

TCVN 6660 : 2000**ISO 14911 : 1998**

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} ,
 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} và Ba^{2+} HOÀ TAN BẰNG SẮC KÝ ION –
PHƯƠNG PHÁP DÙNG CHO NƯỚC
VÀ NƯỚC THẢI**

*Water quality – Determination of dissolved Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ,
 Sr^{2+} and Ba^{2+} using ion chromatography – Method for water and waste water*

HÀ NỘI -2000

Lời nói đầu

TCVN 6660 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO 14911 : 1998.

TCVN 6660 : 2000 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, Công nghệ và Môi trường ban hành.

Chất lượng nước – Xác định Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ và Ba²⁺ hoà tan bằng sắc ký ion – Phương pháp dùng cho nước và nước thải

Water quality – Determination of dissolved Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ using ion chromatography – Method for water and waste water

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định các cation Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ và Ba²⁺ hòa tan trong nước (ví dụ nước uống, nước mặt, nước thải).

Xử lý mẫu trước (thí dụ pha loãng) và dùng detector độ dẫn (CD) cho khoảng làm việc như bảng 1.

Áp dụng phương pháp này cho các mẫu nước thải cần thử trong từng trường hợp.

Bảng 1 – Khoảng làm việc của phương pháp phân tích

Cation	Khoảng làm việc điển hình với vòng mẫu 10 µl
	mg/l ¹⁾
Liti	0,01 đến 1
Natri	0,1 đến 10
Amoni	0,1 đến 10
Kali	0,1 đến 10
Mangan	0,5 đến 50
Canxi	0,5 đến 50
Magiê	0,5 đến 50
Stronti	0,5 đến 50
Bari	1 đến 100

1) Khoảng làm việc bị giới hạn bởi dung lượng trao đổi ion của cột tách. Nếu cần, có thể pha loãng mẫu cho phù hợp với khoảng làm việc thấp hơn.

TCVN 6660: 2000

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 5667-1:1980 Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu.

TCVN 5992: 1995 (ISO 5667-2:1991) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3:1994) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn bảo quản mẫu.

TCVN 6198: 1996 (ISO 6058:1984) Chất lượng nước – Xác định hàm lượng canxi – Phương pháp chuẩn độ EDTA.

TCVN 6224: 1996 (ISO 6059:1984) Chất lượng nước – Xác định tổng số canci và magiê – Phương pháp chuẩn độ EDTA.

TCVN 6002: 1995 (ISO 6333:1986) Chất lượng nước – Xác định mangan – Phương pháp trắc quang dùng fomaldoxim.

TCVN 6201: 1995 (ISO 7980:1986) Chất lượng nước – Xác định canxi và magiê – Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử.

TCVN 6661-1: 2000 (ISO 8466-1:1990) Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê – Phần 1: Đánh giá thống kê các hàm chuẩn tuyến tính.

TCVN 6661-2: 2000 (ISO 8466-2:1993) Chất lượng nước – Hiệu chuẩn và đánh giá các phương pháp phân tích và ước lượng các đặc trưng thống kê – Phần 2: Nguyên tắc hiệu chuẩn đối với các hàm chuẩn bậc hai không tuyến tính.

3 Cản trở

3.1 Các chất hữu cơ như các amino axit và các amin béo có thể gây cản trở việc xác định các cation vô cơ.

3.2 Nếu không có chất tạo phức mạnh trong pha động như axit pyridin-2,6-dicacboxylic (PDA) và không dùng kỹ thuật nén thì các cation như Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ... có thể gây ảnh hưởng qua lại.

3.3 Cản trở qua lại lẫn nhau của các cation khác như mangan phụ thuộc vào độ nhạy của cột tách được dùng. Nếu những yêu cầu chất lượng ở điều 8 không đạt thì cần pha loãng mẫu.

3.4 Cản trở qua lại lẫn nhau khi xác định NH_4^+ và Na^+ có thể xảy ra nếu nồng độ của chúng khác nhau lớn.

3.5 Chất rắn và chất hữu cơ (như dầu khoáng, chất tẩy rửa và các axit humic) làm giảm tuổi thọ của cột tách. Cần loại chúng khỏi mẫu (9.3).

4 Nguyên tắc

Sắc ký lỏng tách các cation Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} và Ba^{2+} bằng cột tách. Cationit dung lượng thấp được dùng làm pha tĩnh, dung dịch nước của các axit đơn chức và hai chức thường được dùng làm pha động (dung dịch rửa giải, xem 6.16).

Các cation này được phát hiện bằng đo độ dẫn. Điều quan trọng là dung dịch rửa giải cần phải có độ dẫn đủ nhỏ. Ví dụ, detector độ dẫn CD thường kèm theo thiết bị nén (thí dụ như anionit), nó làm giảm độ dẫn của dung dịch rửa giải và chuyển các cation được tách thành bazơ tương ứng.

Trong đo độ dẫn không nén hóa học, sự khác nhau của độ dẫn đương lượng của ion được đo trực tiếp sau cột tách. Sự khác nhau này càng lớn càng tốt và nhiệt độ của bình đo trong detector cần giữ ổn định trong khoảng $\pm 0,1$ °C.

Nồng độ các cation được xác định bằng đường chuẩn. Những trường hợp riêng yêu cầu chuẩn hóa bằng phương pháp thêm chuẩn.

5 Những yêu cầu tối thiểu cơ bản

Những yêu cầu tối thiểu cơ bản của máy sắc ký ion dùng cho tiêu chuẩn này là như sau:

- | | |
|--|---|
| a) Độ phân giải (R) của cột | Đối với cation được xác định độ phân giải pic không thấp hơn $R = 1,3$ (điều 8, hình 3); |
| b) Phương pháp đo | Đo độ dẫn điện, có hoặc không có thiết bị nén |
| c) Khả năng áp dụng của phương pháp | Khoảng làm việc theo bảng 1 |
| d) Dụng đường chuẩn (10.2) | Dụng đường chuẩn và xác định khoảng làm việc tuyến tính [xem TCVN 6661-1: 2000(ISO 8466-1)] hoặc bậc hai [xem TCVN 6661-2: 2000 (ISO 8466-2)]. Dùng phương pháp thêm chuẩn trong những trường hợp đặc biệt (xem 10.3) |
| e) Bảo đảm chất lượng phân tích (10.3.2) | Kiểm tra độ đúng đắn của hàm chuẩn. Xác định lặp, nếu cần. |

6 Thuốc thử

Chỉ dùng thuốc thử tinh khiết phân tích. Cân chính xác tới ± 1 % khối lượng. Nước cần có độ dẫn điện $< 0,01$ mS/m và không chứa hạt rắn có kích thước $> 0,45$ μm .

6.1 Axit DL-2,3-Diaminopropionic monohydroclorua (DAP), $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl}$.

6.2 Dung dịch axit clohydric, $c(\text{HCl}) = 7,7$ mol/l.

6.3 Axit metansunfonic, $\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}$ (≥ 99 %).

6.4 Axit pyridin 2,6-dicacboxylic (PDA), $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$.

6.5 Axit tataric, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

TCVN 6660: 2000

6.6 Dung dịch axit nitric, $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$.

6.7 Liti nitrat, LiNO_3 .

6.8 Natri nitrat, NaNO_3 .

6.9 Amoni clorua, NH_4Cl .

6.10 Kali nitrat, KNO_3 .

6.11 Mangan, nitrat ngậm 4 phân tử nước, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

6.12 Canxi nitrat ngậm 4 phân tử nước, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

6.13 Magie nitrat ngậm 6 phân tử nước, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

6.14 Stronti nitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

6.15 Bari nitrat, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

6.16 Dung dịch rửa giải, chọn theo cột tách và detector

Theo hướng dẫn của hãng sản xuất cột để chọn thành phần chính xác dung dịch rửa giải. Thành phần nói ở 6.16.1.1, 6.16.1.2, 6.16.2.1 và 6.16.2.2 chỉ là những thí dụ.

Chọn thuốc thử để pha dung dịch rửa giải được trình bày ở 6.1 đến 6.6.

Loại khí các dung dịch rửa giải hoặc pha dung dịch rửa giải bằng nước đã loại khí. Tránh hấp thụ khí mới trong khi vận hành (thí dụ bằng thổi heli). Giữ dung dịch rửa giải trong tối và thay mới khi cần.

6.16.1 Thí dụ về dung dịch rửa giải dùng trong sắc ký ion có kỹ thuật nén

Khi áp dụng kỹ thuật nén, các dung dịch chứa axit mạnh như axit clohydric hoặc metansunfonic hoặc hỗn hợp các axit này với DAP (6.1) có thể được sử dụng. Dung dịch rửa giải đậm đặc không nên dùng nhưng cũng có thể dùng.

6.16.1.1 Dung dịch rửa giải axit clohydric / DAP

Dung dịch rửa giải sau được dùng để xác định Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} và Ba^{2+} .

Hòa tan 5,2 ml dung dịch axit clohydric (6.2) và 0,562 g \pm 0,006 g DAP (6.1) vào bình định mức 1000 ml và định mức bằng nước đã loại khí.

Dung dịch chứa 0,04 mol/l axit clohydric và 0,004 mol/l DAP (6.1). Giữ dung dịch ở 4 °C đến 6 °C, cứ bảy ngày lại thay mới.

6.16.1.2 Dung dịch rửa giải axit metansunfonic

Dung dịch sau được dùng để xác định Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} và Ba^{2+} :

Hòa tan 1,3 ml dung dịch axit metansunfonic (6.3) trong bình định mức 1000 ml và định mức bằng nước đã loại khí.

Dung dịch chứa 0,02 mol/l axit metansunfonic. Cứ ba ngày lại thay mới.

6.16.2 Thí dụ về dung dịch rửa giải cho sắc ký ion không dùng kỹ thuật nén

Khi sắc ký không dùng thiết bị nén, các axit như nitric, tataric, oxalic... được sử dụng. Dung dịch có thể thêm, thí dụ rượu. Nồng độ axit thường trong khoảng 0,001 mol/l đến 0,01 mol/l. Dung dịch đặc và rửa giải được pha như trong 6.16.

6.16.2.1 Dung dịch đậm đặc axit tataric/PDA

Dung dịch đậm đặc dùng để chuẩn bị dung dịch rửa giải (6.16.2.1.1).

Lấy 1,671 g \pm 0,017 g PDA (6.4) vào cốc 1000 ml, thêm khoảng 500 ml nước (điều 6). Đun nóng (60 °C đến 80 °C) và khuấy để hòa tan. Sau khi để nguội thêm 6,003 g \pm 0,060 g axit tataric (6.5) và chuyển vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch.

Dung dịch chứa 0,01 mol/l PDA và 0,04 mol/l axit tataric, và bền khoảng một tháng nếu giữ ở 4 °C đến 6 °C.

6.16.2.1.1 Dung dịch rửa giải axit tataric/PDA

Để xác định Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} và Ba^{2+} dùng dung dịch rửa giải sau đây:

Lấy 100 ml dung dịch đậm đặc (6.16.2.1) vào bình định mức 1000 ml và định mức bằng nước (điều 6).

Dung dịch chứa 0,001 mol/l PDA và 0,004 mol/l axit tataric, pH 2,8. Cứ ba ngày lại thay mới.

6.16.2.2 Dung dịch rửa giải axit nitric

Để xác định Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} và Ba^{2+} dùng dung dịch sau đây:

Lấy 500 ml nước (điều 6) vào bình định mức 1000 ml, thêm 20 ml dung dịch axit nitric (6.6) rồi thêm nước đến vạch.

Dung dịch chứa 0,02 mol/l axit nitric. Cứ ba ngày lại thay mới.

6.17 Dung dịch gốc

Chuẩn bị các dung dịch gốc nồng độ $\rho = 1000 \text{ mg/l}$ cho mỗi cation Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} và Ba^{2+} .

Hòa tan một lượng thích hợp mỗi chất đã chuẩn bị như trong bảng 2 vào khoảng 800 ml nước (điều 6, loại khí bằng nitơ hoặc heli) trong bình định mức 1000 ml bằng polyetylen, thêm 1 ml dung dịch axit nitric (6.6). Định mức bằng nước. Dung dịch này bền trong sáu tháng nếu để ở 4 °C đến 6°C trong bình polyetylen.

Bảng 2 – Phần khối lượng và dự kiến bảo quản dung dịch gốc

Cation	Muối ¹⁾	Nồng độ dẫn xuất từ lượng cân g/l	Xử lý trước	Bảo quản ở 4 °C đến 6 °C trong bình polyetylen
Liti	LiNO ₃	9,933 7 ± 0,099	Sấy ở 105°C ± 5°C, 2h	Trong HNO ₃ ²⁾ 0,001 mol/l
Natri	NaNO ₃	3,697 9 ± 0,037	Sấy ở 105°C ± 5°C	Trong nước
Amoni	NH ₄ Cl	2,965 5 ± 0,030	Sấy ở 105°C ± 5°C	Trong nước
Kali	KNO ₃	2,586 0 ± 0,026	Sấy ở 105°C ± 5°C	Trong nước
Mangan	Mn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	4,569 0 ± 0,046 ³⁾	Làm khô trong bình hút ẩm	Trong HNO ₃ ²⁾ 0,001 mol/l
Canxi	Ca(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	5,892 0 ± 0,059 ³⁾	Làm khô trong bình hút ẩm	Trong HNO ₃ ²⁾ 0,001 mol/l
Magie	Mg(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	10,549 7 ± 0,105 ³⁾	Làm khô trong bình hút ẩm	Trong HNO ₃ ²⁾ 0,001 mol/l
Stronti	Sr(NO ₃) ₂	2,415 3 ± 0,024	Sấy ở 105°C ± 5°C	Trong HNO ₃ ²⁾ 0,001 mol/l
Bari	Ba(NO ₃) ₂	1,903 1 ± 0,019	Sấy ở 105°C ± 5°C	Trong HNO ₃ ²⁾ 0,001 mol/l

1) Có thể dùng dung dịch và axit nitric mua ngoài thị trường.
2) Kiểm tra hàm lượng phân tích trước khi dùng.
3) Điều chỉnh độ chuẩn trước khi dùng [Mn: theo TCVN 6002: 1995 (ISO 6333), Ca/Mg: theo TCVN 6201: 1995 (ISO 7980) hoặc TCVN 6198: 1996 (ISO 6058)/TCVN 6224: 1996 (ISO 6059)].

6.18 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp

Tùy theo khoảng nồng độ cần xác định mà pha các dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ và thành phần cation khác nhau từ các dung dịch gốc (6.17). Sự thay đổi nồng độ do phản ứng với chất làm bình chứa sẽ tăng khi nồng độ giảm. Nồng độ dung dịch tiêu chuẩn natri và kali càng cao thì càng dễ thay đổi nồng độ do phản ứng với chất làm bình chứa. Giữ dung dịch tiêu chuẩn trong các bình polyetylen.

6.18.1 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ và Ba²⁺

Nồng độ các dung dịch cho trong bảng 3. Nếu cần xác định một số cation trong bảng 3 và 4 thì các bước sau đây là chỉ áp dụng cho các cation đó.

Dùng pipet hút khoảng 50 ml nước (điều 6) vào bình định mức 100 ml bằng polyetylen, thêm 1 ml axit nitric (6.6), và thể tích mỗi chất nêu trong bảng 3, định mức bằng nước (điều 6). Giữ dung dịch trong bình polyetylen. Dung dịch bền một tuần lễ nếu để ở 2 °C đến 6 °C.

Bảng 3 – Thể tích dung dịch gốc để pha dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp

Cation	Dung dịch gốc ml	Nồng độ cation mg/l
Li ⁺	0,5	5
Na ⁺	1,0	10
NH ₄ ⁺	1,0	10
K ⁺	2,0	20
Mn ²⁺	2,0	20
Ca ²⁺	2,0	20
Mg ²⁺	2,0	20
Sr ²⁺	5,0	50
Ba ²⁺	10,0	100

Các dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp khác có thể chuẩn bị bằng cách pha loãng dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp.

6.19 Dung dịch hiệu chuẩn cation

Tùy theo nồng độ cation cần xác định, dùng các dung dịch gốc hoặc các dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp (6.17 hoặc 6.18.1) để pha từ 5 đến 10 dung dịch hiệu chuẩn bao hàm trên khoảng làm việc dự kiến.

Thí dụ làm như sau cho các khoảng:

- a) 0,05 mg/l đến 0,5 mg/l Li⁺
- b) 0,1 mg/l đến 1,0 mg/l Na⁺, NH₄⁺
- c) 0,2 mg/l đến 2,0 mg/l K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺
- d) 0,5 mg/l đến 5,0 mg/l Sr²⁺
- e) 1,0 mg/l đến 10,0 mg/l Ba²⁺

Dùng pipet hút vào một dãy bình định mức loại 100 ml những thể tích 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml, 6 ml, 7ml, 8 ml, 9 ml và 10 ml dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp (6.18.1), thêm 0,1 ml dung dịch axit nitric (6.6) và định mức bằng nước (điều 6).

Nồng độ các dung dịch hiệu chuẩn này trình bày ở bảng 4. Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn dùng trong ngày.

Bảng 4 – Nồng độ các dung dịch hiệu chuẩn

Cation	Nồng độ các dung dịch hiệu chuẩn
--------	----------------------------------

TCVN 6660: 2000

	mg/l
Li ⁺	0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,50
Na ⁺	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0
NH ₄ ⁺	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0
K ⁺	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0
Mn ²⁺	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0
Ca ²⁺	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0
Mg ²⁺	0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0
Sr ²⁺	0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0
Ba ²⁺	1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0

6.20 Dung dịch trắng

Nạp nước (điều 6) đầy bình định mức 100 ml và thêm 0,1 ml dung dịch axit nitric (6.6).

7 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị dụng cụ thí nghiệm thông thường, và:

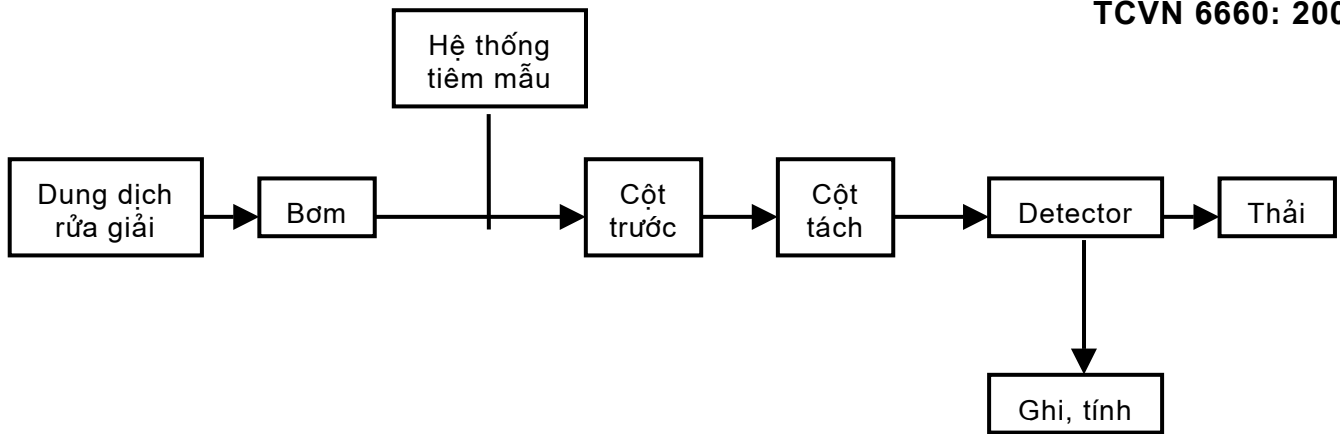
7.1 Hệ thống sắc ký ion, phù hợp với yêu cầu chất lượng ở điều 8. Nó phải gồm các bộ phận sau (xem hình 1):

- bình chứa dung dịch rửa giải;
- bơm, thích hợp cho HPLC;
- hệ thống tiêm mẫu với vòng mẫu (thí dụ thể tích vòng mẫu 10 μ l);
- cột trước (xem 10.3.1) chứa cùng loại nhựa như cột tách hoặc polyme lỗ lớn;
- cột tách với hiệu suất tách đã định (xem điều 8);
- detector độ dẫn (có hoặc không nén);
- thiết bị ghi;
- cột chứa pha không phân cực để xử lý trước mẫu (thí dụ polyvinyl pyrrolidon).

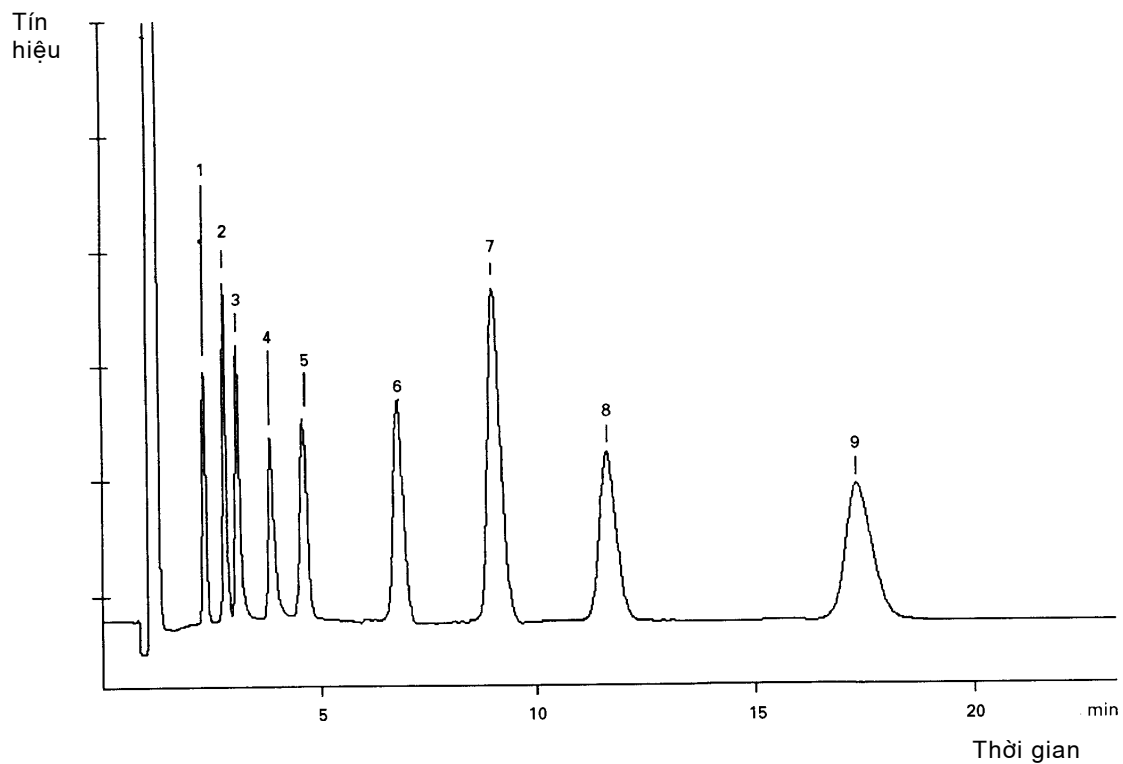
8 Yêu cầu chất lượng đối với cột tách

Điều kiện tách phải đảm bảo các cation cản trở sẽ không gây cản trở các cation cần xác định ở nồng độ Li⁺ 0,1 mg/l, Na⁺ hoặc NH₄⁺ 1mg/l, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 2 mg/l, Sr²⁺ 5 mg/l và Ba²⁺ 10 mg/l (xem hình 2).

Quan sát sắc đồ của mẫu và các dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao, độ phân giải pic *R* phải không dưới $R = 1,3$ [xem công thức (1) và hình 3] với bất kỳ cặp pic nào.



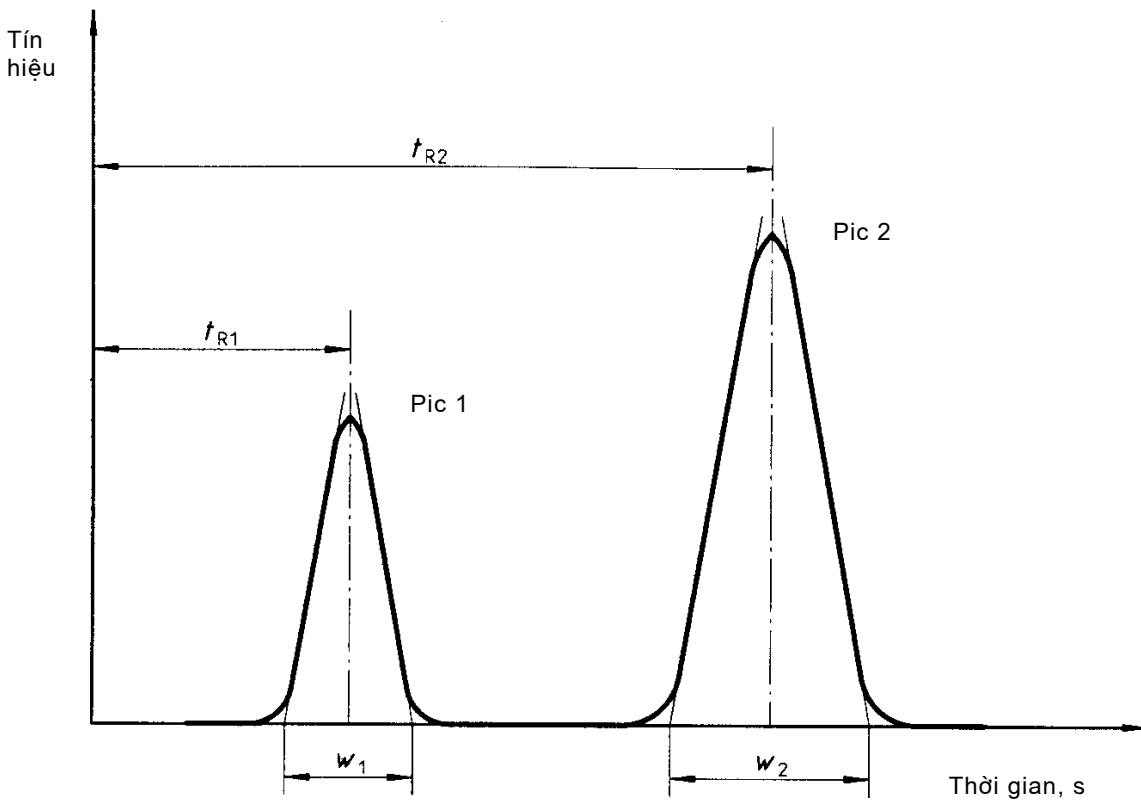
Hình 1 – Sơ đồ nguyên lý một hệ thống sắc ký ion



- 1 Li
- 2 Natri
- 3 Amoni
- 4 Kali
- 5 Mangan
- 6 Canxi
- 7 Magiê
- 8 Stronti
- 9 Bari

Chú thích – Trình tự rửa giải và thời gian lưu (t_R) có thể thay đổi phụ thuộc loại cột và thành phần dung dịch rửa giải.

Hình 2 – Thí dụ sắc đồ của cột phù hợp tiêu chuẩn này



Hình 3 – Đồ thị biểu diễn các thông số để tính độ phân giải pic R

$$R_{2,1} = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{(w_2 + w_1)} \quad (1)$$

trong đó:

- $R_{2,1}$ là độ phân giải cặp pic 2,1;
- t_{R1} là thời gian lưu của pic 1, tính bằng giây;
- t_{R2} là thời gian lưu của pic 2, tính bằng giây;
- $w_1^{1)}$ là chiều rộng pic 1 trên trục thời gian, tính bằng giây;
- $w_2^{1)}$ là chiều rộng pic 2 trên trục thời gian, tính bằng giây;

9 Lấy mẫu và xử lý mẫu trước

9.1 Mẫu phải thực sự đại diện và không bị hỏng hay thay đổi khi vận chuyển hoặc lưu giữ. Lấy mẫu xem ISO 5667-1; TCVN 5992: 1995 (ISO 5667-2) và TCVN 5993: 1995 (ISO 5667-3).

9.2 Chỉ dùng bình polyetylen sạch để lấy mẫu. Không bao giờ dùng bình thủy tinh.

¹⁾ w_1 và w_2 là đáy các tam giác cân, bằng 4 lần độ lệch chuẩn của pic Gauss.

9.3 Sau khi lấy mẫu, lọc qua màng lọc (cỡ lỗ 0,45 μm) và điều chỉnh pH đến $3 \pm 0,5$ bằng axit nitric (6.6) để tránh kết tủa hoặc sự chuyển hóa cation do vi sinh vật phát triển.

Chú thích – Nếu pH xuống thấp hơn giá trị này thì nồng độ ion nitrat có thể cản trở việc phân tích.

9.4 Phân tích mẫu càng nhanh càng tốt sau khi lấy. Nếu không thể thì ổn định mẫu đã lọc qua màng bằng cách làm lạnh (từ 2 °C đến 6 °C) miễn sao đảm bảo kết quả phân tích không bị ảnh hưởng.

9.5 Nếu cần xác định amoniac thì giữ mẫu trong tối (ở 2 °C đến 6 °C) và phân tích trong vòng 24h.

9.6 Tránh để mẫu bị nhiễm bẩn do màng lọc (thí dụ cần tráng màng với lượng nhỏ mẫu và bỏ phần nước lọc đầu tiên).

9.7 Nước bị ô nhiễm nặng bởi các chất hữu cơ có thể làm hỏng cột tách. Khi đó cần pha loãng mẫu và lọc qua pha không phân cực [thí dụ polyvinylpyrrolidon, 7.1 h] trước khi tiêm vào máy (10.3).

9.8 Xử lý dung dịch hiệu chuẩn (6.19) và dung dịch trắng (6.20) như xử lý mẫu.

10 Cách tiến hành

10.1 Khái quát

Đặt máy sắc ký (7.1) theo hướng dẫn của hãng sản xuất (thí dụ máy sắc ký sàng làm việc khi đường nền ổn định). Tiến hành hiệu chuẩn như 10.2. Đo các mẫu và dung dịch trắng (6.20) như 10.3.

10.2 Dụng đường chuẩn

10.2.1 Khái quát

Tiêm dung dịch hiệu chuẩn vào máy. Phân định các pic đối với cation cụ thể bằng cách so thời gian lưu với thời gian lưu của dung dịch tiêu chuẩn (xem 6.19). Chú ý rằng thời gian lưu phụ thuộc nồng độ và thành phần mẫu. Để tính nồng độ nên dùng diện tích pic (hoặc chiều cao pic) của cation.

Khi dùng máy lần đầu và đều đặn sau đó, cần lập hàm chuẩn [xem TCVN 6661-1: 2000 (ISO 8466-1) hoặc TCVN 6661-2 (ISO 8466-2)] như sau:

- a) pha các dung dịch hiệu chuẩn như 6.19;
- b) phân tích các dung dịch hiệu chuẩn bằng sắc ký;
- c) dùng số liệu thu được để tính toán đường hồi quy theo 10.2.2 hoặc 10.2.3;
- d) kiểm tra tính đúng đắn của hàm chuẩn đã thiết lập [xem a) ở trên].

10.2.2 Chuẩn hoá bằng hàm chuẩn bậc nhất

Loại bỏ hàm hiệu chuẩn nếu nó không tuyến tính [chuẩn cứ tuyến tính xem TCVN 6661-1(ISO 8466-1)] hoặc tính hàm chuẩn bậc hai (10.2.3).

TCVN 6660: 2000

Công thức (hàm chuẩn bậc nhất) áp dụng để xác định ion i là:

$$Y_i = b_i \cdot \rho_i + a_{o,i} \quad (2)$$

trong đó:

Y_i là trị số đo được, chiều cao pic hay diện tích pic, tính bằng milimet hay microvon giây;

b_i là độ dốc hàm chuẩn, thí dụ bằng mm · l/mg hoặc $\mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{l/mg}$;

ρ_i là nồng độ của ion i , tính bằng miligam trên lit;

$a_{o,i}$ là điểm hàm chuẩn cắt trục tung (giá trị trắng), thí dụ bằng mm, $\mu\text{V} \cdot \text{s}$.

10.2.3 Hiệu chuẩn dùng hàm chuẩn bậc hai

Công thức (hàm chuẩn bậc hai) áp dụng để xác định ion i là:

$$Y_i = c_i \cdot \rho_i^2 + b_i \cdot \rho_i + a_{o,i} \quad (3)$$

trong đó

c_i là hệ số bậc hai của hàm chuẩn, tính bằng $\text{mm} \cdot \text{l}^2/\text{mg}^2$ hoặc $\mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{l}^2/\text{mg}^2$;

b_i là hệ số bậc nhất của hàm chuẩn, tính bằng $\text{mm} \cdot \text{l/mg}$ hoặc $\mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{l/mg}$;

$Y_i, \rho_i, a_{o,i}$ xem công thức (2).

10.3 Đo mẫu dùng hàm tiêu chuẩn

10.3.1 Khái quát

Sau khi xây dựng hàm chuẩn, tiêm mẫu đã chuẩn bị (điều 9) vào máy sắc ký và đo pic như trên (xem điều 10).

Nên dùng cột trước, đặc biệt là khi nước bị ô nhiễm nặng bởi chất hữu cơ (xem 9.7), để bảo vệ cột tách.

Hai loại cột trước hay dùng: loại chứa cùn nhựa như cột tách và loại chứa polyme lỗ lớn [xem 7.1 d)].

Nếu nồng độ ion trong mẫu cần phân tích vượt quá khoảng hiệu chuẩn thì pha loãng mẫu rồi phân tích.

Đôi khi cần xây dựng hàm chuẩn cho khoảng nồng độ thấp hơn.

Nếu thành phần mẫu gây cản trở thì dùng phương pháp thêm chuẩn để bảo đảm kết quả (kiểm tra pic bằng cách so sánh thời gian lưu của pic ở mẫu thêm và mẫu không thêm).

Đo dung dịch trắng (xem 6.20) theo cách tương tự.

10.3.2 Kiểm tra độ đúng đắn của hàm chuẩn

Để kiểm tra độ đúng đắn của hàm chuẩn, đo ít nhất hai dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ ở khoảng thấp và khoảng cao của vùng làm việc. Điều đó được tiến hành sau khi đặt máy (xem 10.1) và ít nhất sau mỗi loạt mẫu và trong mọi trường hợp cứ sau 20 phép đo.

Tính nồng độ của dung dịch hiệu chuẩn được phân tích bằng dùng hàm chuẩn ngược [xem điều 11, công thức (4) hoặc (5)]. Kết quả phải nằm trong khoảng tin cậy. Nếu hàm chuẩn không đúng đắn, thì cần phải hiệu chuẩn lại (xem 10.2).

11 Tính toán

11.1 Khái quát

Tính nồng độ (ρ_i) bằng miligam trên lit của cation trong dung dịch bằng sử dụng diện tích pic hoặc chiều cao pic và hàm chuẩn bậc nhất (11.2) hay bậc hai (11.3).

11.2 Tính toán sử dụng hàm chuẩn bậc nhất

Tính nồng độ dùng hàm chuẩn bậc nhất ngược (4) như sau:

$$\rho_i = \frac{Y_i - a_{0,i}}{b_i} \quad (4)$$

Các ký hiệu đã giải thích ở công thức (2).

Phải tính đến các bước pha loãng.

11.3 Tính toán sử dụng hàm chuẩn bậc hai

Tính nồng độ dùng hàm chuẩn bậc 2 ngược (5) như sau:

$$\rho_i = -\frac{b_i}{2c_i} - \sqrt{\left(\frac{b_i}{2c_i}\right)^2 - \frac{a_{0,i} - Y_i}{c_i}} \quad (5)$$

Các ký hiệu được giải thích ở công thức (2) và (3).

Phải tính đến các bước pha loãng.

12 Biểu thị kết quả

Kết quả được biểu thị nhiều nhất với hai số có nghĩa.

Thí dụ

Natri (Na)	120 mg/l
Canxi (Ca)	35 mg/l
Magiê (Mg)	1,5 mg/l

13 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần có những thông tin sau:

- a) trích dẫn tiêu chuẩn này;
- b) nhận biết mẫu nước;
- c) biểu thị kết quả theo điều 12;
- d) xử lý mẫu trước, nếu có;
- e) các điều kiện sắc ký: loại máy và cột, kích thước cột, lưu lượng dung dịch rửa giải, loại detector và các thông số detector;
- f) phương pháp dùng để đánh giá (chiều cao hay diện tích pic);
- g) tính toán kết quả (hàm hiệu chuẩn tuyến tính, phương pháp thêm chuẩn);
- h) sự sai khác với phương pháp này và mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(tham khảo)

Thử liên phòng thí nghiệm

Một phép thử liên phòng thí nghiệm đã được tổ chức ở Đức năm 1997 với các phòng thí nghiệm ở Thụy Sĩ và Đức tham gia. Nhiều máy và điều kiện phân tích phù hợp với phương pháp đã được dùng.

Thành phần mẫu xem bảng A.1.

Số liệu thống kê kết quả trình bày trong các bảng A.2 đến A.10.

Hệ số biến động của phương pháp V_{x_0} (nhận được từ cách xác định hàm hiệu chuẩn tương tự như 10.2) được trình bày ở bảng A.11. Số liệu là từ các phòng thí nghiệm tham gia trong phép thử liên phòng thí nghiệm năm 1997.

Bảng A.1 – Thành phần mẫu

Thành phần	Mẫu nước số						
	1	2	3	4	5	6	7
	Tổng hợp	Nước uống		Nước sông		Nước cống, nước thải sinh hoạt	
	Thông số (mg/l)						
TOC	< 1	< 1	< 1	2,7	2,3	9,4	9,7
SO ₄	< 0,1	1,5	1,3	1,7	1,4	2,6	1,1
Cl	< 0,1	97	113	190	230	405	280
Pb	< 0,1	< 0,1	0,02	0,02	0,03	0,01	0,12
Ni	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Cu	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
Cr	< 0,03	< 0,03	0,03	< 0,03	0,04	< 0,03	< 0,03
Cd	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Zn	< 0,02	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fe	< 0,02	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,05	< 0,02
Si	< 0,1	5,8	1,5	3,3	0,9	6,9	1,7
Al	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
NH ₄	0,25	0,55	1,1	0,5	1,1	1,7	10
Ba	2,1	2,5	3,4	3,3	5,5	2,9	7
Ca	1	91	114	101	122	67	86
K	0,2	2,4	8	7	25	27	37
Mg	1,2	16	27	15	20	16	38
Mn	1,1	1,1	19	2,5	29	4,8	37
Na	0,2	10	21	82	135	180	225
Sr	1,2	0,6	8,3	1,8	10	2,4	21

Bảng A.2 – Số liệu thống kê cho amoni

Mẫu số	L	n	NA	KA_1 %	\bar{x} mg/l	s_R mg/l	CV_R %	s_r mg/l	CV_r %
1	18	71	1	1,4	0,24	0,062	26,3	0,010	4,3
2	16	63	5	7,4	0,52	0,079	15,2	0,027	5,2
3	16	64	4	5,9	1,03	0,176	17,1	0,036	3,5
4	16	64	4	5,9	1,02	0,462	45,5	0,047	4,6
5	16	64	0	0	1,70	0,874	51,4	0,198	11,6
6	15	60	0	0	3,18	0,909	28,6	0,176	5,5
7	18	71	1	1,4	11,38	2,652	23,3	0,298	2,6

L là số phòng thí nghiệm tham gia;
 n là số giá trị phân tích;
 NA là số giá trị loại bỏ;
 KA_1 là phần trăm giá trị loại bỏ từ phân tích lặp ở tất cả phòng thí nghiệm;
 \bar{x} là giá trị trung bình tổng;
 s_R là độ lệch chuẩn tái lập;
 CV_R là hệ số độ lệch tái lập;
 s_r là độ lệch chuẩn lặp lại;
 CV_r là hệ số độ lệch lặp lại.

Bảng A.3 – Số liệu thống kê cho bari

Mẫu số	L	n	NA	KA_1 %	\bar{x} mg/l	s_R mg/l	CV_R %	s_r mg/l	CV_r %
1	14	56	0	0	1,93	0,208	10,8	0,103	5,3
2	14	56	0	0	2,17	0,241	11,1	0,136	6,2
3	12	47	4	7,8	3,04	0,210	6,9	0,119	3,9
4	14	56	0	0	3,24	0,253	7,8	0,103	3,2
5	14	56	0	0	5,00	0,605	12,1	0,381	7,6
6	14	55	0	0	2,87	0,270	9,4	0,115	4,0
7	14	55	1	1,8	6,51	0,642	9,9	0,207	3,2

Chú thích – Các ký hiệu xem bảng A.2.

Bảng A.4 – Số liệu thống kê cho kali

Mẫu số	L	n	NA	KA ₁ %	\bar{x} mg/l	s _R mg/l	CV _R %	s _r mg/l	CV _r %
1	14	55	17	23,6	0,25	0,043	17,0	0,023	9,0
2	18	71	1	1,4	2,36	0,326	13,8	0,147	6,3
3	18	72	0	0	7,62	0,478	6,3	0,228	3,0
4	17	67	5	6,9	6,48	0,347	5,4	0,153	2,4
5	18	71	1	1,4	22,50	2,272	10,1	1,042	4,6
6	17	68	4	5,6	24,10	1,032	4,3	0,618	2,6
7	18	72	0	0	33,06	2,291	6,9	1,033	3,1

Chú thích – Các ký hiệu xem bảng A.2.

Bảng A.5 – Số liệu thống kê cho canxi

Mẫu số	L	n	NA	KA ₁ %	\bar{x} mg/l	s _R mg/l	CV _R %	s _r mg/l	CV _r %
1	16	63	9	12,5	0,91	0,077	8,5	0,033	3,6
2	19	75	1	1,3	82,73	5,484	6,6	2,683	3,2
3	19	76	0	0	105,10	6,042	5,8	1,580	1,5
4	18	72	4	5,3	93,85	5,526	5,9	1,075	1,2
5	18	72	4	5,3	111,20	5,398	4,9	1,358	1,2
6	17	68	8	10,5	62,80	3,122	5,0	0,853	1,4
7	18	72	4	5,3	79,30	3,000	3,8	1,412	1,8

Chú thích – Các ký hiệu xem bảng A.2.

Bảng A.6 – Số liệu thống kê cho liti

Mẫu số	L	n	NA	KA ₁ %	\bar{x} mg/l	s _R mg/l	CV _R %	s _r mg/l	CV _r %
1	17	68	0	0	0,025	0,004	17,9	0,002	8,6
2	16	63	5	7,4	0,56	0,018	3,1	0,008	1,4
3	16	64	4	5,9	1,09	0,049	4,5	0,024	2,2
4	15	60	8	11,8	1,26	0,047	3,7	0,029	2,3
5	16	64	4	5,9	2,11	0,152	7,2	0,051	2,4
6	16	64	4	5,9	0,86	0,039	4,5	0,020	2,4
7	15	60	8	11,8	1,88	0,089	4,7	0,058	3,1

Chú thích – Các ký hiệu xem bảng A.2.

Bảng A.7 – Số liệu thống kê cho magiê

Mẫu số	L	n	NA	KA ₁ %	\bar{x} mg/l	s _R mg/l	CV _R %	s _r mg/l	CV _r %
1	16	64	8	11,1	1,09	0,059	5,4	0,028	2,5
2	18	71	5	6,6	15,56	0,905	5,8	0,365	2,4
3	17	68	4	5,6	25,81	1,635	6,3	0,923	3,6
4	18	72	4	5,3	13,86	0,974	7,0	0,444	3,2
5	17	68	4	5,6	18,77	1,493	8,0	0,718	3,8
6	19	76	0	0	15,57	1,246	8,0	0,627	4,0
7	18	72	0	0	36,27	2,135	5,9	0,602	1,7

Chú thích – Các ký hiệu xem bảng A.2.

Bảng A.8 – Số liệu thống kê cho mangan

Mẫu số	L	n	NA	KA ₁ %	\bar{x} mg/l	s _R mg/l	CV _R %	s _r mg/l	CV _r %
1	14	56	0	0	1,02	0,102	10,0	0,042	4,1
2	12	48	0	0	1,02	0,239	23,4	0,032	3,2
3	13	52	4	7,1	16,37	1,901	11,6	0,955	5,8
4	14	56	0	0	2,48	0,361	14,6	0,155	6,3
5	13	52	4	7,1	25,32	1,600	6,3	1,022	4,0
6	14	56	0	0	4,54	0,506	11,1	0,348	7,7
7	14	56	0	0	33,63	2,460	7,3	1,210	3,6

Chú thích – Các ký hiệu xem bảng A.2.

Bảng A.9 – Số liệu thống kê cho natri

Mẫu số	L	n	NA	KA ₁ %	\bar{x} mg/l	s _R mg/l	CV _R %	s _r mg/l	CV _r %
1	13	52	20	27,8	0,19	0,026	13,4	0,011	5,6
2	16	64	8	11,1	9,44	0,635	6,7	0,348	3,7
3	17	68	4	5,6	20,48	1,411	6,9	0,594	2,9
4	16	64	8	11,1	75,63	3,648	4,8	2,131	2,8
5	17	68	4	5,6	124,90	7,837	6,3	2,928	2,3
6	17	68	4	5,6	164,40	9,423	5,7	4,951	3,0
7	18	71	0	0	206,30	11,460	5,6	4,604	2,2

Chú thích – Các ký hiệu xem bảng A.2.

Bảng A.10 – Số liệu thống kê cho stronti

Mẫu số	L	n	NA	KA ₁ %	\bar{x} mg/l	s _R mg/l	CV _R %	s _r mg/l	CV _r %
1	14	56	0	0	1,01	0,98	9,8	0,045	4,5
2	9	36	0	0	0,60	0,259	43,0	0,033	5,5
3	14	56	0	0	8,00	1,298	16,2	0,580	7,3
4	12	48	4	7,7	1,71	0,583	34,1	0,069	4,1
5	13	51	5	8,9	9,78	1,144	11,7	0,246	2,5
6	14	56	0	0	2,51	0,862	34,4	0,093	3,7
7	14	55	1	1,8	19,23	1,453	7,6	0,613	3,2

Chú thích – Các ký hiệu xem bảng A.2.

Bảng A.11 – Đánh giá độ chính xác của phương pháp bằng hệ số độ lệch (V_{xo})

Ion	Khoảng V _{xo} (%) (80 % các phòng thí nghiệm)	Khoảng V _{xo} (%) (20 % các phòng thí nghiệm)	Khoảng làm việc được kiểm tra (mg/l)
Amoni (NH ₄ ⁺)	0,8 đến 4,2	4,3 đến 12	0,02 đến 5
Amoni (NH ₄ ⁺) ¹⁾	0 đến 3,0	3,4 đến 48	0,02 đến 5
Bari (Ba ²⁺)	0,7 đến 2,6	3,5 đến 4,4	0,2 đến 10
Kali (K ⁺)	0,2 đến 3,3	3,8 đến 6,2	0,1 đến 16
Canxi (Ca ²⁺)	0 đến 2,3	2,9 đến 5,2	0,25 đến 30
Liti (Li ⁺)	0,5 đến 2,6	3,5 đến 6,9	0,01 đến 1
Magiê (Mg ²⁺)	0,4 đến 1,6	1,9 đến 6,1	0,05 đến 15
Mangan (Mn ²⁺)	0,6 đến 2,5	2,6 đến 3,1	0,01 đến 10
Mangan (Mn ²⁺) ¹⁾	0,1 đến 1,8	1,8 đến 2,6	0,01 đến 10
Natri (Na ⁺)	0 đến 3,3	3,9 đến 6	0,05 đến 25
Stronti (Sr ²⁺)	0,5 đến 2,5	3,3 đến 9,2	0,05 đến 10

Tất cả V_{xo} được tính theo TCVN 6661-1: 2000 (ISO 8466-1) (hàm chuẩn tuyến tính), trừ

¹⁾ V_{xo} tính theo TCVN 6661-2: 2000 (ISO 8466-2) (hàm chuẩn bậc hai).

Phụ lục B

(tham khảo)

- [1] TCVN 6494-1: 1999 (ISO 10304-1:1992) Chất lượng nước – Xác định florua, clorua, nitrit, phosphat, bromua, nitrat và sunfat hòa tan bằng sắc ký lỏng ion – Phần 1: Phương pháp cho nước bị ô nhiễm ít.
- [2] TCVN 6499-2: 2000 (ISO 10304-2:1995) Chất lượng nước – Xác định các anion hòa tan bằng sắc ký lỏng ion – Phần 2: Xác định clorua, nitrit, phosphat, bromua, nitrat và sunfat trong nước thải.
- [3] TCVN 6499-3: 2000 (ISO 10304-3:1997) Chất lượng nước – Xác định các anion hòa tan bằng sắc ký lỏng ion – Phần 3: Xác định cromat, iodua, sunfit, thiocyanua và thiosunfat.
- [4] TCVN 6499-4: 2000 (ISO 10304-4:1997) Chất lượng nước – Xác định các anion hòa tan bằng sắc ký lỏng ion – Phần 4: Xác định clorat, clorua và clorit trong nước bị ô nhiễm ít.
- [5] Haddad P.R., Jackson P.E., Sắc ký ion. Nguyên tắc và ứng dụng. J.Chromatogr. Library, 46, Elsevier, Amstecdam, 1990.
- [6] Weiß J., Sắc ký ion, 2.ew.Auf., VCH. Weinheim, NewYork, Basel, Cambridge, 1991.
- [7] Schomburg G., Kolla P., Laubli M., Sắc ký ion kim loại kiềm và kiềm thổ dùng silica phủ polyme làm pha tĩnh.
International laboratory, tháng 4/1989, tr.40-48.
- [8] Kondratjonok B., Schwedt G., Sắc ký ion đồng thời kim loại kiềm, kiềm thổ và các ion khác. Feresenius J. Anal. Chem., 332 (1988), tr.333-337.
- [9] Meyer V.R., Sai số khi xác định diện tích các pic sắc ký phân giải không hoàn toàn. J.Chomatogr. Sci., 33 (1995) tr.26-33.
- [10] Grize Y.-L, Schmidli H., Born J., Ảnh hưởng của thông số tích phân đến sự phát triển và tính đúng đắn của sắc ký lỏng độ phân giải cao. J. Chromatogr.A, 686 (1994), tr 1-10.
-