

TCVN 6494-4 : 2000

ISO 10304-4 : 1997

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH CÁC ANION
HOÀ TAN BẰNG SẮC KÝ LỎNG ION –
PHẦN 4: XÁC ĐỊNH CLORAT, CLORUA VÀ CLORIT
TRONG NƯỚC NHIỄM BẦY THẤP**

Water quality – Determination of dissolved anion

by liquid chromatography of ions

Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water

with low contamination

HÀ NỘI -2000

Lời nói đầu

TCVN 6194-4 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO10304-4 : 1997.

TCVN 6194-4 : 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 các anion hòa tan bằng sắc ký lỏng ion

Phần 4: Xác định clorat, clorua và clorit trong nước nhiễm bẩn thấp

Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định các anion clorat, clorua và clorit hòa tan trong nước nhiễm bẩn thấp (thí dụ nước uống, nước thô hay nước bể bơi).

Mẫu nước được xử lý trước (thí dụ pha loãng) và sử dụng detector độ dẫn (CD), detector UV (UV) hoặc detector ampe (AD) tạo nên những khoảng làm việc cho trong bảng 1.

Bảng 1 – Khoảng làm việc của phương pháp phân tích

Anion	Khoảng làm việc mg/l*	Phát hiện bằng
Clorat	0,03 đến 10	CD
Clorua	0,1 đến 50	CD
Clorit**	0,05 đến 1 0,1 đến 1 0,01 đến 1	CD UV; λ = 207 nm đến 220 nm AD; 0,4 đến 1,0 V

* Khoảng làm việc bị hạn chế bởi dung tích trao đổi ion của cột. Pha loãng mẫu đến khoảng làm việc, nếu cần.

** Khoảng làm việc tối thiểu của clorit 0,05 mg/l nhận được khi kiểm tra đường chuẩn, nhưng phép thử liên phòng thí nghiệm (phụ lục A, bảng A4) chỉ ra rằng thu được độ đúng như vậy là khó. Do đó cần chú ý khi làm việc ở khoảng thấp của phương pháp này.

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 xử lý và bảo quản mẫu.

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 6494-1: 1999 (ISO 10304-1:1992) Chất lượng nước – Xác định các anion hòa tan bằng sắc ký lỏng ion – Phần 1: Xác định florua, clorua, bromua, nitrat, nitrit, phosphat và sunfat trong nước thải.

TCVN 6494-2: 2000 (ISO 10304-2:1995) Chất lượng nước – Xác định các anion hòa tan bằng sắc ký lỏng ion – Phần 2: xác định bromua, clorua, nitrat, nitrit, orthophosphat và sunfat trong nước thải.

TCVN 6494-3: 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, thiocyanat và thiosunfat.

TCVN 6637: 2000 (ISO 10530:1992) Chất lượng nước – Xác định sunfua hòa tan – Phương pháp đo quang dùng metylen xanh.

3 Cản trở

3.1 Các axit hữu cơ như mono- và dicarboxylic hoặc các sản phẩm phụ trong tẩy uế, khử trùng (thí dụ axit cloroaxetic) có thể gây cản trở.

3.2 Các chất hữu cơ tan có thể phản ứng với điện cực làm việc trong detector ampe kế làm giảm độ nhạy.

3.3 Sắt, mangan, florua, cacbonat, nitrit và nitrat có thể cản trở việc xác định clorat, clorua và clorit. Nồng độ cho trong bảng 2 là cho detector độ dẫn, UV và detector ampe.

3.4 Clorua và bromua nồng độ lớn có thể gây cản trở việc xác định clorit và clorat. Loại clorua và bromua bằng trao đổi ion (8.2).

3.5 Các hạt rắn và các hợp chất hữu cơ (như dầu khoáng, chất tẩy rửa, các axit humic) làm giảm tuổi thọ của cột tách. Cần loại chúng trước khi phân tích (điều 8).

Bảng 2– Sự cản trở qua lại của các anion

Tỷ lệ nồng độ * của ion cần đo/ ion cản trở	Phương pháp phát hiện
1 phần clorat/ 50 phần bromua	CD
1 phần clorat/ 500 phần nitrat	CD
1 phần clorua/ 500 phần florua	CD
1 phần clorua/ 1000 phần clorit	CD
1 phần clorua/ 50 phần nitrit	CD
1 phần clorit/ 100 phần florua	CD
1 phần clorit/ 10 phần florua	UV
1 phần clorit/ 1000 phần cacbonat	CD
1 phần clorit/ 1000 phần clorua	CD/ UV/ AD
1 phần clorit/ 100 phần nitrit	AD

* Khi các yêu cầu chất lượng ở điều 7 (thí dụ xem hình 2 và 3) không đạt thì mẫu phải pha loãng.

4 Nguyên tắc

Sắc ký lỏng tách clorat, clorua và clorit nhờ cột tách. Anionit dung lượng thấp được dùng làm pha tĩnh, các dung dịch nước của muối axit y-lu đơn chức hay hai chức được dùng như pha động (dung dịch rửa giải, 5.11).

Đo bằng detector độ dẫn (CD), UV hoặc detector ampe (AD).

Khi dùng detector độ dẫn thì dung dịch rửa giải cần phải có độ dẫn đủ thấp. Do đó, detector độ dẫn thường kết hợp với thiết bị nén (cationit), nó làm giảm độ dẫn của dung dịch rửa giải và chuyển các chất trong mẫu thành axit tương ứng.

Detector UV đo độ hấp thụ trực tiếp hoặc gián tiếp.

Detector ampe đo clorit thông qua đo dòng sinh ra bởi oxi hóa clorit. Thế oxi hóa clorit phụ thuộc vào pH của dung dịch rửa giải. Việc dùng điện cực cacbon đã tỏ ra là có kết quả.

Nồng độ các anion được xác định bằng đường chuẩn. Trường hợp riêng có thể yêu cầu hiệu chuẩn bằng phương pháp thêm chuẩn.

5 Thuốc thử

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích. Cân chính xác đến 1 % khối lượng. Nước cần có độ dẫn điện < 0,01 mS/m và không chứa các hạt kích thước > 0,45 μm . Sự tăng độ dẫn điện do hấp thụ cacbon dioxit không cản trở việc xác định.

5.1 Natri hydrocacbonat, NaHCO_3 .

5.2 Natri cacbonat, Na_2CO_3 .

5.3 Tris (hydroxymetyl) aminometan, $\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$.

5.4 Acetonitril, CH_3CN .

5.5 Dung dịch natri hydroxit, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

5.6 Axit benzoic, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.

5.7 Dung dịch kali hydroxit, $c(\text{KOH}) = 0,5 \text{ mol/l}$.

5.8 Natri clorit, NaClO_2 (80 %).

5.9 Natri clorua, NaCl .

5.10 Natri clorat, NaClO_3 .

5.11 Dung dịch rửa giải

Có nhiều loại dung dịch rửa giải được dùng, sự lựa chọn dựa trên loại cột tách và detector. Cần theo hướng dẫn của hãng sản xuất cột để chọn chính xác thành phần dung dịch rửa giải. Những dung dịch cho ở 5.11.1.2; 5.11.1.4; 5.11.2.2 và 5.11.2.3 chỉ là những thí dụ.

Sự chọn thuốc thử cho dung dịch rửa giải thông dụng chung được trình bày ở 5.1 đến 5.7. Nên chuẩn bị dung dịch rửa giải từ các dung dịch đặc.

Loại bỏ khí cho mọi dung dịch rửa giải. Tiến hành các bước để tránh cho dung dịch rửa giải hấp thụ lại khí trong khi vận hành (thí dụ phun heli). Giữ dung dịch rửa giải trong tối và thay mới sau ba ngày để giảm sự sinh trưởng của vi khuẩn hoặc tảo.

5.11.1 Thí dụ dung dịch rửa giải dùng cho sắc ký ion với kỹ thuật nén

Để dùng kỹ thuật nén, natri hydroxit và các dung dịch muối axit yếu phân ly như natri cacbonat / natri hydrocacbonat, natri hydrocacbonat, và natri tetraborat có thể được dùng.

5.11.1.1 Natri cacbonat / Natri hydrocacbonat đặc

Để pha dung dịch rửa giải đặc:

Hòa tan 19,1 g natri cacbonat (5.2) và 14,3 g natri hydrocacbonat (5.1) trong bình định mức 1000 ml bằng nước (điều 5) rồi định mức bằng nước.

Dung dịch chứa 0,18 mol/l natri cacbonat và 0,17 mol/l natri hydrocacbonat. Dung dịch này bền nhiều tháng nếu giữ ở 2 °C đến 6 °C.

5.11.1.2 Dung dịch rửa giải natri cacbonat / natri hydrocacbonat

Dung dịch sau dùng để xác định clorat, clorua và clorit:

Dùng pipet hút 50 ml dung dịch (5.11.1.1) vào bình định mức 5000 ml, thêm nước đến vạch (điều 5).

Dung dịch chứa 0,0018 mol/l natri cacbonat và 0,0017 mol/l natri hydrocacbonat. Chứa dung dịch vào chai thủy tinh màu nâu và cứ ba ngày lại thay mới.

5.11.1.3 Natri hydrocacbonat đặc

Để pha dung dịch rửa giải đậm đặc:

Hòa tan 8,4 g natri hydrocacbonat (5.1) vào bình định mức 1000 ml, thêm nước (điều 5) đến vạch mức.

Dung dịch chứa 0,1 mol/l natri hydrocacbonat. Dung dịch này bền nhiều tháng nếu để ở 2 °C đến 6 °C .

5.11.1.4 Dung dịch rửa giải natri hydrocacbonat

Dung dịch rửa giải này dùng để xác định clorat, clorua và clorit.

Dùng pipet hút 50 ml dung dịch (5.11.1.3) vào bình định mức 5000 ml và thêm nước (điều 5) đến vạch.

Dung dịch chứa 0,001 mol/l natri hydrocacbonat. Cứ ba ngày lại thay mới.

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

Sắc ký ion không dùng kỹ thuật nén, các dung dịch muối thí dụ kali hydrophthalat, axit *p*-hydroxybenzoic, natri borat/natri gluconat, kali hydroxit và natri benzoat được dùng. Các dung dịch cần chứa các phần thêm khác nhau, thí dụ rượu. Nồng độ các muối thường trong khoảng 0,000 5 mol/l đến 0,01 mol/l.

5.11.2.1 Axit benzoic đặc

Để chuẩn bị dung dịch rửa giải đậm đặc:

Hòa tan 3,664 g axit benzoic (5.6) trong cốc 1000 ml và thêm khoảng 950 ml nước (điều 5). Điều chỉnh pH dung dịch đến khoảng 4,2 bằng tris (hydroxymetyl) aminometan (5.3; thêm chất này vào dưới dạng rắn hoặc dung dịch đậm đặc). Đun nhẹ và khuấy cho tan (60 °C đến 80 °C). Sau khi tan hết, chuyển dung dịch nguội vào bình định mức 1000 ml và thêm 10 ml acetonitril (5.4). Điều chỉnh pH dung dịch đến 4,6 bằng tris (hydroxymetyl) aminometan (5.3; thêm chất này vào dưới dạng rắn hoặc dung dịch) và định mức bằng nước (điều 5).

Dung dịch chứa 0,03 mol/l axit benzoic và khoảng 1 % acetonitril và bền khoảng một tháng nếu giữ ở 2°C đến 6 °C.

5.11.2.2 Dung dịch rửa giải axit benzoic

Để xác định clorat, clorua và clorit, các dung dịch rửa giải sau được dùng:

Lấy 100 ml (5.11.2.1) và 20 ml acetonitril (5.4) vào bình định mức 1000 ml và thêm nước đến vạch (điều 5).

TCVN 6494-4: 2000

Dung dịch chứa 0,003 mol/l axit benzoic và khoảng 2 % acetonitril. pH của dung dịch rửa giải là 4,65.
Thay mới sau bảy ngày.

5.11.2.3 Dung dịch rửa giải kali hydroxit

Để xác định clorat, clorua, clorit, các dung dịch rửa giải sau được dùng:

Lấy 500 ml nước (điều 5) vào bình định mức 1000 ml, thêm 10 ml kali hydroxit (5.7) rồi thêm nước đến vạch.

Dung dịch chứa 0,005 mol/l kali hydroxit. Thay mới sau ba ngày.

5.12 Dung dịch gốc

Pha các dung dịch gốc nồng độ $\rho = 1000$ mg/l cho mỗi loại anion clorat, clorua, clorit.

Hòa tan một lượng thích hợp mỗi chất (5.8, 5.9, 5.10) đã chuẩn bị như trong bảng 3 trong khoảng 800 ml nước (điều 5, đuổi khí bằng nitơ hoặc heli) trong bình định mức 1000 ml, thêm 1 ml natri hydroxit (5.5). Thêm nước đến vạch. Dung dịch bên như chỉ ra ở bảng 3.

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

Bảng 3 – Phần khối lượng, các gợi ý về xử lý trước và bảo quản dung dịch gốc

Anion	Hợp chất	Nồng độ dẫn xuất lấy từ lượng cân g/l	Xử lý trước	Bảo quản
Clorat	NaClO ₃	1,2753 ± 0,013	Chỉ để trong bình hút ẩm	Trong bình thủy tinh, bền 1 tháng nếu để ở 2 °C đến 6 °C.
Clorua	NaCl	1,6484 ± 0,017	Sấy ở 105 °C	Trong bình polyetylen, bền 3 tháng nếu để ở 2 °C đến 6 °C
Clorit*	NaClO ₂	Khoảng 1,7	Chỉ để trong bình hút ẩm	Trong bình thủy tinh, bền 1 tuần lễ nếu để ở 2 °C đến 6 °C và trong tối

* Nồng độ dung dịch gốc clorit cần được xác định bằng phương pháp iod trước khi dùng [xem TCVN 6637: 2000 (ISO 10530), phụ lục A].

5.13 Dung dịch tiêu chuẩn

Tùy theo nồng độ cần xác định, pha các dung dịch tiêu chuẩn có thành phần và nồng độ thích hợp từ dung dịch gốc (5.12). Sự thay đổi nồng độ gây ra do tương tác với thành bình sẽ tăng khi nồng độ anion giảm. Giữ các dung dịch tiêu chuẩn trong bình polyetylen (PE). Chú ý rằng trong natri clorit có thể chứa đến 20 % natri clorua. Pha dung dịch tiêu chuẩn clorit như 5.13.2 để tránh nhiễm bẩn clorua, thí dụ dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp (5.13.1).

5.13.1 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp clorat và clorua

TCVN 6494-4: 2000

Nồng độ dung dịch này là

$$\rho (\text{ClO}_3^-, \text{Cl}^-) = 10 \text{ mg/l}$$

Dùng pipet hút 1ml mỗi dung dịch gốc clorat và clorua (5.12) vào bình định mức 100 ml, thêm 0,1 ml dung dịch natri hydroxit (5.5) và định mức bằng nước (điều 5).

Pha dung dịch này dùng trong ngày.

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

5.13.2 Dung dịch tiêu chuẩn clorit

Nồng độ của dung dịch này là:

$$\rho (\text{ClO}_2^-) = 10 \text{ mg/l}$$

Dùng pipet hút 1 ml dung dịch gốc clorit (5.12) vào bình định mức 100 ml, thêm 0,1 ml dung dịch natri hydroxit (5.5) và định mức bằng nước (điều 5).

Pha dung dịch này dùng trong ngày.

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

5.14 Dung dịch hiệu chuẩn anion

5.14.1 Dung dịch hiệu chuẩn clorat, clorua

Tùy theo nồng độ anion cần xác định, dùng các dung dịch gốc (5.12) hoặc dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp (5.13.1) chuẩn bị từ 5 đến 10 dung dịch hiệu chuẩn phân bố càng hết khoảng làm việc càng tốt.

Thí dụ để pha khoảng 0,1 mg/l đến 1,0 mg/l ClO_3^- , Cl^- thì làm như sau:

Dùng pipet hút vào dãy bình định mức dung tích 100 ml các thể tích 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml, 6 ml, 7 ml, 8 ml, 9ml và 10 ml dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp (5.13.1), thêm 0,1 ml natri hydroxit (5.5) và định mức bằng nước (điều 5). Nồng độ ClO_3^- và Cl^- trong các dung dịch hiệu chuẩn này là 0,1 mg/l; 0,2 mg/l; 0,3 mg/l; 0,4 mg/l; 0,5 mg/l; 0,6 mg/l; 0,7 mg/l; 0,8 mg/l; 0,9 mg/l và 1,0 mg/l.

Pha các dung dịch hiệu chuẩn dùng trong ngày.

5.14.2 Dung dịch hiệu chuẩn clorit

Tùy theo nồng độ anion cần xác định, dùng dung dịch gốc (5.12) hoặc dung dịch tiêu chuẩn clorit (5.13.2) để chuẩn bị từ 5 đến 10 dung dịch hiệu chuẩn phân bố càng hết trên khoảng làm việc càng tốt.

Thí dụ, để pha loãng 0,1 mg/l đến 1,0 mg/l ClO_2^- thì làm như sau:

Dùng pipet hút vào dây bình định mức dung tích 100 ml các thể tích 1 ml; 2 ml; 3 ml; 4 ml; 5 ml; 6 ml; 7 ml; 8 ml; 9 ml; và 10 ml dung dịch tiêu chuẩn clorit (5.13.2), thêm 0,1 ml natri hydroxit (5.5) và định mức bằng nước (điều 5). Nồng độ ClO_2^- của các dung dịch hiệu chuẩn này là 0,1 mg/l; 0,2 mg/l; 0,3 mg/l; 0,4 mg/l; 0,5 mg/l; 0,6 mg/l; 0,7 mg/l; 0,8 mg/l; 0,9 mg/l và 1,0 mg/l.

Pha các dung dịch hiệu chuẩn dùng trong ngày.

5.15 Dung dịch trắng

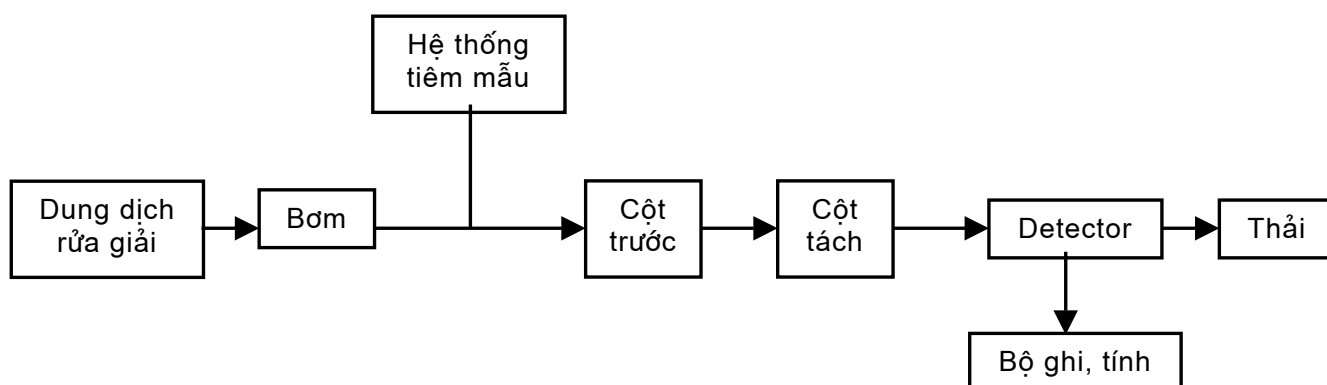
Cho nước vào bình định mức 100 ml đến vạch (điều 5) và thêm 0,1 ml natri hydroxit (5.5).

6 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm và:

6.1 Hệ thống sắc ký ion, phù hợp với yêu cầu chất lượng ở điều 7. Nói chung, gồm những phần sau (xem hình 1):

- bình chứa dung dịch rửa giải;
- bơm, thích hợp cho HPLC;
- hệ thống tiêm mẫu, có vòng mẫu (thí dụ 50 μl);
- cột trước (xem 9.2), thí dụ chứa cùng loại nhựa như cột tách hoặc polyme lỗ lớn;
- cột tách với hiệu suất tách đã định (điều 7);
- detector độ dẫn (có hoặc không có thiết bị nén) hoặc detector UV (thí dụ đo từ 190 đến 400 nm) hoặc detector ampe;
- thiết bị ghi (thí dụ máy ghi, tích phân có máy in);
- cột chứa pha không phân cực để xử lý trước mẫu (thí dụ polyvinylpyrrolidon hoặc RPC 18¹⁾; 8.1.9);
- cationit dạng Ag (8.2);
- cationit dạng H (8.2).



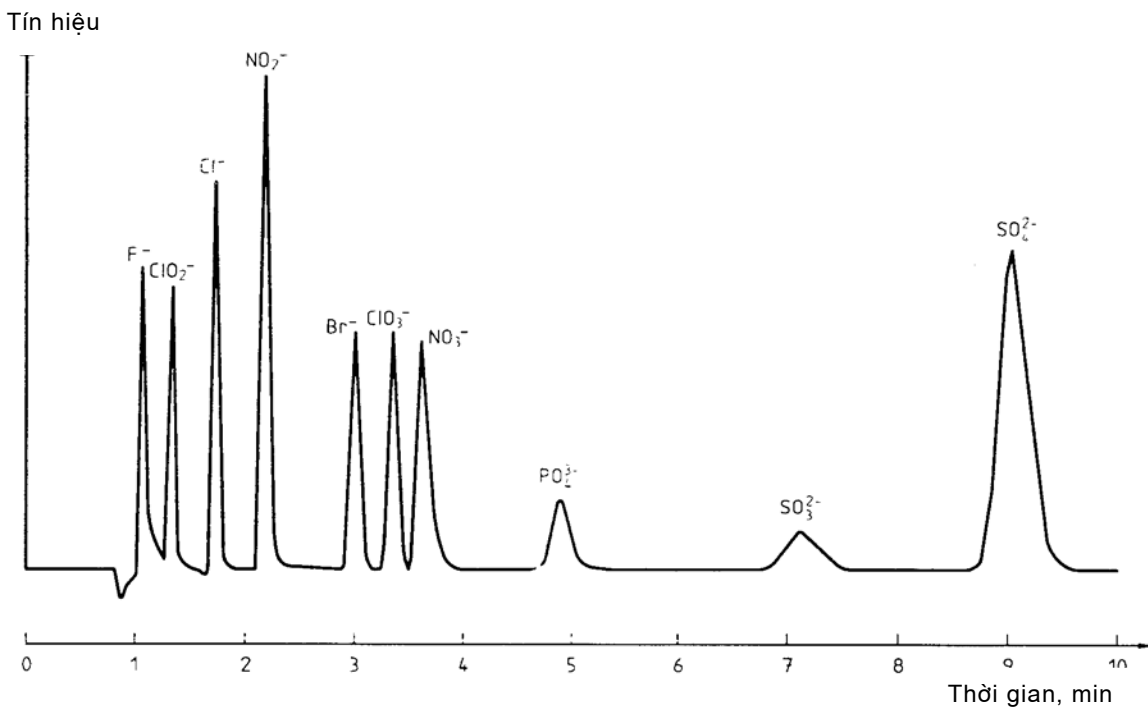
¹⁾ Việc dùng RP C18 bị hạn chế do pH của dung dịch rửa giải. Chỉ dùng cột đặc biệt, không dùng cột thường.

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

7 Yêu cầu chất lượng đối với cột tách

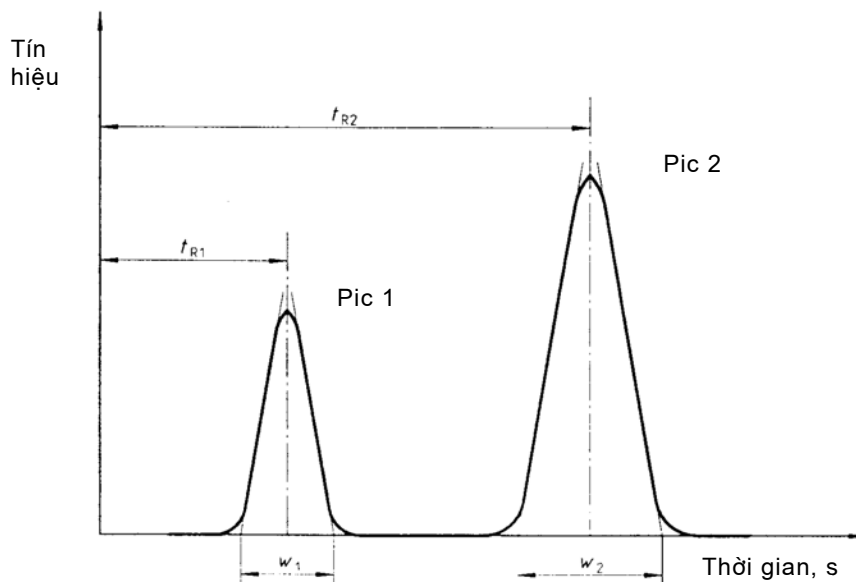
Thiết lập điều kiện tách để các anion cản trở (florua, clorit, clorua, nitrit, bromua, clorat và nitrat) ở nồng độ 1 mg/l mỗi loại (xem hình 2) không cản trở việc xác định các anion ở nồng độ 1 mg/l.

Đọc sắc đồ của mẫu và dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ cao hơn, độ phân giải pic (peak) R không dưới $R = 1,3$ [xem công thức (1) và hình 3].



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

Hình 2 – Thí dụ về sắc đồ từ một cột phù hợp với tiêu chuẩn này



Hình 3 – Biểu diễn đồ thị các thông số dùng để tính độ phân giải pic (peak)R.

Tính độ phân giải pic R theo công thức (1):

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

trong đó:

- $R_{2,1}$ là độ phân giải của cặp pic 2 và 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 ²⁾ là chiều rộng pic trên trục thời gian của pic 1, tính bằng giây;
- w_2 ²⁾ là chiều rộng pic trên trục thời gian của pic 2, tính bằng giây.

8 Lấy mẫu và xử lý mẫu trước

8.1 Những yêu cầu chung

8.1.1 Điều quan trọng là phòng thí nghiệm phải nhận được mẫu thực sự đại diện và không bị hỏng hoặc thay đổi khi vận chuyển, lưu giữ. Lấy mẫu không thuộc tiêu chuẩn này.

8.1.2 Dùng bình thủy tinh hay polyetylen sạch để lấy mẫu.

8.1.3 Sau khi lấy mẫu cần điều chỉnh pH đến $10 \pm 0,5$ bằng dung dịch natri hydroxit (5.5).

Chú thích – Chú ý phòng nhiễm bẩn Cl^- khi dùng các điện cực đo pH.

8.1.4 Sau khi chuyển mẫu đến phòng thí nghiệm, lọc mẫu qua màng lọc (cỡ lỗ $0,45 \mu m$) để tránh hấp phụ của các anion lên hạt rắn hoặc tránh vi khuẩn chuyển hóa các anion.

8.1.5 Nếu không phân tích ngay được thì ổn định mẫu đã lọc bằng cách làm lạnh ($2^\circ C$ đến $6^\circ C$) hoặc đông lạnh ($-16^\circ C$ đến $-20^\circ C$) và bảo quản trong tủ lạnh thích hợp.

8.1.6 Sử dụng kết quả của phép đo thay đổi pH gây ra, cần kiểm tra pH trước khi titrimetry, điều chỉnh pH của mẫu vào dung dịch rửa giải nếu cần (5.11).

8.1.7 Trước khi titrimetry cần lọc mẫu mới lấy qua màng (cỡ $0,45 \mu m$) để loại bỏ hạt rắn nếu có.

²⁾ w_1 và w_2 là đáy của tam giác cân lấy bằng 4 lần độ lệch chuẩn của pic Gauss.

8.1.8 Trộn mẫu mung 1c lùm « nhiễm mẫu (thực dĩ chèn trộn mung 1c b)» ng mẫu vụn b phần qua 1c 0,1 (tiền).

8.1.9 N²c bP « nhiễm bí chất h÷u c⁻ ở thể lùm kng c^t t³ch. N²n pha lo^{ng} mẫu n²c vụn qua pha kng ph⁰n các [thực dĩ polyvinylpyrrolidon, 6.1 h)] tr²c khi ti²m mẫu(9.2).

8.1.10 Xô lý dung dPch tr³ng (5.15) vụn c³c dung dPch hi⁰u ch⁰n (5.14) g⁰ng nh⁻ xô lý mẫu.

8.1.11 Tỉ lệ theo 8.2 n⁰u thấy mắc clorua h⁰c bromua c⁰ng trí vi⁰c x³c 0⁰nh clorit vụn clorat.

8.2 Xô lý mẫu tr²c trong tr⁻ang h⁰p mắc clorua vụn bromua cao

N⁰u clorua h⁰c bromua¹ mắc m⁰ 0⁰ ph⁰n gi⁰li pic kng ch⁰ng nh⁰n 0⁻c (xem 0⁰il⁰ 7) th^x ph⁰li gi⁰li m⁰ng 0⁰ b⁰ng c³ch d⁰ng cationit nh⁻ sau:

- pha lo^{ng} mẫu n⁰u c⁰n, dĩ qua cationit d⁰ng Ag³) [6.1 i)] 0⁰ l⁰i c³c halogenua khí mẫu;
- dĩ n²c 1c qua cationit d⁰ng H³) [6.1 j)] 0⁰ l⁰i ion b¹c h⁰βa tan trong dung dPch;
- lùm s³4c ký mẫu 0⁰ xô lý theo 0⁰il⁰ 9;
- xô lý dung dPch tr³ng (5.15) vụn c³c dung dPch hi⁰u ch⁰n (5.14) t⁻ng t³.

9 C³ch tỉn h⁰nh

Đặt hệ thống sắc ký ion (6.1) theo hướng dẫn của hãng sản xuất (máy chỉ sẵn sàng làm việc khi đường nền ổn định). Tiến hành chuẩn hóa như 9.1. Đo mẫu và dung dịch trắng (5.15) như 9.2.

9.1 Chuẩn hoá

Tiêm các dung dịch hiệu chuẩn. Định vị trí các pic anion bằng cách so sánh thời gian lưu với các dung dịch tiêu chuẩn (xem 5.14). Chú ý rằng thời gian lưu có thể phụ thuộc nồng độ và thành phần mẫu. Dùng diện tích pic (hoặc chiều cao) để tính nồng độ anion.

Chuẩn hoá lần đầu và điều đặn sau đó cần lập hàm chuẩn [xem TCVN 6661-1: 2000(ISO 8466-1)] như sau:

9.1.1 Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn theo 5.14.

9.1.2 Phân tích các dung dịch hiệu chuẩn bằng sắc ký.

9.1.3 Dùng các số liệu nhận được để tính đường hồi qui tuyến tính. Loại bỏ nếu không tuyến tính (tiêu chuẩn tuyến tính xem ở TCVN 6661-1: 2000 (ISO 8466-1). Công thức (2) (hàm chuẩn) dùng cho ion thứ i:

³) Tráng bằng nước (điều 5) trước khi dùng.

$$Y_i = b_i \rho_i + a_0 \quad (2)$$

trong đó

Y_i là giá trị đo được, là diện tích hay chiều cao pic, biểu diễn bằng microvon giây hoặc milimet;

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

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

a_0 là điểm hàm chuẩn cắt tung độ (dung dịch trắng), tính bằng milimet hoặc microvon giây.

9.1.4 Sau đó kiểm tra tính đúng đắn liên tục của hàm chuẩn (9.3).

9.2 Đo mẫu dùng qui trình hiệu chuẩn hoá (phương pháp thêm chuẩn)

Sau khi thiết lập hàm chuẩn, tiêm mẫu đã xử lý trước (điều 8) vào máy sắc ký và đo pic như trên (điều 9).

Nói chung, phải dùng cột trước, đặc biệt là khi mẫu bị ô nhiễm bởi các chất hữu cơ (8.1.9) để bảo vệ cột tách. Có hai loại cột trước có thể dùng: cột chứa cùng loại nhựa như cột tách hoặc cột nhồi polyme lỗ lớn (6.1).

Nếu nồng độ của mẫu vượt quá dãy chuẩn thì pha loãng mẫu để phân tích. Đôi khi phải thiết lập một hàm chuẩn riêng cho khoảng nồng độ thấp.

Nếu thành phần mẫu ảnh hưởng thì dùng phương pháp thêm chuẩn để bảo đảm kết quả (so sánh thời gian lưu của mẫu thêm và mẫu không thêm).

Đo dung dịch trắng (5.15) bằng cách tương tự.

9.3 Kiểm tra tính đúng đắn của hàm chuẩn

Để kiểm tra tính đúng đắn của hàm chuẩn, đo tối thiểu hai dung dịch hiệu chuẩn có các nồng độ khác nhau ở phần giới hạn dưới và phần giới hạn trên của khoảng làm việc. Cần làm điều đó sau khi đã đặt máy (điều 9) và ít nhất sau mỗi loạt mẫu (9.2), nhưng trong mọi trường hợp, sau 20 phép đo hoặc 5 phép đo ampe met thì phải kiểm tra tính đúng đắn của hàm chuẩn.

Tính nồng độ các dung dịch hiệu chuẩn đã phân tích dùng hàm chuẩn ngược [xem điều 10, công thức (3)]. Nồng độ phải nằm trong khoảng tin cậy. Nếu hàm chuẩn không đúng, thực hiện chuẩn hoá mới (9.1).

10 Tính toán

Tính nồng độ ρ_i , tính bằng miligam trên lit, của c_i c anion trong dung dịch bằng công thức tính diện tích pic hoặc chiều cao pic và hàm chuẩn (3) (9.1.3):

$$\rho_i = \frac{y_i - a_0}{b_1} \quad (3)$$

Các đại lượng giống như công thức (2)

Phải tính đến mọi bước pha loãng.

11 Biểu thị kết quả

Kết quả được báo cáo nhiều nhất với hai số có nghĩa.

Thí dụ:

Clorat (ClO_3^-)	0,050 mg/l
Clorua (Cl^-)	35 mg/l
Clorit (ClO_2^-)	0,15 mg/l

12 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần ít nhất những thông tin sau:

- trích dẫn tiêu chuẩn này;
- nhận dạng mẫu nước;
- biểu diễn kết quả theo điều 11;
- các xử lý mẫu trước, nếu có;
- các điều kiện sắc ký: loại máy và cột, kích thước cột, tốc độ rửa giải, loại detector và các thông số của detector;
- phương pháp dùng để đánh giá (diện tích hay chiều cao pic);
- tính toán kết quả (hàm chuẩn tuyến tính, phương pháp thêm chuẩn);
- mọi 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 được tổ chức ở Đức năm 1996 với các phòng thí nghiệm của Pháp và Đức tham gia. Nhiều máy và các điều kiện phân tích phù hợp với các thông số chất lượng qui định theo phương pháp trong tiêu chuẩn này đã được dùng.

Về thành phần mẫu xem ở bảng A.1.

Số liệu thống kê kết quả trình bày trong các bảng A.2 đến A.4.

Hệ số độ lệch của phương pháp V_{x_0} (thu được từ những hàm chuẩn xây dựng tương tự như mô tả ở 9.1) được trình bày trong bảng A.5. Các số liệu của sự thử liên phòng thí nghiệm nhận được từ các phòng thí nghiệm năm 1996 ở Đức.

Bảng A.1 – Thành phần mẫu

Thông số	Mã số của mẫu			
	1 và 2	3 và 4	5 và 6	7 và 8
	Thành phần mẫu			
	Nước tổng hợp	Nước uống	Nước sông	Nước bể bơi
Dung lượng kiềm (mmol/l)	0,09	0,39	1,24	0,12
Dung lượng axit (mmol/l)	0,22	2,75	3,79	0,29
$\Sigma(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ (mmol/l)	0,61	7,7	10,6	0,82
Hydrocacbonat (mg/l)	13,3	167,3	231,2	17,8
Florua (mg/l)	0,12	0,25	0,13	0,05
Clorua (mg/l)	16,1	59,5	68,4	80,2
Nitrat (mg/l)	18,5	4,8	21,8	11,6
Phosphat (mg/l)	0,27	0,05	0,48	0,12
Sunfat (mg/l)	35,1	81,7	58,9	15,7
Bromua (mg/l)	0,21	0,06	0,08	0,005
Clorat (mg/l)	0,08
Clorit (mg/l)
Natri (mg/l)	21,5	82,5	82,1	15,1
Kali (mg/l)	31,7	3,6	4,5	2,5
Magiê (mg/l)	...	23,0	14,8	12,1
Canxi (mg/l)	...	14,1	52,1	26,3

DOC (mg/l)	0,27	0,52	0,95	0,7
------------	------	------	------	-----

Bảng A.2 – Số liệu thống kê cho clorat

Mẫu	Thành phần	N	L	KA ₁ %	x _{ref} mg/l	\bar{x} mg/l	WFR %	s _R mg/l	CV _R %	s _r mg/l	CV _r %
1	Nước tổng hợp	84	21	0,0	0,080	0,0752	94,0	0,0171	22,77	0,0060	8,01
2	Nước tổng hợp	80	20	0,0	0,200	0,1830	91,5	0,0381	20,84	0,0156	8,50
3	Nước uống	79	20	9,2	0,091	0,0902	99,1	0,0165	18,31	0,0091	10,08
4	Nước uống	87	22	1,1	0,210	0,2001	95,7	0,0455	22,63	0,0200	9,97
5	Nước sông	79	20	6,0	0,080	0,0754	94,2	0,0172	22,87	0,0067	8,94
6	Nước sông	84	21	0,0	0,200	0,1827	91,4	0,0440	24,08	0,0131	7,17
7	Nước bể bơi	88	22	0,0	0,159	0,1438	90,4	0,0266	18,50	0,0140	9,74
8	Nước bể bơi	87	22	0,0	0,280	0,2672	95,4	0,0468	17,51	0,0203	7,60

N là số giá trị phân tích
L là số phòng thí nghiệm tham gia
*KA*₁ là phần trăm giá trị loại bỏ từ các xác định lặp
*x*_{ref} là giá trị thông lệ của mẫu nước, xác định bằng phương pháp đối chứng
 \bar{x} là giá trị trung bình
WFR là độ tìm thấy (%)
*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

Chú thích – Các mẫu được thêm ClO₃⁻, ClO₂⁻, NO₃⁻, B⁻ từ dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp.

Bảng A.3 – Số liệu thống kê cho clorua

Mẫu	Thành phần	N	L	KA ₁ %	\bar{x}_{ref} mg/l	\bar{x} mg/l	WFR %	s _R mg/l	CV _R %	s _r mg/l	CV _r %
1	Nước tổng hợp	104	26	0,0	16,100	16,2308	100,8	0,8369	5,16	0,2989	1,84
2	Nước tổng hợp	104	26	0,0	16,100	16,3244	101,4	0,8763	5,37	0,3320	2,03
3	Nước uống	96	24	7,7	59,500	59,6099	100,2	1,9158	3,21	0,7913	1,33
4	Nước uống	91	23	12,5	59,500	59,5080	100,0	1,5999	2,69	0,5776	0,97
5	Nước sông	95	24	8,7	68,400	68,4916	100,1	1,9975	2,92	0,8017	1,17
6	Nước sông	100	25	3,8	68,400	68,2539	99,8	2,0774	3,04	0,9878	1,45
7	Nước bể bơi	104	26	0,0	80,200	79,6175	99,3	3,3315	4,18	1,6512	2,07
8	Nước bể bơi	91	23	12,5	80,200	79,5848	99,2	1,9850	2,49	1,0022	1,26

Chú thích 1 – Các ký hiệu xem bảng A.2.

Chú thích 2 – Các mẫu được thêm ClO₃⁻, ClO₂⁻, NO₃⁻, Br⁻ từ dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp.

Bảng A.4 – Số liệu thống kê cho clorit

Mẫu	Thành phần	N	L	KA ₁ %	x _{ref} mg/l	\bar{x} mg/l	WFR %	s _R mg/l	CV _R %	s _r mg/l	CV _r %
1	Nước tổng hợp	92	23	8,0	0,100	0,1054	105,4	0,0214	20,27	0,0059	5,64
2	Nước tổng hợp	88	22	12,0	0,300	0,3079	102,6	0,0266	8,64	0,0082	2,66
3	Nước uống	80	20	13,0	0,100	0,1248	124,8	0,0506	40,51	0,0088	7,05
4	Nước uống	76	19	17,4	0,300	0,3214	107,1	0,0467	14,54	0,0103	3,20
5	Nước sông	80	20	13,0	0,100	0,1116	111,6	0,0368	32,99	0,0059	5,27
6	Nước sông	75	19	18,5	0,300	0,3113	103,8	0,0375	12,06	0,0123	3,96
7	Nước bể bơi	91	23	8,1	0,100	0,1012	101,2	0,0291	28,74	0,0058	5,75
8	Nước bể bơi	86	22	13,1	0,300	0,3004	100,1	0,0293	9,75	0,0081	2,71

Chú thích 1 – Các ký hiệu xem bảng A.2.

Chú thích 2 – Các mẫu được thêm ClO₃⁻, ClO₂⁻, NO₃⁻, Br⁻ từ dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp.

Bảng A.5 – Đánh giá hiệu suất qua hệ số độ lệch của phương pháp (V_{xo})

Anion	Khoảng của V _{xo} %	Khoảng làm việc được kiểm tra mg/l
Clorat (ClO ₃ ⁻)	0,57 đến 3,9	0,03 đến 0,30
	1,1 đến 3,2	0,1 đến 1,0
Clorua (Cl ⁻)	0,21 đến 3,6	10 đến 100
Clorit (ClO ₂ ⁻)	0,61 đến 4,2	0,05 đến 0,50

Phụ lục B

(tham khảo)

Tài liệu tham khảo

[1] Haddad, P.R. và P.E.Jackson: Sắc ký ion. Nguyên tắc và áp dụng. *J.Chromatogr. Library*, Volume 46, Elsevier, Amsterdam, 1990.

Haddad, P.R. và P.E.Jackson: Ion Chromatography. Principles and Applications. *J. Chromatogr. Library*, Volume 46, Elsevier, Amsterdam, 1990.

[2] WeiB, J.: Sắc ký ion, xuất bản lần thứ 2, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991.

WeiB, J.: Ionenchromatographie. 2nd edition, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991

[3] Meyer, V.R.: Sai số khi xác định diện tích các pic sắc ký không tách nhau hoàn toàn. *J. Chromatogr. Sci.*, **33** (1995), 26-33.

Meyer, V.R.: Errors in the area determination of incompletely resolved chromatographic peaks. *J. Chromatogr. Sci.*, **33** (1995), 26-33.

[4] Grize, Y.-L., H. Schmidli và J.Born: Ảnh hưởng của các thông số tích phân đến sự phát triển của sắc ký lỏng hiệu suất cao và sự đúng đắn. *J.Chromatogr. Anal.*, **686** (1994), 1-10.

Grize, Y.-L., H. Schmidli và J.Born: Effect of integration parameters on high performance liquid chromatographic method development and validation. *J.Chromatogr. Anal.*, **686** (1994), 1-10.
