ở các nồng độ 0,02; 0,2; 0,4 ppm. Kết quả cho thấy độ thu hồi đạt được trong khoảng 97- 109% cho thấy hoàn toàn có thể áp dụng kit thử với dụng cụ trong phòng thí nghiệm để phân tích nhanh nitrit tại hiện trường.

3.1.4 Đánh giá độ bền của kit thử.

Độ bền của kit nitrit được đánh giá qua việc phân tích lặp lại 5 lần mẫu chuẩn tự tạo có nồng độ NO_2^- là 0,4 ppm ở các thời gian khác nhau sau khi trộn từ 1 ngày, 10 ngày, 20 ngày, 60 ngày, 90 ngày, 120 ngày và 145 ngày, bảo quản ở nhiệt độ thường. Kết quả so sánh các giá trị trung bình phân tích được ở các ngày khác nhau cho thấy không có sự khác nhau có nghĩa (các giá trị trung bình vẫn nằm trong khoảng cậy của giá trị trung bình trung, thuộc giới hạn sai số cho phép) khi dùng các kit thử bảo quản ở các thời gian khác nhau theo chuẩn Fisher (hình 1).



Hình 1: Đồ thị đảm bảo chất lượng (QC) về độ bền của hỗn hợp kit nitrit theo thời gian

3.2. Nghiên cứu chế tạo kit thử nitrat

Nếu xác định nitrat thông qua sự khử thành nitrit thì có một số chất khử có thể sử dụng như hỗn hống Cd-Cu [11], VCl_3 trong môi trường HCl 1M [12], cột khử Jone [13]. Tuy nhiên, chi phí cho mỗi lần khử cao và xảy ra chậm (đối với VCl_3) hoặc hóa chất độc hại (Cd), đòi hỏi thời gian dài và phải khống chế điều kiện nhiệt độ. Trong khi nếu xác định NO_3^- bằng phương pháp đo quang với các thuốc thử hữu cơ như disunfophenol [13], axit salixylic [14] rất mất thời gian, quy trình kéo dài vài ba tiếng đồng hồ vì phải cô cạn mẫu để loại trừ ảnh hưởng của NO_2^- . Vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng kẽm bột để khử NO_3^- thành NO_2^- và xác định NO_3^- thông qua việc xác định tổng NO_3^- và NO_2^- trong mẫu.

3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất khử

Trong các thí nghiệm định hướng, nếu chỉ lấy lượng Zn bột cần để khử rất nhỏ, khó có thể lấy chính xác được. Do đó

chúng tôi đã chọn đường Glucozơ để trộn lẫn với bột Zn, đường Glucozơ không ảnh hưởng đến kết quả của các thí nghiệm.

Khảo sát hàm lượng kẽm bột cho một túi kit 0,1g (lượng hóa chất chuẩn bị cho 10 kit thử tương ứng mỗi lần). Tỷ lệ khối lượng kẽm bột : đường Glucozơ phù hợp để khử NO_3^- được khảo sát từ 1:99 đến 4:6. Thí nghiệm được tiến hành bằng cách lấy 10,00 ml dung dịch chuẩn NO_3^- có hàm lượng 4,0 ppm vào các cốc, cho tiếp 0,12 g NH_4Cl lắc cho tan hết. Thêm tiếp 0,1g hỗn hợp khử của các tỷ lệ khác nhau lắc đều trong 1 phút, để yên 2 phút rồi tiến hành lọc qua đầu lọc. Hút ra 4,00 ml dung dịch sau khử cho vào bình định mức 10,00ml, cho tiếp 0,2 g kit NO_2^- , lắc cho tan hết, định mức đến vạch bằng nước cất. Sau 5 phút đem đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 520 nm. Kết quả thực nghiệm cho thấy, hiệu suất khử có độ lặp tốt nhất khi tỷ lệ kẽm bột : đường Glucozơ là 2 : 8 (RSD= 2,5%, hiệu suất khử đạt $30,1 \pm 0,8$). Khi tăng lượng kẽm đến tỷ lệ 4:6 hiệu suất khử có tăng không nhiều ($34,5 \pm 4,9$ %) nhưng kết quả không lặp lại (RSD= 4,0% và lượng kẽm còn dư nhiều ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

Mặt khác, do hiệu suất khử ổn định nên có thể hiệu chỉnh kết quả thông qua việc xây dựng đường chuẩn là dung dịch nitrat bị khử và sử dụng 0,1 g hỗn hợp

khử (tỷ lệ kẽm bột : đường Glucozo là 2 : 8) cho các khảo sát tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của môi trường và thời gian khử

Theo tài liệu [15], để khử NO_3^- trong dung dịch thành NO_2^- thì môi trường khử có mặt của muối NH_4Cl . Sự có mặt của muối NH_4Cl như một chất xúc tác để tăng hiệu suất của quá trình khử.

Các thí nghiệm ở nồng độ nitrat 3,0 ppm trong thể tích 10,0 ml mẫu, lượng NH_4Cl thay đổi từ 0,03 – 0,2 g cho thấy nếu nồng độ NH_4Cl thấp, hiệu suất khử nitrat rất kém và phản ứng rất chậm. Nhưng nếu nồng độ NH_4Cl cao, kẽm bột phản ứng sinh ra nhiều khí hydro làm cho hiệu suất phản ứng giảm. Với khối lượng NH_4Cl trong khoảng 0,1 – 0,16 g thì độ hấp thụ quang đạt cao nhất và ổn định. Vì vậy, khi chế tạo kit thử chúng tôi sử dụng 0,12g NH_4Cl cho 1 túi kit thử với 10,0 ml dung dịch mẫu phân tích.

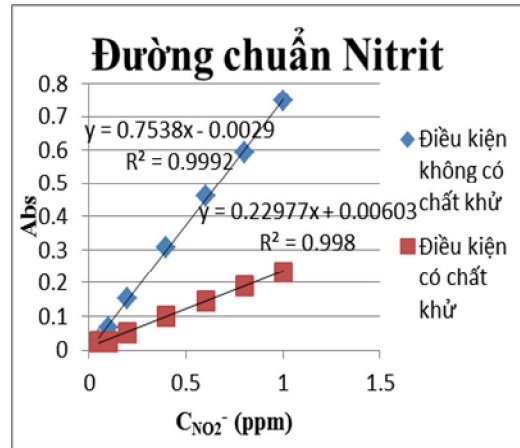
Sau khi thêm bột kẽm và NH_4Cl , lắc 1 phút thì nếu thời gian khử dưới 1 phút hiệu suất thấp và không ổn định. Nhưng nếu lắc sau 3 phút thì độ hấp thụ quang bị giảm do NO_2^- bị khử tiếp thành NH_4^+ . Vì vậy trong các khảo sát tiếp theo chúng tôi chọn thời gian khử là 2 phút sau khi lắc 1 phút.

3.2.3. Xác định nitrat khi có mặt nitrit

Khi dùng kẽm làm chất khử, thực nghiệm cho thấy một phần nitrit (hình 2) làm thay đổi độ nhạy phép xác định.

Do vậy, muốn xác định nitrat cần xác định nitrit theo phương trình đường chuẩn khi có mặt chất khử trên cơ sở xác định nitrit khi không có chất khử.

$$A_2 = (0,00672 \pm 0,00643) + (0,30513 \pm 0,01632) A_1$$



Hình 2: Đường chuẩn nitrit với kit thử khi có và không có mặt chất khử

Từ đó tính được nồng độ nitrit trong môi trường khử qua phương trình:

$$A_2 = (0,00603 \pm 0,00589) + (0,22977 \pm 0,01121)C_{\text{NO}_2^-}$$

Tổng hàm lượng NO_3^- và NO_2^- trong mẫu: Lấy 10,00 ml mẫu cho vào cốc (nếu nước bị đục thì lọc qua giấy lọc định lượng), cho thêm 0,12g NH_4Cl , lắc cho tan hết. Sau đó cho 0,1 g hỗn hợp khử (Zn : đường = 02 : 8), lắc đều trong 1 phút, để yên 2 phút tiến hành lọc qua đầu lọc. Hút ra 4,00 ml dung dịch sau khử cho vào bình định mức 10,00ml. Cho tiếp 0,2 g kit NO_2^- , lắc cho tan hết, định mức đến vạch bằng nước cất. Sau 5 phút đem đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 520nm. Dựa vào đường

chuẩn NO_3^- xác định tổng hàm lượng NO_3^- và NO_2^- có trong mẫu (kí hiệu B). Hàm lượng NO_3^- (C mg/l) trong mẫu được tính như sau: $C(\text{mg/l}) = B - C_{\text{NO}_2^-}$ (**điều kiện khử**). Khoảng tuyến tính của phương pháp bằng kit thử là 1,17-10,0 ppm NO_3^-

3.2.4. Đánh giá đặc tính kit thử nitrat

Từ các kết quả nghiên cứu trên, kit thử nitrat được chế tạo với 3 gói chất rắn là : gói A chứa 0,1g hỗn hợp khử Zn và đường glucozo theo tỷ lệ khối lượng 2 : 8; gói B chứa 0,12g NH_4Cl và gói C là kit thử nitrit, dùng vừa đủ cho 10,0 ml mẫu.

* **Độ chính xác:** Kết quả phân tích mẫu kiểm tra bằng kit thử và dụng cụ đo hiện trường cho thấy RSD% sau 5 lần làm lặp lại ở các mức nồng độ nitrat 1ppm, 4ppm, 10ppm từ 3-4,5%, với mẫu nước mặt ở mức nồng độ là 0,06 ppm là 2-4,3%.

Độ đúng của phương pháp được đánh giá thông qua hiệu suất thu hồi bằng cách thêm lượng chất chuẩn nitrat vào mẫu nước ruộng lấy ở Hải Dương ngày 14/9/2015 ở các nồng độ nitrat là 0,5; 2,0; 4,0 ppm. Hiệu suất thu hồi nitrat của phương pháp khá tốt dao động từ 97,6 – 101 % chứng tỏ ta có thể sử dụng phương pháp để phân tích mẫu thực.

* **Độ bền của kit thử nitrat:**

Độ bền của kit nitrat chúng tôi tiến hành khảo sát sự tạo phức màu của NO_3^- 4,0 ppm với kit ở các thời gian khác nhau sau khi trộn từ 1- 40 ngày. Kết quả cho thấy các giá trị trung bình tìm lại về

hàm lượng nitrit sau 5 lần phân tích lặp lại đều nằm trong giới hạn cho phép $\pm 2\sigma$, chứng tỏ kit thử trong 40 ngày bảo quản ở điều kiện thường vẫn không thay đổi.

3.3. Nghiên cứu ứng dụng kit thử cho máy cầm tay thương mại

Dùng mẫu nước mặt tự tạo có các nồng độ nitrit và nitrat khác nhau từ 0,02 đến 1,0 ppm và sử dụng kit thử tự chế tạo được, tiến hành xác định lại nồng độ các mẫu trên hai máy UV – VIS 1650 PC và máy đo quang cầm tay DPM – MT. Mỗi tương quan về nồng độ nitrit và nitrat trong mẫu đo bằng hai máy khác nhau có dạng:

$$C_{\text{NO}_2^-}(\text{UV-VIS}) = (-0,00276 \pm 0,00331) + (1,08914 \pm 0,02179) \cdot C_{\text{NO}_2}(\text{DPM-MT}).$$

$$C_{\text{NO}_3^-}(\text{UV-VIS}) = (0,05245 \pm 0,01939) + (3,02439 \pm 0,01905) \cdot C_{\text{NO}_3^-}(\text{DPM-MT}).$$

Hệ số tương quan hai phương trình này đều đạt $R > 0.998$.

Kết quả thực nghiệm này cho thấy có sự tương quan rất tốt giữa nồng độ các mẫu khi phân tích nitrit, nitrat bằng kit thử trên máy UV – VIS và máy DPM – MT. Từ đó có thể dùng máy đo DPM – MT mang ra hiện trường và phân tích bằng kit thử. Dựa vào mối tương quan về nồng độ khi phân tích trên 2 máy có thể tính toán về nồng độ thực trong mẫu. Do vậy, chỉ cần mua máy và dùng kit thử tự chế tạo mà không cần đặt kit thử của hãng.

4. KẾT LUẬN

Dựa trên các phương pháp trắc quang tiêu chuẩn xác định nitrit và nitrat, nghiên cứu này đã chế tạo thành công hai bộ kit thử dạng bột hoàn toàn kết hợp với máy đo quang cầm tay DPM – MT của hãng Kyoritsu water analysis, Nhật Bản để ứng dụng phân tích nhanh lượng vết nitrit và nitrat tại hiện trường. Các đánh giá đặc tính kit thử và chứng minh mối tương quan hàm lượng khi sử dụng kit thử đo trên máy đo quang cầm tay của hãng bất kỳ và máy đo quang trong phòng thí nghiệm cho thấy hoàn toàn có thể sử dụng kit thử tự chế tạo cho các máy khác nhau nếu người sử dụng tìm được mối tương quan hàm lượng thông qua mẫu chuẩn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Adnan Aydin, Ozgen Ercan, Sulin Tascioglu (2005), *A novel method for the spectrophotometric determination of nitrite in water*, *Talanta*, 66, p 1181–1186.
2. Emilio García-Robledo , Alfonso Corzo, Sokratis Papaspyrou (2014), *A fast and direct spectrophotometric method for the sequential determination of nitrate and nitrite at low concentrations in small volumes*, *Marine Chemistry*, vol 162, p.30-36.
3. Badiadka Narayana and Kenchaiah Sunil (2009), *A Spectrophotometric Method for the Determination of Nitrite and Nitrate*, *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 4(2), p204-214.
4. Timothy A. Doane, William R. Horwath (2003), *Spectrophotometric*

Determination of Nitrate with a Single Reagent, *Analytical Letters*, vol 36(12), p. 2713-2722.

5. Maria R. Plata, Noelia Pérez-Cejuela, Juana Rodríguez, Ángel Ríos, *Development and validation strategies for qualitative spot tests: application to nitrite control in waters*. *Analytica Chimica Acta*, Volume 537, Issues 1- 2, 29 April 2005, Pages 223-230

6. Yoshiaki Kiso, Yong-Jun Jung, Kazumichi Kuzawa, Yasunori Seko, Yoshihiro Saito, Toshiro Yamada, Masahiro Nagai, *Visual determination of nitrite and nitrate in waters by color band formation method*. *Chemosphere*, Volume 64, Issue 11, September 2006, Pages 1949-1954.

7. Emilio García-Robledo, Alfonso Corzo, Sokratis Papaspyrou (2014), *A fast and direct spectrophotometric method for the sequential determination of nitrate and nitrite at low concentrations in small volumes*, *Marine Chemistry*, vol 162, p.30-36.

8. Ghosh S.P, Sahai B.N. (1984). *Handbook of Practical Chemistry*. Motilal Banarsidass publisher.

9. Kyoritsu- Chemical check lab. Corp. Digital Packtest- Multi/ Digitalpacktest-Multi Set.

10. TCVN 8742 : 2011. *Xác định nitrat và nitrit bằng phương pháp trắc quang*.

11. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the examination of water and waste water*. 21 st edition. 4500-N; NH₃, NO₂⁻, NO₃⁻

12. Bernhard Schnetger, Carola Lehnert (2014), *Determination of nitrate plus nitrite in small volume marine water samples using vanadium (III)chloride as a reduction agent*, *Marine Chemistry*, vol 160,p. 91-98.

13. Yoshiaki Kiso, Yong-Jun Jung, Kazumichi Kuzawa, Yasunori Seko, Yoshihiro Saito, Toshiro Yamada, Masahiro Nagai. *Visual determination of nitrite and nitrate in waters by color band formation method*. *Chemosphere*,

Volume 64, Issue 11, September 2006, Pages 1949-1954

14. Cataldo et al. (1975), *Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissues by nitration of salicylic acid*. *Commun. Soil Science and Plant Analysis* 6(1) 71-80

15. U.S. Environmental Protection Agency (2001) *Method 1686 Nitrate/Nitrite-N in Water and Biosolids by Manual Colorimetry*. *Engineering and Analysis Division*.

TỔNG HỢP OXIT HỖN HỢP CaO-CuO-CeO₂ BẰNG.... (tiếp theo trang 86)

5. Li J., Zhu P., Zuo S., Huang Q., Zhou R (2010). “*Influence of Mn doping on the performance of CuO-CeO₂ catalysts for selective oxidation of CO in hydrogen-rich streams*”, *Applied Catalysis A: General*, 261–266, 381.

6. Li L., Song L., Wang H., Chen C., She Y., Zhan Y., Li X. and Zheng Q (2011). “*Water-gas shift reaction over CuO/CeO₂ catalysts: Effect of CeO₂ supports previously prepared by precipitation with different precipitants*”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 8839-8849, 36.

7. Li L., Zhan Y., Zheng Q., Zheng Y., Chen C., She Y., Lin X., Wei K. (2009), “*Water-Gas Shift Reaction over CuO/CeO₂ Catalysts: Effect of the Thermal Stability and Oxygen Vacancies of CeO₂ Supports Previously Prepared by Different Methods*”, *Catal Lett*, 532–540, 130.

8. Luo M. F., Song Y. P., Wang X. Y., Xie G. Q., Pu Z. Y., Fang P., Xie Y. L (2007). “*Preparation and characterization of nanostructured Ce_{0.9}Cu_{0.1}O_{2-δ} solid solution with high surface area and its application for low temperature CO oxidation*”, *Catalysis Communication*, 834-838, 8.

9. Massa P., Ivorra F., Haure P., Fenoglio R (2011). “*Catalytic wet peroxide oxidation of phenol solutions over CuO/CeO₂ systems*”, *Journal of Hazardous Materials*, 1068–1073, 190.

10. Zhu P., Li J., Zuo S., Zhou R (2008). “*Preferential oxidation properties of CO in excess hydrogen over CuO-CeO₂ catalyst prepared by hydrothermal method*”, *Applied Surface Science*, 2903–2909, 255.