

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 6494-1:2011
ISO 10304-1:2007**

Xuất bản lần 2

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH CÁC ANION HÒA TAN
BẰNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÍ LỎNG ION
PHẦN 1: XÁC ĐỊNH BROMUA, CLORUA, FLORUA, NITRAT,
NITRIT, PHOSPHAT VÀ SUNFAT HÒA TAN**

*Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions -
Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite,
phosphate and sulfate*

HÀ NỘI – 2011

Lời nói đầu

TCVN 6494-1:2011 thay thế TCVN 6494-2:2000 (ISO 10304-2:1992) và TCVN 6494:1999 (ISO 10304-1:1992).

TCVN 6494-1:2011 hoàn toàn tương đương ISO 10304-1:2007

TCVN 6494-1:2011 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Chất lượng nước –

Xác định các anion hòa tan bằng phương pháp sắc kí lỏng ion –

Phần 1: Xác định bromua, clorua, florua, nitrat, nitrit, phosphat và sunfat hòa tan

*Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions –
Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate*

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

QUAN TRỌNG – Chỉ những nhân viên được đào tạo phù hợp mới được tiến hành pháp thử theo tiêu chuẩn này.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định bromua, clorua, florua, nitrat, nitrit, orthophotphat và sunfat hòa tan trong nước ví dụ: nước uống, nước ngầm, nước bề mặt, nước thải, nước rỉ rác và nước biển bằng sắc kí lỏng ion.

Giới hạn dưới của khoảng áp dụng là $\geq 0,05$ mg/l đối với bromua và nitrit; và $\geq 0,1$ mg/l đối với clorua, florua, nitrat, orthophosphat và sunfat. Giới hạn dưới của khoảng áp dụng phụ thuộc vào thành phần nền mẫu và các chất cản trở.

Khoảng làm việc có thể mở rộng xuống nồng độ thấp hơn (ví dụ $\geq 0,01$ mg/l) nếu áp dụng phương pháp xử lý sơ bộ mẫu phù hợp (ví dụ điều kiện phân tích vết, kỹ thuật làm giàu sơ bộ) và/hoặc nếu dùng đầu dò (detector) tử ngoại (UV), (đối với bromua, nitrat và nitrit).

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

TCVN 5993 (ISO 5667-3), Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

TCVN 6661-1 (ISO 8466-1), 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 (ISO 8466-2), 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 Ảnh hưởng cản trở

3.1 Axit hữu cơ

Một vài axit hữu cơ như axit mono- hoặc dicarboxylic có thể gây cản trở việc tách các anion

3.2 Sunphit

Sunphit có thể gây ra độ chệch dương đối với sunphat vì quá trình oxi hóa tự động. Trong trường hợp này, mẫu cần được điều chỉnh về pH 10 và thêm dung dịch formandehit để ổn định sunphit nếu cần.

3.3 Kim loại

Sự có mặt của các kim loại (ví dụ kim loại kiềm thổ, kim loại chuyển tiếp, kim loại nặng) có thể gây cản trở đối với các anion cần phân tích, do vậy cần phải kiểm tra và phải khử nhằm mục đích trao đổi cation đặc biệt (ví dụ vôi trong dạng H hoặc dạng Na).

CHÚ THÍCH: Tùy thuộc vào thành phần nền mẫu, sử dụng các chất trao đổi cation trong dạng H có thể gây thất thoát florua và nitrit.

4 Nguyên tắc

Mẫu được xử lý sơ bộ để loại bỏ chất rắn (xem điều 7) sunphit và các ion kim loại, nếu cần. Các anion cần xác định (brom, clo, flo, nitrat, nitrit, orthophosphat và sunfat), được tách bằng sắc kí lỏng, dùng chất trao đổi anion dung lượng thấp làm pha tĩnh, và dung dịch của các muối axit yếu bậc một hoặc bậc hai làm pha động hoặc dung dịch rửa giải (ví dụ cacbonat, hydrocacbonat, dung dịch rửa giải hydroxyt) (5.10). Việc tách được tiến hành bằng detector dẫn điện (CD).

Nếu sử dụng detector CD thì điều quan trọng là dung dịch rửa giải phải có độ dẫn điện thấp. Đối với lý do này, cần kết hợp CD với thiết bị nén (chất trao đổi cation), sẽ làm giảm độ dẫn điện của dung dịch rửa giải và chuyển các anion đã tách thành axit tương ứng.

CHÚ THÍCH: Không yêu cầu sử dụng detector UV để tiến hành phân tích này, nhưng có thể sử dụng để xác định brom, nitrat hoặc nitrit nếu yêu cầu độ nhạy cao hơn và/ hoặc trong trường hợp thành phần nền mẫu gây cản trở CD. Nếu sử dụng UV, brom, nitrat và nitrit có thể đo tại các bước sóng trong khoảng $\lambda = 200 \text{ nm}$ đến $\lambda = 215 \text{ nm}$.

Kiểm tra độ phân giải, R , để đảm bảo phù hợp với các điều kiện tách được yêu cầu (6.2). UV có thể sử dụng kết hợp với CD. UV đo trực tiếp độ hấp thụ.

Quy trình hiệu chuẩn được tiến hành theo quy định trong TCVN 6661-1 (ISO 8466-1) hoặc TCVN 6661-2 (ISO 8466-2) (8.2). Trong trường hợp đặc biệt, có thể áp dụng khoảng làm việc mở rộng (ví dụ gấp 10 lần nồng độ).

Cần tiến hành các thí nghiệm kiểm soát để kiểm tra độ đúng của hàm hiệu chuẩn. Nếu cần thì lập lại phép xác định. Có thể yêu cầu sử dụng phương pháp thêm chuẩn nếu dự đoán có cản trở thành phần mẫu (8.3).

5 Thuốc thử

Chỉ sử dụng những thuốc thử được công nhận là có độ tinh khiết phân tích. Cân thuốc thử có độ chính xác $\pm 1 \%$ khối lượng danh nghĩa, ngoại trừ có những quy định riêng. Những thuốc thử được liệt kê từ 5.2 đến 5.5 có thể được xem như là các ví dụ đại diện để chuẩn bị dung dịch rửa giải (5.10).

5.1 Nước, phù hợp với loại 1, như qui định trong TCVN 4851 (ISO 3696).

5.2 Natri hydrocacbonat, NaHCO_3 .

5.3 Natri cacbonat, Na_2CO_3 .

5.4 Natri hydroxit, NaOH .

5.5 Kali hydroxit, KOH .

5.6 Các dung dịch chuẩn gốc bromua, clorua, florua, nitrat, nitrit, orthophosphat và sunfat, $\rho = 1\,000 \text{ mg/l}$ mỗi loại.

Dung dịch gốc anion đơn lẻ và hỗn hợp có đặc tính kỹ thuật như yêu cầu được mua ngoài thị trường. Các dung dịch này cần được xem xét về tính bền trong vài tháng.

Để chuẩn bị dung dịch gốc xem Bảng 1. Hoà tan các muối theo tuần tự sau khi xử lý phù hợp.

Bảng 1 - Phần khối lượng và cách xử lý sơ bộ để chuẩn bị dung dịch gốc

Anion xác định	Muối sử dụng ^a	Khối lượng g	Xử lý trước bằng sấy khô ở nhiệt độ tối thiểu là (105 ± 5) °C
Bromua	NaBr	1,287 7	6 h
Clorua	NaCl	1,648 4	2 h
Florua	NaF	2,210 0	1 h
Nitrat	NaNO ₃	1,370 7	24 h
Nitrit	NaNO ₂	1,499 8	1 h
Orthophosphat	KH ₂ PO ₄	1,433 0	1 h
Sunfat	Na ₂ SO ₄	1,478 6	1 h

^a có thể sử dụng muối thay thế khác với đặc tính kỹ thuật thích hợp và theo yêu cầu

5.7 Dung dịch chuẩn bromua, clorua, florua, nitrat, nitrit, orthophosphat và sunfat

5.7.1 Khái quát

Tùy thuộc vào nồng độ dự kiến của nồng độ bromua, clorua, florua, nitrat, nitrit, orthophosphat và sunfat, chuẩn bị dung dịch gốc đơn lẻ hoặc hỗn hợp từ dung dịch gốc chuẩn (5.6). Bảo quản dung dịch chuẩn trong bình polyetylen.

5.7.2 Ví dụ dung dịch chuẩn hỗn hợp bromua, clorua, florua, nitrat, nitrit, orthophosphat và sunfat, $\rho = 10$ mg/l mỗi loại.

Dùng pipet hút 1,0 ml mỗi dung dịch gốc (5.6) vào bình dung tích 100 ml, và pha loãng đến vạch mức bằng nước (5.1).

Các dung dịch này bền trong một tuần, nếu bảo quản ở nơi tối, trong bình polyetylen ở 2 °C đến 8 °C.

5.8 Dung dịch chuẩn bromua, clorua, florua, nitrat, nitrit, orthophosphat và sunfat.

Tùy thuộc vào nồng độ dự kiến trong mẫu, sử dụng dung dịch chuẩn (5.7.2) để chuẩn bị, ví dụ 10 dung dịch chuẩn phân bố càng đều càng tốt trên khoảng làm việc.

Ví dụ, đối với khoảng 0,05 mg/l đến 0,5 mg/l, tiến hành như sau:

Dùng pipet, hút vào một dây bình định mức dung tích 20 ml, các thể tích như sau: 100 μ l, 200 μ l, 300 μ l, 400 μ l, 500 μ l, 600 μ l, 700 μ l, 800 μ l, 900 μ l hoặc 1000 μ l dung dịch tiêu chuẩn (5.7.2) và pha loãng đến vạch mức bằng nước (5.1).

Nồng độ của các anion trong dung dịch chuẩn là: 0,05 mg/l, 0,1 mg/l, 0,15 mg/l, 0,2 mg/l, 0,25 mg/l, 0,3 mg/l, 0,35 mg/l, 0,4 mg/l, 0,45 mg/l hoặc 0,5 mg/l, tương ứng.

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn trong ngày dùng.

5.9 Mẫu trắng

Nạp đầy vào bình định mức (ví dụ 100 ml) bằng nước (5.1).

5.10 Dung dịch rửa giải

5.10.1 Khái quát

Loại bỏ khí cho tất cả các loại nước được dùng để chuẩn bị dung dịch rửa giải. Để giảm thiểu sự phát triển của vi khuẩn hoặc tảo, thay mới các dung dịch rửa giải sau 3 ngày.

Việc lựa chọn dung dịch rửa giải phụ thuộc vào cột tách và detector (ví dụ UV hoặc dẫn điện), cần theo hướng dẫn của nhà cung cấp cột tách. Kết hợp cột tách và dung dịch rửa giải đã chọn cần đáp ứng được yêu cầu về độ phân giải được nêu trong 6.2.

Thành phần của dung dịch rửa giải nêu ở 5.10.3 chỉ được áp dụng cho kỹ thuật tăng áp (nén) khi sử dụng detector CD. Tuy nhiên, kỹ thuật CD không nén (cũng như detector UV) cũng bao gồm trong phương pháp này.

Việc lựa chọn thuốc thử để chuẩn bị dung dịch rửa giải thông thường được đưa ra ở 5.2 đến 5.5.

CHÚ THÍCH: Chuẩn bị dung dịch rửa giải từ dung dịch đậm đặc đã được chứng minh là có nhiều ưu điểm.

5.10.2 Natri cacbonat/ natri hydrocacbonat đậm đặc

Chuẩn bị dung dịch rửa giải đậm đặc:

Lấy 28,6 g natri cacbonat (5.3) và 8,4 g natri hydrocacbonat (5.2) vào bình định mức dung tích 1 000 ml.

Hoà tan trong nước (5.1) và pha loãng đến vạch mức bằng nước.

Dung dịch chứa 0,27 mol/l natri cacbonat và 0,1 mol/l natri hydrocacbonat.

Dung dịch này bền trong vài tháng nếu bảo quản ở 2 °C đến 8 °C trong bình polyeten hoặc bình thủy tinh.

5.10.3 Dung dịch rửa giải natri cacbonat/ natri hydrocacbonat

Các dung dịch rửa giải sau có thể áp dụng để xác định các anion theo tiêu chuẩn này:

Dùng pipet hút 20 ml dung dịch đậm đặc (5.10.2) vào bình định mức dung tích 2 000 ml và pha loãng đến vạch mức bằng nước (5.1).

Dung dịch có chứa 0,0027 mol/l natri cacbonat và 0,001 mol/l natri hydrocacbonat.

6 Thiết bị, dụng cụ

Những dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và:

6.1 Hệ thống sắc ký lon. Thông thường hệ thống này bao gồm các phần sau (xem Hình 1).

6.1.1 Bình chứa dung dịch rửa giải, và một bộ loại khí.

6.1.2 Bơm HPLC không chứa kim loại

TCVN 6494-1:2011

6.1.3 Hệ thống bơm mẫu, kết hợp với vòng mẫu có thể tích phù hợp (ví dụ 0,02 ml) hoặc thiết bị bơm mẫu tự động.

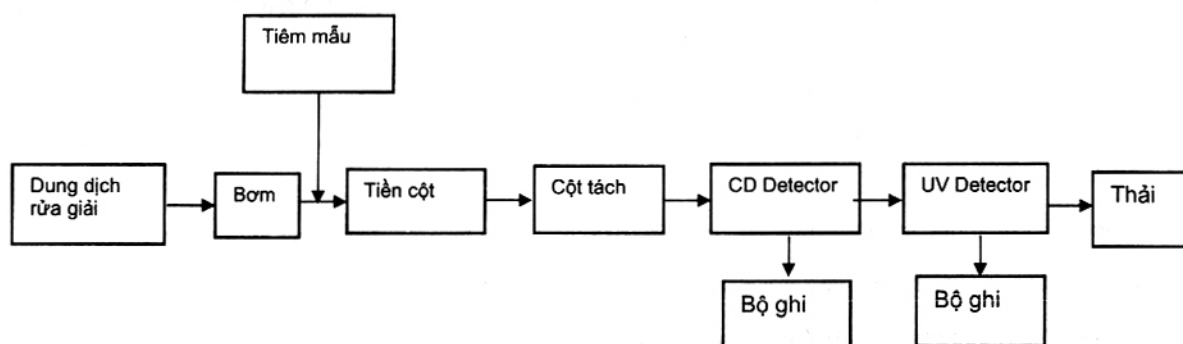
6.1.4 Cột tách, với tính năng tách theo qui định (6.2).

6.1.5 Detector dẫn điện (CD).

6.1.6 Detector tử ngoại (UV), ví dụ máy quang phổ vận hành trong khoảng bước sóng: 190 nm đến 400 nm, tùy chọn được dùng kết hợp với CD hoặc thay thế, nếu chỉ xác định bromua, nitrat hoặc nitrit.

6.1.7 Thiết bị ghi (ví dụ máy tính có phần mềm để thu thập số liệu và đánh giá).

6.1.8 Tiền cột, nếu cần (xem 3.3 và Chú thích 8.3).

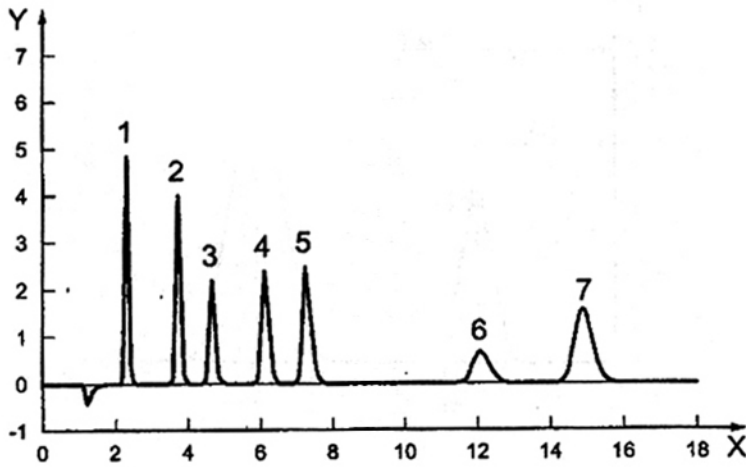


Hình 1 - Hệ sắc ký ion

6.2 Các yêu cầu chất lượng đối với cột tách

Trong sắc đồ mẫu và dung dịch chuẩn (xem Hình 2), độ phân giải pic, R , của các anion cần phân tích với pic gần nhất, không được nhỏ hơn 1,3 [xem Công thức (1) và Hình 3].

Điều kiện tách phải đảm bảo các tác nhân cản trở không gây ảnh hưởng đến các anion cần phân tích.

**CHÚ DẪN**X Thời gian lưu, t_R , minY Độ dẫn điện, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

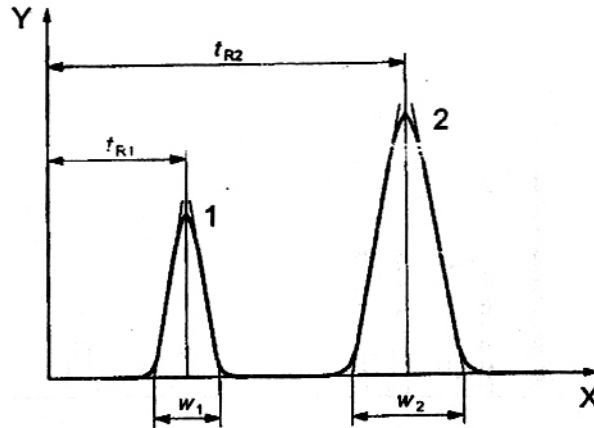
Pic ^a	Ion	Nồng độ, mg/l
1	Florua	3
2	Clorua	5
3	Nitrit	5
4	Brom	10
5	Nitrat	10
6	Orthophosphat	10
7	Sunfat	10

Điều kiện

Tiền cột	Ion chuyển đổi
Cột	Ion chuyển đổi
Chất rửa giải	2,7 mmol/l Na_2CO_3 + 1,0 mmol/l NaHCO_3
Tốc độ dòng rửa giải	1,2 ml/min
Detector	CD
Dung tích bơm	25 μl

^a Thứ tự rửa giải và thời gian lưu, t_R có thể thay đổi tùy thuộc vào loại cột và thành phần chất rửa giải

Hình 2 – Ví dụ về sắc đồ của dung dịch tiêu chuẩn phù hợp với tiêu chuẩn này



CHÚ DẪN

X Thời gian, t_R , min

Y tín hiệu,

w chiều rộng pic, s

1 pic 1

2 pic 2

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

Tính toán độ phân giải pic, R sử dụng Công thức (1):

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

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 độ rộng pic trên trục thời gian của pic thứ nhất, tính bằng giây;

w_2 là độ rộng pic trên trục thời gian của pic thứ hai, tính bằng giây.

CHÚ THÍCH: Dựa vào độ rộng pic, w_1 và w_2 có thể có được bằng cách dựng góc đồng phân qua pic Gauss.

7 Lấy mẫu và xử lý sơ bộ mẫu

Sử dụng bình polyeten sạch để lấy mẫu.

Ôn định mẫu như qui định trong TCVN 5993 (ISO 5667-3).

CHÚ THÍCH 1: Hoạt động của vi khuẩn và sự hấp phụ của các anion lên các hạt rắn có thể gây ra sự chuyển hoá các anion (ví dụ nitrat, nitrit, orthophosphat). Lọc mẫu qua màng lọc cỡ lỗ 0,45 µm trong quá trình lấy mẫu có thể loại bỏ vi khuẩn và chất rắn.

Bảo quản mẫu tại nơi tối, ở nhiệt độ 2 °C đến 8 °C khi vận chuyển.

CHÚ THÍCH 2: Việc thay đổi giá trị pH có thể gây sự kết tủa mẫu trong khi phân tích. Có thể tránh hiện tượng này bằng cách điều chỉnh pH của mẫu đến pH của dung dịch rửa giải trước khi bơm mẫu.

Trước khi bơm mẫu vào bộ phận phân tích, lọc mẫu một lần nữa qua màng lọc (cỡ lỗ 0,45 µm) để loại hết chất rắn, nếu cần.

Cần tránh sự nhiễm bẩn mẫu từ màng lọc (ví dụ rửa màng lọc bằng một lượng nhỏ mẫu và loại bỏ phần dịch lọc đầu tiên).

Xử lý dung dịch chuẩn (5.8) và dung dịch trắng (5.9) giống hệt như đối với dung dịch mẫu.

8 Cách tiến hành

8.1 Khái quát

Điều chỉnh máy sắc ký ion (6.1) theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

Vận hành máy sắc ký với dung dịch rửa giải và đợi cho đường nền ổn định.

Tiến hành hiệu chuẩn như nêu ở 8.2. Đo mẫu, dung dịch chuẩn (5.8) và dung dịch trắng (5.9) như nêu trong 8.3.

CHÚ THÍCH: Nồng độ thấp (ví dụ $\geq 0,01$ mg/l) có thể xác định bằng phương pháp này, nhưng khả năng này sẽ bị hạn chế tùy thuộc vào điều kiện môi trường của phòng thí nghiệm và thiết bị. Chất lượng nước và thuốc thử sẽ ảnh hưởng đến độ chính xác của kết quả phân tích. Kỹ thuật làm giàu sơ bộ được dùng để phân tích mẫu có nồng độ thấp.

8.2 Hiệu chuẩn

Khi hệ thống phân tích được đánh giá lần đầu, và tại các khoảng đều nhau, thiết lập hàm hiệu chuẩn cho việc đo (ví dụ như qui định trong TCVN 6661-1 (ISO 8466-1) hoặc TCVN 6661-2 (ISO 8466-2)). Ví dụ như sau:

Chuẩn bị dung dịch chuẩn như mô tả trong 5.8 và Điều 7.

Bơm dung dịch chuẩn (xem 5.8 và Điều 7).

Nhận dạng các pic đối với các anion đặc trưng bằng cách so sánh thời gian lưu với thời gian lưu của các dung dịch chuẩn (5.8). Độ sai lệch của thời gian lưu không được vượt quá ± 10 % trong một mẻ.

Sử dụng các số liệu thu được để tính đường hồi qui.

Nói chung, phương pháp hiệu chuẩn không hạn chế với các kiểu hiệu chuẩn khoảng mười nồng độ đơn như qui định trong TCVN 6661-1 (ISO 8466-1) hoặc TCVN 6661-2 (ISO 8466-2). Nếu hiệu chuẩn một

TCVN 6494-1:2011

khoảng lớn hơn mười nồng độ, thì có thể độ chính xác sẽ bị giảm, so sánh với qui định trong TCVN 6661-1 (ISO 8466-1) hoặc TCVN 6661-2 (ISO 8466-2).

Điều chỉnh hàm hiệu chuẩn đã thiết lập, nếu cần (ví dụ đo dung dịch tiêu chuẩn ở các nồng độ anion thấp hơn hoặc cao hơn ba lần của khoảng làm việc).

8.3 Đo

Sau khi lập hàm hiệu chuẩn, bơm mẫu (xem Điều 7) vào hệ sắc ký và đo pic như qui định ở trên (8.2).

CHÚ THÍCH 1: Hạt rắn lơ lửng và các chất hữu cơ (như dầu khoáng, chất tẩy rửa và axit humic) làm giảm tuổi thọ của cột tách. Có thể loại bỏ các chất này bằng cách lọc trước thông qua pha không phân cực (ví dụ cartridge).

Nên luôn sử dụng tiền cột để bảo vệ cột tách phân tích, đặc biệt đối với các mẫu nước có các chất hữu cơ cao (3.1).

CHÚ THÍCH 2: Nói chung, có hai loại tiền cột có thể sử dụng: cột chứa cùng một loại nhựa/chất với cột tách phân tích, và cột nhồi nhựa không chức năng.

Nếu nồng độ của chất phân tích nằm ngoài khoảng hiệu chuẩn, pha loãng mẫu hoặc lập hàm hiệu chuẩn riêng cho khoảng làm việc mới cao hơn và phân tích lại.

Nếu nồng độ của chất phân tích rơi vào khoảng hẹp của khoảng hiệu chuẩn, lập hàm hiệu chuẩn với nồng độ nhỏ hơn và phân tích lại, nếu cần.

Nếu dự đoán trong mẫu có các yếu tố cản trở, dùng phương pháp thêm chuẩn để xác nhận lại kết quả (kiểm định pic bằng cách so sánh thời gian lưu của mẫu đã thêm chuẩn với thời gian lưu của mẫu gốc).

Đo dung dịch trắng (5.9) theo đúng cách như đối với mẫu.

9 Tính toán

Tính nồng độ khối lượng, ρ , tính bằng microgam trên lít hoặc miligam trên lít của các anion trong dung dịch bằng cách tính toán diện tích pic hoặc chiều cao pic theo hàm hiệu chuẩn đã lập (8.2).

Cần xem xét đến tất cả các bước pha loãng.

10 Biểu thị kết quả

Báo cáo kết quả tối đa hai chữ số có nghĩa

VÍ DỤ

Sunphat (SO_4^{2-}) 51 mg/l

Nitrat (NO_3^-) 0,64 mg/l

Kết quả của nitrat, nitrit và orthophosphat có thể được thể hiện bằng $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ và $\text{PO}_4\text{-P}$ (NO_3 tính theo Nitơ, NO_2 tính theo Nitơ, và PO_4 tính theo Photpho). Hệ số chuyển đổi theo bảng sau:

Bảng 2 – Hệ số chuyển đổi

Kết quả nhân với	Hệ số chuyển đổi	Đề thành
NO_3^-	0,2259	$\text{NO}_3\text{-N}$
$\text{NO}_3\text{-N}$	4,4268	NO_3^-
NO_2^-	0,3045	$\text{NO}_2\text{-N}$
$\text{NO}_2\text{-N}$	3,2846	NO_2^-
PO_4^{3-}	0,3261	$\text{PO}_4\text{-P}$
$\text{PO}_4\text{-P}$	3,0662	PO_4^{3-}

11 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm cần bao gồm tối thiểu những thông tin sau:

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Nhận dạng mẫu nước;
- Thể hiện kết quả theo Điều 10;
- Mô tả cách xử lý sơ bộ mẫu, nếu có;
- Tất cả các thay đổi so với phương pháp này và thông báo các vấn đề có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A
(Tham khảo)

Dữ liệu về tính năng của phương pháp

Phép thử liên phòng thí nghiệm do các phòng thí nghiệm ở Úc, Bỉ, Pháp, Đức, Ý, Hà Lan và Anh tiến hành. Các loại thiết bị và điều kiện phân tích khác được dùng phù hợp với chất lượng thông số được qui định trong phương pháp này.

Mô tả thành phần mẫu, xem Bảng A.1.

Số liệu tính năng theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2) được trình bày trong Bảng A.2 đến A.8.

Hệ số độ biến thiên của qui trình, CV_{∞} (thu được từ hàm hiệu chuẩn xác định) được nêu trong Bảng A.9.

Số liệu thu được từ các phòng thí nghiệm tham gia trong phép thử liên phòng thí nghiệm đã nêu ở trên.

Bảng A.1 – Mô tả thành phần mẫu(M)

Mẫu	Thành phần mẫu	Thời gian
M1	Dung dịch tổng hợp	1986
M2	Nước uống	1986
M3	Lấy từ nước sông	1986
M4	Nước bề mặt (sông Ranh)	1986
M5	Nước thải công nghiệp được làm trong (COD, O:770 mg/l)	Tháng ba 1987
M6	Nước thải sinh hoạt được làm trong (COD, O : 90 mg/l)	Tháng ba 1987
M7	Nước thải sinh hoạt được làm trong (COD, O : 70 mg/l)	Tháng ba 1987
M8	Nước thải công nghiệp	Tháng mười 1987
M9	Nước thải sinh hoạt (COD, O : 300 mg/l; DOC, C : 47 mg/l)	Tháng mười một 1987
M10	Nước thải sinh hoạt được làm trong (lấy từ M9)	Tháng mười một 1987
M11	Nước thải sinh hoạt được làm trong (COD, O : 60 mg/l, DOC, C : 13 mg/l)	Tháng mười một 1987
M12	Nước thải sinh hoạt (lấy từ M11)	Tháng mười một 1987
M13	Nước thải công nghiệp được làm trong (COD, O : 400 mg/l; Cl: 3500 mg/l)	Tháng mười một 1987
M14	Nước thải công nghiệp được làm trong (lấy từ M13)	Tháng mười một 1987
M15	Nước thải tổng hợp, thêm gluco (DOC, C : 165 mg/l)	Tháng mười một 1987
M16	Dung dịch tiêu chuẩn tổng hợp	Tháng ba 1989
M17	Nước thải sinh hoạt	Tháng ba 1989
M18	Nước thải sinh hoạt được làm trong (COD, O : 550 mg/l, Độ dẫn điện 1100 μ S-cm)	Tháng ba 1989
M19	Dung dịch tổng hợp	Tháng mười 1988
M20	Nước sông chứa chất hữu cơ cao	Tháng mười 1988
M21	Nước sông (lấy từ M16)	Tháng mười 1988
M22	Nước biển tổng hợp	Tháng mười 1988
M23	Nước rỉ từ rác, có tải lượng chất hữu cơ và vô cơ cao.	Tháng mười 1988
M24	Nước đầm lầy. Xác định bằng phương pháp sắc kí ion (cũng như các phương pháp khác ví dụ đo quang) không thể thực hiện được vì tải lượng các axit rất cao.	Tháng mười 1988
COD: Nhu cầu oxi hóa học DOC: Hợp chất Cacbon hữu cơ hòa tan.		

Bảng A.2 – Số liệu hiệu quả thực hiện cho Bromua

Mẫu	Thành phần mẫu	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>x_{ref}</i> mg/l	\bar{x} mg/l	η %	<i>s_R</i> mg/l	<i>CV_R</i> %	<i>s_r</i> mg/l	<i>CV_r</i> %
M1	Tổng hợp	29	109	9,2	2,00	1,97	98,6	0,129	6,5	0,08	4,0
M3	Nước uống	26	96	15,8	1,03	1,01	98,1	0,11	10,6	0,057	5,7
M5	Công nghiệp	9	33	0,0	–	54,9	–	7,66	14,0	1,92	3,5
M9	Sinh hoạt	16	57	3,5	–	0,17	–	0,044	25,7	0,014	8,2
M10	Sinh hoạt	26	95	4,2	8,17	8,32	102	0,49	5,9	0,181	2,2
M11	Sinh hoạt	18	65	1,5	–	0,20	–	0,052	25,7	0,013	6,3
M12	Sinh hoạt	26	98	6,1	3,20	3,19	99,6	0,156	4,9	0,087	2,7
M13	Công nghiệp	24	89	9,0	–	145	–	6,49	4,5	2,97	2,1
M14	Công nghiệp	24	92	0,0	175	172	98,7	9,88	5,7	2,85	1,7
M15	Tổng hợp	26	95	8,4	6,00	5,98	99,7	0,309	5,2	0,158	2,6
M16	Tổng hợp	12	43	8,5	1,50	1,49	99,3	0,06	3,7	0,03	2,5
M17	Sinh hoạt	12	44	6,4	–	0,65	–	0,04	6,1	0,03	3,8
M18	Sinh hoạt	12	47	0,0	–	0,49	–	0,05	9,8	0,03	6,9

Định nghĩa các ký hiệu

- l* Là số phòng thí nghiệm tham gia;
n Là số giá trị phân tích;
o Là phần trăm giá trị loại bỏ từ các phân tích lặp lại của tất cả các phòng thí nghiệm;
x_{ref} Là giá trị danh định thông thường được chấp nhận;
 \bar{x} Là giá trị trung bình tổng;
 η Là độ tìm thấy;
s_R Là độ lệch chuẩn lặp lại;
CV_R Là hệ số độ lệch lặp lại;
s_r Là độ lệch chuẩn tái lập;
CV_r Là hệ số độ lệch tái lập.

Bảng A.3 – Số liệu hiệu quả thực hiện cho clorua

Mẫu	Loại mẫu nước	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>x_{ref}</i> mg/l	\bar{x} mg/l	η %	<i>s_R</i> mg/l	<i>CV_R</i> %	<i>s_r</i> mg/l	<i>CV_r</i> %
M1	Tổng hợp	33	122	5,4	15,0	15,4	103	0,947	6,2	0,279	1,8
M2	Nước uống	30	108	15,6	–	21,6	–	1,03	4,8	0,313	1,5
M3	Nước uống	30	111	12,6	31,6	29,9	94,7	1,44	4,8	0,580	1,9
M4	Nước sông	31	112	11,8	–	13,3	–	1,0	7,5	0,275	2,1
M1	Công nghiệp	7	27	0,0	3 670	3 658	99,7	122	3,3	52,5	1,4
M2	Sinh hoạt	7	27	0,0	236	228	96,5	11,3	4,9	5,02	2,2
M3	Sinh hoạt	7	27	0,0	404	377	93,4	11,9	3,2	3,71	1,0
M4	Công nghiệp	13	54	0,0	694	707	102	58,8	9,3	17,7	2,5

Định nghĩa các ký hiệu xem Bảng A.2.

Bảng A.4 – Số liệu hiệu quả thực hiện cho florua

Mẫu	Loại mẫu nước	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	x_{ref} mg/l	\bar{x} mg/l	η %	s_R mg/l	CV_R %	s_r mg/l	CV_r %
M1	Tổng hợp	29	104	13,3	1,00	1,03	103	0,07	6,7	0,028	2,7
M2	Nước uống	27	98	15,5	2,14	2,09	97,5	0,189	9,1	0,086	4,1

Định nghĩa các kí hiệu xem Bảng A.2.

Bảng A.5 – Số liệu hiệu quả thực hiện cho nitrat

Mẫu	Loại mẫu nước	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	x_{ref} mg/l	\bar{x} mg/l	η %	s_R mg/l	CV_R %	s_r mg/l	CV_r %
M1	Tổng hợp	31	116	15,9	25,0	25,8	103	1,3	5,1	0,403	1,6
M2	Nước uống	31	116	15,3	-	5,37	-	0,414	7,7	0,112	2,1
M3	Nước uống	35	131	3,0	15,4	14,2	92,6	2,58	18,2	0,4	2,8
M4	Nước sông	36	131	3,7	-	11,0	-	2,1	19,0	0,223	2,0
M5	Công nghiệp	9	30	14,3	2,64	3,27	124	0,761	23,3	0,143	4,4
M6	Sinh hoạt	9	28	20,0	1,44	1,36	94,1	0,122	9,0	0,062	4,6
M7	Sinh hoạt	9	27	22,9	2,76	2,73	99,0	0,103	3,8	0,066	2,4
M8	Công nghiệp	11	39	18,8	-	14,6	-	4,22	28,9	0,362	2,5
M9	Sinh hoạt	8	31	12,9	-	0,114	-	0,05	43,8	0,013	11,4
M11	Sinh hoạt	19	69	13,0	-	0,175	-	0,038	21,5	0,013	7,4
M12	Sinh hoạt	25	93	11,8	3,14	3,21	102	0,122	3,8	0,071	2,2
M13	Công nghiệp	21	77	13,0	-	4,18	-	0,473	11,3	0,187	4,5
M14	Công nghiệp	22	83	4,8	34,2	34,1	99,7	2,3	6,8	0,823	2,4
M17	Sinh hoạt	14	50	9,1	-	9,22	-	0,209	2,3	0,11	1,2
M18	Sinh hoạt	14	55	0,0	-	3,91	-	0,106	2,7	0,06	1,5
M19	Tổng hợp	9	35	2,8	17,7	17,7	99,7	0,894	5,1	0,655	3,7
M20	Nước sông	8	29	17,1	-	41,8	-	2,64	6,3	1,27	3,0
M21	Nước sông	9	34	2,9	54,1	51,7	95,4	2,62	5,1	0,902	1,8
M22	Nước biển	6	24	14,3	4,43	3,97	89,7	0,421	10,6	0,39	9,8
M23	Nước bãi rác	9	35	0,0	-	46,5	-	0,249	4,8	1,27	2,7

Định nghĩa các kí hiệu xem Bảng A.2.

Bảng A.6 – Số liệu hiệu quả thực hiện cho nitrit

Mẫu	Loại mẫu nước	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	x_{ref} mg/l	\bar{x} mg/l	η %	s_R mg/l	CV_R %	s_r mg/l	CV_r %
M1	Tổng hợp	30	110	10,6	2,0	2,11	106	0,179	8,5	0,063	3,0
M3	Nước uống	30	107	10,1	3,77	4,19	111	0,36	8,0	0,146	3,5
M12	Sinh hoạt	21	71	23,9	5,0	5,03	101	0,166	3,3	0,188	2,3
M13	Công nghiệp	11	36	5,6	-	0,88	-	0,22	25,1	0,08	9,1
M14	Công nghiệp	18	65	7,7	80,9	82,8	102	4,97	6,0	1,50	1,8
M17	Sinh hoạt	11	42	2,3	-	2,83	-	0,338	12,0	0,12	4,2
M18	Sinh hoạt	11	35	18,6	-	1,27	-	0,08	6,2	0,04	3,0

Định nghĩa các kí hiệu xem Bảng A.2.

Bảng A.7 – Số liệu hiệu quả thực hiện cho orthophosphat

Mẫu	Loại mẫu nước	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	<i>x_{ref}</i> mg/l	\bar{x} mg/l	η %	<i>s_R</i> mg/l	<i>CV_R</i> %	<i>s_r</i> mg/l	<i>CV_r</i> %
M1	Tổng hợp	32	117	0,0	3,0	2,7	90,0	0,838	31,0	0,228	8,4
M3	Nước uống	31	108	1,8	2,0	1,62	81,2	0,594	36,5	0,176	10,8
M6	Sinh hoạt	7	24	11,1	6,30	7,41	117	0,89	12,1	0,35	5,5
M9	Sinh hoạt	22	81	0,0	–	10,5	–	2,13	20,4	0,346	3,3
M10	Sinh hoạt	23	84	4,8	16,5	16,4	99,8	1,92	11,7	0,582	3,6
M12	Sinh hoạt	21	79	7,6	3,0	2,79	93,0	0,245	8,8	0,134	4,8
M13	Công nghiệp	17	61	0,0	–	4,45	–	0,843	18,9	0,241	5,4
M14	Công nghiệp	18	68	11,8	14,5	13,9	96,1	1,07	7,7	0,581	4,2
M15	Tổng hợp	21	75	17,3	7,0	6,68	95,5	0,51	7,6	0,135	2,0
M16	Tổng hợp	12	44	6,4	6,0	6,03	101	0,253	4,2	0,06	1,1
M17	Sinh hoạt	12	47	0,0	–	6,30	–	1,05	16,6	0,13	2,1
M18	Sinh hoạt	12	46	2,1	–	5,21	–	0,78	14,9	0,1	2,0

Định nghĩa các kí hiệu xem Bảng A.2.

Bảng A.8 – Số liệu hiệu quả thực hiện cho sunfat

Mẫu	Loại mẫu nước	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>O</i> %	<i>x_{ref}</i> mg/l	\bar{x} mg/l	η %	<i>s_R</i> mg/l	<i>CV_R</i> %	<i>s_r</i> mg/l	<i>CV_r</i> %
M1	Tổng hợp	32	118	9,2	20,0	20,0	100	0,792	4,9	0,407	2,0
M2	Nước uống	33	118	7,8	–	75,0	–	3,16	4,2	1,03	1,4
M3	Nước uống	33	121	5,5	85,0	82,2	96,6	3,98	4,8	1,3	1,6
M4	Nước sông	34	123	3,9	–	27,0	–	2,05	2,3	0,62	7,6
M5	Công nghiệp	10	39	0,0	793	792	99,8	48,3	6,1	13,9	1,8
M6	Sinh hoạt	9	31	11,4	185	180	97,4	5,11	2,8	3,5	1,9
M7	Sinh hoạt	9	35	0,0	92,0	89,0	96,7	3,92	4,4	1,02	1,2
M8	Công nghiệp	12	49	18,4	720	735	102	25,3	3,4	18,7	2,6

Định nghĩa các kí hiệu xem Bảng A.2.

Bảng A.9 – Tính toán đặc tính thống kê của hệ số biến thiên trong phương pháp (*CV_{x0}*)

Anion	Khoảng nồng độ làm việc mg/l			<i>CV_{x0}</i> %
		đến		
Bromua	0,1 đến 1	đến	1 đến 10	0,6 đến 3,8
Clorua	0,5 đến 5	đến	5 đến 50	0,5 đến 2,5
Florua	0,02 đến 0,2	đến	0,5 đến 5	1,2 đến 3,3
Nitrat	0,5 đến 5	đến	10 đến 100	0,7 đến 3,8
Nitrit	0,1 đến 1	đến	1 đến 10	1,2 đến 3,5
Orthophosphate	0,5 đến 5	đến	10 đến 100	1,3 đến 3,3
Sunfat	1 đến 10	đến	10 đến 100	0,8 đến 4,5

Phụ lục B
(tham khảo)

Các chất gây cản trở

Độ nhạy chéo (không đủ độ phân giải) ít khi quan sát được, thậm chí trong trường hợp nồng độ giữa các anion chênh lệch nhiều. Phương pháp này có thể áp dụng miễn là độ phân giải pic không thấp hơn $R = 1,3$ (xem 6.2, Hình 3) của chất cần phân tích với pic gần nhất. Các số liệu sau đã được kiểm tra qua thực nghiệm đối với TCVN 6494-1 (ISO 10304-1) và TCVN 6494-2 (ISO 10304-2). Các số liệu này được giới thiệu với mục đích tham khảo.

Bảng B.1 – Chất cản trở đã kiểm tra

Tỷ số nồng độ khối lượng ion tan/ ion cản trở (CD nếu không có qui định khác)		Nồng độ kiểm tra tối đa của ion cản trở mg/l	
Br ⁻ /Cl ⁻	1:500	Cl ⁻	500
Br ⁻ /PO ₄ ³⁻	1:100	PO ₄ ³⁻	100
Br ⁻ /NO ₃ ⁻	1:50	NO ₃ ⁻	100
Br ⁻ /SO ₄ ²⁻	1:500	SO ₄ ²⁻	500
Br ⁻ /SO ₃ ²⁻	1:50	SO ₃ ²⁻	Có thể thường xuyên cản trở
Cl ⁻ /NO ₂ ⁻	1:50	NO ₂ ⁻	5
Cl ⁻ /NO ₃ ⁻	1:500	NO ₃ ⁻	500
Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻	1:500	SO ₄ ²⁻	500
F ⁻ /Cl ⁻	1:500	∑ tất cả các ion	400
NO ₃ ⁻ /Br ⁻	1:100	Br ⁻	100
NO ₃ ⁻ /Cl ⁻	1:500	Cl ⁻	500
NO ₃ ⁻ /Cl ⁻ (UV)	1:2 000	Cl ⁻	500
NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻	1:500	SO ₄ ²⁻	500
NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻ (UV)	1:1 000	SO ₄ ²⁻	500
NO ₃ ⁻ /SO ₃ ²⁻	1:50	SO ₃ ²⁻	Có thể thường xuyên cản trở
NO ₂ ⁻ /Cl ⁻	1:250	Cl ⁻	100
NO ₂ ⁻ /Cl ⁻ (UV)	1:10 000	Cl ⁻	500
NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻	1:500	NO ₃ ⁻	500
NO ₂ ⁻ /PO ₄ ³⁻	1:50	PO ₄ ³⁻	20
NO ₂ ⁻ /SO ₄ ²⁻	1:500	SO ₄ ²⁻	500
NO ₂ ⁻ /SO ₄ ²⁻ (UV)	1:1 000	SO ₄ ²⁻	500
PO ₄ ³⁻ /Br ⁻	1:100	Br ⁻	100
PO ₄ ³⁻ /Cl ⁻	1:500	Cl ⁻	500
PO ₄ ³⁻ /NO ₃ ⁻	1:500	NO ₃ ⁻	500
PO ₄ ³⁻ /NO ₂ ⁻	1:100	NO ₂ ⁻	500
PO ₄ ³⁻ /SO ₄ ²⁻	1:500	SO ₄ ²⁻	500
PO ₄ ³⁻ /SO ₃ ²⁻	1:50	SO ₃ ²⁻	Có thể thường xuyên cản trở
SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	1:500	Cl ⁻	500
SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻	1:500	NO ₃ ⁻	400
SO ₄ ²⁻ /SO ₃ ²⁻	1:50	SO ₃ ²⁻	Có thể thường xuyên cản trở
SO ₄ ²⁻ /I ⁻	1:500	I ⁻	-
SO ₄ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻	1:500	S ₂ O ₃ ²⁻	-

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 6663-1 (ISO 5667-1), Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu. (*Water quality – Sampling – Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*).
 - [2] TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), 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 (*Accuracy (trueness and precision) of measurement method and result – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method*).
 - [3] HADDAD, P.R., JACKSON, P.E. *Ion chromatography. Principles and applications*, Elsevier, Amsterdam, 1990, 776 pp. (*Journal of chromatography library*, Vol.46)
 - [4] WEISS, J. *Handbook of ion chromatography*, 3rd edition, 2 volumes, Weiss T., translator, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, 894 pp.
 - [5] MEYER, V.R. Errors in the area determination of incompletely resolved chromatographic peaks. *J. Chromatogr. Sci.*, **33**, 1995, pp. 26-33
 - [6] GRIZE, Y.-L., SCHMIDLI, H., BORN, J. Effect of intergration parameters on high-performance liquid chromatographic method development and validation. *J. Chromatogr. A*, **686**, 1994, pp. 1-10
 - [7] FRITZ, J.S., GJERDE, D.T. *Ion chromatography*, 3rd edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, 254 pp.
-