

**TCVN 6494-3 : 2000**  
**ISO 10304-3 : 1997**

**CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH CÁC ANION**  
**HOÀ TAN BẰNG SẮC KÝ LỎNG ION –**  
**PHẦN 3: XÁC ĐỊNH CROMAT, IODUA, SUNFIT,**  
**THIOXYANAT VÀ THIOSUNPHAT**

*Water quality – Determination of dissolved anion*

*by liquid chromatography of ions*

*Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate*

HÀ NỘI -2000

## **Lời nói đầu**

TCVN 6194-3 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO10304-3 : 1995.

TCVN 6194-3 : 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 3: Xác định cromat, iodua, sunphit, thioxyanat và thiosunphat**

*Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate*

**1 Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định các anion hoà tan trong dung dịch nước:

- iodua, thioxyanat và thiosunphat (điều 4)
- sunphit (điều 5)
- cromat (điều 6).

Xử lý mẫu trước một cách thích hợp (như pha loãng) và sử dụng detector độ dẫn (CD), detector cực tím (UV) hoặc detector ampe (AD) với khoảng nồng độ làm việc nêu trong bảng 1.

**Bảng 1 – Khoảng nồng độ làm việc có thể áp dụng**

<b>Anion</b>	<b>Khoảng nồng độ làm việc <sup>1)</sup> mg/l</b>	<b>Đo bằng detector</b>
Cromat (CrO <sub>4</sub> ), điều 6	0,05 mg/l đến 50 mg/l	UV (λ = 365 nm)
Iodua (I), điều 4	0,1 mg/l đến 50 mg/l	CD hoặc UV (λ = 205 nm đến 236 nm) AD (xấp xỉ 0,7 V đến 1,1 V)
Sunphit (SO <sub>3</sub> ), điều 5	0,1 mg/l đến 50 mg/l	CD
	0,5 mg/l đến 50 mg/l	UV (λ = 205 nm đến 220 nm)
Thioxyanat (SCN), điều 4	0,1 mg/l đến 50 mg/l	CD hoặc UV (λ = 205 nm đến 220 nm) AD (xấp xỉ 0,7 V đến 1,1 V)
Thiosunphat (S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), điều 4	0,1 mg/l đến 50 mg/l	CD hoặc UV (λ = 205 nm đến 220 nm) AD (xấp xỉ 0,7 V đến 1,1 V)

<sup>1)</sup> Khoảng nồng độ làm việc bị hạn chế bởi dung tích trao đổi của cột. Pha loãng mẫu đến khoảng nồng độ làm việc, nếu cần.

## **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 Chất lượng nước – Lấy mẫu – Hướng dẫn xử lý và bảo quản mẫu.

TCVN 6661-1: 2000 (ISO 8466-1: 1980) 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 ion florua, clorua, nitrit, orthophosphat, bromua, nitrat, và sunphat hoà tan bằng sắc ký lỏng ion – Phần 1: Phương pháp dùng cho nước ô nhiễm ít.

TCVN 6494-2: 2000 (ISO10304-2: 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.

## **3 Nguyên tắc**

**3.1** Tách các ion được tiến hành bằng sắc ký lỏng sử dụng cột tách. Anionit dung lượng thấp được sử dụng làm pha tĩnh, các dung dịch nước của muối axit yếu đơn chức hay hai chức được dùng làm pha động (dung dịch rửa giải, xem 4.1.16, 5.1.4, 6.1.9).

**3.2** Có thể bổ sung các chất hữu cơ, như 4-hydroxybenzonitril (xem 4.1.16.2.2, 4.3.4), hoặc các dung môi hữu cơ vào dung dịch rửa giải để làm nhanh sự giải hấp hoặc làm giảm hiệu ứng đóng cặn, đặc biệt đối với sự phân tích các ion iodua thioxyanat và thiosunphat phân cực mạnh.

**3.3** Dùng detector độ dẫn (CD), cực tím (UV) và ampe (AD) để phân tích.

**3.3.1** Khi sử dụng CD thì điều cơ bản là dung dịch rửa giải có độ dẫn đủ thấp. Vì thế, CD thường kết hợp với thiết bị nén (cationit) nó sẽ giảm độ dẫn của dung dịch rửa giải và chuyển đổi các thành phần mẫu thành các axit tương ứng của chúng.

**3.3.2** Detector UV đo độ hấp thụ trực tiếp (xem bảng 1), hoặc đo sự giảm hấp thụ nền gây ra bởi UV hấp thụ dung dịch rửa giải trong trường hợp các anion không nằm trong khoảng làm việc của detector UV (đo gián tiếp). Nếu detector UV được dùng đo trực tiếp thì bước sóng dùng để đo tùy thuộc vào thành phần của dung dịch rửa giải.

**3.3.3** Detector ampe đo định lượng dòng gây ra bởi oxy hoá các anion. Thế oxy hoá để oxy hoá các anion cần đo tùy thuộc giá trị pH của dung dịch rửa giải.

3.4 Nồng độ của các anion tương ứng được xác định bằng hiệu chuẩn toàn bộ qui trình. Trường hợp cụ thể có thể cần hiệu chuẩn bằng phương pháp thêm chuẩn (pha thêm).

## 4 Xác định iodua, thioxyanat và thiosunphat

Làm theo các chỉ dẫn cho ở điều 4 để áp dụng được khoảng nồng độ làm việc nêu ở bảng 1.

### 4.1 Thuốc thử

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích được công nhận nếu chúng có bán ở thị trường. Tiến hành các phép cân với độ chính xác 1% khối lượng danh định. Nước phải có độ dẫn điện < 0,01 mS/m và phải không chứa các hạt kích thước lớn hơn 0,45  $\mu\text{m}$ . Sự tăng độ dẫn điện do hấp thụ cacbon dioxyt không cản trở việc xác định.

4.1.1 Natri hydrocacbonat,  $\text{NaHCO}_3$

4.1.2 Natri cacbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

4.1.3 Axit phtalic,  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$

4.1.4 Dinatri tetraborat,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

4.1.5 Axit gluconic, muối natri,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NaO}_7$

4.1.6 Metanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$

4.1.7 Axit boric,  $\text{H}_3\text{BO}_3$

4.1.8 Glyxerol,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

4.1.9 Axetonitril,  $\text{CH}_3\text{CN}$

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

4.1.11 4-hydroxybenzonitril,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$

4.1.12 Tris(hydroxymethyl)aminometan,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$

4.1.13 Natri thiosunphat ngậm 5 phân tử nước,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

4.1.14 Natri iodua,  $\text{NaI}$

4.1.15 Kali thioxyanat,  $\text{KSCN}$

#### **4.1.16 Dung dịch rửa giải**

##### **4.1.16.1 Khái quát**

Có nhiều loại dung dịch rửa giải được dùng, sự lựa chọn dựa trên loại cột tách và loại detector. Vì vậy, cần theo sự hướng dẫn của hãng sản xuất cột tách để chọn đúng thành phần dung dịch rửa giải. Các thành phần dung dịch rửa giải nêu ở 4.1.16.2 và 4.1.16.3 chỉ là những ví dụ.

Sự lựa chọn thuốc thử cho một vài dung dịch rửa giải sử dụng thông thường, được trình bày ở 4.1.1 đến 4.1.12.

Loại bỏ khí cho mọi dung dịch rửa giải hoặc pha dung dịch rửa giải bằng nước đã loại ion (4.1). Tiến hành các bước để tránh cho dung dịch rửa giải hấp thụ lại khí trong quá trình vận hành (ví dụ phun heli). Bảo quản dung dịch rửa giải trong tối và thay mới sau hai đến ba ngày để giảm thiểu sự sinh trưởng của vi khuẩn hoặc tảo.

##### **4.1.16.2 Các thí dụ về dung dịch rửa giải dùng cho sắc ký ion có sử dụng kỹ thuật nén**

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

###### **4.1.16.2.1 Natri cacbonat/natri hydro cacbonat đậm đặc**

Bổ sung vào mẫu dung dịch rửa giải đậm đặc sau đây đã chứng tỏ là tốt cho việc xử lý mẫu trước và cho việc pha dung dịch rửa giải (xem 4.1.16.2.2).

- Hoà tan 36 g natri cacbonat (4.1.2) và 36,1 g natri hydro cacbonat (4.1.1) trong bình định mức dung tích 1 000 ml bằng nước (4.1) và định mức đến vạch.

Dung dịch chứa 0,34 mol/l natri cacbonat và 0,43 mol/l natri hydrocacbonat. Dung dịch này bền trong vài tháng nếu bảo quản ở 4 °C đến 6 °C.

###### **4.1.16.2.2 Dung dịch rửa giải natri cacbonat/ natri hydrocacbonat**

Dung dịch rửa giải sau đây đã được chứng tỏ là áp dụng tốt để xác định iodua, thioxyanat, thiosunphat:

- Cho 50 ml dung dịch đậm đặc (4.1.16.2.1) vào bình định mức dung tích 5 000 ml, thêm nước (4.1), thêm 750 mg 4-hydroxybenzonitril (4.1.11) và pha loãng đến vạch mức bằng nước (4.1) <sup>1)2)</sup>.

Dung dịch này chứa 0,0034 mol/l natri cacbonat, 0,0043 mol/l natri hydrocacbonat và 0,0013 mol/l 4-hydroxybenzonitril (4.1.11). Cứ hai đến ba ngày thì pha mới dung dịch rửa giải (4.1.16).

---

<sup>1)</sup> 4-hydroxybenzonitril có thể được thêm vào để làm nhanh sự giải hấp hoặc giảm hiệu ứng lắng của iodua, thioxyanat và thiosunphat (4) nhưng lại có thể gây ra cản trở với phép xác định iodua, thioxyanat, thiosunphat khi dùng detector UV (4.3.4).

<sup>2)</sup> Để tăng độ hoà tan của 4-hydroxybenzonitril thì chất này có thể được tan trong một lượng nhỏ cồn etanol hoặc metanol, sau đó cho vào dung dịch rửa giải đậm đặc rồi khuấy, để qua đêm.

Nồng độ iod, thioxyanat và thiosunphat trong các dung dịch hiệu chuẩn này là 1 mg/l, 2 mg/l, 3 mg/l, 4 mg/l, 5 mg/l, 6 mg/l, 7 mg/l, 8 mg/l, 9 mg/l và 10 mg/l, tương ứng.

Chuẩn bị dung dịch hiệu chuẩn trong ngày dùng.

#### 4.1.16.3 Thí dụ về các dung dịch rửa giải dùng cho sắc ký ion không sử dụng kỹ thuật nén

Dùng các dung dịch muối, thí dụ như của kali hydrophthalat, 4-hydroxybenzoat, natri borat/gluconat và natri benzoat để sử dụng cho sắc ký ion không có thiết bị nén. Nồng độ các muối thông thường là trong khoảng từ 0,0005 đến 0,01 mol/l. Dung dịch rửa giải được pha như mô tả trong 4.1.16.2.1 hoặc 4.1.16.2.2.

##### 4.1.16.3.1 Axit phtalic đậm đặc

Thêm dung dịch rửa giải sau vào mẫu đã chứng tỏ là có hiệu quả cho việc xử lý mẫu trước và cho việc chuẩn bị dung dịch rửa giải (xem 4.1.16.3.2).

- Cho 4,485 g axit phtalic (4.1.3) vào bình định mức dung tích 1000ml, hoà với khoảng 800 ml nước (4.1), thêm 100 ml axetonitril (4.1.9) và thêm nước (4.1) đến vạch mức. Điều chỉnh đến pH 4 bằng tris(hydroxymethyl)aminometal (4.1.12; có thể thêm vào ở dạng rắn hoặc dung dịch, ví dụ 1 mol/l).

Dung dịch này có 0,027 mol/l axit phtalic và khoảng 10% axetonitril.

##### 4.1.16.3.2 Dung dịch rửa giải axit phtalic

Dung dịch rửa giải sau đây có thể sử dụng để xác định iodua, thioxyanat và thiosunphat:

- Dùng pipet hút 100 ml dung dịch đậm đặc (4.1.16.3.1) vào bình định mức dung tích 1000 ml và định mức bằng nước (4.1).

Dung dịch này chứa 0,0027 mol/l axit phtalic và khoảng 1 % axetonitril. pH của dung dịch phải trong khoảng từ 4 đến 4,5<sup>3)</sup>. Pha mới dung dịch rửa giải sau hai đến ba ngày (4.1.16).

##### 4.1.16.3.3 Borat/gluconat đậm đặc

Dung dịch rửa giải sau đây đã chứng tỏ là tốt để pha dung dịch rửa giải (4.1.16.3.4) và để xử lý mẫu trước.

- Cân 16 g muối natri của axit gluconic (4.1.5), 18 g axit boric (4.1.7), và 25 g dinatri tetraborat (4.1.4) cho vào bình định mức dung tích 1000 ml, hoà với khoảng 500 ml nước (4.1), thêm vào 250 ml glyxerol (4.1.8) và hoà với nước (4.1) đến vạch.

Dung dịch này chứa 0,073 mol/l axit gluconic, 0,291 mol/l axit boric, 0,124 mol/l dinatri tetraborat, và xấp xỉ 25 % glyxeron. Dung dịch bền trong vài tháng nếu được bảo quản ở 4 °C đến 6 °C.

<sup>3)</sup> Giá trị pH <4,0 hoặc >4,5 có thể làm tăng thời gian lưu hoặc gây ra sự phân giải pic R < 1,3 (về chuẩn cứ đối với R, xem 4.2.2).

**4.1.16.3.4 Dung dịch rửa giải borat/gluconat**

Dung dịch rửa giải sau có thể sử dụng để xác định iodua, thioxyanat và thiosunphat.

- Cho 500 ml nước (4.1) vào bình định mức dung tích 1000 ml, thêm vào 23,5 ml dung dịch đậm đặc (4.1.16.3.3), 120 ml axetonitril (4.1.9) và pha thêm nước (4.1) đến vạch mức.

Dung dịch này chứa 0,0017 mol/l axit gluconic, 0,0068 mol/l axit boric, 0,0029 mol/l dinatri tetraborat, xấp xỉ 0,6 % glyxeron, và xấp xỉ 12 % axetonitril. pH của dung dịch pha nằm trong khoảng từ 8,3 đến 8,7<sup>4)</sup>. Cứ sau hai đến ba ngày thì pha mới dung dịch rửa giải. (4.1.16).

**4.1.17 Dung dịch gốc**

Pha dung dịch gốc nồng độ 1000 mg/l cho từng anion iodua, thioxyanat và thiosunphat.

- Theo chỉ dẫn ở bảng 2, hoà một khối lượng thích hợp cho từng chất với một lượng nhỏ nước trong bình định mức dung tích 1000 ml. Thêm nước đến vạch mức. Các dung dịch này bền trong vài tháng nếu bảo quản ở 4 °C đến 6 °C trong bình polyetylen.

Có thể sử dụng dung dịch gốc bán sẵn nếu nồng độ phù hợp yêu cầu.

**Bảng 2 – Khối lượng và xử lý trước đối với dung dịch gốc**

Xử lý trước bằng sấy khô <sup>1)</sup>				
Anion	Muối	Thời lượng, h	Nhiệt độ °C	Khối lượng, g/l
Iodua	NaI	3	103 đến 106	1,1812
Thioxyanat	KSCN	1	103 đến 106	1,6732
Thiosunphat <sup>2)</sup>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 5H <sub>2</sub> O	Không được sấy		2,2134

<sup>1)</sup> Để nguội trong bình hút ẩm kín sau khi sấy.  
<sup>2)</sup> Cần điều chỉnh bằng chuẩn độ trước khi sử dụng.

**4.1.18 Dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp**

Tùy theo nồng độ dự tính, dùng dung dịch gốc (4.1.17) để pha các dung dịch tiêu chuẩn của các thành phần anion khác nhau và nồng độ khác nhau. Nguy cơ thay đổi nồng độ do nhiễu với vật liệu làm bình chứa gây ra là tăng với việc giảm nồng độ anion. Bảo quản dung dịch tiêu chuẩn trong bình polyetylen.

Để tránh nhiễm bẩn chéo, cần luôn sử dụng cùng bình chứa để chứa cùng loại anion và cùng loại nồng độ.

<sup>4)</sup> Giá trị pH < 8,3 hoặc > 8,7 có thể làm tăng thời gian lưu hoặc gây ra sự phân giải pic R < 1,3 (về chuẩn cứ đối với R, xem 4.2.2).



**4.1.18.1 Dung dịch tiêu chuẩn iodua, thioxyanat, thiosunphat hỗn hợp I**

Nồng độ của dung dịch này là như sau:

$$\rho(I, SCN, S_2O_3) = 100 \text{ mg/l}$$

- Dùng pipet hút 10 ml từng dung dịch tiêu chuẩn gốc đã pha như mô tả ở 4.1.17 vào bình định mức dung tích 100 ml và thêm nước (4.1) đến vạch mức.

Bảo quản dung dịch này trong bình polyetylen. Dung dịch bền khoảng một tuần lễ nếu bảo quản ở 4 °C đến 6 °C.

**4.1.18.2 Dung dịch tiêu chuẩn iodua, thioxyanat, thiosunphat hỗn hợp II**

Nồng độ của dung dịch này là như sau:

$$\rho(I, SCN, S_2O_3) = 10 \text{ mg/l}$$

- Dùng pipet hút 10 ml dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp (4.1.18.1) vào bình định mức dung tích 100 ml và thêm nước (4.1) đến vạch.

Dung dịch này chỉ bền trong một đến hai ngày, ngay cả được bảo quản ở 4 °C đến 6 °C.

Pha tiếp các dung dịch tiêu chuẩn bằng cách pha loãng tương ứng dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp I (4.1.18.1).

**4.1.19 Dung dịch hiệu chuẩn anion**

Tùy theo nồng độ anion dự kiến, dùng dung dịch gốc (4.1.17) hoặc dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp (4.1.18.1 và 4.1.18.2) để pha từ 5 đến 10 dung dịch hiệu chuẩn càng bao trùm được dãy nồng độ làm việc càng tốt.

Đối với dãy nồng độ làm việc từ 1,0 mg/l đến 10 mg/l cho anion iodua, thioxyanat và thiosunphat, được tiến hành ví dụ như cách sau:

- Hút bằng pipet 1ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml, 6 ml, 7 ml, 8 ml, 9 ml và 10 ml dung dịch tiêu chuẩn hỗn hợp I (4.1.18.1) cho vào một dãy bình định mức dung tích 100 ml, pha loãng bằng nước đến vạch và thêm 0,1 ml dung dịch natri hydroxit<sup>5)</sup> 6) (4.1.10).

**4.1.20 Dung dịch trắng**

Đổ nước vào bình định mức loại dung tích 100 ml đến vạch và thêm 0,1 ml dung dịch natri hydroxit (4.1.10)<sup>5)</sup> 6).

<sup>5)</sup> Có thể sử dụng nồng độ dung dịch rửa giải theo 4.1.16.2.1 hoặc 4.1.16.3.3.

<sup>6)</sup> Việc thêm 0,1 ml dung dịch natri hydroxit hoặc 0,1 ml dung dịch rửa giải sẽ giảm nồng độ của dung dịch so sánh. Ảnh hưởng này được bù trừ bằng cách xử lý mẫu như nhau.

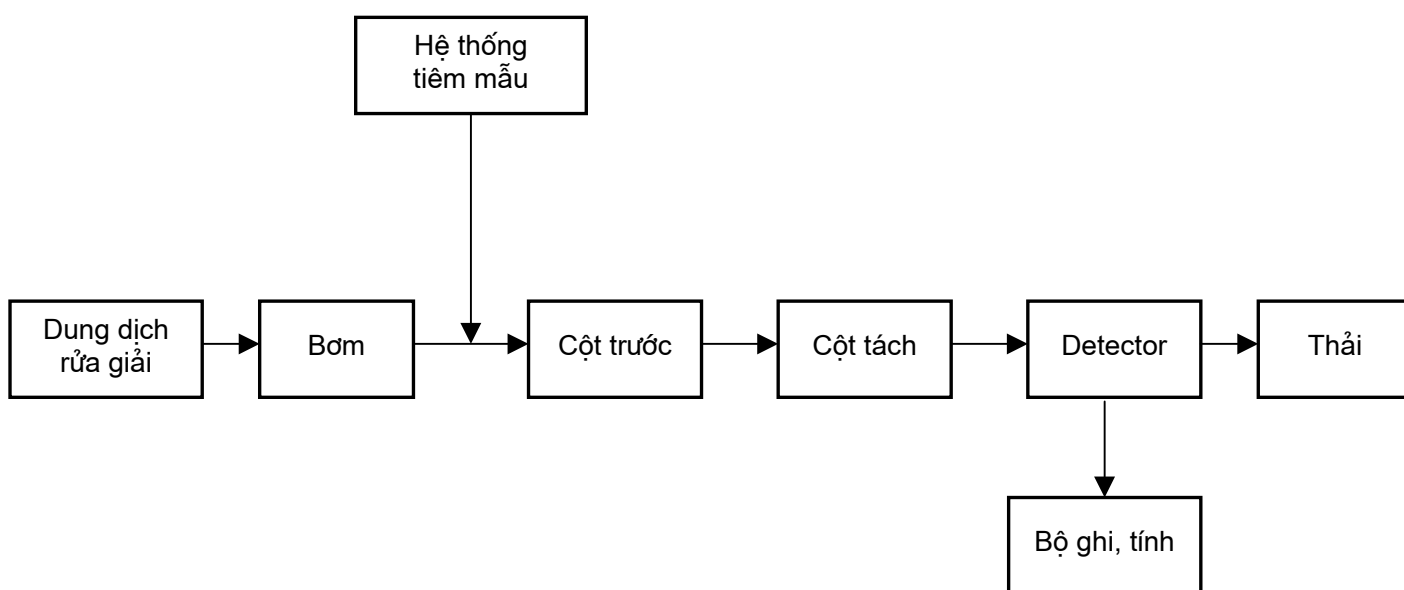
## 4.2 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường và

**4.2.1 Hệ thống sắc ký ion**, theo các yêu cầu chất lượng của 4.2.2. Nói chung, hệ thống này phải gồm các thành phần sau (xem hình 1):

### 4.2.1.1 Máy sắc ký ion gồm có

- bình chứa dung dịch rửa giải;
- bơm, phù hợp với HPLC (sắc ký ion hiệu suất cao);
- hệ thống tiêm mẫu gắn kèm một vòng mẫu (ví dụ vòng mẫu thể tích 50  $\mu$ l);
- cột trước (xem 4.5.2), thí dụ cùng chứa loại nhựa như cột tách hoặc nhồi polime lỗ lớn;
- cột tách với tính năng tách đã qui định (4.2.2);
- detector độ dẫn (có hoặc không thiết bị nén lắp kèm) hoặc detector UV (ví dụ máy quang phổ; 190 nm đến 400 nm) hoặc detector ampe;
- thiết bị ghi (ví dụ bộ ghi, đồng bộ với máy in).

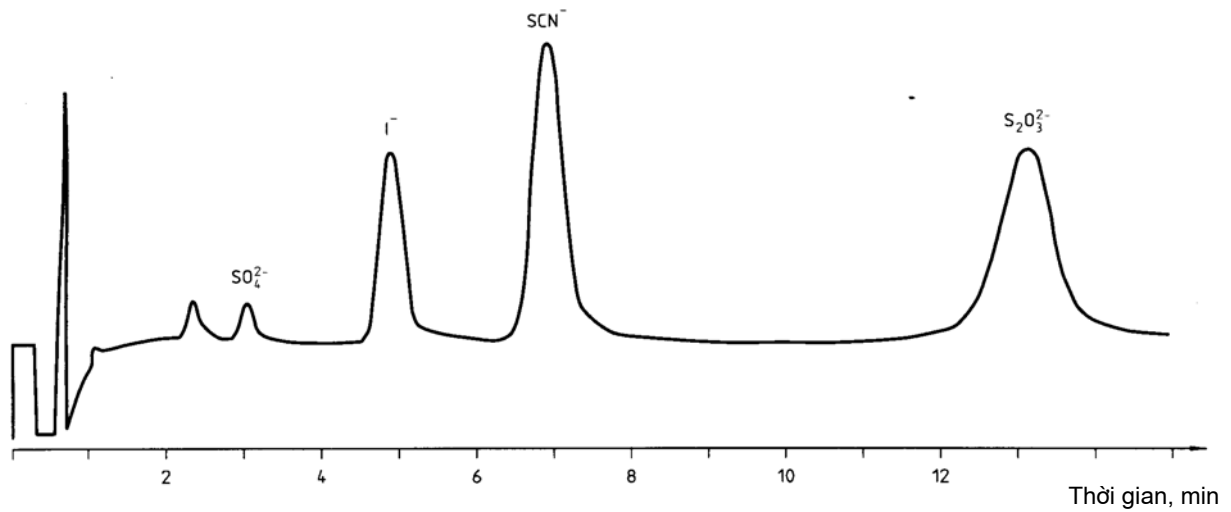


Hình 1 – Sơ đồ thể hiện một hệ thống sắc ký ion

### 4.2.2 Yêu cầu chất lượng đối với cột tách

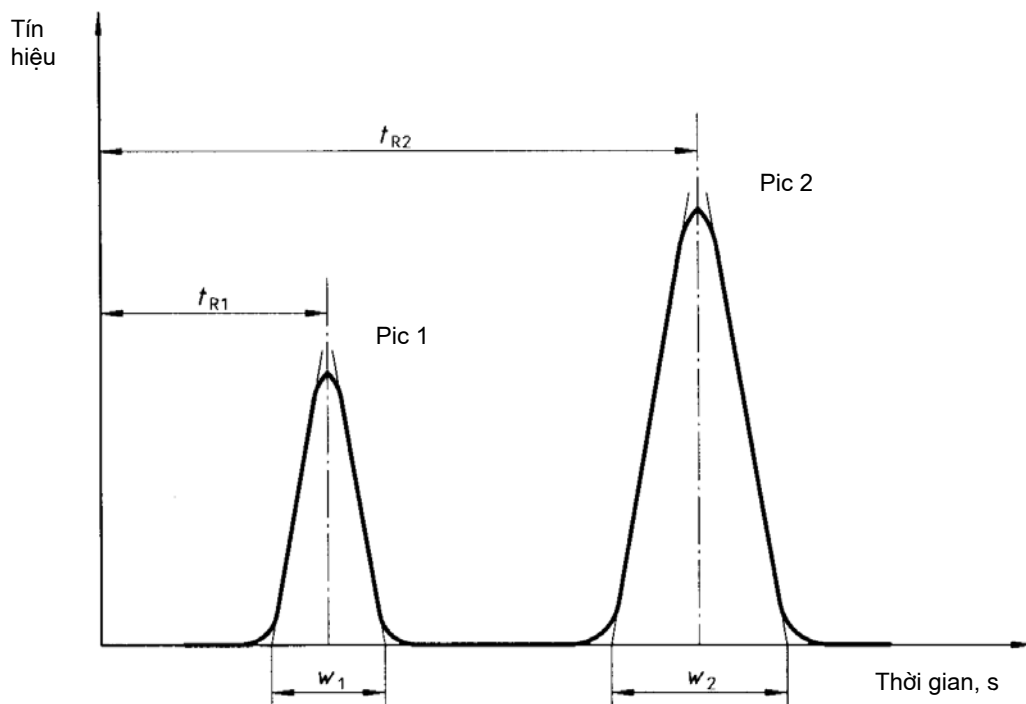
Cột tách là phần cơ bản của hệ thống sắc ký ion. Tính năng tách của cột tách tùy thuộc vào một số yếu tố vận hành, như vật liệu cột và loại dung dịch rửa giải. Trong lĩnh vực áp dụng của tiêu chuẩn này, chỉ sử dụng những cột tách phân giải được các thành phần ion đã được tiêm vào (ví dụ iodua, thioxyanat, thiosunphat, xem hình 2) ở mức nồng độ 1 mg/l mỗi thành phần ion. Đối với phổ sắc ký của mẫu và của

các dung dịch tiêu chuẩn nồng độ cao hơn, độ phân giải theo pic (peak) gần nhất (nhiều) không được dưới  $R = 1,3$  (xem hình 3) và xem công thức (1).



Chú thích – Tần suất rửa giải và thời gian lưu có thể thay đổi, tùy theo loại cột và thành phần của dung dịch rửa giải.

Hình 2 – Thí dụ về phổ sắc ký của một kiểu cột phù hợp với TCVN 6494-3 (ISO 10304-3)



Hình 3 – Thể hiện bằng đồ thị các thông số dùng để tính độ phân giải pic (peak)  $R$

## TCVN 6494-3: 2000

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

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

trong đó

$R_{2,1}$  là độ phân giải đối với cặp pic 2,1;

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

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

$w_1$ <sup>7)</sup> là chiều rộng pic trên trục thời gian của pic (peak) 1, tính bằng giây;

$w_2$ <sup>7)</sup> là chiều rộng pic trên trục thời gian của pic (peak) 2, tính bằng giây.

### 4.2.3 Các dụng cụ bổ sung, bao gồm như sau:

- lò sấy;
- tủ sấy;
- bình định mức, dung tích 100 ml, 1 000ml và 5 000 ml;
- bình định mức dung tích 100 ml bằng nhựa, để sử dụng cho các nồng độ thấp (ví dụ  $\leq 0,1$  mg/l);
- pipet chia độ, dung tích từ 1 ml đến 10 ml hoặc bơm tiêm microlit;
- máy lọc màng với màng lọc kích thước trung bình của lỗ  $0,45 \mu\text{m}$ ;
- ống hoặc cột có các pha không phân cực (ví dụ RP C18 hoặc polyvinylpyrrolidon) được sử dụng để chuẩn bị mẫu;
- cationit kiểu Ba (ống)
- cationit kiểu H (ống).

## 4.3 Cản trở

**4.3.1** Axit hữu cơ, như axit mono- hoặc dicarboxyl, có thể gây cản trở.

**4.3.2** Cản trở qua lại (không có phân giải) hiếm khi quan sát thấy được trong xác định thioxyanat và thiosunphat, ngay cả với trường hợp nồng độ các anion khác biệt lớn.

**4.3.3** Sự có mặt của sunphat có thể gây cản trở khi xác định iodua. Tách sunphat với sự trợ giúp của các bộ trao đổi ion đặc biệt (4.4.2).

**4.3.4** Sự có mặt của các chất hữu cơ trong dung dịch rửa giải (3.2 và 4.1.16.2.2) có thể gây cản trở khi xác định ví dụ iodua, thioxyanat hoặc thiosunphat sử dụng detector UV.

---

<sup>7)</sup>  $w_1, w_2$  là chiều rộng đáy của tam giác cân lập ra bằng 4 lần độ lệch chuẩn của pic Gauss

**4.3.5** Chất rắn và các hợp chất hữu cơ (như dầu khoáng, chất tẩy rửa và axit humic) làm giảm tuổi thọ của cột tách. Do vậy phải loại bỏ chúng khỏi mẫu trước khi phân tích (4.4.1.6 và 4.4.1.8).

## **4.4 Lấy mẫu và xử lý mẫu trước**

### **4.4.1 Các yêu cầu chung**

**4.4.1.1** Điều quan trọng là phòng thí nghiệm phải nhận được mẫu thực sự đại diện và không bị hỏng hoặc thay đổi trong quá trình vận chuyển hay bảo quản. Tiêu chuẩn này, TCVN 6494-3 (ISO 10304-3) không qui định phương pháp lấy mẫu.

**4.4.1.2** Dùng các bình thủy tinh polyetylen sạch để lấy mẫu.

**4.4.1.3** Sau khi thu thập mẫu thì điều chỉnh pH của mẫu với dung dịch natri hydroxit<sup>8)</sup> <sup>9)</sup> (4.1.10) đến khoảng 10 (thí dụ 1 ml natri hydroxit cho 1l mẫu). Trong trường hợp mẫu nước thải có tính axit mạnh thì dùng dung dịch natri hydroxit đậm đặc.

**4.4.1.4** Sau khi mẫu về đến phòng thí nghiệm thì lọc mẫu qua lọc màng (có cỡ lỗ 0,45 µm) để ngăn sự hấp phụ anion lên các hạt hoặc sự chuyển đổi anion do vi khuẩn phát triển.

**4.4.1.5** Nếu không thể phân tích được ngay thì ổn định mẫu đã lọc bằng cách giữ lạnh (4 °C đến 6 °C) hoặc đông lạnh (-16 °C đến -20 °C), miễn sao qui trình này sẽ không ảnh hưởng đến kết quả [xem TCVN 5992: 1995 đến TCVN 6000: 1995 (Các phần của ISO 5667)].

**4.4.1.6** Trước khi tiêm vào máy phân tích, lọc mẫu lần nữa qua lọc màng (kích thước cỡ lỗ 0,45 µm) để loại hạt có trong mẫu. Tránh để mẫu kết tủa trong quá trình phân tích<sup>10)</sup>.

**4.4.1.7** Cần phòng tránh việc mẫu bị nhiễm bẩn do màng lọc (ví dụ rửa màng lọc với chính một lượng nhỏ mẫu và đổ bỏ phần nước qua lọc đầu tiên).

**4.4.1.8** Nước bị ô nhiễm nặng hợp chất hữu cơ có thể làm hỏng cột tách. Trong trường hợp đó nên pha loãng mẫu và lọc mẫu qua bộ lọc pha không phân cực (ví dụ loại bộ lọc RP C18 hoặc polyvinylpyrrolidon, 4.2.3) trước khi tiêm vào cột tách (4.5.2).

**4.4.1.9** Xử lý dung dịch trắng (4.1.20) và dung dịch hiệu chuẩn (4.1.19) giống như xử lý dung dịch mẫu thử.

---

<sup>8)</sup> Sử dụng dung dịch rửa giải đậm đặc theo 4.1.16.2.1 hoặc 4.1.16.3.3.

<sup>9)</sup> Việc thêm 0,1 ml dung dịch natri hydroxit hoặc 0,1 ml dung dịch rửa giải đậm đặc sẽ làm giảm nồng độ của dung dịch đối chứng. Ảnh hưởng này có thể cân bằng qua việc xử lý mẫu như nhau.

<sup>10)</sup> Để tránh phản ứng kết tủa do giá trị pH thay đổi: kiểm tra pH của mẫu trước khi tiêm, nếu cần thì điều chỉnh pH của mẫu đến bằng giá trị pH của dung dịch rửa giải (xem 4.4.1.3), tiếp tục như 4.4.1.7.

**4.4.1.10** Tiếp tục với 4.4.2 nếu sunphat gây cản trở việc xác định iodua.

#### **4.4.2 Xử lý trước mẫu để tránh cản trở của sunphat**

Để tránh khó khăn cho việc tách sunphat và iodua bằng dung dịch rửa giải thì tiến hành như sau:

- Pha loãng mẫu, nếu thấy cần thiết, và cho chảy qua một bộ cationit axit mạnh kiểu H (ống <sup>11</sup>), 4.2.3).
- Cho mẫu đã qua lọc chảy qua một bộ cationit kiểu Ba ống <sup>11</sup>), (4.2.3) để loại bỏ ion sunphat hoà tan ra khỏi mẫu.
- Cho mẫu đã qua lọc chảy qua một bộ cationit kiểu H (ống <sup>11</sup>), 4.2.3) để loại bỏ ion bari hoà tan ra khỏi dung dịch rửa giải.
- Xử lý dung dịch trắng (4.1.20) và dung dịch hiệu chuẩn (4.1.19) theo cùng cách như vậy.

#### **4.5 Cách tiến hành**

Đặt máy sắc ký ion theo hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị (ví dụ máy sắc sàng làm việc ngay khi đường nền ổn định). Thực hiện việc hiệu chuẩn như mô tả trong 4.5.1. Đo mẫu và dung dịch trắng (4.1.20) như mô tả trong 4.5.2.

##### **4.5.1 Hiệu chuẩn**

Tiêm dung dịch hiệu chuẩn. Phân định vị trí các pic anion bằng cách so sánh thời gian lưu với thời gian lưu của các dung dịch tiêu chuẩn (xem 4.1.18.1 hoặc 4.1.18.20) theo thông tin của nhà sản xuất. Cần lưu ý là thời gian lưu có thể phụ thuộc vào nồng độ và thành phần mẫu. Dùng đặc trưng là diện tích (hoặc chiều cao) của pic (tín hiệu) tỷ lệ với nồng độ anion để tính các nồng độ anion.

Lần đầu và đều đặn sau đó cần lập hàm chuẩn cho các phép đo [xem TCVN 6661-1: 2000 (ISO 8466-1)] như sau

**4.5.1.1** Chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn như mô tả trong 4.1.19.

**4.5.1.2** Phân tích các dung dịch hiệu chuẩn bằng sắc ký.

**4.5.1.3** 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). Công thức sau (hàm chuẩn) áp dụng cho xác định ion thứ *i*:

$$y_i = b_i \rho_i + a_0 \quad \dots(2)$$

trong đó

$y_i$  là giá trị đo được, là diện tích hay chiều cao pic, tính bằng milimet hoặc microvon giây;

$b_i$  là độ dốc của hàm chuẩn, thí dụ mm · l/mg;  $\mu V \cdot s \cdot l/mg$ ;

---

<sup>11</sup>) Trước khi sử dụng, ống này được rửa kỹ bằng nước (4.1)

$\rho_i$  là nồng độ khối lượng của ion  $i$ , tính bằng miligam trên lit;

$a_0$  là điểm hàm chuẩn cắt trục tung (dung dịch trắng), ví dụ mm,  $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ .

**4.5.1.4** Sau đó, kiểm tra tính đúng đắn liên tục của hàm chuẩn (4.5.2.1).

## 4.5.2 Đo mẫu, dùng qui trình hiệu chuẩn

### 4.5.2.1 Cách tiến hành

Sau khi thiết lập hàm chuẩn, tiêm mẫu đã được xử lý trước (4.4) vào máy sắc ký và đo các pic như (4.5) nói ở trên.

Nói chung, phải dùng cột trước, đặc biệt là khi mẫu bị ô nhiễm nặng bởi các chất hữu cơ (4.4.1.8). Điều này nhằm bảo vệ cột tách. Có hai loại cột trước khác nhau có thể được sử dụng: loại cột có chứa cùng loại nhựa như cột tách và loại cột nhồi polime lỗ lớn (4.2.3).

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

Nếu thành phần mẫu gây cản trở thì sử dụng phương pháp thêm chuẩn để đảm bảo kết quả (kiểm tra các pic bằng cách so sánh thời gian lưu của mẫu thêm và mẫu không thêm).

Đo dung dịch trắng (4.1.20) theo cách tương tự.

### 4.5.2.2 Kiểm tra tính đúng đắn của hàm chuẩn

Để kiểm tra tính đúng đắn của hàm chuẩn, đo ít nhất hai dung dịch hiệu chuẩn có các nồng độ khác nhau ở phần giới hạn dưới và phần giới hạn trên của khoảng nồng độ làm việc. Cần làm điều đó sau khi đã đặt máy (4.5) và ít nhất sau mỗi loạt mẫu, nhưng trong mọi trường hợp, sau 10 đến 20 phép đo (4.5.2).

Tính nồng độ các dung dịch hiệu chuẩn đã phân tích dùng hàm chuẩn ngược (xem 4.6, công thức (3)). Nồng độ phải nằm trong khoảng tin cậy. Nếu hàm chuẩn không đúng, thực hiện hiệu chuẩn mới (xem 4.5.1).

## 4.6 Tính toán

Tính nồng độ,  $\rho_i$ , tính bằng miligam trên lit, của các anion trong dung dịch dùng diện tích pic hoặc chiều cao pic và hàm chuẩn ngược (2) (xem 4.5.1) như sau:

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

Các đại lượng giống như công thức (2).

Phải tính đến mọi bước pha loãng.

## TCVN 6494-3: 2000

### 4.7 Biểu thị kết quả

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

Thí dụ

Iodua ( $I^-$ )	$1,5 \times 10^3$	mg/l
Thiosunphat ( $S_2O_3^{2-}$ )	12	mg/l
Thioxyanat ( $SCN^-$ )	1,1	mg/l

### 4.8 Báo cáo thử nghiệm

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

- trích dẫn tiêu chuẩn này
- nhận dạng mẫu nước;
- biểu thị kết quả theo 4.7;
- 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);
- mọi sự sai khác với phương pháp này và mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

## 5 Xác định sunphit

Làm theo các chỉ dẫn nêu trong điều 5 để áp dụng được các khoảng nồng độ làm việc nêu trong bảng 1.

### 5.1 Thuốc thử

Ngoài các thuốc thử đã nêu trong 4.1, phải sử dụng các thuốc thử sau

#### 5.1.1 Natri sunphit, $Na_2SO_3$

#### 5.1.2 Fomandehyt, $(CH_2O)$ , 37% (V/V) dung dịch nước

#### 5.1.3 Nhôm hydroxit, $Al(OH)_3 \cdot x H_2O$ (min. 50% $Al_2O_3$ )



#### 5.1.4 Dung dịch rửa giải

Các lưu ý chung của 4.1.16.1 về tính phù hợp và thành phần của pha động vẫn đúng đối với phương pháp xác định sunphit. Thành phần dung dịch rửa giải chính xác xem ở hướng dẫn của nhà sản xuất cột tách.

Việc lựa chọn các thuốc thử để làm một số dung dịch rửa giải thường dùng được cho ở 4.1.1 đến 4.1.12 và 5.1.

##### 5.1.4.1 Các ví dụ đối với dung dịch rửa giải cho sắc ký ion dùng kỹ thuật nén.

Xem 4.1.16.2

##### 5.1.4.1.1 Natri cacbonat/natri hydro cacbonat đậm đặc

Thêm dung dịch rửa giải đậm đặc sau đây vào mẫu đã chứng tỏ là tốt cho việc xử lý mẫu trước và cho việc chuẩn bị dung dịch rửa giải (xem 5.1.4.1.2).

- Cho 21,2 g natri cacbonat (4.1.2) và 6,3 g natri hydro cacbonat (4.1.1) vào bình định mức dung tích 1000 ml và pha loãng đến vạch với nước (4.1).

Dung dịch này chứa 0,2 mol/l natri cacbonat và 0,075 mol/l natri hydro cacbonat. Dung dịch bền trong vài tháng nếu bảo quản ở 4 °C đến 6 °C.

##### 5.1.4.1.2 Dung dịch rửa giải natri cacbonat/ natri hydro cacbonat

Dung dịch rửa giải sau là có ích cho việc xác định sunphit:

- Dùng pipet hút 50 ml dung dịch đậm đặc (5.1.4.1.1) cho vào bình định mức dung tích 5000 ml, và pha loãng đến vạch với nước (4.1).

Dung dịch này chứa 0,002 mol/l natri cacbonat và 0,00075 mol/l natri hydro cacbonat. Cứ sau hai đến ba ngày thì pha mới dung dịch rửa giải (4.1.16).

##### 5.1.4.2 Ví dụ về dung dịch rửa giải cho sắc ký ion không dùng kỹ thuật nén.

Xem 4.1.16.3.

##### 5.1.4.2.1 Axit phtalic đậm đặc

Thêm các dung dịch rửa giải sau vào mẫu đã chứng tỏ là có hiệu quả cho việc xử lý trước mẫu và chuẩn bị dung dịch rửa giải (xem 5.1.4.2.2).

- Hoà tan 4,485 g axit phtalic (4.1.3) trong gần 200 ml nước và đun nóng. Thêm vào 100 mg nhôm hydroxit (5.1.3) và đun sôi để hoà tan hết. Làm nguội và thêm 100 ml axetonitril (4.1.9), chuyển sang bình định mức dung tích 1000 ml và pha loãng với nước (4.1) đến vạch. Điều chỉnh pH đến 3,8 bằng thêm tris(hydroxymethyl)aminomethan (4.1.12; dạng rắn hoặc dung dịch, ví dụ 1 mol/l).

Dung dịch này chứa 0,027 mol/l axit phtalic và khoảng 10% axetonitril. Dung dịch bền trong vài tháng nếu bảo quản ở 4 °C đến 6 °C.

**5.1.4.2.2 Dung dịch rửa giải axit phtalic**

Dung dịch rửa giải sau có thể dùng để xác định sunphit, ví dụ

- Dùng pipet hút 200 ml axit phtalic đậm đặc (5.1.4.2.1) cho vào bình định mức dung tích 2 000 ml, pha loãng bằng nước (4.1) đến vạch.

Dung dịch này chứa 0,0027 mol/l axit phtalic và khoảng 1% axetonitril. pH của dung dịch phải nằm trong khoảng 4,0 đến 4,5<sup>12)</sup>. Cứ sau hai đến ba ngày, pha mới dung dịch rửa giải này (4.1.16).

**5.1.4.3 Dung dịch borat/gluconat đậm đặc và dung dịch rửa giải**

Thành phần dung dịch borat/gluconat mô tả trong 4.1.16.3.3 và dung dịch rửa giải mô tả trong 4.1.16.3.4 cũng có thể dùng để xác định sunphit.

**5.1.5 Dung dịch sunphit gốc tiêu chuẩn**

Chuẩn bị dung dịch gốc có nồng độ khối lượng khoảng 1000 mg/l (SO<sub>3</sub>) như sau.

- Cho vào bình định mức dung tích 1 000 ml khoảng 800 ml nước đã loại ion (ví dụ loại ion bằng nitơ hoặc heli) và thêm vào 1 ml dung dịch natri hydroxit (4.1.10). Hoà tan khoảng 1,6 g natri sunphit<sup>13)</sup> (5.1.1) vào trong dung dịch này và thêm nước (4.1) đến vạch.
- Hiệu chuẩn ngay dung dịch mới pha khi vừa pha xong bằng chuẩn độ iod<sup>14)</sup>.
- Thêm dung dịch formaldehyt (5.1.2) nhanh vào dung dịch còn lại (theo tỷ lệ một phần formaldehyt cho 1000 phần dung dịch gốc).

Pha dung dịch này trong ngày dùng.

Có thể sử dụng dung dịch gốc có bán sẵn trên thị trường hoặc dung dịch được pha từ axit hydroxymethan sunfonic với nồng độ theo yêu cầu. Chuẩn bị dung dịch này theo 5.1.6.1 nếu cần.

**5.1.6 Dung dịch tiêu chuẩn**

**5.1.6.1 Các lưu ý chung**

Khi chuẩn bị dung dịch sunphit tiêu chuẩn (5.1.6.2) hoặc dung dịch sunphit hiệu chuẩn (5.1.7) thì luôn luôn thêm các thuốc thử vào theo trình tự sau:

---

<sup>12)</sup> Giá trị pH nhỏ hơn 4 hoặc lớn hơn 4,5 có thể tăng thời gian lưu hoặc gây ra độ phân giải pic  $R > 1,3$  (chuẩn cứ về  $R$  xem 4.2.2)

<sup>13)</sup> Muối này thường có chứa một vài sunphat và bền vững đến > 100 °C trong không khí khô. Dung dịch sunphit nồng độ thấp sẽ phản ứng nhanh với oxy trong khí quyển. Vì thế, làm cho dung dịch này có tính kiềm và bền vững bằng cách thêm dung dịch fomaldehyt vào.

<sup>14)</sup> Chuẩn độ iod của sunphit thường bị fomaldehyt cản trở. Hiệu chuẩn hàm lượng sunphit trước khi thêm dung dịch fomaldehyt vào.

- 1) nước
- 2) dung dịch natri hydroxyt
- 3) dung dịch formaldehyt
- 4) dung dịch natri sunphit gốc, hoặc dung dịch natri sunphit tiêu chuẩn.

Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn theo nồng độ được yêu cầu, từ dung dịch gốc tiêu chuẩn (3.1.5) khi cần.

Nồng độ anion càng thấp thì càng có nguy cơ cao thay đổi nồng độ dung dịch do phản ứng với vật liệu làm bình chứa hoặc phản ứng với oxy khí quyển. Dung dịch tiêu chuẩn phải được lưu giữ trong bình polyetylen. Luôn luôn dùng cùng bình chứa cho cùng loại nồng độ dung dịch để tránh nguy cơ nhiễm bẩn lẫn nhau.

#### 5.1.6.2 Dung dịch tiêu chuẩn sunphit

Xem 5.1.6.1.

Nồng độ khối lượng của dung dịch này là

$$\rho(\text{SO}_3) = 100 \text{ mg/l}$$

- Dùng pipet hút khoảng 80 ml nước (4.1), 1 ml dung dịch natri hydroxyt (4.1.10), 0,1 ml dung dịch formaldehyt (5.1.2), 10 ml dung dịch gốc chuẩn bị theo 5.1.5, vào bình định mức dung tích 100 ml và thêm nước (4.1) đến vạch.

Dung dịch này pha ngay trước khi dùng.

Chuẩn bị các dung dịch tiêu chuẩn khác có nồng độ khác nhau bằng cách pha loãng tương ứng dung dịch tiêu chuẩn này.

#### 5.1.7 Dung dịch sunphit hiệu chuẩn

Tùy thuộc vào nồng độ anion dự kiến, dùng dung dịch tiêu chuẩn (5.1.6.2) để chuẩn bị từ 5 đến 10 dung dịch càng bao trùm hết được khoảng nồng độ làm việc đã dự kiến càng tốt; ví dụ, làm theo như sau thì có khoảng nồng độ từ 1,0 mg/l đến 10 mg/l sunphit.

- Cho vào một loạt bình định mức dung tích 100 ml khoảng 80 ml nước (4.1), 1 ml dung dịch natri hydroxit (4.1.10), 0, 1 ml dung dịch formaldehyt (5.1.2). Dùng pipet hút 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 (5.1.6.2) cho vào mỗi bình định mức và thêm nước (4.1) đến vạch.

Nồng độ của sunphit trong các dung dịch hiệu chuẩn là 1 mg/l, 2 mg/l, 3 mg/l, 4 mg/l, 5 mg/l, 6 mg/l, 7 mg/l, 8 mg/l, 9 mg/l và 10 mg/l mỗi bình.

Pha dung dịch hiệu chuẩn trong ngày dùng.

#### 5.1.8 Dung dịch trắng

Chuẩn bị dung dịch trắng theo 4.1.20.

**5.2 Thiết bị, dụng cụ**

Ngoài các dụng cụ thiết bị nói trong 4.2.1 đến 4.2.3 (kể cả các yêu cầu về chất lượng của hệ thống tách), cần phải sử dụng thêm một bộ cationit kiểu Ag (ống).

**5.3 Cản trở**

Xem 4.3

Sự có mặt của bromua, clorua, nitrat, nitrit, phosphat và sunphat có thể gây cản trở đặc thù cho việc xác định sunphit (bảng 3), sự cản trở của chúng rất tùy thuộc vào độ nhạy của cột tách được sử dụng. Loại bỏ các halogenua bằng sự trợ giúp của bộ cationit đặc biệt (5.2, 5.4.2).

Các cản trở qua lại sau đây cần lưu ý đến:

**Bảng 3 – Cản trở qua lại của các anion**

<b>Tỉ số của nồng độ ion tan và ion cản trở</b>		<b>Kiểu phát hiện</b>
$SO_3^{2-} / SO_4^{2-}$	1: 1000	CD với kỹ thuật nén
$SO_3^{2-} / PO_4^{3-}$	1: 100	CD với kỹ thuật nén
$SO_3^{2-} / PO_4^{3-}$	1: 50	CD không kỹ thuật nén
$SO_3^{2-} / F^-$	1: 10	CD không kỹ thuật nén
$SO_3^{2-} / Cl^-$	1: 50 *)	CD không kỹ thuật nén

\*) Nếu dùng dung dịch rửa giải nói ở 5.1.4.2.2 hoặc 5.1.4.3, thì cần xử lý trước mẫu (theo 5.4.2)

Khi áp dụng qui trình nói ở 5.4, các ion canxi có mặt ở nồng độ cao có thể gây kết tủa canxi sunphit và vì thế dẫn đến làm thấp kết quả.

**5.4 Lấy mẫu và xử lý mẫu trước****5.4.1 Các yêu cầu chung**

Bổ sung cho cách tiến hành mô tả trong 4.4:

- Chỉ sử dụng bình đựng bằng thủy tinh để lấy mẫu.
- Sau khi lấy, điều chỉnh pH của mẫu bằng dung dịch natri hydroxyt (4.1.10) đến xấp xỉ 10 (thí dụ 1 ml natri hydroxit cho 1 l mẫu) và thêm dung dịch formaldehyt (5.1.2) theo tỉ lệ 1 phần dung dịch formaldehyt + 1 000 phần mẫu.
- Xử lý dung dịch trắng (5.1.8) và dung dịch hiệu chuẩn (5.1.7) cũng theo cách tương tự.

#### 5.4.2 Xử lý trước mẫu để tránh cản trở của clorua

Tùy thuộc vào loại cột tách, dung dịch rửa giải và kiểu phát hiện (detector), clorua có thể cản trở phép xác định sunphit (5.3, bảng 3). Điều chỉnh theo tỉ lệ  $\leq 50$  phần clorua cho 1 phần sunphit nhằm tránh cản trở tách khi dùng dung dịch rửa giải để tách sunphit. Tiếp tục làm như sau:

- Pha loãng mẫu, nếu cần, và cho chảy qua một bộ cationit axit mạnh kiểu Ag (ống <sup>15</sup>), 5.2) để loại clorua hoà tan ra khỏi dung dịch rửa giải.
- Cho phần đã lọc chảy qua một bộ cationit kiểu H (ống <sup>15</sup>), 5.2.3) để loại ion bạc ra khỏi dung dịch rửa giải.
- Đo sắc ký dung dịch mẫu đã xử lý như mô tả trong 5.5.
- Xử lý dung dịch trắng (5.1.8) và dung dịch hiệu chuẩn (5.1.7) theo cách tương tự.

#### 5.5 Cách tiến hành

Tiến hành phân tích như mô tả trong 4.5 và 4.5.2

##### 5.5.1 Hiệu chuẩn

Thực hiện sự hiệu chuẩn theo 4.5.1 (xem TCVN 6661-1: 2000). Kiểm tra tính đúng đắn của hàm chuẩn theo 4.5.2.1.

#### 5.6 Tính toán

Tính toán như mô tả trong 4.6.

#### 5.7 Biểu thị kết quả

Báo cáo kết quả nhiều nhất đến hai số có nghĩa.

Ví dụ

Sunphit (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)            13 mg/l

#### 5.8 Báo cáo kết quả

Xem 4.8, với kết quả được trình bày theo 5.7.

### 6 Xác định cromat

Làm theo các chỉ dẫn nêu trong điều 6 để áp dụng được các khoảng nồng độ làm việc nêu trong bảng 1.

---

<sup>15</sup>) Trước khi sử dụng, xúc rửa ống với nước (4.1)

## TCVN 6494-3: 2000

### 6.1 Thuốc thử

Bổ sung cho các thuốc thử liệt kê trong 4.1, dùng các thuốc thử sau

**6.1.1 Axit pyridin-2,6-dicacboxylic**,  $C_7H_5NO_4$

**6.1.2 Dinatri hydrophosphat**,  $Na_2HPO_4$

**6.1.3 Natri axetat**,  $C_2H_3NaO_2$

**6.1.4 Axeton**,  $C_3H_6O$

**6.1.5 Amonium sunphat**,  $H_8N_2O_4S$

**6.1.6 Dung dịch amoniac**,  $w(NH_3) = 25\%$  (dung dịch nước)

**6.1.7 Kali cromat**,  $K_2CrO_4$

**6.1.8 Liti hydroxit**,  $LiOH$

**6.1.9 Dung dịch rửa giải**

Các lưu ý trong 4.1.16.1 về tính phù hợp và thành phần của pha động vẫn đúng cho phép xác định cromat. Lấy thành phần chính xác của dung dịch rửa giải theo hướng dẫn của nhà sản xuất cột tách.

Trong 6.1.9.1 và 6.1.9.2 mô tả hai ví dụ về dung dịch rửa giải.

#### 6.1.9.1 Dung dịch rửa giải I

- Cho 0,836 g axit pyridin-2,6-dicacboxylic (6.1.1), 0,71 g dinatri hydrophosphat (6.1.2), 3,75 g natri iodua (4.1.14), 10,25 g natri axetat (6.1.3), 0,17 g liti hydroxit (6.1.8) vào trong bình định mức dung tích 5000 ml, hoà tan với nước (4.1), thêm 250 ml axeton (6.1.4), và thêm nước (4.1) đến vạch.

Dung dịch này chứa 0,001 mol/l axit pyridin-2,6-dicacboxylic, 0,001 mol/l dinatri hydrophosphat, 0,005 mol/l natri iodua, 0,025 mol/l natri axetat, và 0,0014 mol/l liti hydroxit và xấp xỉ 5 % axeton. Cứ hai đến ba ngày pha mới dung dịch rửa giải (4.1.16).

#### 6.1.9.2 Dung dịch rửa giải II

- Cho 165 g amoni sunphat (6.1.5) và 38 ml dung dịch amoniac (6.1.6) vào bình định mức dung tích 5000 ml, hoà với nước (4.1) đến vạch.

Dung dịch này chứa 0,25 mol/l amino sunphat và 0,1 mol/l amoni hydroxit. Cứ sau hai đến ba ngày thì pha mới dung dịch rửa giải (4.1.16).

### 6.1.10 Dung dịch cromat tiêu chuẩn gốc

Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn gốc nồng độ 1000mg/l ( $\text{CrO}_4$ ) như sau:

- Sấy khoảng 1,8 g kali cromat (6.1.7) ở 105 °C trong 3 h. Để nguội trong bình hút ẩm.
- Cho 1,674 g kali cromat (6.1.7) vào bình định mức dung tích 1000 ml, hoà tan với nước (4.1) đến vạch mức. Kiểm hoá bằng 1 ml dung dịch natri hydroxit (4.1.10) và pha loãng bằng nước (4.1) đến vạch mức.

### 6.1.11 Dung dịch tiêu chuẩn cromat

Nồng độ khối lượng của dung dịch này là:

$$\rho(\text{CrO}_4) = 10 \text{ mg/l}$$

- Dùng pipet hút 1 ml dung dịch gốc (6.1.10) vào bình định mức dung tích 100 ml, kiểm hoá bằng 1 ml dung dịch natri hydroxit (4.1.10) và thêm nước (4.1) đến vạch mức.

Chuẩn bị dung dịch này trong ngày dùng để đo. Từ dung dịch này, dùng để pha các dung dịch tiêu chuẩn tiếp theo như yêu cầu.

### 6.1.12 Dung dịch cromat hiệu chuẩn

Luôn luôn dùng cùng loại bình để đựng cùng dãy nồng độ để tránh nhiễm bẩn chéo

- Tùy theo nồng độ anion dự kiến, dùng dung dịch tiêu chuẩn (6.1.11) để chuẩn bị từ 5 đến 10 dung dịch hiệu chuẩn bao trùm được hết khoảng nồng độ làm việc dự kiến đó.

Làm tiếp theo, ví dụ cho dãy nồng độ làm việc từ 0,1 mg/l đến 1 mg/l cromat, như sau:

- Dùng pipet hút 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 (6.1.11) và cho vào từng bình trong bộ 10 bình định mức dung tích 100 ml, kiểm hoá bằng 1 ml natri hydroxit (4.1.10), và thêm nước (4.1) đến vạch mức.

Nồng độ cromat 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 tương ứng với từng bình.

Pha các dung dịch hiệu chuẩn này trong ngày dùng.

### 6.1.13 Dung dịch trắng

Chuẩn bị dung dịch trắng theo 4.1.20.

## 6.2 Thiết bị, dụng cụ

Dùng các thiết bị dụng cụ nói ở 4.2.1 đến 4.2.3 (kể cả các yêu cầu chất lượng của hệ thống tách). Để phát hiện, chỉ sử dụng detector UV/VIS.

### **6.3 Cảnh trở**

Đối với xác định cromat, khi dùng detector UV thì thông thường không xảy ra cảnh trở.

### **6.4 Lấy mẫu và xử lý trước mẫu**

Khác với cách tiến hành mô tả trong 4.4, làm như sau:

- Ngay lập tức sau khi thu thập mẫu thì điều chỉnh pH của mẫu đến 9 bằng dung dịch natri hydroxit (4.1.10).
- Xử lý dung dịch trắng (6.1.13) và dung dịch hiệu chuẩn (6.1.12) theo cùng cách tương tự.

### **6.5 Cách tiến hành**

Phân tích theo 4.5 và 4.5.2.

#### **6.5.1 Hiệu chuẩn**

Thực hiện hiệu chuẩn theo 4.5.1. Kiểm tra tính đúng đắn của hàm chuẩn theo 4.5.2.2.

### **6.6 Tính toán**

Tính kết quả theo 4.6.

### **6.7 Biểu thị kết quả**

Báo cáo kết quả nhiều nhất đến hai số có nghĩa.

Ví dụ

Cromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )                       $1,7 \times 10^{-1}$  mg/l

Kết quả này cũng có thể được biểu thị như sau. Chuyển đổi kết quả bằng cách

nhân kết quả của ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )                      với      0,4483 đối với (Cr)

nhân kết quả của (Cr)                              với      2,231 đối với ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ).

### **6.8 Báo cáo kết quả**

Xem 4.8, kết quả được trình bày theo 6.7.

## **7 Độ chính xác**

Chi tiết của một phép thử liên phòng thí nghiệm về độ chính xác của phương pháp được tóm tắt ở phụ lục A. Các giá trị rút ra từ phép thử liên phòng thí nghiệm này có thể không đúng với khoảng nồng độ và thành phần khác ngoài những thứ đã nêu.



## Phụ lục A

(tham khảo)

### Phép thử liên phòng thí nghiệm

Phép thử liên phòng thí nghiệm được tổ chức ở Đức năm 1991, với sự tham gia của các phòng thí nghiệm ở Pháp và Đức. Tính đa dạng của các thiết bị và các điều kiện phân tích khác (xem bảng A.1) đã dùng là phù hợp với các thông số chất lượng qui định trong các phương pháp này.

Kết quả thống kê được trình bày trong bảng từ A.2 đến A.6.

Hệ số phương sai của phương pháp,  $V_{x0}$  (thu được từ hàm chuẩn đã xác định) được liệt kê ở bảng A.7. Các dữ liệu đã thu được từ các phòng thí nghiệm tại Đức năm 1991 từ thực nghiệm là tương tự với các dữ liệu mô tả trong 4.5.1.

**Bảng A.1 – Mô tả thành phần mẫu và xử lý trước mẫu**

Thành phần mẫu	Mô tả mẫu							
	COD mg/l	Cl mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	NO <sub>3</sub> mg/l	NH <sub>4</sub> -N mg/l	P <sub>total</sub> mg/l	Ni mg/l	Cr <sub>total</sub> mg/l
Nước uống	< 5	40	50	5	– **	0,2	< 0,1	– **
Nước uống hỗn hợp	< 5	60	60	6	< 0,1	– **	< 0,1	– **
Nước thải sinh hoạt đã xử lý	33	33	130	0,8	9	0,8	< 0,1	– **
Nước thải công nghiệp đã xử lý	10	23	43	0,8	– **	< 0,1	2,0	0,12

Chú thích – Mẫu lọc qua màng cỡ lỗ 0,45 µm và điều chỉnh pH đến 9 được tiến hành trước khi gửi đi.  
 \* COD : Nhu cầu oxy sinh hoá  
 \*\* – : Không xác định

**Bảng A.2 – Số liệu thống kê đối với Iodua (I)**

Mẫu	I	n	KA <sub>1</sub> %	$\bar{x}$ mg/l	s <sub>R</sub> mg/l	CV <sub>R</sub> %	s <sub>r</sub> mg/l	CV <sub>r</sub> %
Nước uống, hỗn hợp	19	69	0	0,248	0,019	7,51	0,012	4,89
Nước cống, công nghiệp	19	67	0	0,491	0,026	5,23	0,016	3,14
Nước cống, sinh hoạt	19	67	2,9	0,751	0,056	7,45	0,030	3,95

I là số phòng thí nghiệm tham gia  
 n là số các giá trị phân tích cho mỗi mức  
 KA<sub>1</sub> là phần trăm giá trị loại bỏ từ các phân tích lặp lại của tất cả các phòng thí nghiệm  
 $\bar{x}$  là trung bình tổng  
 s<sub>R</sub> là độ lệch chuẩn tái lập  
 CV<sub>R</sub> là hệ số phương sai của độ tái lập  
 s<sub>r</sub> là độ lệch chuẩn lặp lại  
 CV<sub>r</sub> là hệ số phương sai của độ lặp lại

Chú thích – Tất cả các mẫu được pha với I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, trộn với dung dịch tiêu chuẩn.

Bảng A.3 – Số liệu thống kê đối với thioxyanat (SCN)

Mẫu	l	n	KA <sub>1</sub> %	$\bar{x}$ mg/l	s <sub>R</sub> mg/l	CV <sub>R</sub> %	s <sub>r</sub> mg/l	CV <sub>r</sub> %
Nước uống	23	73	12	2,46	0,093	3,76	0,065	2,65
Nước cống, công nghiệp	21	69	12,7	4,88	0,142	2,91	0,085	1,75
Nước cống, sinh hoạt	23	81	2,4	7,19	0,400	5,56	0,143	1,99
Chú thích 1– Ý nghĩa các ký hiệu xem bảng A.2								
Chú thích 2 – Tất cả các mẫu được pha với I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , trộn với dung dịch tiêu chuẩn.								

Bảng A.4 – Số liệu thống kê đối với thiosunphat (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Mẫu	l	n	KA <sub>1</sub> %	$\bar{x}$ mg/l	s <sub>R</sub> mg/l	CV <sub>R</sub> %	s <sub>r</sub> mg/l	CV <sub>r</sub> %
Nước uống	23	75	7,4	1,96	0,132	6,72	0,076	3,89
Nước cống, công nghiệp	21	69	12,6	3,94	0,111	2,81	0,064	1,63
Nước cống, sinh hoạt	23	66	20,5	5,88	0,132	2,25	0,064	1,09
Chú thích 1– Ý nghĩa các ký hiệu xem bảng A.2								
Chú thích 2 – Tất cả các mẫu được pha với I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , trộn với dung dịch tiêu chuẩn.								

Bảng A.5 – Số liệu thống kê đối với sunphit (SO<sub>3</sub>)

Mẫu	l	n	KA <sub>1</sub> %	$\bar{x}$ mg/l	s <sub>R</sub> mg/l	CV <sub>R</sub> %	s <sub>r</sub> mg/l	CV <sub>r</sub> %
Nước uống, hỗn hợp	13	48	0	1,28	0,144	11,3	0,044	3,44
Nước cống, công nghiệp	13	45	8,2	2,47	0,164	6,6	0,082	3,32
Nước cống, sinh hoạt	11	38	9,5	3,22	0,520	16,1	0,086	4,54
Chú thích 1– Ý nghĩa các ký hiệu xem bảng A.2								
Chú thích 2 – Tất cả các mẫu được pha với SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , trộn với dung dịch tiêu chuẩn.								

Bảng A.6 – Số liệu thống kê đối với cromat ( $\text{CrO}_4$ )

Mẫu	l	n	$\text{KA}_1$ %	$\bar{x}$ mg/l	$s_R$ mg/l	$\text{CV}_R$ %	$s_r$ mg/l	$\text{CV}_r$ %
Nước uống	10	35	5,4	0,122	0,011	8,66	0,008	6,29
Nước cống, công nghiệp	10	33	10,8	0,370	0,012	3,31	0,010	2,76
Nước cống, sinh hoạt	10	36	0	0,239	0,021	8,95	0,008	3,22
Chú thích 1 – Ý nghĩa các ký hiệu xem bảng A.2								
Chú thích 2 – Tất cả các mẫu được pha với $\text{CrO}_4^{2-}$ , trộn với dung dịch tiêu chuẩn.								

Bảng A.7 – Ước tính đặc tính hiệu quả thông qua hệ số phương sai của phương pháp ( $V_{x0}$ )

Anion	$V_{x0}$ %	Khoảng nồng độ làm việc được sử dụng mg/l
Cromat ( $\text{CrO}_4$ )	0,8 đến 2,7	0,05 đến 0,50
Iodua (I)	0,5 đến 3,6	0,1 đến 1,0
Sunphit ( $\text{SO}_3$ )	0,7 đến 3,4	1,0 đến 10
Thioxyanat (SCN)	0,4 đến 2,8	1,0 đến 10
Thiosunphat ( $\text{S}_2\text{O}_3$ )	0,4 đến 3,6	1,0 đến 10

## Phụ lục B

(tham khảo)

### Tài liệu tham khảo

[1] HADDAD, P. R. và JACKSON, P. E.: Sắc ký ion. Nguyên tắc và áp dụng. Journal of Chromatography, Library 46, Elsevier, Amsterdam 1990.

HADDAD, P. R. and JACKSON, P. E.: Ion chromatography. Principles and Applications, journal of Chromatography, Library 46, Elsevier, Amsterdam 1990.

[2] HARZDORF, C.: Spurenanalytik des Chroms. Thieme, Stuttgart, New York 1990.

[3] WEISS, J. Sắc ký ion, xuất bản lần thứ 2, VCH, Weinheim, New york, Basel, Cambridge 1991.

WEISS, J.: Ionenchromatographie. 2. erw. Aufl. VCH. Weinheim, New york, Basel, Cambridge 1991.

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

MEYER, V. R.: Error in the area determination of incompletely resolved chromatographic peaks. J. chrom. Sci., **33** (1995), 26-33.

[5] GRIZE, Y.-L., H. SCHMIDLI and 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. Chrom. Anal., **686** (1994), 1-10.

GRIZE, Y.-L., H. SCHMIDLI and J.BORN: Effect of integration parameters on high performance liquid chromatographic method development and validation. J. Chrom. Anal., **686** (1994), 1-10.

---