

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13668-2:2023

ISO 21268-2:2019

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT – QUY TRÌNH NGÂM CHIẾT ĐỂ THỬ
NGHIỆM HÓA HỌC VÀ ĐỘC HỌC SINH THÁI ĐỐI VỚI
ĐẤT VÀ CÁC VẬT LIỆU GIỐNG ĐẤT –
PHẦN 2: MẸ THỬ NGHIỆM SỬ DỤNG TỶ LỆ CHẤT LỎNG
TRÊN CHẤT RẮN LÀ 10 L/KG CHẤT KHÔ**

*Soil quality – Leaching procedures for subsequent chemical and
ecotoxicological testing of soil and soil-like materials –*

Part 2: Batch test using a liquid to solid ratio of 10 l/kg dry matter

HÀ NỘI – 2023

Mục lục

	Trang
Lời nói đầu	4
Lời giới thiệu	5
1 Phạm vi áp dụng	7
2 Tài liệu viện dẫn	8
3 Thuật ngữ và định nghĩa	8
4 Nguyên tắc	10
5 Thuốc thử	10
6 Thiết bị, dụng cụ	11
7 Xử lý sơ bộ mẫu	12
8 Cách tiến hành	14
9 Tính toán	17
10 Báo cáo thử nghiệm	18
11 Xác định phép phân tích	18
12 Đặc tính tính năng	19
Phụ lục A (Tham khảo) Thông tin về sự ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm của các thông số ảnh hưởng đến quá trình ngâm chiết	29
Phụ lục B (Tham khảo) Ví dụ về quy trình tách pha rắn-lỏng cụ thể đối với các mẫu đất (chỉ áp dụng cho quá trình ngâm chiết các chất vô cơ)	32
Phụ lục C (Tham khảo) Tính thời gian ly tâm tùy thuộc vào tốc độ ly tâm và kích thước rôto	34
Thư mục tài liệu tham khảo	36

TCVN 13668-2:2023

Lời nói đầu

TCVN 13668-2:2023 hoàn toàn tương đương với ISO 21268-2:2019.

TCVN 13668-2:2023 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 190 *Chất lượng đất* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Bộ TCVN 13668 (ISO 21268), *Chất lượng đất – Quy trình ngâm chiết để thử nghiệm hóa học và độc học sinh thái đối với đất và các vật liệu giống đất* gồm các tiêu chuẩn sau:

- TCVN 13668-1:2023 (ISO 21268-2:2019), Phần 1: Mě thử nghiệm sử dụng tỷ lệ chất lỏng trên chất rắn là 2 l/kg chất khô
- TCVN 13668-2:2023 (ISO 21268-2:2019), Phần 2: Mě thử nghiệm sử dụng tỷ lệ chất lỏng trên chất rắn là 10 l/kg chất khô;
- TCVN 13668-3:2023 (ISO 21268-3:2019), Phần 3: Phép thử dòng thấm thấu ngược;
- TCVN 13668-4:2023 (ISO 21268-4:2019), Phần 4: Ảnh hưởng của pH đến sự ngâm chiết khi bổ sung axit/bazơ ban đầu.

Lời giới thiệu

Ở nhiều quốc gia, các thử nghiệm đã được phát triển để xác định các đặc tính và đánh giá các chất được tách ra từ các vật liệu. Việc tách ra các chất hoà tan khi tiếp xúc với nước được coi là cơ chế chính của việc tách ra, dẫn đến nguy cơ tiềm ẩn đối với môi trường trong quá trình sử dụng hoặc thải bỏ vật liệu. Các thử nghiệm này nhằm để xác định các đặc tính chiết của vật liệu. Sự phức tạp của quá trình ngấm chiết nên việc đơn giản hoá là cần thiết.^[1]

Không phải tất cả các khía cạnh liên quan đến biểu hiện ngấm chiết đều được đưa ra trong tiêu chuẩn (xem các yếu tố ảnh hưởng tại Phụ lục A)

Các phép thử để xác định đặc tính vật liệu nói chung có thể được chia thành ba loại như được nêu trong ISO 18772^[2] và EN 12920^[3]. Các mối liên hệ giữa các phép thử được tóm tắt dưới đây:

- a) Các phép thử "xác định đặc tính cơ bản" được sử dụng để thu được thông tin về biểu hiện ngấm chiết ngắn hạn và dài hạn và các đặc tính đặc trưng của vật liệu. Tỷ lệ lỏng/rắn (L/S) thành phần dịch ngấm chiết, các yếu tố kiểm soát sự ngấm chiết, ví dụ như pH, thế oxy hoá khử, khả năng tạo phức, vai trò của cacbon hữu cơ hoà tan (DOC), sự lão hoá của vật liệu và các thông số vật lý, được đề cập trong các thử nghiệm này.
- b) Các phép thử "sự phù hợp" được sử dụng để xác định xem vật liệu có tuân thủ các đặc tính quy định hoặc các giá trị tham chiếu cụ thể hay không. Các phép thử tập trung vào các biến chính và đặc tính chiết đã được xác định trước đó bằng các phép thử đặc tính cơ bản.
- c) Các thử nghiệm "xác nhận tại chỗ" được sử dụng như một thử nghiệm nhanh để xác nhận rằng vật liệu giống với vật liệu đã được thử nghiệm. Các thử nghiệm xác nhận tại chỗ không nhất thiết là các thử nghiệm ngấm chiết

Các quy trình thử nghiệm được nêu trong phương pháp này thuộc nhóm b): các phép thử sự tuân thủ.

Tiêu chuẩn này được biên soạn dựa trên EN 12457-1:2004^[4]. Đặc biệt, các yêu cầu về phân tích và thử nghiệm về độc học sinh thái đối với các chất hữu cơ đã được xem xét sửa đổi. Các kết quả xác nhận đã được chấp nhận từ DIN 19529^[5].

Chất lượng đất – Quy trình ngâm chiết để thử nghiệm hóa học và độc học sinh thái đối với đất và các vật liệu giống đất –

Phần 2: Mẻ thử nghiệm sử dụng tỷ lệ chất lỏng trên chất rắn là 10 l/kg chất khô

Soil quality – Leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil-like materials –

Part 2: Batch test using a liquid to solid ratio of 10 l/kg dry matter

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phép thử để cung cấp thông tin về việc ngâm chiết đất và các vật liệu giống đất ở các điều kiện thực nghiệm quy định sau đây, cụ thể với tỷ lệ chất lỏng và chất rắn là 10 L/kg chất khô.

Tiêu chuẩn này được xây dựng để đo lường các chất vô cơ và hữu cơ được tách ra từ mẫu đất và vật liệu giống đất cũng như tạo ra các dịch rửa giải để thử nghiệm độc học sinh thái tiếp theo. Đối với thử nghiệm độc học sinh thái, xem ISO 15799 và ISO 17616.

CHÚ THÍCH 1: Các chất hữu cơ dễ bay hơi bao gồm các chất có khối lượng phân tử thấp trong các hỗn hợp như dầu khoáng.

CHÚ THÍCH 2: Không phải lúc nào cũng có thể tối ưu hóa đồng thời các điều kiện thử nghiệm đối với các chất vô cơ và hữu cơ và các điều kiện thử nghiệm tối ưu cũng có thể khác nhau giữa các nhóm chất hữu cơ khác nhau. Các yêu cầu thử nghiệm đối với các chất hữu cơ thường nghiêm ngặt hơn so với các yêu cầu đối với các chất vô cơ. Các điều kiện thử nghiệm thích hợp để đo sự tách ra các chất hữu cơ thường có thể được áp dụng cho các chất vô cơ.

CHÚ THÍCH 3: Trong phân loại các chất hữu cơ, có sự khác biệt đáng kể giữa biểu hiện của các hợp chất phân cực hơn, hòa tan tương đối trong nước và các chất hữu cơ kỵ nước (HOC) không phân cực. Trong trường hợp các hợp chất HOC không phân cực, các cơ chế chiết ra (ví dụ liên kết hạt hoặc liên kết cacbon hữu cơ hòa tan) có thể là chủ yếu như thất thoát hấp thụ của các HOC hòa tan trên các vật liệu khác nhau mà chúng tiếp xúc (ví dụ: bình, màng lọc). Phép thử và kết quả chỉ được sử dụng để ngâm chiết các chất hữu cơ khi đã xem xét kỹ về các đặc tính cụ thể của chất cần xác định và các vấn đề tiềm ẩn liên quan.

TCVN 13668-2:2023

CHÚ THÍCH 4: Đối với thử nghiệm độc học sinh thái, các dịch rửa giải cần tách ra được cả chất vô cơ và hữu cơ. Trong tiêu chuẩn này, thử nghiệm độc học sinh thái có nghĩa là bao gồm phép thử độc tính gen.

Phương pháp thử nghiệm này tạo ra các dịch rửa giải, có thể được đặc trưng bởi các phương pháp vật lý, hóa học và sinh học phù hợp với các phương pháp tiêu chuẩn hiện có. Thử nghiệm không thích hợp cho các chất dễ bay hơi ở điều kiện môi trường xung quanh.

Quy trình này không áp dụng cho các vật liệu có tỷ lệ hàm lượng chất khô nhỏ hơn 33 %.

Phép thử này chủ yếu nhằm sử dụng cho các mục đích kiểm soát thường lệ và không sử dụng độc lập để mô tả tất cả các đặc tính ngấm chiết của đất. Cần có các thử nghiệm ngấm chiết bổ sung cho mục tiêu mở rộng đó. Tiêu chuẩn này không đề cập đến các vấn đề liên quan đến sức khỏe và an toàn. Tiêu chuẩn này chỉ xác định các đặc tính ngấm chiết nêu trong Điều 4.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 4851 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*

TCVN 6492 (ISO 10523), *Chất lượng nước – Xác định độ pH*

TCVN 6648 (ISO 11465), *Chất lượng đất – Xác định hàm lượng chất khô và hàm lượng nước theo khối lượng – Phương pháp khối lượng*

TCVN 6663-3 (ISO 5667-3), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3: Bảo quản và xử lý mẫu nước*

TCVN 12402-1 (ISO 7027-1), *Chất lượng nước – Xác định độ đục – Phần 1: Phương pháp phân tích định lượng*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

3.1

Thử nghiệm ngấm chiết (leaching test)

Phép thử trong đó vật liệu được đưa vào tiếp xúc với chất ngấm chiết (3.2) trong các điều kiện xác định nghiêm ngặt và một số chất của vật liệu được chiết.

3.2

Chất ngấm chiết (leachant)

Chất lỏng được sử dụng trong thử nghiệm ngấm chiết (3.1)

CHÚ THÍCH 1: Trong tiêu chuẩn này, chất ngấm chiết được quy định trong 5.1.

3.3**Dịch rửa giải (eluate)**

Dung dịch thu được từ thử nghiệm ngâm chiết (3.1)

CHÚ THÍCH 1: Dịch rửa giải còn được gọi là dịch chiết.

3.4**Tỷ lệ chất lỏng trên chất rắn (liquid to solid ratio)****L/S**

Tỷ lệ giữa tổng thể tích chất lỏng (L tính bằng lít) dùng để chiết mẫu đất với khối lượng khô của mẫu (S tính bằng kg chất khô)

CHÚ THÍCH 1: L/S được biểu thị bằng l/kg.

3.5**Hàm lượng chất khô (dry matter content)** **W_{dm}**

Tỷ lệ giữa khối lượng của phần chất khô còn lại, được xác định theo TCVN 6648 (ISO 11465) và khối lượng chưa xử lý tương ứng, tính bằng phần trăm.

3.6**Hàm lượng nước (water content)** **W_{H_2O}**

Tỷ lệ giữa khối lượng nước chứa trong vật liệu "nhận được" và phần cận khô tương ứng của vật liệu, tính bằng phần trăm.

CHÚ THÍCH: Cơ sở để tính hàm lượng nước là khối lượng của phần cận khô thu được trong tiêu chuẩn này, như quy định trong TCVN 6648 (ISO 11465) (để xác định hàm lượng nước của đất).

3.7**Mẫu phòng thí nghiệm (laboratory sample)**

Mẫu hoặc các mẫu con được gửi đến phòng thí nghiệm hoặc phòng thí nghiệm nhận được.

3.8**Mẫu thử nghiệm (test sample)**

Mẫu được chuẩn bị từ mẫu phòng thí nghiệm (3.7), từ đó các phần mẫu thử (3.9) được lấy ra để thử nghiệm hoặc phân tích.

3.9**Phần mẫu thử (test portion)**

Lượng vật liệu có kích thước thích hợp để đo nồng độ hoặc các đặc tính quan tâm khác được lấy ra từ mẫu thử nghiệm (3.8).

TCVN 13668-2:2023

CHÚ THÍCH 1: Phần mẫu thử có thể được lấy trực tiếp từ mẫu phòng thử nghiệm (3.7) nếu không xử lý sơ bộ mẫu, nhưng thường phần mẫu thử được lấy từ mẫu thử nghiệm.

CHÚ THÍCH 2: Phần mẫu đồng nhất về kích cỡ, độ mịn thì không cần chuẩn bị thêm, có thể được xem như một phần mẫu thử.

3.10

Vật liệu giống đất (soil-like material)

Đất được đào lên, vật liệu được nạo vét, đất qua chế tạo, đất được xử lý và vật liệu san lấp.

4 Nguyên tắc

Phần mẫu thử, chưa xử lý hoặc sau khi xử lý sơ bộ thích hợp có kích thước hạt nhỏ hơn hoặc bằng 2 mm, được cho tiếp xúc với nước có nồng độ canxi clorua thấp (0,001 mol/l) hoặc nước đã loại khoáng (5.1) ở các điều kiện quy định. Phương pháp chuẩn dựa trên giả thiết rằng trạng thái cân bằng hoặc gần cân bằng đạt được giữa pha lỏng và pha rắn trong thời gian thử nghiệm. Phần chất rắn còn lại được tách ra khỏi chất lỏng. Quy trình tách có thể ảnh hưởng lớn đến kết quả thử nghiệm và phải đặc biệt nghiêm ngặt đối với các chất hữu cơ. Các đặc tính của dịch rửa giải được đo bằng các phương pháp phân tích nước được điều chỉnh cho phù hợp với các tiêu chí để phân tích dịch rửa giải và dịch rửa giải này có thể được dùng để thử nghiệm độc học sinh thái.

Sau thử nghiệm, phải ghi lại các điều kiện ngâm chiết mà vật liệu phụ thuộc như, độ pH, độ dẫn điện và DOC, thế oxy hóa khử hoặc độ đục.

CHÚ THÍCH 1: Các thông số này thường kiểm soát các biểu hiện đặc tính ngâm chiết của đất và các vật liệu giống đất và do đó rất quan trọng để đánh giá kết quả thử nghiệm. Cụ thể, DOC rất quan trọng với nhiều chất vô cơ và hữu cơ trong đất và các vật liệu giống đất.

CHÚ THÍCH 2: Chất ngâm chiết là CaCl_2 0,001 mol/l để giảm đến mức thấp nhất sự huy động của DOC do cường độ ion của chất ngâm chiết quá thấp.

Quy trình nêu trong tiêu chuẩn này dựa trên các yêu cầu thử nghiệm nghiêm ngặt hơn để xác định việc tách ra các chất hữu cơ và để kiểm tra độc học sinh thái tiếp theo. Nếu chỉ cần đo sự chiết ra các chất vô cơ thì có thể áp dụng các yêu cầu ít nghiêm ngặt hơn đối với một số bước của quy trình

5 Thuốc thử

5.1 Nước đã loại khoáng hoặc nước đã loại ion hoặc nước có độ tinh khiết tương đương ($5 < \text{pH} < 7,5$) có độ dẫn điện $< 0,5 \text{ mS/m}$ phù hợp với nước loại 3 quy định trong TCVN 4851 (ISO 3696) được dùng để pha dung dịch CaCl_2 0,001 mol/l.

5.2 Canxi clorua ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), loại tinh khiết phân tích.

5.3 Natri azua (NaN_3), loại tinh khiết phân tích

5.4 Axit nitric (HNO_3), loại tinh khiết phân tích, để chuẩn bị dung dịch tráng rửa 0,1 mol/l.

5.5 Dung môi hữu cơ (axeton, loại phân tích) để tráng rửa và làm sạch.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Bình thủy tinh borosilicat, có độ tinh khiết cao phù hợp với TCVN 6663-3 (ISO 5667-3), có dung tích danh nghĩa 1 l có nắp làm bằng vật liệu trơ, ví dụ PTFE (polytetrafluorethylen). Việc rửa lại là bắt buộc và cần đảm bảo rằng các bình đã sử dụng trước đây không có mức nền của các chất phân tích.

CHÚ THÍCH 1: Nếu chỉ phân tích các thông số vô cơ, thì các vật liệu thay thế, ví dụ như bình HDPE/PP là thích hợp, ngoại trừ đối với các mẫu chưa được bảo quản để phân tích thủy ngân.

CHÚ THÍCH 2: Để ngăn ngừa các hợp chất hữu cơ bị phân hủy do ánh sáng, sử dụng phòng tối, bình thủy tinh tối màu hoặc bọc lá nhôm xung quanh thiết bị ngâm chiết.

Nếu cần phân tích bo, thì có thể sử dụng bình nhựa bất kỳ, ví dụ: PTFE (polytetrafluorethylen).

Thể tích 1 l được chọn kết hợp với khối lượng, m_D , 350 g như quy định trong 7.4 để giảm thiểu khoảng trống phía trên ở trong bình ở mức L/S là 2 l/kg chất khô. Trong trường hợp vật liệu có tỷ trọng thấp, có thể có sai lệch so với yêu cầu này trong khi vẫn đảm bảo khoảng trống tối thiểu phía trên bình. Sự sai lệch này phải được báo cáo.

CHÚ THÍCH 3: Thủy tinh chất lượng cao được coi là phù hợp cho cả kim loại và các chất hữu cơ, đặc biệt, vì dải pH thường được bao phủ trong thử nghiệm đất không đạt được các điều kiện ($pH > 10$ và $pH < 3$) mà bản thân thủy tinh có thể bị hòa tan một phần. Đối với thử nghiệm độc học sinh thái, cần thu được dịch rửa giải chứa các chất vô cơ và hữu cơ, điều này nhấn mạnh sự cần thiết phải tạo ra dịch rửa giải thích hợp.

CHÚ THÍCH 4: Có thể xử lý nhiệt đối với dụng cụ thủy tinh đã qua sử dụng ở 550 °C để loại bỏ vết của chất phân tích. Tuy nhiên, phương pháp xử lý này đã được chứng minh là làm tăng khả năng hấp phụ các chất hữu cơ từ không khí.

6.2 Bình thủy tinh, chất lượng cao (các yêu cầu như trong 6.1) có dung tích danh nghĩa 5 l, được sử dụng khi gộp các mẫu từ các thử nghiệm lặp lại sau khi ly tâm để phân tích hoặc thử nghiệm thêm.

6.3 Thiết bị khuấy trộn (5 min^{-1} đến 10 min^{-1}) hoặc bàn lắc, với tốc độ quay khoảng 10 min^{-1} . Có thể sử dụng các thiết bị lắc trộn khác với điều kiện cho kết quả tương đương. Các thiết bị khuấy trộn này được quy định bởi vì cần tránh mài mòn quá mức dẫn đến giảm đáng kể kích thước hạt.

6.4 Thiết bị lọc, thiết bị lọc chân không (từ 2,5 kPa đến 4,0 kPa) hoặc thiết bị lọc áp suất cao ($< 0,5 \text{ MPa}$). Rửa sạch là bắt buộc. Khi phân tích các chất bán bay hơi, không được sử dụng phương pháp lọc chân không.

6.5 Màng lọc 0,45 μm , được tráng rửa trước hoặc làm sạch tương tự [ví dụ: tráng bằng HNO_3 0,1 mol/l (5.2) và nước (5.1)] (chỉ dùng để phân tích các chất vô cơ).

Màng lọc phải được chọn để không hấp thụ (hoặc chiết ra) các chất cần phân tích.

CHÚ THÍCH: Điều này có thể được kiểm tra bằng các thực nghiệm sơ bộ.

6.6 Phin lọc sợi thủy tinh, có độ tách sợi 0,7 μm

Màng lọc phải được chọn sao cho không hấp phụ (hoặc chiết ra) các chất cần phân tích.

TCVN 13668-2:2023

CHÚ THÍCH: Điều này có thể được kiểm tra bằng các thực nghiệm sơ bộ.

6.7 Sàng, có kích thước mắt sàng danh định 2 mm

CHÚ THÍCH: Do quá trình sàng, mẫu có thể bị ô nhiễm ở mức ảnh hưởng đến sự ngấm chiết của một số chất cần phân tích, ví dụ crom, niken và molybden từ dụng cụ bằng thép không gỉ hoặc các chất hóa dẻo từ sàng nhựa.

6.8 Máy ly tâm, hoạt động ở 20 000g đến 30 000g dùng ống ly tâm PFA (perfluoroalkoxy alkan), FEP (etylen propylen flo hóa) hoặc các ống bằng vật liệu thay thế tương đương với cả hợp chất vô cơ và hữu cơ và thích hợp cho tốc độ ly tâm cao.

CHÚ THÍCH: Có thể kiểm tra khả năng hấp thụ các chất hữu cơ kỵ nước vào ống ly tâm bằng thực nghiệm sơ bộ.

Ngoài ra, nếu không có máy ly tâm tốc độ cao, có thể sử dụng máy ly tâm hoạt động ở 2 000g đến 3 000g sử dụng bình thủy tinh kết hợp với thời gian ly tâm tăng. Phải làm mát để duy trì nhiệt độ mong muốn.

6.9 Thiết bị đo độ dẫn điện.

6.10 Máy đo pH, phù hợp với TCVN 6492 (ISO 10523) với độ chính xác ít nhất là $\pm 0,05$ đơn vị pH.

6.11 Nhiệt kế, để đo nhiệt độ không khí.

6.12 Máy đo thể oxy hóa khử, (tùy chọn).

6.13 Cân, có độ chính xác ít nhất là 0,1 g.

6.14 Ống đong, để xác định thể tích với độ chính xác 1 %.

6.15 Bộ chia mẫu, để lấy mẫu con từ các mẫu phòng thí nghiệm (tùy chọn).

6.16 Máy đo độ đục, như quy định trong TCVN 12402-1 (ISO 7027-1).

6.17 Thiết bị nghiền, máy nghiền

CHÚ THÍCH: Do việc giảm cỡ hạt, có thể xảy ra sự nhiễm bẩn mẫu ở mức độ có thể ảnh hưởng sự ngấm chiết một số chất cần phân tích, ví dụ crom, niken và molybden từ thiết bị thép không gỉ.

7 Xử lý sơ bộ mẫu

7.1 Chuẩn bị mẫu phòng thí nghiệm và quy định cỡ hạt

Lấy mẫu phòng thí nghiệm đại diện có khối lượng ít nhất là 2 kg (chất khô) (ví dụ theo quy định trong ISO 18400-101, ISO 18400-104, ISO 18400-105, ISO 18400-202^[10-13] và ISO 23909^[14]) và phải được bảo quản trong bao bì kín và ở nhiệt độ thấp (4 °C), để tránh những thay đổi không mong muốn của vật liệu (xem ví dụ: ISO 18400-105).

Thử nghiệm phải được thực hiện trên đất hoặc vật liệu giống đất được sàng đến cỡ hạt < 2 mm (ví dụ như trong TCVN 6647 (ISO 11464). Vật liệu kích thước lớn có nguồn gốc tự nhiên trong mẫu phải

được tách ra và loại bỏ. Loại và số lượng tất cả các vật liệu bị loại bỏ phải được ghi lại. Nếu vật liệu kích thước lớn có nguồn gốc nhân tạo và được cho là có chứa các chất cần phân tích, thì phần này có thể được chuẩn bị lại hoặc thử nghiệm mẫu thay thế.

Nếu mẫu phòng thí nghiệm không thể đồng nhất hoặc sàng do chứa nước, thì trong trường hợp này chỉ được phép làm khô mẫu phòng thí nghiệm (ví dụ như trong TCVN 6647 (ISO 11464)^[9]. Nhiệt độ làm khô không được vượt quá 30 °C.

CHÚ THÍCH 1: Sàng và làm khô mẫu ở nhiệt độ hơn 30 °C, cũng như việc nghiền mẫu, có thể làm thất thoát các chất dễ bay hơi (hữu cơ và vô cơ) và có thể làm thay đổi các đặc tính ngấm chiết (tham khảo thêm A.3.6).

CHÚ THÍCH 2: Do quá trình sàng, mẫu có thể bị ô nhiễm ở mức có thể ảnh hưởng đến sự ngấm chiết của một số chất cần phân tích, ví dụ: crom, nickel và molybden từ thiết bị bằng thép không gỉ hoặc chất hóa dẻo từ sàng nhựa.

7.2 Chuẩn bị mẫu thử

Sử dụng bộ chia mẫu (6.15) hoặc dùng phương pháp hình nón chia tư để chia mẫu mẫu phòng thí nghiệm và lấy phần mẫu thử. Cỡ mẫu thử yêu cầu phụ thuộc vào thể tích dịch rửa giải cần thiết cho mục đích cụ thể và các phép thử phân tích hóa học và/hoặc độc học sinh thái tiếp theo cần thực hiện trên dịch rửa giải.

CHÚ THÍCH 1: Nếu cần để phân tích hóa học hoặc thử nghiệm độc học sinh thái, có thể thu được thể tích dịch rửa giải lớn hơn bằng cách kết hợp các dịch rửa giải từ các thử nghiệm lặp lại sau khi ly tâm (hoặc lọc). Cách khác, các thể tích dịch rửa giải lớn hơn cũng có thể được tạo ra trong một thử nghiệm, với điều kiện là duy trì các tỷ lệ về L/S và khoảng không tối thiểu.

CHÚ THÍCH 2: Lượng mẫu thử yêu cầu phụ thuộc vào sự phân bố cỡ hạt của đất cần phân tích (xem ISO 23909). Lượng mẫu được quy định này thường sẽ là đủ. Trong các trường hợp cụ thể, có thể chấp nhận một lượng mẫu nhỏ hơn, ví dụ, nếu vì lý do sẵn có ít vật liệu hơn, với điều kiện là phép thử có thể được thực hiện như quy định từ 7.2 đến 7.4.

7.3 Xác định hàm lượng chất khô và hàm lượng nước

Toàn bộ mẫu thử, phù hợp với tiêu chí cỡ hạt trong 7.1, không được làm khô thêm. Hàm lượng nước của mẫu thử phải được xác định trên một phần mẫu thử riêng biệt ở (105 ± 5) °C. Nếu mẫu đất được làm khô trong không khí trước khi thử nghiệm, thì phải xác định hàm lượng chất khô w_{dm} của mẫu được làm khô trong không khí cũng. Điều này phải được tính đến khi điều chỉnh L/S. Khối lượng khô của mẫu phải được xác định ở (105 ± 5) °C theo TCVN 6648 (ISO 11465) và hàm lượng chất khô được tính bằng Công thức (1):

$$w_{dm} = 100 \times m_D / m_w \quad (1)$$

Trong đó:

w_{dm} là hàm lượng chất khô, tính bằng phần trăm (%);

m_D là khối lượng của mẫu đã được làm khô, tính bằng kilôgam (kg);

m_w là khối lượng của mẫu chưa sấy khô, tính bằng kilôgam (kg).

TCVN 13668-2:2023

Hàm lượng nước (w_{H_2O} tính bằng %) được tính theo Công thức (2):

$$w_{H_2O} = 100 \times (m_W - m_D) / m_D \quad (2)$$

CHÚ THÍCH: Nếu có các hợp chất bay hơi hoặc không ổn định trong mẫu đất thì không thể sử dụng phương pháp khối lượng để xác định chính xác hàm lượng nước.

Nếu vì các lý do nêu trong 7.1, thì vật liệu đã được làm khô (một phần) trước khi chia mẫu, thì phải tính đến tổng khối lượng hao hụt.

7.4 Chuẩn bị phần mẫu thử

Từ mẫu thử chuẩn bị một phần mẫu thử có tổng khối lượng m bằng (350 ± 5) g [được cân chính xác đến 0,1 g (6.3)] khối lượng khô (m_D) theo Công thức (3) sau đây.

$$m = 100 \times m_D / w_{dm} \quad (3)$$

Sử dụng bộ chia mẫu (6.15) hoặc áp dụng phương pháp hình nón và chia tư để chia mẫu.

CHÚ THÍCH: Việc chia mẫu hoặc chia tư mẫu có thể dẫn đến hao hụt các chất bán bay hơi (vô cơ và hữu cơ).

Theo yêu cầu tối thiểu về thể tích dịch rửa giải cho các mục đích phân tích, có thể cần sử dụng phần mẫu thử lớn hơn và thể tích chất ngâm chiết lớn hơn tương ứng. Sai lệch so với tiêu chuẩn này phải được ghi rõ trong báo cáo thử nghiệm.

Nếu phép thử được thực hiện trên mẫu đã được làm khô trong không khí, sử dụng $w_{dm,AD}$ thay cho w_{dm} để xác định khối lượng mẫu của phần mẫu thử

8 Cách tiến hành

8.1 Nhiệt độ

Thử nghiệm ngâm chiết phải được thực hiện ở nhiệt độ phòng: (22 ± 3) °C.

Đối với vật liệu rất nhạy với sự phân hủy sinh học, thì thực hiện thử nghiệm ở nhiệt độ giảm (ví dụ: 4 °C) và tránh tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng sẽ hạn chế đáng kể hoạt tính sinh học. Giảm nhiệt độ có thể dẫn đến việc tách ra các chất hữu cơ chậm hơn/thấp hơn và do đó, nồng độ các hợp chất này trong chất ngâm chiết thấp hơn. Nếu thử nghiệm được sửa đổi theo cách này, việc sửa đổi này phải được nêu trong báo cáo thử nghiệm.

8.2 Mô tả quy trình

8.2.1 Chuẩn bị dung dịch rửa giải

Chuẩn bị dung dịch $CaCl_2$ 0,001 M bằng cách hòa tan 0,147 g $CaCl_2$ trong nước và pha loãng đến 1000 ml.

Trong các trường hợp đặc biệt (nghĩa là cần đo Ca và/hoặc clorua trong dung dịch rửa giải hoặc mẫu có lượng muối riêng), cũng có thể sử dụng nước không bổ sung $CaCl_2$. Loại chất ngâm chiết được sử dụng phải được ghi lại trong báo cáo thử nghiệm.

CHÚ THÍCH 1: Việc sử dụng nước đã loại khoáng làm chất ngâm chiết có thể tạo ra độ đục cao hơn và nồng độ ion thấp hơn trong dung dịch rửa giải đối với một số loại đất (ví dụ: hàm lượng chất hữu cơ cao) và có thể làm tăng nồng độ chất phân tích được hấp phụ vào chất keo.

CHÚ THÍCH 2: Đối với các dịch rửa giải không được sử dụng cho thử nghiệm độc học sinh thái, thì có thể bổ sung natri azua (NaN_3) để thu được nồng độ 0,1 % để giảm sự phân hủy của vi sinh vật đối với các chất hữu cơ. Tuy nhiên, việc bổ sung NaN_3 được biết là chỉ giảm thiểu sự phân hủy sinh học nếu nồng độ rất cao nhưng lại cực kỳ độc trong dung dịch rửa giải. Do đó, các biện pháp thích hợp khác có thể được xem xét để ngăn ngừa/giảm sự phân hủy sinh học trong mẫu hoặc dịch rửa giải thu được (ví dụ: áp dụng bức xạ gamma cho mẫu, sử dụng phòng tối và có điều hòa không khí, thời gian thu thập dịch rửa giải ngắn hơn, v.v...). Nếu chỉ cần đo các hợp chất vô cơ thì việc bổ sung NaN_3 là không phù hợp.

8.2.2 Bước ngâm chiết

Cho phần mẫu thử có tổng khối lượng m tương ứng (100 ± 5) g khối lượng khô m_D vào bình (6.1).

Tùy thuộc vào sự phân bố cỡ hạt, mà có thể dung các phần thử nghiệm khác đảm bảo rằng phần mẫu đại diện được sử dụng (xem 7.1).

Thêm một lượng chất ngâm chiết (V_L) sử dụng cân (6.13) hoặc dùng ống đong (6.14), để thiết lập tỷ lệ lỏng trên rắn (L/S) là $(10 \pm 0,2)$ l/kg trong quá trình chiết, theo Công thức (4). Phải cẩn thận để trộn đều chất rắn và chất lỏng.

$$V_L = [10 - w_{H_2O} / (\rho_{H_2O} \times 100)] \times m_D \quad (4)$$

Trong đó:

V_L là thể tích chất ngâm chiết được sử dụng (L);

m_D là khối lượng khô của phần mẫu thử (kg);

ρ_{H_2O} là tỷ trọng của nước (thường là 1 kg/l);

w_{H_2O} là hàm lượng nước của phần mẫu thử (%).

Đặt bình đã đầy nắp vào thiết bị khuấy trộn (6.3). Khuấy trộn trong $(24 \pm 0,5)$ h.

Cách khác, thay vì 24 h, có thể áp dụng 6 h khi chứng minh được rằng trạng thái cân bằng hoặc bán cân bằng đã đạt được hoặc cần có thời gian quay vòng nhanh cho mục đích kiểm tra chất lượng. Trong trường hợp này, phải ghi lại là quá trình ngâm chiết được thực hiện trong 6 h.

Tránh lắng đọng chất rắn trong bình trong quá trình khuấy. Khi kết thúc giai đoạn khuấy, bình được lấy ra khỏi thiết bị khuấy trộn.

8.2.3 Bước tách chất lỏng/chất rắn

Để chất rắn lơ lửng lắng trong (15 ± 5) min.

Chuyển phần nổi phía trên vào ống ly tâm (6.8). Các ống ly tâm phải được chọn sao cho không để hấp phụ (hoặc chiết ra) chất phân tích.

Có hai lựa chọn để ly tâm:

TCVN 13668-2:2023

- a) Ly tâm dịch rửa giải 30 min ở 2000 g đến 3000 g dùng máy ly tâm tốc độ cao (6.8, xem thêm Phụ lục C).
- b) Ly tâm dịch rửa giải trong 5 h ở 2000g đến 3000g trong bình thủy tinh bằng máy ly tâm tốc độ thấp hơn (6.8).

Phải làm mát để duy trì nhiệt độ ở $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$ (xem 8.1).

CHÚ THÍCH 1: Dựa trên định luật Stoke, kết quả của cả hai phương pháp ly tâm được mong đợi là như nhau. Có thể áp dụng các kết hợp khác nhau giữa gia tốc ly tâm và thời gian với các điều kiện tương đương được tính toán liên quan đến đặc điểm kỹ thuật của roto (xem hướng dẫn trong Phụ lục C).

Giảm nhẹ tốc độ ly tâm để tránh tạo huyền phù trở lại. Thời gian giảm tốc không được quá 20 min.

CHÚ THÍCH 2: Trong trường hợp các chất khối lượng nhẹ (ví dụ: các hạt than) vẫn nổi sau khi ly tâm, có thể áp dụng phương pháp phin lọc sợi thủy tinh (6.6) để loại bỏ các hạt này hoặc để giảm độ đục.

Sau khi ly tâm, dịch rửa giải phải được chuyển ngay đến vật chứa thích hợp để đo pH và thế oxy hóa khử (xem thêm đoạn tiếp theo đến đoạn cuối của 8.2.2) và bảo quản để phân tích hóa học và/hoặc thử nghiệm độc học sinh thái tiếp theo. Thông thường, dịch rửa giải này có thể được sử dụng cho cả phân tích các chất vô cơ và hữu cơ.

Nếu chỉ để đo các chất vô cơ, thì có thể bỏ qua bước ly tâm và dịch rửa giải đã gạn có thể được lọc trực tiếp bằng cách sử dụng lọc màng thích hợp (6.5) và thiết bị lọc chân không hoặc áp suất (6.4), (xem ví dụ trong Phụ lục B). Khi việc lọc này không thể thực hiện được trong vòng ít hơn 1 h với lưu lượng dòng ít nhất là $30 \text{ ml/cm}^2/\text{h}$, thì quy trình tách pha rắn - lỏng, phải xem xét và áp dụng cụ thể đối với từng trường hợp. Cần ghi lại chi tiết trong báo cáo thử nghiệm. Quy trình cụ thể này không bao gồm việc sử dụng các chất phụ gia.

CHÚ THÍCH 3: Đối với các chất vô cơ, thường ly tâm trước dung dịch rửa giải ở 2 000g đến 3 000g trong 20 min trước khi lọc sử dụng bình thủy tinh có nắp vặn và lớp phủ polytetrafluoroethylen (hoặc nếu có thể, sử dụng bình ngâm chiết trực tiếp) trước khi lọc. Có thể áp dụng tốc độ cao hơn hoặc thời gian dài hơn (xem Phụ lục C).

CHÚ THÍCH 4: Quy trình tách chất rắn-lỏng cụ thể như vậy có thể bao gồm việc lắng, lọc trước trên màng lọc thô hơn, ly tâm, lọc trên màng lọc kích thước lớn, lọc ở áp suất cao, lọc ở áp suất tăng dần sau giai đoạn đầu không có áp suất, ...

CHÚ THÍCH 5: Một ví dụ về quy trình tách pha rắn-lỏng cụ thể được nêu trong Phụ lục B và đã được áp dụng cho các mẫu đất.

Xác định thể tích dịch rửa giải, V_E , hoặc ghi lại thể tích của phần dung dịch đã dùng.

Đo ngay độ dẫn điện (tính bằng mS/m) và pH của dịch rửa giải. Khuyến cáo đo độ đục, điện thế oxy hóa khử (E_n , tính bằng mV) và DOC.

CHÚ THÍCH 6: Thông tin về nồng độ DOC trong dịch rửa giải có liên quan đến cả việc chiết ra các chất vô cơ cũng như các chất hữu cơ.

Trong một số trường hợp nhất định, đặc biệt đối với dịch rửa giải kiềm, nên đo độ pH của dịch rửa giải *trước* khi lọc hoặc ly tâm, vì các thao tác này có thể thay đổi độ pH của dung dịch rửa giải.

8.3 Chuẩn bị thêm dịch rửa giải để phân tích

Nếu cần, chia dịch rửa giải thành các mẫu con thích hợp cho các phép phân tích hóa học khác nhau và bảo quản phù hợp với các yêu cầu trong TCVN 6663-3 (ISO 5667-3).

Vì dịch rửa giải dùng cho các phân tích sinh học không chứa NaN_3 (xem 5.1), nên sự phân hủy chất hữu cơ của vi sinh vật có thể xảy ra trong quá trình thử nghiệm và trong thời gian bảo quản dịch rửa giải. Do đó, nên thực hiện các phép phân tích sinh học đối với dịch rửa giải có chứa các chất hữu cơ càng sớm càng tốt sau khi hoàn thành thử nghiệm ngâm chiết.

8.4 Kiểm tra mẫu trắng đối với việc áp dụng quy trình ngâm chiết

Các phép thử mẫu trắng phải được thực hiện trong các khoảng thời gian đều để kiểm tra việc thực hiện toàn bộ quy trình. Sử dụng thể tích chất ngâm chiết là 900 ml cho toàn bộ quy trình, bắt đầu từ 8.2.1 và không sử dụng mẫu đất.

Dịch rửa giải của phép thử mẫu trắng phải đáp ứng các yêu cầu tối thiểu như sau: trong dịch rửa giải của phép thử trắng, nồng độ của mỗi nguyên tố được xem xét phải nhỏ hơn 20 % nồng độ được xác định trong dịch rửa giải của vật liệu được thử nghiệm hoặc nhỏ hơn 20 % nồng độ trong dịch rửa giải của giá trị giới hạn mà kết quả đo sẽ được so sánh. Các phần tử được xem xét là tất cả các phần tử được xác định trong quá trình rửa giải của vật liệu được thử nghiệm.

Nếu các yêu cầu trên không đáp ứng được thì cần phải giảm thiểu sự ô nhiễm. Kết quả thử mẫu trắng không được trừ ra khỏi các kết quả của thử nghiệm ngâm chiết vật liệu.

Quy định trên không đề cập đến bước sàng, bước nghiền hoặc bước tách. Để giảm thiểu sự ô nhiễm có thể xảy ra trong ba bước này, nên xử lý một phần đại diện của mẫu phòng thí nghiệm qua thiết bị sàng, thiết bị nghiền và qua thiết bị tách và loại bỏ vật liệu đó sau đó. Điều này không bao gồm tình huống nêu trong chú thích của 6.6.

9 Tính toán

Nồng độ của các chất trong dung dịch chiết được đo bằng các phương pháp phân tích thích hợp. Các nồng độ này được tính bằng mg/L. Kết quả cuối cùng là phần khối lượng, được tính trên cơ sở thể tích dung dịch chiết và khối lượng của phần mẫu thử được sử dụng tính bằng mg/kg chất khô.

Tính lượng chất ngâm chiết được từ vật liệu, dựa trên khối lượng khô của vật liệu ban đầu, từ Công thức (5)

$$A = \rho_{subst} \times \left\{ \left(\frac{V_L}{m_D} \right) + \left[w_{H_2O} / (\rho_{H_2O} \times 100) \right] \right\} \quad (5)$$

TCVN 13668-2:2023

Trong đó:

A là sự tách ra của chất ở tỷ lệ $L/S = 10$ (mg/kg chất khô);

ρ_{subst} là nồng độ của một chất cụ thể trong dịch rửa giải (mg/l);

V_L là thể tích chất ngâm chiết được sử dụng (l);

$w_{\text{H}_2\text{O}}$ là hàm lượng nước được tính từ Công thức (2);

m_D là khối lượng của phần mẫu thử đã khô (kg);

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ là khối lượng riêng của nước (thường là 1 kg/l).

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các nội dung sau:

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Địa chỉ của phòng thí nghiệm, tên của người chịu trách nhiệm;
- Tất cả thông tin cần thiết để nhận dạng đầy đủ về mẫu;
- Thông tin về xử lý sơ bộ mẫu;
- Hàm lượng nước;
- Loại chất ngâm chiết;
- Tốc độ/lực ly tâm, thời gian và loại bình được sử dụng, số đọc nhiệt độ;
- Mô tả chi tiết về bước lọc và kết quả của các phép thử hấp phụ trên các bộ lọc được áp dụng nếu các hợp chất hữu cơ kỵ nước ;
- Các kết quả thử nghiệm bao gồm ít nhất độ pH, độ dẫn điện, các nồng độ đo được (mg/L), lượng chiết ra (mg/kg chất khô) và giới hạn phát hiện đối với từng chất;
- Kết quả của phép thử mẫu trắng;
- Mọi chi tiết tùy chọn hoặc bất kỳ sai lệch nào so với tiêu chuẩn này và hoạt động có thể ảnh hưởng đến kết quả.

11 Xác định phép phân tích

11.1 Yêu cầu chung

Vì bước phân tích không có trong phạm vi của tiêu chuẩn này do đó phương pháp phân tích được áp dụng cùng với giới hạn định lượng phải được báo cáo.

11.2 Thông tin phép thử trắng

Các nội dung sau phải được đưa vào báo cáo thử nghiệm:

- Ngày thực hiện phép thử trắng cuối cùng;
- Kết quả của phép thử trắng, bao gồm các yếu tố được xem xét đối với vật liệu được thử và các mức cao hơn mà các kết quả có thể được coi là hợp lệ, khi được so sánh với các nồng độ đo được, tính bằng mg/L.

12 Đặc tính tính năng

12.1 Yêu cầu chung

Dữ liệu về thử nghiệm sơ bộ, độ lặp lại và độ tái lập của các chất vô cơ và hữu cơ được chọn là có sẵn từ các nghiên cứu của Đức để xác nhận DIN 19529^[5] dựa trên đất và các vật liệu giống đất (xem Bảng 1 đến Bảng 10). Các điều kiện thử nghiệm gần như giống với tiêu chuẩn này ngoại trừ L/S là 2 l/kg và dung dịch rửa giải luôn là nước đã loại khoáng. Có thể giả định rằng nồng độ ở L/S là 10 l/kg chủ yếu nhỏ hơn so với L/S bằng 2 l/kg khi đó có thể gần với giới hạn phát hiện. Cần lưu ý rằng đặc biệt đối với các chất hữu cơ, điều này có thể ảnh hưởng đến các thông số hoạt động của quy trình này.

Sử dụng màng lọc cỡ lỗ 0,45 µm cho các thông số vô cơ và phin lọc sợi thủy tinh cỡ lỗ 0,7 µm được sử dụng cho các hợp chất hữu cơ sau đó được đưa vào máy ly tâm.

Cỡ hạt tối đa của đất được sử dụng trong nghiên cứu xác nhận là < 2 mm hoặc một phần < 10 mm (không nghiền nát trong quá trình chuẩn bị mẫu). Các kết quả chấp nhận theo tiêu chuẩn này có tính đến các giới hạn quy định.

Trong quá trình đánh giá xác nhận các thử nghiệm ngâm chiết (EN 12457-1 đến EN 12457-4) đối với chất thải, đất bị ô nhiễm đã được nghiên cứu bổ sung (xem Tài liệu tham khảo [4,17]). Các thử nghiệm bao gồm các điều kiện thử nghiệm giống với tiêu chuẩn này, ngoại trừ việc sử dụng nước đã loại khoáng làm chất ngâm chiết và không có tùy chọn cho việc chuẩn bị dịch rửa giải để phân tích các chất hữu cơ. Thử nghiệm đánh giá xác nhận dựa trên so sánh liên phòng thí nghiệm sử dụng bốn loại chất thải khác nhau và trong đó có một mẫu đất bị ô nhiễm.

12.2 Kết quả đánh giá xác nhận bằng DIN 19529

12.2.1 Yêu cầu chung

Tất cả các kết quả đánh giá xác nhận thu được phù hợp với các nguyên tắc của TCVN 6910-1 (ISO 5725-1) và TCVN 6910-2 (ISO 5725-2).

Một số giá trị được báo cáo về độ lặp lại, độ tái lập, và số lượng các giá trị ngoại lai là tương đối cao (đặc biệt ở nồng độ thấp) và phản ánh những gì hiện có thể đạt được trong các phòng thí nghiệm. Không có tiêu chí cụ thể nào để xác định xem các giá trị này có được chấp nhận hay không. Các giá trị về độ lặp lại và độ tái lập có thể được sử dụng để tính độ không đảm bảo đo liên quan đến kết quả thử nghiệm.

12.2.2 Kết quả đối với vật liệu thử có chứa các chất vô cơ

Bảng 1 – Đặc tính của vật liệu thử (vật liệu giống đất bị ô nhiễm, < 10 mm)

Thông số	Kích thước	Giá trị
Độ ẩm	% khối lượng	0,51
Giá trị pH	—	8,51
Độ dẫn điện	μS/cm	242,1
Hàm lượng cacbonat	% khối lượng	3,77
Lượng mất khi nung	% khối lượng	1,14
Tỷ trọng	g/cm ³	2,652
Phân bố kích thước cỡ hạt (sàng khô, không nghiền):		
10 mm – 6,3 mm	% khối lượng	2,37
6,3 mm – 2 mm	% khối lượng	9,92
2 mm – 0,63 mm	% khối lượng	17,88
0,63 mm – 0,2 mm	% khối lượng	54,65
0,2 mm – 0,063 mm	% khối lượng	13,81
<0,063 mm	% khối lượng	1,38

Bảng 2 – Đặc tính tính năng

	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n_A</i>	<i>n_{AP}</i> %	$\bar{x}$ μg/l	<i>s_R</i> μg/l	<i>CV_R</i> %	<i>s_r</i> μg/l	<i>CV_r</i> %
Cr	13	23	13	36,11	1,54	0,65	42,12	0,23	14,87
Cu	35	69	8	10,39	18,24	9,29	50,94	4,56	24,98
Pb	9	17	2	10,53	2,77	4,15	150,00	3,22	116,39
Zn	24	45	10	18,18	16,32	13,41	82,18	7,49	45,90
Ni	19	37	8	17,78	4,94	3,53	71,38	1,25	25,34
<i>l</i> = Số phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ <i>n</i> = Số kết quả thử nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ <i>n_A</i> = Số lượng ngoại lệ; <i>n_{AP}</i> = phần trăm ngoại lệ; $\bar{x}$ = giá trị trung bình; <i>s_R</i> = độ lệch chuẩn tái lập; <i>CV_R</i> = hệ số tái lập [%]; <i>s_r</i> = độ lệch chuẩn lặp lại; <i>CV_r</i> = hệ số lặp lại [%].									

12.2.3 Kết quả đối với vật liệu thử có chứa các chất hữu cơ**12.2.3.1 Phép thử đánh giá xác nhận 1**

(Sử dụng 7 loại đất khác nhau bị ô nhiễm bởi các hydrocacbon thơm đa vòng (PAH), được sàng qua sàng cỡ lỗ 2 mm, không nghiền các hạt quá lớn, nước đã loại khoáng được dùng làm chất ngâm chiết).

Bảng 3 – Kết quả về độ đục và điều kiện ly tâm của phép thử đánh giá xác nhận 1

Thông số	Mẫu	Phòng thí nghiệm tham gia									
		1	2	3	4	5	6	7	11	13	14
Độ đục (FNU)	đất 1	6,8	6,1	3,9	2,3	8,3	3,3	4,1	3,1	13	9,2
	đất 2	5,1	4,8	1,0	2,5	<2,0	1,0	3,0	2,7	3,3	12,5
	đất 3	3,9	2,7	< 0,3	0,7	<2,0	2,7	3,2	2,2	1,6	4,8
	đất 4	1,2	–	0,3	0,3	<2,0	1,4	0,9	0,6	0,6	3,7
	đất 5	1,4	–	1,0	1,5	7,4	1,7	2,2	1,2	4,8	2,0
	đất 6	0,9	2,6	0,3	2,5	<2,0	0,5	1,3	0,3	1,2	0,3
	đất 7	1,1	2,3	0,3	0,5	<2,0	0,5	1,2	0,4	2,7	0,3
tốc độ ly tâm (g)	đất 1 đến 7	20 000	2 000	20 000	17 000	22 000	8 500	20 000	20 000	20 000	2 000
thời gian ly tâm (h)	đất 1 đến 7	0,5	5,0	0,5	0,25	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	5,0

Bảng 4 – Đặc tính hiệu năng đối với PAH của phép thử đánh giá xác nhận 1

Thông số	Mẫu	l	n	n_A	n_{AP} %	$\bar{x}$ $\mu\text{g/l}$	s_R $\mu\text{g/l}$	CV_R %	s_r $\mu\text{g/l}$	CV_r $\mu\text{g/l}$
Σ PAH	Đất 1	13	32	0	0	244	128	52	31,9	13,1
Naphthalen		12	30	0	0	13,2	7,58	58	1,58	12,0
Phenanthren		12	30	0	0	48,4	24,4	50	8,33	17,2
Pyren		12	29	3	9	4,24	2,52	59	0,63	14,8
Σ PAH	Đất 2	12	29	3	9	101	50,3	50	10,1	10,0
Naphthalen		12	30	0	0	6,38	3,55	56	0,93	14,6
Phenanthren		11	27	3	10	20,0	9,94	50	1,47	7,3
Pyren		12	29	3	9	1,36	0,68	50	0,19	14,3
Σ PAH	Đất 3	13	32	0	0	144	78,9	55	15,2	10,6
Naphthalen		12	30	0	0	10,9	6,09	56	1,23	11,3
Phenanthren		12	30	0	0	35,2	18,3	52	3,49	9,9
Pyren		13	32	0	0	1,85	1,02	55	0,18	9,7
Σ PAH	Đất 4	11	26	3	10	86,8	55,4	64	11,0	12,7
Naphthalen		11	27	0	0	5,04	3,29	65	0,62	12,3
Phenanthren		10	24	0	0	19,6	11,2	57	1,96	10,0
Pyren		12	29	0	0	1,49	0,92	62	0,18	12,4
Σ PAH	Đất 5	9	17	7	29	2,13	1,90	89	0,11	5,2
Naphthalen		7	14	1	7	0,215	0,17	79	0,11	53,0
Phenanthren		9	17	7	29	0,643	0,88	137	0,034	5,3
Pyren		9	18	2	10	0,115	0,07	59	0,019	16,5
Σ PAH	Đất 6	12	28	3	10	412	282	68	32,6	7,9
Naphthalen		11	26	0	0	11,4	7,24	64	1,54	13,5
Phenanthren		12	29	0	0	83,3	56,0	67	11,4	13,6
Pyren		13	30	0	0	5,77	3,73	65	0,53	9,2
Σ PAH	Đất 7	13	31	0	0	77,9	53,6	69	10,2	13,1
Naphthalen		10	23	0	0	1,31	0,78	60	0,24	18,5
Phenanthren		12	27	0	0	24,3	14,0	57	1,45	6,0
Pyren		13	31	0	0	1,56	0,93	59	0,16	10,0

l = Số phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ

n = Số kết quả thử nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ

n_A = Số lượng ngoại lệ;

n_{AP} = phần trăm ngoại lệ;

$\bar{x}$ = giá trị trung bình;

s_R = độ lệch chuẩn tái lập;

CV_R = hệ số tái lập [%];

s_r = độ lệch chuẩn lặp lại;

CV_r = hệ số lặp lại [%].

12.2.3.2 Phép thử đánh giá xác nhận 2

Phép thử đánh giá xác nhận dựa trên hai loại đất chuẩn khác nhau được trộn với vật liệu giống đất bị ô nhiễm với bốn vật liệu thử nghiệm.

Nước đã loại khoáng được sử dụng làm chất ngâm chiết.

Bảng 5 – Đặc tính của đất chuẩn được sử dụng để chuẩn bị vật liệu thử nghiệm

Vật liệu thử	Loại đất	pH —	C _{org} % khối lượng	CEC _{eff} mmol _c /kg
Đất TL	thịt pha sét	4,97	3,52	118
Đất MS	cát trung bình	8,48	0,64	8,3

Cả hai loại đất đều được sàng qua sàng cỡ lỗ 2 µm, không nghiền các vật liệu kích thước lớn.

Các mã số của mẫu được liệt kê trong Bảng 6 đến Bảng 10:

- TL-PAH/PCB đất (thịt pha sét) nhiễm PAH và PCB, < 2mm;
- TL-PH/TPH/PAH đất (thịt pha sét) bị ô nhiễm phenol, TPH và PAH, < 2mm;
- MS-PAH/PCB đất (cát trung bình) nhiễm PAH và PCB, < 2mm;
- MS-PH/TPH/PAH đất (cát trung bình) nhiễm phenol, TPH và PAH, < 2mm.

Bảng 6 – Đặc trưng của các thông số cơ bản cho phép thử đánh giá xác nhận 2

Thông số	đất	đơn vị	l	n	n _A	n _{AP}	$\bar{x}$	s _R	CV _R	s _r	CV _r
Độ đục	TL-PAH/PCB	FNU	12	22	2	8,3	3,9	2,9	73,4	0,3	8,0
	TL-PH/TPH/PAH	FNU	9	19		0	9,9	6,1	61,5	3,9	39,5
	MS-PAH/PCB	FNU	11	21	2	8,7	4,9	4,6	93,9	0,2	4,8
	MS-PH/TPH/PAH	FNU	8	17	3	15,0	2,0	1,9	93,6	0,8	41,8
DOC	TL-PAH/PCB	mg/l	11	22		0	52,7	21,9	41,5	2,0	3,9
	TL-PH/TPH/PAH	mg/l	7	15	2	11,8	451,5	48,1	10,6	14,7	3,3
	MS-PAH/PCB	mg/l	10	20	2	9,1	19,4	5,6	28,7	0,9	4,6
	MS-PH/TPH/PAK	mg/l	8	17		0	440,8	25,2	5,7	25,2	5,7
pH	TL-PAH/PCB	—	11	21		0	7,61	0,29	3,8	0,08	1,0
	TL-PH/TPH/PAH	—	9	19		0	7,09	0,24	3,4	0,14	2,0
	MS-PAH/PCB	—	10	21		0	8,09	0,35	4,3	0,17	2,1
	MS-PH/TPH/PAH	—	8	16	3	15,8	7,87	0,53	6,7	0,17	2,1

l = Số phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ

n = Số kết quả thử nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ

n_A = Số lượng ngoại lệ;

n_{AP} = phần trăm ngoại lệ;

$\bar{x}$ = giá trị trung bình;

s_R = độ lệch chuẩn tái lập;

CV_R = hệ số tái lập [%];

s_r = độ lệch chuẩn lặp lại;

CV_r = hệ số lặp lại [%].

Bảng 7 – Đặc trưng của PAH đối với phép thử đánh giá xác nhận 2

Thông số	Đất	đơn vị	l	n	n_A	n_{AP}	$\bar{x}$	s_R	CV_R	s_r	CV_r
Naphthalen	TL-PAH/PCB	µg/l	12	22	3	12,0	3,7	2,6	70,7	0,4	10,0
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	12	24		0	271,6	126,2	46,5	24,0	8,8
	MS-PAH/PCB	µg/l	15	28		0	12,6	8,9	70,3	3,3	26,6
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	11	21	3	12,5	339,2	140,1	41,3	23,5	6,9
Acenaphthen	TL-PAH/PCB	µg/l	14	26	2	7,1	4,0	2,7	65,7	0,3	6,2
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	11	23	1	4,2	5,6	3,0	54,1	0,8	14,7
	MS-PAH/PCB	µg/l	16	29		0	27,2	16,8	61,7	4,2	15,5
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	11	22	2	8,3	10,3	5,8	56,4	0,6	6,2
Fluoren	TL-PAH/PCB	µg/l	13	24	4	14,3	1,8	1,4	76,3	0,2	9,6
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	12	24		0	19,0	11,1	58,2	2,3	12,3
	MS-PAH/PCB	µg/l	14	26	2	7,1	11,8	9,9	83,8	0,9	7,3
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	12	24		0	15,3	16,5	107,9	2,5	16,6
Phenanthren	TL-PAH/PCB	µg/l	11	19	5	20,8	1,3	1,4	106,4	0,1	9,0
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	12	23		0	25,5	13,1	51,3	2,5	10,0
	MS-PAH/PCB	µg/l	14	26	2	7,1	12,1	11,6	95,9	1,4	11,9
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	12	24		0	38,0	15,0	39,6	3,2	8,5
Anthracen	TL-PAH/PCB	µg/l	13	25	3	10,7	1,5	1,0	64,4	0,5	31,3
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	11	22	2	8,3	4,3	2,3	53,7	0,2	5,0
	MS-PAH/PCB	µg/l	11	21	6	22,2	12,3	9,8	80,1	0,5	3,9
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	12	24		0	10,1	4,4	43,1	0,9	8,5
Fluoranthren	TL-PAH/PCB	µg/l	14	26	2	7,1	0,7	0,3	48,6	0,1	8,3
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	11	23		0	4,0	3,3	81,9	2,9	71,5
	MS-PAH/PCB	µg/l	16	29		0	4,7	2,5	54,3	0,7	14,1
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	10	21	2	8,7	4,8	2,6	53,6	0,8	17,4
Pyren	TL-PAH/PCB	µg/l	13	23	5	17,9	0,3	0,2	68,9	0,01	4,7
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	10	21	2	8,7	1,9	0,8	44,9	0,2	8,2
	MS-PAH/PCB	µg/l	14	27	1	3,6	2,2	1,0	46,0	0,4	19,4
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	10	20	2	9,1	2,9	1,2	43,2	0,3	11,6

l = Số phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ

n = Số kết quả thử nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ

n_A = Số lượng ngoại lệ;

n_{AP} = phần trăm ngoại lệ;

$\bar{x}$ = giá trị trung bình;

s_R = độ lệch chuẩn tái lập;

CV_R = hệ số tái lập [%];

s_r = độ lệch chuẩn lặp lại;

CV_r = hệ số lặp lại [%].

Bảng 7 – (tiếp theo)

Thông số	Đất	đơn vị	<i>l</i>	<i>n</i>	n_A	n_{AP}	$\bar{x}$	s_R	CV_R	s_r	CV_r
Benzo(a) anthracen	TL-PAH/PCB	µg/l	5	8	5	38,5	0,02	0,01	39,1		
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	9	18	1	5,3	0,23	0,09	40,0	0,03	12,2
	MS-PAH/PCB	µg/l	12	22	2	8,3	0,21	0,27	131,6	0,02	11,2
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	8	17	3	15,0	0,30	0,10	34,2	0,06	21,5
Chrysen	TL-PAH/PCB	µg/l	6	11	3	21,4	0,02	0,01	50,0	0,01	25,0
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	10	19		0	0,19	0,08	41,4	0,03	18,3
	MS-PAH/PCB	µg/l	10	20	3	13,0	0,01	0,04	42,9	0,02	21,4
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	9	18	3	14,3	0,23	0,08	36,0	0,06	24,9
Benzo(b) fluoranthen	TL-PAH/PCB	µg/l	2	4	5	55,6	0,01				
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	7	14	3	17,6	0,07	0,02	21,7	0,01	10,1
	MS-PAH/PCB	µg/l	7	14	3	17,6	0,04	0,01	35,1	0,01	24,3
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	5	11	3	21,4	0,08	0,04	44,9	0,03	37,2
Fluoranthen	TL-PAH/PCB	µg/l	14	26	2	7,1	0,7	0,3	48,6	0,1	8,3
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	11	23		0	4,0	3,3	81,9	2,9	71,5
	MS-PAH/PCB	µg/l	16	29		0	4,7	2,5	54,3	0,7	14,1
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	10	21	2	8,7	4,8	2,6	53,6	0,8	17,4
Benzo(k) fluoranthen	TL-PAH/PCB	µg/l	3	5	4	44,4	0,01	0,02	128,6		
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	8	16		0	0,06	0,05	85,2	0,02	32,8
	MS-PAH/PCB	µg/l	7	14	3	17,6	0,02	0,01	36,8	0,004	21,1
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	6	13		0	0,05	0,04	73,1	0,04	67,3
Benzo(a) pyren	TL-PAH/PCB	µg/l	4	7	9	56,3	0,03	0,04	116,7	0,01	20,0
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	8	14	2	12,5	0,09	0,06	64,7	0,01	11,8
	MS-PAH/PCB	µg/l	7	14	3	17,6	0,03	0,02	57,1	0,01	21,4
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	7	14		0	0,11	0,11	101,8	0,06	56,9
Benzo(g,h,i) perylen	TL-PAH/PCB	µg/l	5	9		0	0,02	0,03	137,5	0,01	45,8
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	5	9	2	18,2	0,03	0,02	48,4	0,01	16,1
	MS-PAH/PCB	µg/l	6	11	3	21,4	0,02	0,01	41,2	0,004	23,5
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	4	8		0	0,10	0,12	117,3	0,07	62,5

l = Số phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ

n = Số kết quả thử nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ

n_A = Số lượng ngoại lệ;

n_{AP} = phần trăm ngoại lệ;

$\bar{x}$ = giá trị trung bình;

s_R = độ lệch chuẩn tái lập;

CV_R = hệ số tái lập [%];

s_r = độ lệch chuẩn lặp lại;

CV_r = hệ số lặp lại [%].

Bảng 7 – (kết thúc)

Thông số	Đất	đơn vị	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n_A</i>	<i>n_{AP}</i>	$\bar{x}$	<i>s_R</i>	<i>CV_R</i>	<i>s_r</i>	<i>CV_r</i>
Dibenzo(a,h) anthracen	TL-PAH/PCB	µg/l	2	4	5	55,6					
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	4	6		0	0,02	0,01	55,6	0,01	55,6
	MS-PAH/PCB	µg/l	2	4	5	55,6					
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	4	6		0	0,04	0,04	105,4	0,02	54,1
Inde-no(1,2,3-cd) pyren	TL-PAH/PCB	µg/l	3	5	4	44,4	0,01	0,02	164,3		
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	6	10	3	23,1	0,05	0,01	29,8	0,01	10,6
	MS-PAH/PCB	µg/l	3	5	6	54,5	0,04	0,08	192,9		
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	7	12		0	0,15	0,13	91,2	0,06	40,8
tổng 15 PAH	TL-PAH/PCB	µg/l	13	25	2	7,4	13,5	8,3	61,8	2,6	19,4
	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	11	22		0	385,1	227,2	59,0	27,3	7,1
	MS-PAH/PCB	µg/l	13	25	2	7,4	88,3	50,9	57,6	5,2	5,8
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	10	19	3	13,6	468,5	199,3	42,5	11,7	2,5
<i>l</i> =Số phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ <i>n</i>= Số kết quả thử nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ <i>n_A</i> = Số lượng ngoại lệ; <i>n_{AP}</i> = phần trăm ngoại lệ; $\bar{x}$ = giá trị trung bình; <i>s_R</i> = độ lệch chuẩn tái lập; <i>CV_R</i> = hệ số tái lập [%]; <i>s_r</i> = độ lệch chuẩn lặp lại; <i>CV_r</i> = hệ số lặp lại [%].											

Bảng 8 – Đặc trưng của PCB đối với phép thử đánh giá xác nhận 2

Thông số	Đất	đơn vị	l	n	n_A	n_{AP}	$\bar{x}$	s_R	CV_R	s_r	CV_r
PCB 28 + 31	TL-PAH/PCB	µg/l	13	26	1	3,7	0,025	0,014	56,0	0,005	20,0
	MS-PAH/PCB	µg/l	14	26		0	0,097	0,074	76,3	0,013	13,4
PCB 52	TL-PAH/PCB	µg/l	13	25	2	7,4	0,206	0,107	51,9	0,022	10,7
	MS-PAH/PCB	µg/l	14	26		0	0,764	0,396	51,8	0,105	13,7
PCB 101	TL-PAH/PCB	µg/l	12	24	3	11,1	0,118	0,040	33,9	0,021	17,8
	MS-PAH/PCB	µg/l	13	25	1	3,8	0,316	0,131	41,5	0,060	19,0
PCB 153	TL-PAH/PCB	µg/l	11	22	5	18,5	0,045	0,015	33,3	0,004	8,9
	MS-PAH/PCB	µg/l	12	23	3	11,5	0,095	0,051	53,7	0,018	18,9
PCB 138	TL-PAH/PCB	µg/l	11	22	5	18,5	0,058	0,022	37,9	0,006	10,3
	MS-PAH/PCB	µg/l	12	23	3	11,5	0,122	0,064	52,5	0,017	13,9
PCB 180	TL-PAH/PCB	µg/l	12	23	2	8,0	0,150	0,006	4,0	0,003	2,0
	MS-PAH/PCB	µg/l	12	21	3	12,5	0,027	0,013	48,1	0,004	14,8
tổng PCB	TL-PAH/PCB	µg/l	12	24	2	7,7	0,460	0,158	34,3	0,052	11,3
	MS-PAH/PCB	µg/l	12	23	2	8,0	1,569	0,770	49,1	0,108	6,9

l = Số phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ
 n = Số kết quả thử nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ
 n_A = Số lượng ngoại lệ;
 n_{AP} = phần trăm ngoại lệ;
 $\bar{x}$ = giá trị trung bình;
 s_R = độ lệch chuẩn tái lập;
 CV_R = hệ số tái lập [%];
 s_r = độ lệch chuẩn lặp lại;
 CV_r = hệ số lặp lại [%].

Bảng 9 – Đặc trưng của TPH đối với phép thử đánh giá xác nhận 2

Thông số	đất	đơn vị	l	n	n_A	n_{AP}	$\bar{x}$	s_R	CV_R	s_r	CV_r
TPH $C_{10}-C_{22}$	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	8	16	2	11,1	411,9	121,2	29,4	77,0	18,7
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	10	21	0	0	589,8	353,5	59,9	121,5	20,6
TPH $C_{10}-C_{40}$	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	10	19	0	0	602,2	338,6	56,2	64,7	10,7
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	10	21	0	0	704,9	454,1	64,4	118,9	16,9

l = Số phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ
 n = Số kết quả thử nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ
 n_A = Số lượng ngoại lệ;
 n_{AP} = phần trăm ngoại lệ;
 $\bar{x}$ = giá trị trung bình;
 s_R = độ lệch chuẩn tái lập;
 CV_R = hệ số tái lập [%];
 s_r = độ lệch chuẩn lặp lại;
 CV_r = hệ số lặp lại [%].

Bảng 10 – Đặc trưng của phenol đối với phép thử đánh giá xác nhận 2

Thông số	đất	đơn vị	l	n	n_A	n_{AP}	$\bar{x}$	s_R	CV_R	s_r	CV_r
phenol	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	7	14	0	0	709	323	45,6	170	24,0
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	7	15	0	0	995	982	98,7	371	37,3
2-methyl phenol (o-cresol)	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	7	14	0	0	14,5	7,4	51,4	3,8	26,1
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	7	15	0	0	1283	1052	82,0	497	38,7
3-methyl phenol (m-cresol)	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	6	11	3	21,4	933	330	35,4	80,9	8,7
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	7	15	0	0	1876	1275	68,0	666	35,5
4-methyl phenol (p-cresol)	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	5	9	2	18,2	6,6	1,9	29,2	1,5	22,7
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	6	13	0	0	1366	705	51,6	487	35,6
2,6-dimethyl phenol	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	5	9	0	0	1,7	1,5	90,3	1,2	72,6
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	3	6	7	53,8	4,5	1,8	41,0	0,7	15,5
3,4-dimethyl phenol	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	4	7	3	30,0	4,4	1,6	35,2	0,4	8,0
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	6	13	0	0	507	209	41,2	140	27,7
sum phenols	TL-PH/TPH/PAH	µg/l	6	12	0	0	2055	1148	55,9	949	46,2
	MS-PH/TPH/PAH	µg/l	7	15	0	0	5966	4216	70,7	2221	37,2
l = Số phòng thí nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ n = Số kết quả thử nghiệm sau khi loại bỏ ngoại lệ n_A = Số lượng ngoại lệ; n_{AP} = phần trăm ngoại lệ; $\bar{x}$ = giá trị trung bình; s_R = độ lệch chuẩn tái lập; CV_R = hệ số tái lập [%]; s_r = độ lệch chuẩn lặp lại; CV_r = hệ số lặp lại [%].											

Phụ lục A

(Tham khảo)

Thông tin về sự ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm của các thông số ảnh hưởng đến quá trình ngâm chiết

A.1 Khái quát

Trong phụ lục này, các thông tin được cung cấp về các nguồn biến thiên có thể xảy ra. Chủ yếu đề cập đến quá trình ngâm chiết các chất vô cơ, nhưng một số vấn đề cụ thể liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn này đến quá trình ngâm chiết các chất hữu cơ được đưa ra trong A.3.5.

A.2 Các khía cạnh chung

Sự ngâm chiết các chất ra khỏi đất và vật liệu giống đất được kiểm soát bởi một số thông số và yếu tố bên ngoài. Các yếu tố này bao gồm bản chất hóa học của vật liệu, đặc biệt là độ pH, tính chất khử và hàm lượng chất hữu cơ dễ phân hủy, bản chất của chất ngâm chiết, thời gian tiếp xúc của chất ngâm chiết với vật liệu và việc ngâm chiết các chất có được kiểm soát hay không bởi sự hòa tan hoặc bởi sự khuếch tán. Ngoài ra, bản chất hóa học, vật lý và địa kỹ thuật của môi trường mà vật liệu tiếp xúc là rất quan trọng. Ảnh hưởng và tầm quan trọng của các yếu tố này cần được kiểm tra bằng các thử nghiệm đặc tính cơ bản để hiểu rõ hơn cách ngâm chiết của vật liệu. Trong EN 12920, các bước cần thiết để đạt được xác định như vậy được quy định đối với chất thải. Cách tiếp cận tương tự có thể được thực hiện đối với đất và vật liệu giống đất. Điều này thường yêu cầu thực hiện một số phép thử, sử dụng hoặc thiết lập mô hình và đánh giá xác nhận mô hình.

Cần lưu ý rằng, trong thử nghiệm sự phù hợp này, các điều kiện cuối cùng của thử nghiệm được quyết định bởi chính vật liệu. Các yếu tố chính trong thử nghiệm này được đề cập trong A.3.

A.3 Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình ngâm chiết

A.3.1 Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Thử nghiệm sự phù hợp dựa trên giả định rằng trạng thái cân bằng hoặc bán cân bằng đạt được trong các điều kiện thử nghiệm. Thời gian tiếp xúc yêu cầu để đạt trạng thái cân bằng hoặc bán cân bằng phụ thuộc vào sự kết hợp của loại đất và các chất cần khảo sát. Có một số yếu tố có thể ảnh hưởng đến lượng ngâm chiết, như các phản ứng kết tủa tan, hấp phụ - rửa giải, trao đổi cation, hoạt động của vi sinh vật, v.v... có thể xảy ra đồng thời trong quá trình ngâm chiết. Kích thước hạt của đất và loại đất, chẳng hạn như đất ven biển, đất núi lửa, đất hữu cơ, v.v..., là những yếu tố quan trọng quyết định mức độ nhanh chóng đạt đến trạng thái cân bằng hoặc bán cân bằng.

TCVN 13668-2:2023

Mặc dù công việc thực nghiệm để xác định độ dài thời gian khuấy trộn thích hợp cần thiết để đạt được các điều kiện cân bằng hoặc bán cân bằng, thông tin vẫn chưa được kết luận, như đối với một số chất đạt được điều kiện ổn định (cân bằng), trong khi đối với những chất khác, điều kiện này không đạt được. Trong vòng 24 h, điều kiện ổn định được coi là đã đạt đến mức đủ đối với nhiều thông số từ nhiều loại vật liệu khác nhau.

Đối với đất tiếp xúc với chất ngấm chiết trên hiện trường, thì điều kiện cân bằng có thể như mong đợi, điều này giải thích tại sao một số chất thu được nồng độ từ 80 % đến 100 % sau 24 h khuấy trộn còn một số chất thì chỉ sau 6 h khuấy trộn. Điều này hàm ý rằng, trong các trường hợp cụ thể, 6 h có thể là đủ (đã được chứng minh). Đối với mục đích kiểm soát chất lượng, thì có thể cần thời gian tiếp xúc ngắn và các kết quả về thời gian tiếp xúc ngắn hơn có thể đủ cho sử dụng.

A.3.2 Ảnh hưởng của tỷ lệ chất lỏng trên chất rắn (L/S)

Trong hai tiêu chuẩn được thực hiện song song TCVN 13668-1(ISO 21268-1) và TCVN 13668-2 (ISO 21268-2), các tỷ lệ L/S khác nhau được quy định (10 và 2), thường cho các kết quả thử nghiệm khác nhau. Điều này một mặt gây ra bởi các lượng khác nhau của chất ngấm chiết được tiếp xúc với cùng một lượng vật liệu và mặt khác, do các điều kiện ngấm chiết khác nhau do chính vật liệu quyết định (do các hợp chất của vật liệu hòa tan vào dịch ngấm chiết). Cần lưu ý rằng không có mối liên hệ nào sẵn có để có thể áp dụng cho các kết quả thu được với một tỷ lệ L/S nhất định để xác định kết quả, kết quả này sẽ đạt được nếu phép thử được thực hiện ở một L/S khác.

Ở tỷ lệ L/S thấp hơn, một số chất có trong dịch ngấm chiết ở nồng độ cao hơn, do lượng chất ngấm chiết có sẵn thấp hơn.

Với tỷ lệ L/S = 2, thử nghiệm không áp dụng được cho các loại vật liệu khác nhau có sẵn hàm lượng nước trước khi thử nghiệm (như trầm tích). Với tỷ lệ L/S = 10, những hạn chế như vậy chỉ xuất hiện trong một số trường hợp.

A.3.3 Ảnh hưởng của pH

Trong phép thử sự phù hợp này, các điều kiện cuối cùng của thử nghiệm do chính vật liệu áp đặt. Điều này thường xảy ra đối với độ pH. Độ nhạy của quá trình ngấm chiết đối với những thay đổi tương đối nhỏ của pH có thể là đáng kể. Độ nhạy như vậy có thể cho các kết quả khác nhau. Ngoài ra, việc tiếp xúc với CO₂ hoặc O₂ trong không khí, thì nồng độ CO₂ tăng lên trong quá trình lưu trữ, xử lý mẫu và thực hiện ngấm chiết và phân tích có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm, vì có thể làm thay đổi pH/oxy hóa khử trong dịch rửa giải.

A.3.4 Ảnh hưởng của tính khử

Vật liệu được thử nghiệm có thể có các đặc tính khử, điều này thể hiện rõ ràng từ khả năng oxy hóa khử thấp trong dịch ngấm chiết. Để đánh giá đúng vật liệu, điều quan trọng là phải nhận thức được khía cạnh này vì các mức độ oxy hóa khác nhau trong xử lý và bảo quản mẫu có thể dẫn đến các kết quả khác nhau.

A.3.5 Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình ngâm chiết các chất hữu cơ

Khả năng ngâm chiết của các chất hữu cơ được điều chỉnh bởi các quá trình khác biệt đáng kể so với các quá trình đối với các chất vô cơ. Ngoài ra, các đặc tính liên quan đến sự hấp phụ trên các vật liệu khác nhau mà chúng tiếp xúc (ví dụ: bình, màng lọc) đối với các chất hữu cơ và các chất vô cơ là khác nhau.

Trong phân loại các chất hữu cơ, có sự khác biệt đáng kể giữa biểu hiện của các hợp chất phân cực hơn, tương đối hòa tan trong nước và các chất hữu cơ kỵ nước không phân cực. Trong trường hợp của các chất hữu cơ kỵ nước không phân cực, cơ chế chiết ra (ví dụ liên kết giữa các hạt hoặc liên kết cacbon hữu cơ hòa tan) có thể quan trọng hơn. Phép thử và kết quả cần được sử dụng để ngâm chiết các chất hữu cơ khi đã xem xét kỹ lưỡng các tính chất cụ thể của các chất được đề cập và các vấn đề tiềm ẩn liên quan.

A.3.6 Yêu cầu đặc biệt đối với các phép thử xem xét các chất bán bay hơi

Để chuẩn bị các mẫu có chứa các chất bán bay hơi, phải tránh làm giảm kích thước (xem 7.2). Tốt nhất, nên tính đến các biện pháp làm mát nếu cần giảm kích thước hạt, ví dụ: do sự có mặt của vật liệu nhân tạo trong mẫu.

A.4 Sai số của thử nghiệm ngâm chiết

Độ lặp lại kém có thể là do các phép đo sát với giới hạn phát hiện, nên áp dụng các phương pháp phân tích có đủ độ nhạy. Trong một số trường hợp, độ lặp lại kém có thể do quá nhạy với những thay đổi tương đối nhỏ của pH cuối cùng trong dịch chiết (xem A.3.3).

A.5 Đánh giá kết quả thử nghiệm

Kết quả thử nghiệm thu được phù hợp với các thử nghiệm quy định trong tiêu chuẩn này chỉ cho phép so sánh trực tiếp với các giới hạn quy định để cho kết quả đạt hay không đạt. Việc đánh giá phép thử ngâm chiết cần có cơ sở hoặc khuôn khổ tham chiếu như ISO 18772.

Phụ lục B

(Tham khảo)

Ví dụ về quy trình tách pha rắn-lỏng cụ thể đối với các mẫu đất**(chỉ áp dụng cho quá trình ngâm chiết các chất vô cơ)****B.1 Yêu cầu chung**

Phạm vi ban đầu của các thử nghiệm ngâm chiết bao gồm, đặc biệt là các chất rắn có chứa lượng muối hòa tan lớn hơn. Tính khả thi chung của các phương pháp này có những hạn chế khi cần xác định độ hòa tan của các chất trong các mẫu đất, đặc biệt là khi kim loại nặng bị oxy hóa, hấp phụ hoặc liên kết hữu cơ khá khó hòa tan trong các vật liệu đó. Mặc dù có độ hòa tan thấp, các kim loại nặng vẫn quan trọng theo quan điểm môi trường. Độ hòa tan "tinh khiết" của kim loại nặng trong mẫu đất bị ô nhiễm càng thấp thì ảnh hưởng tương đối của các phần hạt keo trong dịch rửa giải đến kết quả cuối cùng càng cao.

Đặc biệt trong trường hợp của các mẫu đất mịn giàu mùn nhưng kém điện ly, thì các bánh lọc tạo ra trong quá trình lọc có các lỗ xốp rất mịn và ít chất keo lọt qua màng lọc. Do đó, việc sinh ra các bánh lọc này ảnh hưởng phần lớn đến "độ hòa tan" của kim loại nặng, được xác định bằng phương pháp này. Để có được kết quả có thể so sánh được, cần quy định các yếu tố xác định chiều cao của bánh lọc. Ngoài các đặc tính của mẫu, độ dày của bánh lọc chủ yếu được xác định bởi đường kính màng lọc và thể tích của dịch rửa giải được lọc. Sự hấp thụ của bánh lọc có thể được giảm bớt khi một phần dung dịch chiết được lọc.

B.2 Thiết bị**B.2.1 Bộ lọc áp suất**, dùng cho màng lọc (đường kính 142 mm).**B.2.2 Màng lọc**, cỡ lỗ 0,45 μm .

Nếu sử dụng kích thước màng lọc khác, thì thể tích cần lọc sẽ được sửa đổi theo bề mặt màng lọc; điều kiện tiên quyết là mối quan hệ giữa thể tích được lọc và bề mặt màng lọc được tuân thủ [mối quan hệ: thể tích khoảng 1 l cho bề mặt màng lọc 158 cm^2 (đường kính 142 mm)].

B.2.3 Vật liệu dẫn môi trường (tiếp xúc với dịch chiết), bằng polytetrafluoroethylen.**B.3 Cách tiến hành**

Để lắng các hạt lớn, để yên huyền phù 15 min sau khi lắc.

Gạn gần như hoàn toàn chất lỏng nổi phía trên vào ống ly tâm hoặc bình.

Áp dụng ly tâm (30 min ở 2 000g).

Gạn gần như hoàn toàn chất lỏng nổi phía trên sang bộ lọc áp suất (B.2.1).

Sau 5 min lọc không áp suất, dùng áp suất 100 kPa để lọc nhanh. Nếu sau 15 min mà ít hơn 2/3 lượng dịch rửa giải đi qua màng lọc thì tăng áp suất lên 200 kPa. Nếu cần, tăng áp suất lên tối đa 350 kPa sau 30 min. Tiếp tục lọc cho đến khi tất cả phần nổi phía trên của quá trình ly tâm đi qua màng lọc. Nếu sau 2 h vẫn chưa hoàn tất quá trình lọc thì dừng quá trình lọc, thu lấy phần dịch lọc chưa hoàn chỉnh và chuẩn bị để phân tích.

Sử dụng quy trình này, có thể giảm đáng kể các sai số có thể xảy ra do tỷ lệ keo, kim loại nặng hòa tan trong dịch lọc. Sau đó, không được gạn phần dịch lọc đầu tiên và cho luôn vào màng lọc, phương pháp này khá phổ biến trong một số phòng thí nghiệm.

Phụ lục C

(Tham khảo)

Tính thời gian ly tâm tùy thuộc vào tốc độ ly tâm và kích thước rôto

C.1 Yêu cầu chung

Trong 8.2.3 đưa ra hai phương án ly tâm dịch rửa giải làm ví dụ (ly tâm trong 30 min ở 20 000 g đến 30 000 g bằng máy ly tâm tốc độ cao hoặc 5 h ở 2000 g đến 3 000 g). Kết quả của cả hai phương pháp ly tâm được cho là có thể tương đương. Phụ lục này đưa ra hướng dẫn để tính kết hợp thay thế khác của gia tốc ly tâm và thời gian liên quan đến đặc tính kỹ thuật của rôto để đảm bảo các điều kiện có thể so sánh được (hiệu quả lọc) cho bất kỳ phương án nào khác được áp dụng.

C.2 Tính toán

Cần xem xét các nguyên tắc cơ bản sau đây để đảm bảo các điều kiện ly tâm có thể so sánh được:

Nhìn chung, lực ly tâm tương đối (F_{RC}) được biểu thị bằng bội số của g phụ thuộc vào tốc độ rôto n (số vòng quay trên phút, r.min^{-1}) và vào bán kính của rôto r (tính bằng cm), xem Công thức (C.1):

$$F_{RC} = 0,000\,01118 \cdot n^2 \cdot r \quad (\text{C.1})$$

Tùy thuộc vào tốc độ rôto, mỗi rôto được đặc trưng bởi hệ số k , mô tả mức độ hiệu quả lắng cặn. Hệ số k càng nhỏ thì quá trình lắng càng hiệu quả. Thông thường, hệ số k của rôto được quy định trong biểu dữ liệu của nó và có thể được sử dụng để tính thời gian ly tâm cần thiết để có được hiệu suất tương tự đối với các tốc độ rôto khác nhau.

Hệ số k có thể được tính toán bằng cách sử dụng Công thức (C.2):

$$k = \frac{2,53 \cdot (\ln r_{\max} - \ln r_{\min})}{n^2} \cdot 10^{11} \quad (\text{C.2})$$

Trong đó:

- k là hệ số cụ thể của rôto;
- $r_{\max}$ là bán kính lớn nhất của trục rôto tính bằng cm;
- $r_{\min}$ là bán kính nhỏ nhất của trục rôto tính bằng cm;
- n là tốc độ rôto tính bằng vòng/phút, r.min^{-1} .

Hệ số k phải được xác định để so sánh cả hai tốc độ rôto. Thời gian ly tâm cần thiết để đạt được hiệu quả lắng như nhau được tính theo Công thức (C.3):

$$t_a = t_b \cdot \frac{k_a}{k_b} \quad (C.3)$$

Trong đó:

k_a là hệ số của rôto cụ thể ở tốc độ rôto a;

k_b là hệ số của rôto cụ thể ở tốc độ rôto b;

t_b là thời gian ly tâm ở tốc độ rôto b, tính bằng phút (min);

t_a là thời gian ly tâm ở tốc độ rôto a, cần thiết để có được hiệu suất lắng tương tự như đối với tốc độ quay b trong khoảng thời gian t_b , tính bằng phút (min).

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] Harmonisation of leaching/extraction tests, 1997. *Studies in Environmental Science*, Volume 70. Eds H.A. van der Sloot, L. Heasman, Ph. Quevauviller, Elsevier Science, Amsterdam, 292 pp
- [2] ISO 18772, *Soil quality – Guidance on leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soils and soil materials*
- [3] EN 12920, *Characterization of waste – Methodology for the determination of the leaching behaviour of waste under specified conditions*
- [4] EN 12457-2, *Characterisation of waste – Leaching – Compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 2: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg for materials with particle size below 4 mm (without or with size reduction)*
- [5] DIN 19529, *Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg (Leaching of solid materials – Batch test for the examination of the leaching behaviour of inorganic and organic substances at a liquid to solid ratio of 2 l/kg)*
- [6] ISO 15799, *Soil quality – Guidance on the ecotoxicological characterization of soils and soil materials*
- [7] ISO 17616, *Soil quality – Guidance on the choice and evaluation of bioassays for ecotoxicological characterization of soils and soil materials*
- [8] Krüger O., Kalbe U., Meißner K., Sobottka S., Sorption effects interfering with the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in aqueous samples. *Talanta* 122 (2014), Elsevier B.V., Sn. 151–156
- [9] TCVN 6647 (ISO 11464), *Chất lượng đất – Xử lý sơ bộ mẫu để phân tích lý – Hóa*
- [10] ISO 18400-101, *Soil quality – Sampling – Part 101: Framework for the preparation and application of a sampling plan*
- [11] ISO 18400-104, *Soil quality – Sampling – Part 104: Strategies*
- [12] ISO 18400-105, *Soil quality – Sampling – Part 105: Packaging, transport, storage and preservation of samples*
- [13] ISO 18400-202, *Soil quality – Sampling – Part 202: Preliminary investigations*
- [14] ISO 23909, *Soil quality – Preparation of laboratory samples from large samples*
- [15] TCVN 6910-1 (ISO 5725-1), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung*

- [16] TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn*
- [17] Van der Sloot H.A., Hjelmar O., Bjerre Hansen J., Wölk P., Lepom P., Leschber R., Bartet B., Debrucker N., 2001): *Validation of CEN/TC 292 Leaching Tests and Eluate Analysis Methods – PrEN 12457 part 1- 4, ENV 13370 and ENV 12506 in Co-operation with CEN/TC 308*. 2001. ECN-C-01-117
-