

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 13668-3:2023

ISO 21268-3:2019

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 3: PHÉP THỬ DÒNG THẨM THẤU NGƯỢC**

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

Part 3: Up-flow percolation test

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	9
4 Nguyên tắc	10
5 Thuốc thử	11
6 Thiết bị, dụng cụ	11
7 Xử lý sơ bộ mẫu thử	13
9 Tính kết quả	20
10 Báo cáo thử nghiệm	21
11 Phân tích xác định	22
12 Đặc tính tính năng	22
Phụ lục A (Tham khảo) Gợi ý đối với việc nhồi cột, bão hòa nước và thiết lập các điều kiện cân bằng	33
Phụ lục B (Tham khảo) Minh chứng cho các lựa chọn các điều kiện trong xây dựng quy trình thử nghiệm	35
Phụ lục C (Tham khảo) Tính thời gian ly tâm phụ thuộc vào tốc độ ly tâm và kích thước rôto	39
Phụ lục D (Tham khảo) Thông tin bổ sung về thử nghiệm độ ổn định và kết quả đánh giá xác nhận trên chất thải	41
Thư mục tài liệu tham khảo	42

TCVN 13668-3:2023

Lời nói đầu

TCVN 13668-3:2023 hoàn toàn tương đương với ISO 21268-3:2019.

TCVN 13668-3:2023 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 ngâm chiết nên việc đơn giản hoá là cần thiết.^[1]

Không phải tất cả các khía cạnh liên quan đến biểu hiện ngâm 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 ngâm chiết ngắn hạn và dài hạn và các đặc tính đặc trưng của vật liệu. Tỷ lệ lỏng/rắn (L/S) thành phần dịch ngâm chiết, các yếu tố kiểm soát sự ngâm 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 ngâm chiết

Các quy trình thử nghiệm được nêu trong phương pháp này thuộc nhóm b): các phép thử đặc tính cơ bản.

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 nghiên cứu xác nhận giá trị sử dụng đã được chấp nhận từ DIN 19529^[5] và Nhật Bản ^[15,16]

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 3: Phép thử dòng thấm thấu ngược

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

Part 3: Up-flow percolation test

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phép thử để xác định đặc điểm ngâm chiết các chất hữu cơ và vô cơ từ mẫu đất và các vật liệu giống đất. Phương pháp này là một thử nghiệm thấm thấu ngược qua một lần trong các điều kiện đã chuẩn hóa tốc độ dòng. Vật liệu được ngâm chiết trong điều kiện thủy lực động. Tiêu chuẩn này dùng để đo sự chiết ra các chất vô cơ và hữu cơ từ đất và vật liệu giống đất cũng như tạo ra các dịch rửa giải để thử nghiệm độc học sinh thái tiếp theo. Để kiểm tra độc học sinh thái, xem ISO 15799 và ISO 17616. Kết quả thử nghiệm cho phép phân biệt giữa các dạng chiết ra khác nhau, ví dụ ngâm chiết và chiết ra dưới ảnh hưởng của sự tương tác với chất nền, khi đạt được trạng thái cân bằng cục bộ giữa vật liệu và dịch ngâm chiết.

Phương pháp thử này tạo ra dịch rửa giải, sau đó có thể được đặc trưng bởi các phương pháp vật lý, hóa học và độc học sinh thái phù hợp với các phương pháp chuẩn hiện có. Kết quả phân tích dịch rửa giải được thể hiện theo dạng hàm số của tỷ lệ chất lỏng/chất rắn (L/S). Thử nghiệm này không phù hợp với các chất dễ bay hơi ở điều kiện môi trường xung quanh.

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 chiết ra các chất hữu cơ thường có thể được áp dụng cho các chất vô cơ.

TCVN 13668-3:2023

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, 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, bộ 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.

CHÚ THÍCH 4: Đối với thử nghiệm độc học sinh thái, các dịch rửa giải cần tách ra được các 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.

CHÚ THÍCH 5: Thử nghiệm này thường không phù hợp với mẫu đất có độ dẫn điện thủy lực dưới 10^{-8} m/s (xem thêm Phụ lục B). Có thể khó duy trì lưu lượng dòng quy định sẵn có trong khoảng độ dẫn thủy lực bão hòa từ 10^{-7} m/s đến 10^{-9} m/s.

Chỉ áp dụng phương pháp thử này là không đủ để xác định tính ngâm chiết của vật liệu ở các điều kiện quy định khác với các điều kiện của quy trình thử nghiệm, vì vậy xác định đặc tính thường yêu cầu áp dụng một số phương pháp thử, mô hình hóa và đánh giá xác nhận mô hình. Tiêu chuẩn này không đề cập đến các vấn đề liên quan đến sức khỏe và an toàn mà chỉ xác định các đặc tính ngâm chiết như 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 6663-3 (ISO 5667-3), *Chất lượng nước – Lấy mẫu – Phần 3: Bảo quản và xử lý mẫu nước*

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 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo – Phần 1: Nguyên tắc và định nghĩa chung*

TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994), *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*

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 ngâm chiết (leaching test)

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

3.2

Dịch ngâm chiết (leachant)

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

CHÚ THÍCH 1: Trong tiêu chuẩn này, dịch ngâm 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

Mẫu phòng thí nghiệm (laboratory sample)

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

3.7

Mẫu thử nghiệm (test sample)

Mẫu được chuẩn bị từ mẫu phòng thí nghiệm (3.6), từ đó các phần mẫu thử (3.8) được lấy ra để thử nghiệm hoặc phân tích.

3.8

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 (3.7).

CHÚ THÍCH 1: Phần mẫu thử có thể được lấy trực tiếp từ mẫu phòng thử nghiệm nếu không cần 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.

3.9

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

Tiêu chuẩn này đưa ra phương pháp xác định sự tách ra các chất ra khỏi mẫu đất và vật liệu giống đất, được nhồi vào cột có dịch ngấm chiết thấm thấu qua. Sử dụng dòng chảy ngược liên tục theo trục đứng, để cho cột trong điều kiện bão hòa nước. Các điều kiện thử nghiệm, bao gồm tốc độ dòng của dịch ngấm chiết, được chọn sao cho các chất được ngấm chiết nhanh chóng và các chất được chiết ra dưới ảnh hưởng của tương tác với nền mẫu có thể được suy ra từ các kết quả. Giả định rằng các điều kiện đạt đến trạng thái cân bằng cục bộ giữa vật liệu và dịch ngấm chiết trong suốt quá trình thử nghiệm.

Phần mẫu thử, chưa xử lý hoặc sau khi xử lý sơ bộ thích hợp có cỡ 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) trong các điều kiện quy định. Dịch ngấm chiết thấm theo hướng dòng chảy lên qua cột với lưu lượng dòng quy định lên đến tỷ lệ L/S cố định. Dịch rửa giải được thu thành nhiều phần riêng rẽ. Phương pháp chuẩn dựa trên giả định rằng sự cân bằng hoặc gần cân bằng đạt được giữa pha lỏng và pha rắn trong suốt thời gian thử nghiệm. Các đặc tính của dịch rửa giải được đo bằng cách các phương pháp phân tích nước được điều chỉnh cho phù hợp với các tiêu chí để phân tích các dịch rửa giải và dịch rửa giải này có thể được dùng để thử nghiệm độc học sinh thái.

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

CHÚ THÍCH 1: Các thông số này thường kiểm soát các đặc tính ngấm 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: Dịch ngấm chiết là CaCl_2 0,001 mol/l để giảm đến mức thấp nhất sự huy động của DOC do cường độ ion của dịch ngấm chiết quá thấp.

Các đặc tính của dịch rửa giải được đo bằng cách sử dụng các phương pháp phân tích nước được điều chỉnh để đáp ứng các tiêu chí phân tích dịch rửa giải và/hoặc dịch rửa giải có thể được thử nghiệm độc học sinh thái tiếp theo.

Kết quả của phép thử được biểu thị dưới dạng hàm của tỷ lệ L/S, về cả nồng độ (mg chất được chiết ra trong một lít dịch rửa giải) và tách ra của các chất [mg chất được tách ra/kg vật liệu (khối lượng khô)]

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/hoặc 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 $0,001 \text{ mol/l}$.

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 $0,1 \text{ mol/l}$.

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

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Cột, làm bằng thủy tinh có đường kính trong từ 5 cm đến 10 cm và chiều cao nhồi đầy khoảng $(30 \pm 5) \text{ cm}$, được lắp các phin lọc (6.3) ở đáy và các phần trên làm bằng vật liệu thích hợp đảm bảo gây cản trở ít nhất đến các chất cần xác định. Ở đỉnh và đáy cột, sử dụng đĩa lọc hoặc hoặc một lớp mỏng vật liệu không phản ứng (ví dụ: cát thạch anh mịn) để đảm bảo dòng nước thích hợp chảy trên khắp chiều rộng cột và làm giá đỡ cho phin lọc sơ bộ.

CHÚ THÍCH 1: Hình vẽ của cột và thiết bị đi kèm được đưa ra trong Hình 1.

CHÚ THÍCH 2: Thủy tinh có chất lượng cao thường thích 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 ($\text{pH} > 10$ và $\text{pH} < 3$) khi bản thân thủy tinh bị tác động. Đối với thử nghiệm độc học sinh thái, cần có dịch rửa giải với cả kim loại và các chất hữu cơ, cần tạo ra dịch rửa giải tích hợp.

CHÚ THÍCH 3: Khi chỉ phân tích các chất hữu cơ, cột và phụ kiện bằng thép không gỉ có thể được áp dụng có tính đến mức độ hấp phụ nhất định có thể được thử nghiệm sơ bộ. Khi chỉ phân tích các chất vô cơ, thì có thể sử dụng cột làm bằng chất dẻo.

CHÚ THÍCH 4: Trong trường hợp sử dụng cát thạch anh làm vật liệu lọc, phải thử mẫu trắng để đảm bảo không có các chất có thể ngấm chiết. Khi cần, có thể được rửa bằng nước đã loại khoáng để loại bỏ các hạt mịn và làm

TCVN 13668-3:2023

khô nhẹ ở nhiệt độ không quá 25 °C để tránh ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ trên bề mặt các hạt thạch anh. Cát thạch anh có thể được xử lý bằng axeton trước tiên trong trường hợp có giá trị mẫu trắng của các chất hữu cơ cần xác định.

CHÚ THÍCH 5: Để ngăn các hợp chất hữu cơ không bị phân huỷ bởi ánh sáng, sử dụng phòng tối, dụng cụ thủy tinh màu sẫm hoặc bọc lá nhôm quanh thiết bị ngâm chiết.

6.2 Phin lọc, để lọc dịch rửa giải; phin lọc không được hấp phụ các hợp chất quan tâm. Điều này phải được kiểm tra bằng các thực nghiệm sơ bộ.

Phin lọc phải được chọn sao cho không hấp thụ (hoặc tách ra) các chất cần xác định.

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

6.3 Phin lọc sơ bộ, dành cho cột có kích thước lỗ từ 1 µm đến 20 µm.

Phin lọc phải được chọn sao cho không hấp thụ (hoặc tách ra) các chất cần xác định.

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

6.4 Bơm, công suất có thể điều chỉnh trong khoảng từ 0 ml/h đến 60 ml/h (ví dụ: bơm nhu động).

6.5 Cân phân tích, có độ chính xác ít nhất là 0,1 g.

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

6.7 Thiết bị đo độ dẫn điện, có độ chính xác ít nhất là 0,1 mS/m.

6.8 Vật liệu ống, được điều chỉnh cho phù hợp với phép phân tích cần thực hiện [xem TCVN 6663-3 (ISO 5667-3), Bảng A.1].

CHÚ THÍCH: Khi phân tích cả chất hữu cơ và chất vô cơ thì có thể sử dụng Perfluoro-Ethylene-Propylene (FEP). Khi chỉ phân tích các chất vô cơ, thì có thể sử dụng PTFE hoặc các vật liệu ống tương tự.

6.9 Bình thủy tinh chất lượng cao có dung tích thích hợp và có nắp vặn có lớp phủ PTFE để thu nhận và bảo quản các mẫu dịch rửa giải [phù hợp với TCVN 6663-3 (ISO 5667-3)].

CHÚ THÍCH: Nếu chỉ phân tích các chất vô cơ thì có thể chọn các vật liệu bình thay thế [ví dụ polyethylen mật độ cao (HDPE) hoặc PTFE].

6.10 Thiết bị nghiền, máy nghiền hàm hoặc thiết bị cắt nhỏ.

6.11 Sàng, có kích thước mắt sàng danh nghĩa 2 mm hoặc 4 mm.

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

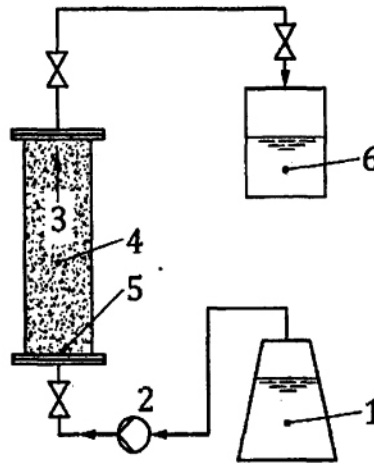
6.13 Máy đo thế oxy hóa khử (tùy chọn)

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

6.15 Máy ly tâm, được làm lạnh, hoạt động ở 20 000g đến 30 000g sử dụng ống ly tâm bằng vật liệu thích hợp, trơ đối với cả hợp chất vô cơ và hữu cơ và thích hợp cho ly tâm tốc độ cao (ví dụ: perfluoroalkoxy alkan (PFA), thép không gỉ).

Ngoài ra, nếu không có sẵn máy ly tâm tốc độ cao, có thể sử dụng máy ly tâm hoạt động ở 2000 g đến 2 500 g dùng bình thủy tinh kết hợp với tăng thời gian ly tâm. Hướng dẫn về tính toán thời gian ly tâm cụ thể của rôto được đưa ra trong Phụ lục C để đảm bảo mức độ hiệu quả tương đương của quá trình ly tâm ở tốc độ quay khác nhau. Phải làm mát để duy trì ở nhiệt độ mong muốn.

6.16 Que nhồi để nhồi cột như quy định trong 8.4.



CHÚ DẪN

- | | |
|-----------------------------|------------------------------|
| 1 Bình chứa nước ngâm chiết | 4 Vật liệu mẫu |
| 2 Bơm | 5 Lớp trước lọc hoặc lớp lọc |
| 3 Cột | 6 Bình thu gom dịch rửa giải |

Hình 1 – Sơ đồ của phép thử dòng thấm thấu ngược

7 Xử lý sơ bộ mẫu thử

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)^[12].

Thử nghiệm phải được tiến hành trên đất hoặc vật liệu giống đất được sàng đến cỡ hạt < 2 mm [ví dụ như trong TCVN 6647 (ISO 11464)]. Vật liệu có nguồn gốc tự nhiên với kích thước lớn phải được tách ra và loại ra khỏi mẫu. Loại và số lượng tất cả các vật liệu bị loại ra phải được ghi lại. Nếu vật liệu kích thước lớn có nguồn gốc nhân tạo và được cho là có chứa các chất cần xác định, thì phần này có thể được chuẩn bị lại hoặc thử nghiệm mẫu thay thế.

TCVN 13668-3:2023

Nếu mẫu phòng thí nghiệm không thể đồng nhất hoặc sàng do có chứa nước, thì trong trường hợp này chỉ được phép làm khô mẫu phòng thí nghiệm [ví dụ theo TCVN 6647 (ISO 11464)]. 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 nghiền mẫu, có thể làm thất thoát các chất 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: Trong quá trình sàng, mẫu có thể bị nhiễm bẩn ở mức có thể ảnh hưởng đến sự ngấm chiết của một số chất cần xác định, 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 (6.12) hoặc dùng phương pháp hình nón và 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 gộp 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⁽¹⁴⁾). 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 Phần mẫu thử

Từ mẫu thử, lấy một phần mẫu thử thích hợp (ví dụ khoảng 0,6 l, nếu sử dụng cột có đường kính 5 cm và 2,4 l nếu cột có đường kính 10 cm). Sử dụng bộ chia mẫu (6.12) hoặc sử dụng bộ chia tư hình nón để chia mẫu thử.

Đường kính trong của cột phải được chọn sao cho ít nhất là lớn gấp 3 lần hạt có cỡ hạt lớn nhất nhưng tốt hơn là nhỏ hơn 10 lần đường kính của cột.

CHÚ THÍCH 1: Nếu cần để phân tích hóa học hoặc thử nghiệm độc học sinh thái, có thể thu được thể tích 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 sử dụng đường kính cột thích hợp nằm trong dải quy định 6.1.

CHÚ THÍCH 2: Thể tích dịch rửa giải cần thiết phụ thuộc vào mục đích cụ thể và việc phân tích hóa học và/hoặc các phép thử độc học sinh thái tiếp theo cần thực hiện trên dung dịch rửa giải. Việc phân tích đối với các chất vô cơ có thể cần từ 20 ml đến 500 ml dịch rửa giải, phân tích đối với các chất hữu cơ từ 250 ml đến 2 000 ml, tùy thuộc vào số lượng và loại nhóm chất hữu cơ cần phân tích (đối với DOC cần từ 100 ml đến 250 ml) và thử nghiệm độc học sinh thái cần từ 100 ml đến 2 000 ml.

7.4 Xác định hàm lượng chất khô

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 $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$. Nếu mẫu đất được làm khô trong không khí trước khi thử nghiệm, thì hàm lượng chất khô w_{dm} của mẫu được làm khô trong không khí cũng phải được xác định. Điều này phải được tính đến khi điều chỉnh L/S. Khối lượng khô của mẫu phải được xác định ở $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ 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 làm khô, tính bằng kilôgam (kg).

CHÚ THÍCH: Nếu có các hợp chất dễ 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.

8 Cách tiến hành

8.1 Nhiệt độ

Thử nghiệm dòng thấm thấu phải được thực hiện ở nhiệt độ $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

CHÚ THÍCH: Có thể đạt được nhiệt độ không đổi là $22 ^\circ\text{C}$ trong thử nghiệm bằng cách kiểm soát nhiệt độ của phòng thử nghiệm hoặc kiểm soát nhiệt độ của dịch ngâm chiết và cách ly cột và thiết bị đi kèm.

Đối với vật liệu rất nhạy với sự phân hủy sinh học, thì thực hiện thử nghiệm ở nhiệt độ giảm (ví dụ $4 ^\circ\text{C}$) và ngăn tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng sẽ hạn chế đáng kể hoạt tính sinh học. Giảm nhiệt độ có thể dẫn đến việc chiết ra các chất hữu cơ chậm hơn/thấp hơn và do đó, nồng độ các hợp chất này trong dịch 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 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 dịch ngâm chiết được sử dụng phải được ghi lại trong báo cáo thử nghiệm.

TCVN 13668-3:2023

CHÚ THÍCH 1: Việc sử dụng nước đã loại khoáng làm dịch 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.

8.3 Chuẩn bị cột

Tráng rửa cột, bao gồm cả phần trên và dưới (6.1), phin lọc sơ bộ (6.3), vật liệu ống (6.8) và bình (6.9) bằng axit nitric và/hoặc dung môi hữu cơ (5.2) và nước (5.1), tương ứng. Cân cột khô, bao gồm phần trên và phần dưới, phin lọc và đĩa lọc hoặc các lớp vật liệu hạt mịn, chính xác đến 1 g.

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

8.4 Nhồi cột

Lắp phần đáy cột có kèm theo đĩa lọc hoặc một lớp vật liệu trơ về mặt hóa học (ví dụ: cát thạch anh mịn) có kích thước xấp xỉ 1 cm và bộ lọc sơ bộ (6.3) vào cột. Đổ đầy mẫu thử vào cột, với chiều cao (30 ± 5) cm theo ít nhất năm lớp liên tiếp.

Đưa từng lớp vào cột theo ba lớp phụ và để từng lớp bằng phẳng riêng rẽ.

Nhồi từng lớp, dùng ống nhồi cột với lượng 125 g đối với cột có đường kính 5 cm và 500 g đối với cột có đường kính 10 cm. Cân ống nhồi cột theo Công thức (2):

$$r_w = r_c \cdot r_c \cdot 5 \quad (2)$$

Trong đó:

r_w là khối lượng của ống nhồi, tính bằng gam (g);

r_c là đường kính của cột, tính bằng centimet (cm).

Thả quả nặng ba lần lên mỗi lớp, để quả nặng rơi xuống 20 cm dọc theo thanh dẫn hướng. Cố định thanh này vào giữa đĩa, đĩa này được đặt trên lớp cần nhồi. Đẩy toàn bộ bề mặt cột bằng đĩa (như trong Hình A.1).

Ở lớp cuối cùng, kiểm tra chiều cao còn lại và chỉnh khối lượng cần thiết để đạt được (30 ± 5) cm.

CHÚ THÍCH 1: Để xác định khối lượng thích hợp cho mỗi lớp, có thể tiến hành thử nghiệm sơ bộ. Trong trường hợp đó, đặt một lớp từ 7 cm đến 8 cm vào cột, nhồi và tính khối lượng cần thiết để có được một lớp xấp xỉ 6 cm.

CHÚ THÍCH 2: Nếu cột không đủ cao để thực hiện theo quy trình nhồi cột nêu trên, thì việc nâng chiều cao là hữu ích.

Lắp phần trên cùng của cột, được trang bị đĩa lọc và phin lọc sơ bộ (6.3), để ngăn chặn các hạt mịn cuốn theo dịch rửa giải. Phần trên cùng và phin lọc sơ bộ phải được lắp sao cho dòng chất lỏng không thể đi qua phin lọc và không để lại khoảng trống (thể tích chết) phía trên vật liệu.

Cần cẩn thận trong việc định vị phin lọc sơ bộ vào đúng vị trí; phin lọc có thể bị rách.

Cân cột đã được nhồi với độ chính xác đến 1 g. Xác định khối lượng khô (m_D) của phần mẫu thử trong cột, tính bằng kilogam, theo Công thức (3):

$$m_D = m_W \cdot m_{dm} / 100 \quad (3)$$

Trong đó:

m_W là khối lượng của phần mẫu thử (ẩm ướt) trong cột, tính bằng kilogam (kg);

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

Lắp ống thoát vào đỉnh cột.

8.5 Bắt đầu thử nghiệm

Làm bão hòa cột bằng nước (5.1) sử dụng bơm (6.4) hoặc bằng áp suất thủy tĩnh.

CHÚ THÍCH 1: Xem Phụ lục A về mô tả các phương pháp bão hòa.

Dùng bơm hoặc giảm áp suất thủy tĩnh khi vật liệu trong cột đã bão hòa hoàn toàn, nhưng ống thoát vẫn rỗng. Để cột bão hòa trong khoảng thời gian ít nhất từ 16 h đến 72 h, để hệ thống cân bằng.

Sau khi cân bằng, nối ống đầu ra (ống thoát) (6.8) vào bình thu nhận dịch rửa giải có kích thước thích hợp (6.9), khởi động bơm (lại) và thiết lập tốc độ dòng sao cho tốc độ tuyến tính là (15 ± 2) cm/ngày (như được tính toán cho cột rỗng). Trong trường hợp tốc độ tuyến tính nhanh hơn không phụ thuộc vào việc ngâm chiết của chất quan tâm và kiểu loại vật liệu được chỉ ra bằng cách thực hiện các thử nghiệm sơ bộ hoặc dựa trên tài liệu, thì có thể tăng lên (30 ± 2) cm/ngày. Tốc độ tuyến tính được sử dụng phải được nêu trong báo cáo thử nghiệm và được chứng minh nếu có.

CHÚ THÍCH 2: Kết quả của một nghiên cứu đánh giá xác nhận so sánh tốc độ tuyến tính giữa (15 ± 2) và (45 ± 4) cm/ngày được nêu trong Tài liệu tham khảo [15].

Tính lưu lượng dòng theo Công thức (4):

$$q = v_L \times \pi \times d^2 \times 0,0104 \quad (4)$$

Trong đó:

q là lưu lượng dòng của dịch ngâm chiết, tính bằng mililit trên giờ (ml/h);

v_L là tốc độ tuyến tính của dịch ngâm chiết qua cột rỗng, tính bằng cm trên ngày (cm/ngày);

d là đường kính của cột, tính bằng cm (cm).

TCVN 13668-3:2023

CHÚ THÍCH 3: Ví dụ, tốc độ tuyến tính là 15 cm/ngày tương ứng với lưu lượng dòng là 12 ml/h đối với cột có đường kính 5 cm và với cột có đường kính 10 cm thì tương ứng với lưu lượng dòng 49 ml/h.

8.6 Bước thu mẫu và tách pha chất lỏng/chất rắn

Nối ống thoát (6.8) vào bình thu nhận dịch rửa giải có kích thước thích hợp (6.9). Bật máy bơm và thay bình thu nhận sau khi đã đi qua cột một lượng dịch rửa giải tương ứng với tỷ lệ L/S $0,1 \pm 0,02$ l/kg.

Chuyển dịch rửa giải sang các ống ly tâm (6.15). Các ống ly tâm phải được chọn sao cho không hấp thụ (hoặc tách ra) các chất phân tích.

Có hai lựa chọn để tách pha rắn-lỏng.

- Ly tâm dịch rửa giải trong 30 min ở 20 000g đến 30 000 g bằng máy ly tâm tốc độ cao (6.15).
- Ly tâm dịch rửa giải trong 5 h ở 2 000g đến 3 000g trong bình thủy tinh bằng máy ly tâm tốc độ thấp hơn (6.15)

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

CHÚ THÍCH 1: Dịch rửa giải từ các phép thử cột trên mẫu đất thường cho thấy độ đục thấp [ví dụ: <100 FNU (đơn vị đo độ đục)] do quá trình tự lọc. Vì quá trình hấp phụ vào vật chứa ly tâm có thể dẫn đến thất thoát không mong muốn của các chất hữu cơ, nên có thể phân tích trực tiếp dịch rửa giải đối với các chất này nếu có thể đảm bảo rằng độ đục dưới 100 FNU và các yêu cầu của thiết bị phân tích.

CHÚ THÍCH 2: 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 huyền phù trở lại. Thời gian giảm tốc không được quá 20 min.

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 (6.2) và thiết bị lọc chân không hoặc áp suất (6.3), (xem ví dụ trong Phụ lục B). Khi việc lọc này không thể thực hiện được trong vòng ít hơn 1 h với tốc độ dòng chất lỏng ít nhất là 30 ml/cm²/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 2 000 g đến 3 000 g trong 20 min trước khi lọc sử dụng bình thủy tinh có nắp vận và lớp phủ polytetrafluoroethylen trước khi lọc.

Đo ngay độ pH và độ dẫn điện của phần dịch rửa giải này. Việc đo độ đục, thế oxy hóa khử (Eh tính bằng mV) và DOC được khuyến nghị.

CHÚ THÍCH 4: Thông tin về nồng độ DOC trong dịch rửa giải có liên quan đến cả việc tách ra các chất vô cơ cũng như các chất hữu cơ.

Cần có khóa nước trên nắp để tránh áp suất ngược trong cột khi bình có nắp đậy kín khí.

Giữ các bình thu nhận dịch rửa giải trong môi trường khí trơ có thể là cần khi điều tra các vật liệu khử giống đất, để ngăn ngừa sự xuất hiện của các phản ứng oxy hóa.

Trong một số trường hợp nhất định, đặc biệt đối với dung dịch rửa giải kiềm, nên đo pH và điện thế oxy hóa khử của dịch rửa giải thô trước khi lọc hoặc ly tâm, vì các thao tác này có thể làm thay đổi pH và thế oxy hóa khử của dịch rửa giải.

8.7 Thu gom các phân đoạn rửa giải bổ sung

Thường xuyên kiểm tra lưu lượng dòng của dịch ngâm chiết và khả năng tắc nghẽn bộ lọc sơ bộ, nếu cần, ít nhất ba lần mỗi tuần và điều chỉnh về tốc độ tuyến tính ban đầu, trong phạm vi lưu lượng dòng xác định (± 2) cm/ngày. Nếu xảy ra tắc nghẽn, phải thay phin lọc khác.

Thay bình thu gom bằng bình mới ngay sau khi một lượng nước (5.1) phù hợp với Bảng 1 đi qua. Đây là các phần từ 2 đến 7. Lưu ý rằng cả hai tiêu chí (liên quan đến thể tích của phần rửa giải thực tế cũng như tỷ lệ L/S tích lũy) phải được đáp ứng.

Ly tâm hoặc lọc từng phần dịch rửa giải như quy định trong 8.6. Đo độ pH và độ dẫn điện của từng phần dịch rửa giải. Nên đo DOC, thế oxy hóa khử và độ đục.

Tại mỗi thời điểm thu gom phần dịch rửa giải, đo thời gian và thể tích của phần rửa giải và tính tỷ lệ L/S và tốc độ tuyến tính trung bình của phần dịch ngâm chiết trong thời gian thu thập phần đó. Đồng thời cũng đo tốc độ tuyến tính thực tế. Báo cáo tất cả các giá trị này.

Bảng 1 – Thu gom các phân đoạn rửa giải

Số phần	Thể tích phân đoạn (l) (= tỷ lệ L/S nhân khối lượng khô) ^a	Tỷ lệ tích tụ L/S (l/kg)
1	$(0,1 \pm 0,02) \times m_D$	$0,1 \pm 0,02$
2	$(0,1 \pm 0,02) \times m_D$	$0,2 \pm 0,04$
3	$(0,3 \pm 0,05) \times m_D$	$0,5 \pm 0,08$
4	$(0,5 \pm 0,1) \times m_D$	$1,0 \pm 0,15$
5	$(1,0 \pm 0,2) \times m_D$	$2,0 \pm 0,3$
6	$(3,0 \pm 0,2) \times m_D$	$5,0 \pm 0,4$
7	$(5,0 \pm 0,2) \times m_D$	$10,0 \pm 0,5$

^a Trong trường hợp hàm lượng cát cao (độ dẫn điện > 7 500 mS/m), tỷ trọng của dịch rửa giải trong một số phần đầu lớn hơn 1 g/ml. Trong trường hợp đó, thể tích của các phần rửa giải này phải được đo và được dùng để tính thay cho khối lượng.

Quá trình thử nghiệm kết thúc khi đạt đến tỷ lệ L/S 10 l/kg chất khô.

CHÚ THÍCH 1: Đối với các tình huống cụ thể (ví dụ như đất có lớp phủ trên cùng), có thể đủ để biết các đặc tính ngâm chiết đến tỷ lệ L/S xác định trước, ví dụ L/S = 2. Trong trường hợp đó, thử nghiệm có thể được dừng lại sau khi thu được phần rửa giải thứ năm.

TCVN 13668-3:2023

CHÚ THÍCH 2: Đối với các mục đích cụ thể, ví dụ: thử nghiệm độc học sinh thái, các phân đoạn liên tiếp có thể được kết hợp thành các phần kết quả ít hơn nếu cần.

CHÚ THÍCH 3: Đối với các tình huống cụ thể (ví dụ, đánh giá các đặc tính ngấm chiết trong thời gian dài), tỷ lệ L/S để lấy mẫu có thể được thiết lập tùy thuộc vào mục đích của người sử dụng.

CHÚ THÍCH 4: Khi không có thiết bị thu gom dịch rửa giải tự động, sơ đồ thu gom có thể được lập trong phạm vi dung sai cho phép (tốc độ dòng ± 2) cm/ngày và thể tích phân đoạn (xem Bảng 1), cho phép thu gom dịch rửa giải trong giờ làm việc.

CHÚ THÍCH 5: Thời gian thực hiện thử nghiệm có thể được tính từ Công thức (5):

$$t = (L/S \times m_D \times 1000) / (24 \times q) \quad (5)$$

Trong đó:

t là thời gian thực hiện phép thử, tính bằng ngày (d);

L/S là tỷ lệ cuối cùng của chất lỏng trên chất rắn, tính bằng lít trên kilogram chất khô (l/kg chất khô);

m_D là khối lượng khô của phần mẫu thử, tính bằng kilogram (kg);

q là tốc độ dòng của dịch ngấm chiết, tính bằng millilit trên giờ (ml/h).

8.8 Chuẩn bị thêm các 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).

8.9 Kiểm tra mẫu trắng

Để kiểm tra toàn bộ quy trình được thực hiện như thế nào, cần thường xuyên thực hiện các phép thử mẫu trắng. Một lượng dịch ngấm chiết được đưa vào toàn bộ quy trình (ngoại trừ việc xử lý sơ bộ mẫu). Với mục đích này, bật máy bơm và làm rỗng cột, hoàn thiện các phần trên cùng và dưới cùng và với đường ống phải được đầy dịch ngấm chiết. Sau 2 ngày, tắt máy bơm và cột, làm rỗng cột qua phần đáy và thu gom dịch rửa giải. Bảo quản và phân tích dung dịch rửa giải trắng theo 8.8.

Dịch rửa giải của phép thử mẫu trắng này phải đáp ứng các yêu cầu tối thiểu sau: trong dịch rửa giải của phép thử mẫu trắng, nồng độ của mỗi chất được xem xét phải nhỏ hơn 10 % nồng độ được xác định trong dịch rửa giải đầu tiên của vật liệu được thử nghiệm. Nếu phép đo mẫu trắng thấp hơn giới hạn phát hiện và giới hạn phát hiện bằng hoặc nhỏ hơn giới hạn đối với dịch rửa giải thì yêu cầu cũng được thỏa mãn. Nếu không đáp ứng được yêu cầu, cần phải giảm nhiễm bẩn.

9 Tính kết quả

Tính đối với mỗi chất, các lượng được chiết ra trong tất cả các phân đoạn rửa giải theo Công thức (6):

$$w_i = (V_i \times \phi_i) / m_D \quad (6)$$

Trong đó:

i là chỉ số của phần rửa giải (1, 2, ..., 7);

w_i là lượng chất được chiết ra trên một lượng mẫu phân tích trong phần dịch rửa giải i , biểu thị bằng miligam trên kilogam chất khô (mg/kg chất khô);

V_i là thể tích của phần dịch rửa giải i , tính bằng lít (l);

Φ_i là nồng độ của chất có liên quan trong phần dịch rửa giải i (mg/l);

m_D là khối lượng khô của phần mẫu thử trong cột, tính bằng kilogam (kg).

Nồng độ Φ_i được đề cập đến trong Công thức (6) là nồng độ ban đầu có trong dịch rửa giải. Giá trị đo được, được xác định theo 8.8, phải được hiệu chỉnh nếu phần dịch rửa giải đã được pha loãng và/hoặc nếu lượng chất lỏng bảo quản được bổ sung trong 8.8 nhiều hơn 1 ml trên 100 ml dịch rửa giải.

Trong trường hợp nồng độ của một chất trong một hoặc nhiều phân đoạn rửa giải thấp hơn giới hạn phát hiện, thì phải thực hiện hai phép tính đối với chất này trong các phân đoạn này. Giới hạn trên của w_i được tính bằng cách làm cho Φ_i bằng với giới hạn xác định; giới hạn dưới của U_i được tính bằng cách làm cho Φ_i bằng 0.

Đối với mỗi chất, lượng chiết ra tích lũy (Σw_i) phải được tính bằng cách cộng dồn các lượng chiết ra của chất cụ thể, đo được trong các phần dịch rửa giải khác nhau. Trong trường hợp nồng độ của một chất trong một hoặc nhiều phần rửa giải thấp hơn giới hạn phát hiện dưới, đối với chất này phải thực hiện hai phép tính để chỉ ra cả giới hạn trên và giới hạn dưới Σw_i .

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các chi tiết 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 biết đầy đủ về mẫu bao gồm cỡ mẫu phòng thử nghiệm, mẫu thử và phần mẫu thử, chi tiết chuẩn bị mẫu, lịch sử lưu giữ mẫu đầy đủ, hàm lượng chất khô của các phần mẫu thử;
- Mọi thông tin về các điều kiện thử nghiệm, đường kính cột, thời gian cân bằng, lưu lượng dòng trung bình (cm/ngày), loại dịch ngâm chiết, tỷ lệ L/S của mỗi phần dịch rửa giải cũng như tỷ lệ L/S tích lũy, ngày bắt đầu và ngày kết thúc thử nghiệm. Nếu sử dụng tốc độ dòng là 30 cm/ngày thì phải đính kèm phần thuyết minh, tức là kết quả thử nghiệm sơ bộ vào báo cáo thử nghiệm;
- Tốc độ/lực ly tâm, thời gian và loại bình được sử dụng, số đọc nhiệt độ;

TCVN 13668-3:2023

- f) Kết quả thử nghiệm bao gồm ít nhất là độ pH, độ dẫn điện, nồng độ đo được (mg/l), và lượng chiết ra (mg/kg chất khô) của tất cả các phân đoạn rửa giải và lượng chiết ra tích lũy (mg/kg chất khô), giới hạn phát hiện cho từng chất;
- g) Kết quả thử mẫu trắng;
- h) Bất kỳ chi tiết nào là tùy chọn hoặc sai lệch so với các quy định của tiêu chuẩn này và hoạt động có thể ảnh hưởng đến kết quả.

11 Phân tích xác định

11.1 Yêu cầu chung

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

11.2 Thông tin về phép thử mẫu 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

Tất cả các kết quả 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 lớn (đặc biệt ở nồng độ thấp) và phản ánh những gì hiện có thể đạt được trong các phòng thử 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.

Việc thực hiện phép thử liên quan đến độ lặp lại và độ tái lập phụ thuộc vào vật liệu được thử nghiệm và phụ thuộc vào các điều kiện thử nghiệm. Một số nghiên cứu xác nhận đã được thực hiện để xác nhận độ vững, độ lặp lại và độ tái lập của tiêu chuẩn này. Tóm tắt về các nghiên cứu xác nhận được nêu trong Bảng 2. Tổng quan về một số nghiên cứu xác nhận được nêu trong 12.2 và 12.3.

Bảng 2 – Tổng hợp kết quả của thử nghiệm vòng và thử ổn định

Số thự tự	Loại	Chất	Loại thử nghiệm	Phương pháp	N*	S*	Kết quả	Tài liệu tham khảo
1	Đất	Vô cơ	thử nghiệm vòng	ISO/TS 21268-3	34	1	Giá trị CV đối với (a) nồng độ và (b) lượng tích tụ nhỏ hơn 30 %	Yasutaka et al (2017)[15]
2	Đất	Vô cơ	Thử nghiệm vòng	ISO/TS 21268-3, Thay đổi tốc độ dòng: 36 ml/h Thay đổi thời gian bảo hòa ban đầu: 16 h	2	2	Giá trị CV đối với (a) nồng độ và (b) lượng tích tụ nhỏ hơn 30 %	Yasutaka et al (2017)[15]
3	Đất	Vô cơ	Thử ổn định	Thay đổi tốc độ dòng: 12 ml/h, 36 ml/h	4	1	Kết quả thực nghiệm trong 12 ml/h và 36 ml/h cho thấy tốt	Naka et al (2017)[16]
4	Đất	Vô cơ	Thử ổn định	Thay đổi thời gian bảo hòa ban đầu: 0 h, 16 h, 48 h	4	1	Kết quả thực nghiệm trong 16 h và 48 cho thấy tốt	Naka et al (2017)[16]
5	Đất bị ô nhiễm	Vô cơ và PAH	Thử xác nhận giá trị sử dụng	Đường kính cột hơi khác nhưng thời gian tiếp xúc 5 h, dịch ngâm chiết là nước đã loại khoáng, chỉ ly tâm nếu độ đục >100 FNU	25	1	DIN 19528 đã xác nhận giá trị sử dụng dựa trên các kết quả	DIN 19528[5], (xem 11.2))
6 (xem N298)	Đất bị ô nhiễm	hữu cơ (PAH, PCB, TPH, Phenol)	Thử xác nhận giá trị sử dụng	Đường kính cột hơi khác nhưng thời gian tiếp xúc 5 h, dịch ngâm chiết là nước đã loại khoáng, chỉ ly tâm nếu độ đục >100 FNU	7-16	4	Kết quả có thể so sánh được. Xác nhận giá trị sử dụng DIN 19528 đã được mở rộng.	DIN 19528[5], (xem 11.3)
N*: Số phép thử, S*: Số mẫu								

12.2 Thử nghiệm xác nhận được thực hiện ở Nhật Bản**12.2.1 Các phép thử vòng được thực hiện theo ISO/TS 21268-3:2007**

Để kiểm tra độ lặp lại và độ tái lập của phép thử, mười bảy phòng thử nghiệm đã tham gia thử nghiệm vòng dựa trên ISO/TS 21268-3:2007. Gần như tất cả các giá trị CV (hệ số biến thiên) của nồng độ chất trong mỗi phần đều dưới 30 % (xem Bảng 3). Đối với lượng tích lũy các chất vô cơ, tất cả các giá trị

TCVN 13668-3:2023

CV đều dưới 30 % ở tất cả các tỷ lệ L/S. Thông tin chi tiết của nghiên cứu xác nhận này được nêu trong Tài liệu tham khảo [16].

Bảng 3 – Giá trị CV* (%) của nồng độ các chất trong mỗi phần của nghiên cứu xác nhận ^[16]

Nguyên tố	Số lượng cột thử nghiệm	L/S = 0,1	L/S = 0,2	L/S = 0,5	L/S = 1,0	L/S = 2,0	L/S = 5,0	L/S = 10
Cu	34	17	14	13	17	14	23	38
As	34	11	9	8	11	11	11	23
Se	34	22	18	26	26	28	40	71
F	34	22	21	17	17	21	12	11
Ca	34	20	15	16	13	22	8	7
CV*: Hệ số biến thiên								

12.2.2 Kết quả kiểm tra và xác nhận độ vững khi xem xét thời gian cân bằng và lưu lượng dòng

Ba khoảng thời gian cân bằng (0 h, 12 h đến 16 h và 48 h) và hai lưu lượng dòng (15 cm/ngày và 45 cm/ngày) cho bốn loại đất khác nhau được đánh giá và so sánh lượng chất vô cơ tách ra. Các kết quả này chỉ ra rằng thời gian cân bằng từ 12 h đến 16 h và tốc độ dòng 45 cm/ngày là tối ưu cho các chất vô cơ. Độ tái lập của các phép thử tính năng của cột đối với mẫu đất A và B sử dụng CV đã tính được; hơn 90 % giá trị nằm trong khoảng 30 %, trong điều kiện thử nghiệm ISO/TS 21268-3:2007. Thông tin chi tiết của nghiên cứu xác nhận này được nêu trong Tài liệu tham khảo [17].

12.3 Kết quả xác thực thu được ở Đức (thực hiện theo DIN 19528)

12.3.1 Yêu cầu chung

Dữ liệu về độ vững, độ lặp lại và độ tái lập của các chất vô cơ và hữu cơ được chọn có sẵn từ các nghiên cứu của Đức để đánh giá xác nhận DIN 19528 dựa trên mẫu đất và các vật liệu giống đất (Bảng 5 và Bảng 8). Các điều kiện thử nghiệm hầu như giống với tiêu chuẩn này ngoại trừ dung dịch rửa giải luôn là nước đã loại khoáng, quá trình cân bằng trước bổ sung không được thực hiện sau khi bão hòa và tốc độ dòng tuyến tính là 45 cm/ngày (Bảng 4). Cỡ hạt của mẫu đất < 2 mm hoặc một phần < 10 mm (không nghiền trong quá trình chuẩn bị mẫu). Dịch rửa giải được phân tích trực tiếp nếu độ đục < 100 FNU hoặc được ly tâm trước khi phân tích nếu độ đục vượt quá 100 FNU. Các kết quả có thể được chấp nhận theo tiêu chuẩn này có tính đến các hạn chế được mô tả.

Tất cả các kết quả đánh giá xác nhận đều được tính toán theo các nguyên tắc của TCVN 6910-1:2001 (ISO 5725-1:1994) và TCVN 6910-2:2001 (ISO 5725-2:1994) (xem các Bảng 6, Bảng 7 và từ Bảng 9 đến Bảng 13).

**Bảng 4 – Các điều kiện thử nghiệm liên quan được áp dụng trong nghiên cứu
xác nhận theo DIN 19528**

Đường kính cột/Chiều cao nhồi	5 cm đến 10 cm (ít nhất 2× cỡ hạt lớn nhất)/ ít nhất 4× đường kính
Cột	Thủy tinh, chất dẻo nếu chỉ nghiên cứu chất vô cơ
Đường kính cột/Chiều cao nhồi	5 cm to 10 cm (ít nhất 2× cỡ hạt lớn nhất)/ít nhất 4× đường kính
Dịch ngâm chiết	Nước đã loại khoáng (Loại 3, TCVN 4851 (ISO 3696))
Lượng chất rắn	Tùy thuộc vào đường kính cột
Phương pháp nhồi cột khuyến nghị	Nén, bọc cao su từ bên ngoài, rung lắc sử dụng máy sàng
Phản dính và đáy của cột	Lớp cát thạch anh (cỡ hạt từ 0 mm, 6 mm đến 1,2 mm), dính tối thiểu 2 cm
Cân bằng trước	Bảo hòa trong 2 h và khởi động trực tiếp sau khi bảo hòa
L/S (l/kg)	Đặc tính cơ bản: 4 phần ở $0,3 \pm 0,05$, $1 \pm 0,2$, $2 \pm 0,4$ và $4 \pm 0,8$ l/kg Thử sự phù hợp: một phần ở $2 \pm 0,05$ l/kg, hoặc tính toán từ lượng chiết ra tích lũy ở 2 l/kg từ phép thử đặc tính cơ bản
Lưu lượng dòng	Tính lưu lượng dòng dựa trên tỷ trọng khối và thời gian tiếp xúc cố định 5 h cho đến khoảng thời gian thử tổng thể khoảng 1 tuần đối với thử nghiệm đặc tính hóa cơ bản và 2 đến 3 ngày đối với phép thử sự phù hợp
Tách lỏng/rắn	Chỉ phân tích chất hữu cơ: không lọc, chỉ ly tâm nếu độ đục ≥ 100 FNU (20 000 g, 30 min hoặc thích hợp, ít nhất 2 000 g, 5 h với làm mát), hoặc xử lý sơ bộ dịch rửa giải Ly tâm cũng có thể được thực hiện đối với các phân tích chất vô cơ. Chỉ phân tích chất vô cơ: có thể lọc qua màng lọc 0,45 μ m (ví dụ phin lọc sơ ranh) nếu cần để bảo vệ thiết bị đo về lượng hạt cho phép, hoặc xử lý sơ bộ dịch rửa giải

12.3.2 Kết quả thử nghiệm xác nhận giá trị sử dụng 1

Bảng 5 – Đặc tính vật liệu thử RM BO (vật liệu giống đất bị ô nhiễm, <10 mm)

Thông số	Kích thước	RM BO
Độ ẩm	% khối lượng	0,51
Giá trị pH	—	8,51
Độ dẫn điện	μ S/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 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 6 – Đặc tính hiệu năng của kim loại

Chất	Mẫu	Đơn vị	l	n	n_A	n_{AP} %	$\bar{x}$ ($\mu\text{g/l}$)	s_R	CV_R %	s_r	CV_R %
Cr	Phần 1	$\mu\text{g/l}$	21	39	4	9,30	7,47	4,69	62,72	0,90	12,1
	Phần 2	$\mu\text{g/l}$	14	24	7	22,58	2,58	1,20	46,45	0,10	3,7
	Phần 3	$\mu\text{g/l}$	11	18	0	0,00	4,06	2,40	59,00	0,80	19,6
	Phần 4	$\mu\text{g/l}$	6	11	1	8,33	2,37	1,51	63,79	0,64	26,8
	Tích tụ ở L/S 2 l/kg	mg/kg	5	9	4	30,77	0,01	0,003	45,63	0,000 2	3,4
Cu	Phần 1	$\mu\text{g/l}$	25	48	11	18,64	36,31	11,85	32,64	3,06	8,42
	Phần 2	$\mu\text{g/l}$	29	56	2	3,45	25,37	7,90	31,13	2,77	10,91
	Phần 3	$\mu\text{g/l}$	30	57	2	3,39	20,87	7,64	36,63	3,14	15,06
	Phần 4	$\mu\text{g/l}$	31	58	0	0	13,15	4,72	35,92	2,39	18,13
	tích tụ ở L/S 2 l/kg	mg/kg	27	52	6	10,34	0,05	0,02	37,67	0,004	8,93
Pb	Phần 1	$\mu\text{g/l}$	3	6	1	14,29	0,23	0,15	67,79	0,09	38,31
	Phần 2	$\mu\text{g/l}$	7	11	0	0	3,46	4,82	139,09	0,21	6,14
	Phần 3	$\mu\text{g/l}$	8	13	4	23,53	4,40	7,12	161,94	0,28	6,30
	Phần 4	$\mu\text{g/l}$	8	15	0	0	7,69	10,69	138,98	0,86	11,24
	Tích tụ ở L/S 2 l/kg	mg/kg	4	7	0	0	0,001	0,002	101,20	0,000 3	18,73
Zn	Phần 1	$\mu\text{g/l}$	25	44	0	0	47,78	58,94	123,37	31,81	66,59
	Phần 2	$\mu\text{g/l}$	21	39	0	0	31,03	39,35	127,13	15,77	50,82
	Phần 3	$\mu\text{g/l}$	18	33	7	17,5	20,69	17,54	84,80	10,33	49,95
	Phần 4	$\mu\text{g/l}$	19	35	6	14,63	19,39	21,34	110,09	17,15	88,48
	Tích tụ ở L/S 2 l/kg	mg/kg	16	31	2	6,06	0,06	0,06	105,88	0,02	32,83
Ni	Phần 1	$\mu\text{g/l}$	22	39	2	4,88	9,80	7,65	78,05	4,22	43,10
	Phần 2	$\mu\text{g/l}$	13	24	0	0	6,34	5,39	85,09	2,15	33,89
	Phần 3	$\mu\text{g/l}$	10	17	4	19,05	3,64	2,42	66,55	1,81	49,66
	Phần 4	$\mu\text{g/l}$	9	17	2	10,53	4,22	3,62	85,61	0,98	23,29
	Tích tụ ở L/S 2 l/kg	mg/kg	10	19	0	0	0,01	0,01	100,00	0,003	18,73

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 tính hiệu năng đối với PAH

Chất	Mẫu	Đơn vị	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n_A</i>	<i>n_{AP}</i> %	$\bar{x}$ ($\mu\text{g/l}$)	<i>s_R</i>	<i>CV_R</i> %	<i>s_r</i>	<i>CV_r</i> %
Tổng PAH	Phần 1	$\mu\text{g/l}$	25	47	0	0,00	104,63	70,40	67,28	15,37	14,69
	Phần 2	$\mu\text{g/l}$	25	48	0	0,00	85,36	57,34	67,17	7,62	8,93
	Phần 3	$\mu\text{g/l}$	24	46	2	4,17	64,99	45,79	70,46	10,29	15,84
	Phần 4	$\mu\text{g/l}$	24	45	2	4,26	26,69	30,57	114,55	4,71	17,64
	Tích tụ ở L/S 2 l/kg	mg/kg	25	46	0	0,00	0,15	0,09	62,74	0,02	10,26
Naph- thalin	Phần 1	$\mu\text{g/l}$	19	33	0	0,00	2,13	1,55	72,51	0,32	14,99
	Phần 2	$\mu\text{g/l}$	10	17	4	19,05	0,40	0,30	75,81	0,07	18,25
	Phần 3	$\mu\text{g/l}$	12	20	2	9,09	0,37	0,34	92,11	0,05	13,56
	Phần 4	$\mu\text{g/l}$	12	20	2	9,09	0,18	0,18	99,70	0,04	23,38
	Tích tụ ở L/S 2 l/kg	mg/kg	7	12	0	0,00	0,001	0,001	50,84	0,000 2	11,79
Anthracen	Phần 1	$\mu\text{g/l}$	20	37	4	9,76	0,66	0,50	75,83	0,05	8,15
	Phần 2	$\mu\text{g/l}$	21	40	2	4,76	0,53	0,39	73,49	0,13	23,99
	Phần 3	$\mu\text{g/l}$	21	39	2	4,88	0,39	0,37	94,31	0,10	25,84
	Phần 4	$\mu\text{g/l}$	17	33	2	5,71	0,12	0,11	92,19	0,03	26,53
	Tích tụ ở L/S 2 l/kg	mg/kg	18	34	0	0,00	0,001	0,001	65,02	0,000 2	15,94
Pyren	Phần 1	$\mu\text{g/l}$	25	47	0	0,00	2,09	1,40	67,13	0,19	9,06
	Phần 2	$\mu\text{g/l}$	25	48	0	0,00	2,63	1,38	52,33	0,31	11,91
	Phần 3	$\mu\text{g/l}$	24	46	2	4,17	3,01	1,58	52,53	0,34	11,15
	Phần 4	$\mu\text{g/l}$	25	47	0	0,00	2,22	1,00	45,26	0,25	11,28
	Tích tụ ở L/S 2 l/kg	mg/kg	24	44	2	4,35	0,01	0,003	53,24	0,000 5	8,99
Chrysen	Phần 1	$\mu\text{g/l}$	16	40	0	0,00	0,08	0,06	75,93	0,01	9,35
	Phần 2	$\mu\text{g/l}$	20	39	0	0,00	0,17	0,14	78,55	0,04	21,78
	Phần 3	$\mu\text{g/l}$	20	36	4	10,00	0,25	0,18	71,41	0,05	19,00
	Phần 4	$\mu\text{g/l}$	20	38	0	0,00	0,15	0,10	66,31	0,03	23,46
	Tích tụ ở L/S 2 l/kg	mg/kg	15	27	0	0,00	0,000 4	0,000 2	58,31	0,000 1	30,64
Benzo-a- pyren	Phần 1	$\mu\text{g/l}$	3	5	0	0,00	0,01				
	Phần 2	$\mu\text{g/l}$	11	18	2	10,00	0,02	0,02	66,96	0,01	39,40
	Phần 3	$\mu\text{g/l}$	16	30	0	0,00	0,08	0,06	71,88	0,03	39,06
	Phần 4	$\mu\text{g/l}$	17	33	0	0,00	0,04	0,03	79,31	0,01	28,28
	Tích tụ ở L/S 2 l/kg	mg/kg	2	4	0	0,00	0,000 13	0,000 01	9,70	0,000 02	12,33

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 [%].

12.3.3 Kết quả đối với thử nghiệm xác nhận 2

Thử nghiệm xác nhận dựa trên hai loại đất đối chứng khác nhau được trộn với đất bị ô nhiễm với bốn vật liệu thử nghiệm. Nước đã loại khoáng đã được sử dụng làm dịch ngâm chiết. Tùy chọn kiểm tra sự tuân thủ của DIN 19528 được thực hiện cho tất cả các vật liệu, tức là một phần tỷ lệ L/S 2 l/kg được thu thập.

Bảng 8 – Đặc điểm của vật liệu thử nghiệm

Vật liệu thử	Loại đất	pH [-]	C _{org} [% khối lượng]	Dung lượng trao đổi cation CEC _{eff} [mmol/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 mm, không nghiền vật liệu có kích thước lớn.

CEC được biểu thị bằng nồng độ điện tích.

Các mã mẫu được liệt kê trong Bảng 9 đến Bảng 13:

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

Bảng 9 – Đặc tính tính năng của các thông số cơ bản đối với phép thử xác nhận giá trị sử dụng 2

Chất	Đất	Đơn vị	I	n	n _A	n _{AP}	$\bar{x}$ (µg/l)	s _R	CV _R	s _r	CV _r
Độ đục	TL-PAH/PCB	FNU	11	22	4	15,4 %	9,8	10,9	111,3 %	2,4	24,1 %
	TL-PH/TPH/PAH	FNU	11	22	4	15,4 %	11,1	5,4	48,7 %	3,9	34,8 %
	MS-PAH/PCB	FNU	13	25	2	7,4 %	16,3	14,1	86,7 %	6,8	41,7 %
	MS-PH/TPH/PAH	FNU	10	19	0	0,0 %	5,4	3,2	58,4 %	2,1	39,4 %
DOC	TL-PAH/PCB	mg/l	12	24	0	0,0 %	47,2	24,5	51,9 %	6,4	13,6 %
	TL-PH/TPH/PAH	mg/l	8	16	0	0,0 %	406,2	67,7	16,7 %	59,1	14,6 %
	MS-PAH/PCB	mg/l	12	23	2	8,0 %	16,2	2,9	18,1 %	1,1	6,9 %
	MS-PH/TPH/PAH	mg/l	8	16	0	0,0 %	453,3	37,5	8,3 %	23,0	5,1 %
pH	TL-PAH/PCB		12	24	0	0,0 %	7,45	0,36	4,8 %	0,15	2,1 %
	TL-PH/TPH/PAH		8	16	2	11,1 %	7,02	0,41	5,9 %	0,08	1,1 %
	MS-PAH/PCB		13	25	0	0,0 %	7,84	0,42	5,4 %	0,11	1,4 %
	MS-PH/TPH/PAH		9	18	0	0,0 %	7,38	0,28	3,8 %	0,20	2,7 %

I = 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 tính tính năng của PAH đối với phép thử xác nhận giá trị sử dụng 2

Chất	Đất	l	n	n_A	n_{AP}	$\bar{x}$ ($\mu\text{g/l}$)	s_R	CV_R	s_r	CV_r
Naphthalen	TL-PAH/PCB	13	24	0	0,0 %	7,0	5,3	75,3 %	2,4	33,8 %
	TL-PH/TPH/PAH	12	23	0	0,0 %	346,7	165,3	47,7 %	44,4	12,8 %
	MŚ-PAH/PCB	10	17	0	0,0 %	0,9	1,4	152,4 %	0,8	86,5 %
	MS-PH/TPH/PAH	13	24	0	0,0 %	482,1	180,7	37,5 %	46,1	9,6 %
Acenaphthen	TL-PAH/PCB	15	28	0	0,0 %	4,2	2,7	64,8 %	1,2	29,5 %
	TL-PH/TPH/PAH	12	23	0	0,0 %	7,8	3,7	47,6 %	0,6	8,1 %
	MS-PAH/PCB	12	23	4	14,8 %	18,6	22,4	120,8 %	2,5	13,6 %
	MS-PH/TPH/PAH	12	23	0	0,0 %	12,7	3,6	28,3 %	1,1	8,4 %
Fluoren	TL-PAH/PCB	15	28	0	0,0 %	2,5	1,8	74,1 %	0,8	30,8 %
	TL-PH/TPH/PAH	12	23	0	0,0 %	25,7	10,0	38,8 %	2,6	10,1 %
	MS-PAH/PCB	10	20	5	20,0 %	0,3	0,3	107,7 %	0,0	13,5 %
	MS-PH/TPH/PAH	13	24	0	0,0 %	44,1	15,0	33,9 %	3,0	6,7 %
Phenanthren	TL-PAH/PCB	14	25	2	7,4 %	1,9	1,9	99,9 %	0,5	28,5 %
	TL-PH/TPH/PAH	12	23	0	0,0 %	23,4	13,1	55,8 %	4,9	21,1 %
	MS-PAH/PCB	10	18	6	25,0 %	0,1	0,1	59,6 %	0,0	21,3 %
	MS-PH/TPH/PAH	13	24	0	0,0 %	38,1	17,9	47,0 %	9,0	23,7 %
Anthracen	TL-PAH/PCB	16	29	0	0,0 %	1,4	0,9	69,6 %	0,4	26,5 %
	TL-PH/TPH/PAH	12	23	0	0,0 %	5,5	2,6	46,0 %	0,9	16,0 %
	MS-PAH/PCB	12	22	4	15,4 %	0,5	0,5	96,8 %	0,3	65,0 %
	MS-PH/TPH/PAH	13	24	0	0,0 %	13,0	5,6	42,8 %	0,1	0,9 %
Fluoranthren	TL-PAH/PCB	14	25	2	7,4 %	0,6	0,3	58,9 %	0,1	21,6 %
	TL-PH/TPH/PAH	12	22	0	0,0 %	4,1	1,7	41,2 %	0,5	12,3 %
	MS-PAH/PCB	14	26	4	13,3 %	4,1	3,2	76,7 %	0,6	13,5 %
	MS-PH/TPH/PAH	13	23	0	0,0 %	5,6	3,1	55,4 %	0,6	10,0 %
Pyren	TL-PAH/PCB	13	23	6	20,7 %	0,2	0,1	57,7 %	0,0	7,3 %
	TL-PH/TPH/PAH	12	22	0	0,0 %	2,5	1,2	46,5 %	0,3	11,8 %
	MS-PAH/PCB	15	27	4	12,9 %	2,1	1,6	77,3 %	0,3	13,9 %
	MS-PH/TPH/PAH	11	21	0	0,0 %	3,5	1,6	47,1 %	0,4	11,5 %

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 10 – (tiếp tục)

Chất	Đất	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n_A</i>	<i>n_{AP}</i>	$\bar{x}$ ($\mu\text{g/l}$)	<i>s_R</i>	<i>CV_R</i>	<i>s_r</i>	<i>CV_r</i>
Benzo(a) anthracen	TL-PAH/PCB	6	10	3	23,1 %	0,23	0,02	6,5 %	0,01	2,2 %
	TL-PH/TPH/PAH	10	18	0	0,0 %	0,19	0,14	72,4 %	0,06	31,8 %
	MS-PAH/PCB	12	22	4	15,4 %	0,14	0,12	85,3 %	0,04	30,1 %
	MS-PH/TPH/PAH	10	18	0	0,0 %	0,30	0,27	88,1 %	0,06	20,2 %
Chrysen	TL-PAH/PCB	6	11	6	35,3 %	0,01	0,01	35,7 %		0,0 %
	TL-PH/TPH/PAH	9	16	2	11,1 %	0,10	0,05	51,5 %	0,05	44,6 %
	MS-PAH/PCB	11	22	2	8,3 %	0,10	0,07	70,3 %	0,04	34,7 %
	MS-PH/TPH/PAH	10	18	0	0,0 %	0,24	0,19	80,1 %	0,04	15,8 %
Benzo(b) fluoranthen	TL-PAH/PCB	6	11	0	0,0 %	0,04	0,05	145,7 %	0,05	145,7 %
	TL-PH/TPH/PAH	7	11	2	15,4 %	0,06	0,04	70,9 %	0,01	14,5 %
	MS-PAH/PCB	10	19	2	9,5 %	0,06	0,05	74,2 %	0,03	51,6 %
	MS-PH/TPH/PAH	5	9	2	18,2 %	0,04	0,03	68,4 %	0,01	15,8 %
Benzo(k) fluoranthen	TL-PAH/PCB	4	6	0	0,0 %	0,04	0,05	117,5 %	0,05	117,5 %
	TL-PH/TPH/PAH	5	9	0	0,0 %	0,06	0,05	91,1 %	0,02	33,9 %
	MS-PAH/PCB	6	11	2	15,4 %	0,04	0,03	82,1 %	0,02	41,0 %
	MS-PH/TPH/PAH	2	4	2	33,3 %	0,01	0,01	54,5 %	0,01	45,5 %
Benzo(a) pyren	TL-PAH/PCB	4	6	2	25,0 %	0,05	0,05	100,0 %		0,0 %
	TL-PH/TPH/PAH	6	10	2	16,7 %	0,07	0,04	57,4 %	0,01	11,8 %
	MS-PAH/PCB	7	13	2	13,3 %	0,04	0,04	92,7 %	0,02	43,9 %
	MS-PH/TPH/PAH	5	9	2	18,2 %	0,03	0,02	64,0 %	0,00	16,0 %
Benzo(g,h,i) perylene	TL-PAH/PCB	2	3	2	40,0 %	0,01		0,0 %		0,0 %
	TL-PH/TPH/PAH	3	5	0	0,0 %	0,05	0,02	46,0 %	0,02	46,0 %
	MS-PAH/PCB	6	11	2	15,4 %	0,03	0,02	80,0 %	0,01	46,7 %
	MS-PH/TPH/PAH	2	3	0	0,0 %	0,17	0,21	127,5 %	0,21	127,5 %
Dibenzo(a,h) anthracen	TL-PAH/PCB	2	3	0	0,0 %	0,02	0,02	75,0 %	0,02	75,0 %
	TL-PH/TPH/PAH	2	4	1	20,0 %	0,01		0,0 %		0,0 %
	MS-PAH/PCB	2	3	0	0,0 %	0,04	0,04	81,4 %		0,0 %
	MS-PH/TPH/PAH	2	3	0	0,0 %	0,02	0,02	114,3 %	0,02	114,3 %
Inde- no(1,2,3- cd) pyren	TL-PAH/PCB	4	6	0	0,0 %	0,02	0,02	73,9 %	0,01	43,5 %
	TL-PH/TPH/PAH	4	6	2	25,0 %	0,06	0,06	116,4 %		0,0 %

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 [%].

Bảng 10 – (kết thúc)

Chất	Đất	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n_A</i>	<i>n_{AP}</i>	$\bar{x}$ ($\mu\text{g/l}$)	<i>s_R</i>	<i>CV_R</i>	<i>s_r</i>	<i>CV_r</i>
tổng 15 PAH	MS-PAH/PCB	5	9	0	0,0 %	0,09	0,13	143,3 %	0,02	16,7 %
	MS-PH/TPH/PAH	4	7	2	22,2 %	0,06	0,07	125,0 %	0,01	25,0 %
	TL-PAH/PCB	15	28	0	0,0 %	16,7	12,9	77,3 %	5,5	32,7 %
	TL-PH/TPH/PAH	10	19	0	0,0 %	478,7	255,6	53,4 %	58,9	12,3 %
	MS-PAH/PCB	15	28	2	6,7 %	31,1	35,9	115,6 %	3,1	9,9 %
	MS-PH/TPH/PAH	11	21	0	0,0 %	654,8	259,9	39,7 %	43,2	6,6 %

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 11 – Đặc tính tính năng của PCB đối với phép thử xác nhận giá trị sử dụng 2

Thông số	Đất	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n_A</i>	<i>n_{AP}</i>	$\bar{x}$ ($\mu\text{g/l}$)	<i>s_R</i>	<i>CV_R</i>	<i>s_r</i>	<i>CV_r</i>
PCB 28+31	TL-PAK/PCB	11	19	0	0,0 %	0,025	0,015	60,0 %	0,004	16,0 %
	MS-PAK/PCB	9	16	6	27,3 %	0,082	0,062	75,6 %	0,010	12,2 %
PCB 52	TL-PAK/PCB	12	22	2	8,3 %	0,123	0,100	81,3 %	0,014	11,4 %
	MS-PAK/PCB	11	19	6	24,0 %	0,617	0,507	82,2 %	0,090	14,6 %
PCB 101	TL-PAK/PCB	12	22	2	8,3 %	0,045	0,041	91,1 %	0,008	17,8 %
	MS-PAK/PCB	12	21	4	16,0 %	0,248	0,221	89,1 %	0,151	60,9 %
PCB 153	TL-PAK/PCB	11	19	0	0,0 %	0,029	0,041	141,4 %	0,021	72,4 %
	MS-PAK/PCB	12	21	4	16,0 %	0,078	0,066	84,6 %	0,037	47,4 %
PCB 138	TL-PAK/PCB	10	17	4	19,0 %	0,013	0,006	46,2 %	0,004	30,8 %
	MS-PAK/PCB	10	17	8	32,0 %	0,089	0,081	91,0 %	0,007	7,9 %
PCB 180	TL-PAK/PCB	3	6	0	0,0 %	0,018	0,012	66,7 %	0,009	50,0 %
	MS-PAK/PCB	12	21	0	0,0 %	0,052	0,081	155,8 %	0,066	126,9 %
tổng PCB	TL-PAK/PCB	11	21	2	8,7 %	0,232	0,198	85,3 %	0,029	12,5 %
	MS-PAK/PCB	10	18	6	25,0 %	1,111	0,910	81,9 %	0,146	13,1 %

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 12 – Đặc tính tính năng của PTH đối với phép thử xác nhận giá trị sử dụng 2

Thông số	Đất	<i>l</i>	<i>n</i>	n_A	n_{AP}	$\bar{x}$ ($\mu\text{g/l}$)	s_R	CV_R	s_r	CV_r
TPH C10-C22	TL-PH/TPH/PAH	8	16	2	11,1 %	411,9	121,2	29,4 %	77,0	18,7 %
	MS-PH/TPH/PAH	10	19	0	0,0 %	738,1	450,6	61,0 %	188,5	25,5 %
TPH C10-C40	TL-PH/TPH/PAH	9	17	0	0,0 %	863,0	831,4	96,3 %	60,3	7,0 %
	MS-PH/TPH/PAH	10	19	0	0,0 %	828,2	507,4	61,3 %	205,6	24,8 %

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 13 – Đặc tính tính năng của phenol đối với phép thử xác nhận giá trị sử dụng 2
 (tất cả nồng độ tính bằng $\mu\text{g/l}$)

Thông số	Đất	<i>l</i>	<i>n</i>	n_A	n_{AP}	$\bar{x}$	s_R	CV_R	s_r	CV_r
Phenol	TL-PH/TPH/PAH	7	13	0	0,0 %	526	410	78,1 %	75,9	14,4 %
	MS-PH/TPH/PAH	7	13	0	0,0 %	1286	1036	80,6 %	263	20,4 %
2-Methylphenol (o-Kresol)	TL-PH/TPH/PAH	7	13	0	0,0 %	9,5	4,2	43,9 %	1,7	18,3 %
	MS-PH/TPH/PAH	6	11	2	15,4 %	1 415	567	40,1 %	85,3	6,0 %
3-Methylphenol (m-Kresol)	TL-PH/TPH/PAH	7	14	0	0,0 %	818	477	58,4 %	136	16,7 %
	MS-PH/TPH/PAH	6	11	2	15,4 %	2 158	806	37,4 %	155	7,2 %
4-Methylphenol (p-Kresol)	TL-PH/TPH/PAH	5	9	0	0,0 %	19,1	17,0	88,7 %	3,1	16,0 %
	MS-PH/TPH/PAH	5	9	2	18,2 %	1 629	272	16,7 %	43,5	2,7 %
2,6-Dimethyl phenol	TL-PH/TPH/PAH	4	7	0	0,0 %	4,2	6,2	148,8 %	0,9	20,8 %
	MS-PH/TPH/PAH	6	11	0	0,0 %	248	349	140,8 %	7,4	3,0 %
3,4-Dimethyl phenol	TL-PH/TPH/PAH	4	7	2	22,2 %	3,3	1,9	58,6 %	0,6	19,5 %
	MS-PH/TPH/PAH	6	11	0	0,0 %	605	294	48,5 %	80,2	13,2 %
Tổng các phenol	TL-PH/TPH/PAH	6	12	0	0,0 %	1 285	934	72,7 %	359	27,9 %
	MS-PH/TPH/PAH	6	11	0	0,0 %	8173	5 637	69,0 %	2489	30,5 %

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 [%].

Phụ lục A

(Tham khảo)

Gợi ý đối với việc nhồi cột, bão hòa nước và thiết lập các điều kiện cân bằng

A.1 Yêu cầu chung

Phụ lục này bao gồm các gợi ý về cách nhồi cột trong trường hợp của các vật liệu cụ thể. Phụ lục này cũng mô tả chi tiết hơn về hai phương pháp bão hòa nước. Ngoài ra còn cung cấp các hướng dẫn về cách cân bằng cột và cách kiểm tra các điều kiện cân bằng trước khi bắt đầu quá trình động học trên cột.

A.2 Nhồi và làm đầy cột

Trong trường hợp các vật liệu cụ thể, hướng dẫn nhồi cột và làm đầy cột như sau:

- Vật liệu không phải dạng bột thông thường có thể được nhồi nguyên dạng (ẩm hoặc khô). Tuy nhiên, các vật liệu dạng bột khô nên được làm ẩm theo một tỷ lệ tùy ý và theo hoặc tham khảo độ ẩm tối ưu của Proctor, nếu biết. Hàm lượng nước thực tế cần được biết để có thể xác định khối lượng khô của phần mẫu thử trong cột (xem 8.3).
- Vật liệu có thể quá ướt để nhồi cột. Thông thường có thể làm khô mẫu thử hoặc phần mẫu thử trong không khí. Nhiệt độ làm khô không được quá 25 °C. Quá trình làm khô có thể dẫn đến quá trình oxy hóa và/hoặc cacbonat hóa. Nếu vật liệu còn mới và được thử nghiệm là vật liệu không bị oxy hóa/không bị cacbonat hóa, thì việc làm khô phải được thực hiện trong môi trường trơ.
- Trong các trường hợp khác, có thể nhồi vật liệu (ướt), nhưng vật liệu có thể lắng xuống nhiều hơn sau khi bắt đầu thử nghiệm, gây ra sự hình thành khoảng trống phía trên. Nếu sử dụng hệ thống có piston thì piston phải được hạ thấp tương ứng.
- Một số vật liệu có thể gây ra hồng hóc về sau, ngay cả khi chúng được nhồi kỹ. Đây là những vật liệu có đặc tính liên kết thủy lực. Phản ứng đông cứng có thể dẫn đến giãn nở, dẫn đến độ thấm rất thấp, hoặc thậm chí làm nứt cột. Điều này có nghĩa là vật liệu có khả năng hoạt động như một khối nguyên khối và cần được thử nghiệm theo tiêu chuẩn thích hợp. Tuy nhiên, nếu mục đích nghiên cứu đặc tính của vật liệu trong điều kiện thấm thấu, nên sử dụng hệ thống có piston có thể di chuyển lên trên. Trong một số trường hợp, sử dụng một giải pháp khác tốt hơn. Tuy nhiên, cả hai giải pháp đều dẫn đến độ lặp lại thấp hơn.

A.3 Bão hòa nước

Trong 8.4, có hai phương pháp được đề cập để làm bão hòa cột đã nhồi bằng dịch ngâm chiết a) sử dụng bơm hoặc b) sử dụng áp suất thủy tĩnh ban đầu.

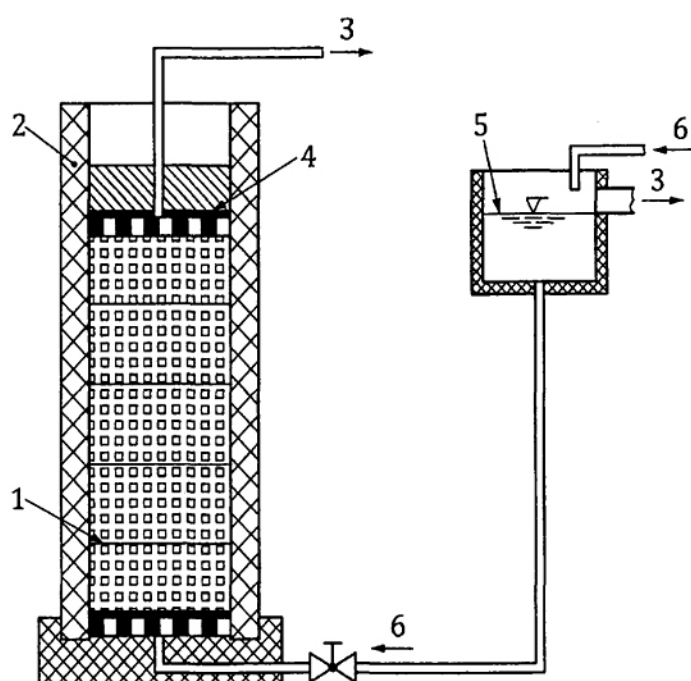
a) Bảo hòa cột bằng cách sử dụng bơm

Nối bơm (6.4) với phần dưới cùng của cột và cho CaCl_2 0,001 mol/l (8.2) hoặc nước đã loại khoáng (5.1) đi qua cột từ dưới lên. Dừng bơm khi vật liệu trong cột đã bão hòa hết, nhưng ống xả vẫn còn rỗng.

b) Bảo hòa cột bằng cách sử dụng áp suất thủy tĩnh ban đầu

Để tránh phải trông chừng cột không bị tràn, việc bảo hòa nước cũng có thể được thực hiện dưới áp suất thủy tĩnh ban đầu được điều chỉnh đến đỉnh của đất trong cột (như trong Hình A.1).

Áp suất thủy tĩnh cần được dừng khi vật liệu trong cột đã bão hòa hết, nhưng ống thoát ra vẫn còn rỗng. Cần chắc chắn rằng mực nước trong đầu vào ít nhất phải cao bằng lớp vật liệu trơ.

**CHÚ DẪN**

- | | |
|---------------------------------------|--------------------|
| 1 Lớp đất hoặc vật liệu giống đất nén | 4 Lớp vật liệu trơ |
| 2 Cột | 5 Mực nước |
| 3 Dòng nước ra | 6 Lối vào của nước |

Hình A.1 – Bảo hòa cột bằng áp suất thủy tĩnh ban đầu

Phụ lục B

(Tham khảo)

Minh chứng cho các lựa chọn các điều kiện trong xây dựng quy trình thử nghiệm

B.1 Yêu cầu chung

Trong quá trình xây dựng quy trình thử nghiệm này, cần đưa ra một số lựa chọn liên quan đến các điều kiện thử nghiệm. Việc cố định một số điều kiện nghĩa là thử nghiệm sẽ không cung cấp mô phỏng chung cho tất cả các tình huống. Một trong những mục tiêu ban đầu là đảm bảo các điều kiện cân bằng cục bộ giữa vật liệu giống đất trong cột và dịch ngâm chiết thấm thấu trong suốt thời gian thử nghiệm. Sự tồn tại trạng thái cân bằng cục bộ nhìn chung sẽ nâng cao độ vững của phép thử. Một mục tiêu khác là xây dựng phép thử tương đối đơn giản, thực tế với thời lượng vừa phải, hoạt động trong các điều kiện cố định và có khả năng tạo ra kết quả với độ tái lập tốt. Không thể tối ưu hóa hoặc hoàn thành đồng thời tất cả các mục tiêu. Do đó, các điều kiện thử nghiệm định sẵn là kết quả của một số thỏa thuận. Ví dụ, theo mong muốn về thời gian thử nghiệm ngắn, không đặt ra yêu cầu cụ thể về sự cân bằng cục bộ cũng như việc kiểm tra xác nhận tương ứng.

Sau đây là các lựa chọn của một số điều kiện thử nghiệm được tóm tắt:

- Cỡ hạt/sự phân bố cỡ hạt;
- Đường kính cột;
- Chế độ dòng (ngược dòng/xuôi dòng);
- Lưu lượng dòng của dịch ngâm chiết;
- Bản chất của dịch ngâm chiết;
- Tỷ lệ L/S và các phân đoạn rửa giải được thu thập/thời gian thử nghiệm
- Nhiệt độ.

Nhồi cột: xem Phụ lục A.

B.2 Đường kính cột

Để có độ tái lập tốt của phép thử nghiệm ngâm chiết và diễn giải kết quả một cách thích hợp, thì mô hình dòng chảy trong cột phải càng giống nhau càng tốt. Theo kinh nghiệm, điều này được giả định là trường hợp tốc độ tuyến tính (đi qua cột rỗng) trong khoảng 0,5 cm/ngày đến 15 cm/ngày và đối với một số vật liệu cũng là 30 cm/ngày, nếu chiều dài của cột ít nhất lớn gấp ba đến bốn lần đường kính cột. Theo quan điểm về tính đại diện của phần mẫu thử được đặt trong cột và để đảm bảo các phần rửa giải tương đối lớn để phân tích hóa học, thì nên dùng cột lớn. Tuy nhiên, cột càng lớn (càng dài) thì càng mất nhiều thời gian để đạt được giá trị L/S nhất định cho cùng một tốc độ tuyến tính. Dữ liệu

TCVN 13668-3:2023

thực nghiệm thu được cho đến nay không chỉ ra sự khác biệt đáng kể phụ thuộc vào tốc độ dòng trong phạm vi nêu trên. Tuy nhiên, số lượng tài liệu mà thông tin này đã được xác minh là rất hạn chế và do đó không thể khái quát được.

Do đó, đã quyết định sử dụng cột có đường kính trong nằm trong khoảng từ 5 cm đến 10 cm với chiều cao điển đầy là (30 ± 5) cm.

Bảng B.1 – Đường kính cột và thể tích dịch rửa giải

	Thể tích rửa giải (ml)	
	5 cm	10 cm
Đường kính cột (chiều cao 30 cm)		
Khối lượng mẫu (kg) ^a	1,00	4,0
Tỉ lệ lỏng/rắn (l/kg)		
0,1	100	400
0,2	100	400
0,5	300	1 200
1	500	2 000
2	1 000	4 000
5	3 000	12 000
10	5 000	20 000
^a Tỉ trọng bằng 1 700 kg/m ³ .		

B.3 Hướng dòng dịch ngấm chiết

Tiêu chuẩn này nhằm mục đích mô tả các đặc tính ngấm chiết của đất dạng hạt và vật liệu giống đất bị thấm thấu (thấm) bởi dịch ngấm chiết trong các điều kiện bảo hòa. Điều này đạt được tốt nhất bằng cách cho dịch ngấm chiết đi qua cột ở chế độ ngược dòng. Việc áp dụng chế độ ngược dòng làm giảm nguy cơ tạo thành rãnh và dòng ưu tiên, miễn là tốc độ dòng không quá mức.

B.4 Lưu lượng dòng dịch ngấm chiết

Lưu lượng dòng thực tế của dịch ngấm chiết trong phép thử (tính bằng ml/h) được dựa vào và được tính từ tốc độ tuyến tính biểu kiến, biểu thị bằng cm/ngày (cm/24 h), qua cột rỗng. Điều này rất thuận tiện vì các điều kiện cân bằng/không cân bằng trong đất/ hệ dịch ngấm chiết có liên quan đến tốc độ tuyến tính và không phụ thuộc vào thể tích lỗ rỗng của cột nhồi (tốc độ lỗ rỗng thực tế sẽ cao hơn đáng kể so với tốc độ cột mờ). Tốc độ tuyến tính của cột mở được biểu thị theo cách tương tự và có thể so sánh với tốc độ thấm vào đất.

Những ưu điểm chính của tốc độ tuyến tính thấp của dịch ngấm chiết là nó có nhiều khả năng đảm bảo rằng các điều kiện cân bằng cục bộ được đáp ứng và gần với các điều kiện dòng thực tế xảy ra trong các điều kiện hiện trường. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng quy trình trong phòng thí nghiệm không nhằm vào tốc độ tuyến tính giống như trong điều kiện hiện trường, vì điều này có thể dẫn đến thời gian thử nghiệm rất dài và phân hủy vi sinh vật của các chất cần quan tâm. Đây cũng là nhược điểm lớn của lưu

lượng dòng thấp, đặc biệt khi thử nghiệm được chạy đến giá trị $L/S = 10$ l/kg. Ngược lại, ưu điểm chính của lưu lượng dòng dịch ngâm chiết cao là giới hạn được thời gian thử nghiệm.

Cần lưu ý rằng, đối với một loại đất và các vật liệu giống đất nhất định, các ảnh hưởng của cỡ hạt và tốc độ dòng đến việc đạt được trạng thái cân bằng cục bộ có mối quan hệ với nhau. Cỡ hạt nhỏ và tốc độ dòng thấp có lợi cho trạng thái cân bằng và ngược lại.

Kết quả thử nghiệm cho thấy điều kiện cân bằng cục bộ dường như được đáp ứng đối với một số chất và một số vật liệu, nhưng không thỏa mãn cho tất cả. Để đạt được độ tái lập, điều quan trọng là phải duy trì tốc độ tuyến tính tương đối ổn định và chính xác so với thời điểm quan sát thấy tốc độ dòng rất thấp trong các điều kiện hiện trường.

Để đạt được điều này, tốc độ tuyến tính phải được cố định trong suốt thời gian thử nghiệm. Trong trường hợp áp dụng (15 ± 2) cm/ngày, ví dụ: đối với cột 5 cm, thì mất khoảng 7 ngày và 30 ngày để đạt L/S tích lũy lần lượt là 2 l/kg và 10 l/kg. Trong trường hợp áp dụng (30 ± 2) cm/ngày, ước tính khoảng 4 ngày và 20 ngày.

Một số loại đất (hạt mịn) có thể có hoặc phát triển độ dẫn thủy lực thấp, điều này có thể hạn chế tốc độ dòng dịch ngâm chiết có thể thu được mà không cần áp dụng áp lực quá cao (độ dẫn thủy lực được định nghĩa là tốc độ xả nước trong điều kiện dòng chảy tầng qua đơn vị diện tích mặt cắt ngang của môi trường xốp dưới đơn vị gradient thủy lực và điều kiện nhiệt độ tiêu chuẩn là 20°C). Kinh nghiệm cho thấy rằng phép thử nghiệm trở nên không thực tế và rủi ro về dòng ưu tiên tăng lên do áp lực cao hơn yêu cầu ở độ dẫn thủy lực dưới 10^{-8} m/s.

B.5 Bản chất của dịch ngâm chiết

Đối với hầu hết các loại đất, thành phần của dịch rửa giải ở giá trị L/S dưới 10 l/kg được kiểm soát chủ yếu bởi thành phần của đất. Có rất ít khác biệt cho dù dịch ngâm chiết bao gồm nước đã loại khoáng hay nước mưa (tự nhiên hoặc nhân tạo). Vì đơn giản trong tiêu chuẩn này, nước đã loại khoáng đã được chọn làm dịch ngâm chiết. Sự huy động cacbon hữu cơ hòa tan (DOC) đã biết khi sử dụng nước đã loại khoáng, không giống như các điều kiện xảy ra trong điều kiện hiện trường thông thường, việc bổ sung rất thấp CaCl_2 0,001 M được dự đoán sẽ làm giảm hiệu ứng nhân tạo này.

Đối với các mục đích cụ thể, có thể được phép sử dụng các dịch ngâm chiết khác với các dịch ngâm chiết được chỉ định trong tiêu chuẩn này (nước đã loại khoáng có hoặc không có CaCl_2 0,001 mol/l).

B.6 Tỷ lệ L/S

Các phân đoạn rửa giải sau đây được thu thập: $L/S = 0,0$ l/kg đến 0,1 l/kg, 0,1 l/kg đến 0,2 l/kg, 0,2 l/kg đến 0,5 l/kg, 0,5 l/kg đến 1,0 l/kg, 1,0 l/kg đến 2,0 l/kg, 2,0 l/kg đến 5,0 l/kg và 5,0 l/kg đến 10 l/kg. Kích thước của các phân đoạn sẽ tăng lên khi L/S tăng và mô tả chi tiết nhất được đưa ra về phần đầu của quá trình ngâm chiết. Điều này là do thực tế là phần lớn các chất dễ ngâm chiết đã ngâm chiết khá mạnh trong dải $L/S = 0$ đến 1 l/kg hoặc 0 đến 2 l/kg. Ngoài ra, L/S của nhiều tình huống ngâm chiết tại hiện trường (bãi chôn lấp và các ứng dụng sử dụng), có thể được mô hình hóa dựa trên các

TCVN 13668-3:2023

kết quả thử nghiệm thẩm thấu, thường sẽ cần nhiều năm để đạt được giá trị $L/S = 1$ l/kg hoặc 2 l/kg.

Để xác định tỷ lệ L/S trong viễn cảnh, có thể xem xét hai cách tính toán đơn giản. Đối với lớp đất dày 2 m với tỉ trọng 1 t/m^3 có nước (ví dụ nước mưa thấm vào) thấm qua với tốc độ 200 mm/a , tỷ lệ L/S là 2 l/kg và 10 l/kg sẽ đạt được trong 20 năm và 100 năm, tương ứng. Đối với lớp đất dày 20 m có tỷ trọng và tỷ lệ thẩm thấu tương tự, thì tỷ lệ L/S là 2 l/kg và 10 l/kg sẽ đạt được sau 200 năm và 1 000 năm, tương ứng.

Cần lưu ý rằng việc thu thập dịch rửa giải theo các phân đoạn rất thích hợp để mô tả lượng chất được rửa giải tại một L/S nhất định. Tuy nhiên, quy trình này ít phù hợp hơn để mô tả thành phần rửa giải thực tế ở các giá trị L/S khác nhau, vì nồng độ đo được là giá trị trung bình trên phạm vi L/S ngày càng tăng. Nếu muốn mô tả thành phần dịch rửa giải ở các giá trị L/S cụ thể, thì các mẫu dịch rửa giải nhỏ có thể được thu thập và được phân tích ở các giá trị L/S đó.

B.7 Nhiệt độ

Các phản ứng cân bằng phụ thuộc vào nhiệt độ và do đó cần cẩn thận để đảm bảo nhiệt độ của dịch dịch ngâm chiết/rửa giải không đổi và càng gần giá trị quy định càng tốt (22 ± 3) °C. Cách an toàn nhất để đạt được điều này là đảm bảo rằng nhiệt độ phòng duy trì trong phạm vi yêu cầu cả ngày lẫn đêm trong suốt thời gian thử nghiệm. Ngoài ra, có thể đạt được việc kiểm soát nhiệt độ trong cột bằng cách áp dụng túi áo nước được làm nóng/làm mát hoặc một thiết bị tương tự.

Nhiệt độ (22 ± 3) °C đã được chọn để đại diện cho các điều kiện chung trong phòng.

B.8 Sử dụng các kết quả thử nghiệm

Trong các điều kiện nhất định, kết quả thử nghiệm có thể được sử dụng để dự đoán tổng lượng các chất chiết ra từ vật liệu trong một kịch bản cụ thể, hàm số theo thời gian, bằng cách mô hình hóa các điều kiện thủy lực của kịch bản. Thử nghiệm cũng cung cấp thông tin về nồng độ nước lỗ rỗng trong các tình huống trong đó vật chất và dung dịch nước ở trạng thái cân bằng, cả trong ngắn hạn và lâu dài (sau khi rửa sạch muối).

Phụ lục C

(Tham khảo)

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

C.1 Yêu cầu chung

Trong 8.6 đưa ra hai phương án ly tâm dịch rửa giải làm ví dụ (ly tâm trong 30 min ở 20 000g đến 30 000g bằng máy ly tâm tốc độ cao hoặc 5 h ở 2 000g đến 3 000g). 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, $n \cdot \text{min}^{-1}$) 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, $r \cdot \text{min}^{-1}$.

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).

Phụ lục D

(Tham khảo)

Thông tin bổ sung về thử nghiệm độ ổn định và kết quả đánh giá xác nhận trên chất thải

Bảng D.1 đưa ra các thông tin bổ sung sẵn có về thử nghiệm về độ ổn định và kết quả đánh giá xác nhận thu được sử dụng tro đáy lò, chất thải C&D và xỉ sản xuất thép làm vật liệu thử nghiệm trong các thử nghiệm thẩm thấu cột

Bảng D.1 – Tóm tắt kết quả của thử nghiệm vòng và thử độ ổn định của tro đáy lò, chất thải từ phá dỡ công trình xây dựng, chất thải C&D và xỉ sản xuất thép

Số	Loại	Chất	Loại thử nghiệm	Phương pháp	N*	S*	Kết quả	Tài liệu tham khảo
5	Tro đáy lò Chất thải từ phá dỡ công trình xây dựng	Vô cơ	Thử độ ổn định	Thời gian tiếp xúc khác nhau 2.5, 5, 16 h	10	2	thời gian tiếp xúc ngắn hơn trong cột Thực nghiệm không tác động đáng kể lên pH, EC, và phát thải các chất và vật liệu cần phân tích	Lopez Meza et al. (2008) [17]
6	Tro đáy lò chất thải C&D Xỉ sản xuất thép	Vô cơ và PAH	Thử xác nhận giá trị sử dụng	Kích thước cột ít khác nhau nhưng thời gian tiếp xúc cố định 5 h dịch ngâm chiết là nước đã loại khoáng, chỉ ly tâm nếu độ đục >100 FNU	20 - 36	3	DIN 19528 đã được xác nhận giá trị sử dụng	DIN 19528[5], (see 11. 2)

N*: Số lượng thử nghiệm, S*: Số mẫu đất

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, *Characterisation of waste – Methodology for the determination of the leaching behaviour of waste under specified conditions*
- [4] CEN/TS 14405:2004, *Characterisation of waste – Leaching behaviour tests – Up-flow percolation test (under specified conditions)*
- [5] DIN 19528, *Leaching of solid materials – Percolation method for the joint examination of the leaching behaviour of inorganic and organic substance*
- [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] Yasutaka T., Naka A., Sakakura H., Kurosawa et al., A. (2017). Reproducibility of up-flow column percolation tests for contaminated soils. *PloS one*, 12(6), e0178979
- [16] Naka A., Yasutaka T., Sakakura H., Kalbe et al., U. (2016). Column percolation test for contaminated soils: Key factors for standardization. *Journal of Hazardous Materials*, 320: pp.326-340
- [17] Lopez Meza S., Kalbe U., Berger W., Simon F. G. (2008). Harmonization and validation of leaching standards -new developments in Germany. *Waste Management*, 28(10), pp 1853-1867