

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 5979:2021

ISO 10390:2021

Xuất bản lần 3

**ĐẤT, CHẤT THẢI SINH HỌC ĐÃ XỬ LÝ VÀ BÙN –
XÁC ĐỊNH pH**

Soil, treated biowaste and sludge – Determination of pH

HÀ NỘI – 2021

Lời nói đầu

TCVN 5979:2021 thay thế cho TCVN 5979:2007.

TCVN 5979:2021 hoàn toàn tương đương với ISO 10390:2021.

TCVN 5979:2021 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.

Đất, chất thải sinh học đã xử lý và bùn – Xác định pH

Soil, treated biowaste and sludge – Determination of pH

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp sử dụng thiết bị để xác định thường xuyên pH trong khoảng pH từ 2 đến 12 sử dụng điện cực thủy tinh trong huyền phù 1:5 (theo thể tích) của đất, chất thải sinh học đã xử lý và bùn trong nước (pH H₂O), trong dung dịch kali clorua 1 mol/L (pH KCl) hoặc trong dung dịch canxi clorua 0,01 mol/L (pH CaCl₂).

Tiêu chuẩn này áp dụng cho tất cả các loại mẫu đất khô không khí và mẫu chất thải sinh học đã xử lý.

CHÚ THÍCH Ví dụ về xử lý sơ bộ trong TCVN 6647 (ISO 11464) hoặc EN 16179 hoặc EN 15002.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

Tiêu chuẩn này không sử dụng tài liệu viện dẫn

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này không có thuật ngữ, định nghĩa

4 Nguyên tắc

Huyền phù của mẫu thử được làm thể tích gấp năm lần thể tích mẫu thử khi dùng một trong những dung dịch dưới đây:

- Nước;
- Dung dịch kali clorua (KCl) trong nước, $c = 1 \text{ mol/L}$;
- Dung dịch canxi clorua (CaCl₂) trong nước, $c = 0,01 \text{ mol/L}$;

pH của huyền phù được đo bằng máy đo pH.

CHÚ THÍCH 1 Để xây dựng một qui trình tổng quát áp dụng cho tất cả các loại mẫu đất, các mẫu thải sinh học đã xử lý và mẫu bùn (trừ bùn ở thể lỏng) cần lựa chọn tỉ lệ thể tích/thể tích thích hợp vì tất cả các mẫu thử được xử theo cùng một phương pháp. Nếu lựa chọn tỉ lệ khối lượng/thể tích, thì lượng mẫu thử đã cân phải phù hợp

TCVN 5979:2021

với các loại đất có tỉ trọng (khối lượng riêng) thấp để có thể dùng để điều chế huyền phù. Trong tiêu chuẩn này, lấy thể tích phần mẫu thử yêu cầu bằng một cái thìa đồng là đủ chính xác.

CHÚ THÍCH 2 Với mẫu thử có hàm lượng lớn các hạt mang điện (ví dụ: chất hữu cơ, sét) hiệu ứng huyền phù có thể thay đổi sự chênh lệch thế giữa các điện cực, và vì vậy ảnh hưởng đến giá trị pH. Để hạn chế tối đa tác động này, khuấy nhẹ huyền phù. Với vật liệu đá vôi, cacbon đioxit có thể hấp phụ bởi huyền phù, điều này dẫn đến khó khăn để đạt giá trị cân bằng. Nguồn gây sai số khác là liên kết với vật liệu chứa khoáng hoặc axit dễ bay hơi.

5 Thuốc thử

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích.

5.1 Nước, có độ dẫn điện riêng không lớn hơn 0,2 mS/m ở 25 °C.

5.2 Dung dịch kali clorua, (KCl) = 1 mol/L.

Hòa tan 74,5 g kali clorua trong nước (5.1) và pha loãng bằng nước đến 1000 mL.

5.3 Dung dịch canxi clorua, (CaCl₂) = 0,01 mol/L

Hòa tan 1,47 g canxi clorua ngậm hai phân tử nước (CaCl₂.2H₂O) trong nước (5.1) và pha loãng bằng nước đến 1 000 mL.

5.4 Dung dịch đệm, để hiệu chuẩn máy đo pH

Sử dụng ít nhất hai trong số các dung dịch đệm sau đây để hiệu chuẩn. Có thể dùng dung dịch đệm có pH bằng hoặc tương đương với pH có bán sẵn trên thị trường.

CHÚ THÍCH 1 Dung dịch đệm 5.4.1, 5.4.2 và 5.4.3 bền trong một tháng nếu bảo quản trong bình polyetylen.

CHÚ THÍCH 2 Nếu sử dụng hệ thống tự động hoặc bán tự động, sử dụng các dung dịch đệm theo khuyến nghị của nhà sản xuất hoặc dung dịch đệm có bán sẵn trên thị trường.

5.4.1 Dung dịch đệm, pH 4,00 ở 20 °C

Hòa tan 10,21 g kali hydro phtalat (C₈H₅O₄K) trong nước (5.1) và pha loãng bằng nước đến 1000 mL. Kali hidro phtalat phải được sấy khô ở 115 °C ± 5 °C trong 2 h trước khi sử dụng.

5.4.2 Dung dịch đệm, pH 6,88 ở 20 °C

Hòa tan 3,39 g kali dihydro phosphat (KH₂PO₄) và 3,53 g dinatri hydro phosphat (Na₂HPO₄) trong nước (5.1) và pha loãng bằng nước đến 1000 mL.

Kali dihydro phosphat phải được sấy khô ở 115 °C ± 5 °C trong 2 h trước khi sử dụng.

5.4.3 Dung dịch đệm, pH 9,22 ở 20 °C

Hòa tan 3,80 g dinatri tetraborat ngậm mười phân tử nước (Na₂B₄O₇.10 H₂O) trong nước (5.1) và pha loãng bằng nước đến 1000 mL.

CHÚ THÍCH Dinatri tetraborat ngậm mười phân tử nước có thể mất nước hoặc kết tinh khi được bảo quản trong một thời gian dài.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Máy lắc hoặc máy trộn

6.2 Máy đo pH, có thể điều chỉnh độ dốc và nhiệt độ, có khả năng đọc chính xác đến hai chữ số thập phân.

6.3 Điện cực thủy tinh và một điện cực so sánh hoặc một điện cực tổ hợp có đặc tính tương đương

Trong trường hợp giá trị pH lớn hơn 10, một điện cực đặc biệt sẽ được dùng cho khoảng pH này hoặc thêm dung dịch đệm pH 12.

CHÚ THÍCH Trong trường hợp đất, nguy cơ giảm hiệu năng tăng do vỡ hoặc nhiễm bẩn điện cực.

6.4 Nhiệt kế hoặc đầu dò nhiệt độ, có thang đo chính xác 1 °C.

6.5 Bình mẫu có thể tích nhỏ nhất là 50 mL, bình thích hợp để lắc hoặc trộn và đo lường hiệu quả làm bằng thủy tinh (bosilicat) hoặc polyetylen có nắp hoặc nút kín.

6.6 Thìa có thể tích nhỏ nhất là 5,0 mL.

7 Mẫu phòng thử nghiệm

Dùng phần mẫu đất được hong khô ngoài không khí, hoặc mẫu đất được làm khô ở nhiệt độ không quá 40 °C, đã qua rây có cỡ lỗ 2 mm.

CHÚ THÍCH 1 Ví dụ, có thể dùng mẫu đất được xử lý trước theo TCVN 6647 (ISO 11464) hoặc EN 16179 (xem Thư mục tài liệu tham khảo).

CHÚ THÍCH 2 Việc làm khô có thể ảnh hưởng đến pH của đất. Trong một số mẫu đất, đặc biệt những mẫu có chứa sunfua, việc làm khô đất có thể làm giảm đáng kể giá trị pH.

CHÚ THÍCH 3 Đối với chất thải đã xử lý, kích cỡ hạt từ 10 mm đến 40 mm thì các mẫu chất thải sinh học đã xử lý có thể được đo mà không cần xử lý sơ bộ.

Khi đo các mẫu ẩm hiện trường, sử dụng mẫu đã được đồng nhất.

CHÚ THÍCH Ví dụ về xử lý sơ bộ xem trong EN 16179 (xem Thư mục tài liệu tham khảo).

Bùn lỏng (mẫu với hàm lượng chất khô thấp) được đo trực tiếp mà không cần xử lý sơ bộ.

CHÚ THÍCH Ví dụ về xử lý sơ bộ xem trong EN 15002 (xem Thư mục tài liệu tham khảo).

8 Cách tiến hành

8.1 Chuẩn bị huyền phù

8.1.1 Sử dụng thìa (6.6) lấy một phần mẫu thử ít nhất 5 mL đại diện từ mẫu phòng thử nghiệm.

TCVN 5979:2021

Với mẫu chất lỏng (bùn), huyền phù được chuẩn bị mà không cần thêm nước. Đo mẫu trong chất lỏng (bùn) phải được thực hiện trực tiếp trong huyền phù.

8.1.2 Chuyển phần mẫu thử vào bình mẫu (6.5) và thêm 5 lần thể tích nước (5.1), dung dịch kali clorua (5.2) hoặc dung dịch canxi clorua (5.3) tùy theo mục đích của phép thử.

Đối với chất thải sinh học đã xử lý thì không cần xử lý sơ bộ, quy trình và tỷ lệ thể tích (1:5) tương tự, ngoại trừ việc ít nhất 60 mL thể tích mẫu thử được thêm vào 300 mL nước hoặc dung dịch canxi clorua.

8.1.3 Trộn hoặc lắc mạnh huyền phù trong $60 \text{ min} \pm 10 \text{ min}$ bằng máy lắc hoặc máy trộn (6.1) và chờ ít nhất 1 h nhưng không quá 3 h.

Cần tránh để không khí lọt vào trong khoảng thời gian sau khi lắc.

CHÚ THÍCH Có thể sử dụng sự sai khác trong quy trình lắc hoặc trộn và thời gian chờ nếu phòng thử nghiệm chứng minh việc thu được các kết quả có thể so sánh được.

8.2 Hiệu chuẩn máy đo pH

Điều chỉnh máy đo pH theo hướng dẫn ghi trong sách hướng dẫn của nhà sản xuất.

Hiệu chỉnh máy đo pH như quy định trong sách hướng dẫn của nhà sản xuất, dùng các dung dịch đệm (5.4) ở $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

CHÚ THÍCH Sử dụng các điện cực trong điều kiện tốt, cân bằng thường đạt được trong 30 s. Việc bù nhiệt độ có thể được sử dụng khi đo các mẫu.

8.3 Đo pH

Đo pH trong huyền phù ở $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ngay sau khi hoặc trong khi lắc. Quá trình lắc cần đạt được trạng thái huyền phù đồng nhất của các hạt đất, nhưng phải tránh không khí lọt vào. Đọc giá trị pH sau khi đã đạt được trạng thái ổn định. Ghi các giá trị pH tới hai số thập phân. Trong trường hợp không đạt được sự ổn định của giá trị pH, ghi chú phải được bổ sung vào báo cáo (xem 10 e).

CHÚ THÍCH 1 Ví dụ phép đo có thể được coi là ổn định khi giá trị pH đo được trong vòng 5 s không sai khác quá 0,02 đơn vị pH. Thời gian yêu cầu để ổn định thường là 1 min hoặc ít hơn nhưng có thể phụ thuộc vào một số yếu tố sau.

- Giá trị pH (ở giá trị pH cao, khó đạt tới trạng thái ổn định);
- Chất lượng của điện cực thủy tinh (sự khác nhau trong chế tạo các điện cực) và thời hạn sử dụng của chúng;
- Môi trường dùng để đo pH (trạng thái ổn định trong môi trường KCl hoặc CaCl_2 đạt được nhanh hơn so với trong nước);
- Sự khác nhau về giá trị pH giữa các mẫu trong cùng một loạt mẫu đo;
- Thực hiện sự khuấy trộn cơ học trước hoặc trong khi đo có thể giúp đạt số đọc ổn định trong thời gian ngắn hơn.

CHÚ THÍCH 2 Trong các mẫu có hàm lượng chất hữu cơ cao (đất than bùn, đất trồng trong chậu,...) hiệu ứng huyền phù có thể đóng một vai trò quan trọng. Đối với đất đá vôi, huyền phù có thể hấp thụ cacbon dioxit. Trong những trường hợp như vậy rất khó đạt tới một giá trị pH cân bằng.

9 Độ chụm

Đặc tính tính năng của phương pháp đã được đánh giá và bảng tóm tắt những kết quả thử nghiệm liên phòng về phép xác định pH được nêu ở Phụ lục A.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm những thông tin sau đây:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Tất cả thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ mẫu;
- c) Môi trường chất lỏng được dùng để tạo huyền phù hoặc trong trường hợp phép đo trực tiếp bùn lỏng trong phân mẫu thử;
- d) Kết quả của phép xác định, chính xác đến 0,1 đơn vị pH;
- e) Mọi khó khăn gặp phải trong khi thiết lập điều kiện cân bằng;
- f) Mọi thao tác chi tiết không được qui định trong tiêu chuẩn này, hoặc là tùy chọn, cũng như các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Dữ liệu về độ lặp lại và độ tái lập**A.1 Khái quát**

Dưới đây là dữ liệu về độ lặp lại và độ tái lập của các phép thử liên phòng được thực hiện bởi ban kỹ thuật quốc tế ISO là ISO/TC 190 Chất lượng đất để xác nhận ISO 10390:2005 (Xem A.2) và các tiêu chuẩn do CEN/TC 400 thực hiện để xác nhận của EN 15933:2012 (xem A.3). Khi thử nghiệm xác nhận ISO 10390 bao gồm các phép xác định độ pH đối với huyền phù với nước, CaCl₂ và KCl, xác nhận EN 15933 không xem xét việc huyền phù với KCl.

A.2 Kết quả của thử nghiệm liên phòng về phép xác định pH trong đất

Một phép thử nghiệm liên phòng thử nghiệm đã được tổ chức vào năm 2004 để kiểm tra qui trình được qui định trong tiêu chuẩn này.

Trong phép thử liên phòng thử nghiệm này, 35 phòng thử nghiệm đã thực hiện phép xác định pH của bốn loại đất.

Tóm tắt kết quả phép thử liên phòng thử nghiệm được trình bày trong các Bảng từ A.1 đến A.3.

Các mẫu 1 (đất cát canh tác) và mẫu 2 (đất chứa sét canh tác) là các mẫu lấy ở Cộng hòa Séc. Mẫu 3 và mẫu 4 (đều là đất thịt canh tác) được lấy ở Pháp.

Giá trị độ lặp lại, r , và giá trị độ tái lập, R , được liệt kê trong các Bảng từ A.1 đến Bảng A.3, được tính toán theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2).

Bảng A.1 – Kết quả phép thử liên phòng thử nghiệm xác định pH trong H₂O

Mẫu	1	2	3	4
Số phòng thử nghiệm còn lại sau khi loại trừ ngoại lệ	35	33	32	33
Số phòng thử nghiệm bị loại	0	2	3	2
Số kết quả được chấp nhận	70	66	64	66
Giá trị trung bình	5,72	7,60	8,08	6,40
Giá trị độ lặp lại ($r = 2,8 s_r$)	0,08	0,12	0,10	0,10
Giá trị độ tái lập ($R = 2,8 s_R$)	0,79	0,45	0,42	0,36

Bảng A.2 – Kết quả phép thử liên phòng thử nghiệm xác định pH trong KCl

Mẫu	1	2	3	4
Số phòng thử nghiệm còn lại sau khi loại trừ ngoại lệ	35	35	34	33
Số phòng thử nghiệm bị loại	0	0	1	2
Số kết quả được chấp nhận	70	70	68	66
Giá trị trung bình	5,00	7,13	7,38	5,67
Giá trị độ lặp lại ($r = 2,8 s_r$)	0,09	0,08	0,08	0,14
Giá trị độ tái lập ($R = 2,8 s_R$)	0,47	0,37	0,36	0,25

Bảng A.3 – Kết quả phép thử liên phòng thử nghiệm xác định pH trong CaCl₂

Mẫu	1	2	3	4
Số phòng thử nghiệm còn lại sau khi loại trừ ngoại lệ	33	33	32	34
Số phòng thử nghiệm bị loại	2	2	3	1
Số kết quả được chấp nhận	66	66	64	68
Giá trị trung bình	5,15	6,98	7,45	5,81
Giá trị độ lặp lại ($r = 2,8 s_r$)	0,07	0,06	0,06	0,09
Giá trị độ tái lập ($R = 2,8 s_R$)	0,37	0,25	0,32	0,33

A.3 Kết quả của một thử nghiệm liên phòng về phép xác định pH trong đất, bùn thải và chất thải sinh học đã xử lý

A.3.1 Vật liệu sử dụng trong nghiên cứu so sánh liên phòng thử nghiệm

So sánh liên phòng thử nghiệm về xác định pH trong bùn, chất thải sinh học đã xử lý và đất được đưa ra bởi 14 đến 18 phòng thử nghiệm ở Châu Âu trên sáu vật liệu khác nhau.

Bảng A.4 liệt kê các loại vật liệu đã được thử nghiệm.

TCVN 5979:2021

Bảng A.4 – Vật liệu đã thử nghiệm trong so sánh liên phòng thử nghiệm với phép xác định pH trong đất, bùn và chất thải sinh học đã xử lý

Cỡ hạt	Mẫu thử	Vật liệu
Bùn (< 0,5 mm)	Bùn 1	Hỗn hợp 1 của nhà máy xử lý nước thải đô thị bùn thải từ North Rhine Westphalia, Đức
	Bùn 2	Bùn thải 2 hỗn hợp của nhà máy xử lý nước thải đô thị được thải ra từ North Rhine Westphalia, Đức
Hạt mịn (<2,0 mm)	Compost 1	Compost tươi từ Vienna, Áo
	Compost 2	Compost từ Đức
	Đất 4	Đất đã được cải tạo bùn từ Hohenheim, Đức
	Đất 5	Đất nông nghiệp từ Reading, Vương quốc Anh

A.3.2 Kết quả so sánh thử nghiệm liên phòng

Đánh giá thống kê được thực hiện theo TCVN 6910-2 (ISO 5725-2). Giá trị trung bình, độ lệch chuẩn lặp lại (s_r) và độ lệch chuẩn tái lập (s_R) được nêu trong Bảng A.5.

Bảng A.5 – Kết quả của các nghiên cứu so sánh thử nghiệm liên phòng về xác định pH trong đất, bùn và chất thải đã xử lý

Nền mẫu	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n_o</i>	\bar{x}	<i>s_r</i>	<i>s_R</i>
pH CaCl₂						
Bùn 1	11	52	1	6,59	0,02	0,12
Bùn 2	12	63	0	7,09	0,03	0,22
Compost 1	13	64	0	7,68	0,02	0,15
Compost 2	13	52	3	7,68	0,02	0,17
Đất 4	12	58	0	6,48	0,04	0,15
Đất 5	12	55	2	6,64	0,04	0,14
pH aq						
Bùn 1	16	69	2	6,74	0,05	0,10
Bùn 2	18	80	2	7,48	0,04	0,18
Compost 1	16	70	2	8,13	0,04	0,08
Compost 2	18	80	3	8,39	0,05	0,16
Đất 4	16	66	2	7,05	0,04	0,18
Đất 5	14	51	3	7,12	0,03	0,15
CHÚ DẪN						
<i>l</i> số phòng thử nghiệm tham gia						
<i>n</i> số kết quả phân tích sau khi loại bỏ ngoại lệ						
<i>n_o</i> số lượng ngoại lệ						
\bar{x} tổng trung bình của các kết quả (không có ngoại lệ)						
<i>s_r</i> độ lệch chuẩn lặp lại						
<i>s_R</i> độ lệch chuẩn tái lập						
pH CaCl ₂ pH trong dung dịch canxi clorua 0,01 mol/L						
pH aq pH trong nước huyền phù						

Thư mục tài liệu tham khảo

- [1] TCVN 6910-2 (ISO 5725-2), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo - Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp-đo tiêu chuẩn*
 - [2] TCVN 6647 (ISO 11464), *Chất lượng đất – Xử lý sơ bộ đất để phân tích lý - hoá*
 - [3] EN 15933:2012, *Sludge, treated biowaste and soil – Determination of pH*
 - [4] EN 12176, *Characterization of sludge – Determination of pH-value*
 - [5] EN 13037, *Soil improvers and growing media – Determination of pH*
 - [6] Nilsson S.I., Johnsson L., Jennische P., 2005). A horizontal standard for pH measurements – The influence on pH measurements of sample pretreatment, ionic composition/ionic strength of the extractant and centrifugation/filtration. Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala
 - [7] EN 15002, *Characterization of waste – Preparation of test portions from the laboratory sample*
 - [8] EN 16179, *Sludge, treated biowaste and soil – Guidance for sample pretreatment*
-