

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9239 : 2012

Xuất bản lần 1

CHẤT THẢI RẮN – QUY TRÌNH CHIẾT ĐỘC TÍNH

Solid wastes – The toxicity characteristic leaching procedure

HÀ NỘI - 2012

Lời nói đầu

TCVN 9239:2012 tương đương với METHOD 1311 của Cơ quan Bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (EPA METHOD 1311) với những thay đổi biên tập cho phép.

TCVN 9239:2012 do Tổng cục Môi trường biên soạn, Bộ Tài nguyên và Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

TCVN 9239:2012

Lời giới thiệu

Tiêu chuẩn này được xây dựng theo phương pháp tương đương có sửa đổi với METHOD 1311 của Cơ quan bảo vệ Môi trường Hoa Kỳ (EPA METHOD 1311). Trong đó, phần nội dung tiêu chuẩn được bổ sung và sửa đổi như sau:

- Bổ sung thêm tên của các tài liệu viện dẫn trong toàn bộ nội dung tiêu chuẩn để làm rõ thêm thông tin.
- Bỏ Điều 9 vì không có nội dung được đề cập.
- Bổ sung thêm Thư mục tài liệu tham khảo.

Chất thải rắn – Quy trình chiết độc tính

Solid wastes – The toxicity characteristic leaching procedure

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Quy trình chiết độc tính (TCLP) nhằm mục đích xác định tính linh động của chất phân tích hữu cơ và chất phân tích vô cơ trong chất thải lỏng, chất thải rắn và chất thải nhiều pha ở những điều kiện mô phỏng như điều kiện ở bãi chôn chất thải, được áp dụng để chiết các chất vô cơ và hữu cơ linh động.

1.2 Phương pháp này có thể áp dụng cho đất, cặn lắng và chất thải hóa chất. Các mẫu được chiết theo phương pháp này, đối với các chất phân tích vô cơ, quy trình chiết độc tính này tham gia vào quá trình xử lý mẫu để chuẩn bị cho kỹ thuật phân tích Phổ phát xạ nguyên tử plasma cặp cảm ứng (ICP-AES), Khối phổ nguồn cặp plasma cảm ứng (ICPMS), hoặc Phổ hấp thụ nguyên tử hơi lạnh (CVAAS), để phân tích thủy ngân). Đối với các chất phân tích hữu cơ, quy trình chiết độc tính này tham gia vào quá trình xử lý mẫu để chuẩn bị cho Phân tích sắc ký khí khối phổ (GC/MS) hoặc Sắc ký khí với detector cộng kết điện tử (GC/ECD).

2 Tóm tắt phương pháp

2.1 Mẫu sẽ phải qua bước đánh giá sơ bộ, trong đó có thể gồm cả phép xác định phần trăm chất rắn cũng như bước giảm kích thước hạt. Đối với các mẫu có chất rắn khô < 0,5 % thì phần lọc của mẫu được coi là phần chiết của mẫu. Đối với các mẫu có chất rắn khô $\geq 0,5$ % thì pha rắn và pha lỏng được tách riêng và chất rắn được chiết với dịch chiết thích hợp. Thể tích của dịch chiết được dùng (tính bằng mililit, mL) bằng 20 lần khối lượng của chất rắn (tính bằng gam, g).

2.2 Loại dịch chiết được xác định theo pH của mẫu. Sau khi mẫu đã được chiết trong dịch chiết thích hợp, pha rắn và pha lỏng được tách riêng bằng quá trình lọc.

3 Thiết bị và dụng cụ

3.1 Máy khuấy.

3.2 Máy đo pH.

TCVN 9239:2012

3.3 Thiết bị lọc chân không cỡ nhỏ.

3.4 Cân đĩa GT-410:

3.5 Màng lọc sợi thủy tinh, đường kính lỗ 0,7 μm . Màng lọc cần được rửa bằng axit HNO_3 1 N, tiếp theo súc rửa 3 lần liên tiếp với nước đã loại ion trước khi sử dụng.

3.6 Bếp điện/đĩa khuấy.

3.7 Cốc mỏ loại 250 mL.

3.8 Cốc mỏ loại 2000 mL.

3.9 Giá kê, đỡ.

3.10 Bình khí nén Nitơ có móc để nối với thiết bị lọc áp suất.

3.11 Lò sấy có lắp bộ thông gió.

3.12 Rây tiêu chuẩn 9,5 mm (0,375 inch), ưu tiên loại có phủ teflon.

3.13 Nắp thủy tinh đủ rộng để đậy được loại cốc mỏ dung tích 250 mL.

3.14 Bình chiết làm bằng polypropylen.

3.15 Bình chiết làm bằng teflon.

3.16 Lá nhôm mỏng.

3.17 Bình dung tích 1000 mL làm từ polypropylen dùng để lưu giữ các mẫu đã chiết.

3.18 Thanh khuấy dùng 1 lần.

3.19 Băng teflon rộng 6 ".

3.20 Phễu chiết.

3.21 Giấy đo pH có dải đo hẹp, 0 – 5,0 đơn vị pH

3.22 Bình định mức 10 mL.

3.23 Ống đong chia độ, loại dung tích 1000 mL.

3.24 Rây tiêu chuẩn 1,0 mm.

3.25 Thìa nhựa dùng 1 lần.

4 Thuốc thử và hóa chất

4.1 Nước đã loại ion (DI).

4.2 Axit clohydric 1 N, có sẵn trên thị trường; hoặc pha loãng 83 mL HCl đậm đặc đến 1000 mL.

4.3 Natri hydroxit 1 N, Pha loãng 40 g NaOH rắn đến 1000 mL với nước đã loại ion. Dung dịch này được dùng trong chuẩn bị dịch chiết #1 (4.5.1).

4.4 Axit axetic băng, được dùng trong chuẩn bị dịch chiết.

4.5 Dịch chiết.

4.5.1 Dịch chiết #1: Cho 11,4 mL axit axetic băng vào 1000 mL nước đã loại ion. Thêm vào dung dịch này 128,6 mL dung dịch NaOH 1 N đã được pha theo 4.3 ở trên. Pha loãng dung dịch này thành 2 lít với nước đã loại ion. pH phải là $4,93 \pm 0,05$ (pH từ 4,88 – 4,98). Bổ sung axit hoặc kiềm để điều chỉnh pH nếu cần. Nếu pH của dịch chiết không nằm trong khoảng này, thì thải bỏ dịch chiết đó và pha lại.

4.5.2 Dịch chiết #2: Cho 11,4 mL axit axetic băng vào 1000 mL nước đã loại ion. Pha loãng dung dịch này thành 2 lít. pH phải là $2,88 \pm 0,05$ (pH từ 2,83 – 2,93). Bổ sung thêm axit hoặc kiềm để điều chỉnh pH nếu cần. Nếu pH của dịch chiết không nằm trong khoảng này, thì thải bỏ dịch chiết đó và pha lại.

5 Lấy mẫu, bảo quản và xử lý mẫu

5.1 Mẫu được lưu giữ trong phòng kim loại hoặc trong tủ lạnh, đặt trong phòng nhận mẫu của phòng thí nghiệm. Nếu mẫu cũng được phân tích các chất hữu cơ thì mẫu sẽ được lưu giữ trong tủ lạnh. Để mẫu đông lạnh trở về nhiệt độ phòng trước khi xác định pH hoặc bắt đầu quá trình chiết.

5.2 Tất cả dụng cụ thủy tinh cần phải được làm sạch theo FLDEP-SOP MT-007-2.11, *Procedure for Cleaning Metals Lab (Quy trình làm sạch kim loại của phòng thí nghiệm)*. Bộ dụng cụ lọc cần phải được làm sạch bằng cách tháo rời máy lọc (đặc biệt là gỡ vòng lót ra), ngâm trong nước xà phòng, cọ nhẹ với bàn chải, (cần phải cẩn thận để không làm hư hại lớp phủ teflon), và súc rửa kỹ với nước đã loại ion – nước DI).

CHÚ THÍCH: Nếu bộ dụng cụ lọc không sạch được vì cặn chất hữu cơ, thì sử dụng dung môi hữu cơ (hexan, axeton, metanol hoặc methylen clorua) để hòa tan cặn đó và lặp lại bước này nếu cần. Cần chú ý thải bỏ chất thải hữu cơ vào thùng đựng thích hợp.

5.3 Các mẫu không được bảo quản trước khi chiết. Sau khi tách các pha lỏng và pha rắn của phần chiết, chia phần chiết sau cùng thành hai phần bằng nhau và axit hóa một phần của pha lỏng của phần chiết bằng cách thêm axit nitric (loại tinh khiết kim loại) cho đến khi pH của pha lỏng là < 2.

CẢNH BÁO: Không được axit hóa bất cứ phần nào không phải là nước của mẫu.

Axit nitric không được trộn với các hợp chất hữu cơ vì có khả năng xảy ra phản ứng nguy hiểm. Đánh dấu chai đựng phần chiết đã axit hóa là "bảo quản".

6 Quy trình chuẩn bị mẫu

CHÚ THÍCH: Phải ghi lại tất cả thông tin cần thiết một cách rõ ràng và chính xác trong sổ ghi chép TCLP.

6.1 Đánh giá sơ bộ

6.1.1 Quan sát trực quan mẫu gốc. Ghi vào sổ số lượng pha mẫu, mẫu là đồng nhất hay không đồng nhất, mẫu là chất rắn 100 % hay không và mô tả về bề ngoài của mẫu.

6.1.2 Xác định phần trăm các chất rắn

6.1.2.1 Phần trăm chất rắn được coi là phần của một mẫu chất thải từ đó không chảy ra dịch lỏng nào khi bị ép với một áp suất đã định. Nếu mẫu là cát hoặc đất và hiển nhiên không chứa dịch lỏng, thì mẫu có thể được giả định là 100 % chất rắn và không cần phải xác định phần trăm chất rắn nữa. Nếu không chắc chắn liệu mẫu có phải là 100 % chất rắn hay không thì phải xác định tỷ lệ chất rắn.

6.1.2.2 Cân một màng lọc sạch, khô đã rửa bằng axit được dùng khi lọc mẫu cùng với một miếng lá nhôm mỏng và ghi lại là **Khối lượng màng lọc sạch**. Làm sạch màng lọc bằng cách rửa với axit nitric 1N, tiếp theo rửa lại liên tiếp ba lần với nước DI. Viết mã số mẫu lên giấy nhôm để nhận dạng. Cân cốc mở sẽ dùng để thu gom phần chiết và ghi lại lượng cân của cốc này là **Khối lượng bình sạch thu nhận phần lọc**. Lắp thiết bị lọc sử dụng màng lọc đã được cân trước. Đặt cốc mở dùng để thu gom phần chiết phía dưới đầu ra của thiết bị lọc. Dùng một cái giá kê, nếu cần, để nâng cốc thu phần lọc sao cho miệng cốc này cao bằng mức đầu ra của dụng cụ lọc. Việc này sẽ đảm bảo cho cốc thu gom phần lọc sẽ hứng được tất cả phần lọc chảy ra.

6.1.2.3 Cân 103 g mẫu đã được đồng nhất trong một cốc chuyển và ghi lại lượng cân của mẫu là **Khối lượng cốc + mẫu**. Thêm 3 g được tính cho lượng mẫu bị dính vào thành cốc chuyển. Chuyển mẫu vào dụng cụ lọc và cân cốc chuyển nhiễm bẩn và ghi lại lượng cân là **Khối lượng cốc bẩn**. Xác định **Khối lượng mẫu** (Khối lượng của cốc và mẫu trừ đi khối lượng của cốc bẩn) và ghi lại.

6.1.2.4 Vận chặt các bộ phận giữ dính dụng cụ lọc. Đặt vòng đệm màu trắng lên đỉnh và lắp đường nạp khí vào. Cấp khí từ từ với áp suất từ 1psi đến 10 psi (Chú thích: Cấp khí mạnh ngay lập tức có thể làm tắc màng lọc). Nếu không thấy dịch lọc chảy ra hoặc dịch lọc chảy ra chậm ít hơn 1 giọt/2 phút thì tăng từ từ áp suất lên hơn 10 psi đến 50 psi. Điều quan trọng là áp suất được tăng chậm sao cho màng lọc không bị tắc. Khi khí nén đi qua màng lọc hoặc khi phần lọc chảy ra ít hơn 1giọt/2 phút thì dừng quá trình lọc. Ngắt dòng khí cấp, xả phần khí dư và tháo đường cấp khí khỏi dụng cụ lọc.

CHÚ THÍCH: Nếu mẫu chứa phần lớn là dịch nước cùng với các hạt rắn nhỏ, thì có thể cần li tâm mẫu trước khi lọc để phòng ngừa mẫu làm tắc màng lọc. Nếu mẫu cần được li tâm thì áp dụng các bước sau đây:

6.1.2.4.1 Máy li tâm phải được vận hành đúng cách. Số lượng bình chứa mẫu của máy li tâm được dùng ít nhất là hai bình. Mỗi bình chứa phải được cân bằng với một cặp bình chứa mẫu của máy li tâm. Đặt các bình chứa đối diện bên cạnh sau khi rót mẫu vào từng bình và sử dụng loại pipet chuyển dùng 1 lần để cân bằng mức chất lỏng giữa các bình chứa đối diện.

6.1.2.4.2 Đậy từng bình chứa mẫu của máy li tâm với một mẫu nhỏ giấy nhôm để chống tràn. Lau sạch phần ngoài thành bình chứa mẫu. Máy li tâm phải được giữ khô.

6.1.2.4.3 Từng bình chứa mẫu được bọc xung quanh bằng khăn giấy để đảm bảo bình lấp khí trong mâm quay và đặt các bình chứa mẫu vào máy li tâm sao cho chúng cân bằng với nhau trong roto của máy li tâm.

6.1.2.4.4 Đóng và vận chặt nắp máy li tâm.

6.1.2.4.5 Vận cần số đến số 10 và khởi động roto quay. Sau một vài giây thì vận cần số tốc độ đến số 30. Để cho roto tăng tốc trong khoảng 30 s và quan sát máy li tâm xem có bị quá lắc hay không. Nếu máy li tâm vẫn tương đối vững thì vận cần số đến 60. Đứng cạnh máy li tâm cho đến khi máy dừng tăng tốc, khoảng 1 min. đến 2 min.. **Không được để máy li tâm đang hoạt động mà không có người giám sát.**

6.1.2.4.6 Để máy li tâm chạy ít nhất 30 min.. Mẫu rất đục thì có thể cần thời gian li tâm là 60 min. đến 120 min. để có hiệu quả. Khi thời gian li tâm được xác định đã hết, dừng quay li tâm bằng cách vận cần kiểm soát về điểm zero. Mâm quay phải mát vài phút mới dừng hẳn.

6.1.2.4.7 Sau khi li tâm mẫu, gạn pha lỏng vào dụng cụ lọc. Đặt bình thu nhận phần lọc dưới dụng cụ lọc và hứng lấy phần lọc theo như 6.1.2.4.

6.1.2.4.8 Mở dụng cụ lọc và chuyển càng nhiều càng tốt phần chất rắn vào dụng cụ lọc. Có thể bổ sung một ít dịch đã lọc trở lại phần chất rắn này để làm bờ rời chất rắn ra. **Không được rửa chất rắn này với nước DI** vì sẽ làm cho mẫu bị loãng và không sử dụng được.

6.1.2.4.9 Lấp lại dụng cụ lọc và đặt trở lại bình thu nhận dưới dụng cụ lọc. Sử dụng áp suất lần nữa như nêu trong 6.1.2.4. Tiếp theo với phép xác định phần trăm các chất rắn.

6.1.2.5 Cân cốc thu nhận và phần lọc và ghi lại lượng cân của **Khối lượng bình + dịch lọc**. Xác định lượng cân của **dịch lọc** (lượng cân của cốc thu nhận và dịch lọc – lượng cân của cốc thu nhận) và ghi lại. Xác định lượng cân của **chất rắn** (lượng cân của mẫu – lượng cân của dịch lọc) và ghi lại. Xác định **phần trăm các chất rắn** ($[\text{lượng cân của chất rắn}/\text{lượng cân của mẫu đã dùng}] \times 100$) và ghi lại là phần trăm. Dịch lọc này có thể có pha thể nước và vừa có pha không phải thể nước.

6.1.2.5.1 Nếu phần trăm chất rắn > 0,5 % thì quan sát màng lọc và nếu thấy nó bị ẩm, thì xác định phần trăm chất rắn khô. Phần trăm chất rắn khô này được xác định bằng cách cân màng lọc đã dùng

TCVN 9239:2012

(từ dụng cụ lọc) và lá nhôm kèm theo. Đặt trong lò sấy với nhiệt độ $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ và sấy đến khi hai lượng cân liên tiếp sai khác nhau nhỏ hơn 1 %. Ghi lại cả hai lượng cân và tính toán phần trăm chất rắn khô (dùng lượng cân đầu tiên đã ghi lại của hai lần cân cho lượng cân ổn định).

6.1.2.5.1.1 Nếu phần trăm chất rắn khô $< 0,5\%$ thì đi tiếp đến bước lọc mẫu (6.3.2.2). Mẫu này sẽ được lọc qua dụng cụ lọc lỗ nhỏ, hoặc tương đương, dụng cụ lọc áp suất; phần lọc thu được được coi là phần chiết của quy trình TCLP.

6.1.2.5.1.2 Nếu phần trăm chất rắn khô $\geq 0,5\%$ hoặc bằng hoặc nếu màng lọc là khô, thì đi tiếp đến bước giảm kích thước hạt (6.1.3).

Nếu phần trăm chất rắn $< 0,5\%$ đi tiếp đến bước lọc mẫu (6.3.2.2). Trong trường hợp này, mẫu sẽ được lọc với dụng cụ lọc và phần lọc thu được sẽ được coi là phần chiết của TCLP.

CHÚ THÍCH: Nếu 100 g phần mẫu được dùng trong phép xác định phần trăm chất rắn là 100 %, lúc đó phần mẫu này có thể được dùng để chiết. Nếu phần trăm chất rắn của 100 g phần mẫu cho nhiều hơn 25 g chất rắn (được xác định bằng phần trăm chất rắn), lúc đó có thể dùng chất rắn này để chiết. 25 g chất rắn được chiết với 500 mL dịch chiết, sẽ cho lượng dịch đủ dùng cho quy trình xử lý mẫu.

6.1.3 Làm giảm kích thước hạt

6.1.3.1 Sử dụng bước này nếu một mẫu cần giảm kích thước hạt.

Cần giảm kích thước hạt nếu:

- a) Phần chất rắn của mẫu không lọt qua rây tiêu chuẩn cỡ lỗ 9,5 mm (0,374 inch), hoặc
- b) Diện tích bề mặt của 1 g vật liệu không bằng hoặc rộng hơn $3,1\text{ cm}^2$.

6.1.3.2 Tiêu chí diện tích bề mặt chỉ được áp dụng cho vật liệu thái dạng sợi như giấy hoặc vải (xem 7.1.3 để biết thêm mô tả chi tiết). Phương pháp này nêu rằng không có phương pháp để giảm kích thước hạt đối với vật liệu hiện nhiên không thỏa mãn tiêu chí này.

6.1.3.3 Để giảm kích thước hạt, cắt, chà hoặc nghiền cho đến khi các hạt đủ nhỏ. Nếu kích thước hạt của mẫu được giảm, cần ghi vào phiếu chiết mẫu trong phần ghi chú rằng quá trình làm giảm kích thước đã được thực hiện.

6.2 Xác định dịch chiết để sử dụng

6.2.1 Nếu hàm lượng phần trăm chất rắn khô của mẫu là lớn hơn hoặc bằng 0,5 %, thì phần chất rắn của mẫu sẽ cần được chiết. Xác định dịch chiết để sử dụng cho mẫu, thực hiện như sau:

6.2.2 Đặt cốc mở dung tích 250 mL lên cân và cân trọng lượng bì. Cân 4,9 g đến 5,1 g mẫu trong cốc này và ghi lại như là **Khối lượng của mẫu**. Rót mẫu vào trong rây 1 mm. Mẫu nào không lọt qua rây thì đập nhỏ cho đến khi toàn bộ mẫu lọt hết qua rây. Nếu nhìn thấy mẫu hiện nhiên sẽ lọt hết qua rây

mà không cần giảm kích thước thì không cần phải rây mẫu. Bỏ sung 95,5 mL nước DI và ghi lại thể tích nước DI, đậy bằng nắp thủy tinh hoặc tấm phim nhựa, khuấy kỹ trên đĩa khuấy trong 5 min. bằng khuấy từ. Đo và ghi lại giá trị pH như là **pH ban đầu** với máy đo pH đã hiệu chuẩn. Thử trạng thái pH ổn định là cần thiết do tính cản trở của mẫu của TCLP và điện cực pH tiêu chuẩn.

6.2.2.1 Nếu pH của mẫu là nhỏ hơn 5,0, dịch chiết #1 được dùng để chiết mẫu.

6.2.2.2 Nếu pH của mẫu lớn hơn 5,0, thêm 3,5 mL HCl 1N và ghi lại là **có thêm 3,5 mL HCl không?** Lắc mẫu và làm nóng mẫu ở 50 °C trong 10 min. trong một nồi cách thủy. Để dung dịch này nguội đến nhiệt độ phòng và đo/ghi lại giá trị pH là **pH sau khi thêm HCl + làm nóng**.

6.2.2.2.1 Nếu pH của mẫu là nhỏ hơn 5,0, sử dụng dịch chiết #1.

6.2.2.2.2 Nếu pH của mẫu là lớn hơn 5,0, sử dụng dịch chiết #2. Nhớ ghi lại dịch chiết nào sẽ được dùng cho từng mẫu ở dưới tiêu đề của dịch chiết.

6.3 Chiết mẫu

CHÚ THÍCH: Nếu cần phân tích các chất hữu cơ trong mẫu thì để mẫu trong bình chiết bằng thủy tinh hoặc bằng PTFE.

6.3.1 Mỗi lần chiết, sử dụng một bình chiết có thể sử dụng lại, số nhận dạng của bình phải được ghi lại trong sổ ghi chép bình chiết thủy tinh của quy trình TCLP. Tiếp theo 20 lần chiết trong một bình đặc thù, bình này phải được dùng cho một mẫu chiết trắng để đánh giá sự nhiễm bẩn. Để làm sạch kỹ bình chiết thủy tinh hoặc bình PTFE, đầu tiên rửa với HCl loãng (20 % đến 50%). Sau đó rửa với nước DI ba lần, tráng rửa dụng cụ thủy tinh với một chất dung môi hữu cơ như methanol (CH₃OH), tiếp theo rửa với nước DI ba lần.

6.3.2 Cỡ mẫu của "chất rắn" nên dùng tối thiểu là 100 g. Nếu mẫu có phần trăm chất rắn thấp thì cần thể tích mẫu lớn hơn để tạo được lượng mẫu "chất rắn" theo yêu cầu. Cần phải tạo đủ chất rắn dùng cho quá trình chiết sao cho thể tích của phần chiết thu được là đủ cho tất cả các phép phân tích. Nếu lượng phần chiết thu được qua một lần chiết riêng lẻ không đủ cho tiến hành tất cả các phép phân tích, thì có thể tiến hành nhiều hơn một lần chiết và phần chiết thu được từ mỗi lần chiết được gộp chung lại.

6.3.2.1 Nếu mẫu là 100 % chất rắn, cân khoảng 103 g mẫu đồng nhất trong một đĩa cân rộng và ghi lại là **Khối lượng mẫu + Cốc**. Cần phải tính đến mẫu phụ thêm cho mẫu bị thất thoát vì dính vào thành bình chuyển. Chuyển mẫu vào bình chiết và cân lại cốc bản rồi ghi lại lượng cân như là **Khối lượng của Cốc bản**. Xác định **Khối lượng mẫu** (lượng cân của chất thải và lượng cân của cốc chuyển – lượng cân của cốc chuyển bản) rồi ghi lại. Ghi lại lượng cân này như là **Lượng cân của chất rắn**. Xác định thể tích của dịch chiết được dùng (nghĩa là lượng cân của chất rắn tính bằng gam $\times 20 =$ thể tích dịch

TCVN 9239:2012

chiết cần để dùng tính bằng mililit, mL). Ghi lại thể tích này là **Thể tích dịch chiết được dùng**. Đi tiếp đến bước 6.3.3.

6.3.2.2 Nếu mẫu là chất lỏng hoặc nhiều pha, thì cần phải tách chất lỏng/chất rắn riêng rẽ. Lọc mẫu bằng một dụng cụ lọc. Phần lọc lỏng được thu lại và lưu giữ để làm tiếp bước sau. Phần lọc rắn còn lại trên giấy lọc được chiết. Quá trình lọc như sau:

6.3.2.2.1 Lắp dụng cụ lọc dùng màng lọc sạch đã được rửa với axit HCl 1N và sau đó rửa 3 lần liên tiếp với nước DI.

6.3.2.2.2 Cân cốc thu nhận phần lọc (cốc dùng để hứng phần lọc) rồi ghi lại lượng cân này là **Khối lượng của cốc sạch**; Đặt cốc này ngay dưới đầu ra của dụng cụ lọc. Dùng một cái giá nếu cần để nâng cốc thu nhận phần lọc này sao cho miệng cốc có cùng độ cao với đầu ra của dụng cụ lọc. Làm như vậy để đảm bảo cốc thu nhận hứng được tất cả phần lọc.

6.3.2.2.3 Cân một lượng mẫu vừa đủ (xem 6.3.2) và ghi lại lượng cân này như là **Khối lượng mẫu + Cốc**.

6.3.2.2.3.1 Nếu mẫu có chất rắn khô < 0,5% thì phần lọc được coi là phần chiết. Cần phải đảm bảo lọc đủ mẫu để có ít nhất 500 mL phần chiết nếu có thể – lượng này đủ cho xử lý để phân tích kim loại và thủy ngân. Đi tiếp đến 6.4.2.

6.3.2.2.3.2 Nếu mẫu có chất rắn khô bằng hoặc > 0,5% thì chia 100 gam mẫu theo phần trăm chất rắn (theo hệ thập phân) để xác định lượng mẫu cần lọc để thu được 100 gam pha rắn.

CHÚ THÍCH: Không dùng các kết quả phần trăm chất rắn khô cho phép tính toán này; sử dụng các kết quả phần trăm chất rắn. Chuyển mẫu từ cốc chuyển vào dụng cụ lọc. Cân cốc chuyển bản rồi ghi lại **Khối lượng cốc bản**. Vận chặt lại các bộ phận giữ đỉnh dụng cụ lọc. Đặt vòng đệm màu trắng lên đỉnh và lắp đường nạp khí vào. Cấp khí từ từ với áp suất từ 1 psi đến 10 psi (Chú thích: Cấp khí mạnh ngay lập tức có thể chóng làm tắc màng lọc!). Nếu không thấy phần lọc chảy ra hoặc phần lọc chảy ra chậm ít hơn 1 giọt/2 phút thì tăng từ từ áp suất lên hơn 10 psi đến tối đa 50 psi. Điều quan trọng là áp suất được tăng từ từ sao cho màng lọc không bị tắc. Khi khí nén đi qua màng lọc hoặc khi phần lọc chảy ra ít hơn 1 giọt/2 phút thì dừng quá trình lọc. Ngắt dòng khí cấp, xả phần khí dư và tháo đường cấp khí khỏi dụng cụ lọc.

6.3.2.2.4 Xác định và ghi lại khối lượng chất thải (lượng cân của chất thải và bình chuyển – lượng cân bình bản). Cân cốc nhận phần lọc và phần lọc rồi ghi lại **Khối lượng của Cốc + Phần lọc**. Xác định **Khối lượng phần lọc** (lượng cân của cốc nhận và phần lọc – lượng cân cốc nhận). Xác định khối lượng **Chất rắn** (là phần của mẫu không được lọc qua dụng cụ lọc, lượng cân của mẫu – lượng cân của phần lọc) và ghi lại. Xác định thể tích của dịch chiết cần dùng (lượng cân của chất rắn tính bằng gam $\times 20$ = thể tích dịch chiết, mL) và ghi lại là **Thể tích của dịch chiết được sử dụng**.

6.3.2.2.5 Chuyển phần lọc vào một bình chứa mẫu sạch, kích cỡ của bình sẽ tùy thuộc vào lượng phần lọc thu được. Nếu thực hiện một vài lần chiết cho một mẫu, thì dùng bình chứa rộng hơn để bắt đầu công việc lọc và lưu giữ tất cả phần lọc của tất cả lần chiết trong bình chứa đó.

6.3.2.2.6 Chuyển cẩn thận màng lọc bản từ dụng cụ lọc vào bình chiết bằng một dao trộn nếu thấy cần thiết. Và nếu chất rắn dính hoặc vò nát thì đặt một màng lọc sạch lên trên màng lọc bản đó để tấm lấy chất rắn. Điều này cho phép chuyển sạch hơn chất rắn từ dụng cụ lọc vào bình chiết.

6.3.3 Phải chuẩn bị mẫu trắng để chiết cho từng loạt mẫu TCLP và được tiến hành đồng thời, mẫu chiết trắng được thực hiện cùng cách thức như mẫu thử nghiệm. Nếu cả hai loại dịch chiết được sử dụng thì cũng chuẩn bị cả hai mẫu trắng – mỗi mẫu trắng cho từng loại dịch chiết.

6.3.4 Thêm từ từ một lượng vừa phải dịch chiết vào chất rắn trong bình chiết. Ghi lại giá trị pH của dịch chiết. Vặn chặt nắp đậy bình chiết ban đầu. Sau cùng, lỏng và kéo duỗi tám phim bao quanh nắp bình chiết ban đầu để chống bị rò, hở. Lắp chặt bình chiết vào trống quay. Kiểm tra cẩn thận xem lắp đúng chưa. Trông bề ngoài có vẻ được lắp chắc chắn nhưng có thể rơi khỏi máy khuấy khi va chạm. Cần đảm bảo là mẫu hoàn toàn cân bằng và chắc chắn.

6.3.5 Bật trống quay và để mẫu quay một lúc. Tắt trống quay và kiểm tra xung quanh mép bình xem có bị hở hay phồng lên. Thử bóp bình. Nếu thấy có rò rỉ thì tháo bình đó và thay bằng teflon nếu cần. Nếu quan sát thấy phồng lên hoặc loại bình không thể bóp được thì tháo bình và đưa vào thổi trong tủ hút. Cẩn thận thay bình trong trống quay. Lặp lại các bước nêu trên đồng thời kiểm tra và xác định các chỗ rò rỉ. Nếu không quan sát thấy rò rỉ, thì quá trình chiết có thể được thực hiện tiếp. Mẫu phải được quay trong thời gian $18 \text{ h} \pm 2 \text{ h}$. Ghi lại nhiệt độ phòng, số vòng quay/phút của máy khuấy, ngày - giờ bắt đầu chiết và kết thúc.

6.4 Lọc phần chiết

6.4.1 Sau quãng thời gian quay $18 \text{ h} \pm 2 \text{ h}$, vật liệu trong bình phải được tách ra thành pha lỏng và pha rắn bằng cách lọc qua một dụng cụ lọc sạch cùng với màng lọc sạch đã rửa axit. Làm sạch màng lọc bằng cách rửa nó với axit nitric 1 N tiếp sau đó rửa ba lần liên tiếp với nước DI.

6.4.2 Nếu dịch chiết rất đục với các chất rắn lơ lửng và sẽ khó lọc thì có thể li tâm trước khi lọc (xem 6.1.2.4.1). Rót phần chiết chưa được lọc vào dụng cụ lọc qua cửa lấy mẫu trên đỉnh dụng cụ này. Lắp vòng đệm và nối với đường cấp khí. Sử dụng áp suất 1 psi tăng từ từ (phần lọc phải chảy ra dụng cụ lọc).

CHÚ THÍCH: Cấp khí mạnh ngay lập tức có thể chóng làm tắc màng lọc! Nếu không thấy phần lọc chảy ra hoặc phần lọc chảy chậm ít hơn 1 giọt/2 phút thì tăng từ từ áp suất lên hơn 10 psi đến tối đa 50 psi. Điều quan trọng là áp suất được tăng từ từ sao cho màng lọc không bị tắc. Khi khí nén đi qua màng lọc hoặc khi phần lọc chảy ra ít hơn 1 giọt/2 phút thì dừng quá trình lọc. Ngắt dòng khí cấp, và tháo đường cấp khí khỏi dụng cụ lọc.

TCVN 9239:2012

6.4.3 Nếu có cả hai pha hoặc trong phần chiết lỏng hoặc trong phần lọc, thì sử dụng một phễu tách sạch đã rửa axit để tách hai pha này. Ghi lại thể tích của pha nước và pha không phải là nước của phần chiết. Cân 10 mL của từng pha nước và pha không phải là nước của phần lọc và sử dụng những thể tích này để tính tỷ trọng của từng lớp. Sau đó tỷ trọng này có thể được dùng để tính thể tích của phần lọc là nước và không phải là nước. Lưu giữ từng pha trong các bình đựng riêng biệt và ghi nhãn. Gộp pha nước của phần chiết này (thông thường phần chiết chứa một pha nước riêng lẻ) với pha nước của phần lọc (nếu có). Nếu có thể được thì gộp pha không phải là nước của phần chiết với pha không phải là nước của phần lọc.

CHÚ THÍCH: Nếu đều có cả pha không phải là nước của phần lọc và pha không phải là nước của phần chiết thì tỷ trọng của hỗn hợp được gộp lại cần phải đo. Cân một phần 10 mL của pha không phải là nước đã được gộp lại và tính tỷ trọng. Ghi lại giá trị này vào phiếu ghi TCLP. Tương tự, nếu có pha không phải là nước của phần chiết, và không có pha không phải là nước của phần lọc thì tỷ trọng của phần lọc không phải là nước cần được đo và ghi lại.

Ghi lại trong phiếu ghi những pha nào đã được gộp lại. Các dung dịch nước và không phải là dung dịch nước được tạo ra cần phải ghi nhãn là nước hoặc không phải là nước. Hai pha này sẽ được chuẩn bị và phân tích riêng rẽ. Dung dịch nước sẽ được xử lý (pha loãng 1/10) như là một mẫu nước cho phân tích của TCLP trong khi đó mẫu không phải là thể nước sẽ được chuẩn bị như là mẫu chất thải. Kết quả phân tích của 2 pha sẽ được gộp lại thành một kết quả đơn để người giám sát nhóm phân tích báo cáo cho khách hàng là trung bình thể tích theo trọng số.

CHÚ THÍCH: Thông báo cho người giám sát và người giám sát nhóm phân tích kịp thời nếu có cả hai pha là pha nước và pha không phải là nước.

6.4.4 Xác định và ghi lại

- a) **Thể tích phần chiết thể nước** là tổng thể tích phần nước của dịch chiết được thu hồi.
- b) **Thể tích phần chiết không phải thể nước** là tổng thể tích của pha không phải là nước của dịch chiết được thu hồi.
- c) **Thể tích phần lọc thể nước** là thể tích pha nước của phần lọc của mẫu.
- d) **Thể tích phần lọc không phải thể nước** là thể tích của pha không phải thể nước của phần lọc của mẫu.
- e) **Tổng thể tích thể nước** là tổng thể tích của phần chiết thể nước và phần lọc thể nước.
- f) **Tổng thể tích của các phần không phải thể nước** là tổng thể tích của phần chiết không phải thể nước và phần lọc không phải thể nước.

6.4.5 Ghi nhãn mẫu chiết trắng với mã số mẫu, ghi các thông tin là mẫu được chiết với hóa chất gì và mã số của lô chiết. Ghi lại mã số mẫu trong cột ghi chú của phiếu phân tích.

6.4.6 Xác định và ghi lại pH của phần chiết như là pH của dịch chiết được thu hồi.

6.4.7 Nếu có yêu cầu phân tích các chất hữu cơ đối với mẫu thì tách khoảng 3/4 lượng mẫu để dùng cho phân tích hữu cơ (khoảng 1600 mL dịch chiết) và lưu giữ trong bình thủy tinh đậy. Đánh dấu số mẫu hữu cơ lên thành bình và chuyển cho nhóm chuẩn bị mẫu hữu cơ. Cần giữ lại khoảng 300 mL đến 400 mL để chuẩn bị mẫu cho phân tích kim loại.

6.4.8 Kiểm tra kết tủa bằng cách thêm axit vào một mẫu phụ nhỏ. Bất kể có tạo ra kết tủa hay không, **Không được axit hóa toàn bộ mẫu!** Tách mẫu còn lại được dự định cho phân tích kim loại và thủy ngân vào hai bình đựng tách biệt và axit hóa một trong hai bình đựng phần chiết của mẫu đó với axit nitric cấp độ tinh khiết kim loại đến pH < 2. Ghi nhãn rõ phần chiết TCLP nào là "có bảo quản" hoặc "không bảo quản". Nếu mẫu dự định được xử lý trong cùng ngày lọc thì lúc đó các mẫu có thể được axit hóa sau khi chuẩn bị để xử lý. Ghi lại vào phiếu phân tích phần chiết này đã được bảo quản hay đang được bảo quản?

6.4.9 Xác định và ghi lại vào phiếu chiết:

- a) Phân lọc là nhiều pha?
- b) Nếu nhiều pha, ghi lại số pha có trong phần lọc.
- c) Tổng lượng cân của phần lọc – lượng cân được gộp lại của tất cả các phần lọc.
- d) Tổng lượng cân của pha nước – lượng cân được gộp lại của pha nước của tất cả các phần lọc.
- e) Tổng lượng cân của pha không phải nước – lượng cân được gộp lại của các pha không phải nước của tất cả các phần lọc.
- f) Lượng cân của 10 mL phần lọc thể nước – xác định bằng sử dụng một ống đong chia độ sạch đã rửa bằng axit.
- g) Tỷ trọng của phần lọc thể nước – lượng cân tính bằng gam của 10 mL phần lọc thể nước /10 mL.
- h) Thể tích của phần lọc thể nước – lượng cân tính bằng gam của phần lọc thể nước/tỷ trọng.
- i) Lượng cân của 10 mL phần lọc không phải thể nước – xác định bằng cân khối lượng bì một bình định mức 10 mL, thêm 10 mL vào bình này và cân bình và phần lọc không phải thể nước.

TCVN 9239:2012

- j) Tỷ trọng của phần lọc không phải thể nước – lượng cân tính bằng gam của 10 mL phần lọc không phải thể nước /10 mL.
- k) Thể tích của phần lọc không phải thể nước – lượng cân tính bằng gam của phần lọc không phải thể nước/tỷ trọng.

CHÚ THÍCH: Đối với chuẩn bị mẫu để phân tích kim loại :

Phân chiết thể nước cần phải được xử lý theo cùng cách thức như với các mẫu nước để phân tích tổng kim loại có thể phát hiện được (MT-024) ngoại trừ những phần chiết cần được pha loãng mười lần (1:10). Đối với mỗi loại dịch chiết, chuẩn bị một mẫu thêm trong số các mẫu chuẩn bị cho phân tích. Hơn nữa, lô mẫu chỉ bao gồm các mẫu tương tự nhau. Ví dụ, lô mẫu không được bao gồm mẫu sơn và mẫu đất. Tạo ra nhiều lô mẫu như cần thiết để đảm bảo đại diện đúng cho thành phần trong nền mẫu. Kiểm soát chất lượng cần có một loạt nền mẫu thêm, loạt mẫu lập và chỉ một quy trình xử lý mẫu trắng cho một loạt mẫu là cần thiết. Cần chú ý đưa mẫu trắng của quy trình TCLP vào quy trình chuẩn bị mẫu.

Đối với pha không phải thể nước (pha rắn), xử lý như với chất thải, bằng bếp điện, lò vi sóng (MT- 060).

Các loại xử lý mẫu khác đối với pha nước và không phải thể nước thì in ra và gửi cùng với phiếu xử lý mẫu một biểu đồ của quy trình TCLP. Cần ghi vào phiếu xử lý mẫu là pha nào được xử lý.

7 Kiểm soát chất lượng

Sử dụng dịch chiết như theo yêu cầu tiến hành chiết ít nhất một mẫu trắng cho mỗi lô 20 mẫu hoặc ít hơn. Nếu sử dụng cả hai loại dịch chiết thì dùng hai mẫu chiết trắng, một mẫu cho mỗi loại dịch chiết. Cứ một loạt 20 mẫu thì ít nhất phải có một mẫu chiết đúp, giống hết nhau.

8 An toàn và quản lý chất thải nguy hại

8.1 Xem lại Sổ tay an toàn phòng thí nghiệm và Quy trình ứng phó khẩn cấp đối với chất thải nguy hại.

8.2 Sử dụng thận trọng với các chất gây kích thích như axit, kiềm. Tránh hít phải hơi của các chất này bằng cách sử dụng chúng trong tủ hút khí có thể và không để mặt gần các bình chứa các hóa chất này. Tránh tiếp xúc da và quần áo với các chất gây kích thích này bằng cách dùng găng tay, mặt nạ, kính chắn tủ hút, v.v. Cần phải mang kính bảo hộ trong thời gian làm việc trong phòng thí nghiệm.

8.3 Lưu giữ tất cả các chất thải mà không thể thải bỏ vào trong chai chứa dung tích 2 L (và ghi nhãn là **Chất thải nguy hại**), để trong tủ hút bên cạnh dụng cụ thí nghiệm. Đảm bảo là chai chứa này được đậy nắp sau khi dùng và đặt chai trong ngăn dưới tủ hút và không chứa đầy quá 90 % dung tích chai. Khi chai đựng đầy đến 90 % dung tích thì thải bỏ ngay vào trong các thùng chứa chất thải nguy hại được qui định trong khu vực.

8.4 Tất cả nước thải không nguy hại có thể thải bỏ vào cống nếu pH từ 5 đến 10. Nếu không, nước thải cần được trung hòa trước khi đổ bỏ.

Phụ lục A
(tham khảo)

Nồng độ tối đa của các chất nhiễm bẩn để xác định độc tính

Chất nhiễm bẩn	Mức quy định (mg/L)
Asen ⁴	5
Bari	100
Cadimi	1
Crom	5
Chi	5
Selen	1
Bạc	5
Thủy ngân	0,2
Benzen	0,5
Carbon tetraclohua	0,5
Clordan	0,03
Clorobenzen	100
Cloroform	6
o-Cresol	200
m-cresol	200
p-cresol	200
Cresol	200
2,4 – D	10
1,4- Diclorobenzen	7,5
1,2- Dicloroetan	0,5
1,1- Dicloroetylen	0,7
2,4- Dinitrotoluen	0,13 ²
Endrin	0,02
Heptaclo (và các hydroxit của nó)	0,008
Hexaclorobenzen	0,13 ²
Hexacloro-1,3- butadien	0,5

Nồng độ tối đa của các chất nhiễm bẩn để xác định độc tính (tiếp)

Chất nhiễm bẩn	Mức quy định (mg/L)
Hexachloroetan	3
Lindan	0,4
Metoxyclo	10
Metyl etyl keton	200
Nitrobenzen	2
Pentachlorophenol	100
Pyridin	5 ²
Tetracloroetylen	0,7
Toxaphen	0,5
Tricloroetylen	0,7
2,4,5- Triclorophenol	400
2,4,6 Triclorophenol	2
2,4,5-TP (Silvex)	1
Vynil Clorua	0,2

Phụ lục B

(tham khảo)

Ngưỡng tổng cộng có thể được vi phạm sau khi phân tích theo TCLP

CHÚ THÍCH: Chỉ áp dụng với mẫu 100 % chất rắn

Chất nhiễm bẩn	Ngưỡng (mg/kg)
Asen	100
Bari	2000
Cadimi	20
Crom	100
Chì	100
Thủy ngân	4
Selen	20
Bạc	100

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] EPA Method 1311, revision 0, November 1992,
 - [2] TCLP. XLT: *The TCLP Excel template for recording data*
 - [3] MT-007: *SOP for cleaning glassware.*
 - [4] MT-024: *SOP for waters metals digestion EPA Method 200.2 (modified).*
 - [5] MT-060: *SOP for hot block digestion of soil, sediment, waste and tissue samples for total recoverable metals.*
-