

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 12900:2020**

**ISO 15192:2010**

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT - XÁC ĐỊNH CRÔM (VI)  
TRONG VẬT LIỆU RẮN BẰNG PHÂN HỦY KIỀM VÀ  
SẮC KÝ ION VỚI DETECTOR QUANG PHỔ**

*Soil and waste — Determination of Chromium(VI) in solid material  
by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection*

HÀ NỘI - 2020

**Lời nói đầu**

TCVN 12900:2020 hoàn toàn tương đương với ISO 15192:2010;

TCVN 12900:2020 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.

### Lời giới thiệu

Trong điều kiện môi trường, crom trong các hợp chất tồn tại ở trạng thái hóa trị ba, Cr (III) hoặc hóa trị sáu, Cr (VI). Cr (III) là một nguyên tố vi lượng thiết yếu đối với động vật có vú, bao gồm cả con người, trong khi người ta cho rằng các hợp chất Cr (VI) là độc và có khả năng gây ung thư ở người. Sự chuyển đổi của các loại crom hóa trị ba và hóa trị sáu có thể xảy ra trong quá trình chuẩn bị và phân tích mẫu, nhưng các quá trình này được giảm thiểu, đến mức có thể, bằng các phương pháp chuẩn bị mẫu được quy định trong tiêu chuẩn này.

## Chất lượng đất – Xác định crôm (VI) trong vật liệu rắn bằng phân hủy kiềm và sắc ký ion với detector quang phổ

*Soil quality – Determination of chromium (VI) in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrophotometric detection*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định Cr (VI) trong vật liệu chất thải rắn và đất bằng phương pháp phân hủy kiềm và sắc ký ion với detector quang phổ. Phương pháp này có thể được sử dụng để xác định phân khối lượng Cr (VI) trong chất rắn lớn hơn 0,1 mg/kg.

**CHÚ THÍCH** Trong trường hợp nền mẫu chất thải khử hoặc oxy hóa, không có phân khối lượng Cr (VI) hợp lệ nào có thể được báo cáo.

### 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 4581 (ISO 3696), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*,

TCVN 6222:2008 (ISO 9174:1998), *Chất lượng nước – Xác định crom – Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử*

TCVN 6647 (ISO 11464), *Chất lượng đất – Xử lý sơ bộ mẫu để phân tích lý - hóa*

TCVN 6665:2011 (ISO 11885:2007), *Chất lượng nước – Xác định nguyên tố chọn lọc bằng phổ phát xạ quang plasma cặp cảm ứng (ICP-OES)*

ISO 15586:2003, *Water quality – Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace (Chất lượng nước – Xác định nguyên tố vết dùng phổ hấp thụ nguyên tử với lò graphit)*

ISO 17294-2:2003, *Water quality – Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) – Part 2: Determination of 62 elements (Chất lượng nước – Áp dụng khối phổ plasma cảm ứng cao tần (ICP-MS) – Phần 2: Xác định 62 nguyên tố)*

## TCVN 12900:2020

EN 15002, *Characterization of waste – Preparation of test portions from the laboratory sample* (Đặc tính hóa của chất thải – Chuẩn bị phần mẫu thử từ mẫu phòng thí nghiệm)

### 3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau.

#### 3.1

**Phân hủy kiềm** (alkaline digestion)

Quá trình thu được dung dịch chứa chất phân tích quan tâm từ mẫu trong điều kiện kiềm.

CHÚ THÍCH 1: Quá trình phân hủy kiềm có thể hoặc không liên quan đến việc hòa tan hoàn toàn mẫu.

#### 3.2

**Phân tích dạng** (speciation analysis)

Các hoạt động để định lượng một hoặc nhiều dạng hóa học riêng lẻ trong một mẫu.

VÍ DỤ: Cr (VI) trong một mẫu hoặc nền mẫu cụ thể.

### 4 An toàn

**THẬN TRỌNG AN TOÀN** – Người xử lý phân tích chất thải và đất phải nhận thức được các rủi ro điển hình của vật liệu, bất kể các thông số được xác định. Các mẫu chất thải và đất có thể chứa các chất nguy hại (ví dụ: độc hại, dễ phản ứng, dễ cháy, truyền nhiễm), có thể chịu trách nhiệm về phản ứng sinh học và/hoặc hóa học. Do đó, các mẫu này nên được xử lý cẩn thận. Các khí có thể được tạo ra bởi hoạt động vi sinh hoặc hóa học có khả năng dễ cháy và có thể gây áp lực cho các chai kín. Chai nổ có thể dẫn đến mảnh vỡ nguy hiểm, bụi và/hoặc bình xịt. Phải tuân thủ các quy định hiện hành về tất cả các mối nguy liên quan đến phương pháp này.

Tránh mọi tiếp xúc với da, ăn hoặc hít phải các hợp chất Cr(VI). Các hợp chất Cr(VI) độc và có khả năng gây ung thư cho con người.

### 5 Nguyên tắc

#### 5.1 Phân hủy

Tiêu chuẩn này đưa ra quy trình phân hủy kiềm để chiết Cr(VI) từ các dạng hợp chất crom hòa tan, hấp phụ và kết tủa trong vật liệu chất thải rắn và đất. Để định lượng phần khối lượng của Cr(VI) trong một nền mẫu rắn, phải thỏa mãn ba tiêu chí sau:

- Dung dịch phân hủy sẽ hòa tan tất cả các loài Cr(VI);
- Các điều kiện của quá trình phân hủy không khử Cr(VI) tự nhiên thành Cr(III);
- Phương pháp không được gây oxi hóa Cr(III) tự nhiên có trong mẫu thành Cr(VI).

Quá trình phân hủy kiềm được mô tả trong tiêu chuẩn này đáp ứng các tiêu chí nêu trên cho giải rộng nền mẫu rắn. Trong điều kiện kiềm của quá trình phân hủy, dự kiến sẽ khử Cr(VI) hoặc oxy hóa Cr(III) tự nhiên. Việc thêm  $Mg^{2+}$  trong dung dịch đệm phốt phat vào dung dịch kiềm ngăn chặn quá trình oxy hóa crom hóa trị ba do không khí (Tài liệu tham khảo [7], [12] và [38]).

CHÚ THÍCH Thông tin cơ bản về các phương pháp xác định Cr (VI) trong các mẫu rắn được nêu trong Phụ lục D và Tài liệu tham khảo [10], [11] và [12].

## 5.2 Xác định

Định lượng Cr(VI) trong dung dịch phân hủy kiềm cần được thực hiện bằng kỹ thuật thích hợp với độ chính xác phù hợp. Với mục đích này, sắc ký ion được sử dụng để tách Cr (VI) khỏi các chất cản trở. Sau khi tách sắc ký ion này, Cr(VI) được đo bằng phương pháp đo quang phổ, ở bước sóng 365 nm [detector tia cực tím trực tiếp (UV)] hoặc sau khi tạo dẫn xuất sau cột với 1,5-diphenylcarbazid trong dung dịch axit ở bước sóng 540 nm. Dẫn xuất sau cột liên quan đến phản ứng của 1,5-diphenylcarbazid với Cr(VI) để tạo ra crôm hóa trị ba và diphenylcarbazon. Sau đó chúng kết hợp với nhau để tạo thành phức chất crom hóa trị ba -diphenylcarbazon có màu đỏ fucsin đặc trưng ( $\lambda_{max} = 540$  nm).

CHÚ THÍCH 1 Sự lựa chọn phương pháp phát hiện được dựa trên độ nhạy cần thiết. Phát hiện UV trực tiếp ít nhạy hơn so với phát hiện sau khi tạo dẫn xuất sau cột với 1,5-diphenylcarbazid.

CHÚ THÍCH 2 Các phương pháp được nối tiếp nhau bằng các kỹ thuật phát hiện và phân tách sắc ký ion, như phép đo phổ plasma/khối phổ kết hợp cảm ứng (ICP/MS) hoặc plasma kết hợp cảm ứng (quang phổ phát xạ nguyên tử (ICP/AES), có thể được sử dụng sau khi xác nhận phương pháp phân tích đã chọn đã được thực hiện.

## 5.3 Cản trở và sai số

Sử dụng sắc ký ion là cần thiết để tách Cr(VI) khỏi các cản trở có thể có trong dung dịch phân hủy kiềm từ vật liệu rắn (Tài liệu tham khảo [13]) (xem thêm D.3).

Đối với vật liệu thải hoặc đất, trong đó tỷ lệ Cr(III)/Cr(VI) dự kiến sẽ cao, kết quả Cr(VI) có thể bị sai lệch do quá trình oxy hóa do phương pháp gây ra. Điều này có thể được đặc biệt mong đợi ở những loại đất có hàm lượng mangan (Mn) cao và được điều chỉnh bằng muối Cr(III) hòa tan hoặc  $Cr(OH)_3$  kết tủa mới (Tài liệu tham khảo [10]) (xem thêm D.2).

Cr(VI) có thể bị khử thành Cr(III) trong quá trình phân hủy mẫu, do phản ứng với các chất khử như, ví dụ, sắt hóa trị hai. Vấn đề này được giảm thiểu trong quy trình được mô tả bằng cách sử dụng dung dịch phân hủy kiềm (Tài liệu tham khảo [12]) (xem thêm D.2).

Cr(III) có thể bị oxy hóa thành Cr(VI) trong dung dịch kiềm nóng. Vấn đề này được giảm thiểu trong quy trình được mô tả bằng cách thêm magiê vào dung dịch phân hủy kiềm (Tài liệu tham khảo [9], [10], [12] và [38]) (xem thêm D.2).

Quá tải dung lượng cột phân tích với nồng độ cao của các loại anion (ví dụ clorua) có thể dẫn đến sự đánh giá Cr(VI) thấp (Tài liệu tham khảo [49]).

## 6 Thiết bị, dụng cụ

Sử dụng thiết bị phòng thí nghiệm thông thường và sau đây

**6.1 Thiết bị phân hủy**, bếp điện với máy khuấy từ, được điều khiển bằng nhiệt, với bình phân hủy 250 ml được đậy bằng mặt kính đồng hồ; hoặc một khối gia nhiệt với máy khuấy từ, được điều khiển bằng nhiệt với bình phân hủy 250 ml được phủ bằng mặt kính đồng hồ.

CHÚ THÍCH Thiết bị phân hủy được kiểm soát nhiệt tĩnh khác bằng máy khuấy từ có thể được sử dụng sau khi được xác nhận.

**6.2 Thiết bị lọc**, thích hợp để sử dụng bộ lọc màng 0,45  $\mu\text{m}$ .

**6.3 Màng lọc**, có kích thước lỗ 0,45  $\mu\text{m}$ , trơ về mặt hóa học

**6.4 Hệ thống sắc ký ion**, tất cả các thành phần tiếp xúc với dòng mẫu hoặc dòng rửa giải phải bao gồm các vật liệu trơ, ví dụ: polyetereter keton (PEEK), như tất cả các ống kết nối (xem Phụ lục B)

**6.5 Cột sắc ký ion**, thích hợp để tách cromat với có đủ khả năng trao đổi ion.

**6.6 Hệ thống detector**, máy quang phổ tử ngoại/ánh sáng khả kiến (UV/VIS) ở bước sóng 365 nm; hoặc máy quang phổ VIS ở bước sóng 540 nm sau khi tạo dẫn xuất sau cột.

## 7 Thuốc thử

Trong quá trình phân tích, chỉ sử dụng thuốc thử loại phân tích được công nhận và nước theo quy định trong 7.1.

### 7.1 Nước

Nước tuân thủ các yêu cầu của TCVN 4581 (ISO 3696) đối với nước loại 2 (độ dẫn điện nhỏ hơn 0,1  $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$  tương đương với điện trở suất lớn hơn 0,01  $\text{M}\Omega\cdot\text{m}$  ở 25 °C). Khuyến nghị nước được sử dụng được lấy từ hệ thống lọc cung cấp nước siêu tinh khiết có điện trở suất lớn hơn 0,18  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  (thường được biểu thị bởi các nhà sản xuất hệ thống lọc nước là 18  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

**7.2 Axit sunphuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )**, đậm đặc  $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) \sim 1,84 \text{ g/ml}$ ,  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) \sim 98 \%$ .

**7.3 Natri cacbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )**, khan,  $w(\text{Na}_2\text{CO}_3) > 99,9 \%$ .

**7.4 1,5-Diphenylcarbazid** $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}]$ ,  $w[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}] > 98 \%$ .

**7.5 Axeton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )**.

**7.6 Metanol ( $\text{CH}_4\text{O}$ )**.

**7.7 Kali dicromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )**,  $w(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) > 99,9 \%$ .

Sấy khô đến khối lượng không đổi ở 110 °C, làm mát và bảo quản trong bình hút ẩm.

**7.8 Natri hydroxit ( $\text{NaOH}$ )**,  $w(\text{NaOH}) > 99 \%$ .

**7.9 Magie clorua ngậm 6 phân tử nước ( $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )**,  $w(\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}) > 99 \%$ .

**7.10 Dikali hydrophosphat ( $K_2HPO_4$ ),  $w(K_2HPO_4) > 99 \%$ .**

**7.11 Kali dihydrophosphat ( $KH_2PO_4$ ),  $w(KH_2PO_4) > 99 \%$ .**

**7.12 Chì cromat ( $PbCrO_4$ ),  $w(PbCrO_4) > 99 \%$ .**

**7.13 Dung dịch thuốc thử diphenylcarbazid**

Hòa tan 0,125 g 1,5-diphenylcarbazid (7.4) trong 25 ml axeton (7.5) hoặc metanol (7.6) trong bình định mức 250 ml. Rót 125 ml nước (7.1) vào một bình chứa riêng biệt, sau đó từ từ thêm 7 ml axit sunphuric đậm đặc (7.2), lắc tròn để trộn và để nguội. Loại khí, ví dụ, bằng heli hoặc argon trong 5 min đến 10 min trước khi thêm vào dung dịch 1,5-diphenylcarbazid. Sau khi kết hợp các dung dịch, đổ đầy nước đến vạch và loại khí lần nữa trong 5 min đến 10 min. Dung dịch thuốc thử ổn định trong 5 ngày khi được bảo quản ở 2 °C đến 8 °C trong tối.

**7.14 Dung dịch rửa giải**

Sử dụng dung dịch rửa giải thích hợp để tách cromat trên cột sắc ký ion (6.5).

**7.15 Dung dịch phân hủy kiềm, 0,5 mol/l natri hydroxit (NaOH) và 0,28 mol/l natri cacbonat ( $Na_2CO_3$ ).**

Hòa tan 20,0 g natri hydroxit (7,8) trong khoảng 500 ml nước (7.1). Thêm 30,0 g natri cacbonat (7.3) và lắc tròn để trộn. Chuyển định lượng dung dịch vào bình định mức 1 L. Pha loãng đến vạch bằng nước. pH của dung dịch phân hủy phải được kiểm tra trước khi sử dụng. pH phải bằng 11,5 hoặc cao hơn. Bảo quản trong một chai polyetylen ở nhiệt độ phòng và chuẩn bị mới hàng tháng.

**7.16 Dung dịch hiệu chuẩn Cr(VI).**

**7.16.1 Dung dịch gốc chuẩn Cr(VI), 1 000 mg/l Cr(VI).**

Hòa tan 0,282 9 g kali dicromat (7,7) trong 75 ml nước (7.1) trong bình định mức 100 ml. Pha loãng đến vạch bằng nước (7.1), đậy nắp và lắc kỹ. Bảo quản dung dịch trong chai polypropylen trong thời gian tối đa 1 năm.

Ngoài ra, có thể sử dụng dung dịch chuẩn thương mại có nồng độ Cr(VI) đã được chứng nhận và có thể truy nguyên theo chuẩn quốc gia. Quan sát ngày hết hạn của nhà sản xuất hoặc thời hạn sử dụng được đề nghị.

**7.16.2 Dung dịch chuẩn làm việc Cr(VI), 10 mg/l Cr(VI).**

Dùng pipet lấy chính xác 10,0 ml dung dịch gốc chuẩn Cr (VI) (7.16.1) cho vào bình định mức 1 L, pha loãng đến vạch bằng nước (7.1), đậy nắp và lắc kỹ. Chuẩn bị mới dung dịch này hàng tháng.

**7.16.3 Dung dịch hiệu chuẩn Cr(VI)**

Chuẩn bị một bộ ít nhất năm dung dịch hiệu chuẩn bằng cách pha loãng dung dịch chuẩn làm việc Cr (VI) bằng dung dịch phân hủy kiềm pha loãng 1+1 (7.15). Thêm 25 ml dung dịch phân hủy kiềm vào bình định mức 50 ml, lấy chính xác thể tích dung dịch chuẩn làm việc Cr(VI) (7.16.2) thích hợp vào



## TCVN 12900:2020

bình định mức và pha loãng đến vạch bằng nước (7.1), đậy nắp và lắc kỹ. Chuẩn bị mới các dung dịch hiệu chuẩn này hàng ngày.

### 7.16.4 Dung dịch thêm chuẩn Cr(VI)

Dung dịch chuẩn làm việc Cr(VI) (7.16.2) có thể được dùng cho mẫu thêm chuẩn.

7.17 Dung dịch đệm phosphat, 0,5 mol/l dikali hydrophosphat ( $K_2HPO_4$ ) và 0,5 mol/l kali dihydrophosphat ( $KH_2PO_4$ ), pH 7.

Hòa tan 87,09 g  $K_2HPO_4$  (7.10) và 68,04 g  $KH_2PO_4$  (7.11) trong khoảng 700 ml nước (7.1) và lắc tròn để trộn. Chuyển dung dịch vào bình định mức 1 L. Pha loãng đến vạch mức bằng nước.

### 7.18 Dung dịch magie clorua

Hòa tan 85,4 g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (7.9) trong bình định mức 100 ml, pha loãng đến vạch bằng nước (7.1), đậy nắp và lắc kỹ.

7.19 Crom clorua ngậm 6 phân tử nước hexahydrat ( $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ),  $w(CrCl_3 \cdot 6H_2O) > 96\%$ .

### 7.20 Dung dịch thêm chuẩn Cr(III)

Sử dụng dung dịch tiêu chuẩn thương mại với nồng độ Cr (III) được chứng nhận, ví dụ 1000 mg/l Cr(III) có thể truy nguyên theo chuẩn quốc gia. Quan sát ngày hết hạn của nhà sản xuất hoặc thời hạn sử dụng được khuyến nghị.

Cách khác, hòa tan một lượng crom clorua ngậm 6 phân tử nước (7.19) đã biết trong nước (7.1) trong bình định mức 100 ml, pha loãng đến vạch bằng nước, đậy nắp và lắc kỹ. Bảo quản dung dịch trong chai polypropylen trong thời gian tối đa 1 năm. Trước khi sử dụng, xác định nồng độ Cr của dung dịch thêm chuẩn.

## 8 Xử lý sơ bộ mẫu

Các mẫu đất phải được thu thập bằng các thiết bị thích hợp và được đặt trong các thùng chứa không chứa thép không gỉ (ví dụ: nhựa, thủy tinh).

Các mẫu phải được bảo quản ở trạng thái ẩm tại hiện trường ở  $(4 \pm 2)^\circ C$  cho đến khi phân tích. Các mẫu chất thải phải được đồng nhất theo EN 15002; Các mẫu đất phải được đồng nhất theo TCVN 6647 (ISO 11464). Tốt nhất là các mẫu đất được làm khô trong không khí trước khi phân hủy.

Việc giảm kích thước hạt dưới 250  $\mu m$  là cần thiết đối với chất thải rắn và đất, đặc biệt là khi nghi ngờ Cr(VI) được đưa vào nền mẫu, theo đó phải tránh gia nhiệt và tiếp xúc với thép không gỉ.

Sau khi phân hủy, mẫu phải được phân tích càng sớm càng tốt.

CHÚ THÍCH Cr(VI) đã được chứng minh là ổn định về mặt định lượng trong các mẫu đất ẩm hiện trường trong 30 ngày kể từ thời điểm lấy mẫu. Ngoài ra, Cr (VI) cũng đã được chứng minh là ổn định trong phân hủy kiềm trong tối đa 7 ngày sau khi phân hủy từ đất (Tài liệu tham khảo [8]).

## 9 Quy trình phân hủy kiểm

### 9.1 Yêu cầu chung

Sử dụng phương pháp bếp điện hoặc khối nung nóng quy định trong 9.2 để chuẩn bị các dung dịch thử nghiệm để xác định Cr (VI) trong vật liệu chất thải rắn và đất.

### 9.2 Chuẩn bị các dung dịch thử sử dụng bếp điện hoặc khối nung

**9.2.1** Điều chỉnh nhiệt độ cài đặt bằng cách chuẩn bị và theo dõi mẫu trắng nhiệt độ (bình 250 ml chứa đầy 50 ml dung dịch phân hủy). Duy trì nhiệt độ dung dịch phân hủy ( $92,5 \pm 2,5$ ) °C. Không để dung dịch sôi hoặc bay hơi đến khô.

**9.2.2** Chuyển ( $2,5 \pm 0,1$ ) g phần mẫu thử, cân chính xác đến 0,1 mg, vào bình phân hủy 250 ml sạch.

CHÚ THÍCH Đối với nồng độ Cr(VI) được dự kiến là rất cao, có thể sử dụng phần mẫu thử đại diện nhỏ hơn.

**9.2.3** Thêm ( $50 \pm 1$ ) ml dung dịch phân hủy kiểm (7.15) vào mỗi mẫu bằng bơm tiêm chia độ và thêm 1 ml dung dịch magie clorua (7.18) chứa khoảng 400 mg  $MgCl_2$  và 0,5 ml dung dịch đệm phosphat (7.17). Đậy kín tất cả các bình phân hủy. Nếu sử dụng khối nung, có thể sử dụng bình ngưng hồi lưu.

**9.2.4** Đun nóng các mẫu đến ( $92,5 \pm 2,5$ ) °C trong khi khuấy liên tục và duy trì trong ít nhất 60 min.

**9.2.5** Làm nguội từng dung dịch đến nhiệt độ phòng. Chuyển lượng định lượng vào thiết bị lọc (6.2), rửa bình phân hủy ba lần bằng các phần nước nhỏ (7.1). Lọc qua bộ lọc màng 0,45  $\mu m$  (6.3). Rửa sạch thiết bị lọc (6.2) bằng nước (7.1) và chuyển dịch lọc vào bình định mức 100 ml và đổ đầy đến vạch bằng nước (7.1).

CHÚ THÍCH Ngoài ra, mẫu có thể được ly tâm hoặc để lắng

## 10 Quy trình phân tích

### 10.1 Thông tin chung

Phương pháp tiêu chuẩn để xác định Cr(VI) trong dung dịch phân hủy kiểm là phương pháp sắc ký ion với detector quang phổ như mô tả trong điều này.

CHÚ THÍCH Trong một số trường hợp nhất định, có thể xác định trực tiếp Cr(VI) trong dung dịch phân hủy kiểm (xem Phụ lục A).

### 10.2 Thiết lập thiết bị

**10.2.1** Thiết lập sắc ký ion theo hướng dẫn của nhà sản xuất

**10.2.2** Điều chỉnh tốc độ dòng của dung dịch rửa giải (7.14) thành giá trị tương thích với các cột được sử dụng (thường là 0,3 ml/min đến 1 ml/min)

**10.2.3** Nếu xảy ra quá trình tạo dẫn xuất sau cột, tối ưu hóa tỷ lệ dung dịch rửa giải và lưu lượng thuốc thử hoặc điều chỉnh nồng độ axit sunphuric của dung dịch thuốc thử diphenylcarbazid (7.13) để thu được tỷ lệ tín hiệu trên nền tốt nhất. Điều quan trọng là tỷ lệ giữa dung dịch rửa giải và lưu lượng

## TCVN 12900:2020

thuốc thử phải được giữ không đổi, và tổng lưu lượng dòng chảy không vượt quá lưu lượng dòng chảy tối đa cho detector và thuốc thử diphenylcarbazid. Một giá trị điển hình cho tỷ lệ giữa dung dịch rửa giải và lưu lượng thuốc thử là 3:1. Sau khi điều chỉnh lưu lượng dòng chảy, cho phép hệ thống cân bằng trong 15 min.

**10.2.4** Trong trường hợp phát hiện trực tiếp, cần điều chỉnh detector UV/VIS để đo trong phạm vi từ 355 nm đến 375 nm, tốt nhất là ở 365 nm

Trong trường hợp đo sau khi tạo dẫn xuất sau cột bằng 1,5-diphenylcarbazid, điều chỉnh detector VIS để đo trong phạm vi từ 530 nm đến 550 nm, tốt nhất là ở bước sóng 540 nm.

### 10.3 Hiệu chuẩn

**10.3.1** Bơm một khối lượng phù hợp (20 µl đến 250 µl), ví dụ: 50 µl, của mỗi dung dịch hiệu chuẩn (7.16.3) vào hệ thống sắc ký ion (6.4).

**10.3.2** Xác định độ hấp thụ cho từng dung dịch hiệu chuẩn bằng cách đo chiều cao cực đại hoặc diện tích pic.

**10.3.3** Chuẩn bị một biểu đồ hiệu chuẩn bằng cách sử dụng biểu đồ tuyến tính của chiều cao cực đại hoặc diện tích pic như là một hàm của nồng độ dung dịch hiệu chuẩn bằng phân tích hồi quy bình phương nhỏ nhất bằng phần mềm phù hợp.

### 10.4 Đo dung dịch thử

**10.4.1** Bơm một khối lượng phù hợp, ví dụ: 50 µl, dung dịch mẫu được lọc (9.2) vào hệ thống sắc ký ion

**10.4.2** Xác định nồng độ của Cr(VI) trong dung dịch thử (9.2) bằng cách so sánh với đường chuẩn (10.3.3).

**10.4.3** Nếu nồng độ Cr(VI) được tìm thấy cao hơn dung dịch hiệu chuẩn trên, pha loãng dịch chiết bằng dung dịch phân hủy kiềm pha loãng 1+1 (7.15) để đưa chúng vào phạm vi tuyến tính và lặp lại phân tích. Lưu ý độ pha loãng khi tính nồng độ khối lượng của Cr(VI) trong vật liệu đang được nghiên cứu.

**CHÚ THÍCH** Đối với các mẫu dự kiến có nồng độ Cr (VI) rất cao, có thể cần phải pha loãng các dung dịch thử trước khi được phân tích lần đầu. Mặt khác, thuốc thử diphenylcarbazid có thể bị ẩm và sẽ không tạo màu.

### 10.5 Kiểm soát chất lượng

#### 10.5.1 Yêu cầu chung

Xử lý mẫu kiểm soát chất lượng (QC) với từng lô mẫu thử, như chi tiết dưới đây.

#### 10.5.2 Dung dịch thử trắng

Dung dịch thử trắng để đánh giá dụng cụ thủy tinh và/hoặc thuốc thử bị nhiễm, thực hiện song song ít nhất một dung dịch trắng theo quy trình phân hủy tương tự như áp dụng cho các mẫu thử, nhưng bỏ qua phần mẫu thử. Nếu phát hiện nhiễm bẩn, kiểm soát quy trình cho đến khi mức độ Cr(VI) không

đáng kể và lặp lại quá trình phân hủy.

Phân tích các dung dịch trắng ít nhất một lần trong mỗi loạt phép đo.

### 10.5.3 Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp

Chuẩn bị dung dịch chuẩn Cr(VI) từ dung dịch chuẩn gốc từ một nguồn khác với dung dịch được sử dụng để chuẩn bị các dung dịch hiệu chuẩn. Song song với việc xử lý các mẫu thử, chuẩn bị một dung dịch trắng được pha với dung dịch chuẩn Cr(VI) này, theo quy trình phân hủy tương tự như áp dụng cho các mẫu thử, nhưng bỏ qua phần mẫu thử. Xử lý mẫu QC này trong mỗi lô.

Chuẩn bị dung dịch chuẩn Cr(III) từ dung dịch thêm chuẩn Cr(III) (7.20). Tiến hành song song với các mẫu thử, chuẩn bị dung dịch trắng được pha với dung dịch chuẩn Cr(III) này, theo quy trình phân hủy tương tự như áp dụng cho các mẫu thử, nhưng bỏ qua phần mẫu thử. Xử lý mẫu QC này trong mỗi lô.

### 10.5.4 Mẫu lặp

Tiến hành các mẫu lặp để ước tính độ chính xác của phương pháp (ít nhất một mẫu cho mỗi lô).

### 10.5.5 Mẫu thêm chuẩn Cr(VI)

Tiến hành thêm chuẩn [ví dụ:  $K_2Cr_2O_7$  (7.7)] trên cơ sở thường quy để ước tính độ chính xác của phương pháp liên quan đến các quá trình khử có thể. Các mẫu thêm chuẩn bao gồm vật liệu rắn được bổ sung lượng Cr(VI) đã biết.

Các phân tích nền mẫu dự kiến hòa tan nên được phân tích (ít nhất một lần mỗi đợt). Nền mẫu thêm chuẩn sau đó được thực hiện thông qua quá trình phân hủy. Các nền mẫu thêm chuẩn thường xuyên hơn nên được phân tích nếu các đặc tính mẫu trong lô phân tích dường như có sự thay đổi đáng kể dựa trên quan sát trực quan.

Để đánh giá sự hòa tan của tất cả các loài Cr(VI) trong quá trình phân hủy, một dung dịch thêm chuẩn không hòa tan [ví dụ:  $PbCrO_4$  (7.12)] có thể được sử dụng.

Độ thu hồi của Cr(VI) có thể được sử dụng để đánh giá các tiêu chí sau (xem 5.1):

- Dung dịch phân hủy cần phải hòa tan tất cả các loại Cr(VI);
- Các điều kiện của quá trình phân hủy cần phải không khử Cr(VI) tự nhiên thành Cr(III).

### 10.5.6 Mẫu thêm chuẩn Cr(III)

Tiến hành dung dịch thêm chuẩn Cr(III) (7.20) trên cơ sở thường quy để ước tính độ chính xác của phương pháp liên quan đến các quá trình oxy hóa có thể, được biểu thị bằng phần trăm Cr(VI) thu hồi so với lượng Cr(III) tăng vọt. Các mẫu thêm chuẩn bao gồm vật liệu rắn được bổ sung lượng Cr(III) đã biết.

Độ thu hồi của Cr(III) có thể được sử dụng để đánh giá nguy cơ oxy hóa do phương pháp của Cr(III) có trong mẫu đối với Cr(VI).

### 10.5.7 Diễn giải dữ liệu kiểm soát chất lượng

Nếu quy trình xác minh được thực hiện trong 10.5.3 và độ thu hồi từ các mẫu được thực hiện trong

## TCVN 12900:2020

10.5.5 và 10.5.6 đáp ứng các tiêu chí trong phòng thí nghiệm, kết quả phân tích có thể được đánh giá là có giá trị sử dụng.

CHÚ THÍCH 1 Độ thu hồi dung dịch thêm chuẩn Cr(VI) là 75 % đến 125 % trong đất, bùn, trầm tích và các vật liệu thải tương tự, theo Phương pháp USEPA 3060A<sup>[26]</sup>

Nếu quy trình xác minh được thực hiện trong 10.5.3 đáp ứng các tiêu chí trong phòng thí nghiệm, nhưng việc thu hồi từ các mẫu được thực hiện trong 10.5.5 và 10.5.6 không đáp ứng các tiêu chí trong phòng thí nghiệm, thì việc xác định xu hướng khử/oxy hóa của mẫu là phù hợp nền mẫu.

CHÚ THÍCH 2 Điều này có thể được thực hiện bằng cách mô tả từng mẫu cho các thông số phân tích bổ sung, chẳng hạn như pH, sắt kim loại Fe(II), sunfua, hàm lượng carbon hữu cơ và khả năng oxy hóa. Phân tích các thông số bổ sung này xác định xu hướng Cr(VI) tồn tại hay không tồn tại trong các mẫu không xác định và hỗ trợ diễn giải dữ liệu QC cho độ thu hồi của nền mẫu thêm chuẩn ngoài các tiêu chí được chấp nhận theo quy ước đối với tổng kim loại.

## 11 Tính toán

Tính phần khối lượng của Cr(VI) trong vật liệu hoặc chất thải rắn, sử dụng Công thức sau:

$$w_{Cr(VI)} = \frac{\rho_d \cdot F \times 10}{m \cdot w_{dm}} \quad (1)$$

Trong đó

$w_{Cr(VI)}$  là khối lượng của Cr(VI) trong vật liệu đất, tính bằng miligam trên kilogram chất khô;

$\rho_d$  là nồng độ của Cr(VI) trong dung dịch thử phân hủy kiềm, tính bằng microgam bằng lit;

$m$  là khối lượng của phần mẫu thử, tính bằng gam, thường bằng 2,5 g;

$w_{dm}$  là khối lượng chất khô của phần mẫu thử, tính bằng phần trăm (đối với đất theo TCVN 6648 (ISO 11465), đối với chất thải theo EN 14346);

$F$  là hệ số pha loãng ( $F=1$  nếu dung dịch phân hủy kiềm bằng 100 ml không được pha loãng trước khi phân tích).

## 12 Biểu thị kết quả

Các giá trị phải được làm tròn đến 0,01 mg/kg và chỉ có ba chữ số có nghĩa được thể hiện.

Ví dụ  $w_{C(1)} = 0,15 \text{ mg/kg}$

$w_{C(1)} = 15,3 \text{ mg/kg}$

## 13 Báo cáo thử nghiệm

Công việc được thực hiện trong phòng thử nghiệm phải được bao gồm trong một báo cáo thử nghiệm trình bày chính xác, rõ ràng kết quả thử nghiệm và tất cả các thông tin liên quan khác.

Ngoài kết quả thử nghiệm, báo cáo thử nghiệm phải bao gồm ít nhất các thông tin sau:

- a) Viện dẫn đến tiêu chuẩn này;
- b) Tên và địa chỉ của phòng thử nghiệm, và địa điểm nơi thử nghiệm được thực hiện nếu khác với địa chỉ của phòng thử nghiệm;
- c) Nhận dạng duy nhất của báo cáo thử nghiệm (như số sê ri) và của từng trang và tổng số trang của báo cáo;
- d) Nhận dạng và mô tả mẫu phòng thí nghiệm;
- e) Số lượng và ngày nhận của (các) mẫu phòng thí nghiệm và ngày thử nghiệm đã được thực hiện;
- f) Thông tin liên quan về quy trình phân hủy kiểm và (các) mẫu:
  - Số lượng của từng phần thử nghiệm;
  - Xử lý sơ bộ mẫu (ví dụ: nghiền);
  - Tham khảo phương pháp phân hủy thực tế (ví dụ: thiết bị phân hủy, thuốc thử);
  - Kỹ thuật được sử dụng để tách cặn rắn, nếu có (ví dụ: ly tâm, lọc);
  - Mô tả và lý do cho bất kỳ sai lệch so với các quy trình tiêu chuẩn;
  - Phương pháp và kết quả xác định chất khô;
  - Nếu độ thu hồi từ các mẫu được thực hiện trong 10.5.5 và 10.5.6 không đáp ứng các tiêu chí trong phòng thí nghiệm, báo cáo về xu hướng khử/oxy hóa của nền mẫu mẫu;
- g) Chữ ký, chức vụ của người hoặc những người chịu trách nhiệm kỹ thuật cho báo cáo thử nghiệm và ngày lập;
- h) Tuyên bố rằng thông tin trong báo cáo thử nghiệm chỉ liên quan đến (các) mẫu phòng thí nghiệm được thử nghiệm;
- i) Công bố rằng báo cáo thử nghiệm sẽ không được sao chép, ngoại trừ toàn bộ, mà không có sự chấp thuận bằng văn bản của phòng thử nghiệm.

## TCVN 12900:2020

Báo cáo thử nghiệm cũng có thể bao gồm các thông tin sau:

- Thông tin về việc lấy mẫu;
- Kết quả của các phép xác định phân tích được thực hiện với các phương pháp khác trên cùng một mẫu, nếu có;
- Một số lời khuyên phân tích hoặc khuyến nghị phát sinh từ kết quả kiểm tra;
- Bất kỳ yếu tố nào không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc là tùy chọn, cũng như bất kỳ yếu tố nào có thể ảnh hưởng đến kết quả.

## Phụ lục A

(Tham khảo)

### Phương pháp thay thế để xác định trực tiếp Cr(VI) trong dung dịch kiểm phân hủy

Khi được chứng minh rằng không có dạng crom nào ngoài Cr(VI) có mặt sau quá trình phân hủy, khi đó có thể xác định trực tiếp Cr(VI) trong dung dịch phân hủy kiểm bằng quang phổ phát xạ plasma/nguyên tử (ICP/AES), quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) hoặc phép đo khối phổ plasma kết hợp cảm ứng (ICP/MS). Để chứng minh rằng Cr(VI) là dạng crom hòa tan duy nhất có trong dung dịch phân hủy kiểm, cần phải lấy mẫu bằng Cr(III), sau đó là quy trình phân hủy tương tự như áp dụng cho phần mẫu thử.

Sau khi thực hiện quy trình phân hủy được mô tả trong 9.2, lấy chính xác bằng pipet một thể tích thích hợp (ví dụ 5 ml) dung dịch phân hủy kiểm được lọc vào các bình định mức riêng (ví dụ 50 ml), điều chỉnh pH đến giá trị thích hợp của kỹ thuật tương ứng được sử dụng và đổ đầy các bình đến vạch bằng nước. Nếu kết tủa keo tụ sẽ hình thành do điều chỉnh pH, mẫu phải được lọc lại trước khi phân tích.

Các chất chiết được pha loãng và được bảo quản bằng axit được phân tích tổng các phần khối lượng crom bằng cách sử dụng các phương pháp thích hợp, như AAS, ICP/AES hoặc ICP/MS theo một trong các tiêu chuẩn sau:

- TCVN 6222:2008 (ISO 9174: 1998);
- TCVN 6665:2011 (ISO 11885: 2007);
- ISO 15586: 2003;
- ISO 17294-2: 2003.

Do nồng độ nguyên tố cao, ví dụ: natri, trong dung dịch phân hủy kiểm, cách thức hiệu chuẩn phải được điều chỉnh phù hợp. Trong nhiều trường hợp, việc kết hợp nền mẫu của các dung dịch hiệu chuẩn và/hoặc pha loãng mẫu, cùng với việc bổ sung các tiêu chuẩn nội bộ hoặc sử dụng phương pháp bổ sung tiêu chuẩn là cần thiết. Phương pháp phân tích cần được xác nhận trên các dung dịch phân hủy kiểm trước khi sử dụng thường nhật.

Kết quả so sánh xác nhận liên phòng (xem Phụ lục E) cho thấy, đối với mẫu Đất 1, Đất 2 và Chất thải 1, độ thu hồi của Cr(III) tăng ít hơn 5 %. Trong những trường hợp này, có thể dự đoán rằng Cr(VI) là dạng crom hòa tan duy nhất có trong dung dịch phân hủy kiểm. Xác định tổng khối lượng crom, sử dụng ICP/AES và AAS, trong dung dịch phân hủy phù hợp với phần khối lượng Cr(VI) được xác định bằng các phương pháp chọn lọc. Đối với mẫu Đất 1, việc xác định quang phổ trực tiếp Cr(VI) trong dung dịch phân hủy kiểm sau khi tạo phức với diphenylcarbazide bị cản trở bởi các chất gây cản trở

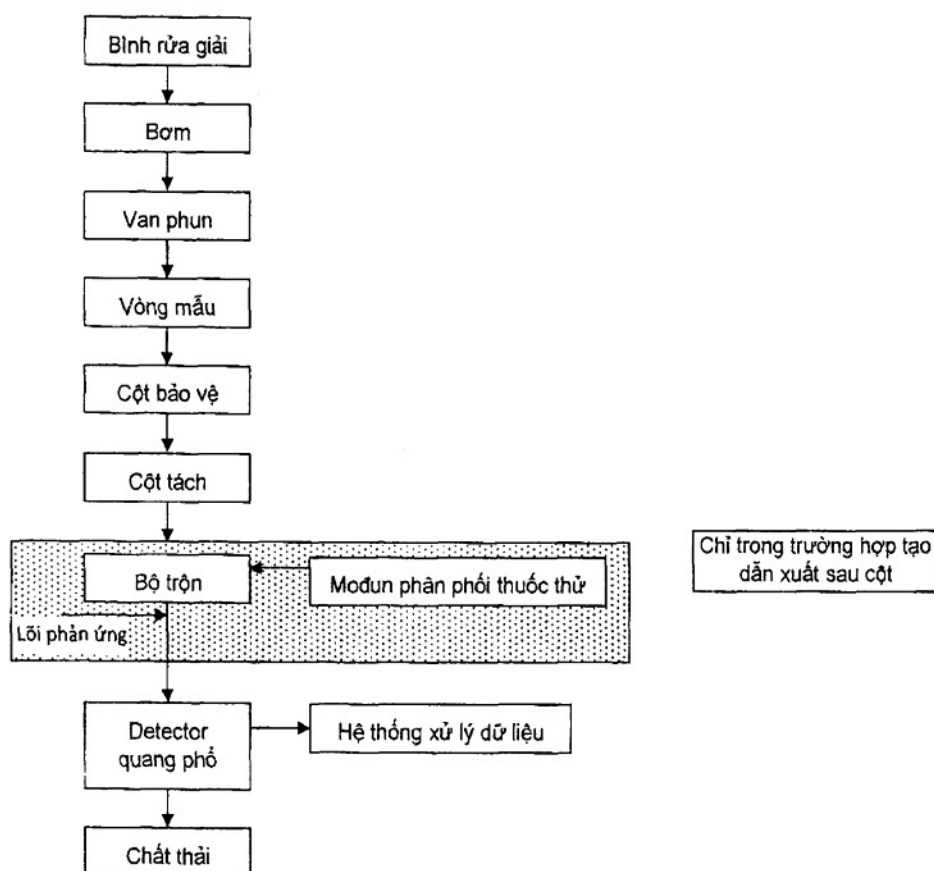


## **TCVN 12900:2020**

đồng chiết và do đó không được khuyến khích. Đối với mẫu Chất thải 2, và do đó, đối với các mẫu có xu hướng oxy hóa/khử, nói chung, không có đánh giá về tính hợp lệ của các kết quả phân tích có thể được thực hiện bằng các phương pháp trực tiếp không chọn lọc.

**Phụ lục B**  
(Tham khảo)

**Hệ thống sắc ký ion**



**Hình B.1 — Sơ đồ hệ thống sắc ký ion với detector quang phổ**

Để xác định UV, cột sắc ký ion (IC) được ghép trực tiếp với detector UV. Để tạo dẫn xuất sau cột, cột IC được ghép với một điểm trộn.

Một dung môi điển hình được sử dụng cho cột tách được chuẩn bị bằng phương pháp sau.

- Dung dịch rửa giải amoni sunphat/amoni hydroxit đậm đặc, 2,5 mol/l amoni sunphat  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  và 0,5 mol/l amoni hydroxit  $(\text{NH}_4\text{OH})$ . Hòa tan 331 g amonium sunphat trong khoảng 500 ml nước. Chuyển định lượng dung dịch vào bình định mức 1 L, thêm 75 ml amoni hydroxit đậm đặc và lắc tròn để trộn. Pha loãng đến vạch bằng nước, đậy nắp và trộn kỹ.

- Dung dịch rửa giải, 0,25 mol/l ammoni sunphat  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  và 0,05 mol/l amoni hydroxit  $(\text{NH}_4\text{OH})$ , pH 8. Thêm 100 ml dung dịch rửa giải vào bình định mức 1 L, pha loãng đến vạch bằng nước, đậy nắp và trộn kỹ.

## Phụ lục C

(Tham khảo)

## Yêu cầu đối với chuẩn bị phần mẫu thử

Bảng C.1 — Yêu cầu đối với chuẩn bị phần mẫu thử

	Yêu cầu
Thông số	Cr(VI)
Nền mẫu	Chất thải rắn, đất
Khoảng làm việc điển hình	Khoảng từ 0,1 mg/kg bằng cột trước; khoảng từ 1 mg/kg detector UV trực tiếp
Thiết bị lấy mẫu	Không khuyến nghị bằng thép không gỉ
Xử lý sơ bộ chai	Làm sạch, làm khô, không có yêu cầu đặc biệt
Vật liệu làm chai	Không sử dụng thép không gỉ (ví dụ: vật liệu chất dẻo, thủy tinh)
Điều kiện vận chuyển	Làm mát
Bảo quản	Làm mát ở $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$
Điều kiện bảo quản	$(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$ trong tối đa 1 tháng
Lượng yêu cầu	15 g
Phần mẫu thử	2,5 g
Quy trình làm khô	Đất theo TCVN 6647 (ISO 11464) (khô ngoài không khí). Nên để khô ngoài không khí đối với chất thải rắn trong trường hợp cần giảm cỡ hạt
Sàng (cỡ hạt)	—
Nghiền	Giảm cỡ hạt dưới $250 \mu\text{m}$ là cần thiết đối với chất thải rắn và đất, đặc biệt khi Cr(VI) được dự kiến có trong nền mẫu, do vậy cần tránh nung nóng và tiếp xúc với thép không gỉ
Tương thích	—

Cr(VI) được cho thấy ổn định định lượng trong mẫu đất ẩm hiện trường trong 30 ngày tính từ khi lấy mẫu. Cr(VI) cũng ổn định trong dung dịch phân hủy kiềm đến 7 ngày sau khi phân hủy mẫu đất (Tài liệu tham khảo [8]). Xử lý sơ bộ mẫu (ví dụ bằng lò hoặc sấy khô) có thể ảnh hưởng đến khả năng khử (Tài liệu tham khảo [10], [52] và [53]).

## Phụ lục D (Tham khảo)

### Cơ sở phương pháp xác định Cr(VI) trong mẫu chất rắn

#### D.1 Tóm tắt các phương pháp tài liệu để xác định Cr(VI) trong chất rắn

(Tài liệu tham khảo [12])

Những nỗ lực đầu tiên để thiết lập một cách thức phân tích để xác định Cr(VI) trong vật liệu rắn có từ cuối những năm bảy mươi. Kể từ đó, nhiều nghiên cứu và các cách thức phân tích mới cho phân tích Cr(VI) và, nói chung, đặc tả Cr trong nền mẫu rắn đã được đề xuất (Tài liệu tham khảo [15] đến [31]). Cr(VI) trong vật liệu rắn được đưa ra trong tài liệu hiện đại CEN/TR 14589. Phương pháp để xác định Cr(VI) trong chất rắn đã được xem xét bởi M. Pettine và S. Capril<sup>[12]</sup>.

Quy trình phân hủy được mô tả trong Tiêu chuẩn này dựa trên Phương pháp USEPA 3060A<sup>[26]</sup>. Năm 1996 USEPA sửa đổi Phương pháp 3060 để chiết xuất Cr(VI) từ đất, bùn, trầm tích và chất thải rắn. Phương pháp mới này (3060A) được dựa trên những phát hiện của James và cộng sự<sup>[11]</sup> và bao gồm phân hủy kiềm ở 90 °C đến 95 °C trong 60 min. Theo phương pháp này, 2,5 g mẫu ẩm đồng nhất và đồng nhất được đặt vào bình phân hủy 250 ml; 50 ml dung dịch phân hủy (0,28 mol/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/0,5 mol/l NaOH) sau đó là 400 mg MgCl<sub>2</sub> và 0,5 ml dung dịch đệm 1,0 mol/l phosphat (0,5 mol/l K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/0,5 mol/l KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) đã được thêm vào mẫu rắn. Thêm Mg<sup>2+</sup> vào dung dịch đệm phát phát vào dung dịch chiết kiềm đã ngăn ngừa nguy cơ oxy hóa Cr(III), điều này có thể dẫn đến sự đánh giá quá cao của Cr(VI), đặc biệt là trong các mẫu có tỷ lệ Cr (III)/Cr(VI) cao.

#### D.2 Cơ sở lý thuyết động học cho các chuyển đổi Cr(III) thành Cr(VI)

(Tài liệu tham khảo [12])

Các điều kiện thí nghiệm được áp dụng để chiết Cr(VI) từ nền mẫu rắn ảnh hưởng đáng kể đến độ tin cậy của kết quả cuối cùng do các tương tác Cr(VI) không mong muốn có thể xảy ra với Cr(III).

Cr(VI) có thể phản ứng với nhiều chất khử vô cơ, như Fe (II) và sunphua; một số hợp chất hữu cơ, bao gồm axit cacboxylic và hydroxo-cacboxylic, aldehyd, phenol, axit mùn (HU), v.v., cũng có thể làm giảm Cr(VI). Vật liệu mùn và Fe là thành phần phổ biến trong đất và trầm tích và có thể dễ dàng giải phóng khỏi các chất rắn này dưới các dung dịch kiềm mạnh. Sự tấn công của vật liệu rắn bằng dung dịch NaOH 0,5 mol/l trên thực tế được đề xuất để hòa tan các chất mùn (Tài liệu tham khảo [32]). Hơn nữa, độ hòa tan của Fe(III) tăng rõ rệt trong các dung dịch kiềm mạnh (pH > 10) do sự hình thành của các dạng - Fe(OH)<sub>4</sub> (Tài liệu tham khảo [33]).

Tính toán nhiệt động học cũng cho thấy rằng một số hóa chất bao gồm oxy phân tử và oxit Mn(IV) là chất oxy hóa tiềm tàng cho Cr (III) trong điều kiện axit và kiềm, trong khi oxit hydro peroxit và Mn (III) có thể là chất oxy hóa hoặc chất khử phụ thuộc vào pH (Tài liệu tham khảo [34] và [35]).

## TCVN 12900:2020

Sự chuyển đổi Cr(III) đến Cr(VI) có thể xảy ra khi các chất phản ứng, có khả năng khử Cr(VI) hoặc oxy hóa Cr(III), và điều kiện hoạt động phù hợp cho các phản ứng oxy hóa khử này xảy ra. Do đó, các đặc tính động học của các phản ứng oxy hóa khử, trên cơ sở nhiệt động lực học có thể chịu trách nhiệm cho các chuyển đổi giữa Cr(VI) thành Cr(III) trong quá trình phân hủy, cần được đánh giá cẩn thận và được mô tả ngắn gọn dưới đây.

Fe(II) là một hợp chất khử phổ biến trong nền mẫu rắn và phản ứng của nó với Cr(VI) trong quá trình xử lý chiết dẫn đến nồng độ Cr(VI), thấp hơn so với thực tế. Trong điều kiện kiềm mạnh, tốc độ oxy hóa Fe(II) với oxy hòa tan trở nên nhanh hơn so với oxy hóa Fe(II) với Cr(VI). Sự gia tăng nhiệt độ có ảnh hưởng cao hơn đến tốc độ oxy hóa Fe(II) với O<sub>2</sub> so với oxy hóa Fe(II) với Cr(VI). Trong các dung dịch giàu cacbonat, giàu cacbonat, tốc độ oxy hóa Fe(II) với O<sub>2</sub> được tăng mạnh bởi dạng Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> phản ứng nhanh hơn Fe(OH)<sub>2</sub> (Tham khảo [37] trong, trong khi tốc độ oxy hóa của Fe(II) với Cr(VI) không bị ảnh hưởng bởi các loại cacbonat (Tài liệu tham khảo [36]). Tác động tích cực của cacbonat đến tốc độ oxy hóa Fe(II) với O<sub>2</sub> sẽ cân bằng rộng rãi nồng độ giảm dần của O<sub>2</sub> với nhiệt độ tăng lên đến 80 °C đến 90 °C. Ngược lại, trong điều kiện axit, quá trình oxy hóa Fe(II) với Cr(VI) trở nên chiếm ưu thế đối với quá trình oxy hóa song song Fe(II) với oxy phân tử. Các xem xét trên cho thấy rằng giá trị của pH ≥ 10, cùng với nồng độ cacbonat cao và nhiệt độ cao, sẽ có thể ngăn chặn cản trở của Fe(II) vì chúng hỗ trợ quá trình oxy hóa của nó bằng oxy hòa tan.

Quá trình phân hủy kiềm cũng giảm thiểu các phản ứng có thể khác dẫn đến giảm Cr(VI) bằng sulfide, sulfite, vật liệu mùn và các hợp chất hữu cơ khác. Đặc tính động học và nhiệt động của các phản ứng khử Cr(VI) và tăng cạnh tranh bởi oxy phân tử phản ứng nhanh hơn Cr(VI) với các chất khử có thể góp phần làm giảm nguy cơ giảm Cr(VI) ở pH > 10.

Trái với nguy cơ khử Cr(VI) khi giảm pH, nguy cơ các quá trình oxy hóa chuyển Cr(III) thành Cr(VI) có xu hướng tăng khi tăng pH. Sự lão hóa của Cr(III) cũng bị ảnh hưởng mạnh mẽ và tích cực bởi độ pH tăng và nhiệt độ, do đó, làm giảm quá trình oxy hóa của Cr(III).

Oxy phân tử và oxit mangan là những chất oxy hóa có trong quá trình phân hủy chất rắn. Phương pháp USEPA 3060A<sup>[26]</sup> đã tính đến khả năng Cr(III) tự nhiên trong nền mẫu rắn có thể bị oxy hóa trong điều kiện kiềm và cho rằng, trong trường hợp nghi ngờ quá trình oxy hóa, Mg<sup>2+</sup> đã được thêm vào dung dịch chiết kiềm để khử oxy hóa. Giả thuyết rằng sự ức chế là do sự đồng hóa Cr(III) với Mg<sup>2+</sup> hoặc do sự hấp phụ của Mg<sup>2+</sup> trên các oxit Mn khiến chúng ít bị oxy hóa Cr(III) (Tài liệu tham khảo [24]). Mg<sup>2+</sup> cũng được chứng minh là có tác động tiêu cực mạnh đến tốc độ oxy hóa Cr(III) với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do ảnh hưởng của nó đối với sự lão hóa của Cr(III) (Tài liệu tham khảo [38]). Hiệu ứng này được cho là do sự hình thành pha rắn loại Cr<sub>x</sub>Mg<sub>(1-x)1,5</sub>(OH)<sub>3</sub>, tương tự như pha rắn Cr<sub>x</sub>Mg<sub>(1-x)1,5</sub>(OH)<sub>3</sub> (Tài liệu tham khảo [39]), kiểm soát độ hòa tan của Cr(III). Tác dụng này của Mg<sup>2+</sup> có lẽ cũng được quan sát thấy trong trường hợp oxy hóa Cr(III) với O<sub>2</sub> và MnO<sub>2</sub> và chứng minh sự lựa chọn của USEPA về việc thêm ion này để ức chế quá trình oxy hóa Cr(III) trong quá trình phân hủy kiềm của chất rắn. Một ảnh hưởng tương tự đối với sự lão hóa Cr(III) cũng đã được chứng minh trong trường hợp cacbonat (Tài liệu tham khảo [38]).

Dựa trên những xem xét liên quan đến động học của quá trình oxy hóa Cr(III), giá trị pH khoảng 10, nhiệt độ cao và nồng độ cao của các ion  $Mg^{2+}$  và carbonat sẽ giảm thiểu rủi ro chuyển đổi Cr(III) thành Cr(VI) trong quá trình phân hủy chất rắn mẫu.

Mặc dù quy trình được mô tả cho phép hòa tan tối đa tất cả các dạng Cr(VI) trong các mẫu rắn trong khi giảm thiểu quá trình oxy hóa và khử do phương pháp gây ra, sự biến đổi loại vẫn có thể xảy ra. Để điều chỉnh sự biến đổi loại trong phân tích Cr(VI) trong các mẫu rắn, phép đo khối phổ pha loãng đồng vị quy định có thể được sử dụng theo mô tả của D. Huo và H.M. Skip Kingston<sup>[51]</sup>. Phương pháp USEPA RCRA 6800 [Phương pháp khối phổ pha loãng đồng vị quy định (SIDMS)], giải quyết việc hiệu chỉnh cho sự xuống cấp hoặc chuyển đổi đó (Tài liệu tham khảo [55]).

### D.3 Yêu cầu đặc biệt để xác định Cr(VI) trong chiết đất (Tài liệu tham khảo [13])

Phương pháp diphenylcarbazid (DPC) là phương pháp phổ biến nhất để xác định Cr(VI) trong dung dịch nước. Phương pháp này chịu sự có mặt của các hợp chất gây cản trở, một số trong đó được báo cáo rõ ràng trong các cách thức được công bố (Tài liệu tham khảo [40] và [41]). Ngoài các hóa chất này (molybden, thủy ngân, sắt, vanadi), tạo ra cản trở tích cực, sự có mặt của chất khử có thể cạnh tranh với DPC trong điều kiện axit dẫn đến đánh giá thấp Cr(VI). Hydrogen peroxid, làm giảm Cr(VI) thành Cr(III) trong điều kiện axit (Tài liệu tham khảo [42] và [43]), là một trong những chất khử có thể có trong dung dịch nước. Chúng cũng bao gồm Fe(II), sunphua, sunphit và một số hợp chất hữu cơ (Tài liệu tham khảo [44]). Tuy nhiên, nồng độ chất khử Cr(VI) hiệu quả không phổ biến trong phân tích mẫu nước, trong khi nó trở nên có khả năng hơn nhiều trong trường hợp áp dụng phương pháp này vào chiết đất.

Các điều kiện kiềm mạnh được khuyến nghị để phân hủy chất rắn vì khả năng cao hơn để giảm thiểu cản trở của Cr(III) đến Cr(VI) không mong muốn trong quá trình phân hủy (Tài liệu tham khảo [44]). Những điều kiện này ủng hộ việc hòa tan các dạng Fe(III) và vật chất giống như mùn (HM) gây trở ngại cho việc xác định Cr(VI) bằng phương pháp DPC. Sự hòa tan Fe(III) được thúc đẩy bởi sự hình thành các sản phẩm thủy phân Fe(III) tích điện âm như  $Fe(OH)_4$  (Tài liệu tham khảo [45]), trong khi việc giải phóng vật chất mùn được kết nối với sự hình thành của mùn, hòa tan trong điều kiện kiềm mạnh (Tài liệu tham khảo [46]).

Zhilin và cộng sự<sup>[47]</sup> nhấn mạnh rằng phương pháp DPC quang phổ có thể không được áp dụng khi có các hợp chất mùn mà không loại bỏ hoàn toàn trước khi phân tích. Phương pháp sắc ký ion (IC) tiếp theo là tạo dẫn xuất sau cột của Cr(VI) với DPC đã được đề xuất để tách Cr(VI) khỏi các cản trở tích cực khác (Tài liệu tham khảo [48]). Cách thức IC này được xuất bản dưới dạng Phương pháp USEPA 7199<sup>[49]</sup>. Phương pháp sắc ký ion làm giảm hầu hết các vấn đề gây ra bởi HM do pha loãng mẫu với dòng rửa giải (amoni sunphat và amoni hydroxid ở pH 9,0 đến 9,5), đi qua cột bảo vệ loại bỏ chất hữu cơ và Cr(VI) tách trên cột trao đổi anion.

Dựa trên những cân nhắc này, việc sử dụng phương pháp sắc ký ion là cần thiết để khắc phục cản trở từ các chất khử khi tạo dẫn xuất Cr(VI) với DPC được sử dụng.

## **TCVN 12900:2020**

Kết quả thử nghiệm đối với hơn 1 500 mẫu đất hiện trường đã chứng minh sự hòa tan của các dung dịch thêm chuẩn Cr(VI) hòa tan và không hòa tan bằng phương pháp phân hủy kiềm (Tài liệu tham khảo [10]). Trong các loại đất có chứa Cr(VI) và trong hầu hết các loại đất hiếu khí không có Cr(VI) bản địa, thu được độ thu hồi tăng đột biến Cr(VI) chấp nhận được. Các thông số hỗ trợ, bao gồm khả năng oxy hóa - khử, pH, sunfua và tổng lượng cacbon hữu cơ, đã chứng minh rằng các mẫu khử mạnh không thể duy trì mẫu nền mẫu phòng thí nghiệm Cr(VI). Diễn giải chính xác về độ thu hồi kém của mẫu Cr(VI) thêm chuẩn cần tránh ghi nhận những dữ liệu này như là kết quả không được chấp nhận mà không có đặc tính thông số phụ của các mẫu đó.

### **D.4 Xác định Cr(VI) trong thủy tinh**

Để xác định Cr(VI) trong thủy tinh, một phương pháp tham chiếu đã được phát triển bởi Ủy ban quốc tế về thủy tinh, Ủy ban kỹ thuật 2 (Tài liệu tham khảo [50]). Trong quy trình được khuyến nghị này, mẫu thủy tinh được phân hủy bằng hỗn hợp axit sunfuric và amoni hydro florua ở nhiệt độ phòng, sau đó diphenylcarbazid được thêm vào để tạo thành phức chất màu tím được đo bằng máy đo quang phổ. Phương pháp này nhạy đến 2 mg Cr(VI)/kg thủy tinh.

### **D.5 Xác định Cr(VI) trong hạt vật chất trong không khí**

Để xác định Cr(VI) trong hạt vật chất trong không khí, một phương pháp tham chiếu đã được Tổ chức Tiêu chuẩn hóa Quốc tế (ISO/TC 146, SC 2) phát triển. ISO 16740:2005 quy định phương pháp xác định nồng độ khối lượng trung bình của crom hóa trị sáu trong không khí vùng làm việc. Các phương pháp chuẩn bị mẫu riêng biệt được quy định để chiết crom hóa trị sáu hòa tan và không hòa tan.

## Phụ lục E (Tham khảo)

### Xác nhận so sánh liên phòng

#### E.1 Nghiên cứu

Trước khi tổ chức so sánh liên phòng, một nghiên cứu đã được thực hiện. Mục tiêu của nghiên cứu độ ổn định là đánh giá các thiết bị phân hủy khác nhau (bếp điện, khối nung và bể siêu âm) và đánh giá các phương pháp đo khác nhau (sắc ký ion với phát hiện quang phổ, IC/ICP/MS, ICP/AES, AAS và đo quang phổ trực tiếp).

Với mục đích này, ba loại đất [có độ ô nhiễm Cr(VI) thấp và cao] và ba vật liệu thải (tro bay, bánh lọc và bùn sơn) đã được phân tích. Các kết luận sau đây có thể được đưa ra, dựa trên các phân tích này.

Các đĩa nóng và phân hủy khối nung cho kết quả tương đương trên tất cả các mẫu khi thực hiện khuấy liên tục và kiểm soát nhiệt độ. Chiết bằng bể siêu âm (ở 25 °C và 60 °C) đã thu hồi phần khối lượng Cr(VI) thấp hơn đáng kể trên tất cả các mẫu.

Việc bổ sung magie trong dung dịch đệm phát phát đã được chứng minh là ngăn ngừa quá trình oxy hóa Cr(III) trong các mẫu đất. Dựa trên kết quả của quá trình thêm chuẩn Cr(III), bánh lọc cho thấy xu hướng oxy hóa. Làm khô mẫu này ở các nhiệt độ khác nhau (40 °C, 60 °C, 80 °C và 105 °C) cho thấy sự gia tăng của phần khối lượng Cr(VI), cho thấy sự gia tăng thế oxy hóa khi sấy khô (Tài liệu tham khảo [52]).

Phương pháp sắc ký ion với phát hiện quang phổ trực tiếp và sắc ký ion với phát hiện sau khi tạo dẫn xuất cột sau với 1,5-diphenylcarbaid cho kết quả tương đương. Xác định trực tiếp tổng khối lượng crom trong dung dịch phân hủy kiềm của các vật liệu khác nhau bằng AAS và ICP/AES cho kết quả tương đương khi pha loãng và/hoặc so sánh với nền mẫu được thực hiện. Như được chỉ ra cho một số tài liệu đang được nghiên cứu, phân tích trực tiếp dung dịch phân hủy kiềm bằng phương pháp quang phổ có thể bị cản trở bởi các chất gây cản trở cùng chiết và do đó không được khuyến nghị.

#### E.2 So sánh liên phòng

Một so sánh liên phòng được tổ chức trong CEN/TC 292 WG 3 vào tháng 12 năm 2005/tháng 1 năm 2006 với những người tham gia từ bảy quốc gia thành viên. Để so sánh liên phòng, hai lớp đất mặt bị ô nhiễm và hai vật liệu thải đã được chọn từ nghiên cứu thử biên với phần khối lượng thấp và cao của Cr(VI) và phân phối cho những người tham gia. Bảng E.1 cho thấy các đặc tính hiệu năng. Độ lặp lại và độ tái lập được tính toán theo các nguyên tắc của TCVN 6910 (ISO 5725) (tất cả các phần).



Bảng E.1 – Đặc tính tính năng của so sánh liên phòng xác định Cr(VI)

[tính theo bộ TCVN 6910 (ISO 5725)]

Mẫu	$N$	$N_{res}$	$\bar{w}_{Cr(VI)}$ mg/kg	$s_R$ mg/kg	$C_{V,R}$ %	$s_r$ mg/kg	$C_{V,r}$ %	$R$ mg/kg	$r$ mg/kg
Đất 1	15	45	1,69	0,43	25,19	0,22	13,08	1,18	0,61
Đất 2	19	57	2 007	205	10,22	88	4,36	568	242
Chất thải 1	19	57	11 360	1 308	11,51	788	6,94	3 622	2 183
Chất thải 2	13	39	12,90	8,97	69,55	1,59	12,31	24,85	4,40
$N$	là số phòng thí nghiệm;								
$N_{res}$	là số kết quả được chấp nhận								
$\bar{w}_{Cr(VI)}$	khối lượng trung bình của Cr(VI) được tính từ bộ kiểm soát chất lượng $N$ , tính bằng miliga								
$s_R$	là độ lệch chuẩn tái lập;								
$s_r$	là độ lệch chuẩn lặp lại;								
$C_{V,R}$	là độ lệch chuẩn tái lập tương đối;								
$C_{V,r}$	là độ lệch chuẩn lặp lại tương đối;								
$R$	là giới hạn tái lập;								
$r$	là giới hạn lặp lại.								

Trong Bảng E.2 đến E.5, tổng quan về xác định Cr (VI) được đưa ra cho mỗi mẫu và trên mỗi kết hợp phương pháp phân hủy và phát hiện:

Phương pháp A: Phân hủy bếp điện và sắc ký ion với phát hiện quang phổ trực tiếp.

Phương pháp B: Phân hủy bếp điện và sắc ký ion với phát hiện quang phổ sau khi tạo dẫn xuất sau cột với 1,5-diphenylcarbazid.

Phương pháp C: Phân hủy khối nhiệt và sắc ký ion với detector quang phổ trực tiếp.

Phương pháp D: Phân hủy khối nhiệt và sắc ký ion với detector quang phổ sau khi tạo dẫn xuất sau cột với 1,5-diphenylcarbazid.

**Bảng E.2 – Số liệu xác định Cr(VI) và độ thu hồi thêm chuẩn trên Mẫu đất 1**  
(lớp đất trên cùng bị ô nhiễm nhẹ)

Phương pháp	N	N <sub>res</sub>	$\bar{w}_{Cr(VI)}$ mg/kg	$s_w$ mg/kg	$C_{V,w}$ %	rec.Cr(VI) %	S <sub>rec.Cr(VI)</sub> %	rec.Cr(III) %	S <sub>rec.Cr(III)</sub> %
A	3	9	1,75	0,46	26,32	98,0	7,9	3,5	5,1
B	7	21	1,83	0,23	12,61	94,8	11,7	-1,7	12,4
C	2	6	1,58	0,56	35,13	95,5	10,6	3,6	0,8
D	3	9	1,36	0,51	37,25	96,5	2,7	1,1	3,7

**Bảng E.3 – Dữ liệu xác định Cr(VI) và độ thu hồi trên mẫu Đất 2 (bùn sơn)**  
(lớp đất trên cùng bị ô nhiễm nặng)

Phương pháp	N	N <sub>res</sub>	$\bar{w}_{Cr(VI)}$ mg/kg	$s_w$	$C_{V,w}$	rec.Cr(VI) %	S <sub>rec.Cr(VI)</sub> %	rec.Cr(III) %	S <sub>rec.Cr(III)</sub> %
A	4	12	2 010	209	10,41	98,5	5,1	3,0	3,6
B	8	24	2 073	102	4,92	99,1	16,9	1,4	10,7
C	4	12	1 843	269	14,57	101,2	12,2	4,9	2,8
D	3	9	2 044	221	10,82	101,1	10,8	1,3	5,0

**Bảng E.4 – Số liệu xác định Cr(VI) và độ thu hồi trên mẫu Chất thải 1 (bùn sơn)**

Phương pháp	N	N <sub>res</sub>	$\bar{w}_{Cr(VI)}$ mg/kg	$s_w$ mg/kg	$C_{V,w}$ %	rec.Cr(VI) %	S <sub>rec.Cr(VI)</sub> %	rec.Cr(III) %	S <sub>rec.Cr(III)</sub> %
A	4	12	10 695	838	7,84	96,9	5,5	2,4	2,8
B	8	24	11 299	867	7,67	95,5	5,6	-1,7	8,5
C	4	12	11 478	1327	11,56	97,9	13,0	1,7	6,0
D	3	9	12 249	1796	14,66	96,7	7,6	4,2	3,4

Bảng E.5 – Số liệu xác định Cr(VI) và độ thu hồi mẫu thêm chuẩn trên mẫu Chất thải 2 (tro bay)

Phương pháp	N	N <sub>res</sub>	$\bar{w}_{Cr(VI)}$ mg/kg	$s_w$ mg/kg	$C_{y,\bar{w}}$ %	rec.Cr(VI) %	S <sub>rec.Cr(VI)</sub> %	rec.Cr(III) %	S <sub>rec.Cr(III)</sub> %
A	2	6	11,91	6,16	51,70	67,9	53,9	25,5	26,2
B	5	15	14,09	8,88	63,03	90,3	46,1	13,8	20,3
C	3	9	14,64	10,09	68,93	74,0	38,0	6,6	7,7
D	3	9	9,83	13,08	133,04	49,1	55,8	3,1	7,1

## Giải thích các ký hiệu trong Bảng E.2 đến E.5:

- N là số phòng thử nghiệm được chấp nhận;
- N<sub>res</sub> là số kết quả được chấp nhận;
- $\bar{w}_{Cr(VI)}$  là khối lượng trung bình của Cr(VI) từ N giá trị trung bình phòng thử nghiệm, tính bằng miligam trên kilogram chất khô;
- $s_w$  là độ lệch chuẩn tính từ N phòng thử nghiệm;
- $C_{y,\bar{w}}$  là hệ số phương sai của giá trị trung bình phòng thử nghiệm;
- rec.Cr(VI) độ thu hồi trung bình của mẫu thêm chuẩn Cr(VI);
- S<sub>rec.Cr(VI)</sub> là độ lệch chuẩn của mẫu thêm chuẩn Cr(VI);
- rec.Cr(III) là độ thu hồi trung bình của mẫu thêm chuẩn Cr(III) được tính theo Cr(VI);
- S<sub>rec.Cr(III)</sub> là độ lệch chuẩn của độ thu hồi mẫu thêm chuẩn Cr(III) được tính theo Cr(VI).

## E.3 Đánh giá

Các đặc tính hiệu suất để xác định Cr(VI) trong trường hợp cả đất và chất thải 1 đều được chấp nhận. Tuy nhiên, đối với Chất thải 2, độ lệch chuẩn tái lập tương đối lớn cho thấy hiệu ứng nền mẫu mạnh. Điều này chỉ ra rằng, đối với các nền mẫu chưa biết, dữ liệu kiểm soát chất lượng bổ sung là cần thiết để đánh giá tính hợp lệ của kết quả phân tích.

## E.4 Mẫu đất

Độ thu hồi mẫu thêm chuẩn thu được với bốn phương pháp là tốt trong trường hợp hai mẫu đất [độ thu hồi mẫu thêm chuẩn Cr(VI) > 95 %, độ thu hồi mẫu thêm chuẩn Cr(III) < 5 %]. Phương pháp B (phân hủy bép điện và sắc ký ion với detector quang phổ sau khi tạo dẫn xuất sau cột với 1,5-diphenylcarbazid), cho cả hai loại đất, kết quả có thể tái lập nhiều nhất. Đặc biệt đối với Đất 1 (có độ ô nhiễm thấp), điều này sẽ liên quan đến độ nhạy vượt trội của phương pháp phát hiện.

## E.5 Mẫu chất thải

Độ thu hồi mẫu thêm chuẩn thu được với bốn phương pháp là tốt trong trường hợp bùn sơn [Độ thu hồi mẫu thêm chuẩn Cr(VI) > 95 %, độ thu hồi mẫu thêm chuẩn Cr(III) < 5 %]. Tuy nhiên, đối với mẫu tro bay, dữ liệu độ thu hồi là kém. Độ thu hồi của Cr(VI) và Cr(III) là rất lớn và có thể được quy cho độ tái lập kém của xác định do xu hướng khử của nền mẫu mẫu. Loại thứ hai được suy luận dựa trên các thử nghiệm bổ sung áp dụng phương pháp thêm chuẩn với các loại crom được làm giàu bằng phương pháp đồng vị trong quy trình phân hủy (theo phương pháp được mô tả trong Tài liệu tham khảo [54]). Dựa trên những kết quả này, sự không đồng nhất mẫu, là nguyên nhân chính của độ thu hồi kém, cũng có thể được loại trừ. Trong trường hợp này, không có phần khối lượng Cr(VI) hợp lệ nào có thể được báo cáo trên mẫu tro bay và báo cáo thử nghiệm phải bao gồm một nhận xét về độ thu hồi của các mẫu được đánh dấu. Nghiên cứu sâu hơn về xu hướng khử/oxy hóa của nền mẫu mẫu là phù hợp.

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] TCVN 6910 (ISO 5725) (tất cả các phần), Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo
- [2] TCVN 6494-1:2011 (ISO 10304-1:2007) Chất lượng nước - Xác định các anion hòa tan bằng phương pháp sắc kí lỏng ion - Phần 1: Xác định bromua, clorua, florua, nitrat, nitrit, phosphat và sunphat hòa tan
- [3] TCVN 6658:2000 (ISO 11083:1994) Chất lượng nước - Xác định crom (VI) - Phương pháp đo phổ dùng 1,5-Diphenylcacbazid
- [4] TCVN 6648:2000 (ISO 11465:1993) Chất lượng đất - Xác định chất khô và hàm lượng nước theo khối lượng - phương pháp khối lượng
- [5] ISO 16740:2005, Workplace air — Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter — Method by ion chromatography and spectrophotometric measurement using diphenyl carbazide
- [6] TCVN ISO/IEC 17025:2017 (ISO/IEC 17025:2017) Yêu cầu chung về năng lực của phòng thử nghiệm và hiệu chuẩn
- [7] ZATKA, V.J., Speciation of hexavalent chromium in welding fumes — Interference by air oxidation of chromium, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 1985, 46, 327
- [8] VITALE, R.J., MUSSOLINE, G.R., RINEHIMER, K.A. and MOESER, K.L., An evaluation of a technical holding time for the preparation and analysis of hexavalent chromium in soils/sediments, Soil and Sediment Contamination, 9(3), 2000, pp. 247-259
- [9] EARY, L.E., RAL, D., Kinetics of chromium(III) oxidation to chromium(VI) by reaction with manganese dioxide, Environ. Sci. Technol., 1987, 21, 1187
- [10] VITALE, R.J., MUSSOLINE, G.R., PRETURA, J.C. and JAMES, B.R., Hexavalent Chromium Extraction from Soils: Evaluation of an Alkaline Digestion Method, J. Environ. Qual. 23, 1249-1256, 1994
- [11] JAMES, B.R., PETURA, J.C., VITALE, R.J. and MUSSOLINE, G.R., Hexavalent chromium extraction from soils: a comparison of five methods, Environ. Sci. Technol., 1995, 29, pp. 2377-2381
- [12] PETTINE, M. and CAPRI, S., Analytica Chimica Acta 540 (2005), p. 231
- [13] PETTINE, M. and CAPRI, S., Analytica Chimica Acta 540 (2005), p. 239
- [14] United States Occupational Safety and Health Administration, OSHA Analytical Methods Manual, second ed., Method ID-215, 1998
- [15] MARQUÉS, M.J., SALVADOR, A., MORALES-RUBIO, A.E. and DE LA GUARDIA, M., Fresenius J. Anal. Chem. 362 (1998), p. 239

- [16] National Institute for Occupational Safety and Health, Method No. P&CAM 169, in: NIOSH Manual of Analytical Methods, vol. 1, second ed., Cincinnati, OH, NIOSH, 1977 (DHEV/NIOSH Pub. No. 77-157-A)
- [17] National Institute for Occupational Safety and Health, Method No. S317, in: NIOSH Manual of Analytical Methods, vol. 3, second ed., Cincinnati, OH, NIOSH, 1977 (DHEV/NIOSH Pub. No. 77-157C)
- [18] JAMES, B.R. and BARTLETT, R.J., *J. Environ. Qual.* 12 (1983), p. 177
- [19] United States Environmental Protection Agency, Method 3060, in: Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, second ed., SW-846. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 1984
- [20] United States Environmental Protection Agency, USEPA Rep. 600/4-86/039, Cincinnati, OH, 1986
- [21] United States Environmental Protection Agency, in: Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, third ed., SW-846. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 1990
- [22] IRSA-CNR, *Quad. Ist. Ric. Acque* 64 (1986), p. 1
- [23] PANICHEV, N., MANDIWANA, K. and FOUKARIDIS, G., *Anal. Chim. Acta* 491 (2003), p. 81
- [24] VITALE, R.J., MUSSOLINE, G.R., PETURA, J.C. and JAMES, B.R., *J. Environ. Qual.* 23 (1994), p. 1249
- [25] VITALE, R.J., MUSSOLINE, G.R., RINEHIMER, K.A., PETURA, J.C. and JAMES, B.R., *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), p. 390
- [26] United States Environmental Protection Agency, Method 3060A, in: Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846, Update, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 1996
- [27] BARTLETT, R.J. and JAMES, B.R., Chromium. In: D.L. Sparks, Editor, *Methods of Soil Analysis. Part 3: Chemical Methods*, SSSA, Madison, WI (1996)
- [28] DIN 19730:1997, Soil quality — Extraction of trace elements with ammonium nitrate solution
- [29] Regione Piemonte — Assessorato all'Ambiente, *Metodi di analisi dei compost*, 1998
- [30] RÜDEL, H. and TERYTZE, K., *Chemosphere* 39 (1990), p. 697
- [31] DIN 19734, Soil quality — Determination of chromium (VI) in phosphate extract: 1999
- [32] HAYES, M.H.B., Swift, R.S., Wardle, R.E. and Brown, J.K., *Geoderma* 13 (1975), p. 231
- [33] MILLERO, F.J., YAO, W. and AICHER, J., *Mar. Chem.* 50 (1995), p. 21
- [34] PETTINE, M. and MILLERO, F.J., *Limnol. Oceanogr.* 35 (1990), p. 730
- [35] PETTINE, M., CAMPANELLA, L. and MILLERO, F.J., *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), p. 901
- [36] PETTINE, M., D'OTTONE, L., CAMPANELLA, L., MILLERO, F.J. and PASSINO, R., *Geochim. Cosmochim. Acta* 62 (1998), p. 1509
- [37] KING, D.W., *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998), p. 2997

## TCVN 12900:2020

- [38] PETTINE, M., MILLERO, F.J. and LA NOCE, T., *Mar. Chem.* 34 (1991), p. 29
- [39] SASS, B.M. and RAI, D., *Inorg. Chem.* 26 (1987), p. 2228
- [40] APHA, AWWA, WEF 20th ed. APHA: Washington, DC 1998. 3-65.
- [41] United States Environmental Protection Agency, Method 7196A, 1992
- [42] PETTINE, M., LA NOCE, T., Liberatori, A. and Loreti, L., *Anal. Chim. Acta* 209 (1988), p. 315
- [43] PETTINE, M., CAMPANELLA, L. and MILLERO, F.J., *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002), p. 901
- [44] TIREZ, K., SCHARF, H., CALZOLARI, D., CLEVEN, R., KISSER, M., LÜCK, D., Validation of a European standard for the determination of hexavalent chromium in solid material, *J. Environ. Monit.* 9 (2007), pp. 749-759
- [45] MILLERO, F.J., YAO, W. and AICHER, J., *Mar. Chem.* 50 (1995), p. 21
- [46] HAYES, M.H.B., SWIFT, R.S., WARDLE, R.E. and BROWN, J.K., *Geoderma* 13 (1975), p. 231
- [47] ZHILIN, D.M., SCHMITT-KOPLIN, P. and PERMINOVA, I.V., *Environ. Chem. Lett.* 2 (2004), p. 141
- [48] ARAR, E.J. and PFAFF, J.D., *J. Chromatogr.* 546 (1991), p. 335
- [49] United States Environmental Protection Agency, Method 7199, 1996
- [50] ICG/TC 2, A collaborative study on the determination of hexavalent chromium in container glasses, *Glass Technology*, Vol. 42, No. 6, December 2001, pp. 148-152
- [51] HUO, D. and KINGSTON, H.M. "Skip", correction for species transformation in the analysis of hexavalent chromium in solid environmental samples using speciated isotope dilution mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 2000, 72, pp. 5047-5054
- [52] BARTLETT, R.J and JAMES, B.R., 1988. Mobility and Bioavailability of Chromium in soils, in: Chromium in Natural and Human environments. Nriagu, J.O and Nieboer, E., eds.; Wiley-Interscience: New York, pp. 267-304
- [53] BARTLETT, R. and JAMES, B., *J. Environ. Qual.*, Vol. 8, no 1 (1979), p. 31
- [54] TIREZ, K., BRUSTEN, W., CLUYTS, A., PATYN, J. and DE BRUCKER, N., Determination of hexavalent chromium by species specific isotope dilution mass spectrometry and ion chromatography-1,5-diphenylcarbazide spectrophotometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18, pp. 1-12
- [55] United States Environmental Protection Agency, Method 6800, in: Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846, Draft Update IVA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, DC, 1998
- [56] CEN/TR 14589:2003, Characterization of waste — State of the art document — Chromium VI specification in solid matrices
- [57] EN 12506:2003, Characterization of waste — Analysis of eluates — Determination of pH, As, Ba, Cd, Cl-, Co, Cr, Cr VI, Cu, Mo, Ni, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Pb, total S, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, V and Zn
- [58] EN 14346, Characterization of waste — Calculation of dry matter by determination of dry residue or water content.