

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.

Chất lượng đất – Xác định lưu huỳnh 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 qui định có thể áp dụng được trước khi sử dụng.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này mô tả qui 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.

2 Tiêu chuẩn viện dẫn

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.

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 1 150 °C trong một dòng khí có oxy. Hợp chất lưu huỳnh hữu cơ và vô cơ được chuyển hoá thành SO₂. 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 < 1 350 °C, SO₃ có thể được tạo thành nếu dư oxy. SO₃ sẽ bị khử thành SO₂ nếu sử dụng hoá chất thích hợp, ví dụ đồng (Cu). SO₂ 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 hoá 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 huỷ 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 $\geq 1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ hoặc dùng chất hỗ trợ nền như WO_3 hoặc V_2O_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	$\leq 0,1$
Từ 1 đến 0,1	$\leq 0,01$
< 0,1	$\leq 0,001$

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 1 150 °C và phát hiện SO₂ 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 suất 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 qui 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 thí nghiệm 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
