

**TCVN 6494 : 1999**

**ISO 10304-1 : 1992**

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH CÁC ION FLORUA, CLORUA, NITRIT,  
ORTHOPHOTPHAT, BROMUA, NITRAT VÀ SUNFAT  
HOÀ TAN BẰNG SẮC KÝ LỎNG ION –  
PHƯƠNG PHÁP DÀNH CHO NƯỚC BẮN ÍT**

*Water quality – Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate,  
bromide, nitrate and sunfate ions, using liquid chromatography of ions –*

*Part 1: Method for water with low contamination*

**HÀ NỘI - 1999**

## **Lời nói đầu**

TCVN 6494 : 1999 hoàn toàn tương đương với tiêu chuẩn ISO 10304-1 : 1992;

TCVN 6494 : 1999 do Ban kỹ thuật TCVN/TC147 “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 các ion florua, clorua, nitrit, orthophotphat, bromua, nitrat và sunfat hoà tan bằng sắc ký lỏng ion –  
Phương pháp dành cho nước bẩn ít**

*Water quality – Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sunfate ions, using liquid chromatography of ions –*

*Part 1: Method for water with low contamination*

## **1 Phạm vi áp dụng**

### **1.1 Khái quát**

Tiêu chuẩn này (ISO 10304) qui định phương pháp xác định florua, clorua, nitrit, orthophotphat, bromua, nitrat và sunfat trong nước ít bị ô nhiễm (ví dụ nước uống, nước mưa, nước ngầm, nước mặt) ở những khoảng nồng độ sau:

Florua (F)	0,01mg/l đến 10mg/l
Clorua (Cl)	0,1 mg/l đến 50 mg/l
Nitrit (NO <sub>2</sub> )	0,05 mg/l đến 20 mg/l
Orthophotphat (PO <sub>4</sub> )	0,1 mg/l đến 20 mg/l
Bromua (Br)	0,05 mg/l đến 20 mg/l
Nitrat (NO <sub>3</sub> )	0,1 mg/l đến 50 mg/l
Sunfat (SO <sub>4</sub> )	0,1 mg/l đến 100 mg/l

Chú thích 1 – Các ký hiệu anion không điện tích được dùng suốt tài liệu này.

Trong một số trường hợp, khoảng nồng độ áp dụng có thể bị thay đổi do những điều kiện làm việc khác nhau (thể tích mẫu, sự pha loãng, cột tách, làm giàu, độ nhạy của detector,.....)

**1.2 Ảnh hưởng cản trở**

1.2.1 Một vài axit hữu cơ như axit malonic, axit maleic, axit malic có thể gây cản trở việc xác định các anion vô cơ nếu chúng có mặt ở nồng độ cao.

1.2.2 Việc xác định florua bị cản trở bởi axit fomic, axit axêtic và cacbonat ngay khi chúng ở nồng độ thấp.

1.2.3 Độ nhạy bị giảm trong trường hợp các anion cần xác định (F, Cl, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>, Br, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>) có nồng độ khác nhau lớn.

1.2.4 Anion bromua và photphat không gây cản trở trong khoảng nồng độ đã chỉ, trừ trường hợp có lưu ý riêng.

1.2.5 Trong một dung dịch rửa giải được đệm (ví dụ cacbonat/hidrocacbonat) việc xác định không bị ảnh hưởng bởi pH trong khoảng từ pH 2 đến pH 9.

1.2.6 Tỷ số nồng độ ở bảng 1 đã được kiểm tra kỹ bằng thực nghiệm trong nhiều điều kiện đại diện khác nhau. Không có ảnh hưởng cản trở nào khi dùng 50 µl thể tích mẫu cho phân tích sắc ký.

1.2.7 Thông tin ở 1.2.4 và 1.2.6 chỉ đúng đắn khi các yêu cầu về chất lượng của cột tách được thỏa mãn (xem điều 6) và độ dẫn điện của mẫu nhỏ hơn 1000 µS/cm (trừ florua: < 500 µS/cm). Đối với các mẫu tự nhiên, độ phân giải giữa các pic (R) cần phải tốt hơn 1,3 (xem hình 3).

1.2.8 Chất rắn và các hợp chất hữu cơ (ví dụ dầu vô cơ, chất tẩy rửa và các axit humic) làm giảm tuổi thọ của cột tách. Chúng cần được tách khỏi mẫu trước khi phân tích (xem mục 7).

1.2.9 Các axit vô cơ như floborat hoặc clorit có thể gây cản trở việc xác định.

**Bảng 1 – Độ nhạy của các anion**

Tỷ số nồng độ khối lượng của chất tan / ion cản trở		Nồng độ của ion cản trở cho phép mg / l	
F/Cl	1:500	Tổng anion	400
Cl/NO <sub>2</sub>	1:50	NO <sub>2</sub>	5
Cl/NO <sub>3</sub>	1:500	NO <sub>3</sub>	500
Cl/SO <sub>4</sub>	1:500	SO <sub>4</sub>	500
NO <sub>2</sub> /Cl	1:250	Cl	100
NO <sub>2</sub> /PO <sub>4</sub>	1:50	PO <sub>4</sub>	20
NO <sub>2</sub> /NO <sub>3</sub>	1:500	NO <sub>3</sub>	500
NO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub>	1:500	SO <sub>4</sub>	500
PO <sub>4</sub> /Cl	1:500	Cl	500
PO <sub>4</sub> /NO <sub>3</sub>	1:500	NO <sub>3</sub>	400

Bảng 1 (tiếp theo)

Tỷ số nồng độ khối lượng của chất tan / ion cản trở		Nồng độ của ion cản trở cho phép mg / l	
PO <sub>4</sub> /Br	1:100	Br	100
PO <sub>4</sub> /NO <sub>2</sub>	1:100	NO <sub>2</sub>	100
PO <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub>	1:500	SO <sub>4</sub>	500
Br/Cl	1:500	Cl	500
Br/PO <sub>4</sub>	1:100	PO <sub>4</sub>	100
Br/NO <sub>3</sub>	1:50	NO <sub>3</sub>	100
Br/SO <sub>4</sub>	1:500	SO <sub>4</sub>	500
NO <sub>3</sub> /Cl	1:500	Cl	500
NO <sub>3</sub> /Br	1:100	Br	100
NO <sub>3</sub> /SO <sub>4</sub>	1:500	SO <sub>4</sub>	500
SO <sub>4</sub> /Cl	1:500	Cl	500
SO <sub>4</sub> /NO <sub>3</sub>	1:500	NO <sub>3</sub>	400

## 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 – Phần 2 : Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

TCVN 5993 : 1995 (ISO 5667-3<sup>1)</sup>) Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3 : Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

ISO 8466-1: 1990 Chất lượng nước – Chuẩn hoá và đánh giá phương pháp phân tích và đánh giá đặc trưng kết quả – Phần 1: Đánh giá thống kê hàm chuẩn tuyến tính.

## 3 Nguyên tắc

Tách sắc ký lỏng các ion bằng cột tách. Dùng chất trao đổi anion dung lượng thấp làm pha tĩnh, và các dung dịch nước thông thường của các muối của các axit yếu bậc một hoặc bậc hai làm pha động (dung dịch rửa giải, xem 4.11). Dùng detector đo độ dẫn (thông dụng nhất); đôi khi kết hợp với thiết bị nén (chất trao đổi cation) nó làm giảm độ dẫn của dung dịch rửa giải và chuyển các anion đã tách thành axit tương ứng.

Chú thích 2 – Nếu không dùng thiết bị nén thì độ dẫn của dung dịch rửa giải phải là thấp nhất. Tài liệu tham khảo về kỹ thuật phân tích này được nêu ở phụ lục A.

<sup>1)</sup> Sẽ xuất bản (soát xét ISO 5667 - 3: 1985).

## **4 Thuốc thử**

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích. Nước cất phải có độ dẫn điện  $< 0,1 \mu\text{S/cm}$  và không chứa các hạt có đường kính  $> 0,45\mu\text{m}$ . Sự tăng độ dẫn điện do hấp thụ cacbon dioxit không cản trở phép xác định.

### **4.1 Natri hidrocarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ )**

### **4.2 Natri cacbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )**

### **4.3 Kali hidrophtalat ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ )**

### **4.4 Natri florua ( $\text{NaF}$ )**

### **4.5 Natri clorua ( $\text{NaCl}$ )**

### **4.6 Natri nitrit ( $\text{NaNO}_2$ )**

### **4.7 Kali dihidrophotphat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )**

### **4.8 Natri bromua ( $\text{NaBr}$ )**

### **4.9 Natri nitrat ( $\text{NaNO}_3$ )**

### **4.10 Natri sunfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )**

### **4.11 Các dung dịch rửa giải**

Nhiều dung dịch rửa giải khác nhau được dùng. Việc chọn dung dịch rửa giải phụ thuộc vào cột tách và detector. Cần theo đúng hướng dẫn của hãng sản xuất cột mà chọn thành phần dung dịch rửa giải. Thành phần của dung dịch rửa giải nêu ở 4.11.1.1 và 4.11.2.2 chỉ là những ví dụ.

Chuẩn bị các dung dịch rửa giải bằng cách dùng nước đã loại khí. Cần tránh hấp thụ khí trong khi vận hành (ví dụ bằng cách để heliium lướt trên mặt). Để tránh vi khuẩn hoặc rong rêu phát triển giữ dung dịch rửa giải nơi tối và thay dung dịch mới sau 2 đến 3 ngày.

#### **4.11.1 Các ví dụ về dung dịch rửa giải dùng cho sắc ký ion với kỹ thuật nén.**

Khi áp dụng kỹ thuật nén thì dùng natri hidroxit ( $\text{NaOH}$ ) và các dung dịch muối của axit phân ly yếu như natri cacbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )/natri hidrocarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ), natri hidrocarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) và natri tetraborat.

##### **4.11.1.1 Natri cacbonat/ natri hidrocarbonat đậm đặc**

Thêm dung dịch rửa giải đậm đặc vào mẫu là thuận lợi cho việc xử lý sơ bộ mẫu và chuẩn bị rửa giải (xem 4.11.1.2).

Lấy 25,4g natri cacbonat (4.2) và 25,2 g natri hidrocarbonat (4.1) cho vào bình định mức 1000ml rồi thêm nước đến vạch mức.

Dung dịch này chứa 0,24 mol/l natri cacbonat và 0,3 mol/l natri hidrocacbonat bền vài tháng nếu để ở 4°C đến 6°C.

#### 4.11.1.2 Dung dịch rửa giải natri cacbonat/natri hidrocacbonat

Dung dịch rửa giải sau đây được áp dụng cho việc xác định F, Cl, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>, Br, NO<sub>3</sub> và SO<sub>4</sub> riêng rẽ.

Lấy 50 ml dung dịch đậm đặc (4.11.1.1) vào bình định mức 5000 ml, thêm nước đến vạch mức.

Dung dịch này chứa 0,0024 mol/l natri cacbonat và 0,003 mol/l natri hidrocacbonat.

#### 4.11.2 Ví dụ về dung dịch rửa giải dùng cho sắc ký ion không dùng kỹ thuật nén.

Với sắc ký ion không dùng kỹ thuật nén, sử dụng các dung dịch muối (ví dụ kali hidrophtalat, axit p-hydroxibenzoic, natri borat/gluconat và natri benzoat). Nồng độ các muối thông thường trong khoảng 0,0005mol/l đến 0,01 mol/l. Dung dịch đậm đặc và dung dịch rửa giải được chuẩn bị như 4.11.2.1. Chú ý rằng một vài dung dịch kiểm đậm đặc của các muối đã nêu là không bền. Cần điều chỉnh pH dung dịch rửa giải sau khi pha loãng dung dịch đậm đặc.

##### 4.11.2.1 Kali hidrophtalat đậm đặc

Sự thêm dung dịch rửa giải đậm đặc sau đây vào mẫu là để có lợi cho việc xử lý mẫu và chuẩn bị rửa giải (4.11.2.2).

Lấy 20,5g kali hidrophtalat (4.3) vào bình định mức 1000ml và thêm nước đến vạch mức.

Dung dịch này chứa 0,1mol/l kali hidrophtalat và bền hơn nếu giữ ở 4°C đến 6°C.

##### 4.11.2.2 Dung dịch rửa giải kali hidrophtalat

Để xác định F, Cl, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>, Br, NO<sub>3</sub> và SO<sub>4</sub> riêng lẻ, dung dịch rửa giải sau đây, như là một ví dụ, đã cho kết quả tốt.

Lấy 50 ml dung dịch đậm đặc (4.11.2.1) vào bình định mức 5000ml, thêm nước đến vạch mức và điều chỉnh pH đến 8,5.

Dung dịch này chứa 0,001mol/l kali hidrophtalat.

## 4.12 Dung dịch gốc

Chuẩn bị các dung dịch gốc có nồng độ 1000mg/l cho mỗi anion: F, Cl, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>, Br, NO<sub>3</sub> và SO<sub>4</sub>.

Hoà tan một lượng thích hợp của mỗi chất như nêu ở bảng 2 vào một ít nước trong bình định mức 1000ml. Thêm nước đến vạch mức. Các dung dịch bền trong vài tháng nếu để ở 4°C đến 6°C.

Nitrit dễ bị oxi hoá đến nitrat nên phải cẩn thận để đảm bảo nồng độ của nó.

Có thể mua các dung dịch gốc có nồng độ thích hợp ở thị trường.

**Bảng 2 – Phần khối lượng xử lý sơ bộ đối với các dung dịch gốc**

Xử lý bằng sấy khô <sup>1)</sup>				
Anion	Muối	Thời gian giờ	Nhiệt độ °C	Phần khối lượng g
Florua	NaF	1	105	2,2100
Clorua	NaCl	2	105	1,6484
Nitrit	NaNO <sub>2</sub>	1	105	1,4998
Octrophotphat	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1	105	1,4330
Bromua	NaBr	6	105	1,2877
Nitrat	NaNO <sub>3</sub>	24	105	1,3707
Sunfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	105	1,1490

1) Để chất trong bình hút ẩm đầy kín sau khi sấy.

#### 4.12.1 Các dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp

Tuỳ theo yêu cầu mà chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn của các anion có thành phần và nồng độ khác nhau từ các dung dịch gốc (4.12). Việc thay đổi nồng độ do các chất phản ứng với thành bình sẽ tăng làm nồng độ các anion giảm. Do đó, việc sử dụng bình làm bằng polytetrafloetylen (PTFE) hoặc polyetylen là thích hợp cho việc lưu giữ các dung dịch tiêu chuẩn clorua và florua. Thực nghiệm chứng tỏ rằng dung dịch tiêu chuẩn nitrat bền trong bình bosilicat.

Để tránh ô nhiễm lẫn nhau, phải luôn dùng cùng một bình cho một anion và một nồng độ.

#### 4.12.2 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp I

Nồng độ khối lượng của dung dịch này là :

$$\rho (F, NO_2, PO_4, Br) = 10\text{mg/l}$$

$$\rho (Cl, NO_3, SO_4) = 100\text{mg/l}.$$

Dùng pipete lấy các thể tích đã cho trong bảng 3 vào bình định mức 100ml và thêm nước đến vạch mức.

Chứa dung dịch trong bình polyetylen. Nếu giữ dung dịch ở 4°C đến 6°C thì nó có thể bền khoảng một tuần lễ.

**Bảng 3 - Thể tích của dung dịch gốc để pha chế dung dịch tiêu chuẩn I**

Anion	Dung dịch gốc ml	Nồng độ anion mg/l
F	1	10
Cl	10	100
NO <sub>2</sub>	1	10
PO <sub>4</sub>	1	10
Br	1	10
NO <sub>3</sub>	10	100
SO <sub>4</sub>	10	100

#### 4.12.3 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp II



Nồng độ khối lượng của dung dịch này là :

$$\rho (\text{F, NO}_2, \text{PO}_4, \text{Br}) = 1\text{mg/l}$$

$$\rho (\text{Cl, NO}_3, \text{SO}_4) = 10\text{mg/l}.$$

Dùng pipete hút 10ml dung dịch tiêu chuẩn I (4.12.2), cho vào bình định mức 100ml rồi pha thêm nước đến vạch mức.

Chứa dung dịch này trong bình polyetylen. Dung dịch này chỉ bền từ 1 đến 2 ngày, ngay cả khi bảo quản nó ở 4°C đến 6°C.

#### 4.12.4 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp III

Nồng độ khối lượng của dung dịch này là :

$$\rho (\text{F, NO}_2, \text{PO}_4, \text{Br}) = 0,1\text{mg/l}$$

$$\rho (\text{Cl, NO}_3, \text{SO}_4) = 1,0\text{mg/l}.$$

Dùng pipete hút 1ml dung dịch tiêu chuẩn I (4.12.2), cho vào bình định mức 100ml và thêm nước đến vạch mức.

Chứa dung dịch trong bình PTFE. Pha dung dịch này ngay trong ngày dùng.

#### 4.13 Dung dịch chuẩn anion

Tùy theo nồng độ anion, dùng dung dịch gốc (4.12) hoặc dung dịch tiêu chuẩn I và II (4.12.2 và 4.12.3) để pha từ 5 đến 10 dung dịch chuẩn bao trùm khoảng nồng độ làm việc.

Ví dụ, làm như sau để được khoảng nồng độ từ 0,1mg/l đến 1,0mg/l F, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>, Br, và từ 1mg/l đến 10mg/l Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>. Dùng pipete lấy 1ml, 2ml, 3ml, 4ml, 5ml, 6ml, 7ml, 8ml, 9ml, 10ml dung dịch tiêu chuẩn I (4.12.2) vào một dãy bình định mức 100ml. Thêm nước tới vạch mức và thêm 1ml dung dịch rửa giải.

Nồng độ các dung dịch chuẩn được nêu trong bảng 4

**Bảng 4 – Nồng độ các dung dịch chuẩn**

Anion	Nồng độ các dung dịch chuẩn, mg/l
F NO <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Br	Nồng độ làm việc 0,1mg/l đến 1,0mg/l 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0
Cl NO <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	Nồng độ làm việc 1,0mg/l đến 10mg/l 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10
Chú thích – Việc thêm 1ml dung dịch rửa giải đậm đặc làm giảm nồng độ dung dịch chuẩn. Tuy nhiên, độ lệch được hiệu chỉnh bằng cách cũng thêm như vậy vào mẫu (xem điều 7).	

#### 4.14 Dung dịch trắng

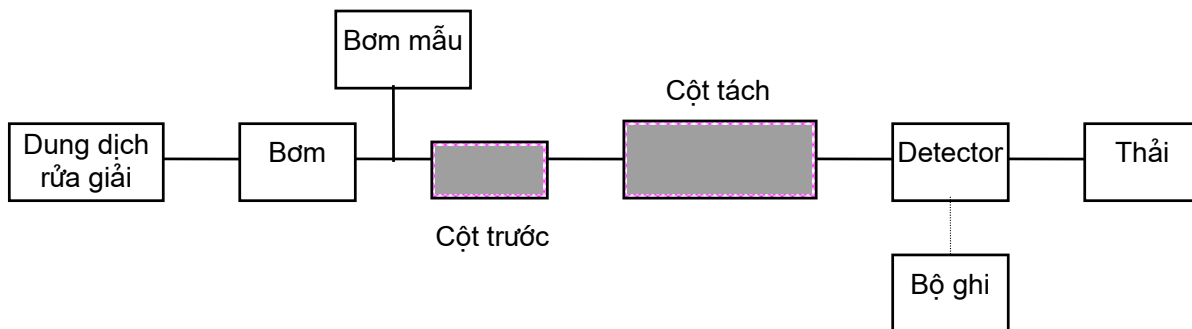
## TCVN 6494 : 1999

Thêm nước vào bình định mức 100ml đến vạch mức và sau đó thêm 1ml dung dịch rửa giải đậm đặc (4.11.1.1 hoặc 4.11.2.1).

### 5 Thiết bị, dụng cụ

Những dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và.

**5.1 Hệ thống sắc ký ion, thoả mãn yêu cầu chất lượng ở điều 6.** Hệ thống thường phải gồm các phần sau (xem hình 1).



Hình 1 – Sơ đồ hệ thống sắc ký ion

5.1.1 Máy sắc ký trao đổi ion, gồm những phần sau

- bình chứa dung dịch rửa giải;
- bơm có hiệu ứng đập rất nhỏ;
- hệ thống bơm mẫu (thí dụ vòng mẫu 50 $\mu$ l);
- cột trước (xem mục 7);
- cột tách với hiệu quả tách theo yêu cầu (xem điều 6);
- detector độ dẫn, có hoặc không có thiết bị nén;
- bộ ghi (thí dụ máy tích phân có vẽ).

**5.2 Dụng cụ bổ sung bao gồm:**

- tủ sấy;
- bình hút ẩm;
- bình định mức 100ml, 1000ml và 5000ml;
- bình định mức 100ml bằng chất dẻo, dùng cho các nồng độ thấp (thí dụ < 0,1mg/l);
- pipete chia độ, dung tích từ 1ml đến 10ml, hoặc sơ-ranh microlit;
- thiết bị lọc màng với màng lọc cỡ lỗ trung bình 0,45 $\mu$ l.

## 6 Yêu cầu chất lượng đối với cột tách

Cột tách là bộ phận cơ bản của hệ thống sắc ký ion. Hiệu suất tách của nó phụ thuộc vào nhiều yếu tố như vật liệu làm cột và loại dung dịch rửa giải. Trong phạm vi áp dụng của phần này thuộc TCVN 6494 : 1999 (ISO 10304), chỉ dùng những cột tách cho phép tách tất cả các thành phần 7 anion (F, Cl, NO<sub>2</sub>, PO<sub>4</sub>, Br, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>) ở nồng độ 1mg/l (xem hình 2). Nếu chỉ một vài trong số các anion ở hình 2 được tách ra thì cột chỉ dùng cho các anion này thôi. Độ phân giải pic không được thấp hơn R = 1,3 (xem phương trình 1 và hình 3).

Tính toán độ phân giải các pic dùng phương trình

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2}$$

Trong đó :

$t_{R1}$  là thời gian lưu của pic thứ nhất, tính bằng giây;

$t_{R2}$  là thời gian lưu của pic thứ hai, tính bằng giây;

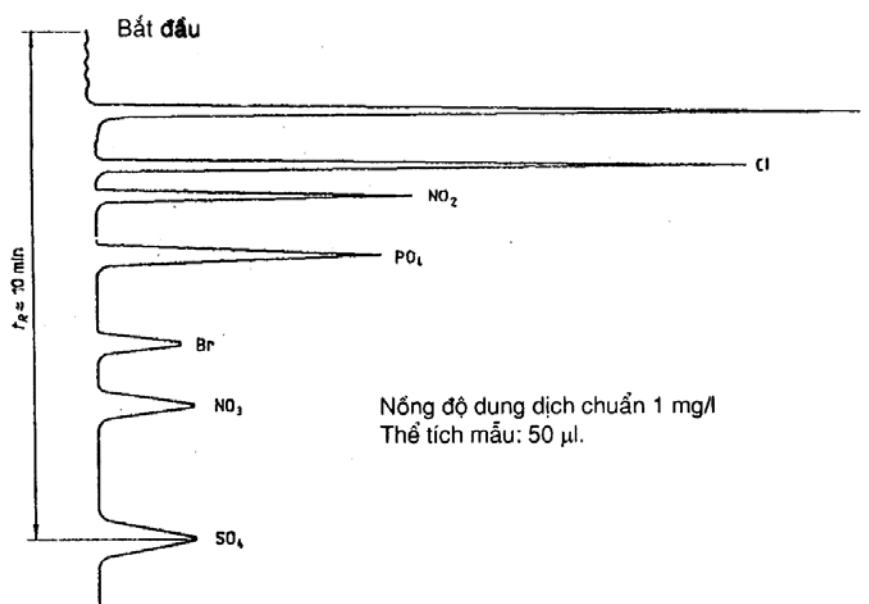
$W_1$  là chiều rộng của pic thứ nhất, tính bằng giây;

$W_2$  là chiều rộng của pic thứ hai, tính bằng giây.

## 7 Lấy mẫu và xử lý sơ bộ mẫu

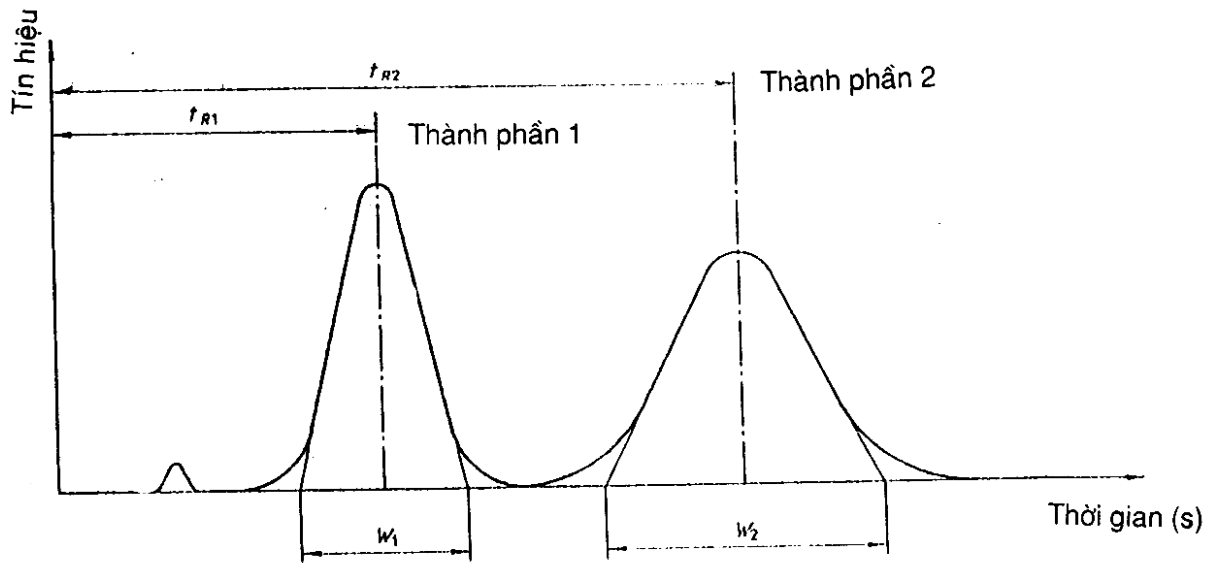
Dùng các bình làm bằng PTFE hoặc polyetylen để lấy mẫu. Chỉ được dùng các bình mới hoặc các bình đã tráng rửa cẩn thận bằng nước (xem điều 4). Để tránh làm nhiễm bẩn mẫu, không dùng các chất tẩy rửa kiềm hoặc axit vô cơ để rửa bình.

Sau khi chuyển mẫu đến phòng thí nghiệm, lọc mẫu qua màng lọc (cỡ lỗ 0,45 $\mu$ m) để tránh hấp phụ của anion lên các hạt rắn hoặc chuyển hoá các anion do vi khuẩn phát triển. Tránh làm nhiễm bẩn mẫu do màng lọc (ví dụ lọc mẫu và bỏ phần lọc đầu).



Chú thích - Thứ tự rửa giải và thời gian lưu  $t_R$  có thể thay đổi tùy thuộc loại cột và thành phần dung dịch rửa giải.

**Hình 2 - Thí dụ về sắc đồ của cột phù hợp với tiêu chuẩn này**



**Hình 3 - Sự phân giải sắc ký lý thuyết**

Ổn định mẫu bằng cách làm lạnh nó đến khoảng 4°C đến 6°C, hoặc làm lạnh sâu cho đến khi tiến hành phân tích. Mẫu nào để phân tích nitrit thì phải nạp thật đầy bình.

Tiến hành phân tích càng nhanh càng tốt sau khi lấy mẫu để tránh sự thay đổi nồng độ.

Để tránh kết tủa ở trong cột và để loại trừ sắc phổ bị "ngập nước", thêm dung dịch rửa giải đậm đặc vào mẫu (xem 4.11.1.1 và 4.11.2.1), cứ một phần dung dịch đậm đặc cộng vào một trăm phần mẫu. Nồng độ cacbonat cao trong mẫu có thể gây cản trở việc xác định florua. Loại trừ ảnh hưởng của pha loãng bằng cách tiến hành xử lý tương tự các dung dịch chuẩn (xem 4.13). Cân nhắc việc pha loãng mẫu phân tích bằng nước và bằng dung dịch rửa giải.

Trước khi bơm mẫu vào bộ phận phân tích, lọc mẫu một lần nữa qua màng lọc (đường kính lỗ 0,45µm) để loại hết chất rắn. Chú ý khả năng gây kết tủa nếu mẫu chứa các hợp chất hữu cơ như axit humic, nên dùng một cột trước (nhựa pha ngược RP C 18). Nó bảo vệ cột tách.

Chú thích 3 - Nói chung có hai loại cột trước có thể dùng : cột chứa cùng một loại chất với cột tách và loại chứa polymer có lỗ lớn dạng trung hoà.

Tiến hành xử lý các dung dịch chuẩn giống hệt như dung dịch mẫu.

## 8 Cách tiến hành

Điều chỉnh máy sắc ký ion theo hướng dẫn của hãng sản xuất (máy sắc ký sàng làm việc khi đường nền ổn định). Tiến hành chuẩn hoá như 8.1. Bơm mẫu được xử lý sơ bộ vào máy.

### 8.1 Chuẩn hoá

Định tính các anion bằng cách so sánh thời gian lưu với thời gian lưu của các dung dịch tiêu chuẩn (xem 4.12.1; 4.12.2 hoặc 4.12.4). Lưu ý rằng thời gian lưu có thể phụ thuộc vào nồng độ và thành phần mẫu. Diện tích (hoặc chiều cao) pic (tín hiệu) tỷ lệ với nồng độ anion.

Khi hệ thống phân tích được đánh giá lần đầu, thiết lập hàm chuẩn cho sự đo như sau (ISO 8466-1).

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn và trắng như mô tả ở 4.13 và 4.14.

Phân tích sắc ký các dung dịch chuẩn và trắng.

Dùng số liệu thu được tính toán đường hồi quy. Huỷ bỏ nếu nó không là tuyến tính (chuẩn cứ thẳng, hãy so sánh với ISO 8466-1).

Rút ra kết luận về hàm chuẩn đã thiết lập (xem 8.2.1).

Hàm sau đây (hàm chuẩn) áp dụng cho việc xác định ion  $i$  :

$$y_i = b_i \rho_i + a_o \quad (2)$$

trong đó

$y_i$  là giá trị đo được (độ lớn của tín hiệu), tính theo chiều cao pic hoặc diện tích pic, mm hoặc  $\mu V \cdot s$ ;

$b_i$  là độ dốc của hàm chuẩn (l/mg), mm·l/mg hoặc  $\mu V \cdot s \cdot l/mg$ ;

$\rho_i$  là nồng độ khối lượng của ion  $i$ , mg/l;

$a_o$  là điểm cắt của đường chuẩn với trục tung (dung dịch trắng C), mm hoặc  $\mu V \cdot s$ .

### 8.2 Đo dựa vào đường chuẩn

Sau khi lập đường chuẩn, đo dung dịch mẫu đã xử lý trước (xem điều 7).

Nếu nồng độ ion trong mẫu vượt quá những giá trị trên đường chuẩn thì cần pha loãng mẫu (xem điều 7). Đôi khi cần thiết lập một đường chuẩn mới cho khoảng nồng độ thấp hơn.

#### 8.2.1 Kiểm tra tính đúng đắn của đường chuẩn

Ít nhất sau mỗi loạt đo, nhưng bắt buộc sau 10 đến 20 lần đo, đo lại ít nhất hai dung dịch chuẩn có nồng độ thấp hơn và cao hơn thang chuẩn để kiểm tra tính đúng đắn của đường chuẩn.

Tính toán nồng độ khối lượng của các dung dịch chuẩn dựa vào hàm chuẩn đã tính lại (xem phương trình 3). Nồng độ phải nằm trong khoảng tin cậy. Nếu đường chuẩn không đúng, cần lập đường chuẩn mới (xem 8.1).

## 9 Tính kết quả

## TCVN 6494 : 1999

Xác định nồng độ khối lượng  $\rho_i$ , mg/l, của anion trong dung dịch mẫu dựa trên diện tích pic hoặc chiều cao pic và đường chuẩn đã tính lại (xem 8.1) như sau

$$\rho_i = \frac{y_i \cdot a_0}{b_i}$$

trong đó

$y_i$  là giá trị đo được (tín hiệu) tính theo chiều cao pic, mm, hoặc diện tích pic, ví dụ mm<sup>2</sup>;

$b_i$  là độ dốc của đường chuẩn, ví dụ mm·l/mg, mm<sup>2</sup>/mg;

$a_0$  là điểm cắt của đường chuẩn với trục hoành (dung dịch trắng), ví dụ mm hoặc mm<sup>2</sup>.

Cần lưu ý các bước pha loãng.

## 10 Biểu thị kết quả

Báo cáo kết quả với tối thiểu ba số có nghĩa.

Ví dụ

Clorua (Cl)	45,1 mg/l
Sunfat (SO <sub>4</sub> )	126 mg/l
Nitrat (NO <sub>3</sub> )	1,50 mg/l.

Kết quả của nitrat, nitrit và orthophosphate (PO<sub>4</sub>-P) có thể cùng được thể hiện như sau:

Nitrat (NO<sub>3</sub>) hoặc nitrat - nitơ (NO<sub>3</sub>-N)

Nitrit (NO<sub>2</sub>) hoặc nitrit - nitơ (NO<sub>2</sub>-N)

Photphat (PO<sub>4</sub>) hoặc photphat - photpho (PO<sub>4</sub>- P)

Bảng 5 cho hệ số chuyển để thể hiện kết quả.

**Bảng 5 - Hệ số chuyển**

Để chuyển kết quả hãy nhân với	
NO <sub>3</sub>	0,2259 thành NO <sub>3</sub> -N
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,4267 thành NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
NO <sub>2</sub>	0,3043 thành NO <sub>2</sub> -N
NO <sub>2</sub> -N	3,2882 thành NO <sub>2</sub>
PO <sub>4</sub>	0,3261 thành PO <sub>4</sub> -P
PO <sub>4</sub> -P	3,0665 thành PO <sub>4</sub>

## 11 Thử liên phòng thí nghiệm

Cuộc thử liên phòng thí nghiệm đã được tổ chức ở Đức năm 1986, một loạt máy móc và điều kiện phân tích phù hợp với phương pháp này đã được dùng. Thống kê kết quả phân tích trình bày ở bảng 6. Hệ số biến động của phương pháp  $x_0$  (thu được từ hàm chuẩn) trình bày ở bảng 7.

Các số liệu ở bảng 7 là lấy ở Đức 1986, thu được từ các đường chuẩn tương tự như mô tả ở 8.1.

## **12 Báo cáo kết quả**

Báo cáo kết quả cần phải chứa những thông tin sau

- a) tham khảo tiêu chuẩn này;
- b) mô tả về mẫu nước;
- c) biểu diễn kết quả theo mục 10;
- d) mô tả cách xử lý sơ bộ mẫu nếu cần;
- e) các điều kiện sắc ký, loại máy, loại cột, kích thước cột, tốc độ rửa giải, loại detector và các thông số detector;
- f) phương pháp dùng đánh giá kết quả (chiều cao pic hay diện tích pic);
- g) những thay đổi so với phương pháp này. Thông báo mọi tình huống có thể gây ảnh hưởng đến kết quả.

Bảng 6 - Số liệu thống kê từ một cuộc thử liên phòng thí nghiệm thực hiện ở Đức năm 1986

Mẫu	Anion	<i>l</i>	<i>n</i>	KA <sub>1</sub>	<i>x</i> <sub>nom</sub>	$\bar{x}$	WFR	$\sigma_R$	VC <sub>R</sub>	$\sigma_x$	VC <sub>r</sub>
				%	mg/l	mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
Mẫu	Florua	29	104	13,3	1,00	1,0330	103,3	0,0695	6,7	0,0278	2,7
tổng	Clorua	33	122	5,4	15,00	15,3721	102,5	0,9471	6,2	0,2793	1,8
hợp	Nitrit	30	110	10,6	2,00	2,1090	105,5	0,1786	8,5	0,0627	3,0
	Bromua	29	109	9,2	2,00	1,9725	98,6	0,1288	6,5	0,0797	4,0
	Nitrat	31	116	15,9	25,00	25,7620	103,0	1,3038	5,1	0,4033	1,6
	Orthophosphate	32	117	0	3,00	2,7006	90,0	0,8378	31,0	0,2279	8,4
	Sunfat	32	118	9,2	20,00	20,0205	100,1	0,9718	1,9	0,4072	2,0
Nước	Clorua	30	108	15,6	-	21,5753	-	1,0275	4,8	0,3131	1,5
uống	Nitrat	31	116	15,3	-	5,3652	-	0,4142	7,7	0,1119	2,1
	Orthophosphate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Sunfat	33	118	7,8	-	75,0361	-	3,1581	4,2	1,0318	1,4
Nước	Florua	27	98	15,5	2,1394	2,0866	97,5	0,1893	9,1	0,0862	4,1
uống	Clorua	30	111	12,6	31,5753	29,8861	94,7	1,4418	4,8	0,5799	1,9
có	Nitrit	30	107	10,1	3,7738	4,1872	111,0	0,3596	8,0	0,1455	3,5
thêm	Bromua	26	96	15,8	1,01321	1,0129	98,1	0,1078	10,6	0,0574	5,7
dung	Nitrat	35	131	3,0	15,3686	14,2278	92,6	2,5844	18,2	0,3997	2,8
dịch	Orthophosphate	31	108	1,8	2,0000	1,6246	81,2	0,5937	36,5	0,1761	10,8
gốc	Sunfat	33	121	5,5	85,0361	82,1818	96,6	3,9843	4,8	1,2965	1,6
Nước	Clorua	31	112	11,8	-	13,2532	-	0,9972	7,5	0,2750	2,1
mặt											
(sông	Nitrat	36	131	3,7	-	11,0379	-	2,1007	19,0	0,2232	2,0
Ranh)	Sunfat	34	123	3,9	-	27,0307	-	2,0454	7,6	0,6198	2,3

*l* là tổng số các phòng thí nghiệm tham gia;

*n* là số các giá trị phân tích;

KA<sub>1</sub> là phần trăm các giá trị nằm ngoài các giá trị kép ở tất cả các phòng thí nghiệm;

*x*<sub>nom</sub> là giá trị đúng;

$\bar{x}$  là giá trị trung bình;

WFR là phần trăm giá trị tìm thấy;

$\sigma_r$  là hệ số biến thiên của độ lặp lại;

VC<sub>r</sub> là độ lệch chuẩn của độ lặp lại;

$\sigma_R$  là hệ số biến thiên của độ tái lập;

VC<sub>R</sub> là độ lệch chuẩn của độ tái lập.



Bảng 7 - Đánh giá tính hiệu quả theo hệ số biến thiên của phương pháp ( $V_{xo}$ )

Anion	$V_{xo}$ (%)	Khoảng nồng độ làm việc (mg/l)
Florua	1,2 - 3,3	0,02 - 0,2 đến 0,5 - 5
Clorua	0,5 - 2,5	0,5 - 5 đến 5 - 50
Nitrit	1,2 - 3,5	0,1 - 1 đến 1 - 10
Orthophosphate	1,3 - 3,3	0,5 - 5 đến 10 - 100
Bromua	0,6 - 3,8	0,1 - 1 đến 1 - 10
Nitrat	0,7 - 3,8	0,5 - 5 đến 10 - 100
Sunfat	0,8 - 4,5	1 - 10 đến 10 - 100