TCVN **T I Ê U C H U Ẩ N V I Ệ T N A M**

TCVN 6494-2 : 2000
ISO 10304-2 : 1995

CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH CÁC ANION HOÀ TAN BẰNG SẮC KÝ LỎNG ION – PHẦN 2: XÁC ĐỊNH BROMUA, CLORUA, NITRAT, NITRIT, ORTHOPHOSPHAT VÀ SUNPHAT TRONG NƯỚC THẢI

Water quality – Determination of dissolved anion by liquid chromatography of ions Part 2: Determination of bromide,chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate and sulfate in waste water

HÀ NỘI -2000

Lời nói đầu

TCVN 6194-2 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO10304-2 : 1995.

TCVN 6194-2 : 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 kí lỏng ion

Phần 2: Xác định bromua, clorua, nitrat, nitrit, orthophosphat và sunphat trong nước thải

Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions –

Part 2: Determination of bromide, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate and sulfate in waste water

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Khái quát

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định các anion bromua, clorua, nitrat, nitrit, orthophosphat và sunfat hòa tan trong nước thải.

Khoảng nồng độ làm việc nêu ở bảng 1 có thể thu được với xử lý mẫu trước thích ứng (thí dụ pha loãng) và dùng detector độ dẫn (CD) hoặc detector UV.

Bảng 1 – Khoảng nồng độ làm việc của phương pháp phân tích

Anion	Khoảng nồng độ làm việc mg/l	Phát hiện đo bằng tử ngoại (UV)trực tiếp
Bromua (Br^-)	0,05 đến 20	CD hoặc UV (200 nm đến 215 nm)
Clorua (Cl^-)	0,1 đến 50	CD
Nitrat (NO_3^-)	0,1 đến 50	CD hoặc UV (200 nm đến 215 nm)
Nitrit (NO_2^-)	0,05 đến 20	CD hoặc UV (200 nm đến 215 nm)
Orthophosphat (PO_4^{3-})	0,1 đến 20	CD
Sunfat (SO_4^{2-})	0,1 đến 100	CD
Chú thích – Khoảng làm việc bị giới hạn bởi dung lượng trao đổi của cột.		

1.2 Cản trở

1.2.1 Các axit hữu cơ như monocaboxylic hoặc dicacboxylic có thể cản trở việc xác định các anion vô cơ.

1.2.2 Trong dung dịch rửa giải được đệm (thí dụ cacbonat / hydrocacbonat) việc xác định sẽ không bị ảnh hưởng bởi pH mẫu từ 2 đến 9.

1.2.3 Sự chênh lệch nồng độ lớn giữa các anion Br^-, Cl^-, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-} và SO_4^{2-} có thể dẫn tới cản trở qua lại lẫn nhau do chúng tách nhau ra không đủ. Nồng độ nêu trong bảng 2 là nồng độ điển hình để đo bằng detector độ dẫn hoặc detector UV, với thể tích mẫu 50 µl không xuất hiện cản trở nào. Số liệu đã cho chỉ đúng khi đáp ứng các yêu cầu về cột (xem điều 6). Florua ở nồng độ cao có thể cản trở việc xác định clorua.

Bảng 2 – Cản trở qua lại của các anion

[Đo bằng độ dẫn (CD) và UV trực tiếp]

Tỷ số của nồng độ ion tan và ion cản trở		Nồng độ tối đa của ion cản trở có thể chấp nhận được [1] 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[2]		
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
NO_3^-/Br^-	1:100	Br^-	100
NO_3^-/Cl^-	1:500 (CD)	Cl^-	500
	1:2 000 (UV)	Cl^-	500
NO_3^-/SO_4^{2-}	1:500 (CD)	SO_4^{2-}	500
	1:1 000 (UV)	SO_4^{2-}	500
NO_3^-/SO_3^{2-}	1:50[2]		
NO_2^-/Cl^-	1:250 (CD)	Cl^- (CD)	100
	1:10 000 (UV)	Cl^- (UV)	500
NO_2^-/PO_4^{3-}	1:50	PO_4^{3-}	20
NO_2^-/NO_3^-	1:500	NO_3^-	500
NO_2^-/SO_4^{2-}	1:500 (CD)	SO_4^{2-}	500
	1:1 000 (UV)	SO_4^{2-}	500

Bảng 2 (kết thúc)

Tỷ số của nồng độ ion tan và ion cản trở		Nồng độ tối đa của ion cản trở có thể chấp nhận được [1] mg/l	
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^-	400
PO_4^{3-}/NO_2^-	1:100	NO_2^-	100
PO_4^{3-}/SO_4^{2-}	1:500	SO_4^{2-}	500
PO_4^{3-}/SO_3^{2-}	1:50[2]		
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[2]		
$SO_4^{2-}/S_2O_3^{2-}$	1:500		
SO_4^{2-}/I^-	1:500		

1) Pha loãng mẫu nếu nồng độ chất cản trở vượt quá giá trị đã cho.

2) Khi có NO_3^-, việc xác định SO_3^{2-} luôn luôn bị cản trở.

1.2.4 Nồng độ cao của iodua hoặc thiosunfat có thể gây cản trở việc xác định sunfat.

Quan hệ SO_4^{2-}/I^- hoặc $SO_4^{2-}/S_2O_3^{2-}$ hoặc $I^-/S_2O_3^{2-}$ = 1:> 500.

Sự cản trở qua lại lẫn nhau các anion như Br^-, Cl^-, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}, và SO_4^{2-} có thể thấy, nhất là khi có sunfit, thời gian lưu của ion sunfit phụ thuộc vào độ nhạy của cột tách được dùng. Các anion vô cơ như floborat hoặc clorua cũng có thể cản trở sự xác định các ion đã nêu trên.

Chú thích 1 – Sự phân định một vài anion (thí dụ nitrit) hoặc sự phát hiện chất cản trở (thí dụ axit béo) có thể làm dễ dàng bằng cách dùng detector độ dẫn và detector-UV nối tiếp nhau.

Sự liên kết anion (thí dụ Cl^-/I^-) không được nêu trong bảng 2, sẽ không cản trở trong khoảng nồng độ áp dụng đã được qui định.

Các hạt rắn và các chất hữu cơ (như dầu khoáng, các chất tẩy rửa và axit humic) làm giảm tuổi thọ của cột tách và cần được tách trước khi bắt đầu phân tích (xem điều 7).

Ion sunfua có thể gây sai số khi xác định sunfat, nên loại trước (S^{2-}) theo điều 7.

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 kĩ thuật lấy mẫu.

TCVN 5993: 1995 Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn bảo quản và xử lý 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 florua, clorua, nitrit, orthophosphat, bromua, nitrat và sunfua hòa tan bằng sắc kí lỏng ion – Phần 1: Phương pháp dùng cho nước ít ô nhiễm.

3 Nguyên tắc

Sắc kí lỏng tách các anion nhờ cột tách. Pha tĩnh là anionit và pha động thông thường là dung dịch nước của muối của các axit yếu đơn chức và đa chức (dung dịch rửa giải, xem 4.17). Detector đo độ dẫn và UV được dùng trong tiêu chuẩn này. Khi dùng detector đo độ dẫn, dung dịch rửa giải cần phải có độ dẫn đủ thấp. Vì thế, detector đo độ dẫn thường kết hợp với thiết bị nén (thí dụ cationit), nó làm giảm độ dẫn của dung dịch rửa giải và chuyển các anion được tách thành axit tương ứng.

Detector UV hoặc đo trực tiếp độ hấp thụ (xem bảng 1) hoặc khi anion không hấp thụ trong vùng tử ngoại thì đo độ giảm hấp thụ của nền gây ra bởi sự hấp thụ UV của dung dịch rửa giải (đo gián tiếp). Khi đo gián tiếp, bước sóng phụ thuộc vào thành phần dung dịch rửa giải.

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

Nếu không dùng thiết bị nén thì độ dẫn của dung dịch rửa giải cần phải thấp.

Chú thích 2 – Tài liệu tham khảo về kĩ thuật phân tích này được tóm tắt ở phụ lục A của TCVN 6494-1: 1999 (ISO 10304-1: 1992).

4 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 chất rắn lơ lửng lớn hơn 0,45 μm. Sự tăng độ dẫn điện do hấp thụ cacbon dioxit không cản trở việc xác định.

4.1 Natri hydrocacbonat ($NaHCO_3$).

4.2 Natri cacbonat (Na_2CO_3).

4.3 Kali hydrophtalat ($C_8H_5O_4K$).

4.4 Natri tetraborat ($Na_2B_4O_7.10H_20$).

4.5 Axit gluconic, $w(C_6H_{12}O_7)$ = 50 % (V/V), dung dịch nước.

4.6 Metanol (CH_3OH).

4.7 Liti hydroxit (LiOH).

4.8 Glycerin ($C_3H_8O_3$).

4.9 Acetonitril (CH_3CN).

4.10 Kali hydroxyt (KOH).

4.11 Natri bromua (NaBr).

4.12 Natri clorua (NaCl).

4.13 Natri nitrat ($NaNO_3$).

4.14 Natri nitrit ($NaNO_2$).

4.15 Kali dihydrophosphat (KH_2PO_4).

4.16 Natri sunfat (Na_2SO_4).

4.17 Dung dịch rửa giải

Phụ thuộc vào loại cột tách và detector, nhiều dung dịch rửa giải được dùng. Cần theo hướng dẫn của hãng sản xuất để chọn chính xác thành phần chất rửa giải. Thành phần dung dịch rửa giải được miêu tả ở 4.17.1 và 4.17.2.2 chỉ là thí dụ. Chọn thuốc thử dùng để chuẩn bị dung dịch rửa giải cho ở 4.1 đến 4.10.

Cần loại khí các dung dịch rửa giải hoặc chuẩn bị dung dịch rửa giải bằng cách dùng nước đã loại khí. Cần dùng biện pháp để tránh hấp thụ khí trong quá trình vận hành (thí dụ thổi heli). Giữ dung dịch rửa giải trong tối và cứ hai đến ba ngày lại thay dung dịch mới để tránh vi khuẩn và tảo phát triển.

4.17.1 Thí dụ về dung dịch rửa giải đối với sắc kí ion dùng kỹ thuật nén

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

4.17.1.1 Dung dịch natri cacbonat/natri hydrocacbonat ($NaCO_3$/$NaHCO_3$) đậm đặc

Thêm dung dịch này vào mẫu là rất tốt cho xử lý mẫu trước và chuẩn bị dung dịch rửa giải (xem 4.17.1.2).

Hòa tan 25,4 g natri cacbonat (4.2) và 25,5 g natri hydrocacbonat (4.1) trong bình định mức 1000 ml bằng nước (xem đoạn đầu của điều này) và định mức bằng nước.

Dung dịch này chứa 0,24 mol/l natri cacbonat và 0,3 mol/l natri hydrocacbonat và bền trong nhiều tháng nếu giữ ở 4 °C đến 6°C .

4.17.1.2 Dung dịch rửa giải natri cacbonat/natri hydrocacbonat (Na_2CO_3/ $NaHCO_3$)

Dung dịch rửa giải sau dùng để xác định đơn bromua, clorua, nitrit, orthophosphat và sunfat.

Lấy 50 ml dung dịch (4.17.1.1) vào bình định mức 5 000 ml rồi thêm nước đến vạch (xem đoạn đầu điều này).

Dung dịch chứa 0,002 4 mol/l natri cacbonat và 0,003 mol/l natri hydrocacbonat.

4.17.2 Thí dụ về dung dịch rửa giải đối với sắc kí ion không dùng kĩ thuật nén

Trong sắc kí không dùng thiết bị nén, các dung dịch muối (thí dụ kali hydrophtalat, axit *p*-hydroxybenzoic, natri borat/natri gluconat và natri benzoat) được sử dụng. Các dung dịch có thể được thêm, ví dụ rượu. Nồng độ các muối thường từ 0,000 5 mol/l đến 0,01 mol/l. Dung dịch rửa giải đậm đặc được chuẩn bị như mô tả trong 4.17.2.1.1 và 4.17.2.1.2. Chú ý rằng một vài dung dịch kiềm của các muối đã nêu là không bền. Điều chỉnh pH của dung dịch rửa giải sau khi pha.

4.17.2.1 Pha động dùng cho anionit trên nền silicagen

Sắc kí dùng cột nhồi silicagen, chỉ dùng dung dịch rửa giải có pH từ 1,5 đến 6,5.

4.1.7.2.1.1 Dung dịch kali hydrophtalat đậm đặc

Thêm dung dịch này vào mẫu làm thuận lợi cho việc xử lý mẫu trước và chuẩn bị dung dịch rửa giải (4.17.2.1.2).

Hòa tan 20,5 g kali hydrophtalat (4.3) trong bình định mức 1 000 ml bằng nước và thêm nước đến vạch.

Dung dịch chứa 0,1 mol/l kali hydrophtalat và bền khá lâu nếu giữ ở 4 °C đến 6 °C .

4.17.2.1.2 Dung dịch rửa giải kali hydrophtalat

Để xác định đơn clorua, nitrat, nitrit, orthophosphat và sunfat, dung dịch rửa giải sau đây là tốt.

Lấy 100 ml dung dịch (4.17.2.1.1) vào bình định mức 5000 ml. Thêm 500 ml metanol (4.6), pha loãng bằng nước (xem đoạn đầu điều này), điều chỉnh pH 5 bằng kali hydroxit (4.10) và định mức.

Dung dịch chứa 0,002 mol/l kali hydrophtalat và 10 % (*V/V*) metanol.

4.17.2.2 Dung dịch rửa giải dùng cho anionit polyme

Dung dịch rửa giải axit hay kiềm đều có thể dùng cho sắc ký lỏng ion với anionit là polyme.

Thí dụ dung dịch rửa giải axit điển hình là dung dịch chứa kali hydrophtalat. Dung dịch rửa giải bazơ là dung dịch chứa *p*-hydroxybenzen hoặc natri borat/natri gluconat.

Để xác định đơn clorua, nitrat, orthophosphat và sunfat, dung dịch rửa giải natri borat/ natri gluconat tỏ ra rất tốt. Nó được pha như sau.

Cho 0,85 g natri tetraborat (4.4) và 0,22 g liti hydroxit (4.7) vào trong bình định mức 5 000 ml. Thêm 0,6 ml axit gluconic (4.5), 3,1 ml glyxerin (4.8) và 600 ml acetonitril (4.9). Định mức bằng nước.

4.18 Dung dịch gốc

Pha các dung dịch gốc cho từng anion: bromua, clorua, nitrat, nitrit, orthophosphat và sunfat, nồng độ *p* của 1000 mg/l.

Hòa tan những lượng thích hợp của từng chất như trong bảng 3 trong bình định mức 1 000 ml bằng một ít nước. Thêm nước đến vạch. Các dung dịch này bền nhiều tháng nếu giữ ở 4 °C đến 6 °C.

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

Chú thích 3 – Nitrit đã bị oxi hóa đến nitrat, do đó dung dịch tiêu chuẩn nitrit phải chuẩn bị ngay trong ngày dùng.

Bảng 3 – Khối lượng phần chất và xử lý trước đối với dung dịch gốc

Anion	Muối	Khối lượng g	Xử lý trước bằng sấy [1)] Thời gian h	Nhiệt độ °C
Bromua	NaBr	1,287 7	6	105
Clorua	NaCl	1,648 4	2	105
Nitrat	$NaNO_3$	1,370 7	24	105
Nitrit	$NaNO_2$	1,499 8	1	105
Phosphat	KH_2PO_4	1,433 0	1	105
Sunfat	Na_2SO_4	1,479 0	1	105

1) Để nguội trong bình hút ẩm sau khi sấy.

4.19 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp

4.19.1 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp I

Nồng độ của dung dịch này như sau:

$\rho(Br^-, NO_2^-, PO_4^{3-})$ = 10 mg/l

$\rho(Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-})$ = 100 mg/l.

Dùng pipet hút những thể tích đã cho trong bảng 4, cho vào bình định mức 100 ml, thêm nước đến vạch mức.

Giữ các dung dịch này trong bình polyetylen. Nếu giữ ở 4 °C đến 6 °C các dung dịch này bền trong một tuần lễ.

Bảng 4 – Thể tích các dung dịch gốc để pha dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp I

Anion	Dung dịch gốc ml	Nồng độ anion mg/l
Br^-	1	10
Cl^-	10	100
NO_3^-	10	100
NO_2^-	1	10
PO_4^{3-}	1	10
SO_4^{2-}	10	100

4.19.2 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp II

Nồng độ của dung dịch này như sau:

$\rho(Br^-, NO_2^-, PO_4^{3-})$ = 1 mg/l

$\rho(Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-})$ = 10 mg/l.

Dùng pipet hút 10 ml dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp I (4.19.1) cho vào bình định mức 100 ml và thêm nước đến vạch.

Giữ dung dịch trong bình polyetylen.

Dung dịch chỉ bền hai ngày, kể cả khi giữ ở 4 °C đến 6 °C.

4.19.3 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp III

Nồng độ của dung dịch này như sau:

$\rho(Br^-, NO_2^-, PO_4^{3-})$ = 0,1 mg/l

$\rho(Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-})$ = 1,0 mg/l.

Dùng pipet hút 1 ml dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp I (4.19.1) cho vào bình định mức 100 ml và thêm nước đến vạch.

Nên giữ dung dịch trong bình polytetrafloetylen-hexafluor-propylen (FEP) hoặc polyetylen dày (PE-HD).

Dung dịch không bền. Chỉ pha trong ngày dùng.

4.20 Dung dịch hiệu chuẩn anion

Tùy theo nồng độ anion dự kiến trong mẫu, dùng dung dịch gốc (4.18) hoặc các dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp I, II và III (4.19.1 đến 4.19.3) để chuẩn bị năm đến mười dung dịch hiệu chuẩn phủ kín dãy nồng độ dự định làm việc.

Thí dụ, để pha loãng dung dịch từ 0,1 mg/l đến 1,0 mg/l Br^-, NO_2^-, PO_4^{3-} và từ 1 mg/l đến 10 mg/l Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-} thì làm như sau: Dùng pipet hút vào một dãy bình định mức loại dung tích 100 ml : 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4ml, 5 ml, 6 ml, 7 ml, 8 ml, 9 ml và 10 ml dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp I (xem 4.19.1), định mức bằng nước và thêm 1 ml dung dịch rửa giải đậm đặc (xem 4.17).

Việc thêm 1 ml dung dịch rửa giải (4.17.1.1 và 4.17.2.1.1.) làm giảm nồng độ các dung dịch hiệu chuẩn. Tuy nhiên, sự lệch này được bù bằng cách xử lý mẫu tương tự (xem điều 7).

Các dung dịch hiệu chuẩn cần được pha trong ngày dùng.

Nồng độ các dung dịch hiệu chuẩn này được trình bày trong bảng 5.

Bảng 5 – Nồng độ các dung dịch hiệu chuẩn

Anion	Nồng độ các dung dịch chuẩn mg/l
	Khoảng làm việc 0,1 mg/l đến 1,0 mg/l
Br^-	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0
NO_2^-	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0
PO_4^{3-}	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0
	Khoảng làm việc 1,0 mg/l đến 10,0 mg/l
Cl^-	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10
NO_3^-	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10
SO_4^{2-}	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10

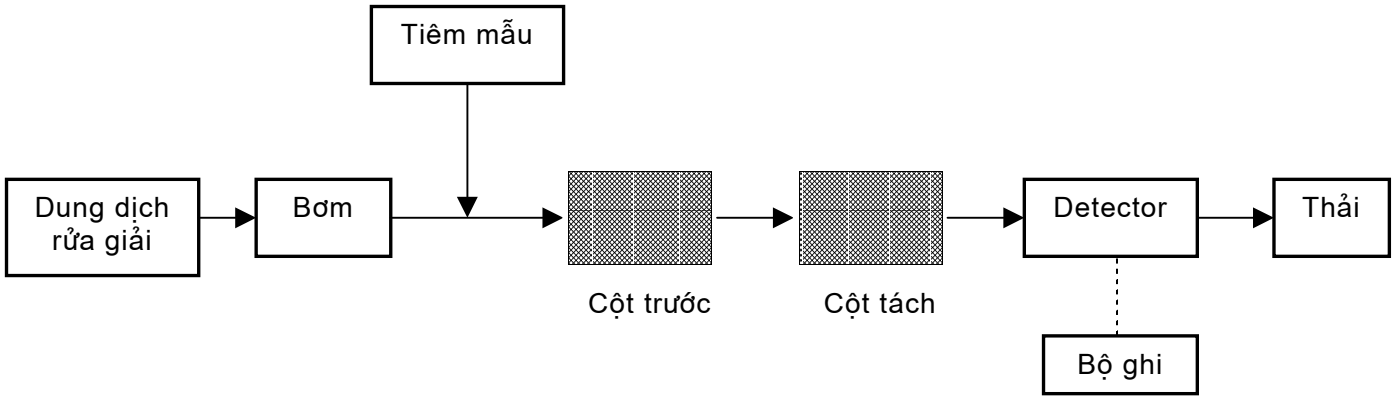
4.21 Dung dịch trắng

Lấy bình định mức loại dung tích 100 ml, định mức bằng nước rồi thêm 1 ml dung dịch rửa giải (4.17.1.1 hoặc 4.17.2.1.1).

5 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị thông thường trong phòng thí nghiệm và:

5.1 Hệ thống sắc kí ion, phù hợp với yêu cầu chất lượng ở điều 6. Nói chung, phải gồm những bộ phận sau (xem hình 1).



Hình 1 – Sơ đồ nguyên lý hệ thống sắc kí ion

5.1.1 Hệ thống sắc kí trao đổi ion, gồm những phần sau**:**

- bình chứa dung dịch rửa giải;
- bơm có đặc tính cho HPLC (sắc kí ion hiệu suất cao);
- hệ thống tiêm mẫu vào vòng mẫu (thí dụ vòng mẫu 50 μl);
- cột trước (xem 7.2);
- cột tách với hiệu suất tách được yêu cầu (xem điều 6);
- detector độ dẫn, có hoặc không có thiết bị nén và, hoặc detector UV;
- thiết bị ghi (thí dụ bộ tích phân với vẽ và in).

5.2 Các thiết bị bổ sung

- tủ sấy;
- bình hút ẩm;
- bình định mức, dung tích 100 ml, 1 000 ml và 5 000 ml;
- bình định mức bằng chất dẻo, dung tích 100 ml, dùng cho các nồng độ thấp (thí dụ < 0,1 mg/l);

– pipet chia độ từ 1 ml đến 10 ml hoặc bơm tiêm microlit;

– máy lọc màng có màng lọc cỡ lỗ 0,45 μm;

– ống chiết pha rắn với pha tĩnh không phân cực để xử lý trước mẫu (thí dụ RP C 18 hoặc polyvinylpyrolidon).

6 Yêu cầu chất lượng của cột tách

Cột tách là phần cơ bản của hệ thống sắc kí ion. Khả năng tách của nó phụ thuộc vào nhiều thông số hoạt động, như vật liệu cột và loại dung dịch rửa giải.

Trong phạm vi tiêu chuẩn này, chỉ dùng những cột tách nào có thể tách được tất cả 6 anion (Br^-, Cl^-, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-} và SO_4^{2-}) ở nồng độ mỗi thứ 1 mg/l (xem hình 2). Nếu chỉ vài anion trong hình 2 có thể được xác định thì cột chỉ dùng cho các anion đó. Bởi vậy, độ phân giải *R* của pic (peak) không được nhỏ hơn 1,3 [xem công thức (1) và hình 3].

Tính độ phân giải *R* của cặp pic (peak) 2 và 1 bằng công thức

$$R_{2,1} = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2} \qquad \text{... (1)}$$

trong đó:

t_{R1} là thời gian lưu của pic (peak) 1, tính bằng giây;

t_{R2} là thời gian lưu của pic (peak) 2, tính bằng giây;

W_1 là chiều rộng của pic (peak) 1, tính bằng giây;

W_2 là chiều rộng của pic (peak) 2, tính bằng giây.

7 Lấy mẫu và xử lý mẫu trước

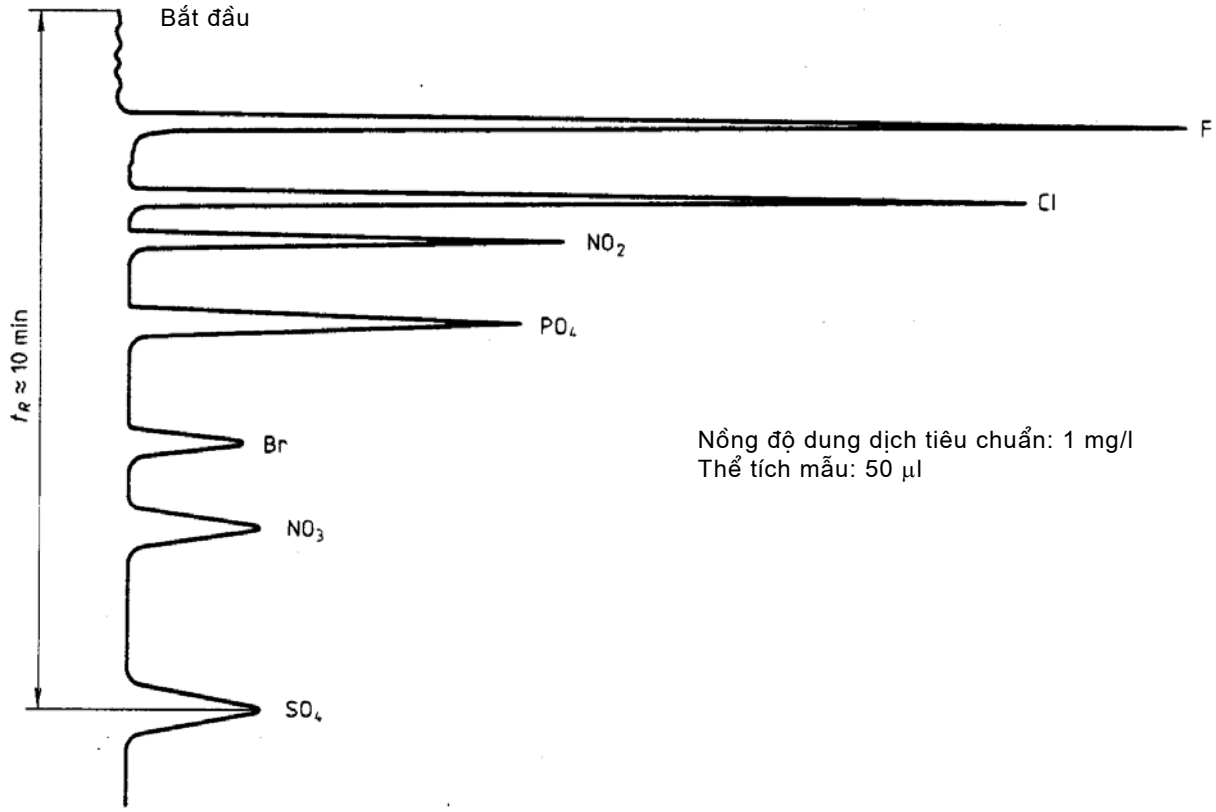
Phải lấy mẫu thực sự đại diện và mẫu không bị hỏng hoặc bị biến đổi khi vận chuyển, lưu giữ. Lấy mẫu không qui định trong tiêu chuẩn này.

Dùng bình polyetylen sạch để lấy mẫu.

Tiến hành phân tích càng nhanh càng tốt sau khi lấy mẫu. Nếu không thể được thì lọc mẫu qua màng lọc và giữ ở 4 °C đến 6 °C hoặc làm đông lạnh mẫu ở – 16 °C đến – 20 °C, miễn sao đảm bảo rằng kết quả sẽ không bị sai (thí dụ bởi kết tủa).

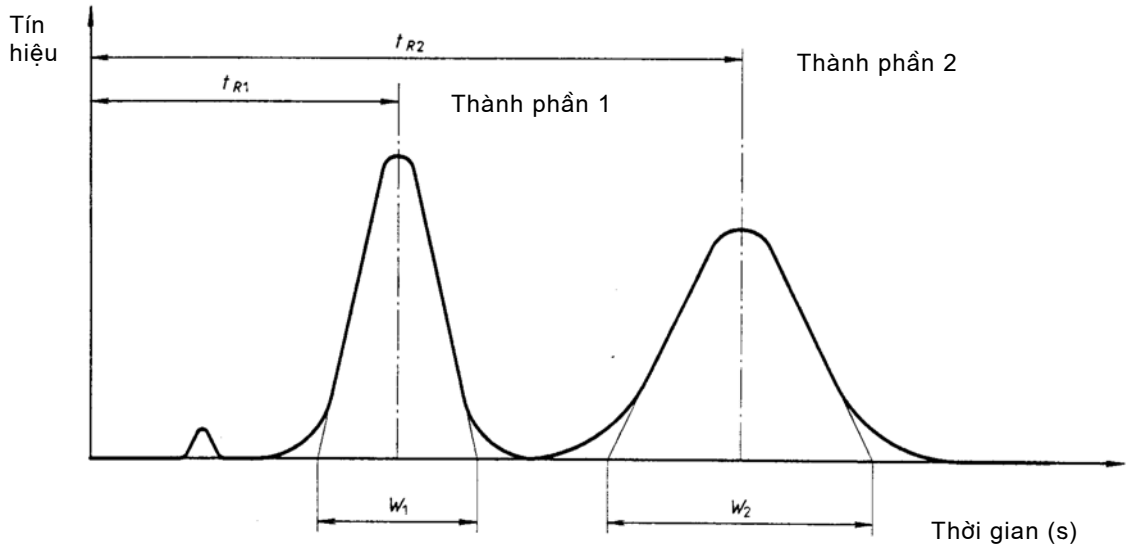
Nếu cần xác định nitrit thì lấy mẫu thật đầy bình và đậy nút kín với không khí.

Để xác định nitrat và nitrit trong mẫu nước thải, không có kĩ thuật bảo quản mẫu thích hợp cho sẵn. Chú ý không để nồng độ của vài loại nước thải bị thay đổi.



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

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



Hình 3 – Tách sắc kí lý tưởng

7.1 Xử lý mẫu khi có sunfua

Ion sunfua có thể gây sai số khi xác định sunfat, do đó

- lấy một mẫu nhỏ để xác định sunfat;
- kết tủa sunfua bằng thêm kẽm axetat;
- lọc mẫu qua màng lọc cỡ lỗ 0,45 μm (xem 5.2);
- thêm natri hydroxit để tăng pH đến 9 đến 11.

7.2 Xử lý mẫu tiếp

Sau khi mẫu đến phòng thử nghiệm thì lọc qua màng lọc cỡ lỗ 0,45 μm để tránh sự hấp phụ của các anion lên hạt rắn hoặc sự chuyển hóa các anion do vi sinh vật phát triển.

Để tránh phản ứng kết tủa của mẫu trong cột tách thì trước khi phân tích, thêm dung dịch rửa giải đậm đặc (xem 4.17.1 hoặc 4.17.2) vào mẫu theo tỷ lệ 1 phần dung dịch cho 100 phần mẫu.

Tránh để màng lọc gây ô nhiễm mẫu. Nên tráng màng lọc bằng lượng nhỏ mẫu và khi lọc thì đổ bỏ phần lọc đầu tiên.

Loại hiệu ứng pha loãng bằng cách xử lý dung dịch hiệu chuẩn (xem 4.20) và dung dịch mẫu như nhau.

Trước khi tiêm mẫu vào máy phân tích cần lọc qua màng (cỡ lỗ 0,45 μm) để loại hết phần hạt. Chú ý nguy cơ kết tủa có chứa ion cần xác định.

Nếu mẫu có các chất hữu cơ như axit humic, nên dùng cột trước để bảo vệ cột tách.

Chú thích 4 – Có thể dùng hai loại cột trước: cột chứa nhựa cùng loại như cột tách và cột chứa polyme trung tính lỗ xốp lớn.

Mẫu nước bị bẩn bởi chất hữu cơ có thể làm sạch với các loại cột trước nêu trên. Với các mẫu loại này, các chất hữu cơ có thể làm giảm đi bằng phương pháp sau:

a) pha loãng mẫu bằng nước (xem điều 4);

b) lọc mẫu qua pha không phân cực (thí dụ RP C 18 hoặc pha polyvinylpyrolidon).

Xử lý dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch trắng cũng giống như xử lý mẫu.

8 Cách tiến hành

Đặt hệ thống sắc ký ion (5.1) theo sự chỉ dẫn của hãng sản xuất thiết bị (máy có thể làm việc khi đường nền ổn định). Tiến hành dựng đường chuẩn như 8.1.

8.1 Dựng đường chuẩn

Xác định vị trí pic các anion bằng cách so sánh thời gian lưu với các dung dịch tiêu chuẩn (4.19). Chú ý rằng thời gian lưu phụ thuộc nồng độ và thành phần dung dịch.

Trong tính toán nồng độ, dùng diện tích pic hoặc chiều cao pic vì chúng tỷ lệ với nồng độ anion.

Khi bắt đầu phân tích, và từng khoảng thời gian sau đó lập hàm chuẩn như sau [xem TCVN 6661-1: 2000 (ISO 8466-1)].

Chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn và dung dịch trắng như mô tả ở 4.20 và 4.21.

Dùng các số liệu nhận được tính toán đường hồi quy tuyến tính. Loại bỏ nếu nó không tuyến tính (xem chuẩn cứ tuyến tính ở TCVN 6661-1: 2000(ISO 8466-1).

Xác nhận tính đúng đắn của hàm chuẩn đã thiết lập (xem 8.3).

Hàm chuẩn sau áp dụng cho ion *i* được xác định:

$$y_i = b_i\rho_i + a_0 \qquad \text{... (2)}$$

trong đó:

- y_i là giá trị đo được (độ lớn tín hiệu), tính theo chiều cao pic hoặc diện tích pic, tính bằng milimet hoặc microvon giây;
- b_i là độ dốc của đường chuẩn, tính bằng milimet lit trên miligam hoặc microvon giây lit trên miligam;
- ρ_i là nồng độ ion *i*, tính bằng miligam trên lit;
- a_0 là giao điểm của đường chuẩn với trục tung (dung dịch trắng), tính bằng milimet hoặc microvon giây.

8.2 Phép đo dùng đường chuẩn

Sau khi xây dựng đường chuẩn, tiêm mẫu đã xử lý trước vào máy (xem điều 7) và đo pic như 8.1.

Nếu nồng độ ion của mẫu vượt quá đường chuẩn thì pha loãng mẫu (xem điều 7). Đôi khi cần xây dựng một hàm chuẩn mới với khoảng nồng độ thấp hơn.

Nếu có cản trở thì dùng phương pháp thêm chuẩn để bảo vệ kết quả.

8.3 Kiểm tra sự đúng đắn của hàm chuẩn

Sau mỗi loạt mẫu và cứ sau 10 đến 20 phép đo cần kiểm tra sự đúng đắn của hàm chuẩn bằng cách đo hai dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ khác nhau trong phần giới hạn dưới và giới hạn trên của khoảng làm việc.

Tính nồng độ khối lượng của dung dịch hiệu chuẩn đã phân tích bằng cách dùng hàm chuẩn [xem công thức (3)]. Nồng độ cần nằm trong khoảng tin cậy. Nếu hàm chuẩn không đúng, cần thực hiện chuẩn hoá lại (xem 8.1).

9 Tính toán

Tính nồng độ khối lượng, ρ_i , tính bằng miligam trên lit của anion trong dung dịch bằng cách dùng diện tích pic hoặc chiều cao pic và tính như sau từ công thức chuẩn (2) đã cải biên (xem 8.1):

$$\rho_i = \frac{y_i - a_0}{b_i} \qquad ...(3)$$

Ý nghĩa các đại lượng như công thức (2) 8.1.

Phải tính đến mọi bước pha loãng.

10 Biểu thị kết quả

Báo cáo kết quả dùng tối đa ba số có nghĩa.

Thí dụ:

Clorua (Cl^-)	$1{,}45 \times 10^3$ mg/l
Sunfat (SO_4^{2-})	127 mg/l
Nitrat (NO_3^-)	1,51 mg/l

Kết quả của nitrat, nitrit và orthophosphat có thể biểu diễn như sau:

Nitrat (NO_3^-) hoặc nitrat-nitơ (NO_3^--N)

Nitrit (NO_2^-) hoặc nitrit-nitơ (NO_2^--N)

Phosphat (PO_4^{3-}) hoặc phosphat-phospho (PO_4^{3-}-P).

Bảng 6 cho hệ số chuyển đổi để trình bày kết quả theo các cách khác nhau.

Bảng 6 – Hệ số chuyển đổi

Để chuyển đổi kết quả, nhân				
NO_3^-	với	0,225 9	để thành	NO_3^--N
NO_3^--N	với	4,426 8	để thành	NO_3^-
NO_2^-	với	0,304 5	để thành	NO_2^--N
NO_2^--N	với	3,284 6	để thành	NO_2^-
PO_4^{3-}	với	0,326 1	để thành	PO_4^{3-}-P
PO_4^{3-}-P	với	3,066 2	để thành	PO_4^{3-}

11 Thử liên phòng thí nghiệm

Sáu phép thử liên phòng thí nghiệm được tổ chức ở Đức với nhiều máy và điều kiện phân tích phù hợp với phương pháp này (xem bảng 7). Kết quả phân tích được trình bày trong các bảng 8 đến 13.

Bảng 7 – Mô tả thành phần mẫu (M)

Mẫu	Thành phần mẫu	Thời gian
M1	Nước thải công nghiệp được làm trong (COD, O:770 mg/l)	3-1987
M2	Nước thải sinh hoạt được làm trong (COD, O : 90 mg/l)	3-1987
M3	Nước thải sinh hoạt được làm trong (COD, O : 70 mg/l)	3-1987
M4	Nước thải công nghiệp	10-1987
M5	Nước thải sinh hoạt (COD, O : 300 mg/l; DOC, C : 47 mg/l)	11-1987
M6	Nước thải sinh hoạt được làm trong (lấy từ M5)	11-1987
M7	Nước thải sinh hoạt được làm trong (COD, O : 60 mg/l, DOC, C : 13 mg/l)	11-1987
M8	Nước thải sinh hoạt (lấy từ M7)	11-1987
M9	Nước thải công nghiệp được làm trong (COD, O : 400 mg/l; Cl: 3500 mg/l)	11-1987
M10	Nước thải công nghiệp được làm trong (lấy từ M9)	11-1987
M11	Nước thải tổng hợp, thêm gluco (DOC, C : 165 mg/l)	11-1987
M12	Dung dịch tiêu chuẩn tổng hợp	3-1989
M13	Nước thải sinh hoạt	3-1989
M14	Nước thải sinh hoạt được làm trong (COD, O : 550 mg/l, độ dẫn điện 1100 μS·cm)	3-1989
M15	Dung dịch tổng hợp	10-1988
M16	Nước sông chứa chất hữu cơ cao	10-1988
M17	Nước sông (lấy từ M16)	10-1988
M18	Nước biển tổng hợp	10-1988
M19	Nước rỉ từ rác, chứa nhiều chất hữu cơ và vô cơ.	10-1988
M20	Nước đầm lầy. Xác định bằng phương pháp sắc kí ion (và các phương pháp khác như đo quang) không làm được vì hàm lượng các axit rất cao.	10-1988
COD: Nhu cầu oxi hóa học DOC: Cacbon hữu cơ hòa tan.		

12 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả cần có những thông tin sau:

a) trích dẫn tiêu chuẩn này;

b) nhận dạng mẫu nước;

c) trình bày kết quả theo điều 10;

d) xử lý mẫu trước, nếu có;

e) những điều kiện sắc kí: loại máy và cột, kích thước cột, dung dịch rửa giải, tốc độ chảy, loại detector và các thông số detector;

f) phương pháp được dùng để đánh giá (chiều cao pic hay diện tích pic);

g) cách tính kết quả (hàm chuẩn tuyến tính, phương pháp thêm chuẩn);

h) mọi khác biệt với phương pháp này và mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Bảng 8 – Số liệu thống kê cho bromua

Mẫu	Loại mẫu nước	*l*	*n*	KA_1 %	x_{nom} mg/l	$\bar{x}$ mg/l	WFR %	σ_r mg/l	VC_r %	σ_R mg/l	VC_R %
M1	Công nghiệp	9	33	0	–	54,9	–	1,92	3,50	7,66	14,0
M5	Sinh hoạt	16	57	3,51	–	0,172	–	0,014	8,15	0,044	25,7
M6	Sinh hoạt	26	95	4,21	8,17	8,319	101,8	0,181	2,17	0,490	5,89
M7	Sinh hoạt	18	65	1,54	–	0,203	–	0,013	6,32	0,052	25,7
M8	Sinh hoạt	26	98	6,12	3,202	3,189	99,6	0,087	2,72	0,156	4,89
M9	Công nghiệp	24	89	8,99	–	144,5	–	2,97	2,05	6,49	4,49
M10	Công nghiệp	24	92	0	174,5	172,3	98,7	2,85	1,66	9,88	5,73
M11	Tổng hợp	26	95	8,42	6	5,984	99,7	0,158	2,63	0,309	5,15
M12	Tổng hợp	12	43	8,5	1,5	1,49	99,3	0,03	2,5	0,06	3,7
M13	Sinh hoạt	12	44	6,4	–	0,65	–	0,03	3,8	0,04	6,1
M14	Sinh hoạt	12	47	0	–	0,49	–	0,03	6,9	0,05	9,8

l là số phòng thí nghiệm tham gia;

n là số giá trị phân tích;

KA_1 là phần trăm giá trị loại bỏ từ các phân tích lặp của tất cả các phòng thí nghiệm;

x_{nom} là giá trị danh định thông thường được chấp nhận;

$\bar{x}$ là giá trị trung bình tổng;

WFR là độ tìm thấy;

σ_r là độ lệch chuẩn lặp lại;

VC_r là hệ số độ lệch lặp lại;

σ_R là độ lệch chuẩn tái lập;

VC_R là hệ số độ lệch tái lập.

Bảng 9 – Số hiệu thống kê cho clorua

Mẫu	Loại mẫu nước	*l*	*n*	KA_1 %	x_{nom} [1] mg/l	$\bar{x}$ mg/l	WFR %	σ_r mg/l	VC_r %	σ_R mg/l	VC_R %
M1	Công nghiệp	7	27	0	3 670	3 658	99,7	52,5	1,42	122,0	3,34
M2	Sinh hoạt	7	27	0	236	227,8	96,5	5,023	2,20	11,26	4,94
M3	Sinh hoạt	7	27	0	404	377,2	93,4	3,709	0,984	11,88	3,15
M4	Công nghiệp	13	54	0	694	707,2	101,9	17,68	2,50	58,79	9,31

l là số phòng thí nghiệm tham gia;

n là số giá trị phân tích;

KA_1 là phần trăm giá trị loại bỏ từ các phân tích lặp của tất cả các phòng thí nghiệm;

x_{nom} là giá trị danh định thông thường được chấp nhận;

$\bar{x}$ là giá trị trung bình tổng;

WFR là độ tìm thấy;

σ_r là độ lệch chuẩn lặp lại;

VC_r là hệ số độ lệch lặp lại;

σ_R là độ lệch chuẩn tái lập;

VC_R là hệ số độ lệch tái lập.

1) Xác định x_{nom} theo DIN 38405-D1-2[3].

Bảng 10 – Số liệu thống kê cho nitrat

Mẫu	Loại mẫu nước	*l*	*n*	KA_1 %	x_{nom} mg/l	$\bar{x}$ mg/l	WFR %	σ_r mg/l	VC_r %	σ_R mg/l	VC_R %
M1	Công nghiệp	9	30	14,3	2,64	3,270	123,9	0,143	4,37	0,761 2	23,28
M2	Sinh hoạt	9	28	20,0	1,44	1,355	94,1	0,062	4,58	0,122 1	9,01
M3	Sinh hoạt	9	27	22,9	2,76	2,73	99,0	0,066	2,42	0,103 4	3,79
M4	Công nghiệp	11	39	18,8	–	14,62	–	0,362	2,47	4,216	28,9
M5	Sinh hoạt	8	31	12,9	–	0,114	–	0,013	11,4	0,050	43,8
M6	Sinh hoạt	17	61	16,4	15,2	0,892	5,87	0,087	9,75	0,734	82,3
M7	Sinh hoạt	19	69	13,0	–	0,175	–	0,013	7,43	0,038	21,5
M8	Sinh hoạt	25	93	11,8	3,14	3,21	102,2	0,071	2,22	0,122	3,78
M9	Công nghiệp	21	77	13,0	–	4,18	–	0,187	4,47	0,473	11,3
M10	Công nghiệp	22	83	4,82	34,18	34,1	99,7	0,823	2,42	2,30	6,76
M11	Tổng hợp	24	87	0	8,37	6,37	79,6	0,303	4,75	2,44	38,4
M12	Tổng hợp	14	54	1,8	8,0	10,79	134,9	0,11	1,0	0,451	4,2
M13	Sinh hoạt	14	50	9,1	–	9,22	–	0,11	1,2	0,209	2,3
M14	Sinh hoạt	14	55	0	–	3,91	–	0,06	1,5	0,106	2,7
M15	Tổng hợp	9	35	2,8	17,71	17,65	99,7	0,655	3,71	0,894	5,06
M16	Nước sông	8	29	17,1	–	41,75	–	1,271	3,04	2,638	6,32
M17		9	34	2,9	54,14	51,66	95,4	0,902	1,75	2,621	5,07
M18	Nước biển (tổng hợp)	6	24	14,3	4,427	3,97	89,7	0,390	9,82	0,421	10,59
M19	Nước rỉ ra từ bãi rác	9	35	0	–	46,48	–	1,271	2,73	0,249	4,84

l là số phòng thí nghiệm tham gia;

n là số giá trị phân tích;

KA_1 là phần trăm giá trị loại bỏ từ các phân tích lặp của tất cả các phòng thí nghiệm;

x_{nom} là giá trị danh định thông thường được chấp nhận;

$\bar{x}$ là giá trị trung bình tổng;

WFR là độ tìm thấy;

σ_r là độ lệch chuẩn lặp lại;

VC_r là hệ số độ lệch lặp lại;

σ_R là độ lệch chuẩn tái lập;

VC_R là hệ số độ lệch tái lập.

Bảng 11 – Số liệu thống kê cho nitrit

Mẫu	Loại mẫu nước	*l*	*n*	KA_1 %	x_{nom} mg/l	$\bar{\bar{x}}$ mg/l	WFR %	σ_r mg/l	VC_r %	σ_R mg/l	VC_R %
M6	Sinh hoạt	23	80	0	15,0	23,67	157,8	0,355	1,499	2,946	12,45
M8	Sinh hoạt	21	71	23,9	5,0	5,03	100,6	0,188	2,346	0,166	3,30
M9	Công nghiệp	11	36	5,56	–	0,878	-	0,080	9,126	0,220	25,06
M10	Công nghiệp	18	65	7,69	80,9	82,78	102,3	1,502	1,81	4,971	6,01
M11	Tổng hợp	19	65	7,69	10,0	10,14	191,4	0,271	2,68	1,267	12,5
M12	Tổng hợp	11	42	2,3	3,0	0,78	26,0	0,01	1,4	0,233	29,8
M13	Sinh hoạt	11	42	2,3	–	2,83	-	0,12	4,2	0,338	12,0
M14	Sinh hoạt	11	35	18,6	–	1,27	-	0,04	3,0	0,08	6,2

l là số phòng thí nghiệm tham gia;

n là số giá trị phân tích;

KA_1 là phần trăm giá trị loại bỏ từ các phân tích lặp của tất cả các phòng thí nghiệm;

x_{nom} là giá trị danh định thông thường được chấp nhận;

$\bar{\bar{x}}$ là giá trị trung bình tổng;

WFR là độ tìm thấy;

σ_r là độ lệch chuẩn lặp lại;

VC_r là hệ số độ lệch lặp lại;

σ_R là độ lệch chuẩn tái lập;

VC_R là hệ số độ lệch tái lập.

Bảng 12 – Số liệu thống kê cho orthophosphat

Mẫu	Loại mẫu nước	*l*	*n*	KA_1 %	x_{nom} mg/l	$\bar{x}$ mg/l	WFR %	σ_r mg/l	VC_r %	σ_R mg/l	VC_R %
M2	Sinh hoạt	7	24	11,1	6,30	7,41	117,1	0,35	5,49	0,89	12,1
M5	Sinh hoạt	22	81	0	–	10,45	–	0,346	3,31	2,13	20,4
M6	Sinh hoạt	23	84	4,76	16,45	16,4	99,8	0,582	3,55	1,92	11,7
M8	Sinh hoạt	21	79	7,59	3,0	2,79	93,0	0,134	4,79	0,245	8,77
M9	Công nghiệp	17	61	0	–	4,45	–	0,241	5,41	0,843	18,9
M10	Công nghiệp	18	68	11,76	14,45	13,88	96,1	0,581	4,19	1,07	7,68
M11	Tổng hợp	21	75	17,33	7	6,68	95,5	0,135	2,02	0,510	7,64
M12	Tổng hợp	12	44	6,4	6,0	6,03	100,5	0,06	1,1	0,253	4,2
M13	Sinh hoạt	12	47	0	–	6,3	–	0,13	2,1	1,05	16,6
M14	Sinh hoạt	12	46	2,1	–	5,21	–	0,10	2,0	0,78	14,9

l là số phòng thí nghiệm tham gia;

n là số giá trị phân tích;

KA_1 là phần trăm giá trị loại bỏ từ các phân tích lặp của tất cả các phòng thí nghiệm;

x_{nom} là giá trị danh định thông thường được chấp nhận;

$\bar{x}$ là giá trị trung bình tổng;

WFR là độ tìm thấy;

σ_r là độ lệch chuẩn lặp lại;

VC_r là hệ số độ lệch lặp lại;

σ_R là độ lệch chuẩn tái lập;

VC_R là hệ số độ lệch tái lập.

Bảng 13 – Số liệu thống kê cho sunfat

Mẫu	Loại mẫu nước	*l*	*n*	KA_1 %	x_{nom} [1)] mg/l	$\bar{x}$ mg/l	WFR %	σ_r mg/l	VC_r %	σ_R mg/l	VC_R %
M1	Công nghiệp	10	39	0	793	791,7	99,8	13,85	1,75	48,32	6,1
M2	Sinh hoạt	9	31	11,4	185	180,1	97,4	3,50	1,94	5,11	2,84
M3	Sinh hoạt	9	35	0	92,0	89,01	96,7	1,02	1,15	3,92	4,40
M4	Công nghiệp	12	49	18,4	720	734,8	102,1	18,74	2,55	25,31	3,44

l là số phòng thí nghiệm tham gia;

n là số giá trị phân tích;

KA_1 là phần trăm giá trị loại bỏ từ các phân tích lặp của tất cả các phòng thí nghiệm;

x_{nom} là giá trị danh định thông thường được chấp nhận;

$\bar{x}$ là giá trị trung bình tổng;

WFR là độ tìm thấy;

σ_r là độ lệch chuẩn lặp lại;

VC_r là hệ số độ lệch lặp lại;

σ_R là độ lệch chuẩn tái lập;

VC_R là hệ số độ lệch tái lập.

1) Xác định x_{nom} theo DIN 38405-D5-2 [4].

Phụ lục A

(tham khảo)

Tài liệu tham khảo

[1] FUNK,W và các cộng sự, Phương pháp thống kê trong phân tích nước Verlag Chemie, Ưeinheim (1985).

Funk, W, et al., Statistische Methoden in der Wasseranalytik, Verlag Chemie, Weinheim (1985).

[2] DAMMAN, V và các cộng sự, Về vấn đề giới hạn xác định trong phân tích nước, Wasser 66, Veilag Chemie, Weinheim (1986).

Damman, V. et al., Zur Problematik der Bestimmungsgrenze in der Wasseranalytik, vom Wasser 66, Verlag Chemie, Weinheim (1986)

[3] Din 38405-D1-2:1985, Phương pháp tiêu chuẩn Đức để phân tích nước, nước thải và bùn, các anion (nhóm D); xác định clorua (D1).

Din 38405-D1-2: 1985, German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; anions (group D); determination of chloride ions (Dl).

[4] DIN 38405-D5-2:1985, Phương pháp tiêu chuẩn Đức để phân tích nước, nước thải và bùn, các anion (nhóm D); xác định sunfat.

Din 38405-D5-2: 1985, German standard method for the examination of water, waste water and sludge; anions (group D); determination of sulfate ions (D5)