

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 9244 : 2012**

**ISO 16264:2002**

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT – XÁC ĐỊNH SILICAT HÒA TAN BẰNG  
PHÂN TÍCH DÒNG ( FIS VÀ CFA) VÀ ĐO PHỔ**

*Water quality – Determination of the soluble silicates by flow  
analysis (FIA and CFA) and photometric detection*

**HÀ NỘI - 2012**

**Lời nói đầu**

**TCVN 9244:2012** hoàn toàn tương đương với ISO 16264:2002.

**TCVN 9244:2012** do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## Lời giới thiệu

Các phép thử này tuyệt đối phải được tiến hành bởi những nhân viên có trình độ phù hợp.

Cần có sự phân biệt giữa phân tích bơm dòng (FIA) <sup>[1], [2]</sup> và phân tích dòng liên tục (CFA) <sup>[3]</sup>. Cả hai phương pháp này đều đưa ra những đặc trưng về liều lượng bơm mẫu tự động vào hệ thống dòng (phân phối mẫu) khi các chất phân tích trong mẫu phản ứng với dung dịch thuốc thử trên đường đi qua bộ phân phối mẫu. Sự chuẩn bị mẫu có thể được kết hợp vào bộ phân phối mẫu. Sản phẩm phản ứng xác định trong detector dòng (ví dụ quang kế). Detector này tạo ra tín hiệu từ đó tính được nồng độ của các thông số.

Phương pháp này sử dụng quy trình dùng hóa chất ẩm tự động phân tích dòng và phù hợp cho quá trình cần phân tích nhiều chất trong nước với số lượng mẫu lớn và tần suất phân tích cao.

## Chất lượng nước – Xác định silicat hòa tan bằng phân tích dòng (CFA và FIA) và đo phổ

*Water quality – Determination of soluble silicates by flow analysis (FIA and CFA) and photometric detection*

**CẢNH BÁO** – Người sử dụng tiêu chuẩn này cần phải thành thạo các phép thực hành cơ bản trong phòng thí nghiệm. Tiêu chuẩn này không đề cập tới mọi vấn đề an toàn liên quan đến người sử dụng. Trách nhiệm của người sử dụng là phải đảm bảo độ an toàn và có sức khỏe phù hợp với các qui định của quốc gia.

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định hai phương pháp phân tích dòng (FIA) và phân tích dòng liên tục (CFA), để xác định các ion silicat hòa tan trong một số loại nước (như nước uống, nước mặt, nước chiết và nước thải). Cả hai phương pháp đều có thể áp dụng để xác định nồng độ khối lượng của silicat ( $\text{SiO}_2$ ) trong khoảng từ 0,2 mg/l đến 20 mg/l (với dải đo 0,2 mg/l đến 2,0 mg/l và 2 mg/l đến 20 mg/l). Các khoảng nồng độ khối lượng khác cũng có thể áp dụng được, nếu khoảng nồng độ này chứa nồng độ  $\text{SiO}_2$  bằng một phần mười đơn vị nồng độ (ví dụ 0,02 mg/l đến 0,2 mg/l trong  $\text{SiO}_2$ ).

Các phương pháp này có thể áp dụng cho nước biển bằng cách thay đổi độ nhạy và sử dụng thuốc thử và các dung dịch hiệu chuẩn phù hợp với độ muối của mẫu.

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là 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 4851:1989 (ISO 3696:1987), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*

TCVN 6910-2 (ISO 5725-2:1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo. Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn.*

TCVN 6661-1 (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.*

### **3 Cản trở chung**

Tanin, với lượng lớn ion sắt, sunfua và photphat gây cản trở. Xử lý bằng axit oxalic để giảm cản trở từ tanin và loại bỏ cản trở từ photphat nếu nồng độ khối lượng < 20 mg/l. Nếu giá trị này vượt quá giới hạn thì lượng axit oxalic có thể không đủ để phá hủy tất cả molybdophosphoric được tạo thành. Trong trường hợp này, pha loãng mẫu bằng nước (5.1).

Khi ion nhôm có trong mẫu nước, bổ sung axit oxalic sẽ không có hiệu quả hoàn toàn trong loại bỏ cản trở photphat. Trong trường hợp này, bổ sung 0,2 ml dung dịch natri xyanua 0,1 mol/l vào mỗi lít mẫu trước khi phân tích.

Nếu mẫu chứa florua với nồng độ > 150 mg/l, thì xử lý mẫu bằng axit boric.

Những tác nhân có tính oxi hóa có nồng độ cao được phá hủy bằng cách thêm 1 mol/l dung dịch natri sunfit trước khi phân tích.

Nếu mẫu chứa các nồng độ sunfua cao, ví dụ > 5 mg/l, thì cần có những quy định đặc biệt.

### **4 Nguyên tắc**

#### **4.1 Phương pháp FIA**

Mẫu được bơm vào dòng nước mang bằng cách sử dụng van. Dung dịch có tính axit của heptamolydat được bổ sung vào mẫu và phản ứng với silicat và photphat để tạo thành axit molybdosilicat và molybdophosphoric. Sau đó hai axit này bị phá hủy bởi axit oxalic. Sử dụng dung dịch thiếc (II) clorua để chuyển molybdosilicat thành molybden xanh. Kết quả được biểu thị bằng miligam SiO<sub>2</sub> trên lít nước.

#### **4.2 Phương pháp CFA**

Dung dịch có tính axit của heptamolyden được bổ sung vào mẫu và phản ứng với silicat và photphat để tạo thành axit molybdosilicat và axit molybdophosphoric. Sau đó hai axit này bị phá hủy bởi axit oxalic. Sử dụng axit boric để chuyển molybdosilicat thành molybden xanh. Kết quả được biểu thị bằng miligam SiO<sub>2</sub> trên lít nước.

### **5 Thuốc thử**

Sử dụng các hóa chất đạt cấp độ phân tích trừ khi có các quy định khác. Kiểm tra giá trị mẫu trắng silicat của nước và của thuốc thử (8.2.1). Loại khí cẩn thận cho tất cả các dung dịch thuốc thử, ví dụ bằng lọc chân không hoặc sục khí heli (khoảng 1 min).

Chỉ sử dụng bình làm bằng polyeten hoặc polypropen (bình định mức, cốc mỏ và các pipet) để chuẩn bị và bảo quản mẫu (xem Điều 7), nước (5.1) và các dung dịch 5.8, 5.9 và 5.10.

#### **5.1 Nước, đạt cấp độ phân tích 1 theo TCVN 4851 (ISO 3696).**

**5.2 Axit sunfuric ( $H_2SO_4$ ),  $\rho(H_2SO_4) = 1,84$  g/ml.**

**5.3 Dung dịch molybdat, (xem R1 trong Hình 1 và Hình 2).**

Hòa tan  $(30 \pm 0,3)$  g hexaamoni heptamolybdat ngậm bốn phân tử nước  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ , vào khoảng 800 ml nước (5.1) trong bình định mức dung tích 1 000 ml. Thêm 15 ml axit sunfuric (5.2) và pha loãng tới vạch mức bằng nước.

Dung dịch có thể bảo quản tới 3 tháng ở nhiệt độ phòng. Loại bỏ dung dịch nếu xuất hiện kết tủa hoặc có màu.

**5.4 Dung dịch axit oxalic, (xem R2 trong Hình 1 và Hình 2).**

Hòa tan  $(44 \pm 0,4)$  g axit oxalic ngậm hai phân tử nước,  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , vào khoảng 800 ml nước (5.1) trong bình định mức dung tích 1 000 ml và pha loãng tới vạch mức bằng nước.

Dung dịch có thể bảo quản tới 3 tháng ở nhiệt độ phòng.

**5.5 Thuốc thử thiếc (II) clorua, để xác định silicat bằng FIA (xem R3 trong Hình 1).**

Thêm từ từ 28 ml axit sunfuric (5.2) vào 800 ml nước (5.1) trong bình định mức dung tích 1 000 ml. Hòa tan  $(240 \pm 2)$  mg thiếc (II) clorua ngậm hai phân tử nước,  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , và  $(2 \pm 0,02)$  hydrazin sunfat,  $N_2H_6SO_4$ , vào dung dịch này. Làm mát tới nhiệt độ phòng và pha loãng tới vạch mức bằng nước.

Dung dịch này bền trong 1 tháng nếu bảo quản ở  $(4 \pm 2) ^\circ C$ .

**5.6 Dung dịch axit ascorbic, để xác định silicat sử dụng CFA (xem R3 trong Hình 2).**

Hòa tan  $(4 \pm 0,04)$  g axit ascorbic,  $C_6H_8O_6$ , vào khoảng 800 ml nước (5.1) và pha loãng thành 100 ml bằng nước.

Chuẩn bị dung dịch ngay trước khi sử dụng.

**5.7 Dung dịch hoạt động bề mặt cho hệ thống CFA**

**5.7.1 Dung dịch hoạt động bề mặt I, đối với dải đo I ( $0,2$  ml đến  $2,0$  mg/l; xem C trong Hình 2).**

Hòa tan  $(10 \pm 0,1)$  g dodexyl sunfat,  $NaC_{12}H_{25}O_4S$ , vào khoảng 800 ml nước (5.1) trong bình định mức dung tích 1 000 ml và pha loãng tới vạch mức bằng nước.

Dung dịch có thể bảo quản đến 6 tháng ở nhiệt độ phòng.

**5.7.2 Dung dịch hoạt động bề mặt II, đối với dải đo II ( $2$  mg/l đến  $20$  mg/l; xem B trong Hình 2).**

Hòa tan  $(1 \pm 0,01)$  g dodexyl sunfat,  $NaC_{12}H_{25}O_4S$ , vào khoảng 800 ml nước (5.1) trong bình định mức dung tích 1 000 ml và pha loãng tới vạch mức bằng nước.

Dung dịch có thể bảo quản đến 6 tháng ở nhiệt độ phòng.

**TCVN 9244:2012**

**5.8 Dung dịch silicat kiềm**, chứa 0,5000 g/l, tính theo SiO<sub>2</sub> (ví dụ SiCl<sub>4</sub> trong 0,1 mol/l dung dịch natri hydroxit, NaOH, hoặc natri metasilicat ngậm chín phân tử nước, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O).

Dung dịch bền trong 6 tháng nếu bảo quản ở nhiệt độ phòng.

CHÚ THÍCH: Quy trình điển hình để chuẩn bị dung dịch silicat kiềm từ silicat tetraclorua, SiCl<sub>4</sub> như sau:

Trong khi làm mát sâu, hòa tan (1,415 ± 0,001) g SiCl<sub>4</sub> để chuẩn bị dung dịch tổng hợp (có sẵn ngoài thị trường) trong khoảng 900 ml dung dịch natri hydroxit 0,1 mol/l, NaOH. Pha loãng tới vạch mức bằng dung dịch natri hydroxit 0,1 mol/l.

**5.9 Dung dịch gốc silicat**, ρ = 50 mg/l (tính theo SiO<sub>2</sub>).

Pha loãng 100 ml dung dịch silicat kiềm (5.8) bằng nước (5.1) trong bình định mức dung tích 1 000 ml và pha loãng tới vạch mức bằng nước.

Dung dịch bền trong 6 tháng nếu bảo quản ở nhiệt độ phòng.

**5.10 Dung dịch hiệu chuẩn**

Chuẩn bị ít nhất năm dung dịch hiệu chuẩn bằng cách pha loãng dung dịch gốc silicat (5.9) với nước (5.1) cho dải nồng độ yêu cầu. Nồng độ của các dung dịch này phải được phân bố đều và tương ứng với toàn bộ dải đo [xem TCVN 6661-1 (ISO 8466-1)].

Bảng 1 và Bảng 2 nêu ra các ví dụ để chuẩn bị mười dung dịch hiệu chuẩn cho dải đo I (0,2 mg/l đến 2,0 mg/l) và dải đo II (2 mg/l đến 20 mg/l SiO<sub>2</sub>).

**Bảng 1- Sơ đồ chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn silicat cho dải đo I  
(0,2 mg/l đến 2,0 mg/l SiO<sub>2</sub>)**

Thể tích (ml) của dung dịch gốc silicat (5.9) đã pha loãng tới 1 000 ml	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
Nồng độ khối lượng của dung dịch hiệu chuẩn (mg/l SiO <sub>2</sub> )	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
Các dung dịch hiệu chuẩn này bền trong 1 tháng nếu được bảo quản ở 4 °C đến 10 °C.										

**Bảng 2 - Sơ đồ chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn silicat cho dải đo II  
(0,2 mg/l đến 2,0 mg/l SiO<sub>2</sub>)**

Thể tích (ml) của dung dịch gốc silicat (5.9) đã pha loãng tới 100 ml	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
Nồng độ khối lượng của dung dịch hiệu chuẩn (mg/l SiO <sub>2</sub> )	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Các dung dịch hiệu chuẩn này bền trong 6 tháng nếu được bảo quản ở 4 °C đến 10 °C.										

### 5.11 Dung dịch rửa

Hòa tan 65 g natri hydroxit (NaOH) với khoảng 500 ml nước (5.1) trong bình định mức dung tích 1000 ml. Thêm 6 g axit etylenđiamintetraaxetic muối natri ngậm hai phân tử nước, Na<sub>2</sub>EDTA, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O và lắc đến khi hòa tan. Pha loãng tới vạch mức bằng nước.

Dung dịch này bền trong 6 tháng nếu bảo quản ở nhiệt độ phòng.

## 6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Hệ thống phân tích dòng (FIA), thường gồm các bộ phận sau. Sơ đồ tiêu biểu của hệ thống được nêu trong Hình 1.

6.1.1 Bình chứa thuốc thử.

6.1.2 Bơm xung thấp.

6.1.3 Ống bơm đã hiệu chuẩn, nếu cần.

6.1.4 Hệ thống bơm mẫu, với thể tích bơm, ví dụ, 40 µl và 360 µl.

6.1.5 Ống dẫn, với đường kính trong 0,5 mm đến 0,8 mm, ống nối và ống chữ T, được làm bằng vật liệu trơ và có dung tích chết nhỏ nhất.

6.1.6 Detector phổ với ngăn đo dòng, khoảng bước sóng 720 nm ± 10 nm.

Chiều dài quang của ngăn đo phải được chọn sao cho tính tuyến tính của đường cong hiệu chuẩn không bị hạn chế do tính hấp thụ có thể đo được lớn nhất.

6.1.7 Bộ ghi (ví dụ bộ ghi đồ thị dạng dải, bộ tích hợp hoặc máy in/máy vẽ), thường dùng để xử lý tín hiệu chiều cao pic.

6.1.8 Thiết bị lấy mẫu tự động, nếu yêu cầu.

6.2 Hệ thống phân tích dòng liên tục (CFA), thường gồm các bộ phận sau. Sơ đồ tiêu biểu của hệ thống được nêu trong Hình 2.

6.2.1 Thiết bị lấy mẫu tự động, cho phép lấy mẫu lặp lại và dẫn chuyển mẫu.

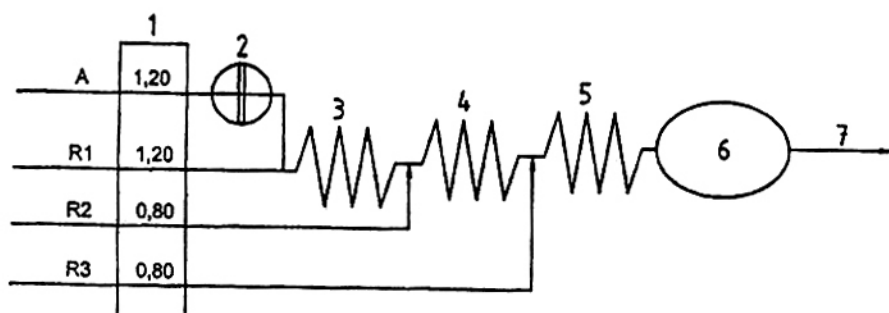
6.2.2 Bình chứa thuốc thử.



## TCVN 9244:2012

6.2.3 Bơm xung thấp, có ống bơm làm bằng vật liệu bền với hóa chất đã hiệu chuẩn.

6.2.4 Ống nối lồi vào, làm bằng thủy tinh hoặc vật liệu bền với hóa chất, có bộ bơm từng phần không khí, mẫu và thuốc thử và ống dẫn đã được hiệu chuẩn.



### CHÚ DẪN

- 1 Bơm (tốc độ dòng tính bằng ml/min)
  - 2 Bơm mẫu (dung tích mẫu 360  $\mu$ l cho khoảng làm việc I)  
(dung tích mẫu 40  $\mu$ l cho khoảng làm việc II)
  - 3 Vòng phản ứng (đường kính trong 0,7 mm, chiều dài 140 cm, giữ ở 70 °C)
  - 4 Vòng xoắn phản ứng (đường kính trong 0,7 mm, chiều dài 180 cm)
  - 5 Vòng xoắn phản ứng (đường kính trong 0,7 mm, chiều dài 60 cm)
  - 6 Detector phổ (bước sóng 720 nm  $\pm$  10 nm, chiều dài quang 10 mm)
  - 7 Thải
- A Nước (5.1)  
R1 Dung dịch molybdat (5.3)  
R2 Dung dịch axit oxalic (5.4)  
R3 Thuốc thử thiếc (II)clorua (5.5)
- Dải đo I: 0,2 mg/l đến 2,0 mg/l  $\text{SiO}_2$   
Dải đo II: 2 mg/l đến 20 mg/l  $\text{SiO}_2$

Hình 1 – Sơ đồ điển hình của hệ thống FIA được dùng để xác định silicat ( $\text{SiO}_2$ ) trong dải đo I và II

6.2.5 Ống dẫn, vòng xoắn phản ứng, ống nối và ống nối chữ T, làm bằng vật liệu trơ với thể tích chết nhỏ nhất.

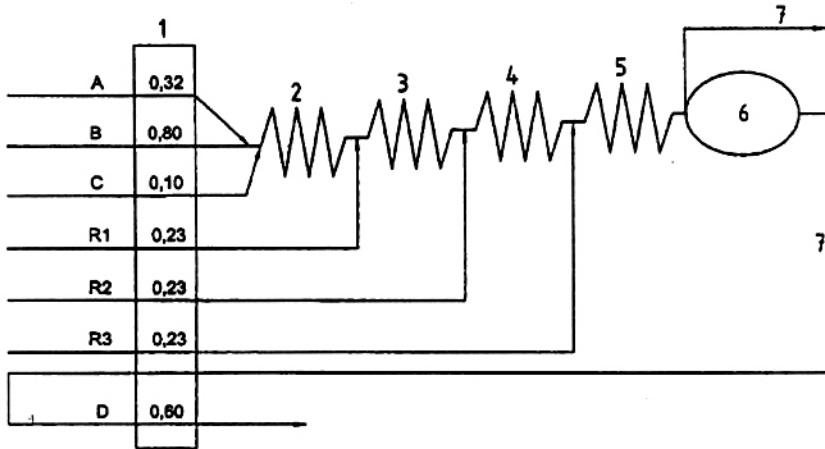
Hình 2 mô tả hệ thống CFA với đường kính trong của ống là 2 mm. Kích thước đường kính khác của ống (ví dụ khoảng 1 mm) có thể được sử dụng nếu tốc độ dòng chảy có cùng tỷ lệ.

6.2.6 Bộ ổn nhiệt (tùy chọn), để duy trì hệ thống phép thử ở nhiệt độ 37 °C.

6.2.7 Detector quang với ngăn dòng chảy, có bước sóng khoảng 810 nm  $\pm$  10 nm.

Chiều dài quang của ngăn chứa dòng phải được chọn sao cho tính tuyến tính của đường cong hiệu chuẩn không bị hạn chế do sự hấp thụ có thể đo lớn nhất.

**6.2.8 Bộ ghi** (ví dụ máy ghi đồ thị, máy tích hợp hoặc máy in/máy vẽ), thường dùng để xử lý tín hiệu chiều cao pic.



#### CHÚ DẪN

- 1 Bơm (tốc độ dòng tính bằng ml/min)
  - 2 Vòng xoắn phản ứng (đường kính trong 2 mm, chiều dài 10 cm)
  - 3 Vòng xoắn phản ứng (đường kính trong 2 mm, chiều dài 30 cm)
  - 4 Vòng xoắn phản ứng (đường kính trong 2 mm, chiều dài 30 cm)
  - 5 Vòng xoắn phản ứng (đường kính trong 2 mm, chiều dài 90 cm, ổn định nhiệt ở 37 °C)
  - 6 Detector quang (bước sóng 810 nm ± 10 nm, chiều dài quang 10 mm)
  - 7 Thải
- A Không khí  
 B Mẫu cho dải đo I; dung dịch hoạt động bề mặt II (5.7.2) cho dải đo II  
 C Dung dịch hoạt động bề mặt I (5.7.2) cho dải đo I; mẫu cho dải đo II  
 D Thải khí đã được khử
- R1 Dung dịch molybdat (5.3)  
 R2 Dung dịch axit oxalic (5.4)  
 R3 Dung dịch axit ascorbic (5.6)
- Dải đo I: 0,2 mg/l đến 2,0 mg/l SiO<sub>2</sub>  
 Dải đo II: 2 mg/l đến 20 mg/l SiO<sub>2</sub>

Hình 2 – Sơ đồ điển hình của hệ thống CFA để xác định silicat (SiO<sub>2</sub>) trong dải đo I và II

### 6.3 Thiết bị bổ sung

**6.3.1 Bình thí nghiệm làm bằng polyeten hoặc polypropen** (bình định mức, cốc mỏ và pipet) để chuẩn bị và bảo quản nước (5.1) và các dung dịch 5.8, 5.9 và 5.10 và bao gồm các phần sau:

## TCVN 9244:2012

6.3.1.1 Bình định mức chia vạch, dung tích danh định 10 ml, 200 ml, 500 ml và 1 000 ml.

6.3.1.2 Pipet, dung tích danh định 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml và 25 ml.

6.3.1.3 Cốc mò dung tích danh định 25 ml, 100 ml và 1 000 ml.

6.3.2 Bình thủy tinh phòng thí nghiệm, để chuẩn bị và bảo quản tất cả các dung dịch và thuốc thử ngoài những dụng cụ đã nêu trong 6.3.1.

Nếu áp dụng dải đo nhỏ hơn 0,2 mg/l SiO<sub>2</sub>, thì chỉ nên sử dụng bình làm bằng polyeten hoặc polypropen đã qui định trong 6.3.1 để chuẩn bị và bảo quản tất cả các thuốc thử và dung dịch.

6.3.3 Bộ lọc màng với màng lọc, có cỡ lỗ 0,45 µm.

## 7 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Trước khi sử dụng, rửa tất cả các bình bằng nước (5.1).

Tiến hành lấy mẫu mà không thêm bất kỳ thuốc thử nào, sử dụng bình chứa bằng nhựa cho tất cả các mẫu.

Lọc mẫu qua màng lọc (6.3.3) ngay sau khi lấy mẫu. Việc lọc sẽ phòng ngừa được các cản trở sunfit cũng như ngăn ngừa được các hạt rắn làm tắc ống dẫn trong máy phân tích (trong trường hợp hạt bụi lớn hơn 100 µm).

Phân tích mẫu càng sớm càng tốt. Nếu cần, bảo quản mẫu ở nhiệt độ từ 4 °C đến 25 °C. Không nên bảo quản mẫu dưới 4 °C để tránh sự tạo thành của polysilicat. Khuyến nghị thời gian bảo quản tối đa là 24 h.

## 8 Cách tiến hành

### 8.1 Xử lý sơ bộ

Lắp đặt hệ thống phân tích dòng cho quy trình theo yêu cầu (đối với FIA, xem 6.1 và Hình 1, đối với CFA, xem 6.2 và Hình 2).

Trong trường hợp FIA, bơm các thuốc thử 5.1, 5.3, 5.4 và 5.5 qua hệ thống trong 10 min và đặt đường nền tại không. Trong trường hợp CFA, bơm các thuốc thử 5.3, 5.4, 5.6 và 5.7.1, tương ứng với 5.7.2 qua hệ thống trong 10 min và đặt đường nền tại không (zero).

Hệ thống phân tích dòng sẵn sàng khi đường nền ổn định.

Tiếp tục thực hiện các bước từ 8.2 đến 8.5.

### 8.2 Yêu cầu chất lượng đối với hệ thống đo

#### 8.2.1 Kiểm tra thuốc thử trắng

Trong trường hợp FIA, thay các dung dịch 5.3, 5.4 và 5.5 bằng nước (5.1). Đợi cho đường nền ổn định và ghi độ hấp thụ.

Trong trường hợp CFA, thay các dung dịch 5.3, 5.4 và 5.6 bằng dung dịch hoạt động bề mặt (5.7). Đợi cho đường nền ổn định và ghi độ hấp thụ.

Đặt hệ thống phân tích dòng chảy tại trạng thái ban đầu. Quan sát thay đổi (tăng) của độ hấp thụ.

Nếu độ hấp thụ trên mỗi centimet của chiều dài quang tăng hơn  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  đối với phương pháp FIA, hoặc  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  đối với phương pháp CFA, thì các thuốc thử hoặc nước trong máy lấy mẫu có thể đã bị nhiễm bẩn. Trước khi bắt đầu phân tích phải thực hiện các biện pháp thích hợp để loại bỏ cản trở.

Nếu không đạt được độ hấp thụ khi sử dụng detector quang (6.1.6 hoặc 6.2.7), thì độ hấp thụ có thể được xác định bằng cách so sánh với độ hấp thụ của dãy chuẩn bằng cách sử dụng máy quang phổ (UV-VIS).

### 8.2.2 Thử độ nhạy và thử độ hấp thụ hàng ngày

Dung dịch hiệu chuẩn (5.10) có nồng độ  $\text{SiO}_2$  1 mg/l trong dải đo I (0,2 mg/l đến 2 mg/l) hoặc 10 mg/l trong dải đo II (2 mg/l đến 20 mg/l) phải cho độ hấp thụ trên mỗi centimet ít nhất là  $0,05 \text{ cm}^{-1}$  đối với phương pháp FIA, hoặc ít nhất là  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  đối với phương pháp CFA. Xem đoạn cuối trong 8.2.1.

Dung dịch hiệu chuẩn (5.10) với nồng độ  $\text{SiO}_2$  thấp nhất (0,2 mg/l trong khoảng làm việc I, 2 mg/l trong khoảng làm việc II) phải cho tỷ lệ tín hiệu với độ hấp thụ ít nhất là 3:1.

Nếu bộ ghi số liệu được sử dụng để xử lý số liệu, thì chuyển đầu lấy mẫu vào dung dịch hiệu chuẩn (5.10) có nồng độ  $\text{SiO}_2$  nằm ở giữa dải đo đang sử dụng. Khi có tín hiệu phản hồi dương tại thiết bị đo màu được tạo thành từ dung dịch hiệu chuẩn, điều chỉnh tín hiệu phản hồi để số đọc đạt được khoảng 45 % độ lệch toàn thang đo.

### 8.3 Hiệu chuẩn

Chọn dải nồng độ cần đo và các dung dịch hiệu chuẩn thích hợp (5.10).

Tiến hành hiệu chuẩn riêng rẽ với ít nhất năm dung dịch hiệu chuẩn cho mỗi dải đo.

Trước khi bắt đầu phân tích, đặt đường nền như khuyến nghị của nhà sản xuất thiết bị, hoặc như thích hợp.

Hiệu chuẩn máy phân tích bằng các dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch trắng.

Xác định nồng độ mẫu sử dụng quy trình do nhà sản xuất máy phân tích qui định miễn là không mâu thuẫn với tiêu chuẩn này.

Sử dụng cùng một điều kiện phân tích đối với cả dung dịch hiệu chuẩn và mẫu (xem 8.4). Tín hiệu đầu ra tỷ lệ với nồng độ silicat và nồng độ  $\text{SiO}_2$ .

Xác định đường cong hiệu chuẩn theo TCVN 6661-1 (ISO 8466-1).

Sử dụng Công thức sau:

$$y = bp + a \tag{1}$$

## TCVN 9244:2012

Trong đó

- $y$  là giá trị đo được, tính bằng đơn vị của hệ thống;
- $b$  là độ dốc của đường cong hiệu chuẩn, tính bằng đơn vị của hệ thống x lít trên miligam;
- $\rho$  là nồng độ khối lượng, tính bằng miligam trên lít của SiO<sub>2</sub>;
- $a$  là giao cắt đường cong hiệu chuẩn, tính bằng đơn vị của hệ thống.

### 8.4 Đo mẫu

Phân tích mẫu, đã chuẩn bị theo Điều 7, sử dụng cùng điều kiện như dung dịch hiệu chuẩn (xem 6.1 đối với FIA và 6.2 đối với CFA).

Nếu nồng độ mẫu cao hơn dải đo đã chọn, thì phân tích mẫu trong dải đo khác hoặc pha loãng mẫu.

Sau mỗi loạt đo mẫu, hoặc phần lớn sau 20 phép đo, kiểm tra hiệu chuẩn máy với dung dịch hiệu chuẩn bằng cách dùng một dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ thấp hơn và một dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ cao hơn dải đo (8.3). Nếu cần, thì hiệu chuẩn lại hệ thống.

### 8.5 Làm sạch và tắt hệ thống

Làm sạch hệ thống để loại bỏ mọi chất ngưng tụ như sau.

Tại thời điểm kết thúc, xả hệ thống trong khoảng 5 min bằng dung dịch rửa (5.11), sau đó xả lại trong 5 min bằng nước (5.1).

## 9 Tính toán

Tính nồng độ khối lượng  $\rho$ , của mẫu sử dụng Công thức (2):

$$\rho = (y - a)/b \quad (2)$$

Giải thích các ký hiệu, xem Công thức (1).

Tính nồng độ của silicat (SiO<sub>2</sub>) trong mẫu theo khoảng hiệu chuẩn của mẫu.

Không ngoại suy nồng độ từ đường cong hiệu chuẩn nếu nồng độ cao hơn nồng độ cao nhất của dung dịch hiệu chuẩn.

Báo cáo kết quả với 2 số có nghĩa.

VÍ DỤ

Silicat hòa tan (tính theo SiO<sub>2</sub>): 0,42 mg/l

Silicat hòa tan (tính theo SiO<sub>2</sub>): 6,3 mg/l

## 10 Độ đúng

Số liệu thống kê thu được trong phép thử liên phòng thí nghiệm được thực hiện ở Đức năm 2000 theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) (sau khi loại bỏ các giá trị ngoại lai) được nêu trong Bảng 3 đến Bảng 5.

**Bảng 3 – Số liệu thống kê để xác định silicat (tính theo SiO<sub>2</sub>) bằng phương pháp FIA**

Mẫu	Thành phần nền mẫu	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	<i>x<sub>corr</sub></i>	<i>X</i>	Độ thu hồi	<i>s<sub>R</sub></i>	Độ tái lập CV	<i>S<sub>R</sub></i>	Độ lặp lại CV
				%	mg/l	mg/l	%	mg/l	%	%	%
Si-1	Nước uống	12	45	6,25	17	12,8	75	0,143	2,43	0,12	0,708
Si-2	Nước mặt	12	45	6,25	2,9	2,82	97	0,204	7,03	0,02	0,687
Si-3	Nước thải	11	37	15,9	20	19,4	97	0,710	3,55	0,103	0,514

Mẫu:  
 Si-1 Nước uống (thành phố Wiesbaden), nguyên gốc  
 Si-2 Nước mặt (sông Rhine), nguyên gốc  
 Si-3 Nước thải sinh hoạt (thành phố Wiesbaden), nguyên gốc

Ký hiệu:  
*l* là số bộ dữ liệu phòng thí nghiệm đã nhận (kể cả giá trị ngoại lai)  
*n* là số giá trị phân tích riêng lẻ không có giá trị ngoại lai  
*o* là phần trăm tương đối của giá trị ngoại lai  
*x<sub>corr</sub>* là giá trị hiệu chỉnh theo quy ước  
*X* là trung bình tổng số, phụ thuộc vào các giá trị không có ngoại lai  
*S<sub>R</sub>* là độ lệch chuẩn tái lập  
 CV là hệ số phương sai  
*s<sub>p</sub>* là độ lệch chuẩn lặp lại

**Bảng 4 – Số liệu thống kê để xác định silicat (theo SiO<sub>2</sub>) bằng phương pháp CFA**

Mẫu	Thành phần nền mẫu	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	<i>x<sub>corr</sub></i>	<i>X</i>	Độ thu hồi	<i>s<sub>R</sub></i>	Độ tái lập CV	<i>S<sub>R</sub></i>	Độ lặp lại CV
				%	mg/l	mg/l	%	mg/l	%	%	%
Si-1	Nước uống	10	28	30	17	15,1	89	1,26	7,42	0,051	0,301
Si-2	Nước mặt	10	40	0	2,9	2,19	76	0,754	26,0	0,013	0,444
Si-3	Nước thải	10	40	0	20	21,1	105	1,65	8,25	0,226	1,13

Giải thích mẫu và các ký hiệu, xem Bảng 3

**Bảng 5 – Số liệu thống kê để xác định silicat (theo SiO<sub>2</sub>) bằng phân tích dòng – Ước lượng kết hợp (CFA và FIA)**

Mẫu	Thành phần nền mẫu	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	<i>x</i> <sub>corr</sub>	<i>X</i>	Độ thu hồi	<i>s</i> <sub>R</sub>	Độ tái lập CV	<i>S</i> <sub>R</sub>	Độ lặp lại CV
				%	mg/l	mg/l	%	mg/l	%	%	%
Si-1	Nước uống	22	81	7,95	17	13,8	81	1,40	8,25	0,119	0,701
Si-2	Nước mặt	22	85	3,41	2,9	2,52	87	0,614	21,2	0,017	0,584
Si-3	Nước thải	21	77	8,33	20	20,0	100	1,00	5,01	0,201	1,01

Giải thích mẫu và các ký hiệu, xem Bảng 3

### 11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- Tất cả thông tin cần thiết để nhận dạng mẫu thử;
- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Mô tả phương pháp quy trình phân tích đã dùng [tức là CFA hoặc FIA (6.1 hoặc 6.2)] và các điều kiện phân tích dòng;
- Các bước chi tiết chuẩn bị mẫu, nếu phù hợp;
- Kết quả của phép thử, được tính theo Điều 9;
- Mọi sai lệch so với quy trình đã qui định hoặc tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] RUZICKA J. and HANSEN E. H. *Flow injection analysis*, Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> ed., 1998
- [2] MÖLLER J. *Flow injection analysis*, Analytiker Taschenbuch, Vol. 7, Springer Verlag, 1988, pp. 199-275
- [3] SKEGGS L. T. *Anal.Chem.*, **38** (6), 1966, p. 31 A
-