INSO

17179-5

1st.Edition

Mar.2014

جمهوری اسلامی ایران

Islamic Republic of Iran

سازمان ملی استاندارد ایران

Iranian National Standardization Organization

استاندارد ملی ایران

۱۷۱۷۹-۵

چاپ اول

اسفند ۱۳۹۲

کیفیت خاک- پارامترهای مدل‌سازی ژئوشیمی سنگ‌شویی و گونه‌زایی اجزا تشکیل دهنده در خاک و مواد- قسمت ۵: استخراج مواد اولیه هیومیک از نمونه‌های آبی

Soil quality - Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials - Part 5: Extraction of humic substances from aqueous sample

ICS: 13.080.05

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

مؤسسۀ استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب بند یک مادۀ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسۀ استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

نام موسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران به موجب یکصد و پنجاه و دومین جلسه شورای عالی اداری مورخ ۹۰/۶/۲۹ به سازمان ملی استاندارد ایران تغییر و طی نامه شماره ۲۰۶/۳۵۸۳۸ مورخ ۹۰/۷/۲۴ جهت اجرا ابلاغ شده است .

تدوین استاندارد در حوزه های مختلف در کمیسیون های فنی مرکب از کارشناسان سازمان ، صاحب نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می شود وکوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانۀ صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرف‌کنندگان، صادرکنندگان و وارد کنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان های دولتی و غیر دولتی حاصل می شود .پیش نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی نفع و اعضای کمیسیون های فنی مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادها در کمیتۀ ملی مرتبط با آن رشته طرح و در صورت تصویب به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می شود.

پیش نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان های علاقه مند و ذی صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می کنند درکمیتۀ ملی طرح و بررسی و درصورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می شود .بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می شوند که بر اساس مفاد نوشته شده در استاندارد ملی ایران شمارۀ ۵ تدوین و در کمیتۀ ملی استاندارد مربوط که سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌دهد به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین المللی استاندارد (ISO)[1] ،کمیسیون بین المللی الکتروتکنیک (IEC)[2] و سازمان بین المللی اندازه شناسی قانونی (OIML)[3] است و به عنوان تنها رابط[4] کمیسیون کدکس غذایی (CAC)[5] در کشور فعالیت می کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی های خاص کشور ، از آخرین پیشرفت های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود .

سازمان ملی استاندارد ایران می تواند با رعایت موازین پیش بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرف کنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیست محیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری نماید. سازمان می تواند به منظور حفظ بازارهای بین المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه-بندی آن را اجباری نماید. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان ها و مؤسسات فعال در زمینۀ مشاوره، آموزش، بازرسی، ممیزی و صدورگواهی سیستم های مدیریت کیفیت و مدیریت زیست‌محیطی، آزمایشگاه ها و مراکز کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، سازمان ملی استاندارد ایران این گونه سازمان ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامۀ تأیید صلاحیت به آن ها اعطا و بر عملکرد آن ها نظارت می کند. ترویج دستگاه بین المللی یکاها، کالیبراسیون (واسنجی) وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبها و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization
2 - International Electrotechnical Commission
3- International Organization of Legal Metrology (Organisation Internationale de Metrologie Legale)
4 - Contact point
5 - Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

" کیفیت خاک- پارامترهای مدل‌سازی ژئوشیمی سنگ‌شویی و گونه‌زایی اجزا تشکیل دهنده در خاک و مواد- قسمت ۵: استخراج مواد اولیه هیومیک از نمونه‌های آبی"

رئیس:	**سمت و/ یا نمایندگی**
حسینی، حمید (کارشناس ارشد شیمی تجزیه)	اداره کل استاندارد استان کردستان
دبیر:	
یزدانی، ژیلا (کارشناس ارشد شیمی فیزیک)	اداره کل استاندارد استان کردستان
اعضاء: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)	
آغه‌میری، اسرین (کارشناس مهندسی کشاورزی- صنایع غذایی)	اداره کل استاندارد استان کردستان
بذرافکن، سروه (کارشناس مهندسی شیمی پلیمر)	سازمان صنعت، معدن و تجارت استان کردستان
بطی، فرید (کارشناس شیمی محض)	اداره کل استاندارد استان کردستان
جواهری، هومن (کارشناس ارشد مهندسی شیمی)	دانشگاه آزاد اسلامی واحد سنندج
حسن‌زاده، شهناز (کارشناس میکروبیولوژی)	اداره کل استاندارد استان کردستان
حسینی، محمد طاهر (کارشناس ارشد خاک شناسی)	دانشگاه کردستان
حنفی، قربانمحمد (کارشناس ارشد علوم و صنایع غذایی)	اداره کل استاندارد استان کردستان
شاه‌اویسی، تحسین (کارشناس مهندسی عمران- عمران)	شرکت مشاور زانا پژوه

قریشی، صلاح‌الدین (کارشناس مهندسی عمران- عمران)	اداره کل راه و شهرسازی استان کردستان
واحدی، شیما (کارشناس شیمی کاربردی)	آزمایشگاه فنی و مکانیک خاک استان کردستان
احمدپناه، ژیان (کارشناس مهندسی کشاورزی- زراعت اصلاح و نباتات)	شرکت کاشت پرور غرب
راه‌هدایت، فیروزه (کارشناس ارشد شیمی تجزیه)	اداره کل استاندارد استان کردستان
لطفی، فرشید (کارشناس شیمی کاربردی)	اداره کل استاندارد استان کردستان
یزدانی، نوید (دکترای مهندسی کشاورزی-باغبانی)	دانشگاه تهران
یزدانی، نیما (کارشناس ارشد مدیریت پروژه)	مهندسین مشاور هرم پی

فهرست مندرجات

عنوان	صفحه
آشنایی با سازمان ملی استاندارد	ج
کمیسیون فنی تدوین استاندارد	د
پیش‌گفتار	ز
مقدمه	ح
۱ هدف و دامنه کاربرد	۱
۲ مراجع الزامی	۱
۳ اصطلاحات و تعریف	۱
۴ اصول آزمون	۵
۵ وسایل	۵
۶ واکنشگرها	۶
۷ آماده‌سازی نمونه	۸
۸ روش انجام آزمون	۸
۹ رفتار شستشو و نحوه نگه‌داری	۱۰
۱۰ اندازه‌گیری تجزیه‌ای	۱۰
۱۱ آزمون شاهد	۱۱
۱۲ روش محاسبه	۱۱
۱۳ بیان نتایج	۱۳
۱۴ گزارش آزمون	۱۴
۱۵ مشخصه‌های اجرایی	۱۴
پیوست الف (اطلاعاتی) معرفی شماتیک بخش‌های اجرایی	۱۵
پیوست ب (اطلاعاتی) صحه‌گذاری روش اجرایی	۱۶
پیوست پ (اطلاعاتی) شرایط مربوط به سانتریفیوژ	۲۱
پیوست ت (اطلاعاتی) کتابنامه	۲۴

پیش‌گفتار

استاندارد "کیفیت خاک- پارامترهای مدل‌سازی ژئوشیمی سنگ‌شویی و گونه‌زایی اجزا تشکیل دهنده در خاک و مواد- قسمت ۵: استخراج مواد اولیه هیومیک از نمونه‌های آبی" که پیش‌نویس آن درکمیسیون‌های مربوط توسط سازمان ملی استاندارد ایران تهیه و تدوین شده و در پانزدهمین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۹۲/۱۱/۲۷ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک مادهٔ ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات موسسه استاندارد وتحقیقات صنعتی ایران، مصوّب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحوّلات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در مواقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدیدنظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

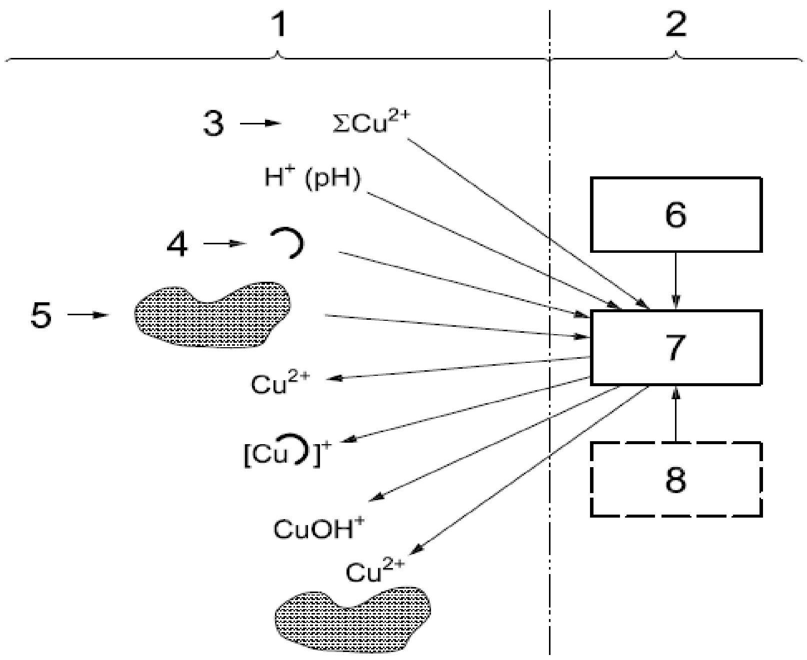
منبع و ماخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ISO 12782-5:2012, Soil quality - Parameters for geochemical modelling of leaching and speciation of constituents in soils and materials - Part 5: Extraction of humic substances from aqueous samples

مقدمه

علاوه بر روش‌های سنگ‌شویی برای مواد شیمیایی و آزمون‌های سم‌شناسی محیطی در خاک و سایر مواد شامل پسماند، مدل‌های پیش‌بینی در حال تبدیل شدن به ابزارهایی ضروری برای ارزیابی خطرات زیست محیطی این مواد هستند. با توجه به ارزیابی ریسک مهاجرت آلودگی و دسترسی زیستی[1]، مدل‌ها مخصوصاً تا زمانی که نتایج آزمون‌های سنگ‌شویی آزمایشگاهی به سناریوی ویژه‌ای در این زمینه تبدیل می‌شوند، مورد نیاز هستند.

در چند سال گذشته، مدل‌های ژئوشیمیایی نشان داده‌اند که در ترکیب با خصوصیات به دست آمده از استانداردهای خصوصیات سنگ‌شویی از قبیل وابستگی به pH و آزمون‌های نفوذ، ابزارهای ارزشمندی هستند. مزیتی که این مدل‌ها دارند این است که بر اساس پارامترهای پایه‌ای ترمودینامیکی دارای اعتبار کلی هستند. در این مدل‌ها به منظور برون‌یابی داده‌های سنگ‌شویی آزمایشگاهی به تحرک و/یا در دسترس بودن زیستی اجزای سازنده در یک سناریوی ویژه، به پارامترهای ورودی اضافی برای خواص ویژه خاک نیاز است (به شکل ۱ مراجعه شود).



راهنما:
۱ محیط آزمایش
۲ مدل‌سازی گونه‌زایی ژئوشیمی
۳ غلظت فلز در دسترس
۴ مواد هیومیک محلول
۵ سطوح (جامد) واکنشی
۶ پایگاه داده‌ها با ثابت‌های پایداری
۷ برنامه کامپیوتری
۸ فرضیات

شکل ۱- ارتباط میان داده‌های تجربی به‌دست آمده از آزمون‌های سنگ‌شویی/استخراج آزمایشگاهی و مدلسازی ژئوشیمیایی گونه‌زایی یک فلز سنگین در محیط زیست

1- Bioavailibility

استاندارد خصوصیات سنگ‌شویی اطلاعاتی از غلظت آلودگی موردنظر به عنوان تابعی از مخصوصاً pH و نسبت مایع/جامد (L/S) فراهم می‌کند. به علاوه با آنالیز کامل‌تر شستشوها اطلاعاتی از ترکیب اصلی یونی و کربن آلی محلول (DOC)، پارامترهایی که به ویژه برای گونه‌زایی شیمیایی اجزای سازنده طی فرایندهایی از قبیل رسوب‌گذاری، تشکیل کمپلکس و رقابت جذب بر روی سطوح واکنشی معدنی و آلی موجود در سطح خاک مهم هستند، به دست می‌آید. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است برای مثال در مورد مس، مدل‌سازی ژئوشیمی می‌تواند توزیع فلز در میان اجزای شیمیایی مختلف موجود در سیستم مورد نظر را محاسبه کند. با توجه به اینکه ترکیبات شیمیایی مختلف نقش متمایزی در تحرک و در دسترسی زیستی فلزات موجود در خاک دارند، این مدل می‌تواند اطلاعاتی ضروری برای ارزیابی خطر را فراهم کند. همچنین علاوه بر اطلاعاتی که از استانداردهای سنگ‌شویی بدست آمده‌اند دو نوع دیگر از اطلاعات که در زیر به آن‌ها اشاره شده است؛ نیاز می‌باشد.

الف- برخلاف غلظت کل که از تخریب اسیدی ماتریس خاک بدست می‌آید، غلظت در دسترس[1] اجزای سازنده در فاز جامد می‌تواند با سنگ‌شویی در pH پایین بدست آید. شرایطی که با گسترش دامنه pH، از pH تقریباً ۰٫۵ تا تقریباً ۱ در فرایند سنگ‌شویی وابسته به pH بدست می‌آید (به بند ۴ کتابنامه مراجعه شود).

ب- غلظت سطوح واکنش‌پذیر آلی و معدنی موجود در خاک، که سایت‌های اصلی پیوندی (جذبی) موجود در ماتریس خاک را تشکیل می‌دهند.

قسمت عمده سطوح واکنش‌پذیر که پیوند اجزا را طی یک فرایند جذبی در ماتریس خاک کنترل می‌کنند، ذرات مواد آلی و اکسیدها (هیدروکسیدهای) آهن و آلومینیم هستند. به طور کلی پذیرفته شده است که واکنش‌پذیری این سطوح آلی و معدنی می‌تواند به عنوان تابعی از مساحت سطح ویژه/ تبلور [اکسیدها (هیدروکسیدها) آهن و آلومینیم] و ترکیب (مواد آلی)، به شدت متغیر باشد. زمانی که نتایج برای استفاده در فرایند مدل‌سازی ژئوشیمیایی مرتبط با آزمون‌های سنگ‌شویی شرح داده شده در بالا آماده شد، برای تشخیص این که کدامیک از پارامترهای ترمودینامیکی جذبی برای عناصر اصلی و جزئی در دسترس هستند، انتخاب‌پذیر بودن روش‌ها برای سطوح واکنشی از اهمیت بسزایی برخوردار است.

این سطوح فعال که در خاک شناخته شده‌اند، برای سایر مواد دارای اجزای قابل شستشو، متفاوت هستند. نشان داده شده که خواص پیوندی این سطوح نقش اصلی را در گونه‌زایی و سنگ‌شویی اجزا در میان مواد مختلف ایفا می‌کند. به عنوان مثال مدلسازی ژئوشیمیایی این سری از استانداردهای ملی، به طور موفقیت‌آمیزی برای خاک‌های مختلف (طبق بند ۳ کتابنامه)، خاک‌های اصلاح شده (طبق بند ۴ و ۵ کتابنامه)، خاکستر زباله شهری (طبق بند ۶ کتابنامه)، تفاله‌های استیلی (طبق بند ۷ و ۸ کتابنامه)، رسوب‌های هیدروکسید آلومینیم آهن‌دار (طبق بند ۹ کتابنامه) و توده بتن بازیافت شده (طبق بند ۱۰

۱- گاهی اوقات منظور غلظت فعال یا غلظت قابل تغییر است.

کتابنامه) به کار می‌روند که در آن‌ها از ورودی‌های جزئی یا کامل استفاده می‌شود. بنابراین، اهداف این سری از استانداردهای ملی از خاک تا مواد حاوی خاک اصلاح شده و مواد زائد گسترش یافته است.

اهداف این استاندارد، تعیین سطوح آلی مهم واکنش‌پذیر موجود در خاک و مواد، مانند هیومیک و فولویک[1] اسیدها، که دارای پارامترهای عمومی ترمودینامیکی جذبی هستند؛ می‌باشد. روش اجرایی بر اساس بند ۱۱ کتابنامه است، درحالی‌که پارامترهای عمومی ترمودینامیکی جذبی برای هیومیک وفولویک اسیدها در بندهای ۱۲ و ۱۳ کتابنامه در دسترس می‌باشند.

به غیر از پارامترهای ترمودینامیکی مدل‌های جذبی استفاده شده در بندهای ۱۲ و ۱۳ کتابنامه، پارامترهای دیگری نیز در منابع علمی در دسترس هستند که در مدل پیوند اجزای سازنده با هیومیک و فولویک اسیدها می‌توانند استفاده شوند.

روش ذکر شده در بند ۱۴ کتابنامه بر پایه روش مرسوم جداسازی و خالص‌سازی (طبق بند ۱۱ کتابنامه) می‌باشد، که در مجمع بین‌المللی مواد اولیه هیومیک (IHSS)[2] نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد.

1- Fulvic acid
2- International Humic Substances Society

کیفیت خاک- پارامترهای مدل‌سازی ژئوشیمی سنگ‌شویی و گونه‌زایی اجزا تشکیل دهنده در خاک و مواد- قسمت ۵: استخراج مواد اولیه هیومیک از نمونه‌های آبی

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، اندازه‌گیری غلظت مواد اولیه هیومیک موجود در نمونه‌های آبی است. این نمونه‌ها به عنوان مثال می‌توانند طی شستشوهایی از فرایندهای سنگ‌شویی به کار رفته برای خاک یا سایر مواد به‌دست آمده باشند. سایر مواد، شامل پسماند نیز می‌شود. میزان مواد اولیه هیومیک می‌تواند به عنوان ورودی در مدل‌های ژئوشیمی استفاده شود.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین‌ترتیب آن مقررات جزئی از این استاندارد ملی ایران محسوب می‌شود.

در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدیدنظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. در مورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدیدنظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است.

استفاده از مراجع زیر برای این استاندارد الزامی است:

۲-۱ استاندارد ملی ایران شماره ۹۸۸۶: آب- حفاظت و جابجایی نمونه‌های آب- آیین کار.

۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۷۳۷۹: کیفیت آب- دستورالعمل اندازه‌گیری کربن آلی کل- روش آزمون.

2-3 ISO 3696, Water for analytical laboratory use - Specification and test methods.

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می رود:

۳-۱

کربن آلی حل شده[1]

DOC

1- Dissolved organic carbon

شامل مجموع کربن‌هایی با پیوند آلی موجود در آب با منشا ترکیباتی (شامل سیانات و تیوسیانات) است که از غشای فیلتری با اندازه تخلخل ۰٫۴۵ µm عبور می‌کنند.

۲-۳

مواد اولیه هیومیک[۱]

HS

(بخشی) حاصل از تجزیه بافت گیاهی و حیوانی می‌باشد.

یادآوری ۱- مواد اولیه هیومیک شامل یک سری مواد با وزن مولکولی زیاد، با رنگ قهوه‌ای تا سیاه می‌شود که توسط واکنش‌های سنتزی ثانویه تشکیل می‌شوند.

یادآوری ۲- اصطلاحاتی که به عنوان نام‌گذاری عمومی برای توصیف رنگ یا اجزای مواد (برای مثال هیومیک و فولویک اسید) استفاده می‌شوند، بر اساس خاصیت حلالیت به‌دست آمده‌اند.

۳-۳

هیومیک اسید[۲]

HA

کسری از مواد اولیه هیومیک که در شرایط اسیدی (pH کمتر از ۱ تا ۲) در آب حل نمی‌شود، اما در مقادیر pH بالاتر حل می‌شود.

یادآوری – رنگ هیومیک اسید قهوه‌ای تیره تا سیاه می‌باشد.

۴-۳

فولویک اسید[۳]

FA

کسری از مواد اولیه هیومیک که در هرشرایط pH در آب حل می‌شود.

یادآوری ۱- فولویک اسید پس از اسیدی سازی و حذف هیومیک اسید، در محلول باقی می‌ماند.

یادآوری ۲- رنگ محلول فولویک اسید زرد روشن تا زرد- قهوه‌ای می‌باشد.

1- Humic substance
2- Humic acid
3- Fulvic acid

۵-۳

کربن آلی آب‌دوست[۱]

Hy

ترکیبات کربنی آلی که حاوی مواد اولیه غیر هیومیک و شبه هیومیک می‌باشد.

یادآوری – در این استاندارد، Hy ضرورتاً کسر کربن آلی قابل استخراج می‌باشد، که به عنوان هیومیک اسید، فولویک اسید یا کربن آلی خنثی آب‌گریز مطابق با روش ویژه موجود در بند ۸ شناسایی نمی‌شود. کربن آلی آب‌دوست عموماً حاوی مولکول‌هایی با جرم مولکولی کمتر و نسبت COOH/C بیشتری نسبت به هیومیک اسید و فولویک اسید می‌باشد. مثال‌هایی از این ترکیبات عبارتند از: کربوهیدرات‌های اکسید شده با گروه‌های کربوکسیلیک اسید، کربوکسیلیک اسیدهای با وزن مولکولی کم و فسفات‌های شکر.

۶-۳

کربن آلی خنثی آب‌گریز[۲]

HON

تفاوت میان مقدار فولویک اسید و کربن آلی آب‌دوست جذب شده با مقدار فولویک اسید جذب نشده می‌باشد.

یادآوری – کربن آلی خنثی آب‌گریز می‌تواند شامل ترکیبات غیر هیومیک و شبه هیومیک باشد.

۷-۳

نمونه آزمایشگاهی[۳]

نمونه‌ای که برای آزمون یا بررسی آزمایشگاهی آورده می‌شود.

یادآوری ۱- از بند ۱ کتابنامه گرفته شده است.

1- Hydrophilic organic carbon
2- HydroPhbic neutral organic carbon
3- Laboratory sample

۳-۸

آزمایه[1]

آزمایه از نمونه آزمایشگاهی تهیه می‌شود و آزمونه برای آزمون یا آنالیز از آزمایه برداشته می‌شود. آزمایه با روش آماده‌سازی مناسب از نمونه آزمایشگاهی حاصل می‌شود و مقدار (حجم/جرم) آن به اندازه لازم برای آزمون یا آنالیز مورد نظر است.

یادآوری- از بند ۱ کتابنامه گرفته شده است.

۳-۹

آزمونه[2]

مقدار مناسبی از ماده است که برای اندازه‌گیری غلظت یا خاصیت مورد نظر دیگری، از آزمایه برداشته می‌شود.

یادآوری ۱- اگر آزمونه هیچ گونه آماده‌سازی نیاز نداشته باشد ممکن است مستقیماً از نمونه اولیه یا نمونه آزمایشگاهی گرفته شود (مانند مایعات)، اما معمولاً آزمونه از نمونه آماده سازی شده برداشته می‌شود.

یادآوری ۲- نمونه‌های یکدست که دارای خواص همگنی، اندازه و نرمی مناسبی هستند و نیاز به آماده‌سازی ندارند می‌توانند آزمونه باشند.

یادآوری ۳- از بند ۱ کتابنامه گرفته شده است.

۳-۱۰

ماده خاکی[3]

ماده خاکی ممکن است شامل خاک حفاری شده، مواد لایروبی شده، خاک تولید شده، خاک عمل آمده، مواد انباشته شده و دیگر مواد مرتبط شامل خاک اصلاح شده و مواد پسماند باشد.

1- Test sample
2- Test portion / Anlytical portion
3- Soil material

۴ اصول آزمون

اجزای کربنی آلی حل شده ویژه بر اساس شرایط عملکردی تعریف شده‌ای جدا می‌شوند. هیومیک اسیدها در pH=۱ ترکیب می‌شوند و فولویک اسیدها (و کسر آلی خنثی آب‌گریز) بر روی رزین DAX-8 جذب می‌شوند. ترکیبات آلی باقیمانده در محلول پس از افزودن رزین به عنوان مواد اولیه آلی آب‌دوست دسته‌بندی می‌شوند. پس از همه مراحل که در آن غلظت کلی هریک از هیومیک و فولویک اسیدها، ترکیبات آلی خنثی آب‌گریز و مواد اولیه آلی آب‌دوست محاسبه شدند، غلظت‌های DOC اندازه‌گیری می‌شوند.

۵ وسایل

در این استاندارد وسایل زیر باید مورد استفاده قرار بگیرند. همه مواد در تماس با نمونه (مواد یا واکنشگرها)، برای تعیین یا جذب ترکیبات مورد نظر، باید عاری از آلودگی با هر ترکیب دیگری باشند.

۵-۱ ترازو

دقت حداقل ۱ میلی‌گرم داشته باشد.

۵-۲ ظروف پلاستیکی یا شیشه‌ای معمولی آزمایشگاه

مطابق با بند ۲-۱شستشو داده شوند.

۵-۳ pH متر

با دقت اندازه‌گیری حداقل ۰٫۰۵± واحد pH.

۵-۴ ماشین لرزاننده[1] end-over-end

($5\ min^{-1}$ تا $10\ min^{-1}$)

یادآوری- سایر روش‌های تکان دادن که بتوانند نتیجه یکسانی را بدهند نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۵-۵ تجهیزات فیلتراسیون

هریک از دستگاه‌های فیلتراسیون خلاء (مابین ۲٫۵ kPa و ۴٫۰ kPa) یا فیلتراسیون با فشار بالا (کمتر از ۰٫۵MPa) استفاده می‌شود. تمیز کردن تجهیزات اجباری می‌باشد.

1- Shaking

۵-۶ فیلترها

با اندازه منافذ ۲۰ µm برای استفاده در وسیله فیلتراسیون قیف بوخنر (طبق بند ۵-۷).

۵-۷ وسیله فیلتراسیون قیف بوخنر.

۵-۸ فیلترهای غشایی

برای استفاده در وسیله فیلتراسیون، ساخته شده از مواد خنثی با اندازه منافذ ۰٫۴۵ µm به منظور حذف DOC، فیلترها باید از قبل با آب عاری از مواد معدنی شسته شوند.

۵-۹ وسیله استخراج سوکسله

۵-۱۰ لوله‌های استخراج سوکسله

لوله‌های استخراج شیشه–فیبر مورد استفاده در وسیله استخراج سوکسله (طبق بند ۵-۹).

۵-۱۱ سانتریفیوژ

ترجیحاً توانایی کار در قدرت g[1] ۳۰۰۰ را داشته باشد. برای سایر شرایط به پیوست پ مراجعه شود.

۵-۱۲ لوله‌های سانتریفیوژ

لوله‌های پلی‌کربنات با ظرفیت ۲۵۰ ml، که با اسید HNO_3 رقیق شده با آب مقطر دیونیز قبل از استفاده تمیز شده باشد.

۵-۱۳ تجهیزات خرد کننده

خرد کننده فکی یا وسایل برش دهنده.

۵-۱۴ تجهیزات غربالگری

با اندازه اجزای توری ۲ mm یا ۴ mm.

۶ واکنشگرها

واکنشگرهای استفاده شده باید دارای درجه تجزیه‌ای و همچنین آب مورد استفاده باید دارای درجه ۳ مطابق با بند ۲-۸ باشد.

1- Gravity

۶-۱ آب عاری از مواد معدنی

آب دیونیزه یا آب با خلوص یکسان (با pH بین ۵ تا ۷٫۵) با هدایت کمتر از ۰٫۵ mS/m دارای درجه ۳ مطابق با بند ۲-۸.

۶-۲ پتاسیم هیدروکسید

c (KOH) = ۰٫۱ mol/l و۱ mol/l

۶-۳ هیدروکلریک اسید

c (HCl) = ۰٫۱ mol/l تا ۶ mol/l

۶-۴ سدیم هیدروکسید

c (NaOH) = ۰٫۱ mol/l و ۵ mol/l

۶-۵ استونیتریل

(CH_3CN)، مناسب برای کروماتوگرافی مایع

۶-۶ متانول

(CH_3OH)، مناسب برای کروماتوگرافی مایع

۶-۷ رزین DAX-8

برای مثال رزین محصول شرکت سیگما آلدریچ[1]

یادآوری- روش‌های مستند شده متنوعی برای جداسازی و خالص‌سازی HS وجود دارند که در آن‌ها از رزین DAX-8 به عنوان جاذب HA و/یا FA استفاده می‌شود. این رزین در مقادیر زیاد به صورت تجاری در دسترس نمی‌باشد؛ بنابراین، جایگزین‌های قابل مقایسه‌ای با رزین DAX-8 آزمایش شده‌اند. به پیوست ب برای به‌دست آوردن اطلاعات مراجعه شود.

۶-۸ نیتریک اسید

c (HNO_3) = ۰٫۱ mol/l

۱- رزین DAX-8 از شرکت سیگما – آلدریچ مثالی از یک محصول مناسب تجاری در دسترس می‌باشد. این اطلاعات برای سهولت استفاده‌کنندگان این استاندارد می باشد و هیچ‌گونه توافقنامه‌ای با این محصول وجود ندارد.

۷ نمونه‌برداری

۷-۱ نمونه آزمایشگاهی

نمونه آزمایشگاهی باید حجمی برابر حداقل ۵۰ ml داشته باشد.

۷-۲ آزمایه

آزمون باید بر روی نمونه‌های مایع فیلتر شده (۰/۴۵ µm) انجام شود. آزمایه‌ها می‌توانند منشا متنوعی داشته باشند و باید در یخچال نگه‌داری شوند. برای اجتناب از تغییرات در نمونه‌ها در زمان نگه‌داری، می‌توان به نمونه ها NaN_3 (محلول ۰/۰۱٪) اضافه کرد.

فرایند افزودن NaN_3 به نمونه‌ها باید در زیر هود بخار انجام شود. NaN_3 در شرایط اسیدی تخریب شده، گازهای سمی ایجاد می‌کند.

۷-۳ آزمونه

براساس حجم شستشوی مورد نیاز برای آنالیز کردن، مقدار آزمونه باید ۵۰ml باشد (با حد رواداری ٪ ۱۰±).

۸ روش انجام آزمون

۸-۱ آماده‌سازی رزین DAX-8

ناخالصی‌های آلی موجود در هر بسته جدید رزین DAX-8 (طبق بند ۶-۷)، با پنج بار استخراج توسط هیدروکلریک اسید ۰/۱ mol/l (طبق بند ۶-۳)، (برای ۲۴ ساعت) جدا شود. پس از هر بار استخراج محلول تازه استفاده شود. این چرخه با سدیم هیدروکسید ۰/۱ mol/l (طبق بند ۶-۴) تکرار شود. سپس رزین، با حلال‌های استونیتریل (طبق بند ۶-۵) و متانول (طبق بند ۶-۶)، هریک برای ۲۴ ساعت توسط استخراج سوکسله (طبق بند ۵-۹) تمیز شود. رزین تمیز شده تا زمان استفاده در متانول (طبق بند ۶-۶) قرار گیرد.

قبل از استفاده، با قراردادن رزین (طبق بند ۶-۷) در قیف بوخنر (طبق بند ۵-۷) و توسط فیلتر (طبق بند ۵-۶)، متانول را جدا کرده و تحت شرایط خلاء توسط آب با حجمی معادل ۲۰ برابر رزین شستشو داده شود. سپس مشابه قبل، رزین با هیدروکلریک اسید ۰/۱ mol/l (طبق بند ۶-۳) با حجمی معادل ۱۰ برابر رزین شستشو داده شود.

یادآوری – نشان داده شده است (طبق بند ۱۵ کتابنامه) که ۲۵۰ gr رزین DAX-8 (طبق بند ۶-۷) را می‌توان به‌طور مناسبی با ۲L آب (طبق بند ۶-۱) و ۱L هیدروکلریک اسید (طبق بند ۶-۳) شستشو داد. این شستشوی متوالی را می‌توان برای بدست آوردن رزین بدون DOC[1] (DOC معمولاً کمتر از ۲ mg C/l) و رزینی اسیدی (pH=۱) استفاده کرد.

۸-۲ اندازه‌گیری مقدار کل هیومیک اسید (HA)، فولویک اسید (FA) و کربن آلی آب‌دوست (Hy) در مواد با منبع جامد

آزمونه (طبق بند ۷-۳) در لوله سانتریفیوژ (طبق بند ۵-۱۲) توزین شود. آزمونه وزن شده (M_w) با هیدروکلریک اسید ۱ mol/l (طبق بند ۶-۳) تا pH ۱ تا ۲ اسیدی شود. توسط هیدروکلریک اسید ۰/۱mol/l (طبق بند ۶-۳)، حجم محلول را تا ۲۰۰ ml (L/S =۱۰) تنظیم کرده و حجم کل هیدروکلریک اسید افزوده شده (۰/۱ mol/l و ۱ mol/l) (V_6) ثبت شود. لوله سانتریفیوژ را بسته، با تکان دادن مداوم (طبق بند ۵-۴) به مدت ۱ ساعت و سانتریفیوژ کردن برای ۳۰ دقیقه و با سرعت ۳۰۰۰g یا هر شرایط سانتریفیوژ مناسب دیگر که در پیوست پ آورده شده، سوسپانسیون متعادل شود. قسمت شناور ($FAHyHON_1$) را با سرریز کردن به درون لوله ۲۵۰ ml (طبق بند ۵-۲) از رسوب جدا و حجم محلول آبی (V_7) ثبت شود. نمونه تا زمان عمل‌آوری رزین DAX-8 در یخچال گذاشته شود (به قسمت پایین مراجعه شود).

باقیمانده آزمونه موجود در لوله سانتریفیوژ با سدیم‌هیدروکسید ۱ mol/l (طبق بند ۶-۴) تا pH مساوی ۷/۰ خنثی شود. تا رسیدن به حجم نهایی ۲۰۰ ml (L/S=۱۰)، تحت جو N_2 سدیم‌هیدروکسید ۰/۱ mol/l افزوده شود. برای اطمینان از حلالیت بالای HA، کنترل شود که pH نهایی بزرگتر یا مساوی ۱۲ باشد. اگر لازم بود سدیم‌هیدروکسید ۱ mol/l افزوده شود. لوله سانتریفیوژ را بسته، با تکان دادن مداوم (طبق بند ۵-۴) در طول شب و سانتریفیوژ کردن برای ۳۰ دقیقه در سرعت ۳۰۰۰ g یا هر شرایط سانتریفیوژ مناسب دیگر که در پیوست پ آورده شده است، سوسپانسیون متعادل شود. قسمت شناور با سرریز کردن به درون لوله تمیز ۲۵۰ ml (طبق بند ۵-۱۲) از رسوب جدا شده و حجم سرریز شده (V_1) ثبت شود.

قسمت شناور جدا شده را با افزودن هیدروکلریک اسید ۶ mol/l (طبق بند ۶-۳) (V_2) و همزدن مداوم تا رسیدن به pH مساوی ۱/۰ اسیدی کرده تا HA رسوب کند. اجازه دهید سوسپانسیون در طول شب همان طور بماند، سپس برای ۳۰ دقیقه در سرعت ۳۰۰۰ g یا هر شرایط سانتریفیوژ مناسب دیگر که در پیوست پ آورده شده است، سانتریفیوژ شود. قسمت شناور با سرریز کردن به درون لوله ۲۵۰ ml (طبق بند ۵-۲)، جدا شود (V_8). محلول ($FAHyHON_2$) تا زمان عمل‌آوری رزین DAX-8 در یخچال گذاشته شود. HA

۱- کربن آلی محلول

باقیمانده در لوله سانتریفیوژ، برای آنالیز DOC (DOC_{HA}) در پتاسیم‌هیدروکسید mol/l ۰/۱(طبق بند ۶-۲) دوباره حل شود.

محلول‌های نگه‌داری شده ($FAHyHON_{1,2}$) را با فیلتر غشایی (طبق بند ۵-۸ و ۵-۵) فیلتر کرده و DOC آنالیز شود (به بند ۱۰ مراجعه شود) ($DOC_{FAHyHON1,2}$). ۵۰ ml ($V_{4,i}$) از محلول‌های فیلتر شده (جداگانه) درون لوله‌های ۱۰۰ ml (طبق بند ۵-۲) انتقال داده و به هریک از نمونه‌ها ۱۰ gr از DAX-8 ($m_{DAX,i}$) (طبق بند ۸-۱) مرطوب افزوده شود. برای رسیدن به تعادل محلول را ۱ ساعت به طور مداوم تکان داده (طبق بند ۵-۴)، سپس سوسپانسیون فیلتر شود (طبق بند ۵-۷ و ۵-۶). DOC موجود در هردو محلول ($DOC_{Hy1,2}$) آنالیز شود (به بند ۱۰ مراجعه شود). به منظور واجذب کردن FA، رزین‌های فیلتر شده را جداگانه به درون لوله‌های ۵۰ ml (طبق بند ۵-۲) منتقل و ۲۰ ml محلول پتاسیم‌هیدروکسید mol/l ۰/۱ (طبق بند ۶-۲) افزوده، سپس برای رسیدن به تعادل به مدت یک ساعت تکان داده شود (طبق بند ۵-۴). سوسپانسیون‌ها را فیلتر کرده (طبق بند ۵-۶ و ۵-۷) و محلول فیلتر شده در لوله‌های ۱۰۰ ml جمع‌آوری شود. رزین‌های فیلتر شده را به لوله‌های ۵۰ ml (طبق بند ۵-۲) منتقل و ۲۰ ml محلول پتاسیم‌هیدروکسید mol/l ۱/۰ (طبق بند ۶-۲) افزوده، سپس فرایند واجذبی FA در سه مرحله اضافی (هرکدام یک ساعت) تکرار شود. pH باید بیشتر از ۱۱ باشد و اگر لازم بود می‌توان آن را با پتاسیم‌هیدروکسید mol/l ۱ (طبق بند ۶-۲) تنظیم کرد. هر چهار قسمت پتاسیم‌هیدروکسید فیلتر شده را در یک لوله ۱۰۰ ml جمع‌آوری کرده، حجم کل ثبت شده ($V_{9,10,i}$) و DOC ($DOC_{FA,i}$) آنالیز شود (به بند ۱۰ مراجعه شود).

دیدگاه شماتیک روش اجرایی در پیوست الف آورده شده است.

۹ رفتار شستشو و نحوه نگه‌داری

نگه‌داری مواد بدست آمده از شستشوی نمونه‌ها به عناصری که باید آنالیز شوند وابسته است و باید مطابق ملزومات موجود در بند ۲-۱ نگه‌داری شوند.

۱۰ اندازه‌گیری تجزیه‌ای

آنالیز نمونه‌ها مطابق بند ۲-۷ انجام می‌شود.

۱۱ آزمون شاهد

آزمون شاهد برای اندازه‌گیری مقدار DOC موجود در هر بسته از رزین DAX-8 (طبق بند ۸-۱) تمیز شده، انجام می‌شود. مقدار ۱۰ gr رزین مرطوب DAX-8 ($m_{DAX,BL}$) را به ۵۰ ml محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱mol/l (طبق بند ۶-۳) افزوده ($V_{4,BL}$) ابتدا آنالیز DOC (DOC_{BL1}) انجام می‌شود (به بند ۱۰ مراجعه شود). پس از یک ساعت تکان دادن مداوم (طبق بند ۵-۴) ۵ دقیقه اجازه دهید تا رزین ته‌نشین شود و سپس آنالیز DOC (DOC_{BL2}) انجام شود (به بند ۱۰ مراجعه شود).

۱۲ روش محاسبه

۱۲-۱ فاکتورهای تصحیح معمول برای محاسبه هیومیک اسید (HA)، فولویک اسید (FA)، کربن آلی آبدوست (Hy) و کربن آلی خنثی آب‌گریز (HON) در نمونه‌های آبی

فاکتور تصحیح برای اسید اضافی استفاده شده در رسوب‌گذاری HA:

(۱)

$$f_1 = \frac{(V_1 + V_2)}{V_1}$$

فاکتورهای تصحیح برای مقدار رطوبت از DAX-8، $f_{2,i}$ برای نمونه‌های آبی (i=L) و آزمون‌های شاهد (i=BL) می‌تواند استفاده شود:

(۲)

$$f_{2,i} = \frac{m_{DAX,i} \times w_{m,DAX} \times 0.01}{V_{4,i}} + 1$$

سهم DOC از DAX-8 در آزمون شاهد (BL) بر حسب میلی‌گرم کربن بر لیتر (mg C/l):

(۳)

$$BL_{DAX} = \left(DOC_{BL2}.f_{2,BL} - DOC_{BL1}\right)$$

که در آن:

V_1 حجم نمونه مورد استفاده برای اندازه‌گیری HA، FA، Hy و HON در نمونه‌های آبی، برحسب میلی‌لیتر (ml)؛

V_2 حجم هیدروکلریک اسید افزوده شده برای رسوب‌گذاری HA، برحسب میلی‌لیتر (ml)؛

$m_{DAX,i}$ جرم DAX-8 مرطوب بکار رفته برای جذب FA یا استفاده شده در آزمون شاهد، برحسب گرم (gr) (به آخرین پاراگرف این زیربند مراجعه شود)؛

$w_{m,DAX}$ مقدار رطوبت DAX-8 تمیز شده، برحسب درصد (%)؛

$V_{4,i}$ حجم نمونه‌ای که برای آزمایش جذب DAX-8، مورد محاسبه قرار می‌گیرد، برحسب میلی‌لیتر (ml)، پس از حذف HA یا مقدار هیدروکلریک اسید ۰/۱ mol/l استفاده شده در آزمایش شاهد. (به آخرین پاراگرف این زیربند مراجعه شود). $i=_L$ برای نمونه‌های آبی و $i=_{BL}$ در آزمایش شاهد؛

DOC_{BL1} غلظت DOC موجود در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ mol/l استفاده شده در آزمایش شاهد (mg C/l)، زمانی که DOC_{BL1} < DTL و $DOC_{BL1}=0$؛

DOC_{BL2} غلظت DOC موجود در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱ mol/l استفاده شده در آزمون شاهد پس از یک ساعت تعادل با DAX-8 (mg C/L).

برای سادگی پیشنهاد می‌شود که هردو مقدار $m_{DAX,i}$ و $V_{4,i}$ در هر دو نمونه ($i=_L$) و آزمایش‌های شاهد ($i=_{BL}$) ثابت نگه‌داشته شوند (به ترتیب ۱۰ gr و ۵۰ ml). در این مورد فاکتور $f_{2,i}$ در همه محاسبات ثابت خواهد بود.

۲-۱۲ غلظت کل هیومیک اسید (HA)، فولویک اسید (FA)، کربن آلی آب‌دوست (Hy) و کربن آلی خنثی آب‌گریز (HON) در نمونه‌های آبی

غلظت HA موجود در محلول، برحسب میلی‌گرم کربن بر لیتر (mg C/l)، برای غلظت DOC آب باقیمانده موجود در گلوله HA پس از سانتریفیوژ تصحیح می‌شود (شامل غلظت کوچکی از FA+Hy). تصحیح تنها زمانی انجام می‌شود که V_1-V_3>0 باشد.

$$HA = \frac{DOC_{HA} \times V_5}{V_1} - \frac{(V_1 - V_3) \times DOC_{FAHyHON} \times f_1}{1000} \quad (۴)$$

غلظت Hy موجود در محلول برحسب میلی‌گرم کربن بر لیتر (mg C/l):

$$H_y = DOC_{Hy} \times f_{2,L} - Bl_{DAX} \quad (۵)$$

غلظت FA+HON موجود در محلول برحسب میلی‌گرم کربن بر لیتر (mg C/l):

$$[FA + HON] = \left(DOC_{FAHyHON} \times f_1\right) - H_y \quad (۶)$$

غلظت DOC_{FA} پس از تصحیح سهم DAX-8 شاهد، برحسب میلی‌گرم کربن بر لیتر (mg C/l). تنها زمانی که $DOC_{FA,measured,i}$-$DOC_{BL,DAX}$>0 به‌کار می‌رود در غیر این صورت مقدار صفر استفاده شود.

$$DOC_{FA,i} = DOC_{FA,measured,i} - DOC_{BL,DAX} \quad (۷)$$

غلظت FA موجود در محلول برحسب میلی‌گرم کربن بر لیتر (mg C/l):

(۸)

$$FA = \frac{\sum_{i=1}^{4} DOC_{FA,i} \times V_{11,i}}{V_{4,L}}$$

غلظت HON موجود در محلول برحسب میلی‌گرم کربن بر لیتر (mg C/l):

(۹)

$$HON = [FA + HON] - FA$$

که در آن:

DOC_{HA}	غلظت DOC اندازه‌گیری شده HA برحسب میلی‌گرم کربن بر لیتر (mg C/l)؛
V_5	حجم پتاسیم هیدروکسید افزوده شده برای حل کردن جزء HA برحسب میلی‌لیتر (ml)؛
V_3	حجم مواد شناور پس از رسوب گذاری و سانتریفیوژ کردن، بر حسب (ml)؛
$V_{11,i}$	حجم پتاسیم هیدروکسید افزوده شده برای حل کردن FA از DAX-8 موجود در نمونه‌های آبی، حجم‌ها جداگانه ثبت شدند (۴ تا ۱=i)؛
$DOC_{FAHyHON}$	غلظت DOC اندازه‌گیری شده از نمونه پس از برداشتن HA، برحسب میلی‌گرم کربن بر لیتر (mg C/l)؛
DOC_{Hy}	غلظت DOC اندازه‌گیری شده از نمونه پس از تعادل با DAX-8 برحسب میلی‌گرم کربن بر لیتر (mg C/l)؛
$DOC_{FA,measured,i}$	غلظت DOC موجود در پتاسیم هیدروکسید mol/l ۰/۱ پس از حل کردن FA از DAX-8 در نمونه‌های آبی برحسب میلی‌گرم کربن بر لیتر (mg C/l)؛ غلظت‌های DOC جداگانه ثبت شدند (۴ تا ۱=i).

۱۳ بیان نتایج

گزارش غلظت HA، FA، Hy و HON موجود در نمونه بر حسب میلی‌گرم کربن بر لیتر (mg C/l) می‌باشد.

۱۴ گزارش آزمون

گزارش آزمون حداقل باید شامل جزئیات زیر باشد:

۱-۱۴ ارجاع به این استاندارد ملی؛

۲-۱۴ هرگونه اطلاعات لازم برای شناسایی کامل نمونه؛

۳-۱۴ ارجاع به روش استفاده شده برای اندازه‌گیری تجزیه‌ای برای مثال طبق بند ۳ کتابنامه؛

۴-۱۴ نتایج بدست آمده؛

۵-۱۴ هرگونه جزئیات اختیاری یا انحرافی از ویژگی‌های اشاره شده در این استاندارد ملی و هرگونه اثرات تاثیرگذار بر نتایج ؛

۶-۱۴ تاریخ انجام آزمون؛

۷-۱۴ نام و نام‌خانوادگی و امضا آزمون کننده.

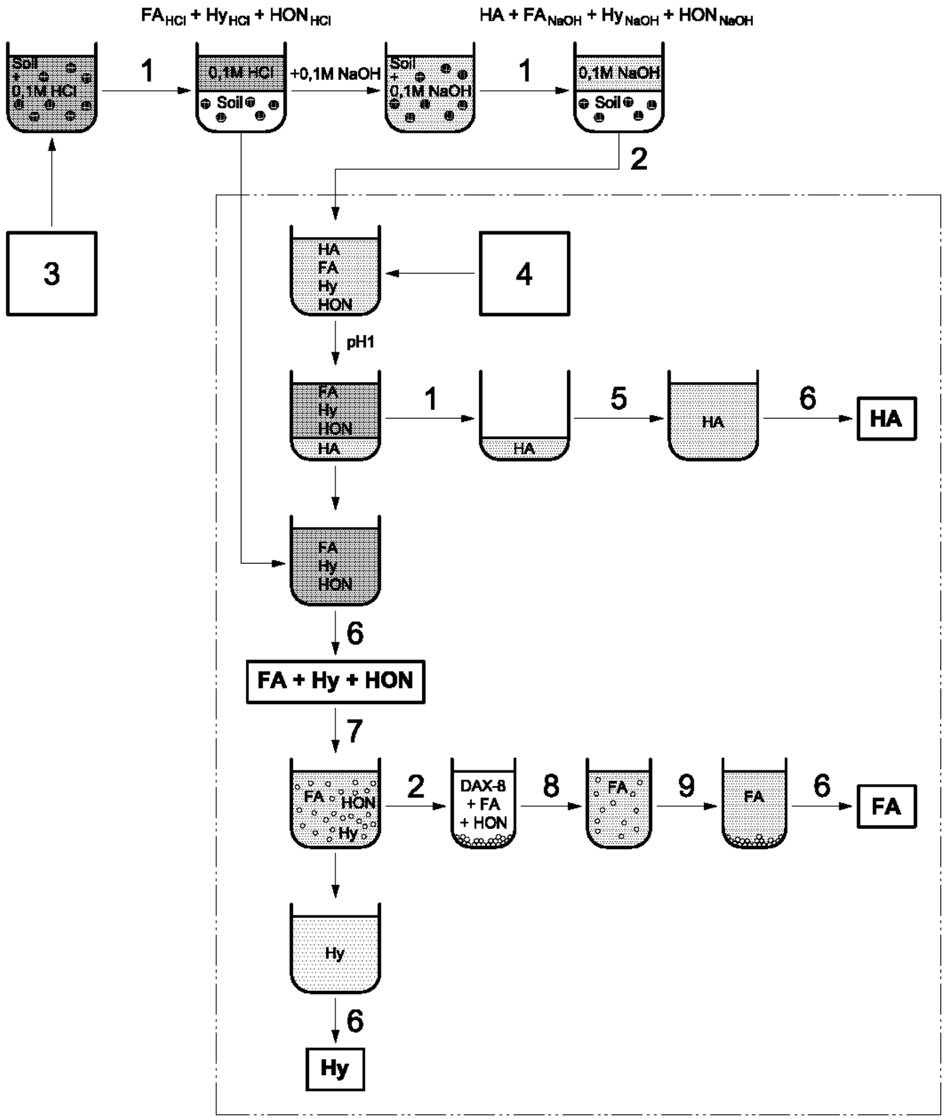
۱۵ مشخصه‌های اجرایی

مشخصه‌های اجرایی روش در بند ۱۵ کتابنامه توصیف شده است.

پیوست الف

(اطلاعاتی)

معرفی شماتیک بخش‌های اجرایی



راهنما:

۱ سانتریفیوژ

۲ فیلتراسیون

۳ نقطه آغازی برای نمونه‌های جامد (به قسمت چهارم این سری استاندارد مراجعه شود.)

۴ نقطه آغازی برای نمونه‌های مایع

۵ HA حل شده در M KOH ۰/۱

۶ آنالیز TOC

۷ افزودن DAX-8 و ۱h متعادل کردن

۸ FA حل شده در M KOH ۰/۱ و ۱h

۹ ۵ دقیقه ته‌نشین شدن

شکل الف-۱- معرفی شماتیک بخش‌های اجرایی

پیوست ب

(اطلاعاتی)

صحه‌گذاری روش اجرایی

ب-۱ کلیات

صحه‌گذاری روش اجرایی موجود در این استاندارد در بند ۱۵ کتابنامه توصیف شده است. چندین انتخاب برای توسعه روش اجرایی، در این پیوست آورده شده است.

ب-۲ یادآوری‌هایی برای استفاده از DAX-8 تمیز شده

میانگین مقدار رطوبت ($w_{m,DAX}$) رزین مرطوب تمیز شده ٪(۳٫۴ ± ۶۰٫۳) برای (n =۵) بود. تغییرات کوچکی در مقدار رطوبت اثر محدود شده‌ای در نتایج دارد؛ بنابراین برای تصحیح غلظت FA و Hy اندازه‌گیری شده، برای محتوای آب رزین‌ها از این مقدار میانگین استفاده می‌شود.

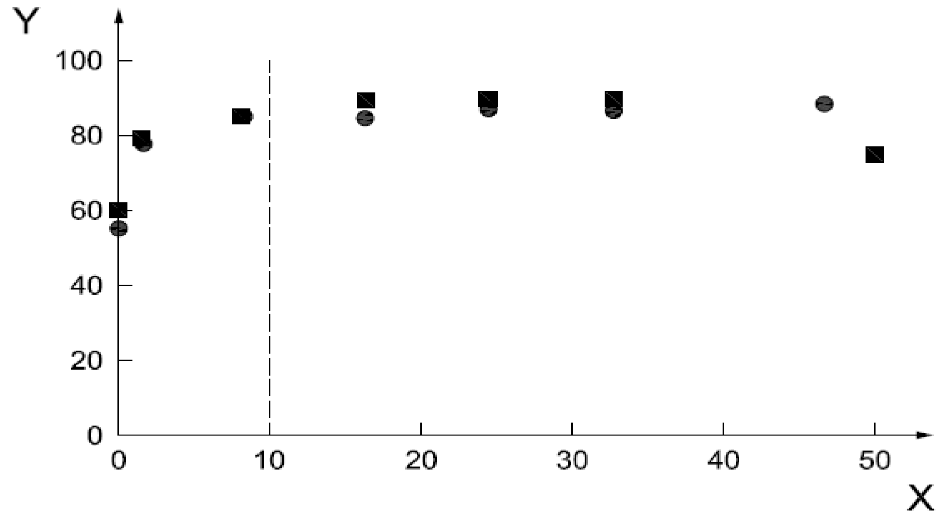
بعد از تمیزکردن سخت‌گیرانه رزین DAX-8، غلظت DOC شاهد در این روش حدود ۲ mg C/l بدست آمد. اندازه مولکولی DOC ته‌نشین شده در DAX-8 تمیزشده، بر اساس کروماتوگرافی اندازه حذفی[1] با عملکرد بالا، کمتر از ۱۰۰ u (واحد جرم اتمی) بود. بنابراین، فرض شده است که DOC ته‌نشین شده ناشی از جریان رزین نسبت به FA ته‌نشین شده می‌باشد.

ب-۳ بررسی مقدماتی عملکرد DAX-8 و XAD-8

جذب FA بر روی XAD-8 و DAX-8 در افزودن‌های متفاوتی از رزین مطالعه و زمان جذب اندازه‌گیری شد. با این وجود برگشت‌پذیری فرایند جذب نیز اندازه‌گیری شد، چون معمولاً FA با جذب و سپس واجذب از XAD-8 شناسایی می‌شود (به بند ۱۲ و ۱۶ و ۱۷ و ۱۸ کتابنامه مراجعه شود). نتایج این بررسی مقدماتی در زیربند ب-۲ و این زیربند آورده شده‌اند. باید دقت شود که رزین DAX-8 در مقایسه با XAD-8، اندکی تمایل بیشتری (بیشتر از ۵٪) به جذب FA دارد. این نتایج با بند ۱۹ کتابنامه مطابقت دارند. این مطالعات نشان می‌دهند که رزین‌های XAD-8 و DAX-8 مخلوط‌های جداگانه‌ای از اجزا هستند که ترکیب ساختار آن‌ها عموماً مشابهند، اگرچه مقدار ترکیبات آلیفاتیک استخراجی HS توسط DAX-8 اندکی بیشتر است. باید دقت شود نتایج موجود در بند ۱۹ کتابنامه بر اساس مخلوط HA و FA بوده، درحالی‌که این پیوست تنها بر روی تعادل جذب و واجذب FA متمرکز شده است. می‌توان نتیجه گرفت که رزین‌های XAD-8 و

1- Size-exclusion

DAX-8 از لحاظ تخمین غلظت FA برابرند و استفاده از این روش اجرایی با DAX-8، با روش‌های اجرایی استاندارد توصیه شده توسط IHSS سازگاری دارد. به شکل‌های ب-۱ و ب-۲ مراجعه نمایید.



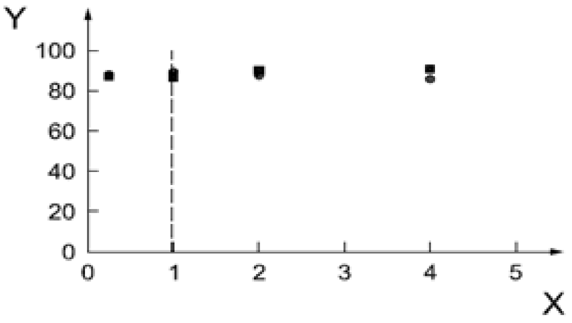
راهنما:

X مقدار XAD-8/DAX-8 مرطوب، برحسب گرم (gr)

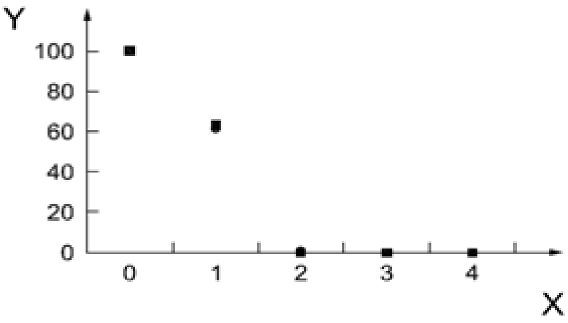
Y FA جذب شده، برحسب درصد (٪)

یادآوری– دایره‌ها نشان دهنده آزمون‌های انجام شده با رزین XAD-8 می‌باشد در حالی‌که مربع‌ها نتایج را با رزین DAX-8 نشان می‌دهند. خط افقی مقدار رزین انتخاب شده برای روش اجرایی استاندارد نشان می‌دهد.

شکل ب-۱- جذب FA خاک الیوت (۲۸ mg C/l) به عنوان تابعی از مقدار رزین (مرطوب) XAD-8 و DAX-8



الف



ب

راهنما:

X زمان جذب، برحسب ساعت (h)

Y FA جذب شده، برحسب درصد (٪)

راهنما:

X مرحله جذب

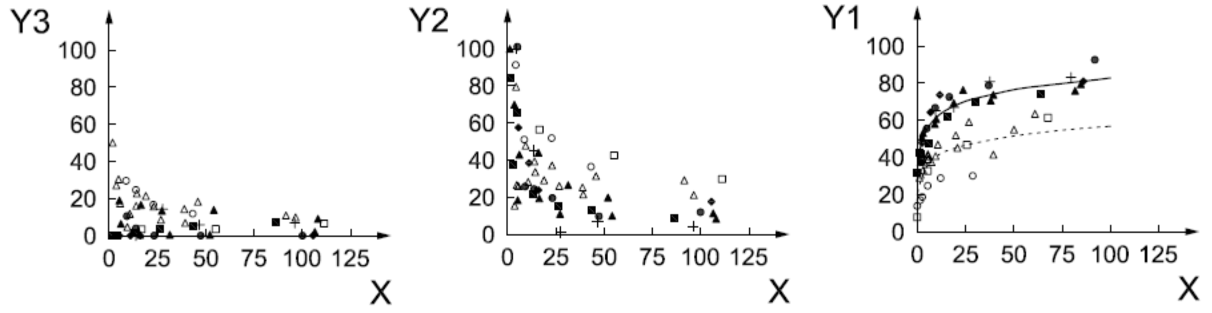
Y FA جذب شده، برحسب درصد (٪)

یادآوری– آزمایشات با ۱۰ gr رزین مرطوب برای ۵۰ ml محلول نمونه انجام می‌شود. خط افقی زمان جذب انتخاب شده برای روش اجرایی استاندارد را نشان می‌دهد.

شکل ب-۲- جذب FA به عنوان تابعی از زمان [الف] و مشخصات واجذب XAD-8 و DAX-8 [ب] برای FA خاک الیوت (۲۸ mg C/l)

ب-۴ رفتار ته‌نشینی وابسته به غلظت HA

شکل ب-۳ بازیافت HA از مواد ته‌نشین شده را به عنوان تابعی از غلظت HA اندازه‌گیری شده نشان می‌دهد. از ارتباطات نزدیک مناسب HA جامد و آبی می‌توان برای محاسبه تقریبی بازدهی ته‌نشینی استفاده کرد. توجه داشته باشید که این ارتباطات نزدیک برای نمونه‌های ویژه ممکن است به اندازه کافی مناسب نباشد.



الف ب پ

راهنما:

X HA اندازه‌گیری شده (mg C/l)

Y1 بازیافت برحسب درصدی (٪) از HA

Y2 بازیافت برحسب درصدی (٪) از FA

Y3 بازیافت برحسب درصدی (٪) از Hy

یادآوری– علامت‌های توخالی HA آبی جدا شده را نشان می‌دهد: رودخانه سوانی (دایره)، مایع سنگ‌شویی لندفیل (مربع) و آب زوانن (مثلث). خط پررنگ، نمودار برایند [y=۱۰٫۴۶ ln(x)+۳۲٫۹۳، r^2 =۰٫۸۶، n =۳۸ (r^2=ضریب اندازه‌گیری)] می‌باشد که بر اساس اطلاعات بدست آمده از کود گیاهی، خاک، کمپوست و مشتقاتHA حاصل از مخلوط پسماند لندفیل است؛ خط تیره نمودار وابستگی غلظتHA [y=۸٫۲۸ln(x)+۱۲٫۸۸، r^2=۰٫۵۲، n=۲۷] می‌باشد که بر اساس اطلاعات بدست آمده از ۳ نمونه آبی HA است. نمودارهای ب و پ درصد DOC (حاصل از HA) اندازه‌گیری شده مانند FA و Hy، به ترتیب به عنوان تابعی از HA اندازه گیری شده می‌باشد.

شکل ب-۳- بازیافت HA خالص شده به عنوان تابعی از غلظت HA برای کود گیاهی (مربع سیاه)، خاک الیوت (مثلث سیاه)، خاک الیوت پس از سانتریفیوژ با سرعت بالا (لوزی سیاه)، کمپوست (دایره سیاه) و مخلوط پسماند لندفیل (+) مواد با منبع جامد [نمودار الف] (در این نمونه‌ها HON پیدا نشد)

ب-۵ خصوصیات شیمیایی رسوب‌های بدست آمده از HA در غلظت‌های مختلف

آزمایش‌های اضافی با HA جدا شده از کود، برای بدست آوردن بخش‌هایی از خصوصیات شیمیایی غلظت‌های مختلف، در دسته‌ای از روش‌ها انجام شد. قسمت‌های ته‌نشین شده HA در پنج غلظت اولیه متفاوت (۱۰ mg C/l تا ۱۰۰ mg C/l)، دوباره با دیالیز و انجماد خشک خالص‌سازی شده و به صورت شیمیایی با کروماتوگرافی اندازه حذفی با دقت بالا (HPSEC)، جذب (۲۴۵ nm تا ۶۶۵ nm) فرابنفش/مرئی (UV/VIS) و آنالیز عنصری (C، H، N، O) مشخص شدند. نتایج در جدول‌های ب-۱ (که در آن ضریب استخراج مولار ε است) و ب-۲ نشان داده شده است. کروماتوگرام‌های HPSEC در شکل ب-۴ نشان داده

شده است. به نظر می‌رسد که نسبت E465/E665 در نمونه اولیه بیشتر می‌باشد؛ این خاصیت در دیگر ترکیب‌ها منعکس نمی‌شود. مشخص نیست که چرا جذب نمونه اولیه در ۶۶۵ nm در مقایسه با همه نتایج دیگر نسبتاً کمتر است، گرچه باید توجه شود که در این طول موج جذب خیلی کمی اندازه‌گیری می‌شود. صرف‌نظر از نمونه، به‌نظر می‌رسد دیگر ویژگی‌های شیمیایی با هم قابل مقایسه می‌باشند. کروماتوگرام‌های HPSEC (به غیر از ارتفاع پیک‌ها به دلیل غلظت‌های مختلف) تفاوت قابل ملاحظه‌ای را میان توزیع اندازه مولکولی نشان نمی‌دهند (به شکل ب-۴ مراجعه شود). بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که این فنون تفاوت قابل ملاحظه‌ای را میان قسمتی از HA که با غلظت‌های کم تا زیاد (۰٫۵ mg تا ۱۰۰ mg C/l) رسوب می‌کند را آشکار نمی‌نماید.

جدول ب-۱- خصوصیات UV/VIS نمونه های کمپوست از قبل خالص‌سازی شده HA (اصلی) و کمپوست دوباره رسوب‌گذاری‌شده HA که متعاقباً در غلظت‌های مختلف حل شده است.

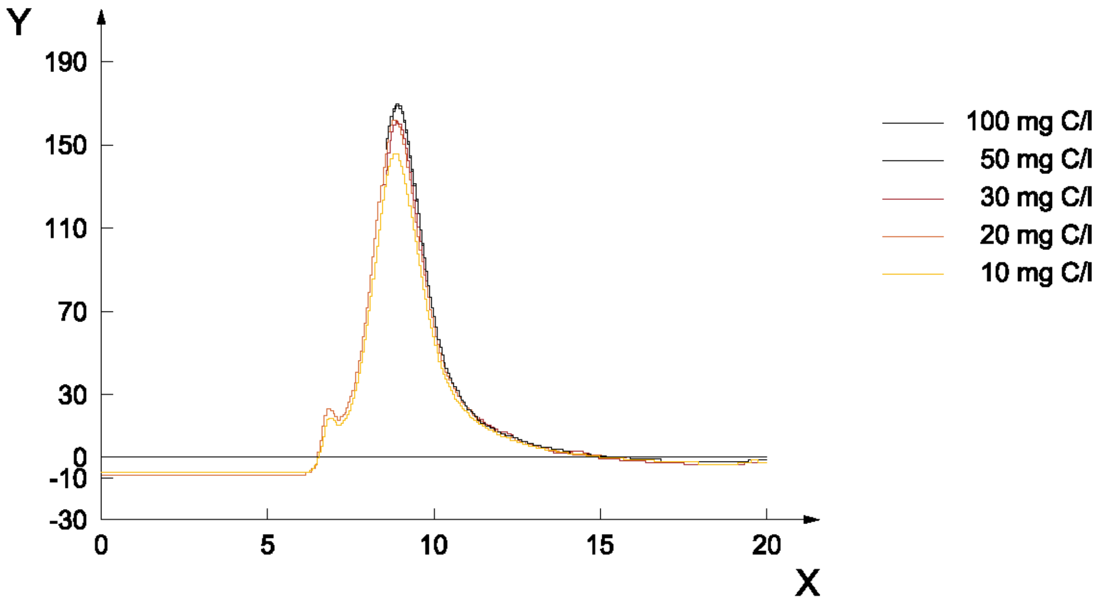
(آروماتیسیته از جذب در ۲۵۴ nm مطابق بند ۲۰ کتابنامه محاسبه می‌شود.)

رسوب‌گذاری غلظت	DOC (mg C/l)	۲۵۴ nm (abs)	۲۸۰ nm (abs)	۳۰۰ nm (abs)	۴۰۰ nm (abs)	۴۶۵ nm (abs)	۶۶۵ nm (abs)	E۴۰۰/E۶۰۰ (□)	نسبت E۴۶۵/E۶۶۵ (□)	ε (۲۵۴) mol/l.cm	آروماتیسیته ٪
اصلی	۱۵٫۱	۰٫۷۶۷	۰٫۶۶۸	۰٫۵۷۷	۰٫۲۳۳	۰٫۱۲۴	۰٫۰۱۸	۲٫۵	۶٫۹	۶۱۱	۳۳٫۳
۱۰ mg C/l	۱۳٫۵	۰٫۷۳۱	۰٫۶۲۶	۰٫۵۴۱	۰٫۲۳۵	۰٫۱۴۲	۰٫۰۵۸	۲٫۳	۲٫۵	۵۵۶	۳۴٫۵
۲۰ mg C/l	۱۵٫۲	۰٫۷۶۹	۰٫۶۷۷	۰٫۵۸۵	۰٫۲۶۱	۰٫۱۵۴	۰٫۰۵۸	۲٫۲	۲٫۷	۵۳۴	۳۳٫۴
۳۰ mg C/l	۱۳٫۶	۰٫۷۴۳	۰٫۶۴۵	۰٫۵۵۳	۰٫۲۵	۰٫۱۴۵	۰٫۰۵۴	۲٫۲	۲٫۷	۵۶۸	۳۵٫۱
۵۰ mg C/l	۱۴٫۴	۰٫۷۶۷	۰٫۶۷۵	۰٫۵۸۴	۰٫۲۵	۰٫۱۴۵	۰٫۰۵۵	۲٫۳	۲٫۶	۵۶۱	۳۴٫۸
۱۰۰ mg C/l	۱۴٫۷	۰٫۸۰۳	۰٫۷۰۳	۰٫۶۰۸	۰٫۲۵۵	۰٫۱۵	۰٫۰۵۸	۲٫۴	۲٫۶	۵۷۲	۳۵٫۴

جدول ب-۲- آنالیز عنصری نمونه های کمپوست از قبل خالص‌سازی شده HA (اصلی) و کمپوست دوباره رسوب‌گذاری‌شده HA که متعاقباً در غلظت‌های مختلف حل شده است. ترکیب عنصری بر اساس ماده خشک اندازه‌گیری می‌شود.

(مواد اصلی با روش‌های جداسازی مرسوم، جداسازی و خالص‌سازی می‌شوند.)

رسوب‌گذاری غلظت	C ٪	H ٪	N ٪	O ٪	مجموع CHNO ٪	نسبت O/C (–)
اصلی	۵۵٫۷۸	۴٫۸۲	۷٫۷۷	۲۷٫۷۱	۹۶٫۱	۰٫۶۱
۱۰ mg C/l	۵۳٫۳۱	۴٫۴۶	۶٫۸۴	۲۹٫۱۷	۹۳٫۸	۰٫۵۳
۲۰ mg C/l	۵۴٫۵۲	۴٫۸۳	۷٫۴	۲۹٫۰۴	۹۵٫۸	۰٫۵۷
۳۰ mg C/l	۵۳٫۳۵	۴٫۷۴	۷٫۲۶	۲۰٫۵۵	۸۵٫۹	۰٫۵۶
۵۰ mg C/l	۵۳٫۸۶	۴٫۷۷	۷٫۱۹	۲۷٫۱	۹۲٫۹	۰٫۵۵
۱۰۰ mg C/l	۵۴٫۲۷	۴٫۷۹	۷٫۳	۲۷٫۱۲	۹۳٫۵	۰٫۶۱



راهنما:

X زمان بر حسب دقیقه

Y جذب برحسب mAU (میلی- جذب واحد[1])

شکل ب-۴- کروماتوگرام‌های HPSEC نمونه های کمپوست از قبل خالص‌سازی شده HA (اصلی) و کمپوست دوباره رسوب‌گذاری‌شده HA که متعاقباً در غلظت‌های مختلف حل شده است.

1- Milli-absorbance unit

پیوست پ

(اطلاعاتی)

شرایط مربوط به سانتریفیوژ

پ-۱ کلیات

مطابق این استاندارد، اولین مرحله جداسازی جامد/مایع باید توسط سانتریفیوژ کردن انجام شود. توصیه می‌شود که سانتریفیوژ به مدت ۳۰ دقیقه و با قدرت g ۳۰۰۰ انجام شود.

با این وجود ممکن است در شرایط دیگر سانتریفیوژ (زمان کوتاهتر و سرعت بالاتر سانتریفیوژ یا زمان طولانی‌تر و سرعت کمتر سانتریفیوژ) به همان راندمان جداسازی دست یافت. به منظور اطمینان از تکرارپذیر بودن نتایج کار سانتریفیوژ، هنگامی که از روش توصیه شده برای سانتریفیوژ، انحرافی پیدا شد باید موارد زیر در نظر گرفته شود.

به طور کلی نیروی گریز از مرکز نسبی ($F_{c,r}$ برحسب gr) وابسته به سرعت چرخش، n (بر حسب دور بر دقیقه min^{-1}) و شعاع چرخش، r (برحسب cm) و توسط معادله (پ-۱) محاسبه می‌شود:

$$F_{c,r} = 0.00001118 \times (n)^2 \times r \qquad \text{(پ-۱)}$$

علاوه بر موارد ذکر شده، هر چرخنده یک فاکتور k ویژه دارد که راندمان تجمع آن را نشان می‌دهد. فاکتور k پایین‌تر، به تجمع کاراتر منجر خواهد شد.

این فاکتور می‌تواند در تعیین زمان مورد نیاز برای عمل سانتریفیوژ تکرارپذیر در سرعت‌های چرخش متفاوت نیز استفاده شود. فاکتور k می‌تواند با استفاده از معادله (پ-۲) محاسبه شود:

$$k = \frac{2.53 \times \left(\ln_{r_{max}} - \ln_{r_{min}}\right)}{(n)^2} \times 10^{11} \qquad \text{(پ-۲)}$$

که در آن:

k فاکتور ویژه چرخش؛

r_{max} بیشینه شعاع از مرکز برحسب سانتیمتر (cm)؛

r_{min} کمینه شعاع از محور برحسب سانتیمتر (cm)؛

n سرعت چرخش برحسب دور بر دقیقه (min^{-1}) است.

برای محاسبه زمان مورد نیاز در سرعت‌های چرخش متفاوت و داشتن نتایج سانتریفیوز یکسان، باید فاکتورهای k برای هر دو سرعت محاسبه شوند. با استفاده از معادله (پ-۳) زمان‌های مورد نیاز تعیین می‌شوند:

$$t_a = t_b \cdot \frac{k_a}{k_b} \qquad \text{(پ-۳)}$$

که در آن:

k_a فاکتور ویژه چرخش در سرعت چرخش a؛

k_b فاکتور ویژه چرخش در سرعت چرخش b؛

t_a زمان سانتریفیوژ برای سرعت چرخش a برحسب دقیقه (min)، در این زمان لازم است به یک راندمان جداسازی یکسان، همانند سرعت چرخش b در زمان t_b دست یافت؛

t_b زمان سانتریفیوژ برای سرعت چرخش b برحسب دقیقه (min) است.

پ-۲ مثالی برای نحوه محاسبه

ابعاد چرخنده $\bar{r}$ = ۶ cm ، r_{min} = ۳ cm ، r_{max} = ۹ cm

n مورد نیاز برای نیروی گریز از مرکز $F_{c,r}$= ۳۰۰۰g (به معادله (پ-۱) مراجعه شود):

$$n = \sqrt{\frac{3000}{0.00001118 \times 6}} = 6694 \ \min^{-1}$$

n مطلوب: ۳۰۰۰ $\min^{-1}$

سوال: برای سرعت چرخش n = ۶۶۹۴ $\min^{-1}$ به ۳۰ دقیقه زمان نیاز است حال زمان مورد نیاز برای سرعت چرخش ۳۰۰۰ $\min^{-1}$ را بدست آورید؟

ابتدا باید فاکتورهای k_a و k_b محاسبه شوند (به معادله (پ-۲) مراجعه شود):

الف- ۶۶۹۴ $\min^{-1}$

$$k_{6694} = \frac{2.53 \times (\ln 9 - \ln 3)}{(6694)^2} \times 10^{11} = 6203$$

ب- ۳۰۰۰ $\min^{-1}$

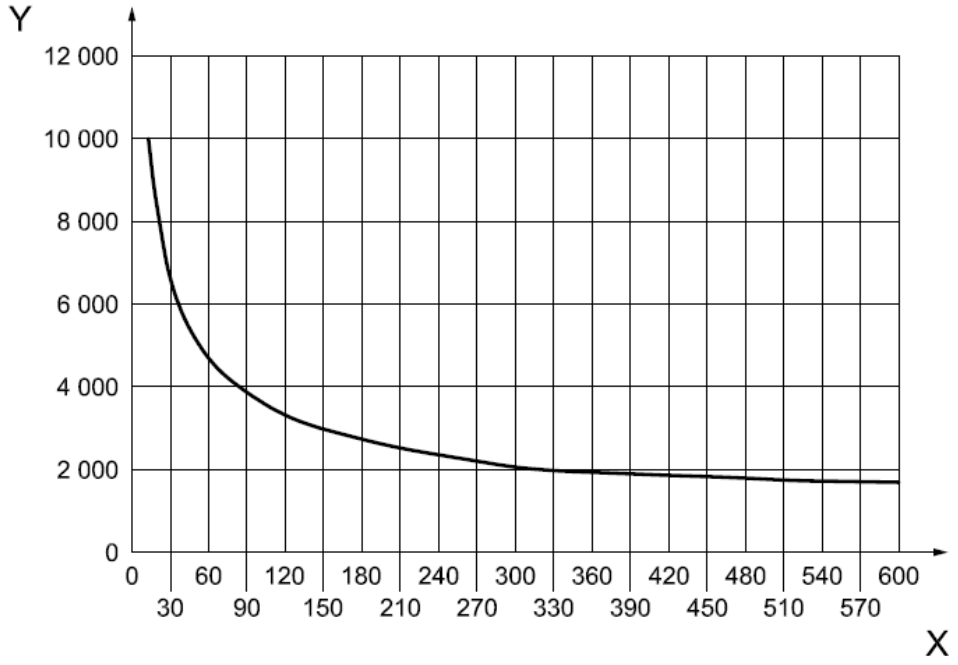
$$k_{3000} = \frac{2.53 \times (\ln 9 - \ln 3)}{(3000)^2} \times 10^{11} = 30883$$

زمان مورد نیاز برای سرعت چرخش ۳۰۰۰ $\min^{-1}$ (به معادله (پ-۳) مراجعه شود):

$$t_{3000} = 30 \times \frac{30883}{6203} = 149.4 \min$$

جواب: در سرعت چرخش $3000\ min^{-1}$ زمان سانتریفیوژ باید ۱۴۹ دقیقه باشد.

برای ابعاد چرخش که در بالا توصیف شده است شکل پ-۱ زمان سانتریفیوژ (t) را برحسب سرعت چرخش (n) نشان می‌دهد (بر اساس ۳۰۰۰ g برای ۳۰ دقیقه):



راهنما:

X زمان سانتریفیوژ برحسب دقیقه (min)

Y سرعت چرخنده برحسب دور بر دقیقه (r/min)

شکل پ-۱- نمودار زمان سانتریفیوژ (t) بر حسب سرعت چرخش (n) برای ابعاد توصیف شده در بالا

پیوست ت

(اطلاعاتی)

کتابنامه

[1] ISO 11074:2005, Soil quality — Vocabulary

[2] ISO 11277, Soil quality — Determination of particle size distribution in mineral soil material — Method by sieving and sedimentation

[3] Dijkstra, J.J.; Meeussen, J.C.L.; Comans, R.N.J. Evaluation of a generic multi-surface sorption model for inorganic soil contaminants. Environ. Sci. Technol. 2009, 43, pp. 6196-6201

[4] Khai, N.M.; Oborn, I.; Hillier, S.; Gustafsson, J.P. Modeling of metal binding in tropical Fluvisols and Acrisols treated with biosolids and wastewater. Chemosphere 2008, 70, pp. 1338-1346

[5] Carter, C.M.; Van der S loot, H.A.; Cooling, D. pH dependent extraction of soils and soil amendments to understand the factors controlling element mobility - New approach to assess soil and soil amendments. Eur. J. Soil Sci. 2009, 60, pp. 622-637

[6] Dijkstra, J.J.; Van Zomeren, A.; Meeussen, J.C.L.; Comans, R.N.J. Effect of Accelerated Aging of MSWI Bottom Ash on the Leaching Mechanisms of Copper and Molybdenum. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, pp. 4481-4487

[7] Apul, D.S.; Gardner, K.H.; Eighmy, T.T.; Fallman, A.; Comans, R.N.J. Simultaneous application dissolution/precipitation and surface complexation/surface precipitation modeling to contaminant leaching. Environ. Sci. Technol. 2005, 39, pp. 5736-5741

[8] Huijgen, W.J.J.; Comans, R.N.J. Carbonation of steel slag for CO2 sequestration: leaching of products and reaction mechanism. Environ. Sci. Technol. 2006, 40, pp. 2790-2796

[9] Carter, C.M.; Van der S loot, H.A.; Cooling, D.; Van Zomeren, A.; Matheson, T. Characterization of untreated and neutralized bauxite residue for improved waste management. Environ. Eng. Sci. 2008, 25, pp. 475-489

[10] Engelsen, C.J.; Van der S loot, H.A.; Wibetoe, G.; Petkovic, G.; Stoltenberg-Hansson, E.; Lund, W. Release of major elements from recycled concrete aggregates and geochemical modelling. Cement and concrete research 2009, 39, pp. 446-459

[11] Swift, R.S. Organic matter characterization. In Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods; Sparks, D.L., Ed.; Soil Science Society of America: Madison, WI, 1996; pp. 1011-1069

[12] Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., Tipping, E. Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances, Environ. Sci. Technol., 2001, 35, pp. 2049-2059

[13] Milne, C.J., Kinniburgh, D.G., van R iemsdijk, W.H., Tipping, E. Generic NICA-Donnan model parameters for metal-ion binding by humic substances, Environ. Sci. Technol., 2003, 37, pp. 958-971

[14] van Zomeren, A., Comans, R.N.J. Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure, Environ. Sci. Technol., 2007, 41, pp. 6755-6761

[15] Thurman, E.M., Malcolm, R.L. Preparative isolation of aquatic humic substances, Environ. Sci. Technol., 1981, 15, pp. 463-466

[16] Hayes, M.H.B.; Swift, R.S. Genesis, isolation, composition and structures of soil humic substances. In Soil colloids and their associations in aggregates; de Boodt, M. F., Ed.; Plenum Press: New York, 1990; pp. 245-305

[17] Aiken, G.R., Thurman, E.M., Malcolm, R.L. Comparison of XAD macroporous resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution, Anal. Chem., 1979, 51, pp. 1799-1803

[18] Peuravuori, J., Lehtonen, T., Pihlaja, K. Sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins - Comparative study using pyrolysis gas chromatography 5, Anal. Chim. Acta, 2002, 471, pp. 219-226

[19] Chin, Y.P., Aiken, G.R., O’Loughlin, E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances, Environ. Sci. Technol., 1994, 28, pp. 1853-1858

[20] [20] Gfeller, M., Schulin, R. ETH Zürich, http://www.randomdots.net