

**QUYẾT ĐỊNH số 33/2004/QĐ-BKHHCN**  
**ngày 29/10/2004 của Bộ trưởng**  
**Bộ Khoa học và Công nghệ**  
**về việc ban hành Tiêu chuẩn**  
**Việt Nam.**

**BỘ TRƯỞNG BỘ KHOA HỌC**  
**VÀ CÔNG NGHỆ**

*Căn cứ Nghị định số 54/2003/NĐ-CP ngày 19/5/2003 của Chính phủ quy định chức năng, nhiệm vụ, quyền hạn và cơ cấu tổ chức của Bộ Khoa học và Công nghệ; Nghị định số 28/2004/NĐ-CP ngày 16/01/2004 của Chính phủ sửa đổi, bổ sung một số điều của Nghị định số 54/2003/NĐ-CP ngày 19/5/2003 của Chính phủ quy định chức năng, nhiệm vụ, quyền hạn và cơ cấu tổ chức của Bộ Khoa học và Công nghệ;*

*Căn cứ Pháp lệnh Chất lượng hàng hóa ngày 24/12/1999;*

*Theo đề nghị của Tổng cục trưởng Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng,*

**QUYẾT ĐỊNH:**

**Điều 1.** Ban hành 4 Tiêu chuẩn Việt Nam sau đây:

1. TCVN 7369: 2004 (ISO/TR 11046: 1994) Chất lượng đất - Xác định hàm lượng dầu khoáng - Phương pháp phổ hồng ngoại và sắc ký khí.

2. TCVN 7370-1: 2004 (ISO 14869-1: 2001) Chất lượng đất - hòa tan để xác định hàm lượng tổng số các nguyên tố

Phần 1: Hòa tan bằng axit flohydric và percloric.

3. TCVN 7371: 2004 (ISO 15178: 2000) Chất lượng đất - Xác định lưu huỳnh tổng số bằng đốt khô.

4. TCVN 6859-3: 2004 (ISO 11268-3: 1999) Chất lượng đất - ảnh hưởng của các chất ô nhiễm lên giun đất

Phần 3: Hướng dẫn xác định ảnh hưởng trong điều kiện thực địa.

**Điều 2.** Quyết định này có hiệu lực thi hành sau 15 ngày, kể từ ngày đăng Công báo./.

**KT. BỘ TRƯỞNG BỘ KHOA HỌC**  
**VÀ CÔNG NGHỆ**  
*Thứ trưởng*

**Bùi Mạnh Hải**

## TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 7369: 2004

ISO/TR 11046: 1994

CHẤT LƯỢNG ĐẤT - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG DẦU KHOÁNG -  
PHƯƠNG PHÁP PHỔ HỒNG NGOẠI VÀ SẮC KÝ KHÍ

Soil quality - Determination of mineral oil content -  
Method by infrared spectrometry and gas chromato -  
graphic method

**Lời nói đầu**

TCVN 7369: 2004 hoàn toàn tương đương ISO/TR 11046: 1994.

TCVN 7369: 2004 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 190 "Chất lượng đất" biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.

## TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 7369: 2004

CHẤT LƯỢNG ĐẤT - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG DẦU KHOÁNG -  
PHƯƠNG PHÁP PHỔ HỒNG NGOẠI VÀ SẮC KÝ KHÍ

Soil quality - Determination of mineral oil content - Method by  
infrared spectrometry and gas chromato -  
graphic method

**1. Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này mô tả hai phương pháp sử dụng để xác định định lượng hàm lượng dầu khoáng trong đất bằng phổ hồng ngoại (phương pháp A) và sắc ký khí (phương pháp B).

Phương pháp A phù hợp khi hàm lượng dầu khoáng lớn hơn 20 mg/kg theo chất khô. Phương pháp B phù hợp khi hàm lượng dầu khoáng lớn hơn 100 mg/kg theo chất khô.

*Chú thích*

1. Phải chú ý rằng các phương pháp mô tả ở trên không xác định nguồn gốc của các chất là "dầu khoáng" theo Điều 4.

2. Phương pháp phổ hồng ngoại dễ gây ra sai số dương do các hợp chất phân cực.

3. Đối với phương pháp phổ hồng ngoại, không quy định khoảng nhiệt độ sôi của các hợp chất được xác định là dầu khoáng. Với phương pháp sắc ký khí, xác định các hợp chất có khoảng nhiệt độ sôi từ 175°C đến 525°C (các *n-alkan* từ C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> đến C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>). Các phương pháp này không xác định được định lượng dầu mỏ do các hợp chất bay hơi bị thất thoát trong quá trình xử lý sơ bộ.

4. Các hợp chất phân cực yếu có nguồn gốc sinh học mới tạo thành có thể được xác định như dầu khoáng.

5. Hàm lượng tương đối cao của các hợp chất phân cực sẽ cản trở việc xác định hàm lượng dầu khoáng. Đặc biệt là đối với phương pháp phổ hồng ngoại.

6. Các hydrocacbon halogen hóa cũng có thể gây cản trở.

## 2. Tiêu chuẩn viện dẫn

ISO 3924: 1977, *Petroleum products - Determination of boiling range distribution - Gas chromatography method* (Sản phẩm dầu mỏ - Xác định sự phân bố khoảng nhiệt độ sôi - Phương pháp sắc ký khí).

TCVN 6648: 2000 (ISO 11465: 1993), *Chất lượng đất - Xác định chất khô và hàm lượng nước theo khối lượng - Phương pháp khối lượng*.

## 3. Định nghĩa

Trong Tiêu chuẩn này áp dụng định nghĩa sau:

3.1. Dầu khoáng (*mineral oil*): Các hợp chất có thể chiết ra được từ đất bằng cách sử dụng 1,1,2 - triclo - 1,2,2 - trifloetan dưới các điều kiện sau:

- không hấp phụ lên magie silicat hoặc nhôm oxit;
- hấp thụ các bức xạ có số sóng là 2925 cm<sup>-1</sup> và/hoặc 2958 cm<sup>-1</sup>, và/hoặc 3030 cm<sup>-1</sup> (Phương pháp A);
- có thể ghi phổ với thời gian lưu giữa *n*-decan (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) và *n*-tetracontan (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>) (Phương pháp B).

*Chú thích 7* - Các chất theo định nghĩa này chủ yếu là các hợp chất không phân cực có chứa các nhóm mạch thẳng và/hoặc nhóm C-H.

## 4. Nguyên tắc

Đất ẩm lấy từ thực địa được làm khô hóa học bằng muối hút ẩm, được tán nhỏ và chiết bằng 1,1,2-triclo - 1,2,2-trifloetan. Loại bỏ các hợp chất phân cực hoặc bằng cách cho thêm magie silicat và lắc hoặc bằng một hệ thống vòng khép kín có chứa nhôm oxit.

Đối với phương pháp đo phổ (Phương pháp A), ghi một phổ hồng ngoại của chất chiết với số sóng từ 3125 cm<sup>-1</sup> đến 2800 cm<sup>-1</sup>. Dải hấp thụ CH<sub>2</sub> ở khoảng 2925 cm<sup>-1</sup>, dải hấp thụ CH<sub>3</sub> ở khoảng 2958 cm<sup>-1</sup> và dải hấp thụ CH của hợp chất thơm ở khoảng 3030 cm<sup>-1</sup> để đo hàm lượng dầu khoáng. Hàm lượng dầu khoáng của mẫu thử được tính toán từ

giải hấp thụ được xác định bằng cách sử dụng các hệ số hấp thụ đã xác định theo thực nghiệm.

Để định lượng hàm lượng dầu khoáng (Phương pháp B), thêm hexan vào một phần chất chiết đã làm sạch và phân tích bằng phương pháp sắc ký khí. Để tách, sử dụng cột với pha tĩnh không phân cực. Để phát hiện, sử dụng detector ion hóa ngọn lửa (FID). Tính tổng diện tích các pic từ decan ( $C_{10}H_{22}$ ) đến *n*-tetracontan ( $C_{40}H_{82}$ ) để xác định hàm lượng dầu khoáng. Hàm lượng dầu khoáng của mẫu được tính toán từ một chuẩn ngoại được chuẩn bị từ dầu chuẩn.

## 5. Thuốc thử

Tất cả các thuốc thử phải là loại phân tích và phù hợp với mục đích sử dụng của chúng.

### 5.1. Thuốc thử sử dụng cho phương pháp A và B

#### 5.1.1. 1,1,2-triclo -1,2,2-trifloetan, ( $C_2Cl_3F_3$ )

Sự phù hợp của thuốc thử này để sử dụng trong phương pháp phổ hồng ngoại được xác minh bằng cách ghi một phổ hồng ngoại với số sóng từ  $3125\text{ cm}^{-1}$  đến  $2800\text{ cm}^{-1}$  trong một cuvet có chiều dày bằng 4,00 cm và một cuvet trống để đối chiếu. Dung môi này thích hợp khi độ truyền qua trong khoảng từ  $3000\text{ cm}^{-1}$  đến  $2900\text{ cm}^{-1}$  có giá trị lớn hơn 30%.

*Chú thích 8* - Trong tiêu chuẩn dung môi này được viết là "CFE".

5.1.2. Magie silicat, có kích thước hạt từ 150  $\mu\text{m}$  đến 250  $\mu\text{m}$  (lỗ rây: 60 đến 100), sấy khô ở  $140^\circ\text{C}$  trong 16 h và giữ trong bình hút ẩm.

#### *Chú thích*

9. Loại magie silicat thích hợp là loại có tên thương mại "Florisil"<sup>1)</sup>. Nó được chế tạo từ diatomae và magie silicat khan.

10. Khi sấy khô độ dày của lớp magie silicat không được lớn hơn 0,5 cm.

11. Sự phù hợp của magie silicat được kiểm tra bằng cách cho 1,0 g chất này vào 40 ml dung dịch axit lauric (5.1.3) và lắc 30 phút trong máy lắc (6.1.3). Sau khi để lắng và tiến hành đo, độ truyền qua trong khoảng từ  $3030\text{ cm}^{-1}$  đến  $2925\text{ cm}^{-1}$  phải có giá trị bằng 35% đến 45% khi sử dụng cuvet có chiều dày bằng 1,00 cm.

#### 5.1.3. Dung dịch axit lauric

Hòa tan 2,00 g axit *n*-dodecanic ( $C_{12}H_{24}O_2$ ) trong "CFE" (5.1.1).

#### 5.1.4. Dung dịch gốc chuẩn nội

Hòa tan chính xác 200 mg *n*-tetracontan trong 1 lít "CFE" (5.1.1). Pha loãng dung dịch 10 lần đến nồng độ 20,0 mg/l.

<sup>1)</sup> Florisil là ví dụ về sản phẩm thương mại phù hợp. Thông tin đưa ra vì sự thuận lợi cho người sử dụng tiêu chuẩn này và không đưa ra một sự xác nhận của ISO về sản phẩm này.

5.1.5. Nhôm oxit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), kiềm hoặc trung tính 1, kích thước hạt từ 63  $\mu\text{m}$  đến 200  $\mu\text{m}$  (lỗ rây: 70 đến 230).

*Chú thích 12* - Sự phù hợp của nhôm oxit được kiểm tra bằng cách cho 40 ml axit lauric đi qua cột nhôm oxit. Độ truyền qua của axit sau khi đi qua cột trong khoảng từ 3030  $\text{cm}^{-1}$  đến 2925  $\text{cm}^{-1}$  phải có giá trị từ 35% đến 45% khi sử dụng cuvet có chiều dày bằng 1,00 cm.

5.1.6. Natri sulfat khan, nung ít nhất ở 550°C trong 2 h.

## 5.2. Thuốc thử sử dụng cho phương pháp A

### 5.2.1. *n*-Hexadecan ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ )

Hòa tan 180 mg *n*-hexadecan trong 1000 ml "CFE" (5.1.1).

## 5.3. Thuốc thử sử dụng cho phương pháp B

### 5.3.1. *n*-Hexan

### 5.3.2. *n*-Alcan chuẩn

Hoặc

a) hỗn hợp các lượng cân bằng nhau của các *n*-alcan có số cacbon chẵn từ  $\text{C}_{10}$  đến  $\text{C}_{40}$  được hòa tan trong *n*-hexan (5.3.1), với hàm lượng mỗi *n*-alcan là 50 mg/l; hoặc

b) *n*-alcan chuẩn theo ISO 3924.

*Chú thích 13* - Chuẩn này được sử dụng để xác minh sự phù hợp của hệ thống sắc ký khí đối với sự tách cũng như là độ nhạy.

### 5.3.3. Dầu khoáng chuẩn

Hỗn hợp các lượng cân bằng của hai loại dầu khoáng khác nhau được hòa tan vào *n*-hexan với hàm lượng của dầu khoáng là 8,00 g/l và hàm lượng của  $\text{C}_{40}$  chính xác là 20,0 mg/l.

*Chú thích 14* - Dầu khoáng chuẩn này phải bao gồm 2 loại dầu khoáng. Loại thứ nhất phải có các pic riêng biệt nhìn thấy rõ trên sắc ký đồ, ví dụ như trong Phụ lục A, hình A.1 a) (phía bên trái của sắc ký đồ). Loại dầu khoáng thứ hai phải có khoảng nhiệt độ sôi cao hơn loại thứ nhất và trên sắc ký đồ phải có một "bướu" có thể nhìn thấy, ví dụ trong hình A.1 a) (phía bên phải của sắc ký đồ). Ví dụ về loại dầu này là dầu bôi trơn (dầu nhớt) không có phụ gia.

## 6. Thiết bị, dụng cụ

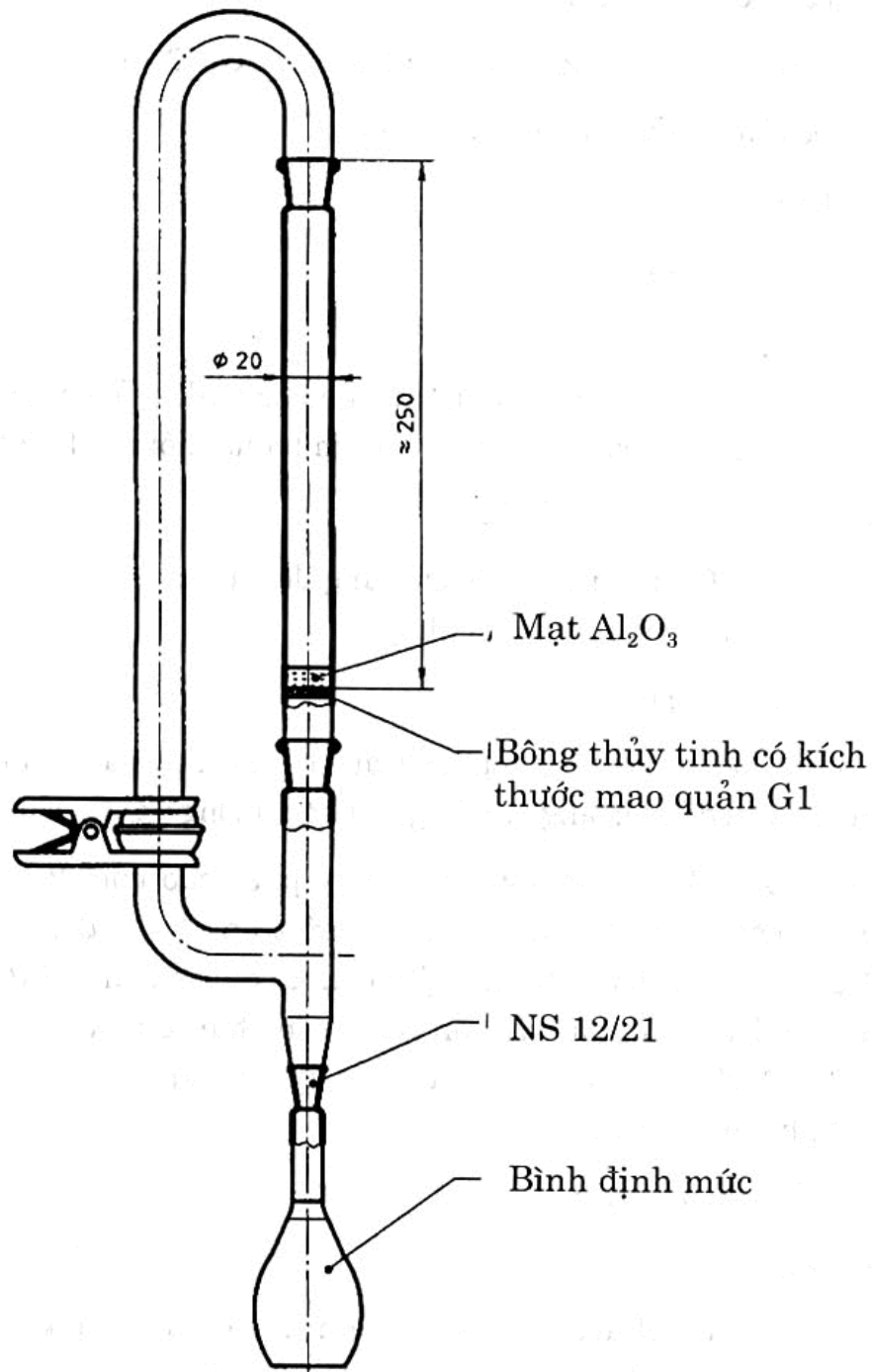
### 6.1. Khái quát

Các dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh thông dụng trước khi sử dụng phải được rửa sạch và tráng bằng "CFE" (5.11) và sau đó sấy khô.

6.1.1. Bình bằng thủy tinh chứa mẫu, có dung tích ít nhất 0,5 lít, với nắp vặn có một lớp phía trong là polytetrafluetylen (PTFE).

- 6.1.2. Thiết bị nghiền mẫu
- 6.1.3. Máy lắc, chuyển động ngang với tốc độ 200 lần lắc/phút.
- 6.1.4. Giấy lọc sợi thủy tinh, có đường kính 60 mm, được nung ở 500°C trong 3 h.
- 6.1.5. Dụng cụ chiết Soxhlet, có dung tích 150 ml.
- 6.1.6. Cột sắc ký, với vòng khép kín như mô tả trong Hình 1.

Kích thước tính bằng milimét



Hình 1 - Cột sắc ký vòng khép kín

## 6.2. Thiết bị, dụng cụ sử dụng cho phương pháp A

6.2.1. Cuvet thạch anh, có thể đục và phù hợp với phép đo phổ hồng ngoại, có chiều dày bằng 1,00 cm và 4,00 cm (có thể chọn là 0,2 cm).

6.2.2. Máy đo phổ hồng ngoại, phù hợp trong khoảng số sóng ít nhất từ  $3200\text{ cm}^{-1}$  đến  $2800\text{ cm}^{-1}$ .

*Chú thích:* 15 - Trong toàn bộ tiêu chuẩn này, quy trình ghi phổ hồng ngoại được thực hiện bởi quang phổ kế hai chùm tia tán sắc truyền thống. Tuy nhiên, cũng có thể sử dụng máy kiểu biến đổi Fourier (FTIR). Tất cả các quy trình phải thực hiện theo kỹ thuật chùm tia đơn sắc như trong tài liệu hướng dẫn thao tác.

## 6.3. Thiết bị, dụng cụ dùng cho phương pháp B

6.3.1. Nồi cách thủy, có khoảng nhiệt độ lên đến  $100^{\circ}\text{C}$ .

6.3.2. Máy cô đặc, loại Kuderna Danish hoặc máy ly tâm.

6.3.3. Sắc ký khí, có hệ thống buồng bơm mẫu không phân biệt (tốt nhất là on-column hoặc bơm ptv), detector ion hóa ngọn lửa và lò đặt nhiệt độ theo chương trình.

6.3.4. Cột sắc ký

Các cột sau đây được xem là thỏa mãn:

- Cột bằng thủy tinh: dài 1 m, đường kính trong 2 mm, pha tĩnh là 3% polymetylsiloxan tẩm lên chất mang cỡ hạt  $125\text{ }\mu\text{m}$  đến  $150\text{ }\mu\text{m}$  (lỗ rây 100 đến 120).

- Cột bằng thủy tinh dẻo: dài 10 m, đường kính trong 0,5 mm, pha tĩnh polymetylsiloxan, lớp phim dày  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

- Cột bằng thủy tinh dẻo: dài 25 m, đường kính trong 0,3 mm, pha tĩnh polymetylsiloxan, lớp phim dày  $0,4\text{ }\mu\text{m}$ .

6.3.5. Hệ thống dữ liệu, có thể tích phân tổng diện tích của sắc ký đồ, có khả năng bỏ chính hiện tượng "chảy máu cột" và tích phân lại sau khi vẽ lại đường nền.

## 7. Lấy mẫu, bảo quản và xử lý sơ bộ mẫu

Việc lấy mẫu được tiến hành sau khi đã có cộng tác với phòng thí nghiệm phân tích.

Để mẫu trong bóng tối ở nhiệt độ  $4^{\circ}\text{C}$  không quá 1 tuần.

Sấy khô và nghiền nhỏ mẫu.

## 8. Cách tiến hành

### 8.1. Xác định mẫu trắng

Trước khi xác định mẫu thử, tiến hành xác định một mẫu trắng theo 8.2 và 8.3, sử dụng tất cả các hóa chất với lượng quy định nhưng không có mẫu thử.

## 8.2. Chiết

### 8.2.1. Quy trình lắc

Cho 15 g mẫu đã được sấy khô và nghiền nhỏ vào bình nón dung tích 100 ml, thêm 20,0 ml "CFE" (5.1.1) và đậy bình lại. Đặt bình lên máy lắc (6.1.3) và lắc trong 30 phút. Thêm 1,00 ml dung dịch chuẩn nội (5.1.4). Phải lắc sao cho "CFE" phân tán triệt để vào toàn bộ mẫu.

#### *Chú thích -*

16. Kinh nghiệm chỉ ra rằng 150 lần lắc/phút là thích hợp nếu biên độ chuyển động 7 cm.

17. Dung dịch chuẩn nội chỉ dùng cho phương pháp sắc ký khí. Nồng độ của dung dịch đủ nhỏ để không cản trở trong phương pháp đo phổ hồng ngoại.

Để pha rắn lắng xuống và lọc lớp "CFE" trên bề mặt vào bình nón dung tích 100 ml qua giấy lọc sợi thủy tinh (6.1.4).

Cho thêm 20,0 ml "CFE" và lặp lại quy trình chiết mô tả ở trên. Tráng giấy lọc bằng khoảng 5 ml "CFE". Thêm 1,00 ml dung dịch chuẩn nội (5.1.4).

### 8.2.2. Quy trình chiết Soxhlet

Cân 30 g mẫu đã sấy khô và nghiền nhỏ vào ống chứa mẫu. Lắp ống này vào dụng cụ chiết Soxhlet (6.1.5). Cố định mẫu bên trong ống bằng bông thủy tinh đã được làm sạch.

Đặt một bình dung tích 250 ml bên dưới dụng cụ chiết Soxhlet.

Chọn lượng dung môi sử dụng làm sao để đảm bảo rằng đáy bình không bị khô.

Quá trình chiết tiến hành trong 5 h. Dùng thiết bị theo 6.3.2 cô đặc dịch chiết "CFE" đến thể tích 50 ml. Cho thêm 1,00 ml dung dịch chuẩn nội (5.1.4).

#### *Chú thích -*

18. Nếu quá trình chiết kéo dài quá (ví dụ qua đêm), chất hữu cơ nguồn gốc tự nhiên sẽ được chiết ra và có thể gây ra sai số dương.

19. Việc giảm thể tích của dịch chiết sử dụng máy cô đặc ly tâm phải tiến hành trong môi trường chân không được kiểm soát. Nhiệt độ của nồi cách thủy không được vượt quá 40°C. Hiệu suất thu hồi của quá trình này phải được xác nhận bằng cách sử dụng các lượng đã biết các hợp chất chuẩn bao trùm cả khoảng nhiệt độ sôi.

## 8.3. Làm sạch

### 8.3.1. Làm sạch bằng magie silicat

Thêm 5 g magie silicat (5.1.2) vào dịch chiết đã được chuẩn bị theo 8.2.1. Đậy bình nón và lắc 30 phút trên máy lắc (6.1.3). Lọc dịch chiết đã làm sạch vào bình định mức dung tích 50 ml qua giấy lọc sợi thủy tinh (6.1.4). Tráng bình và giấy lọc bằng "CFE"



(5.1.1). Làm đầy đến vạch mức và trộn nếu sử dụng phương pháp phổ hồng ngoại để định lượng.

### 8.3.2. Làm sạch bằng nhôm oxit

Thêm "CFE" (5.1.1) vào dịch chiết đã được chuẩn bị theo 8.2.2 đầy đến vạch mức của bình định mức, đậy bình và trộn đều. Chuẩn bị một cột sắc ký (6.1.6) với 8 g nhôm oxit (5.1.5) và chuyển dịch chiết vào cột sắc ký khép kín này. Cho dịch chiết đi qua cột tách tại áp suất khí quyển.

#### *Chú thích -*

20. Quá trình làm sạch có thể phải lặp lại. Trong các trường hợp không thể loại bỏ hoàn toàn các ảnh hưởng của các hợp chất không phải là hydrocacbon, phải kiểm tra lại dịch chiết bằng cách ghi phổ hồng ngoại (thường sự có mặt của các hợp chất được xác định bởi sự xuất hiện các dải đặc trưng của nhóm C = O và O - H). Nếu không thể loại bỏ các hợp chất gây nhiễu thì không thể sử dụng phương pháp phổ hồng ngoại để xác định định lượng hàm lượng dầu khoáng (sai số dương).

### 8.4. Phương pháp A: Xác định bằng phổ hồng ngoại

#### 8.4.1. Chuẩn bị

Phải đảm bảo rằng máy đo phổ hồng ngoại (6.2.2) hoạt động đúng theo như tài liệu hướng dẫn của thiết bị.

Xác định độ truyền qua 100 % như sau.

Đổ đầy "CFE" (5.1.1) đã xử lý theo 8.3 vào hai cuvet (6.2.1) giống nhau và đặt các cuvet này vào chùm tia của mẫu thử và đối chứng của quang phổ kế. Điều chỉnh quang phổ kế đến độ truyền qua 100% tại số sóng  $3125\text{ cm}^{-1}$  và ghi phổ từ số sóng  $3125\text{ cm}^{-1}$  đến  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Xác định xem độ truyền qua trong khoảng này có bằng  $100\% \pm 1\%$  hay không.

#### *Chú thích -*

21. Sai số lớn hơn 1% có thể do cuvet bị nhiễm bẩn và/hoặc chức năng của quang phổ kế kém. Lặp lại phép đo độ truyền qua không có cuvet sẽ cho câu trả lời quyết định.

Kiểm tra độ chính xác của phép đo độ hấp thụ như sau

Đổ đầy dung dịch *n*- hexadecan (5.2.1) và "CFE" vào hai cuvet (6.2.1) có chiều dài bằng 1,00 cm và ghi phổ từ số sóng  $3125\text{ cm}^{-1}$  đến  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Xác định độ hấp thụ tại điểm cực đại ở số sóng khoảng  $2925\text{ cm}^{-1}$  và khoảng  $2958\text{ cm}^{-1}$  và tính cả hai hệ số độ hấp thụ. Các giá trị tính được phải không được sai lệch lớn hơn 0,1 ml/mg.cm so với các giá trị đã xác định dựa trên thực nghiệm là 4,0 ml/mg.cm và 1,5 ml/mg.cm.

#### *Chú thích*

22. Sai số lớn hơn 0,1 ml/mg.cm có thể do:

- tốc độ quét quá nhanh và/hoặc độ rộng băng sóng quá lớn;

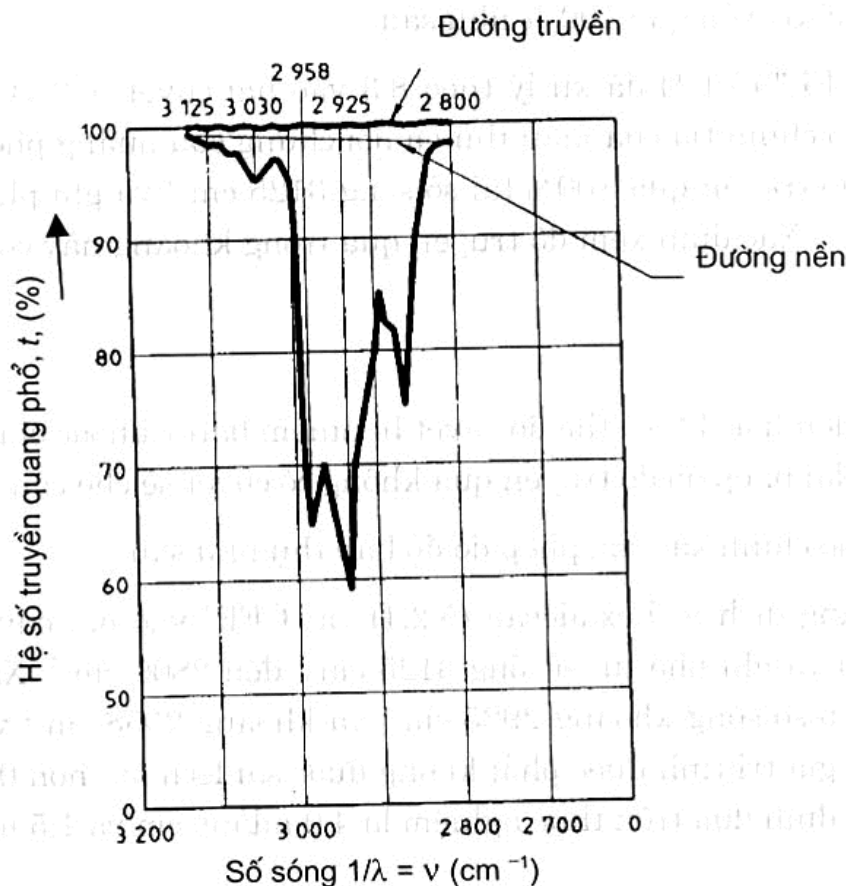
- chùm tia bức xạ không đồng nhất, có thể do nguồn bức xạ đã yếu (cũ), hệ thống quang bị nhiễm bẩn và/hoặc sự phá hỏng của cam trong chùm tia so sánh. Lặp lại phép đo với tốc độ quét chậm hơn và/hoặc độ rộng băng sóng nhỏ hơn sẽ cho câu trả lời quyết định.

#### 8.4.2. Tiến hành đo

Đo độ hấp thụ của dịch chiết đã được làm sạch chuẩn bị theo 8.3 như sau

Đổ đầy dịch chiết vào cuvet (6.2.1) có chiều dày bằng 1,00 cm, đặt cuvet và đặt vào chùm tia của mẫu thử của quang phổ kế (6.2.2). Chuẩn bị khoảng 50 ml "CFE" (5.1.1) được làm sạch theo quy trình giống như quy trình làm sạch dịch chiết được chuẩn bị theo 8.3. Đổ đầy "CFE" vào một cuvet khác tương tự, đặt cuvet này lại và đặt vào chùm tia đối chứng của quang phổ kế. Ghi phổ tại số sóng từ  $3125\text{ cm}^{-1}$  đến  $2800\text{ cm}^{-1}$ . Kẻ một đường thẳng qua hai độ truyền qua đo được tại số sóng  $3125\text{ cm}^{-1}$  và  $2800\text{ cm}^{-1}$  và xác định độ hấp thụ tại các điểm cực đại ở khoảng  $2925\text{ cm}^{-1}$ ,  $2958\text{ cm}^{-1}$  và  $3030\text{ cm}^{-1}$  trên cơ sở đường thẳng này. (Xem hình 2).

Nếu tại một đỉnh có độ hấp thụ lớn hơn 0,8 thì phải pha loãng dịch chiết. Pha loãng một phần của dịch chiết bằng "CFE" đã sạch (hệ số pha loãng, DF) và ghi phổ. Bằng cách khác, có thể sử dụng một cuvet có chiều dày bằng 0,2 cm để đo phổ cho cả chùm tia xác định và đối chứng.



Hình 2. Ví dụ về một phổ hồng ngoại của dầu khoáng trong "CFE"

Nếu không có đỉnh nào có độ hấp thụ lớn hơn 0,1 thì cô đặc dịch chiết bằng thiết bị theo 6.3.2 đến thể tích từ 4 ml đến 5 ml (hệ số cô đặc, CF). Đo phổ dịch chiết cô đặc bằng một cuvet có chiều dày 1,00 cm theo trình tự nêu ở trên, sử dụng "CFE" đã được cô đặc theo cùng cách để đối chiếu.

*Chú thích -*

23. Không điều chỉnh quang phổ kế đến độ truyền qua 100% tại  $3\ 125\ \text{cm}^{-1}$  trước mỗi phép đo mới của một dịch chiết.

24. Độ truyền qua thấp hơn 100% một cách rõ rệt tại  $3\ 125\ \text{cm}^{-1}$  cho biết sự có mặt của các hợp chất phân cực trong dịch chiết. Điều này phải được đề cập đến trong báo cáo thử nghiệm.

25. Sử dụng pipet là không phù hợp để lấy chính xác "CFE" bởi vì dòng "CFE" từ pipet ra thường đọng lại ở đỉnh do trọng lượng riêng của nó cao.

8.4.3. Tính toán

Tính toán hàm lượng dầu khoáng theo công thức:

$$w_0 = \frac{DF.SF.V}{CF.ml} \times \left( \frac{a_1}{C_1} + \frac{a_2}{C_2} + \frac{a_3}{C_3} \right) \times \frac{100}{w_{dm}}$$

*Trong đó:*

$w_0$  là hàm lượng dầu khoáng, tính bằng miligam/kilogam (mg/kg) theo chất khô;

CF là hệ số cô đặc ( $CF > 1$ );

DF là hệ số pha loãng ( $DF > 1$ );

m là khối lượng đất xử lý sơ bộ lấy để phân tích, tính bằng kilogam;

V là thể tích của dịch chiết "CFE" (5.1.1) (= 50 ml), tính bằng mililit;

SF là hệ số chất thêm từ quá trình xử lý sơ bộ;

l là chiều dày của cuvet, tính bằng centimet;

$a_1$  là độ hấp thụ của pic tại khoảng  $3030\ \text{cm}^{-1}$ ;

$a_2$  là độ hấp thụ của pic tại khoảng  $2958\ \text{cm}^{-1}$ ;

$a_3$  là độ hấp thụ của pic tại khoảng  $2925\ \text{cm}^{-1}$ ;

$C_1$  là hệ số độ hấp thụ riêng của dải hấp thụ nhóm CH thơm tại khoảng  $3030\ \text{cm}^{-1}$ , xác định theo thực nghiệm từ các sản phẩm dầu khoáng khác nhau (= 0,68 ml/mg.cm) (xem [4]);

$C_2$  là hệ số độ hấp thụ riêng của dải hấp thụ nhóm  $\text{CH}_3$  tại khoảng  $2958\ \text{cm}^{-1}$ , xác định theo thực nghiệm từ các sản phẩm dầu khoáng khác nhau (= 5,2 ml/mg.cm) (xem [4]);

$C_3$  là hệ số độ hấp thụ riêng của dải hấp thụ nhóm  $CH_2$  tại khoảng  $2925\text{ cm}^{-1}$ , xác định theo thực nghiệm từ các sản phẩm dầu khoáng khác nhau ( $= 3,9\text{ ml/mg.cm}$ ) (xem [4]);

$w_{dm}$  là hàm lượng chất khô, được biểu thị bằng phần trăm theo khối lượng.

Làm tròn kết quả đến một con số có nghĩa khi hàm lượng tính được nhỏ hơn  $100\text{ mg/kg}$ .

Làm tròn kết quả đến hai con số có nghĩa khi hàm lượng tính được lớn hơn  $100\text{ mg/kg}$ .

Kiểm tra hàm lượng tương đối của hydrocarbon thơm như sau

Tính thương số  $a_1/(a_2 + a_3)$ . Nếu thương số này lớn hơn  $0,12$  thì mẫu có chứa hàm lượng hydrocarbon thơm cao. Điều này phải được nêu ra trong báo cáo thí nghiệm.

*Chú thích -*

26. Hàm lượng tương đối của hydrocarbon thơm cao có thể được tạo ra bởi dầu mỏ hoặc các thành phần tồn tại trong hắc ín.

27. Thương số  $0,12$  được xác định trong hỗn hợp của gasoil, benzen, toluen và *o*-xylen có tỷ lệ 3:1:1:1 theo khối lượng.

28. Hệ số chất thêm (bổ sung), SF, hiệu chỉnh cho các chất thêm vào trong khi xử lý sơ bộ mẫu, ví dụ với chất làm khô hóa học như sau:

SF = Khối lượng của đất đem xử lý sơ bộ + Khối lượng của chất làm khô thêm vào /  
Khối lượng của đất đem xử lý sơ bộ.

### 8.5. Phương pháp B: Xác định bằng sắc ký khí

#### 8.5.1. Cô đặc dịch chiết

Cân dịch chiết "CFE" hoặc phần còn lại ( $m_1$ ) và dùng thiết bị cô đặc theo 6.3.2 cô đặc đến dung tích từ  $4\text{ ml}$  đến  $5\text{ ml}$ . Thêm  $1,00\text{ ml}$  *n*-hexan (5.3.1) và cô đặc dưới dòng khí nitơ yếu đến thể tích cuối cùng là  $1\text{ ml}$ . Cô đặc dịch chiết mẫu trắng (xem 8.1) theo cách tương tự.

#### 8.5.2. Kiểm tra sự hoạt động của thiết bị

Dùng một trong các cột đã quy định (6.3.4) để phân tích sắc ký khí. Điều chỉnh sắc ký khí (6.3.3) để cung cấp sự phân tách tối ưu. *n*-alkan chuẩn (5.3.2) phải có đường nền tách biệt. Hệ số tách tương đối của *n*-alkan  $C_{40}$  so với *n*-alkan  $C_{20}$  ít nhất là  $0,7$ .

Tối ưu hóa sự phân tách của sắc ký đồ bắt đầu với các điều kiện sau:

Nhiệt độ đầu vào	phụ thuộc vào loại buồng bơm mẫu
Nhiệt độ buồng cột	$55^{\circ}\text{C}$ trong 5 phút $15^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ đến $30^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ đến $300^{\circ}\text{C}$ $300^{\circ}\text{C}$ đến $325^{\circ}\text{C}$ trong 20 phút
Nhiệt độ detector	$350^{\circ}\text{C}$

### 8.5.3. Tiến hành đo

Ghi sắc ký đồ của cột bằng cách bơm một thể tích  $n$ -hexan (5.3.1). Sau đó bơm ba lần cùng thể tích như nhau dung dịch dầu khoáng chuẩn (5.3.3) và ghi sắc đồ. Hiệu chỉnh ba sắc đồ này đối với cột bị "chảy máu" và tính độ lệch chuẩn của diện tích được đo. Độ lệch chuẩn của dầu khoáng chuẩn phải không lớn hơn 5%. Hiệu chuẩn detector bằng cách đo ít nhất bốn dung dịch dầu khoáng chuẩn.

Dùng các kết quả này để dựng một đồ thị hiệu chuẩn. Phải đảm bảo rằng detector được vận hành trong khoảng tuyến tính của nó. Trong khoảng này, chọn một chuẩn thích hợp để định lượng. Ghi sắc đồ của dịch chiết mẫu trắng và của dịch chiết mẫu thử (xem 8.3) ở cùng một điều kiện. Hiệu chỉnh mẫu thử theo mẫu trắng.

#### *Chú thích -*

29. Hiện tượng "chảy máu" của cột tăng có thể cho biết bơm hay cột bị nhiễm bẩn.

30. Sự tăng mẫu trắng có thể cho biết việc sử dụng các thuốc thử không tinh khiết hoặc dụng cụ thí nghiệm bằng thủy tinh sử dụng bị nhiễm bẩn.

### 8.5.4. Các thông số tích phân

Để tích phân sắc ký đồ, xác định diện tích tổng từ  $n$ -alkan  $C_{10}$  đến  $n$ -alkan  $C_{40}$ . Bắt đầu tích phân tại thời gian lưu của  $n$ -alkan  $C_{10}$  ở mức tín hiệu trước pic của dung môi. Kết thúc tích phân diện tích tổng ngay trước thời gian lưu của  $n$ -alkan  $C_{40}$  ở cùng mức tín hiệu (xem phụ lục B). Tích phân chuẩn nội theo cùng một cách với pic riêng biệt.

#### *Chú thích -*

31. Tất cả sắc đồ phải được kiểm tra bằng mắt thường để tích phân. Thời gian bắt đầu và kết thúc của tích phân phải nhìn thấy được trên sắc đồ.

32. Sự xuất hiện các pic trên pic dung môi có thời gian lưu nhỏ hơn của  $n$ -alkan  $C_{10}$  không phải bắt nguồn từ "CFE" và/hoặc  $n$ -hexan chỉ ra rằng mẫu có chứa các cấu tử dễ bay hơi. Điều này phải nêu ra trong báo cáo thử nghiệm.

33. Đường nền không nằm ngang ở cuối của sắc đồ (thời gian lưu lớn hơn  $n$ -alkan  $C_{40}$ ) có tín hiệu lớn hơn tín hiệu từ cột bị "chảy máu", chỉ ra rằng mẫu thử có thể chứa các hydrocacbon có nhiệt độ sôi cao. Điều này phải đề cập trong báo cáo thử nghiệm.

34. Khoảng nhiệt độ sôi của dầu khoáng có thể xác định từ thời gian lưu tương đối so với điểm sôi của chuẩn  $n$ -alkan (5.3.2) (xem Phụ lục B).

### 8.5.5. Tính toán

Tính hàm lượng dầu khoáng theo công thức

$$w_o = \frac{A_s}{A_{st}} \times \rho_{o,st} \times V_h \times \frac{dV_F}{m_1} \times \frac{SF}{m_2} \times \frac{100}{w_{dm}}$$

trong đó

$w_o$  là hàm lượng dầu khoáng của mẫu thử, tính bằng miligam/kilogam theo chất khô;

$A_s$  là diện tích đã tích phân của dịch chiết mẫu thử;

$A_{st}$  là diện tích đã tích phân của dung dịch chuẩn;

$\rho_{o,st}$  là nồng độ của dầu khoáng trong dung dịch chuẩn, tính bằng miligam/mililit;

$V_h$  là thể tích của dịch chiết *n*-hexan, tính bằng mililit (= 1 ml);

$d$  là tỷ trọng tương đối của "CFE" (=1,494);

$m_1$  là khối lượng của dịch chiết "CFE" còn lại đã được xử lý, tính bằng gam;

$V_F$  là thể tích của dịch chiết freon thu được theo 8.2, tính bằng mililit;

SF là hệ số chất thêm thu được từ xử lý sơ bộ;

$m_2$  là khối lượng của đất đã xử lý sơ bộ, tính bằng kilogam;

$w_{dm}$  là hàm lượng chất khô, tính bằng phần trăm.

Làm tròn kết quả đến một con số có nghĩa khi hàm lượng tính được nhỏ hơn 100 mg/kg.

Làm tròn kết quả đến hai con số có nghĩa khi hàm lượng tính được lớn hơn 100 mg/kg.

#### 8.5.6. Kiểm tra chất lượng của việc sử dụng chuẩn nội

Hiệu suất thu hồi của chuẩn nội phải là

$$\frac{A_{s,40}}{A_{st,40}} \times \frac{dV}{m_1} \times V_h = 1 \pm 0,1$$

trong đó

$A_{s,40}$  là diện tích của pic  $C_{40}$  của dịch chiết mẫu;

$A_{st,40}$  là diện tích của pic  $C_{40}$  của dung dịch chuẩn;

$d$ ,  $V$ ,  $m_1$  và  $V_h$  như định nghĩa trong 8.5.5.

*Chú thích -*

35. Có thể có một vài mẫu chứa một lượng lớn  $C_{40}$ . Trong trường hợp đó, tỷ số  $A_{s,40} / A_{st,40}$  có thể lớn hơn 1,1. Sự có mặt một lượng lớn  $C_{39}$  và  $C_{41}$  cho biết sự tồn tại của  $C_{40}$  trong mẫu gốc.

36. Không sử dụng chuẩn nội để định lượng hàm lượng dầu khoáng. Nó chỉ được sử dụng để kiểm tra bước ghi sắc ký đồ, đặc biệt là việc kiểm soát quy trình bơm và hệ thống bơm.

### 9. Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

a) viện dẫn tiêu chuẩn này;

- b) viện dẫn phương pháp đã được sử dụng (phương pháp A hoặc B, quy trình chiết Soxhlet hoặc lác);
- c) dấu hiệu đầy đủ để nhận dạng mẫu thử;
- d) kết quả xác định;
- e) tất cả những thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này và bất kỳ sự cố nào có ảnh hưởng đến kết quả thử.

## Phụ lục A

(tham khảo)

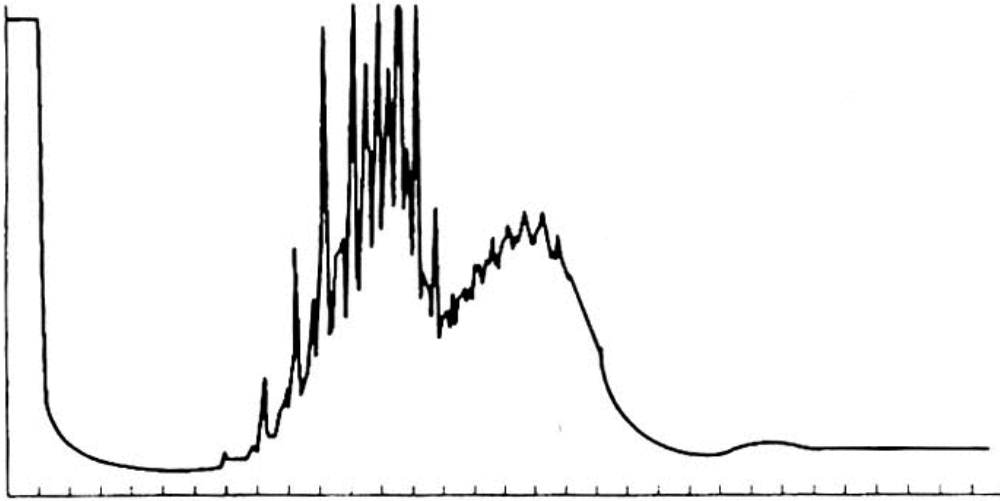
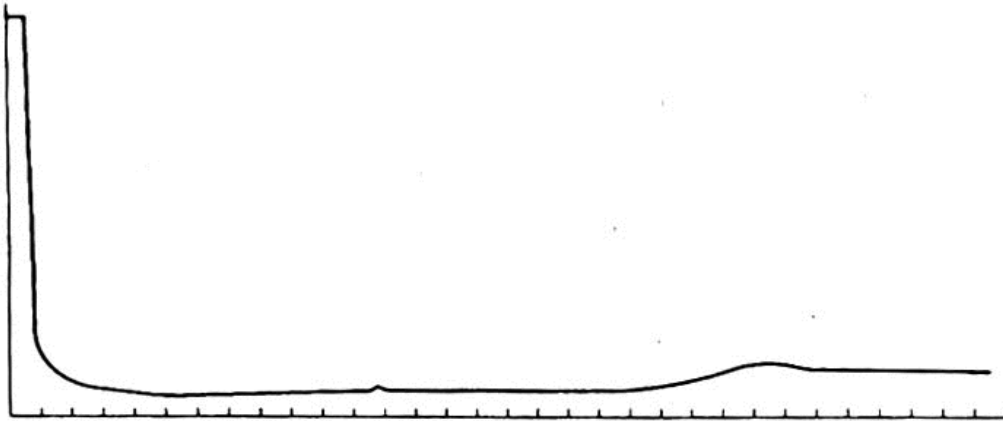
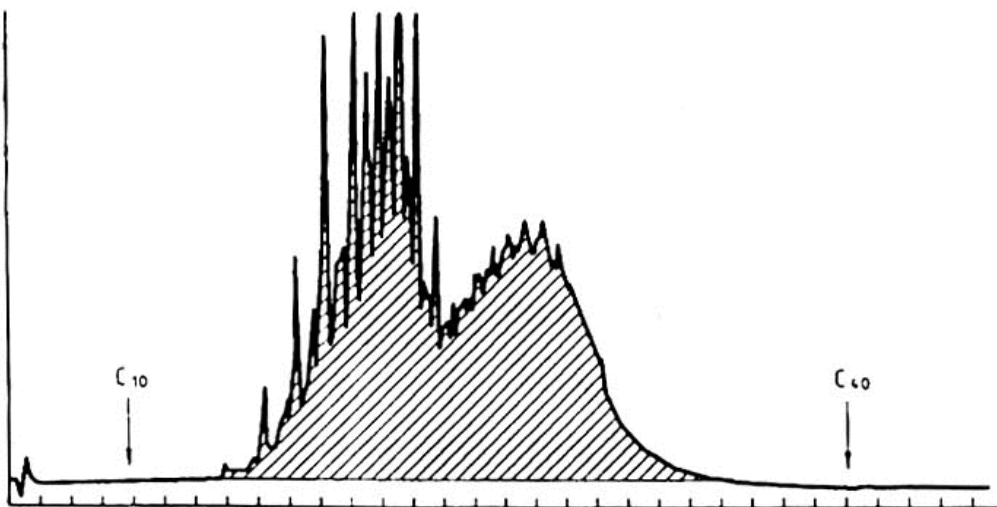
### VÍ DỤ VỀ TÍCH PHÂN SẮC KÝ ĐỒ CỦA DẦU KHOÁNG

Hình A.1 là sắc ký đồ của một dầu khoáng chuẩn và hình A.2 là sắc ký đồ của một dịch chiết từ mẫu đất bị nhiễm bẩn bởi dầu khoáng.

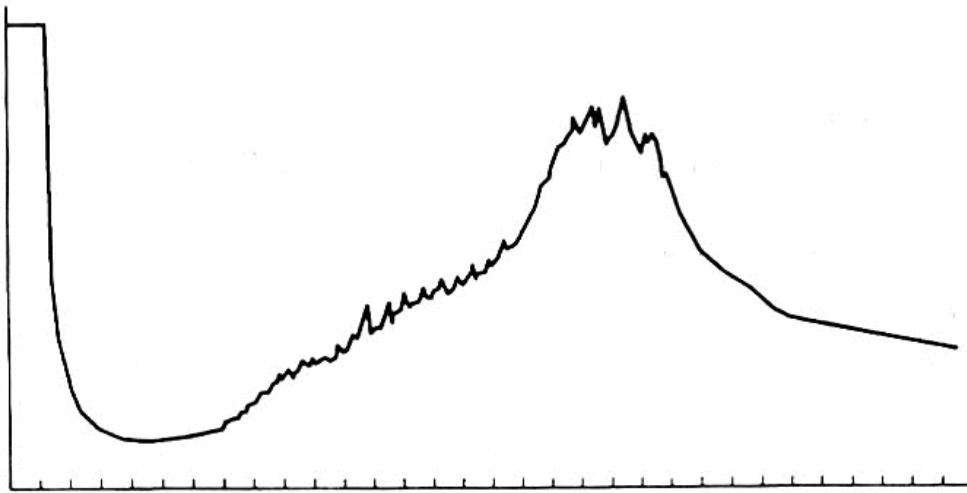
Hình A.1 a) và A.2 a) là sắc ký đồ gốc, hình A.1 b) và A.2 b) là sắc ký đồ của cột bị "chảy máu" sau khi bơm *n*-hexan và hình A.1 c) và A.2 c) là sắc ký đồ gốc đã loại bỏ tín hiệu của cột bị "chảy máu". Sắc ký đồ được tích phân từ *n*-decan (C<sub>10</sub>) đến *n*-tetracontan (C<sub>40</sub>). Phân tích phân có hình cong.

Các sắc ký đồ được chuẩn bị dưới các điều kiện sau:

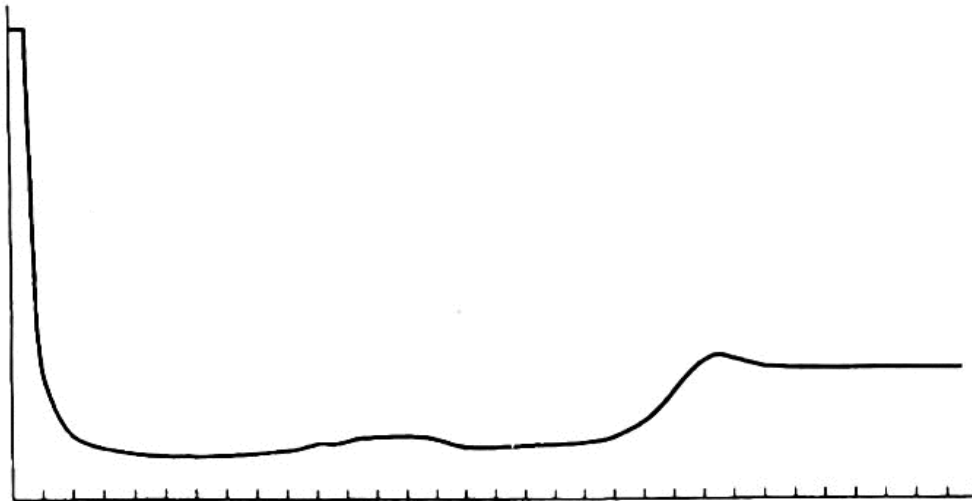
Kỹ thuật bơm	on-column
Thể tích bơm	0,2 µl
Cột	WCOT bằng thủy tinh dẻo
Chiều dài cột	10 m
Đường kính trong của cột	0,25 mm
Pha lỏng	CP-Sil-5 CB
Chiều dày phim	0,13 µm
Khí mang	nitơ
Áp suất	15 kPa
Detector	ion hóa ngọn lửa
Nhiệt độ detector	325°C
Nhiệt độ buồng cột	50°C trong 5 phút 15°C/phút đến 300°C 300°C trong 10 phút 320°C trong 20 phút (làm sạch).

a) Sắc ký đồ gốcb) Sắc ký đồ của cột bi "chảy máu"c) Sắc ký đồ đã được hiệu chỉnh và tích phânHình A.1 - Sắc ký đồ của dầu khoáng chuẩn

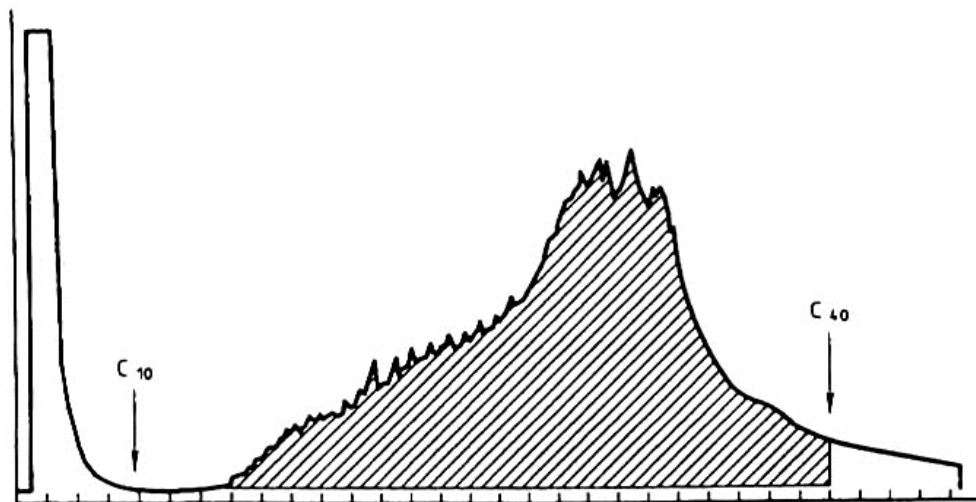




a) Sắc ký đồ gốc



b) Sắc ký đồ của cột bị "chảy máu"



c) Sắc ký đồ đã được hiệu chỉnh và tích phân

**Hình A.2** - Sắc ký khí đồ của dịch chiết từ mẫu đất bị nhiễm bản dầu khoáng

**Phụ lục B**

(tham khảo)

**GIẢI THÍCH SỰ XÁC ĐỊNH KHOẢNG NHIỆT ĐỘ SÔI CỦA  
DẦU KHOÁNG TRÊN SẮC KÝ ĐỒ**

Bảng B.1 liệt kê các nhiệt độ sôi của các *n*-alkan có từ 2 đến 44 nguyên tử cacbon (C<sub>2</sub> đến C<sub>44</sub>). Sử dụng các nhiệt độ sôi này có sự so sánh giữa dịch chiết từ đất và hỗn hợp các *n*-alkan có thể được thực hiện để xác định khoảng nhiệt độ sôi.

**Bảng B.1 - Nhiệt độ sôi của các *n*-alkan**

Số nguyên tử cacbon	Nhiệt độ sôi °C
2	-89
3	-42
4	0
5	36
6	69
7	98
8	126
9	151
10	174
11	196
12	216
13	235
14	253
15	271
16	287
17	302
18	317
19	331
20	344
21	356
22	369
23	380
24	391
25	402
26	412
27	422
28	432

09685733

Số nguyên tử cacbon	Nhiệt độ sôi °C
29	441
30	450
31	459
32	468
33	476
34	483
35	491
36	498
37	505
38	512
39	518
40	525
41	531
42	537
43	543
44	548

**Phụ lục C**  
(tham khảo)

**THƯ MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1] Riza *Quantitative determination of mineral oil in watersoil, Riza note 87.062x (1987) (in Dutch). Lelystad.*
- [2] Pennings, M. *The influence of column choice and method of integration when determining mineral oil gas chromatographically, ICW note 1824 (1987) (in Dutch), The Winand Staring Centre, Wageningen.*
- [3] Riza *Quantification of the mineral oil content in extracts from environmental samples: Comparison of various standardized method, Riza note 88.040x (1080) (in Dutch), Lelystad.*
- [4] Roteiri, S. et al. *Determination of hydrocarbons in aqueous effluents from the oil industry by infrared analysis (1984), Concauwe, The Hague.*
- [5] *Standard methods for the examination of water and waste water (17th ed. 1989), American Public Health Association, pp. 5-48, Washington.*

## TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 7370-1: 2004

ISO 14869-1: 2001

CHẤT LƯỢNG ĐẤT - HÒA TAN ĐỂ XÁC ĐỊNH HÀM  
LƯỢNG TỔNG SỐ CÁC NGUYÊN TỐ -*Phần 1: HÒA TAN BẰNG AXIT FLOHYDRIC VÀ PERCLORIC*Soil quality - Dissolution for the determination of total element content -  
Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids**Lời nói đầu**

TCVN 7370-1: 2004 hoàn toàn tương đương ISO 14869 - 1: 2001.

TCVN 7370-1: 2004 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 190 "Chất lượng đất" biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.

## TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 7370-1: 2004

CHẤT LƯỢNG ĐẤT - HÒA TAN ĐỂ XÁC ĐỊNH HÀM  
LƯỢNG TỔNG SỐ CÁC NGUYÊN TỐ -*Phần 1: HÒA TAN BẰNG AXIT FLOHYDRIC VÀ PERCLORIC*Soil quality- Dissolution for the determination of total element content -  
Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids**Cảnh báo** - Khi sử dụng axit flohydric và axit percloric trong phương pháp này phải tuân thủ tất cả các yêu cầu về an toàn theo quy định.**1. Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp sử dụng axit flohydric và percloric để hòa tan hoàn toàn các nguyên tố có trong đất sau:

- Al, Ba, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V, Zn.

Quá trình này cũng thích hợp để sau đó xác định các nguyên tố khác có nồng độ đủ cao tương ứng với độ nhạy của phương pháp đo.

Nồng độ thấp của axit trong dung dịch cuối cho phép sử dụng được nhiều thiết bị phân tích và sự bay hơi của silic làm đơn giản hóa quá trình phân tích.

## 2. Tiêu chuẩn viện dẫn

TCVN 4851: 1989 (ISO 3696: 1987), Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm. Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

TCVN 6647: 2000 (ISO 11464: 1994), Chất lượng đất - Xử lý sơ bộ đất để phân tích lý - hóa.

TCVN 6648: 2000 (ISO 11465: 1993), Chất lượng đất - Xác định chất khô và hàm lượng nước theo khối lượng - Phương pháp khối lượng.

ISO 14869-2: 2002, *Soil quality - Dissolution for the determination of total element content - Part 2: Dissolution by alkaline fusion* (Chất lượng đất - hòa tan để xác định hàm lượng tổng số các nguyên tố - Phần 2: hòa tan bằng kiềm nóng chảy).

## 3. Nguyên tắc

Mẫu đất khô và đất nền được xử lý sơ bộ để phá vỡ cấu trúc chất hữu cơ, sau đó phá mẫu bằng hỗn hợp axit flohydric và percloric. Sau khi cho bay hơi đến gần khô, phần cặn đem hòa tan trong axit clohydric hoặc axit nitric loãng.

Axit flohydric phân hủy silicat bởi phản ứng giữa F và Si tạo thành  $\text{SiF}_4$  dễ bay hơi. Khi chúng bay hơi hết, axit percloric tạo thành muối perclorat dễ dàng hòa tan.

Để hạn chế nguy hiểm của sự bắn axit do quá trình oxy hóa mạnh hợp chất hữu cơ bởi axit percloric, phải chọn một trong hai quá trình sau đây để phá vỡ cấu trúc chất hữu cơ trước khi phá mẫu:

- tro hóa khô ở  $450^\circ\text{C}$  (xem 6.1.2);
- xử lý sơ bộ bằng axit nitric (xem 6.1.3).

*Chú thích* - Phương pháp sử dụng biện pháp tro hóa khô để phá vỡ cấu trúc chất hữu cơ được áp dụng cho các đất đối chứng và được so sánh với các phương pháp xác định hàm lượng tổng số khác. Cho đến nay chưa phát hiện thấy sự mất mát đáng kể một nguyên tố nào, nhưng khi nghi ngờ có tồn tại các hợp chất hữu cơ kim loại dễ bay hơi thì chỉ sử dụng axit nitric để xử lý sơ bộ.

## 4. Thuốc thử

Các thuốc thử sử dụng phải đạt yêu cầu tinh khiết cho phân tích tiếp theo.

4.1. Nước, phù hợp với loại 2 của TCVN 4851: 1989 (ISO 3696: 1987).

4.2. Axit flohydric,  $c(\text{HF}) = 27,8 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\rho = 1,16 \text{ g.ml}^{-1}$

4.3. Axit percloric,  $c(\text{HClO}_4) = 11,6 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\rho = 1,67 \text{ g.ml}^{-1}$

4.4. Axit clohydric,  $c(\text{HCl}) = 12,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\rho = 1,19 \text{ g.ml}^{-1}$

4.5. Axit nitric,  $c(\text{HNO}_3) = 15,2 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\rho = 1,41 \text{ g.ml}^{-1}$

4.6. Axit nitric,  $c(\text{HNO}_3) = 1,5 \text{ mol.l}^{-1}$ , pha loãng 100 ml axit nitric (4.5) với nước thành 1 l.

## 5. Thiết bị, dụng cụ

5.1. Máy nghiền mẫu, có khả năng nghiền đất khô và không làm nhiễm bản mẫu bởi các nguyên tố cần phân tích.

5.2. Tủ sấy và bình chống ẩm, để xác định chất khô theo TCVN 6648: 2000 (ISO 11465: 1993).

5.3. Cân phân tích, có khả năng cân với độ chính xác đến 0, 000 1 g.

5.4. Chén nung, bằng thủy tinh dẻo hoặc platin có dung tích khoảng 10 ml. Mặc dù đất hơn nhiều, chén nung platin có dung tích lớn hơn (ít nhất 30 ml) có thể được sử dụng từ đầu đến cuối trong một số giai đoạn liên tục của quá trình (xem 6.1.2).

5.5. Lò nung, có thể đạt đến nhiệt độ  $450^\circ\text{C} \pm 25^\circ\text{C}$  trong 1h.

5.6. Đĩa bay hơi, làm bằng polytetrafloetylen (PTFE), có dung tích khoảng 30 ml và đường kính khoảng 5 cm. Sau khi sử dụng, phải ngâm đĩa qua đêm trong dung dịch axit nitric loãng (4.6) và tráng bằng nước (4.1). Chú ý thay đĩa thường xuyên để tránh trào do tăng sự hấp thụ và giải hấp các nguyên tố lên bề mặt đĩa đã bị già hóa. Dùng mẫu trắng để theo dõi hiện tượng trào của đĩa trước khi dùng để phân hủy mẫu đất.

5.7. Bếp điện, đặt ở  $150^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ .

5.8. Tủ hút, để hút axit flohydric và percloric và rửa được dễ dàng.

5.9. Bình định mức, bằng polypropylen, có dung tích 50 ml.

## 6. Cách tiến hành

Cảnh báo - Axit flohydric nguy hiểm nếu hít phải ở dạng hơi hoặc tiếp xúc trực tiếp với da và niêm mạc. Ảnh hưởng tiếp xúc của HF không nhận biết được trong vài giờ, việc xử lý có hiệu quả sau đó sẽ khó khăn, đặc biệt đối với da. Người sử dụng phải biết cách tự mình phòng tránh, khi cần thiết, xin ý kiến của chuyên gia và bác sĩ. Việc sử dụng tủ hút khỏe, găng tay cao su, kính hoặc thiết bị bảo vệ mặt và pipet có bảo vệ là cần thiết.

### 6.1. Xử lý sơ bộ

#### 6.1.1. Chuẩn bị mẫu thử

Nghiên một phần mẫu lấy từ mẫu khô (chuẩn bị theo TCVN 6647: 2000 (ISO 11464: 1994)) sao cho có thể lấy được một mẫu phụ khoảng 20 g. Dùng một phần của mẫu đã nghiên này để xác định hàm lượng nước theo TCVN 6648: 2000 (ISO 11465: 1993).

Việc xử lý sơ bộ để oxy hóa chất hữu cơ (6.2) cần phải tuân thủ nghiêm ngặt theo trình tự để tránh xảy ra nổ trong quá trình phá mẫu.

*Chú thích* - Kinh nghiệm chỉ ra rằng quá trình hòa tan mẫu sẽ kéo dài đáng kể nếu không nghiền mẫu nhỏ hơn 250  $\mu\text{m}$ .

### 6.1.2. Tro hóa khô

Dùng cân phân tích (5.3) cân chính xác 0,250 g mẫu đã nghiền và cho vào trong chén nung (5.4). Đặt chén nung vào lò nung (5.5) và cho nhiệt độ trong lò tăng dần đến 450°C trong 1 h. Duy trì nhiệt độ này trong 3 h. Để cho lò nguội đến nhiệt độ phòng và chuyển lượng tro sang đĩa bay hơi PTFE (5.6) với một lượng nước tối thiểu (4.1). Dùng chén nung platin có dung tích khoảng 30 ml để không phải chuyển tro vào đĩa PTFE và để quá trình phá mẫu thực hiện trong cùng một dụng cụ chứa như khi tro hóa khô.

### 6.1.3. Xử lý sơ bộ bằng axit nitric

Dùng cân phân tích (5.3) cân chính xác 0,250 g mẫu đã nghiền, chuyển vào đĩa bay hơi (5.6) và cho thêm 5 ml axit nitric (4.5). Đặt đĩa lên bếp điện (5.7) ở 150°C và cho bay hơi đến khi còn lại khoảng 1 ml axit nitric. Chú ý phải cho thêm liên tục axit nitric cho đến khi không còn hơi nitơ bốc ra nữa để chuyển hóa hoàn toàn chất hữu cơ. Trong trường hợp này chuyển đĩa ra khỏi bếp điện và để nguội đến nhiệt độ phòng trước khi cho thêm phần axit nitric tiếp theo.

Sau lần cho thêm axit nitric cuối cùng, chuyển đĩa ra khỏi bếp điện và để nguội đến nhiệt độ phòng trước khi tiến hành phá mẫu.

## 6.2. Phá mẫu

6.2.1. Cho 5 ml axit flohydric (4.2) và 1,5 ml axit percloric (4.3) vào phần mẫu thử đã được xử lý sơ bộ (xem 6.1.1) vào đĩa PTFE (5.6) hoặc chén nung platin dung tích 30 ml (5.4). Đun nóng hỗn hợp này trên bếp điện (5.7) cho đến khi không còn khói đặc của axit percloric và silic tetraflorua. Không được cho hỗn hợp này bay hơi đến khô hoàn toàn. Chuyển đĩa ra khỏi bếp điện, để nguội và thêm 1 ml axit clohydric (4.4) hoặc 1 ml axit nitric (4.5) và khoảng 5 ml nước (4.1) để hòa tan phần cặn. Đun nóng nhanh hỗn hợp trên bếp điện để dễ hòa tan. Chuyển lượng dung dịch này vào bình định mức 50 ml (5.9), làm đầy đến vạch mức và lắc đều.

Sự hòa tan coi là không hoàn toàn nếu vẫn còn pha rắn trong dung dịch được tạo thành. Điều này có thể không quan trọng đối với các nguyên tố quan tâm, đặc biệt khi silic tinh khiết tạo thành pha rắn, nhưng trong trường hợp này, để hoàn chỉnh vẫn phải tiến hành theo một trong các giai đoạn sau đây.

*Chú thích* - Hiệu quả của axit clohydric và axit nitric đối với việc hòa tan phần cặn là như nhau. Sự lựa chọn dùng axit nào phụ thuộc vào phương pháp phân tích được sử dụng sau đó. Với phương pháp ICP-MS, axit nitric hay được sử dụng hơn do clo gây ra nhiều trở ngại khác nhau. Tuy nhiên, nên tránh sử dụng axit này khi xác định phospho bằng phương pháp so mẫu dùng thuốc thử sulfomolypden. Hơn nữa, một số nguyên tố, không đưa ra trong Điều 1, có thể kết tủa khi sử dụng axit clohydric (ví dụ Ag).

6.2.2. Quá trình tiến hành dừng lại ở đây và sự hòa tan chưa hoàn toàn có thể ảnh hưởng đến việc xác định hàm lượng tổng số phải được nêu ra trong báo cáo thử nghiệm.

6.2.3. Quá trình tiến hành được điều chỉnh để tăng cường sự hòa tan. Tiến hành một hoặc kết hợp cả ba cách xử lý sau:

a) Quá trình tiến hành được bắt đầu lại với mẫu thử mới, nhưng sau khi bay hơi lượng axit đầu tiên đến gần khô thì mới cho thêm 5 ml axit flohydric (4.2) và 1,5 ml axit percloric (4.3). Lượng tiếp theo cũng cho bay hơi giống lần trước và tiến hành như mô tả ở 6.2.1.

b) Quá trình tiến hành được bắt đầu lại với mẫu thử mới nhưng sau khi cho axit flohydric và percloric vào thì để hỗn hợp qua đêm ở nhiệt độ phòng trước khi đun nóng như mô tả ở 6.2.1.

c) Toàn bộ quá trình tiến hành không thay đổi nhưng giảm khối lượng của mẫu thử.

Nếu pha rắn vẫn còn sau khi thực hiện các cách xử lý trên thì sự hòa tan chưa hoàn toàn phải được nêu ra trong báo cáo thử nghiệm.

6.2.4. Việc phá mẫu được hoàn tất bằng lithi borat nóng chảy theo ISO 14869-2 và xử lý sơ bộ như sau.

Gạn lượng thể tích trong bình định mức (5.9) lên giấy lọc không tro hóa. Giữ lại phần nước lọc. Tráng bình bằng nước để chuyển hết phần cặn lên giấy lọc. Rửa kỹ bằng nước và để tự khô.

Phần cặn và giấy lọc được coi như là một phần mẫu thử và sau đó được xử lý theo cách tiến hành được mô tả trong ISO 14869-2. Tùy thuộc vào lượng cặn còn lại, khối lượng của lithi borat và thể tích cuối cùng có thể bị giảm.

Việc tăng số lượng của nguyên tố cần xác định sau hai bước hòa tan theo mô tả ở trên chỉ ra hàm lượng tổng số của nguyên tố đó trong mẫu thử.

### 6.3. Thử mẫu trắng

Thực hiện ít nhất một phép thử trắng trong mỗi lần phá mẫu với cách tiến hành tương tự nhưng không có mẫu thử.

## 7. Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm này có thể tách riêng hoặc cùng với báo cáo thử nghiệm của phép phân tích tiếp theo.

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

a) viện dẫn tiêu chuẩn này;

b) nhận biết đầy đủ về mẫu thử;

c) các chi tiết không đề cập trong tiêu chuẩn này, hoặc không bắt buộc cũng như các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả thử, đặc biệt là thông tin về các cặn không hòa tan.



TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 7371: 2004  
ISO 15178: 2000

CHẤT LƯỢNG ĐẤT - XÁC ĐỊNH LƯU HUỖNH  
TỔNG SỐ BẰNG ĐỐT KHÔ

Soil quality - Determination of total sulfur by dry combustion

**Lời nói đầu**

TCVN 7371: 2004 hoàn toàn tương đương ISO 15178: 2000.

TCVN 7371: 2004 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 190 "Chất lượng đất" biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 7371: 2004

CHẤT LƯỢNG ĐẤT - XÁC ĐỊNH LƯU HUỖNH  
TỔNG SỐ BẰNG ĐỐT KHÔ

Soil quality - Determination of total sulfur by dry combustion

**Cảnh báo** - Tiêu chuẩn này có thể có các chất, các thao tác và thiết bị nguy hiểm. Tiêu chuẩn này không có ý đưa ra tất cả các vấn đề về an toàn liên quan đến việc sử dụng. Trách nhiệm của người sử dụng tiêu chuẩn phải lưu ý và đưa ra các biện pháp an toàn và sức khỏe thích hợp và xác định các giới hạn quy định có thể áp dụng được trước khi sử dụng.

**1. Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này mô tả quy trình đốt khô để xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng số trong mẫu đất. Phương pháp này có thể áp dụng cho tất cả các loại mẫu đất để khô trong không khí.

**Chú thích** - Phương pháp đốt ở nhiệt độ cao không xác định được lưu huỳnh tổng số mà chỉ xác định được lưu huỳnh dễ cháy. Sự chênh lệch giữa lưu huỳnh tổng số và lưu huỳnh dễ cháy trong đất là không đáng kể.

09685733

## 2. Tiêu chuẩn viện dẫn

TCVN 6647: 2000 (ISO 11464: 1994), Chất lượng đất - Xử lý sơ bộ đất để phân tích lý - hóa.

TCVN 6648: 2000 (ISO 11465: 1993), Chất lượng đất - Xác định chất khô và hàm lượng nước theo khối lượng - Phương pháp khối lượng.

## 3. Nguyên tắc

Hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu đất đã xử lý sơ bộ theo TCVN 6647: 2000 (ISO 11464: 1994) được xác định bằng cách nung nóng mẫu đến nhiệt độ ít nhất là  $1150^{\circ}\text{C}$  trong một dòng khí có oxy. Hợp chất lưu huỳnh hữu cơ và vô cơ được chuyển hóa thành  $\text{SO}_2$ . Trong một vài trường hợp phản ứng này cần nhiệt độ cao hoặc cho thêm chất xúc tác, chất hỗ trợ hoặc các chất tăng tốc. Ở nhiệt độ  $< 1350^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{SO}_3$  có thể được tạo thành nếu dư oxy.  $\text{SO}_3$  sẽ bị khử thành  $\text{SO}_2$  nếu sử dụng hóa chất thích hợp, ví dụ đồng (Cu).  $\text{SO}_2$  tạo thành từ phản ứng đốt cháy được đo bằng phổ hồng ngoại, độ dẫn nhiệt hoặc kỹ thuật phát hiện phù hợp khác. Các khí tạo thành từ sự đốt cháy có thể gây trở ngại đến giai đoạn phân tích phải được loại bỏ khỏi dòng khí trước khi tiến hành phát hiện.

Phương pháp này sử dụng các thiết bị phân tích lưu huỳnh có sẵn trên thị trường, được trang bị để tiến hành các thao tác trước đó một cách tự động. Các thiết bị này phải được hiệu chuẩn bằng các hợp chất hóa học hoặc các vật liệu đối chiếu chuẩn có hàm lượng lưu huỳnh đã biết dựa trên khoảng lưu huỳnh trong mỗi mẫu cần phân tích.

Chú thích - Sự phân hủy hoàn toàn các hợp chất chứa lưu huỳnh có thể không xảy ra ở nhiệt độ thấp, đặc biệt khi có mặt kim loại kiềm tự do hoặc muối cacbonat của kim loại kiềm thổ hoặc muối sulfat. Trong trường hợp này nhiệt độ phải  $\geq 1350^{\circ}\text{C}$  hoặc dùng chất hỗ trợ nền như  $\text{WO}_3$  hoặc  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Hiệu suất thu hồi hàm lượng lưu huỳnh từ đất có thể được đánh giá bằng cách sử dụng các chất như Canxi sulfat.

## 4. Thuốc thử

Tất cả các thuốc thử được sử dụng phải là loại phân tích phù hợp với tài liệu hướng dẫn sử dụng thiết bị của nhà sản xuất.

4.1. Khí có chứa oxy, không có lưu huỳnh và các hợp chất của lưu huỳnh, phù hợp với hướng dẫn của nhà sản xuất thiết bị.

4.2. Chất hiệu chuẩn, là axit sulfanilic ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$ ) hoặc các hợp chất khác có hàm lượng lưu huỳnh đã biết hoặc mẫu đất có hàm lượng lưu huỳnh đã được chứng nhận.

*Chú thích* - Trong phương pháp thử này có thể sử dụng các vật liệu đối chiếu chuẩn (SRM) hoặc các loại đất đối chiếu khác bán trên thị trường có hàm lượng lưu huỳnh đã xác định với mục đích để hiệu chuẩn. Ví dụ về các vật liệu này đưa ra trong Phụ lục A. Người sử dụng SRMs nên sử dụng các vật liệu này để tạo ra các vật liệu đối chiếu dùng trong nội bộ riêng họ và các thủ tục đảm bảo chất lượng kèm theo.

## 5. Thiết bị, dụng cụ

### 5.1. Cân phân tích

Độ chính xác của cân phải nhỏ hơn hoặc bằng 0,0001 lần khối lượng của mẫu thử hoặc chất hiệu chuẩn phù hợp với Bảng 1:

**Bảng 1**

Khối lượng của mẫu thử hoặc chất hiệu chuẩn g	Độ chính xác của cân mg
> 1	≤ 0,1
Từ 1 đến 0,1	≤ 0,01
< 0,1	≤ 0,001

5.2. Thiết bị, dụng cụ đo, để xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng số của một mẫu thử bằng cách đốt ở nhiệt độ ít nhất là 1150°C và phát hiện SO<sub>2</sub> tạo thành.

### 5.3. Phụ tùng và vật dụng

Phụ tùng và các vật dụng tuân theo đúng hướng dẫn của nhà sản xuất.

## 6. Chuẩn bị mẫu thử

Nghiền mẫu qua rây cỡ 250 µm và trộn kỹ theo TCVN 6647: 2000 (ISO 11464: 1994). Một phần mẫu thử tách riêng được tiến hành phân tích hàm lượng ẩm theo TCVN 6648: 2000 (ISO 11465: 1993) để tính toán lại kết quả theo mẫu được làm khô bằng tủ sấy.

Tiến hành cẩn thận trong suốt quá trình để giảm thiểu sự thay đổi hàm lượng ẩm trong SRM do sự sấy khô hoặc hấp thụ độ ẩm không khí. Tất cả các vật liệu đối chiếu chuẩn phải được sử dụng phù hợp với thông tin được đưa ra trong giấy chứng nhận phân tích.

## 7. Cách tiến hành

### 7.1. Chuẩn bị dụng cụ

Lắp ráp các dụng cụ theo hướng dẫn của nhà sản xuất và ổn định chúng để loại trừ sự sai lệch độ nhạy của thiết bị.

### 7.2. Hiệu chuẩn

Phân tích mẫu thử hoặc các chất hiệu chuẩn (4.2) có hàm lượng lưu huỳnh bao trùm khoảng giá trị dự đoán có trong mẫu thử chưa biết.

Thực hiện thủ tục kiểm soát chất lượng đã được chấp nhận rộng rãi để thiết lập số lượng yêu cầu các mẫu hiệu chuẩn, độ chụm và tần xuất hiệu chuẩn. Yêu cầu phải có ít nhất bốn điểm hiệu chuẩn.

### 7.3. Phân tích

Cân một phần mẫu thử cho vào một chén nung thích hợp. Lựa chọn khối lượng của phần mẫu thử sao cho hàm lượng lưu huỳnh dự đoán nằm trong khoảng giá trị bao trùm của đường cong hiệu chuẩn. Nếu hàm lượng lưu huỳnh lớn hơn giá trị hiệu chuẩn cực đại thì làm lại quá trình phân tích với khối lượng mẫu thử nhỏ hơn.

Thao tác vận hành các dụng cụ theo hướng dẫn của nhà sản xuất.

### 8. Tính toán và biểu thị kết quả

Tính toán hàm lượng lưu huỳnh tổng số,  $w_{ts}$ , theo mẫu đất được làm khô bằng tủ sấy, tính bằng gam trên kilogam, theo công thức sau:

$$w_{ts} = 0,5005 (m_2/m_1) \cdot (100 + w) / 100$$

trong đó

0,5005 là hệ số chuyển đổi phân tử gam từ  $SO_2$  thành S;

$m_1$  là khối lượng của mẫu đất thử, tính bằng gam;

$m_2$  là khối lượng của lưu huỳnh dioxit được giải phóng từ mẫu thử, tính bằng miligam;

w là hệ số khô kiệt (tính theo phần trăm) trong mẫu đất được làm khô bằng tủ sấy (Điều 6).

*Chú thích* - Các thiết bị tự động có thể xác định hàm lượng lưu huỳnh trực tiếp, mặc dù vậy các số liệu này cần được hiệu chỉnh theo mẫu được làm khô bằng tủ sấy.

### 9. Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- tất cả các thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- kết quả xác định, tính theo gam lưu huỳnh trên một kilogam mẫu đất được làm khô bằng tủ sấy;
- tất cả những thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này và bất kỳ sự cố nào có ảnh hưởng đến kết quả.

Lấy kết quả chính xác đến 0,1 g/kg.

### 10. Độ chụm và so sánh với các phương pháp khác

#### 10.1. Khái quát

Giới hạn định lượng của phương pháp này ước tính khoảng 0,2 g/kg.

Phương pháp này phụ thuộc nhiều vào việc hiệu chuẩn của thiết bị. Hàm lượng lưu huỳnh, hàm lượng clo, hàm lượng sắt v.v.... trong vật liệu đối chiếu và trong mẫu thử càng gần nhau càng tốt.

### 10.2. Độ chụm

Phương pháp này đã được thử trong một liên phòng thí nghiệm vào năm 1998. Bốn mẫu đất đã được phân tích ở tám phòng thí nghiệm. Kết quả thu được trong Bảng 2 phù hợp với TCVN 6910-2: 2001 (ISO 5725-2: 1994), *Độ chính xác (độ đúng và độ chụm) của phương pháp đo và kết quả đo. Phần 2: Phương pháp cơ bản xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp đo tiêu chuẩn.*

**Bảng 2**

Mẫu thử	Hàm lượng lưu huỳnh trung bình g/kg	Điều kiện lặp lại		Điều kiện tái lập	
		$S_r$	$r$	$S_R$	$R$
1	1,62	0,05	0,13	0,16	0,46
2	0,46	0,10	0,28	0,21	0,58
3	0,25	0,05	0,13	0,10	0,28
4	0,28	0,06	0,18	0,13	0,37

$S_r$  là độ lệch chuẩn lặp lại  
 $r$  là giá trị của độ lặp lại  
 $S_R$  là độ lệch chuẩn tái lập  
 $R$  là giá trị của độ tái lập.

### 10.3. So sánh với các phương pháp khác

Các mẫu thử từ liên phòng thí nghiệm được phân tích bằng hai phương pháp khác, huỳnh quang tia X, XRF và quang phổ Plasma cảm ứng kép, ICP. Phương pháp ICP được thực hiện sau khi chiết bằng axit nitric đặc. Kết quả thu được đưa ra trong Bảng 3.

**Bảng 3**

Phương pháp	Mẫu thử			
	1	2	3	4
Giá trị trung bình từ thử nghiệm liên phòng	1,62	0,46	0,25	0,28
XRF	1,50	0,56	0,27	0,46
ICP	1,52	0,45	0,20	0,32

**Phụ lục A**  
(tham khảo)

**VÍ DỤ VỀ CÁC VẬT LIỆU ĐỐI CHIẾU CHUẨN (SRM)**

Các vật liệu đối chiếu chuẩn sau đây là có thể sử dụng được. Danh sách này chưa đầy đủ.

a) Cục khảo sát địa chất US

- GXR - 4 17,7 g lưu huỳnh/kg đất

b) BCR

- CRM 101 1,70 g lưu huỳnh/kg đất

c) Đất từ Viện Khoa học và Công nghệ Quốc gia, NIST, USA

- SRM 2710 2,4 g lưu huỳnh/kg đất

- SRM 2711 0,420 g lưu huỳnh/kg đất./.

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6859-3: 2004  
ISO 11268-3: 1999

CHẤT LƯỢNG ĐẤT - ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC CHẤT  
Ô NHIỄM LÊN GIUN ĐẤT -

PHẦN 3: HƯỚNG DẪN XÁC ĐỊNH ẢNH HƯỞNG  
TRONG ĐIỀU KIỆN THỰC ĐỊA

Soil quality - Effects of pollutants on earthworms -  
Part 3: Guidance on the determination of effects in field situations

**Lời nói đầu**

TCVN 6859-3: 2004 hoàn toàn tương đương ISO 11268-3: 1999.

TCVN 6859-3: 2004 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 190 "Chất lượng đất" biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 6859-3: 2004

CHẤT LƯỢNG ĐẤT - ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC CHẤT  
Ô NHIỄM LÊN GIUN ĐẤT -

PHẦN 3: HƯỚNG DẪN XÁC ĐỊNH ẢNH HƯỞNG  
TRONG ĐIỀU KIỆN THỰC ĐỊA

Soil quality - Effects of pollutants on earthworms -  
Part 3: Guidance on the determination of effects in field situations

**1. Phạm vi áp dụng**

Tiêu chuẩn này mô tả các kỹ thuật xác định ảnh hưởng của các chất lên giun đất ngoài thực địa, và cung cấp cơ sở để xác định ảnh hưởng của các hóa chất sử dụng hoặc kết hợp trong đất.

**2. Tiêu chuẩn viện dẫn**

TCVN 5979: 1995 (ISO 10390: 1994), Chất lượng đất - Xác định pH.

TCVN 6642: 2000 (ISO 10694: 1995), Chất lượng đất - Xác định hàm lượng cacbon hữu cơ và cacbon tổng số sau khi đốt khô (phân tích nguyên tố).

TCVN 6651: 2000 (ISO 11274: 1998), Chất lượng đất - Xác định đặc tính giữ nước - Phương pháp trong phòng thí nghiệm.

TCVN 6862: 2001 (ISO 11277: 1998), Chất lượng đất - Xác định sự phân bố cấp hạt trong đất khoáng - Phương pháp rây và sa lắng.

### 3. Đơn vị

Tỷ lệ sử dụng các chất thử được tính bằng kilogam trên hecta (kg/ha) hoặc lit trên hecta (l/ha) của chất sử dụng. Khi dùng chế phẩm thì tỷ lệ sử dụng được tính là lượng hoạt chất sử dụng.

### 4. Nguyên tắc

So sánh loài và số lượng giun đất thu được từ các ô lấy mẫu đã được xử lý bằng chất thử nghiệm với cùng loài và số lượng giun như vậy thu được từ ô đối chứng và ô chuẩn. Khoảng thời gian nghiên cứu phụ thuộc vào đặc tính của chất thử, nhưng thông thường là một năm. Các ngày lấy mẫu được chọn nằm trong thời kỳ hoạt động của giun đất.

Việc lấy mẫu cung cấp số lượng giun đất tương đối và không cần thiết phải định ra một số tuyệt đối. Phép thử là một thiết kế ngẫu nhiên hoàn toàn với bốn lần lặp lại. Sử dụng phương pháp phân tích thống kê số lượng mỗi loài thu được từ mỗi lần lấy mẫu để xác định các ảnh hưởng của việc xử lý.

*Chú thích* - Phép thử này cũng có thể tạo ra các mẫu giun ở các ô đất đã xử lý dùng cho phân tích ảnh hưởng dư lượng của chất thử nghiệm khi phù hợp.

### 5. Lấy mẫu quần thể giun đất

#### 5.1. Khái quát

Vì cần phải lấy được số lượng lớn mẫu thử trong khoảng thời gian ngắn nhất, các phương pháp cơ học như thu nhặt bằng tay, rửa hoặc đãi bằng sàng nói chung là quá vất vả. Tuy nhiên các phương pháp cơ học này cho phép lấy được mẫu khi giun không hoạt động do thời tiết.

Với mục đích của phép thử được mô tả ở đây, chủ yếu sử dụng các phương pháp tách bằng formaldehyt (Raw 1959) và phương pháp tách bằng điện hoặc phương pháp Oktett (Thielemann 1986, Cuendet *et al.* 1991). Các phương pháp tách này chỉ sử dụng được khi giun đất hoạt động. Để tăng hiệu quả của các phương pháp này nên sử dụng kết hợp với phương pháp thu nhặt bằng tay (Lee 1985).

Các mẫu cá thể được lấy theo dạng phân bố ngẫu nhiên trên ô đất thử.

#### 5.2. Phương pháp tách bằng formaldehyt

Dung dịch formaldehyt (0,2 %) được đưa vào đồng đều với tỷ lệ từ 5 lit/0,25 m<sup>2</sup> đến 10 lit/0,25 m<sup>2</sup>. Dung dịch formaldehyt được đưa vào ô thử thành 2 đến 3 phần theo khả năng ngấm. Thời gian để formaldehyt tác động tổng cộng là 30 phút.



Tất cả giun nổi trên bề mặt đất trong vùng lấy mẫu được thu nhặt lại và cho vào chất lỏng bảo quản (formol 5 % hoặc cồn 70 %) (xem 8.1). Sau thời gian tác động 30 phút, kiểm tra kỹ bề mặt đất và lớp vỏ phủ bên trên để thu nhặt giun khó nhìn thấy (thường là những con còn bé và loài giun nhỏ *Aporrectodea rosea*).

### 5.3. Phương pháp tách bằng mù tạc

Trước khi tách một ngày, trộn 60 g bột mù tạc với 1 lit nước cất. Ngay trước khi sử dụng, cho thêm 9 lit nước cất vào dung dịch nhũ tương này và sử dụng giống như cách sử dụng đối với dung dịch formaldehyt. Cách tiến hành tiếp theo thực hiện giống như phương pháp tách bằng formaldehyt đã mô tả ở 5.2.

### 5.4. Phương pháp tách bằng điện

Cắm các điện cực vào trong đất ở góc của ô đất thử, giun đất sẽ chui lên trên bề mặt khi đưa dòng điện vào. Có nhiều thiết bị tách bằng điện khác nhau, nhiều điều kiện vận hành khác nhau (dòng điện một chiều hoặc dòng điện xoay chiều, độ sâu cắm điện cực, sự phân đoạn điện cực, v.v...). Khi sử dụng các thiết bị và cách tiến hành riêng thì phải báo cáo. Khoảng thời gian tác động tổng cộng là 30 phút. Sau khi tách 30 phút, phải kiểm tra kỹ bề mặt đất để thu nhặt những giun khó nhìn thấy.

## 6. Chuẩn bị thử

### 6.1. Địa điểm thử

#### 6.1.1. Lựa chọn và mô tả

Phép thử phải được tiến hành ở địa điểm tương tự với địa điểm mà chất thử sẽ được sử dụng một cách thông thường, hoặc ở nơi có thể xả tràn hoặc tháo đi. Địa điểm thử phải ở nơi đất bằng và phải có cùng loại cây trồng và đặc tính đất giống nhau trên toàn vùng.

Đất đồng cỏ và đất trồng cây ăn quả nói chung thích hợp cho các nghiên cứu thực địa với giun hơn là đất trồng vì chúng cung cấp quần thể giun đất cao hơn. Tuy nhiên, nếu cần có thông tin về ảnh hưởng của đất ít cây thì các ô đất trồng có thể sử dụng nhưng miễn là phải có ít nhất 20 con giun trên một mét vuông và sự đa dạng về loài rõ ràng.

Một khu đất đồng cỏ thử nghiệm thích hợp cần đạt mật độ giun ít nhất là 100 cá thể trên một mét vuông. Nếu mật độ quần thể giun thấp hơn thì phải lấy nhiều mẫu thử hơn so với yêu cầu trong 6.1.3.

Các ô đất thực nghiệm phải cung cấp một quần thể hỗn hợp các sinh vật sống (Bouché 1977) đại diện chung cho loại môi trường đã chọn. Ví dụ ở khu đất nông nghiệp, các loài quan trọng như *Lumbricus terrestris* và *Aporrectodea caliginosa* phải có mật độ cao vừa đủ (ít nhất 10% quần thể) thì ô đất mới có thể được lấy làm đại diện. Cần thận để không chọn các ô đất có các loài không điển hình chiếm ưu thế.

Để thoả mãn các yêu cầu này, trước khi bắt đầu nghiên cứu phải lấy mẫu thử từ các ô đất sắp tới sẽ thử nghiệm để kiểm tra sơ bộ về sự phân bố của các loài.

Khi chọn địa điểm thử tránh không chọn các loại đất khác nghiệt, như đất cát, đất sét và đất đầm lầy.

Mô tả địa điểm thử phải bao gồm các thông tin hóa - lý và sinh học sau:

- phẫu diện đất;
- sự phân bố cỡ hạt (TCVN 6862: 2001 (ISO 11277: 1998));
- hàm lượng cacbon hữu cơ (TCVN 6642: 2000 (ISO 10694: 1995));
- giá trị pH (TCVN 5979: 1995 (ISO 10390: 1994));
- sức chứa ẩm đồng ruộng (trong tầng A);
- mô tả về thực vật.

Xác định các đặc tính này phải sử dụng các phương pháp tiêu chuẩn.

Các phép đo vi khí hậu (nhiệt độ đất và không khí, độ ẩm của đất, lượng mưa, thời gian nắng) rất quan trọng đối với giai đoạn sử dụng hóa chất, nhiệt độ và lượng mưa phải được ghi chép trong cả năm.

Phải nắm rõ lý lịch của địa điểm thử (như việc sử dụng thuốc bảo vệ thực vật, phân khoáng, bùn thải, v.v...).

*Chú thích* - Khi thử với một hóa chất cụ thể, địa điểm thử phải không được tiếp xúc với hóa chất tương tự trong ba năm cuối.

#### 6.1.2. Duy trì hiện trường thử

Khu vực đất đồng cỏ phải được che phủ thường xuyên (từ hai đến sáu lần một năm) để giữ cho lớp cỏ thấp. Việc che phủ phải tiến hành trước khi sử dụng chất thử một đến hai tuần để chắc chắn rằng cỏ ở trên bề mặt đóng vai trò như là nguồn thức ăn cho giun sẽ tiếp xúc với các chất thử. Chỉ để lại trên hiện trường lần phủ cuối cùng trước khi sử dụng chất thử miễn sao không tạo thành một thảm cỏ bền, dính liền. Trong trường hợp phủ lâu hơn một năm, lớp phủ phải để lại trên đồng dùng làm nguồn thức ăn cho một số loài giun đất.

Nếu phép thử tiến hành trên đất trồng, phải sử dụng kỹ thuật canh tác thông thường. Tuy nhiên, đất này phải không xử lý trong quá trình thử càng lâu càng tốt.

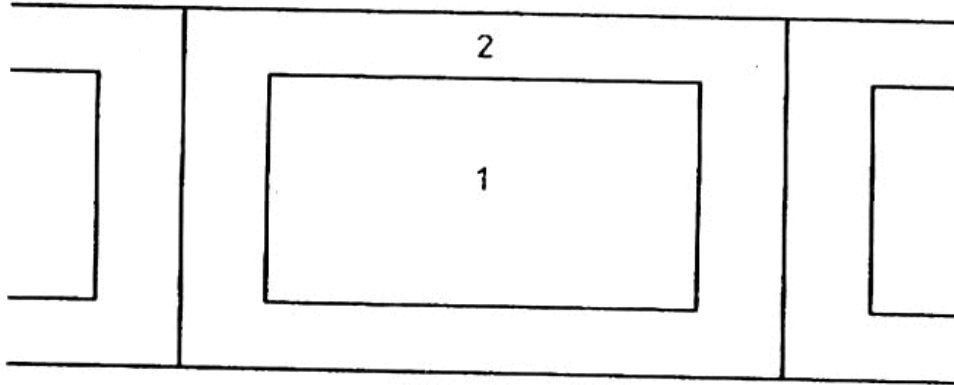
Không sử dụng thuốc bảo vệ thực vật ở khu vực thử, nhưng nếu không tránh được thì phải chọn hóa chất không có độc cho giun đất. Sử dụng hóa chất tương tự cho các ô đối chứng. Với mục đích làm sáng tỏ kết quả thử nghiệm, phải lưu ý rằng ngay cả khi hóa chất này không có ảnh hưởng đến giun đất thì sự tương tác giữa dư lượng hóa chất không độc hại với chất thử vẫn có thể xảy ra.

Trong trường hợp riêng, việc tưới ướt nhân tạo hiện trường thử có thể có ích vì giun đất chỉ hoạt động và phát triển trên bề mặt khi đất có một độ ẩm thích hợp. Việc tưới ướt sau khi sử dụng chất thử có thể tăng sự tiếp xúc trực tiếp của giun với hóa chất thử. Việc tưới nói ở đây phụ thuộc vào điều kiện của vùng thử và vì thế không thể khẳng định là lúc nào cũng phải tưới nước. Tưới một đến hai tuần trước khi lấy mẫu sẽ thuận tiện hoặc thậm chí cần thiết cho việc lấy mẫu, vì điều này phụ thuộc vào hoạt động của giun.

#### 6.1.3. Thiết kế thực nghiệm

Phép thử phải được thiết kế theo ô ngẫu nhiên. Từ số ngày lấy mẫu đã lập kế hoạch sẽ xác định diện tích bề mặt của ô đất thử.

Tuy nhiên, các ô đất (= các lặp lại) phải có diện tích ít nhất là  $100 \text{ m}^2$  ( $10 \text{ m} \times 10 \text{ m}$ ). Các mẫu thử được lấy duy nhất từ khu vực trung tâm của ô đất sao cho xung quanh khu vực lấy mẫu có một dải đất rộng từ 1 m đến 2 m cũng được xử lý (xem Hình 1).



Chỉ dẫn

1. Khu vực lấy mẫu
2. Dải Đất bao xung quanh

**Hình 1.** Sơ đồ của ô đất thử nghiệm

Các mẫu lấy cùng một ngày phải cách nhau ít nhất 2 m, và các khu vực đã lấy mẫu không được dùng để lấy mẫu cho các ngày lấy mẫu tiếp sau đó.

Số lượng yêu cầu mẫu thử ngẫu nhiên phụ thuộc vào mật độ và sự phân bố quần thể giun trên toàn bộ vùng thử (Daniel & Bieri 1988).

Với mỗi phương án thử khác nhau (đối chứng, chất đối chiếu, chất thử), phải làm ít nhất bốn lần lặp lại, và mỗi lần lặp lại lấy bốn mẫu thử ngẫu nhiên (nghĩa là có 16 mẫu thử riêng lẻ cho mỗi phương án thử).

Đối với đất đồng cỏ, diện tích lấy mẫu thích hợp là  $0,25 \text{ m}^2$  cho một mẫu riêng biệt. Nên sử dụng một chụp bảo vệ bằng kim loại hoặc bằng nhựa có đường kính 56 cm và chiều cao từ 10 cm đến 15 cm để tránh gió. Đối với khu đất trồng, do mật độ quần thể giun thấp hoặc sự phân bố không đồng đều của chúng, phải tăng diện tích lấy mẫu lên đến  $1 \text{ m}^2$ .

Đối với đất đồng cỏ, thực vật ở khu vực lấy mẫu phải được cắt cẩn thận trước khi lấy mẫu để có thể nhìn thấy và thu nhặt được tất cả giun nổi trên bề mặt.

Phải cẩn thận để cửa hang của giun không bị bít lại, và vì thế người thu nhặt giun phải tránh không dẫm lên khu vực lấy mẫu.

### 6.2. Kiểm tra tính hiệu quả của phương pháp tách

Hiệu quả của phương pháp tách đã chọn phải được kiểm tra ngay từ đầu giai đoạn lấy mẫu. Sau khi lấy mẫu, đào đất ở bên dưới khu vực lấy mẫu đến độ sâu từ 30 cm đến

50 cm (phụ thuộc vào sự phân bố giun trong các tầng đất khác nhau) và để lên trên một tấm nhựa hoặc cho vào trong hộp. Sau đó làm vỡ đất cẩn thận bằng tay và tìm giun. Giai đoạn tạm nghỉ hoặc không hoạt động của giun phải được ghi lại. Phương pháp tách lựa chọn phải thu được ít nhất là 60 % lượng giun đất thu nhật theo cách mô tả ở trên. Phải tiến hành đào ít nhất ở ba vùng mẫu thử trước khi lấy mẫu chính thức.

Khi lấy mẫu tiến hành trong nhiều ngày, các kiểm tra tính hiệu quả trên các mẫu thử ngẫu nhiên phải được thực hiện theo các khoảng thời gian thích hợp để tránh những thay đổi của thời tiết hoặc đất bị khô.

## 7. Cách tiến hành

### 7.1. Sử dụng chất thử

Phải mô tả đầy đủ về chất thử và chất đối chiếu trong báo cáo thử nghiệm và các tính chất lý hóa nếu nó giúp ích cho việc làm sáng tỏ các kết quả thử nghiệm.

Khi các hóa chất được dự tính dùng cho đất (ví dụ các hóa chất nông nghiệp), tỷ lệ sử dụng, công thức và cách sử dụng phải do nhà cung cấp quy định và phải tuân theo. Trong trường hợp như vậy, thiết bị sử dụng trong thử nghiệm phải giống các thiết bị sử dụng trong thực tế (ví dụ khi thử với thuốc bảo vệ thực vật, phải sử dụng thiết bị bơm nông nghiệp thích hợp đã được thiết kế để phân chia các thể tích đều nhau theo cùng một cách). Tất cả các thiết bị phải được điều chỉnh trước khi sử dụng để phân chia hòa chất ở tốc độ bằng tốc độ cực đại dùng được trong thực tế.

*Chú thích* - Đối với các thuốc bảo vệ thực vật dùng với nước, tỷ lệ nước sử dụng trên đất trồng từ 200 lít/ha đến 300 lít/ha. Đối với đất đồng cỏ là từ 400 lít/ha đến 800 lít/ha để độ thấm ướt được đảm bảo. Nếu sử dụng chất thử theo giai đoạn thì việc sử dụng này phải tiến hành ở các khoảng thời gian tương ứng với cách tiến hành thông thường.

Trong quá trình nghiên cứu nếu có ảnh hưởng của sự cố tràn hoặc ngấm hóa chất thì việc ứng dụng phải thực hiện càng gần với hoàn cảnh thực tế càng tốt, nhưng việc lấy mẫu vẫn theo quy định (ví dụ việc phân bố chẵn các ô đất). Ở các nước ôn đới, giun đất hoạt động nhiều nhất vào mùa xuân và mùa thu, vì vậy nên bắt đầu tiến hành thử nghiệm vào mùa xuân.

Khi thử với thuốc diệt cỏ, thì tất cả thực vật ở ô đất bị chết. Vì điều này có ảnh hưởng đến quần thể giun đất ở địa điểm thử cho nên các thử nghiệm này tốt nhất nên tiến hành ở các vùng đất có ít cây. Đất đồng cỏ vừa mới cày để gieo hạt sau đó cũng có thể sử dụng.

### 7.2. Ngày lấy mẫu

Sau khi sử dụng chất thử, tiến hành ít nhất ba lần lấy mẫu và phải ở trong thời kỳ hoạt động của giun:

Lần lấy mẫu đầu tiên: khoảng 1 tháng sau khi sử dụng chất thử;

Lần lấy mẫu thứ hai: khoảng 4 đến 6 tháng sau khi sử dụng chất thử;

Lần lấy mẫu thứ ba: khoảng 12 tháng sau khi sử dụng chất thử.

Khoảng thời gian thử phụ thuộc vào tính chất của hóa chất thử. Nếu cần thiết lấy thêm mẫu thì phải tiến hành ở khoảng thời gian nửa năm một trong thời kỳ hoạt động của giun đất.

### 7.3. Chất đôi chiếu

Cần thiết thử nghiệm đồng thời với chất đôi chiếu (chất chuẩn độ) để có thông tin về ảnh hưởng của chất thử trong các điều kiện của địa điểm thực nghiệm cụ thể.

Hoạt chất Benomyl và Carbendazim độc với giun là phù hợp với mục đích này (Niklas & Kennel 1978, Edwards & Brown 1982, Heimbach 1990). Tỷ lệ sử dụng các hoạt chất từ 2 kg đến 4 kg trên hecta được coi là phù hợp để thu được các ảnh hưởng mong muốn (giảm mật độ từ 40% đến 80 %). Do các ảnh hưởng này có thể phụ thuộc vào chế phẩm lựa chọn nên cần tiến hành các phép thử sơ bộ hoặc sử dụng nhiều tỷ lệ sử dụng khác nhau.

## 8. Đánh giá phép thử

### 8.1. Phân loại các loài giun đất

Phân loại các loài giun căn cứ vào các tài liệu thích hợp (Graff 1953, Sims & Gerard 1985), và sử dụng các danh pháp của Easton (1983).

Giun đất sau khi thu nhậ được cố định trong dung dịch formadehyt 5 % và lưu giữ cho đến khi đưa ra phân loại. Cồn 70 % cũng có thể được sử dụng làm dung dịch cố định và bảo quản. Tuy nhiên, cồn có bất lợi là tẩy trắng giun nên gây khó khăn cho việc phân loại giun. Việc phân loại giun đất sống có thể tiến hành ngay ngoài thực địa nhưng đòi hỏi người phân loại phải có kỹ năng phân loại các loài.

Tính riêng số lượng giun trưởng thành và còn non của một loài. Đối với những con giun non khó phân biệt, thì việc phân loại chúng sẽ dựa vào sự khác biệt giữa *Tanylobes* và *Epilobes*.

*Chú thích* - Để thuận lợi cho việc phân biệt giun đất non thì sự khác biệt giữa *Epilobous* (môi sau) và *Tanylobous* (môi trước) là rất cần thiết và quan trọng. Phần quanh miệng ở đốt đầu tiên mà bao quanh miệng, lưng mang một thùy hướng về phía trước gọi là môi. Khi giun không hoạt động, nó đóng vai trò như là một cái nắp và bịt kín xoang miệng hoặc khoang má, nhưng khi khác nó đóng vai trò như là cơ quan xúc giác và thụ quan cảm giác hóa học. Ở *Lumbricus spp.*, môi có thêm chức năng dùng để lấy cỏ và lá cây vào trong hang. Môi có thể tiếp tục về phía sau với phần quanh miệng (*Zygotobous*), có một đường phân cách đơn giản (*Prolobous*), có một mấu lồi ngắn dạng lưỡi về phía sau (*Epilobous*) hay có mấu lồi dạng lưỡi kéo dài về phía sau đến gian đốt đầu tiên và phân chia phần quanh miệng ở phía lưng (*Tanylobous*).

## 8.2. Cân

Trước khi cân, giun đất đã cố định được đặt vào giấy lọc để loại bỏ những dịch ướt bao quanh cơ thể. Khối lượng của giun được tính cho loài và mức độ trưởng thành của giun.

## 9. Tính toán và biểu thị kết quả

Xác định số giun trưởng thành và giun còn non và khối lượng của chúng đối với mỗi loài giun thu được trong mỗi lần lấy mẫu. Sử dụng phương pháp thống kê thích hợp để so sánh mẫu đã xử lý và đối chứng. Phép thử thống kê và suy luận phụ thuộc vào việc các giá trị lặp lại có được phân bố chuẩn và có đồng nhất theo sự biến thiên của chúng không.

Để kiểm tra sự phân bố chuẩn và sự biến thiên đồng nhất, sử dụng tương ứng các phương pháp của Kolmogoroff-Smirnov và của Bartlett. Với các số liệu phân bố chuẩn và đồng nhất, các phép thử  $t$  bội có thể thực hiện được như phép thử của Dunnett hoặc của William ( $\alpha = 0,05$ , một phía). Mặt khác, phép thử U bội có thể tiến hành, như phép thử U Bonferroni phù hợp với Holm (1979). Nếu chỉ có một cách xử lý được tiến hành và điều kiện tiên quyết (sự phân bố chuẩn, sự đồng nhất) của quy trình thử thông số được đáp ứng, sử dụng quy trình thử  $t$  Student, hoặc không thì quy trình của phép thử U Mann-Whitney.

*Chú thích* - Phải lưu ý rằng khi sử dụng các phương pháp tách dựa theo tính hoạt động của giun thì có thể một vài loài xuất hiện quá nhiều hoặc quá ít so với mức đại diện. Ví dụ khi sử dụng phương pháp tách bằng điện thì các giun đất trưởng thành của loài *Lumbricus terrestris* nằm sâu ở dưới đất sẽ không xuất hiện (Cuendet *et al.* 1991). Tương tự với loài giun nội sinh nhỏ hơn ở trong đất, có thể bị chết khi sử dụng phương pháp tách bằng formol và do đó ở dưới mức đại diện (Raw 1959).

## 10. Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm các thông tin sau:

- a) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) kết quả, mô tả như trong điều 9;
- c) mô tả cụ thể về chất thử và thông tin về tính chất hóa học, lý học để giúp hiểu rõ kết quả thử;
- d) tính chất của địa điểm thử (xem 6.1.1);
- e) điều kiện thời tiết trong quá trình thử;
- f) mô tả cụ thể về thiết kế phép thử và kiểm soát địa điểm thử (kích thước của các ô đất thử, số mẫu lặp lại, số mẫu thử);
- g) phương pháp tách sử dụng để lấy mẫu;
- h) toàn bộ số lượng và khối lượng tổng cộng của giun thu được trong tất cả các ngày lấy mẫu;
- i) bảng ghi chép phần trăm thay đổi trên một ô thử, xử lý và ngày thử so sánh với đối chứng;

- j) toàn bộ số lượng và khối lượng của mỗi loài trong tất cả các ngày lấy mẫu;
- k) bảng ghi chép số lượng và khối lượng trên mỗi mẫu và ngày lấy mẫu của mỗi loài;
- l) đồ thị biểu diễn sự thay đổi về số lượng và khối lượng cho mỗi loài riêng biệt trong quá trình thử;
- m) kết quả thu được bằng các chất đối chiếu riêng;
- n) những thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này và bất kỳ sự cố nào có ảnh hưởng đến kết quả thử.

### THƯ MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] BOUCHE, M.: Stratégies lombriciennes. *Ecological Bulletin*, 25, 1977, pp. 122-132.
- [2] CUENDET, G., BIERI, M. & VETTER, F.: Elektrische Regenwurmextraktionsmethode. Schriftenreihe *Umwelt*, 154, 1991, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Bern.
- [3] DANIEL, O., BIERI, M.: Stichprobenplan für die Regenwurmart *Lumbricus terrestris* L. *Bulletin Bodenkundliche Gesellschaft der Schweiz*, 12, 1988, pp. 196-198.
- [4] DUNNETT, C.W.: A multiple comparison procedure for comparing several treatments with a control. *Amer. Statist. Ass.J.*, 50, 1955, pp. 1096-1121.
- [5] DUNNETT, C.W.: New tables for multiple comparisons with a control. *Biometrics*, 20, 1964, pp. 482-491.
- [6] EASTON, E.G.: A guide to the valid names of *Lumbricidae* (*Oligochaeta*). In: Satchell, J.E. (ed): *Earthworm Ecology*. Chapman & Hall, London, 1983, pp. 475-478.
- [7] Ecotoxicology of earthworms, Results and recommendations of an international workshop held in Sheffield, UK, 10th to 12th April 1991, published by Greig-Smith *et al.*, 1992.
- [8] EDWARDS, C.A. & BOHLEN, P.J.: *Biology and Ecology of earthworms*. Chapman & Hall, 1995, 3rd edition.
- [9] EDWARDS, C.A. & BOHLEN, S.M.: Use of grassland plots to study the effect of pesticides on earthworm. *Pedobiologia*, 24, 1982, pp. 145-150.
- [10] FINNEY, D.J.: *Statistical Method in Biological Assay*. Charles Griffin & Company Ltd, London, 1978.
- [11] GRAFF, O.: *Die Regenwurmer Deutschlands*. Verlag Schaper, Hannover, 1953.
- [12] GREIG-SMITH, P.W., BECKER, H., EDWARDS, P.J. & HEIMBACH, F.: *Ecotoxicology of earthworms*. Intercept, Andover, 1992.

- [13] HEIMBACH, F.: Beeinflussung der Regenwurmfauna einer Graslandfläche durch Schneckenkorn Mesurol. *Pflanzenschutz- Nachrichten Bayer*, 43, 1990, pp. 140-150.
- [14] HOLM, S.: A simple sequentially rejective multiple test procedure. *Scand. J. Statist.*, 6, 1979, pp. 65-70.
- [15] LEE, K.E.: Earthworms - Their ecology and relationship with soils and land use. Academic Press, New York, 1985.
- [16] NIKLAS, J. & KENNEL, W.: Lumbricidenpopulationen in Obstanlagen der Bundesrepublik Deutschland und ihre Beeinflussung durch Fungizide auf Basis von Kupferverbindungen und Benzimidazolderivaten. *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz*, 85, 1978, pp. 705-713.
- [17] RAW, F.: Estimating earthworm populations by using formalin. *Nature*, 184, 1959, pp. 1661-1662.
- [18] SIMS, R.W. & GERARD, B.M.: Earthworms. In: Kermack, D.M. & Bernes, R.S.K. (eds): *Synopses of the British Fauna* (New Series), 31, 1985.
- [19] THIELEMANN, U.: Elektrischer Regenwurmfang mit der Oktett-Methode. *Pedobiologia*, 29, 1986, pp. 297-303.
- [20] WILLIAMS, D.A.: A test for differences between treatment means when several dose levels are compared with a zero dose control. *Biometrics*, 27, 1971, pp. 103-117.
- [21] WILLIAMS, D.A.: The comparison of several dos levels with a zero dose control. *Biometrics*, 28, 1972, pp. 519-531.

---

VĂN PHÒNG CHÍNH PHỦ XUẤT BẢN

Điện thoại: 04.8233947; 08044417

Fax: 08044517

Email: congbaovpcp@yahoo.com

In tại Xí nghiệp Bản đồ 1 - Bộ Quốc phòng

Giá: 10.000 đồng