

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 8884:2011**

**ISO 14507:2003**

Xuất bản lần 1

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT – XỬ LÝ SƠ BỘ MẪU ĐỂ  
XÁC ĐỊNH CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ**

*Soil quality – Pretreatment of samples  
for determination of organic contaminants*

HÀ NỘI - 2011

## Lời nói đầu

TCVN 8884:2011 hoàn toàn tương đương với ISO 14507.

TCVN 8884:2011 do Ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC 190 *Chất lượng đất* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

## **Lời giới thiệu**

Đặc tính của các chất hữu cơ gây ô nhiễm có thể khác nhiều so với các loại chất hóa học:

- Chúng có thể nằm trong khoảng từ các hợp chất không bay hơi đến dễ bay hơi (áp lực hơi nước từ thấp đến cao);
- Chúng có thể không bền hoặc phản ứng ở nhiệt độ xung quanh hoặc nhiệt độ bay hơi;
- Chúng có thể phân hủy sinh học hoặc phân hủy do tia UV;
- Chúng có độ hòa tan khác nhau trong nước;
- Chúng cần qui trình phân tích khác nhau.

Do sự khác nhau này, nên không thể đề xuất một qui trình xử lý sơ bộ chung. Mục đích của qui trình xử lý sơ bộ là để chuẩn bị mẫu thử có nồng độ chất ô nhiễm bằng với nồng độ chất ô nhiễm trong mẫu đất ban đầu, nhưng qui trình này không làm thay đổi các loại hóa chất sẽ phân tích. Ví dụ, nếu mẫu chỉ chứa các hạt nhỏ và chất ô nhiễm được phân bố đồng nhất, thì không cần phải nghiền mẫu. Trong tiêu chuẩn này, sử dụng cỡ hạt bằng 2 mm để phân biệt giữa các hạt đất lớn và hạt đất nhỏ.

Tính nhất quán trong các khía cạnh sau đây là quan trọng:

- Tính đa dạng của đất;
- Mục đích phân tích (kể cả độ chính xác của phân tích);
- Đặc tính của các loại hóa chất được phân tích.

Sự phân bố cỡ hạt trong mẫu tương ứng với khối lượng mẫu cần lấy để phân tích cũng là vấn đề quan trọng để xử lý sơ bộ. Đối với phân tích các chất ô nhiễm hữu cơ, khối lượng mẫu cần lấy trong hầu hết các trường hợp là khoảng 20 g.

Với khối lượng mẫu như vậy, và nếu chất ô nhiễm được phân bố đồng nhất và các hạt trong mẫu nhỏ hơn 2 mm, thì không cần phải nghiền mẫu thêm. Nếu mẫu chứa các hạt lớn hơn hoặc nếu chất ô nhiễm được phân bố không đồng nhất (ví dụ như các hạt hắc ín), thì không thể lấy mẫu thử đại diện với khối lượng là 20 g mà không nghiền mẫu. Để cải thiện tính đồng nhất, mẫu được nghiền tới kích thước nhỏ hơn 1 mm. Trước khi phân tích, hầu như sự phân bố của chất ô nhiễm trong đất không được biết.

Một số qui trình phân tích bắt đầu với mẫu đất ẩm đồng ruộng. Sấy khô mẫu cho kết quả chiết thấp hơn. Nếu không sấy khô mẫu, thì không thể nghiền mẫu.

Trong trường hợp cần kết quả với độ chính xác yêu cầu, phải áp dụng qui trình xử lý sơ bộ tốt nhất hiện có. Nếu cần phải thiết lập xem nồng độ chất ô nhiễm ở trên nằm trên giới hạn nào đó hay không hoặc nếu biết đất đã bị ô nhiễm nặng, có thể sử dụng qui trình xử lý sơ bộ đơn giản nhất có thể đáp ứng được yêu cầu này. Tuy nhiên trong trường hợp này, kết quả có thể không được thể hiện như là giá trị đại diện cho toàn bộ mẫu.

Việc lựa chọn phụ thuộc hơn hết vào đặc tính bay hơi của các hợp chất hữu cơ trong quá trình phân tích. Việc lựa chọn cũng phụ thuộc vào sự phân bố cỡ hạt đất, tính không đồng nhất của mẫu và qui trình phân tích.

## Chất lượng đất – Xử lý sơ bộ mẫu để xác định chất ô nhiễm hữu cơ

*Soil quality – Pretreatment of samples for determination of organic contaminants*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định ba phương pháp để xử lý sơ bộ các mẫu đất trong phòng thí nghiệm trước khi xác định các chất ô nhiễm hữu cơ.

- Nếu các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi được xác định;
- Nếu các hợp chất hữu cơ bay hơi vừa đến chất hữu cơ không bay hơi được xác định, nếu kết quả của phân tích tiếp theo phải chính xác và có thể tái lập, và nếu mẫu chứa các hạt lớn hơn 2 mm và/hoặc chất ô nhiễm được phân bố đồng nhất;
- Nếu các hợp chất hữu cơ không bay hơi được xác định và qui trình chiết quy định cho mẫu đất ẩm đồng ruộng, hoặc nếu các hạt lớn nhất của mẫu nhỏ hơn 2 mm và chất gây ô nhiễm được phân bố đồng nhất. Qui trình này cũng có thể áp dụng nếu độ chính xác và độ lặp lại giảm xuống mức độ chấp nhận được.

Xử lý sơ bộ được mô tả trong tiêu chuẩn này được sử dụng kết hợp với qui trình chiết mà trong đó chất gây ô nhiễm là sẵn có cho dịch chiết.

CHÚ THÍCH: Đối với xử lý sơ bộ các mẫu đất để xác định các hợp chất vô cơ không bay hơi và các đặc tính lý hóa của đất, xem TCVN 6647 (ISO 11464).

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng phiên bản mới nhất bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 7538-1 (ISO 10381-1), *Chất lượng đất – Lấy mẫu. Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu.*

TCVN 6495-2 (ISO 11074-2), *Chất lượng đất – Từ vựng. Phần 2: Các thuật ngữ và định nghĩa liên quan đến lấy mẫu.*

TCVN 5963:1995 (ISO 11465:1993), *Chất lượng đất – Xác định chất khô và hàm lượng nước trên cơ sở khối lượng.*

### 3 Thuật ngữ và định nghĩa

Các thuật ngữ và định nghĩa trong TCVN 6495-2 (ISO 11074-2) và các thuật ngữ và định nghĩa sau sử dụng cho mục đích của tiêu chuẩn này:

#### 3.1

##### Hợp chất dễ bay hơi (volatile compound)

Hợp chất hữu cơ có điểm sôi dưới 300 °C (tại áp suất 101 kPa).

CHÚ THÍCH 1: Hợp chất dễ bay hơi này kể cả các hydrocacbon thơm dễ bay hơi và hydrocacbon thơm dễ bay hơi đã halogen hóa được xác định theo ISO 15009. Ví dụ một số phenol một và hai clo và naphthalen cũng thuộc vào nhóm này.

CHÚ THÍCH 2: Chọn các nhóm loại hợp chất hữu cơ bay hơi vừa và hợp chất hữu cơ dễ bay hơi có thể liên quan đến nguyên tắc áp suất hơi. Tuy nhiên, vì chỉ một số ít hợp chất đã biết áp suất hơi, và mối tương quan giữa áp suất bay hơi và điểm sôi, nên điểm sôi được chọn làm tiêu chí để phân biệt. Xem Phụ lục A

#### 3.2

##### Hợp chất bay hơi vừa (moderately volatile compound)

Hợp chất hữu cơ có điểm sôi trên 300 °C (tại áp suất 101 kPa).

CHÚ THÍCH 1: Định nghĩa này bao gồm:

- a) Dầu khoáng [xem TCVN 7369 (ISO/TR 11046)];
- b) Phần lớn các hydrocacbon thơm đa vòng (PAH) (xem ISO 13877);
- c) Polychlorobiphenyls (PCB) [xem TCVN 8061 (ISO 10382)];
- d) Hóa chất bảo vệ thực vật clo hữu cơ [xem TCVN 8061 (ISO 10382)].

CHÚ THÍCH 2: Trong TCVN 7369 (ISO/TR 11046), dầu khoáng được định nghĩa là nhóm hydrocacbon, trên sắc ký, có thời gian lưu nằm trong khoảng của n-decan ( $C_{10}H_{22}$ ) và n-tetracontan ( $C_{40}H_{82}$ ). Vì trong tiêu chuẩn này giới hạn đối với các hợp chất dễ bay hơi nằm tại điểm sôi 300 °C [khoảng hexadecan ( $C_{16}$ )], có nghĩa là dầu khoáng phải được xem như là hợp chất dễ bay hơi, vì một phần của hợp chất được xác định có điểm sôi nằm trong khoảng điểm sôi của các hợp chất dễ bay hơi. Tuy nhiên đối với lý do khách quan, quyết định xử lý sơ bộ cho các hợp chất hữu cơ bay hơi vừa phải được qui định để xác định dầu khoáng. Do quá trình nghiên cứu đông lạnh, cần cải tiến quá trình chiết đối với hợp chất có điểm sôi trên 300 °C. Khả năng mất đối với các hydrocacbon có điểm sôi thấp ( $C_{10}$  đến  $C_{16}$ ) coi như là rất thấp, do hiệu ứng giữ lại của các hydrocacbon có điểm sôi cao hơn có trong dầu khoáng và được bù bằng lượng chiết cao hơn của các hydrocacbon khác. Vì lượng tổng số được sử dụng để xác định dầu khoáng như một thông số nhóm, thông số này được giả định rằng xử lý sơ bộ sử dụng phương pháp đối với các hợp chất hữu cơ bay hơi vừa cho kết quả tốt nhất hiện nay.

## 4 Nguyên tắc

### 4.1 Lấy mẫu

Lấy mẫu phải được tiến hành theo TCVN 7538-1 (ISO 10381-1). Các mẫu đã lấy phải được giữ lạnh và được xử lý càng sớm càng tốt. Phương pháp xử lý sơ bộ phụ thuộc vào khả năng bay hơi của (các) hợp chất hữu cơ hoặc (các) nhóm hợp chất hữu cơ được xác định.

Khi lấy mẫu phụ, lượng đất phải được lấy ra khỏi thiết bị chứa mẫu theo cách thức:

- a) Lấy một mẫu phụ theo hết chiều sâu của mẫu, và
- b) Cần tiến hành nhanh.

### 4.2 Hợp chất bay hơi

Để xác định các hợp chất bay hơi, lấy các mẫu thử lõi từ mẫu đất và được lấy theo qui trình phân tích đặc trưng phù hợp. Nếu yêu cầu lấy mẫu tổ hợp, thì trộn các phần chiết của mẫu đơn. Không thể thu được mẫu tổ hợp mà không làm mất đáng kể các chất bay hơi. Qui trình được mô tả trong 8.2.

### 4.3 Hợp chất bay hơi vừa

Các mẫu đã được làm khô hóa học tại nhiệt độ thấp ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nitơ lỏng). Làm mát các mẫu đã làm khô bằng nitơ lỏng và nghiền bằng máy nghiền đập có rây cỡ 1 mm (nghiền đông lạnh). Sau khi nghiền, các phần mẫu thử phù hợp được xử lý theo qui trình phân tích đặc trưng tương ứng. Các mẫu tổ hợp có thể được chuẩn bị bằng trộn với các mẫu nghiền. Qui trình này được mô tả trong 8.3.

Nếu qui trình chiết yêu cầu mẫu ẩm hiện trường, thì làm khô và nghiền là không thể.

Nếu mẫu ban đầu chỉ chứa phần nhỏ các hạt lớn hơn 2 mm và sự phân bố của các chất gây ô nhiễm đường như là đồng nhất, thì việc nghiền có thể bỏ qua. Trong hai trường hợp này, các phần mẫu thử thích hợp được lấy trực tiếp sau khi trộn mẫu. Qui trình này được mô tả trong 8.4.

CHÚ THÍCH 1: Để phân biệt các hợp chất hữu cơ bay hơi với các hợp chất hữu cơ ít bay hơi, sử dụng điểm sôi thay cho áp suất hơi tại nhiệt độ xung quanh. Điều này được giải thích trong Phụ lục A. Phụ lục này cũng đưa ra điểm sôi và áp suất hơi của các hợp chất được xác định trong điều tra nghiên cứu đất.

CHÚ THÍCH 2: Đối với một số thành phần đặc trưng trong nhóm các hợp chất hữu cơ ít bay hơi, quá trình đông khô có thể cho kết quả tốt. Trong tiêu chuẩn này không mô tả quá trình đông khô.

## 5 Thuốc thử

Chỉ sử dụng các thuốc thử có chất lượng phân tích được chứng nhận. Kiểm tra mẫu của mỗi lô thuốc thử về khả năng xuất hiện của các hợp chất nhiễm bẩn.

### 5.1 Natri sulfat, khan

Nung natri sulfat ít nhất trong 6 h ở khoảng 550 °C trước khi sử dụng để loại bỏ nước kết tinh và các chất hữu cơ. Sau khi làm nóng, để nguội trong bình hút ẩm và bảo quản trong bình đậy kín.

### 5.2 Magie silicat (dạng bột tan)

### 5.3 Cát hoặc sỏi

Trước khi sử dụng, rửa cát hoặc sỏi ít nhất hai lần bằng lượng nước đã loại khoáng tương đương và sau đó nung trong 6 h tại khoảng 550 °C để loại hết các chất hữu cơ.

### 5.4 Nitơ lỏng

Các biện pháp đề phòng về an toàn, xem cảnh báo trong 8.3.2.

## 6 Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị, dụng cụ phòng thí nghiệm thông thường và:

**6.1 Bình chứa thủy tinh** có dung tích từ 750 ml đến 1 000 ml, có cổ rộng và nút vặn bằng polytetrafluorethylen (PTFE).

**6.2 Bình chứa polyetylen** có dung tích từ 750 ml đến 1 000 ml, có cổ rộng và nút vặn. Để tránh việc hình thành khoảng trống ở trên, không sử dụng bình chứa lớn hơn.

**6.3 Tủ lạnh**, có khả năng duy trì nhiệt độ dưới 10 °C.

**6.4 Bình chân không Dewar**, có khả năng chứa được ít nhất một bình chứa polyetylen dung tích khoảng 750 ml.

**6.5 Máy nghiền đập** hoặc máy nghiền với chất lượng tương đương, có rây cỡ mắt lưới 1 mm và các phụ kiện. Máy nghiền đập như được sử dụng trong phần lớn các phòng thí nghiệm đất là thích hợp để nghiền mẫu đất đã được làm mát bằng nitơ lỏng.

**6.6 Găng tay**, thích hợp cho sử dụng ở nhiệt độ thấp.

**6.7 Lò nung**, thích hợp để làm nóng ở khoảng 550 °C.

**6.8 Dụng cụ lấy mẫu lõi** hoặc dụng cụ tương tự, ví dụ lấy lõi tảo. Tùy thuộc vào loại đất (cát, sét), có thể sử dụng các dụng cụ khác nhau.

## 7 Bảo quản và lưu giữ

Không bảo quản mẫu, phân tích mẫu càng sớm càng tốt. Lưu giữ mẫu dưới 10 °C từ khi lấy mẫu tại hiện trường đến khi phân tích, nếu có thể trong tủ lạnh (6.3). Thời gian lưu giữ mẫu tối đa nếu mẫu được lưu giữ ở nơi tối dưới 10 °C phụ thuộc vào các thông số cần xác định, nhưng cũng có thể phụ thuộc vào vật liệu làm bình chứa. Chi tiết có thể xem tiêu chuẩn phân tích cụ thể liên quan.

Thời gian lưu giữ cũng phụ thuộc vào khả năng bay hơi và sự phân hủy sinh học. Nếu những quá trình này xảy ra, thì thời gian lưu giữ không được quá bốn ngày. Trong trường hợp không có sự bay hơi, có các hợp chất phân hủy sinh học yếu và đất có hoạt tính sinh học kém, thì thời gian lưu giữ có thể dài hơn.

Nếu dự kiến hợp chất cần xác định bị phân hủy vi sinh nhanh chóng, thì mẫu phải được xử lý sơ bộ ngay sau khi tiếp nhận tại phòng thí nghiệm. Đối với những mẫu có chứa các hợp chất hữu cơ bay hơi trong trường hợp này, thời gian lưu giữ tốt nhất là càng ngắn càng tốt và phân tích tiến hành càng sớm càng tốt, ví dụ trong vòng 1 ngày đến 2 ngày.

CHÚ THÍCH: Mẫu đã làm khô hóa học và nghiền thường ổn định trong thời gian dài hơn nếu được lưu giữ trong mát, ở nơi tối. Mẫu đông lạnh có thể kéo dài thời gian lưu giữ hữu hiệu.

## 8 Cách tiến hành

### 8.1 Khái quát

Phương pháp xử lý sơ bộ phụ thuộc vào khả năng bay hơi của (các) chất hoặc (các) nhóm chất được xác định. Cần phân biệt hai loại sau:

- a) Hợp chất dễ bay hơi: điểm sôi < 300 °C.
- b) Các hợp chất hữu cơ bay hơi vừa: điểm sôi > 300 °C.
  - 1) Cần phải nghiền;
  - 2) Không cần hoặc không nghiền được.

Phương pháp xử lý sơ bộ mẫu có chứa các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi được mô tả trong 8.2.

Phương pháp xử lý sơ bộ mẫu có chứa các hợp chất hữu cơ bay hơi vừa sử dụng quy trình nghiền được mô tả trong 8.3. Nếu việc nghiền mẫu là không cần thiết hoặc kết quả chỉ yêu cầu định tính, thì sử dụng phương pháp được mô tả trong 8.4.

Nếu phương pháp xử lý sơ bộ khác với các thông số xác định khác nhau là khác nhau, thì chia mẫu thành càng nhiều mẫu phụ càng tốt trước khi xử lý sơ bộ.

Nếu đã biết cả hợp chất hữu cơ bay hơi và các thông số khác được xác định trong một mẫu, thì cần lấy mẫu tách biệt tại hiện trường theo tiêu chuẩn thích hợp.



## **TCVN 8884:2011**

Đối với các mục đích tinh hàm lượng các hợp chất hữu cơ bay hơi và bay hơi vừa dựa vào chất khô, hàm lượng của chất khô phải được xác định theo TCVN 5963 (ISO 11465) trên một mẫu phụ của mẫu (ẩm) gốc.

### **8.2 Hợp chất dễ bay hơi (điểm sôi < 300 °C)**

#### **8.2.1 Khái quát**

Đối với mẫu cần xác định hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, không tiến hành xử lý sơ bộ mẫu. Lấy mẫu thử từ mẫu gốc ngay sau khi lấy mẫu càng sớm càng tốt, để tránh mất các chất.

Mẫu thử có thể được lấy và được chiết tại hiện trường. Cần đề phòng để tránh sự nhiễm bẩn của dịch chiết. Quá trình này phải được kiểm định bằng việc sử dụng mẫu trắng hiện trường, thực hiện theo qui trình giống như qui trình đối với mẫu. Nếu không, thì mẫu phải được làm ngập bằng dung dịch chiết, chứa trong thùng chứa đậy kín và được chuyển tới phòng thí nghiệm trong điều kiện mát, để tiến hành quy trình chiết.

#### **8.2.2 Mẫu đơn**

Bảo quản mẫu trong tủ lạnh (6.3) cho đến khi xử lý tiếp. Sử dụng dụng cụ lấy mẫu lõi (6.8), lấy một hoặc hai mẫu lõi từ bình chứa sao cho khối lượng kết hợp của các mẫu lõi tương đương với khối lượng yêu cầu cho mẫu thử (xem Điều 2 và Tài liệu tham khảo về tiêu chuẩn tương ứng).

Nếu một vài mẫu lõi được lấy và/hoặc nếu một vài mẫu thử được lấy từ cùng thùng chứa, thì nếu có thể nên lấy các mẫu lõi từ những điểm khác nhau trong thùng chứa.

#### **8.2.3 Mẫu tổ hợp**

Không thể tạo được mẫu tổ hợp để phân tích hợp chất hữu cơ dễ bay hơi. Nếu phương pháp phân tích liên quan phần chiết lỏng, thì phần chiết mẫu tổ hợp được chuẩn bị bằng cách trộn các thể tích phần chiết tương đương từ các mẫu khác nhau.

### **8.3 Hợp chất hữu cơ bay hơi vừa (điểm sôi > 300 °C) – Cần nghiên cứu**

#### **8.3.1 Khái quát**

Loại bỏ các phần không đại diện cho đất, ví dụ tất cả mảnh kim loại có thể nhìn thấy.

Ghi lại ảnh hưởng này trong báo cáo phân tích.

#### **8.3.2 Mẫu riêng lẻ**

##### **8.3.2.1<sup>1</sup> Làm khô hóa học**

Đối với từng mẫu được phân tích, thêm khoảng 200 g natri sulfat (5.1) và khoảng 50 g magie silicat (5.2) vào bình chứa thủy tinh (6.1). Xác định tổng khối lượng của các chất này với độ chính xác 0,1 g. Sau đó đậy kín bình chứa, trộn hai chất bằng cách lắc và làm mát tới nhiệt độ dưới 10 °C.

Đối với từng mẫu, thêm khoảng 250 g đất (cân tới một số thập phân) cho vào bình chứa thủy tinh với natri sulfat và magie silicat.

Đậy nắp bình chứa và trộn đất và các chất thêm bằng cách lắc. Đặt bình chứa vào tủ lạnh (6.3) và để trong khoảng 12 h đến 16 h. Lắc mạnh bình chứa mỗi giờ trong khoảng 4 h đầu tiên để tránh vón cục. Trước khi kết thúc thời gian sấy, lắc lại mẫu thật mạnh.

Nếu cục đất lớn, ví dụ kích thước lớn hơn 3 cm, được tạo thành trong pha đầu, các cục này có thể được nghiền thủ công cắt bằng thìa trong bình chứa. Quá trình này đặc biệt cần với đất sét nặng.

Nếu hàm lượng ẩm lớn hơn 60 %, thêm natri sulfat thay cho việc giảm lượng mẫu. Nếu mẫu có hàm lượng ẩm thấp và không tạo cục, thì việc làm khô có thể ít hơn 12 h. Nhưng phải đảm bảo đủ thời gian làm khô.

Mẫu phải được giữ trong môi trường mát càng lâu càng tốt, không chỉ trước mà cả sau khi cân.

CHÚ THÍCH 1: Quy trình này ít thích hợp để xác định các hợp chất hữu cơ bay hơi vừa trong bùn hoặc trầm tích có hàm lượng nước cao. Làm khô hóa học những mẫu như thế trước khi nghiền có thể gây ra vấn đề do sấy không đủ và bị vón cục.

CHÚ THÍCH 2: Nếu đất không được trộn đúng với các chất bổ sung trong pha ban đầu, có thể tạo thành các cục đất lớn mà không làm khô thêm.

CHÚ THÍCH 3: Nếu mẫu không được làm khô hoàn toàn trước khi nghiền đông lạnh, mẫu có thể bị nhiễm bẩn đáng kể do máy nghiền. Đặc biệt, các hạt đất có thể không khô hoàn toàn bên trong (sau thời gian làm khô quá ngắn) lại có thời gian lưu giữ tương đối dài trong hòng kẹp của máy nghiền. Việc này dẫn đến việc làm nóng cục đất, và hàm lượng ẩm tràn vào trong máy nghiền. Rất khó loại bỏ sự nhiễm bẩn này và có thể dẫn đến nhiễm bẩn nghiêm trọng các mẫu tiếp theo.

### 8.3.2.2 Nghiền

Nạp đủ nitơ lỏng vào bình chân không Dewar (6.4) sao cho lượng nitơ lỏng phủ được toàn bộ bình chứa polyetylen (6.2) khi đặt vào trong bình chân không Dewar. Chuyển thật nhanh lượng đất và chất bổ sung trong mỗi bình chứa thủy tinh (8.3.2.1) vào bình chứa polyetylen. Đậy kín bình chứa polyetylen và nhúng hoàn toàn trong nitơ lỏng. Để bình chứa cho đến khi nitơ lỏng không sôi mạnh. Làm mát trong khoảng 10 min. Sau khi làm mát hoàn toàn, lấy bình chứa ra khỏi nitơ lỏng và chuyển đất và các chất vào máy nghiền (6.5).

Đặt máy nghiền vào khu vực thông gió tốt. Sau khi xử lý từng mẫu, phải làm sạch máy nghiền để tránh nhiễm bẩn mẫu tiếp theo. Để làm sạch hiệu quả bằng cách nghiền lượng sỏi sạch (5.4) (không bị nhiễm bẩn) và sau đó làm sạch máy nghiền bằng cách hút chân không.

Sau khi nghiền, lấy cẩn thận khay hứng bên dưới máy nghiền và lấy các mẫu thử từ đất đã nghiền. Khi lấy khay hứng, cần xem xét đến ảnh hưởng của bụi mịn bay ra. Đối với lý do này, không di chuyển khay cho đến khi động cơ đã dừng lại vài phút. Tuy nhiên, không đợi quá lâu để tránh làm nóng mẫu. Mẫu thử phải được lấy ra cẩn thận từ khay hứng. Các mẫu phải được lấy theo toàn bộ chiều sâu và trên

## TCVN 8884:2011

(toàn bộ) bề mặt để đảm bảo mẫu thử là đại diện. Trong khi di chuyển khay hứng và lấy mẫu thử, tránh lắc mẫu vì có thể gây ra (thêm) sự phân tách kích thước hạt và khối lượng.

Cân mẫu và bắt đầu tiến hành qui trình chiết đã yêu cầu ngay sau khi cân.

**CẢNH BÁO** – Sử dụng găng tay thích hợp và bảo vệ mặt khi xử lý nitor lỏng và làm lạnh mẫu đất tới  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

– Tại tất cả các thời điểm, sử dụng thiết bị bảo vệ cá nhân bao gồm cả mặt nạ che bụi trong trường hợp bụi bay ra, hơi thạch anh, hoặc chất nhiễm bẩn có trong bụi.

– Chú ý các bình chứa polyetylen là dễ vỡ ở nhiệt độ  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

CHÚ THÍCH 1: Thông thường, mất khoảng nửa giờ để đất đủ lạnh hoàn toàn trong nitor lỏng. Giai đoạn làm mát này có thể kéo dài để đảm bảo mẫu đất được làm lạnh hoàn toàn trong bình chứa.

CHÚ THÍCH 2: Vì khả năng tiếp xúc của đất với thuốc thử tốt hơn, kết quả phân tích sau khi nghiền lạnh có thể cao hơn mẫu chưa xử lý.

Sau khi phân tích, hiệu chỉnh tính hàm lượng chất khô và các chất bổ sung. Tiến hành hiệu chỉnh sau bằng nhân khối lượng đo được với hệ số bổ sung  $f_1$ :

$$m_{s+a} = m \cdot f_1 \quad (1)$$

Trong đó

$m_{s+a}$  là khối lượng của mẫu cộng với chất bổ sung;

$m$  là khối lượng ban đầu của mẫu thử;

$f$  là hệ số bổ sung,

trong đó

$$f_1 = \frac{(m + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{talc}})}{m} \quad (2)$$

trong đó  $m_{\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{talc}}$  là khối lượng của chất bổ sung.

Vì nước có trong mẫu không bị loại bỏ, nên hiệu chỉnh khối lượng của mẫu được tính theo cách này cho khối lượng chất khô như quy định trong TCVN 6647 (ISO 11464).

### 8.3.3 Mẫu tổ hợp

Không thể tạo được mẫu tổ hợp từ các mẫu chưa được xử lý sơ bộ. Đối với mẫu tổ hợp, lấy mẫu theo phương pháp trong 8.3.2. Sau khi chiết, các phần chiết của mẫu đã trộn được kết hợp với nhau với lượng tương đương thành một phần chiết tổ hợp hoặc bằng cách trộn các mẫu thử đã nghiền lạnh trước khi chiết. Ở đây, hàm lượng phải được hiệu chỉnh cho khối lượng chất khô và các chất bổ sung. Sau đó sự hiệu chỉnh có thể được tiến hành bằng cách nhân hàm lượng đo được với hệ số bổ sung  $f_1$  (xem 8.3.2).

Với các mẫu tổ hợp,  $f_1$  là trung bình của các hệ số bổ sung của các mẫu riêng lẻ/đơn:

$$f_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (m + m_{\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{talc}})_i}{\sum_{i=1}^n mi} \quad (3)$$

Trong đó  $n$  là số lượng mẫu được kết hợp.

## 8.4 Hợp chất hữu cơ bay hơi vừa (điểm sôi > 300 °C) – Không thể hoặc không cần thiết phải nghiền

### 8.4.1 Khái quát

Đối với phương pháp này, trộn bằng tay chỉ áp dụng cho qui trình xử lý sơ bộ. Phương pháp này cũng có thể được sử dụng như một phép đo định lượng đối với các hợp chất hữu cơ ít bay hơi nếu qui trình trong 8.3 là cần thiết để có được các kết quả chính xác.

### 8.4.2 Mẫu riêng lẻ

Giữ mẫu lạnh ở nhiệt độ dưới 10 °C càng lâu càng tốt. Thời gian tính từ thời điểm chuyển mẫu ra khỏi tủ lạnh đến khi lấy mẫu thử phải càng ngắn càng tốt. Trộn mẫu trong thùng chứa hoặc trong các thùng riêng biệt. Loại bỏ các phần không phải là đại diện của đất, ví dụ tất cả các mảnh kim loại có thể nhìn thấy. Nếu có thể giảm kích thước các hạt bằng cách nghiền tay (dùng cối và chày). Có thể thực hiện nếu đất chứa nhiều đoạn lạp đã gắn kết nhiều hoặc ít các vật liệu gắn kết yếu và tàn dư thực vật. Lấy các mẫu thử đại diện bằng thìa hoặc ống lấy mẫu lõi. Độ chính xác và độ tái lập sẽ tốt hơn nếu lấy mẫu thử lớn (thông tin bổ sung có thể thu được từ qui trình phân tích có liên quan).

Ngược lại với mẫu thử được chuẩn bị theo 8.3, mẫu được chuẩn bị theo phương pháp này chứa nước không liên kết. Điều này có thể ảnh hưởng lên qui trình phân tích sau khi xử lý sơ bộ, và phải được nêu trong báo cáo thử.

### 8.4.3 Mẫu tổ hợp

Nếu phương pháp này được sử dụng như một phương pháp định lượng, chuẩn bị các mẫu tổ hợp sẽ làm giảm hơn nữa giá trị của các kết quả. Tốt nhất là không chuẩn bị mẫu tổ hợp bằng cách trộn các mẫu đất nhưng trộn lượng tương đương các phần chiết từ các mẫu đất khác nhau.

## 8.5 Đo mẫu trắng

Để xác định xem quá trình xử lý sơ bộ có làm nhiễm bẩn các mẫu đất hay không, tiến hành đo mẫu trắng. Đo mẫu trắng này phải được tiến hành mỗi thời điểm một hợp chất mới (hoặc các nhóm hợp chất) được xác định theo phương pháp xử lý sơ bộ đã qui định trong tiêu chuẩn này, và sau đó thực hiện thường xuyên theo yêu cầu đối với mục đích của kiểm soát chất lượng các kết quả phân tích của phòng thí nghiệm.

## **TCVN 8884:2011**

Để tiến hành đo mẫu trắng theo qui trình 8.3, lấy lượng bằng nhau cát hoặc sỏi đã rửa sạch và nung (5.4) thay cho mẫu đất, và tiến hành theo qui trình đã mô tả.

### **9 Báo cáo thử nghiệm**

Báo cáo thử nghiệm phải chứa ít nhất thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Nhận dạng đầy đủ mẫu đất;
- c) Thời gian và các điều kiện lưu giữ mẫu đất (thời gian từ khi lấy mẫu đất đến khi xử lý sơ bộ hoặc, nếu thời gian lấy mẫu không biết, thì thời gian từ khi phòng thí nghiệm tiếp nhận mẫu đến khi xử lý sơ bộ);
- d) Phương pháp đã sử dụng; đối với các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi theo 8.2, phương pháp cho các hợp chất hữu cơ bay hơi vừa sử dụng máy nghiền theo 8.3 hoặc phương pháp cho các hợp chất hữu cơ bay hơi vừa nếu không thể hoặc không cần thiết phải nghiền theo 8.4. Nếu 8.4 được sử dụng trong những trường hợp khi phải nghiền, thì phải nêu trong báo cáo rằng các kết quả chỉ mang tính biểu thị;
- e) Mọi chi tiết không được qui định trong tiêu chuẩn này hoặc là tùy chọn, cũng như mọi yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả.

## Phụ lục A

(Tham khảo)

### Thông tin liên quan áp suất hơi, điểm sôi và điểm nóng chảy của các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi

Phụ lục này đưa ra tổng quan về các hợp chất hữu cơ bay hơi được xác định thường xuyên trong các cuộc điều tra nghiên cứu đất, với áp suất hơi, điểm sôi và điểm nóng chảy liên quan.

Các hợp chất được sắp xếp trong Bảng A.1 và A.2 theo điểm sôi tăng dần.

Áp suất hơi tại 20 °C là giá trị xấp xỉ. *Handbook of Chemistry and Physics (Sổ tay vật lý và hóa học)* [8] nêu các nhiệt độ có liên quan đối với một số chất để ấn định áp suất hơi (1 mmHg, 10 mmHg, 40 mmHg, 100 mmHg, 400 mmHg và 760 mmHg). Khi áp suất hơi được đưa ra đối với nhiệt độ ở trên và dưới 20 °C, phép nội suy tuyến tính được sử dụng để xác định áp suất hơi, tính bằng kilopascal, tại 20 °C, được nêu trong Bảng A.1 với điểm sôi và điểm nóng chảy của các hợp chất liên quan. Khi tiến hành nội suy, tương quan tuyến tính được thừa nhận giữa nhiệt độ và áp suất hơi toàn bộ giai đoạn xung quanh 20 °C. Vì chỉ quan tâm đến xu hướng trong áp suất hơi liên quan với điểm sôi và điểm nóng chảy của chất phân tích, nên sai số trong phép xấp xỉ là không quan trọng. Nếu áp suất hơi thấp nhất đã nêu (1 mmHg = 0,13 kPa) ở trên 20 °C, nhiệt độ tại nơi mà xảy ra áp suất hơi này và điểm nóng chảy và điểm sôi của hợp chất đã quan tâm được nêu trong Bảng A.2, không thể nội suy trong những trường hợp này.

Bảng A.1 và A.2 chỉ ra mối quan hệ rõ ràng giữa áp suất hơi với điểm sôi. Ngược lại, không có mối quan hệ giữa áp suất hơi với điểm nóng chảy. Khi áp suất hơi giảm, điểm sôi tăng. Khi áp suất hơi chỉ được biết đến như một con số đã giới hạn của hợp chất, thì sự phân loại dựa trên khả năng bay hơi, có quan hệ với điểm sôi hơn áp suất bay hơi.

Đối với nghiên cứu lạnh, sự mất các chất được quan sát đối với chất có điểm sôi ở dưới hoặc gần với điểm sôi của hexadecan [7]. Hexadecan là một trong hầu hết các hợp chất gần đây được chỉ định rõ ràng trong phân tích sắc ký khí của các hydrocacbon bay hơi. Vì thế điểm sôi giới hạn giữa các hợp chất trong nhóm dễ bay hơi và nhóm bay hơi vừa nằm xung quanh 300 °C. Trong tiêu chuẩn này, sự khác biệt được tạo ra giữa hai loại như sau:

- a) Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi:                      điểm sôi < 300 °C
- b) Các hợp chất hữu cơ bay hơi vừa:                      điểm sôi > 300 °C

Bảng A.1 – Các hợp chất bay hơi với áp suất hơi tại 20 °C, điểm sôi và điểm nóng chảy

Hợp chất	Áp suất hơi tại 20 °C kPa	Điểm sôi °C	Điểm nóng chảy °C
Pentan	57,3	36	-130
Diclometan	47,8	40	-95
1,1-Dicloetan	29,0	57	-97
Tricloetan	24,9	61	-64
Hexan	18,2	69	-95
1,1,1-Tricloetan	13,3	74	-31
Tetraclometan	12,0	77	-23
Benzen	10,6	80	6
1,2-dicloetan	9,4	84	-35
2-Metylhexan	7,4	90	-118
3-Metylhexan	6,8	92	-119
Heptan	4,9	98	-91
Toluen	3,5	111	-95
1,1,2-Tricloetan	3,1	113	-37
3-Metylheptan	2,4	115	-121
2-Methylheptan	2,5	118	-110
Octan	1,5	125	-57
Clobenzen	1,2	132	-45
Etylbenzen	1,13	136	-95
<i>p</i> -Xylen	1,08	138	13
<i>m</i> -Xylen	1,05	139	-48
<i>o</i> -Xylen	0,93	144	-25
Nonan	0,75	151	-54
1,3,5-Trimetylbenzen	0,47	165	-45
1,2,4-Trimetylbenzen	0,36	170	-44
Decan	0,24	174	-30
2-Clophenol	0,40	175	7
1,2,3-Trimetylbenzen	0,56	176	-26

**Bảng A.2 – Các hợp chất bay hơi với nhiệt độ tại áp suất hơi 0,13 Pa,  
và điểm sôi và điểm nóng chảy**

Hợp chất	Nhiệt độ °C	Điểm sôi °C	Điểm nóng chảy °C
Benzaldehyd	26	178	-56
Phenol	40	182	41
Butybenzen	23	183	-88
Undecan	33	195	-26
2,4-Diclophenol	53	206	45
Naptalen	53	211	80
3-Clophenol	44	213	33
Dodecan	48	216	-10
2,6-Diclophenol	60	219	68
4-Clophenol	50	220	42
Tridecan	59	234	-6
Tetradecan	75	253	6
Pentadecan	92	270	10
2-Clobiphenyl	89	274	34
Hexadecan	105	287	19
4-clobiphenyl	96	291	76
Heptadecan	115	303	23
Octadecan	120	316	28
Nonadecan	133	330	32
Anthracen	145	340	218
Phenanthren	118	340	100



**Phụ lục B**

(Tham khảo)

**Thẩm định**

Phụ lục B nêu ra các kết quả đã thực hiện ở Hà Lan. Trong biên bản đã sử dụng, các đặc tính tính năng được xác định cho các hợp chất riêng lẻ hoặc các nhóm hợp chất (xem Bảng B.1 đến B.3) như sau:

- Sự biến thiên trong hàm lượng của mẫu chưa phân tán ban đầu;
- Hàm lượng trung bình trong mẫu chưa phân tán ban đầu;
- Sự biến thiên hàm lượng sau khi nghiền mẫu;
- Hàm lượng trung bình sau khi nghiền mẫu.

Không thể khái quát hóa các kết quả. Thậm chí để đưa ra loại đất có khoảng mẫu đất bị nhiễm bẩn rộng mà được thừa nhận trong phòng thí nghiệm (từ đồng nhất đến hoàn toàn không đồng nhất). Các kết quả này không thể bao trùm tất cả các kết quả có thể xảy ra.

**Bảng B.1 – Đo một số thuốc trừ sâu clo hữu cơ và polyclobiphenyl trong mẫu đất sau các qui trình xử lý sơ bộ khác nhau (n = 10)**

Hợp chất	Đã xử lý sơ bộ theo 8.2		Đã xử lý sơ bộ theo 8.3 (nghiền)	
	Hàm lượng trung bình $\mu\text{g.kg}^{-1}\text{d.m.}^{\text{a}}$	Hệ số biến thiên %	Hàm lượng trung bình $\text{g.kg}^{-1}\text{d.m.}^{\text{a}}$	Hệ số biến thiên %
OCP				
$\alpha$ HCH	57	58	49	33
$\beta$ HCH	342	64	301	29
$\gamma$ HCH	100	63	84	26
PCB				
PCB 101	117	71	115	26
PCB 153	82	83	62	35
PCB 138	62	69	53	27
PCB 180	76	71	64	31
	$CV_{av}^{\text{b}} = 68 \%$ $s_{CVav}^{\text{c}} = 8 \%$ (Abs.)		$CV_{av}^{\text{b}} = 30 \%$ $s_{CVav}^{\text{c}} = 3,6 \%$ (Abs.)	
<sup>a</sup> d.m. = chất khô <sup>b</sup> $CV_{av}$ = hệ số biến thiên trung bình <sup>c</sup> $s_{CVav}$ = độ lệch chuẩn trong hệ số biến thiên này				

Bảng B.2 – Đo dầu khoáng trong một số mẫu đất sau các qui trình xử lý sơ bộ khác nhau

(n = 10)

Loại mẫu	Đã xử lý sơ bộ theo 8.2		Đã xử lý sơ bộ theo 8.3 (nghiên)	
	Hàm lượng trung bình mg.kg <sup>-1</sup> d.m. <sup>a</sup>	Hệ số biến thiên %	Hàm lượng trung bình mg.kg <sup>-1</sup> d.m. <sup>a</sup>	Hệ số biến thiên %
Đất sét với dầu nhẹ	48	30	34	39
Đất sét với dầu nặng	41	21	61	25
Đất cát với dầu nhẹ	102	40	180	49
Đất cát với dầu nhẹ	424	26	603	22
Đất sét với dầu nhẹ	680	15	758	23
Đất sét với dầu nặng	1 890	45	2 460	42
Đất cát với dầu nặng	3 670	32	3 610	34
	CV <sub>av</sub> <sup>b</sup> = 26 % s <sub>CVav</sub> <sup>c</sup> = 14,6 % (Abs.)		CV <sub>av</sub> <sup>b</sup> = 33 % s <sub>CVav</sub> <sup>c</sup> = 10,5 % (Abs.)	
<sup>a</sup> d.m. = chất khô <sup>b</sup> CV <sub>av</sub> = hệ số biến thiên trung bình <sup>c</sup> s <sub>CVav</sub> = độ lệch chuẩn trong hệ số biến thiên này				

Bảng B.3 – Phép đo các hydrocacbon thơm đa vòng (PAHs) trong các mẫu đất sau các qui trình xử lý sơ bộ khác nhau

Loại mẫu	Đã xử lý sơ bộ theo 8.2		Đã xử lý sơ bộ theo 8.3 (nghiên)	
	Hàm lượng trung bình mg.kg <sup>-1</sup> d.m. <sup>a</sup>	Hệ số biến thiên %	Hàm lượng trung bình mg.kg <sup>-1</sup> d.m. <sup>a</sup>	Hệ số biến thiên %
Đất	33,1	23	33,5	12
Đất + rom <sup>b</sup>	45,9	4,5	38,5	16
CHÚ THÍCH: Đối với mẫu đất, n = 10; đối với mẫu đất đã trộn với rom, n = 5. PAHs được biểu thị là 10 PAHs trong danh mục quốc gia.				
<sup>a</sup> d.m. = chất khô <sup>b</sup> Sau khi nghiên, tách mẫu gây ra bởi sự khác nhau về mật độ của đất và rom				

**Thư mục tài liệu tham khảo**

- [1] TCVN 8061 (ISO 10382), *Chất lượng đất – Xác định hóa chất bảo vệ thực vật cho clo hữu cơ và polychlorin biphenyl – Phương pháp sắc ký khí với detector bẫy electron.*
  - [2] TCVN 7369 (ISO/TR 11046), *Chất lượng đất - Xác định hàm lượng dầu khoáng - Phương pháp phổ hồng ngoại và sắc ký khí.*
  - [3] TCVN 6647:2007 (ISO 11464:1994), *Chất lượng đất – Xử lý sơ bộ mẫu để phân tích lý hóa*
  - [4] ISO 13877, *Soil quality – Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons – Method using high-performance liquid chromatography*
  - [5] ISO 14154, *Soil quality – Determination of selected phenols and chlorophenols – Gas-chromatographic method*
  - [6] ISO 15009, *Soil quality – Gas chromatographic determination of the content of volatile aromatic hydrocarbons, naphthalene and volatile halogenated hydrocarbons – Purge-and-trap method with thermal desorption*
  - [7] LAME, F.P.J., *The relation between particle size, sample size and variation in samples taken from polluted soil*, TNO, Delft, 1991
  - [8] *CRC handbook of Chemistry and Physics*
-