

TCVN 7370-1: 2004**ISO 14869-1: 2001**

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT – HOÀ TAN ĐỂ XÁC ĐỊNH HÀM
LƯỢNG TỔNG SỐ CÁC NGUYÊN TỐ –
PHẦN 1: HOÀ 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.

Chất lượng đất – Hoà tan để xác định hàm lượng tổng số các nguyên tố –

Phần 1: Hoà 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 qui định.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp sử dụng axit flohydric và percloric để hoà 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 hoá 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-hoá.

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 - Hoà tan để xác định hàm lượng tổng số các nguyên tố - Phần 2: Hoà 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 perchloric. Sau khi cho bay hơi đến gần khô, phần cặn đem hoà tan trong axit clohydric hoặc axit nitric loãng.

Axit flohydric phân huỷ silicat bởi phản ứng giữa F và Si tạo thành SiF_4 dễ bay hơi. Khi chúng bay hơi hết, axit perchloric tạo thành muối perchlorat dễ dàng hoà tan.

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

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

Chú thích - Phương pháp sử dụng biện pháp tro hoá 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 perchloric, $c(\text{HClO}_4) = 11,6\text{ mol.l}^{-1}$, $\rho = 1,67\text{ g.ml}^{-1}$
- 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 bẩn 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 0,0001 g.
- 5.4 Chén nung, bằng thủy tinh dẻo hoặc platin có dung tích khoảng 10 ml. Mặc dù đắt 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 $450\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 1h.
- 5.6 Đĩa bay hơi, làm bằng polytetrafluetylen (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 hoá. Dùng mẫu trắng để theo dõi hiện tượng trào của đĩa trước khi dùng để phân huỷ mẫu đất.
- 5.7 Bếp điện, đặt ở $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- 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 khoẻ, 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

Nghiền 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 nghiền này để xác định hàm lượng nước theo TCVN 6648: 2000 (ISO 11465: 1993).

Việc xử lý sơ bộ để oxy hoá 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 hoà tan mẫu sẽ kéo dài đáng kể nếu không nghiền mẫu nhỏ hơn $250\text{ }\mu\text{m}$.

6.1.2 Tro hoá khô

Dùng cân phân tích (5.3) cân chính xác $0,250\text{ g}$ 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 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 hoá 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 hoá 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 perchloric (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 perchloric 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 hoà tan phần cặn. Đun nóng nhanh hỗn hợp trên bếp điện để dễ hoà tan. Chuyển lượng dung dịch này vào bình định mức 50 ml (5.9), làm đầy đến vạch mức và lắc đều.

Sự hoà 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 hoà 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 màu 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 hoà 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 hoà tan. Tiến hành một hoặc kết hợp cả ba cách xử lý sau:

- 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 perchloric (4.3). Lượng tiếp theo cũng cho bay hơi giống lần trước và tiến hành như mô tả ở 6.2.1.
- Quá trình tiến hành được bắt đầu lại với mẫu thử mới nhưng sau khi cho axit flohydric và perchloric vào thì để hỗn hợp qua đêm ở nhiệt độ phòng trước khi đun nóng như mô tả ở 6.2.1.
- 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 hoà 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 hoá. 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 hoà 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 hoà tan.