

**TCVN 6655 : 2000
ISO 10693 : 1995**

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG
CACBONAT – PHƯƠNG PHÁP THỂ TÍCH**

*Soil quality – Determination of carbonate
content – Volumetric method*

HÀ NỘI -2000

Lời nói đầu

TCVN 6655 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO 10963 : 1995.

TCVN 6655 : 2000 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, Công nghệ và Môi trường ban hành

Chất lượng đất – Xác định hàm lượng cacbonat – Phương pháp thể tích

Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định hàm lượng cacbonat trong các mẫu đất.

Tiêu chuẩn này áp dụng cho tất cả các loại mẫu đất được làm khô trong không khí.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

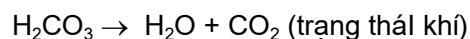
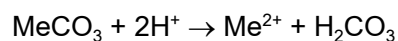
TCVN 4851 : 1989 (ISO 3696 : 1987) Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

TCVN 6647 : 2000 (ISO 11464 : 1994) Chất lượng đất – Xử lý sơ bộ mẫu 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.

3 Nguyên tắc

Cho axit clohidric vào mẫu đất để phân huỷ bất kỳ dạng cacbonat nào có trong mẫu. Phản ứng được đơn giản hoá như sau (Me là kim loại) :



Thể tích cacbon dioxit tạo thành được đo bằng bộ Scheibler (5.1), và so sánh với thể tích cacbon dioxit tạo ra bởi canxi cacbonat tinh khiết. Để tránh phải hiệu chỉnh kết quả đo do khác nhau về nhiệt độ và áp suất, tất cả các phép xác định đều phải thực hiện trong cùng một điều kiện. Việc xác định nên tiến hành trong phòng điều chỉnh được nhiệt độ.

TCVN 6655 : 2000

Chú thích

1) Hàm lượng cacbonat được biểu thị theo nồng độ đương lượng canxi cacbonat (CaCO_3). Trong thực tế, tất cả cacbonat và bicacbonat có mặt trong mẫu đều được đo. Nhiều cacbonat xuất hiện dưới dạng canxit và aragonit (CaCO_3), dolomit [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], siderit (FeCO_3) và rodocroxit (MnCO_3). Các loại đất ở những vùng khô, có thể có natri cacbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Khi đã biết chắc chắn dạng cacbonat chủ yếu có mặt trong đất cần nghiên cứu không phải là canxi cacbonat, thì có thể sử dụng hàm lượng cuối cùng của dạng này.

2) Các loại khí khác được tạo thành [thí dụ, hidro sunfua (H_2S) trong các mẫu đất kỵ khí chứa sunfua] có thể dẫn đến đánh giá quá mức hàm lượng cacbonat. Trong các trường hợp như thế, khí được tạo thành nên được làm sạch và đo thể tích của nó bằng một cách khác (xem [1] trong phụ lục A). Khi biết chắc rằng trong các mẫu đất có sunfua, thì cho thủy ngân (II) clorua (HgCl_2) vào dung dịch axit clohidric để tạo nên thủy ngân (II) sunfua (HgS) không tan.

4 Thuốc thử

Chỉ sử dụng thuốc thử đạt độ tinh khiết phân tích.

4.1 Nước, có độ dẫn điện riêng không lớn hơn 0,2 mS/m ở nhiệt độ 25°C (nước đạt chất lượng cấp 2 của TCVN 4851 - 89 (ISO 3696)).

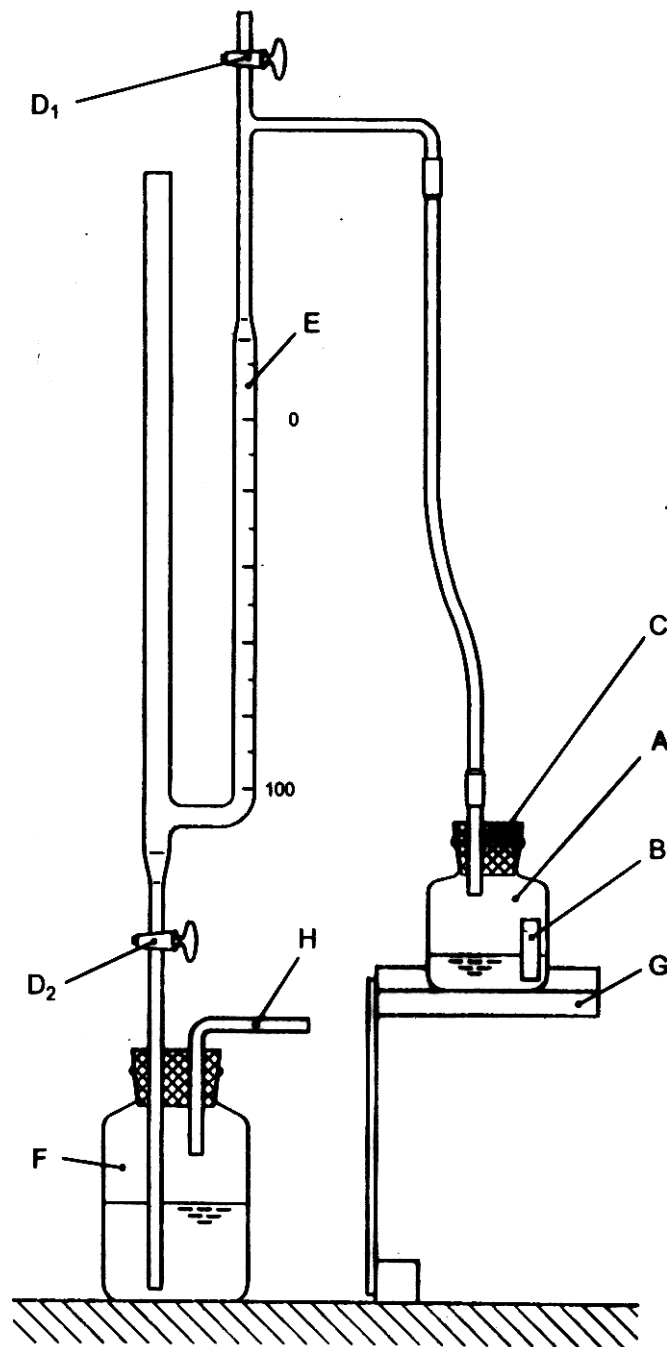
4.2 Axit clohidric, $c(\text{HCl}) = 4 \text{ mol/l}$.

Pha loãng 340 ml axit clohidric đậm đặc ($\rho = 1,19 \text{ g/ml}$) bằng nước (4.1) cho đến 1 000 ml.

4.3 Canxi cacbonat, (CaCO_3), dạng bột.

5 Thiết bị, dụng cụ

5.1 Bộ Scheibler cải biên, thích hợp để tiến hành thử mẫu đơn (xem hình 1). Thí dụ về một thiết bị, cùng với chỉ số mức nước trước và sau khi đo, được nêu trong hình 2.



A Bình phản ứng (5.3)

B Cốt nhựa (5.4) có chứa axit clohidric (4.2)

C Nút cao su

D₁ Van khoá

D₂ Van khoá

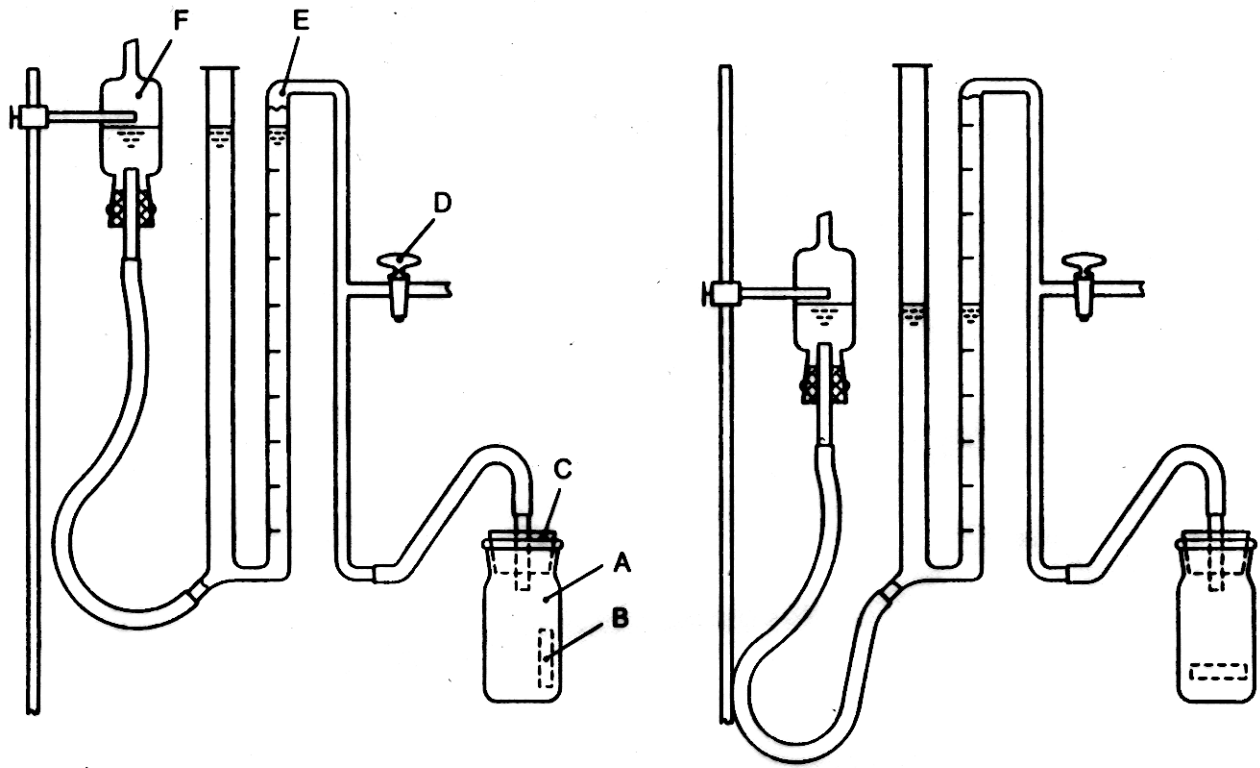
E Ống hiệu chuẩn hình chữ U

F Bình đựng nước

G Giá lắc

H Ống dẫn khí

Hình 1 — Thí dụ về thiết bị Schebler để xác định mẫu đơn



a) Trạng thái trước khi đo

b) Trạng thái sau khi đo

A Bình phản ứng (5.3)

B Cốc nhựa (5.4) có chứa axit clohidric (4.2)

C Nút cao su

D Van khoá

E Ống hiệu chuẩn hình chữ U

F Bình đựng nước

Hình 2 — Thí dụ về một bộ Scheibler đơn

Chú thích

- 3) Đối với phép xác định qui định trong tiêu chuẩn này, sử dụng thiết bị Scheibler có hai ống thủy tinh hiệu chuẩn hình chữ U, mỗi ống có dung tích 100 ml. Cũng có thể sử dụng các ống có dung tích khác (nghĩa là 50 ml hoặc 200 ml). Trong trường hợp này cần sử dụng khối lượng phần mẫu thử thích hợp.
- 4) Nhiệt độ của nước trong hệ thống nên bằng nhiệt độ môi trường xung quanh.
- 5) Khi chỉ cần phân tích một vài mẫu đất, thì tối thiểu năm bộ Scheibler là đủ. Trong trường hợp này, các bình phản ứng có thể lắc bằng tay. Tuy nhiên, sau đó cần phải tính đến sự thay đổi nhiệt độ không khí trong bình.
- 6) Khi hạ thấp mức nước trong ống bên trái (xem hình 2) đồng thời đóng van lại, tạo sự giảm áp trong ống bên phải. Thỉnh thoảng bằng cách tạo giảm áp như thế, có thể kiểm tra được sự rò rỉ của thiết bị.

5.2 Cân phân tích, có độ chính xác ít nhất là 0,1 mg.

5.3 Bình phản ứng, có dung tích 150 ml và có cổ rộng.

5.4 Cốc nhựa, có dung tích khoảng 10 ml, có thể lọt qua cổ của bình phản ứng (5.3).

5.5 Bộ kẹp, chịu được axit.

5.6 Mặt kính đồng hồ.

6 Mẫu thí nghiệm

Sử dụng các mẫu đất được làm khô trong không khí có cỡ hạt nhỏ hơn 2 mm đã được xử lý sơ bộ theo TCVN 6647: 2000 (ISO 11464). Sử dụng một phần mẫu thí nghiệm để xác định hàm lượng nước theo TCVN 6648 : 2000 (ISO 11465).

7 Cách tiến hành

7.1 Chuẩn bị

Để thử sơ bộ, cho một ít axit clohidric (4.2) vào một phần đất trên mặt kính đồng hồ (5.6). Hàm lượng cacbonat của mẫu có thể ước tính trên cơ sở cường độ và thời gian sủi; xem bảng 1. Từ bảng 1, xác định khối lượng phần mẫu thử cần thiết cho phép xác định trong 7.2.

Bảng 1 - Mối liên quan giữa cường độ và thời gian sủi, hàm lượng cacbonat ước tính của đất và khối lượng phần mẫu thử

Cường độ sủi	Hàm lượng cacbonat g/kg	Khối lượng phần mẫu thử g
Không có hoặc rất ít	< 20	10
Rõ, nhưng trong thời gian ngắn	20 đến 80	5
Mạnh, trong thời gian dài	80 đến 160	2,5
Rất mạnh, trong thời gian dài	> 160	≤ 1

Chú thích

- 7) Nếu phần mẫu thử nhỏ hơn 2 g, nên lấy từ phần đại diện của mẫu thí nghiệm đã được nghiền đến cỡ hạt nhỏ hơn 250 µm [theo TCVN 6647 : 2000: (ISO 11464)].
- 8) Đất có pH - H₂O nhỏ hơn 6,5 chỉ chứa cacbonat trong một số trường hợp đặc biệt (thí dụ, đất mới rắc vôi hoặc có mặt cacbonat với độ hoà tan thấp như vỏ sò).

7.2 Tiến hành đo

Các phép xác định mẫu thử, mẫu trắng và hàm lượng canxi cacbonat dùng để làm chất chuẩn phải được thực hiện đồng thời trong phòng có nhiệt độ và áp suất thay đổi không đáng kể trong quá trình đo.

Đối với mỗi dãy, thực hiện hai phép thử trắng và hai mẫu chuẩn tương ứng 0,200 g và 0,400 g canxi cacbonat (4.3).

Cân phần mẫu thử đại diện của mẫu thí nghiệm (xem 7.1 và bảng 1). Chuyển hết lượng này sang bình phản ứng (5.3) và cho thêm 20 ml nước (4.1). Cân các chuẩn canxi cacbonat 0,200 g và 0,400 g, chuyển các lượng này sang các bình phản ứng (5.3) và cho thêm 20 ml nước (4.1). Để xác định mẫu trắng, sử dụng các bình phản ứng chứa 20 ml nước.

Đặt các bình phản ứng này vào các bộ Scheibler (5.1, xem hình 1) sao cho mẫu trắng và mẫu chuẩn được lấy ngẫu nhiên. Mở van D₁ và D₂ và đưa mức nước trong ống H đến 3 ml đối với các mẫu thử và các chuẩn, và đưa đến 20 ml và 80 ml đối với các mẫu trắng tương ứng. Đóng van D₂.

Làm đầy cốc nhựa (5.4) bằng 7 ml axit clohidric (4.2) và dùng kẹp (5.5) đặt cốc này vào bình phản ứng chứa phần mẫu thử. Chú ý không để axit clohidric tiếp xúc với đất trước khi bình phản ứng được nối với bộ Scheibler.

Làm ướt các nút cao su của bộ Scheibler bằng nước và nối các bình phản ứng. Đóng van D₁ và kiểm tra lại một lần nữa mức nước trong các ống. Cho axit clohidric từ cốc (5.4) vào đất thật cẩn thận bằng cách nghiêng bình

phản ứng. Khí tạo thành sẽ làm cho nước trong ống bên phải hạ thấp xuống và cùng lúc đó mức nước trong ống bên trái sẽ dâng lên. Lắc trong 5 phút và ghi lại thể tích khí nó đã ổn định. Nếu thể tích này còn thay đổi, tiếp tục lắc cho đến khi ổn định thể tích, nhưng thời gian lắc không quá 1 h. Ghi lại thể tích. Chú ý, trong quá trình lắc không để mức nước của hai ống chênh lệch nhau quá 3 ml. Điều này có thể kiểm soát được bằng cách mở van D₂. Cuối giai đoạn lắc, đưa các mức nước trong hai ống về ngang nhau và đo thể tích khí trong ống hiệu chuẩn với độ chính xác đến 0,1 ml.

Chú thích

- 9) Thay đổi về thể tích của các mẫu trắng không nên vượt quá 1,0 ml.
- 10) Với các loại đất có hàm lượng chất hữu cơ cao thì nên cho nhiều nước hơn.

8 Tính toán kết quả

Tính sự thay đổi thể tích của khí do mẫu thử (V_1), các chuẩn canxi cacbonat (V_2) và mẫu trắng (V_3) tạo thành bằng cách lấy giá trị cuối cùng trừ đi giá trị ban đầu trong ống hiệu chuẩn.

Tính hàm lượng cacbonat của mẫu theo công thức :

$$w(\text{CaCO}_3) = 1000 \times \frac{m_2(V_1 - V_3)}{m_1(V_2 - V_3)} \times \frac{100 + w(\text{H}_2\text{O})}{100}$$

trong đó

$w_{(\text{CaCO}_3)}$ là hàm lượng cacbonat của đất khô kiệt, tính bằng gam trên kilogam;

m_1 là khối lượng phần mẫu thử, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng trung bình của các chuẩn canxi cacbonat, tính bằng gam;

V_1 là thể tích cacbon dioxit được tạo thành do phản ứng của phần mẫu thử, tính bằng mililit;

V_2 là thể tích trung bình của cacbon dioxit được tạo thành bởi các chuẩn canxi cacbonat, tính bằng mililit;

V_3 là sự thay đổi thể tích trong các phép thử mẫu trắng (giá trị này có thể là âm), tính bằng mililit;

$w_{(\text{H}_2\text{O})}$ là hàm lượng nước của mẫu đất khô, xác định được theo TCVN 6648 : 2000 (ISO 11465), biểu thị bằng phần trăm khối lượng.

9 Độ lặp lại

Độ lặp lại của phép xác định hàm lượng cacbonat được tiến hành trong hai phép đo riêng rẽ, kế tiếp nhau phải thỏa mãn các yêu cầu trong bảng 2.

Bảng 2 - Độ lặp lại

Hàm lượng cacbonat g/kg	Độ biến thiên được chấp nhận
từ 0 đến 50	3 g/kg
> 50 đến 150	6% giá trị
> 150 đến 180	9 g/kg
> 180	5% giá trị

10 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả phải gồm thông tin sau :

- a) theo tiêu chuẩn này;
- b) mọi thông tin cần thiết để nhận biết đầy đủ về mẫu thử;
- c) kết quả xác định được làm tròn số, tính theo đất khô kiệt, biểu thị theo canxi cacbonat hoặc dạng đặc biệt khác của cacbonat, khi biết rõ trong mẫu phần lớn tồn tại dạng đó;
- d) bất kỳ chi tiết nào khác không qui định trong tiêu chuẩn này hoặc tùy ý lựa chọn, hoặc các yếu tố khác có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(tham khảo)

Kết quả thử của liên phòng thí nghiệm về xác định hàm lượng cacbonat trong đất

Một thử nghiệm liên phòng thí nghiệm do trường Nông nghiệp Wageningen (Hà lan) tổ chức nhằm kiểm tra qui trình qui định trong tiêu chuẩn này vào năm 1993.

Đối với thử nghiệm của liên phòng thí nghiệm này, việc xác định hàm lượng cacbonat của năm loại đất do 9 phòng thí nghiệm tham gia thực hiện.

Tổng kết các kết quả thử nghiệm này được đưa ra trong bảng A.1.

Độ lặp lại, r , và độ tái lập, R , nêu trong bảng A.1 được tính theo TCVN 4550 - 88 (ISO 5725 - 86) Độ chính xác của phương pháp thử nghiệm - Xác định độ lặp lại và độ tái lập của phương pháp thử chuẩn bằng các thử nghiệm của liên phòng thí nghiệm.

Bảng A.1 - Kết quả thử của liên phòng thí nghiệm về xác định hàm lượng cacbonat

Mẫu đất số	Nguồn gốc	Giá trị trung bình g/kg	r	R	n
1	Anh	662	31,8	94,8	9
2	Pháp	540	28,4	55,0	9
3	Pháp	158	7,6	18,6	8
4	Hà lan	66	3,8	19,2	9
5	Achentina	1	2,0	3,3	9

n = số phòng thí nghiệm còn lại sau khi trừ số phòng không đạt

Phụ lục B

(tham khảo)

Tài liệu tham khảo

- [1] Allison, L.E. Thiết bị đốt ướt và qui trình đối với cacbon hữu cơ và vô cơ trong các loại đất. Soil Science Society of America Proc. 24 (1960), trang 36-40.

