

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 10663:2014**

Xuất bản lần 1

**MUỐI (NATRI CLORUA) – XÁC ĐỊNH CÁC ANION –  
PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ ION HIỆU NĂNG CAO (HPIC)**

*Sodium chloride – Determination of anions –  
High performance ion chromatographic (HPIC) method*

HÀ NỘI - 2014

## Lời nói đầu

TCVN 10663:2014 được xây dựng dựa trên cơ sở tài liệu của Hiệp hội muối Châu Âu EuSalt/ AS 006-2005 *Determination of anions. High performance ion chromatography*;

TCVN 10663:2014 do Cục Chế biến Nông lâm thủy sản và nghề muối biên soạn, Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## Muối (natri clorua) - Xác định các anion - Phương pháp sắc kí ion hiệu năng cao (HPIC)

*Sodium chloride – Determination of anions –  
High performance ion chromatographic (HPIC) method*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp sắc kí ion hiệu năng cao (HPIC) để xác định năm anion có trong muối (natri clorua).

Giới hạn định lượng (LOQ) đối với mỗi anion được nêu trong Bảng 1:

**Bảng 1 – Giới hạn định lượng (LOQ) đối với từng anion**

Anion	LOQ mg/kg
F <sup>-</sup>	15
Br <sup>-</sup>	15
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	15
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	35
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	35

CHÚ THÍCH: Hiệu năng của HPIC thay đổi tùy theo các thiết bị và giới hạn định lượng có thể bị ảnh hưởng bởi chất lượng vật liệu sử dụng (dịch rửa giải, cột tách, bộ phận triệt nền, áp suất, tốc độ dòng, buồng đo độ dẫn và bộ tích phân điện tử).

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

## TCVN 10663:2014

TCVN 6494 (ISO 10304)<sup>1)</sup>, *Chất lượng nước – Xác định các ion hòa tan bằng phương pháp sắc kí lỏng ion.*

TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

### 3 Nguyên tắc

Hòa tan mẫu thử trong nước. Tách các anion trên cột sử dụng sắc kí ion hiệu năng cao và dung dịch rửa giải thích hợp. Xác định hàm lượng các anion trong mẫu bằng cách tính diện tích pic (hoặc chiều cao pic) từ sắc kí đồ.

### 4 Thuốc thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử loại tinh khiết phân tích và sử dụng nước loại 1 theo TCVN 4851 (ISO 3696).

Bảo quản tất cả các dung dịch trong bình thủy tinh, trừ dung dịch florua cần được bảo quản trong bình PE, PP hoặc PTFE. Tất cả các bình phải được làm sạch trước khi sử dụng, lần lượt bằng axit clohydric,  $C_{(HCl)} = 6 \text{ mol/l}$  và nước.

#### 4.1 Dung dịch natri clorua, $C_{(NaCl)} = 100 \text{ g/l}$

Hòa tan 100 g NaCl có độ tinh khiết cao bằng nước và chuyển sang bình định mức dung tích 1 000 ml (5.4). Thêm nước đến vạch và trộn.

CHÚ THÍCH: Muối có độ tinh khiết cao là muối có nồng độ các tạp chất nguyên tố thấp hơn ít nhất mười lần LOQ tương ứng nêu trong Bảng 1.

#### 4.2 Dung dịch chuẩn gốc I, chứa anion $F^-$ , $Br^-$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ hoặc $SO_4^{2-}$ , $C_{(nguyên\ tố)} = 1\ 000 \text{ mg/l}$ dung dịch chuẩn có bán sẵn.

CHÚ THÍCH: Dung dịch chuẩn gốc đã được chứng nhận không chỉ dùng cho nguyên tố có trong dung dịch mà còn dùng cho các nguyên tố cần phân tích khác (các tạp chất).

#### 4.3 Dung dịch chuẩn gốc hỗn hợp II, chứa các anion $F^-$ , $Br^-$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ hoặc $SO_4^{2-}$ , $C_{(nguyên\ tố)} = 10 \text{ mg/l}$

Chuẩn bị dung dịch hỗn hợp của các nguyên tố khác nhau này có nồng độ 10 mg/l như sau:

Dùng pipet (5.6) lấy 1 ml từng dung dịch chuẩn gốc (4.2) cho vào bình định mức PTFE dung tích 100 ml (5.4), thêm nước đến vạch và trộn. Chuẩn bị dung dịch này trong ngày sử dụng.

<sup>1)</sup> Bộ tiêu chuẩn TCVN 6494 (ISO 10304), *Chất lượng nước – Xác định các ion hòa tan bằng phương pháp sắc kí lỏng ion* hiện nay gồm 4 phần.

#### 4.4 Khi heli và khí nitơ

Áp suất khí heli và khí nitơ lần lượt không được thấp hơn  $10^5$  Pa (1 bar)<sup>2)</sup> và  $6 \times 10^5$  Pa (6 bar) để đẩy dung dịch rửa giải qua cột và khởi động các van áp lực cao.

CHÚ THÍCH: Luôn khử khí và bảo quản tất cả các dung dịch rửa giải trong các chai rửa giải thủy tinh hoặc PTFE được nén bằng khí heli. Chỉ có thể sử dụng khí heli để làm sạch và loại bỏ các dung dịch rửa giải ion chứa các dung môi vì khí nitơ hòa tan trong một số dung môi có mặt trong dung dịch rửa giải.

#### 4.5 Dung dịch rửa giải

Chuẩn bị dung dịch rửa giải đậm đặc gấp 100 lần bằng cách hòa tan 95,36 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (khối lượng phân tử = 106,00 g/mol) vào 700 ml nước đã khử khí đựng trong bình định mức dung tích 1 000 ml (5.4).

Thêm nước đến vạch và trộn. Lọc dung dịch rửa giải đậm đặc trước khi sử dụng qua bộ lọc màng cỡ lỗ 0,45  $\mu\text{m}$  (5.5).

Pha loãng 10 ml dung dịch này đến 1 000 ml bằng nước để thu được dung dịch rửa giải cuối cùng (9 mmol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /lít).

### 5 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ thông thường của phòng thử nghiệm và cụ thể dưới đây:

5.1 Bộ pha loãng, để thu được dung dịch có nồng độ chính xác mong muốn.

5.2 Máy sắc kí ion hiệu năng cao gồm các bộ phận:

5.2.1 Vòng bơm, dung tích 10  $\mu\text{l}$ , 50  $\mu\text{l}$  và 100  $\mu\text{l}$  để bơm không quá 10 nmol (từ 100 mg/kg đến 200 mg/kg) chất phân tích bất kỳ vào cột phân tích.

5.2.2 Bơm áp suất không đổi/dòng không đổi.

5.2.3 Cột bảo vệ được đặt trước cột phân tích để ngăn các chất gây nhiễm bẩn mẫu khi rửa giải và tăng tuổi thọ của cột phân tích.

5.2.4 Cột phân tích, thích hợp để tách theo yêu cầu bằng dung dịch rửa giải quy định.

5.2.5 Detector đo độ dẫn.

5.2.6 Bộ phận triệt nền.

<sup>2)</sup> 1 bar =  $10^5$  Pa

5.2.7 Bộ tích phân điện tử, có phần mềm đánh giá pic.

5.2.8 Bộ lấy mẫu tự động (tùy chọn).

CHÚ THÍCH: Bộ phận thích hợp dùng cho quá trình tách này là cột bảo vệ "IonPac AG9-HC", cột phân tích "IonPac AS9-HC" (kích thước 250 mm x 4 mm) và phần mềm phân tích pic DIONEX. Thiết bị từ các nhà cung cấp khác cũng có thể được sử dụng và khi đó cần xác nhận hiệu suất năng thiết bị.

Cài đặt các thông số và các điều kiện vận hành chung của máy sắc kí ion theo hướng dẫn của nhà sản xuất. Các giá trị thông số được nêu trong Bảng 2.

**Bảng 2 – Các thông số vận hành điển hình của máy sắc kí ion**

Thông số	Đơn vị	Giá trị
Thể tích bơm mẫu	$\mu\text{l}$	10, 50, 100
Tốc độ rửa giải	ml/min	1
Kỹ thuật triệt nền		a) Dùng hóa chất (từ 12,5 mM đến 25 mM $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) hoặc b) Dùng điện hóa
Khử khí	Pa (bar)	a) Khí heli, áp suất tối thiểu $10^5$ Pa (1 bar), hoặc b) Thiết bị khử khí, ví dụ: bể siêu âm
Áp suất khí nitơ	Pa (bar)	Tối thiểu 6
Độ dẫn đường nền dự kiến	$\mu\text{S}$	Từ 10 đến 30
Thang đo độ dẫn	$\mu\text{S}$	Từ 0 đến 300

5.3 Cân phân tích, chính xác đến 0,01 g.

5.4 Bình định mức, dung tích 100 ml, 1 000 ml.

5.5 Bộ lọc màng, cỡ lỗ 0,45  $\mu\text{m}$ .

5.6 Pipet, có độ chính xác 0,01 ml.

## 6 Cách tiến hành

6.1 Dung dịch mẫu thử,  $c_{(\text{NaCl})} = 2 \text{ g/l}$  hoặc  $c_{(\text{NaCl})} = 10 \text{ g/l}$

Dùng cân (5.3) cân khoảng 5 g mẫu phòng thử nghiệm, chính xác đến 0,01 g. Sử dụng bộ pha loãng (5.1) để thu được dung dịch có nồng độ chính xác 100 g/l. Sau đó dùng pipet (5.6) lấy:

a) 2 ml dung dịch này cho vào bình định mức dung tích 100 ml (5.4), thêm nước đến vạch và trộn để chuẩn bị dung dịch mẫu thử có nồng độ 2 g/l để xác định anion  $\text{F}^-$ .

b) 10 ml dung dịch này cho vào bình định mức dung tích 100 ml (5.4), thêm nước đến vạch và trộn để chuẩn bị dung dịch mẫu thử có nồng độ 10 g/l để xác định các anion  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  và  $\text{SO}_4^{2-}$ .

## 6.2 Dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch kiểm tra xác nhận

Dùng pipet (5.6) chuyển vào đầy các bình định mức PTFE hoặc bình định mức polycarbonat dung tích 100 ml (5.4), mỗi bình: các thể tích dung dịch natri clorua (4.1) và các thể tích dung dịch chuẩn gốc hỗn hợp II (4.3) như trong Bảng 3 và Bảng 4. Thêm nước đến vạch và trộn.

**Bảng 3 – Dung dịch hiệu chuẩn anion  $\text{F}^-$**

Dung dịch hiệu chuẩn số	Dung dịch NaCl (4.1), ml	Dung dịch chuẩn gốc hỗn hợp (4.3), ml	Nồng độ NaCl, g/l	Nồng độ dung dịch hiệu chuẩn, mg anion/kg NaCl
1	2	0,4	2	20
2	2	0,8	2	40
3	2	1	2	50
4	2	1,5	2	75
5	2	2	2	100
6	2	3	2	150
7	2	4	2	200
8	2	5	2	250
9	2	6	2	300

**Bảng 4 – Các dung dịch hiệu chuẩn các anion  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  hoặc  $\text{SO}_4^{2-}$**

Dung dịch hiệu chuẩn số	Dung dịch NaCl (4.1) ml	Dung dịch chuẩn gốc hỗn hợp (4.3) ml	Nồng độ NaCl, g/l	Nồng độ dung dịch hiệu chuẩn, mg anion/kg NaCl
10 <sup>1)</sup>	10	2,5	10	25
11	10	5	10	50
12	10	7,5	10	75
13	10	10	10	100
14	10	15	10	150
15	10	20	10	200
16	10	25	10	250
17	10	30	10	300

<sup>1)</sup> Thấp hơn giới hạn định lượng LOQ đối với  $\text{PO}_4^{3-}$  và  $\text{SO}_4^{2-}$ .

CHÚ THÍCH: Có thể sử dụng ít dung dịch hiệu chuẩn hơn (tối thiểu ba dung dịch) có dải nồng độ đã biết để thu được đường chuẩn tuyến tính.

### 6.3 Xác định

#### 6.3.1 Chuẩn bị thiết bị

Cài đặt toàn bộ các thông số của máy sắc kí ion (5.2) theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Cân bằng cột (tốc độ/áp suất) bằng dung dịch rửa giải trước khi bắt đầu phân tích.

#### 6.3.2 Đo sắc kí

Hiệu chuẩn máy sắc kí ion bằng dung dịch hiệu chuẩn (6.2).

Kiểm soát và kiểm tra độ tuyến tính của đường chuẩn thu được tự động bằng phần mềm đánh giá pic ( $r > 0,995$ ).

Tiếp tục các phép đo theo thứ tự sau:

- nước (Điều 4);
- dung dịch hiệu chuẩn ở giữa thang đo;
- dung dịch hiệu chuẩn ở giữa thang đo;
- dung dịch mẫu thử Số 1 (6.1);
- dung dịch mẫu thử Số 2 (6.1);
- dung dịch mẫu thử Số 3 (6.1);
- dung dịch mẫu thử Số N.....;
- dung dịch hiệu chuẩn ở giữa thang đo;
- nước (4) để tráng rửa thiết bị.

### 7 Tính và biểu thị kết quả

Phần mềm đánh giá pic kiểm soát máy sắc kí, chuẩn bị tự động việc nhận biết mẫu, máy ghi và xử lý dữ liệu, đưa ra các kết quả phân tích trực tiếp tính bằng miligam trên kilogam mẫu thử.

Kết quả được biểu thị chính xác đến 0,5 mg/kg.

CHÚ THÍCH. Các mẫu chưa biết thành phần cần được kiểm tra ảnh hưởng của nền bằng kỹ thuật thêm chuẩn.



## 8 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải nêu rõ:

- mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
  - phương pháp lấy mẫu đã sử dụng, nếu biết;
  - phương pháp thử đã sử dụng và viện dẫn tiêu chuẩn này;
  - ngày thử nghiệm;
  - kết quả thử nghiệm thu được;
- mọi chi tiết thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này cùng với các chi tiết bất thường khác có thể ảnh hưởng tới kết quả thử.

**Phụ lục A**  
(Tham khảo)

**Kết quả của nghiên cứu liên phòng thử nghiệm**

Các phép phân tích do sáu phòng thử nghiệm thực hiện trên ba mẫu chứa năm anion có nồng độ khác nhau được tiến hành vào năm 2001<sup>(1)</sup>, mỗi phòng thử nghiệm thực hiện ba phép thử lặp lại, cho các kết quả thống kê trong Bảng A.1 dưới đây:

**Bảng A.1 – Kết quả của nghiên cứu liên phòng thử nghiệm**

Mẫu	Florua			Bromua			Nitrat			Phosphat			Sulfat		
	1	2	3	1 <sup>1)</sup>	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Số lượng phòng thử nghiệm sau khi trừ ngoại lệ	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Hàm lượng anion, $\omega$ , mg/kg	24	104	254	10	50	254	12	52	259	30	103	258	27	100	259
Giới hạn lặp lại, $r$ , mg/kg	3	4	6	3	4	5	4	5	5	9	10	12	10	8	7
Độ lệch chuẩn lặp lại, $s_r$ , mg/kg	1,1	1,4	2,1	1,1	1,4	1,8	1,4	1,8	1,8	3,2	3,5	4,2	5,7	2,8	2,5
Giới hạn tái lập, $R$ , mg/kg	9	9	9	11	13	16	5	6	17	15	13	13	16	16	46
Độ lệch chuẩn tái lập, $s_R$ , mg/kg	3,2	3,2	3,2	3,9	4,6	5,7	1,8	2,1	6,0	5,3	4,6	4,6	5,7	5,7	16,3
* Các giá trị in đậm là các giá trị thấp hơn giới hạn định lượng.															

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] Akzo Nobel – CGS-AW F01054 (December 2001): Final Research Report: The determination of  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  in NaCl.
-