

**ĐẤT XÂY DỰNG CÔNG TRÌNH THỦY LỢI -
PHƯƠNG PHÁP THÍ NGHIỆM TRONG PHÒNG
ĐỂ XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CHẤT HỮU CƠ CỦA ĐẤT**

Soils. Laboratory method of determination of organic material content in soil

1. QUY ĐỊNH CHUNG

- 1.1. Tiêu chuẩn này quy định phương pháp thí nghiệm trong phòng để xác định hàm lượng chất hữu cơ của đất (loại sét, đất bụi, đất cát và vật liệu hỗn hợp cát, bụi, sét lấp nhét trong lỗ hổng của các đất sỏi, sạn; đất cuội, dăm), dùng cho xây dựng công trình thủy lợi.
- 1.2. Thuật ngữ dùng trong tiêu chuẩn
 - Chất hữu cơ trong đất là các tàn tích thực vật, động vật, vi sinh vật, v.v... đã bị phân huỷ tới mức không thể lấy ra khỏi đất bằng tay, ký hiệu là OM (organic material). Hàm lượng chất hữu cơ của mẫu thử ký hiệu là P_{OM} (% khối lượng).
 - Cacbon hữu cơ là thành phần cacbon có trong chất hữu cơ, ký hiệu là OC (organic cacbon). Hàm lượng cacbon hữu cơ của mẫu thử ký hiệu là P_{OC} (% khối lượng).
- 1.3. Phương pháp thí nghiệm

Dùng phương pháp kali bicromat (do Walkley - Black thiết lập).

Ghi chú: Phương pháp hydro peoxyt hoặc phương pháp nung đều cho kết quả kém chính xác nên không được đề cập trong tiêu chuẩn này.
- 1.4. Mẫu đất lấy về phòng thí nghiệm để xác định hàm lượng chất hữu cơ phải đảm bảo tính đại diện và theo tiêu chuẩn 14 TCN 124 - 2002.
- 1.5. Cần loại bỏ sunfua và clorua trong mẫu thí nghiệm trước khi tiến hành xác định hàm lượng chất hữu cơ.

2. PHƯƠNG PHÁP KALI BICROMAT

2.1. Nguyên lý

Oxy hoá chất hữu cơ trong đất bằng dung dịch kali bicromat trong môi trường axit sunfuric tại nhiệt độ hoà tan axit sunfuric đậm đặc vào dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 1N, sao cho có dư $K_2Cr_2O_7$. Chuẩn độ lượng dư $K_2Cr_2O_7$ bằng dung dịch muối sắt II amoni sunfat (muối mohr) tiêu chuẩn.

2.2. Thiết bị, dụng cụ

- Tủ sấy 300°C có rơle tự điều chỉnh nhiệt độ và nhiệt kế kèm theo.
- Bình hút ẩm có chất hút ẩm silicagel.
- Các cân kỹ thuật có độ chính xác 0,10; 0,01g.
- Các cân phân tích độ có chính xác 0,001 hoặc 0,0001 g.
- Cối và chày bằng sứ hoặc thủy tinh, đầu chày bọc cao su.
- Các sàng thí nghiệm lỗ 2mm; 0,25mm.
- Hộp chia mẫu nhiều rãnh hoặc dụng cụ chia mẫu thích hợp.
- Các ống đong bằng thủy tinh có dung tích chuẩn 10; 25; 50; 100; 250; 500 và 1000 ml.

- Ống hút (pipet) chia vạch chính xác đến 1 ml.
- Ống chuẩn độ (buret) các loại dung tích 10ml; 25 ml, chia vạch chính xác đến 0,1 ml.
- Ống nhỏ giọt.
- Bình tam giác, các loại có dung tích 50 ml; 100 ml; 250 ml; 500 ml; 1000 ml.
- Giấy lọc định tính.
- Bếp đun.
- Và các dụng cụ thí nghiệm thường dùng khác.

2.3. Hoá chất

Chỉ dùng các hoá chất tinh khiết phân tích (tkpt)

2.3.1. Dung dịch kali bicromat chuẩn 1N (0,167 mol/L):

Cân chính xác 49,04g kali bicromat ($K_2Cr_2O_7$) đã sấy khô ở $150^\circ C$, hoà tan vào nước cất thành 1 lít bằng bình định mức. Bảo quản dung dịch trong lọ, nút kín.

Ghi chú: Đây là dung dịch bền, nồng độ không thay đổi trong một thời gian dài. Chú ý: $K_2Cr_2O_7$ có thể kết tinh lại khi nhiệt độ thấp; nếu có kết tinh thì làm ấm dung dịch trong bình bằng cách đặt bình vào nước ấm, lắc cho tan kết tinh thì được dung dịch đồng nhất.

2.3.2. Axit sunfuric đậm đặc (tkpt), khối lượng riêng 1,84g/ml.

2.3.3. Dung dịch axit sunfuric 1 mol/L:

Pha loãng 55ml H_2SO_4 đậm đặc loại tkpt vào nước cất thành 1 lít. Bảo quản dung dịch trong lọ, nút kín.

2.3.4. Axit clohydric đậm đặc (tkpt), khối lượng riêng 1,18g/ml.

2.3.5. Dung dịch axit clohydric 25% (V/V):

Pha loãng 250ml HCl đậm đặc (tkpt) thành 1 lít bằng nước cất. Bảo quản dung dịch trong lọ, nút kín.

2.3.6. Dung dịch sắt II amoni sunfat (muối mohr) khoảng 0,5M:

Hoà tan 196 g muối mohr [$FeSO_4(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$ loại tkpt] vào 50 ml H_2SO_4 đậm đặc, rồi pha loãng trong nước cất thành 1 lít. Bảo quản dung dịch trong lọ thủy tinh, nút kín, tránh xâm nhập oxy của không khí.

Cảnh báo: Cần phải thật cẩn thận khi pha loãng axit H_2SO_4 đậm đặc. Tuyệt đối không được đổ nước vào axit H_2SO_4 đậm đặc vì như vậy sẽ rất nguy hiểm.

2.3.7. Axit photphoric đậm đặc (tkpt), khối lượng riêng 1,70g/ml.

2.3.8. Các chất chỉ thị màu: có thể sử dụng một trong các dung dịch chỉ thị màu sau:

- Bari diphenyl amin sunfonat 0,16 % (w/v) trong nước cất.
- Axit phenylantranilic ($C_{13}H_{11}O_2N$): hoà tan 0,1g phenylantranilic và 0,1g Na_2CO_3 trong nước cất thành 100 ml, bảo quản trong lọ thủy tinh nút nhám.

2.3.9. Giấy thử axetat chì: nhúng giấy lọc định tính vào dung dịch axetat chì 10% trong vài phút, lấy ra phơi khô trong không khí. Khi dùng, cắt thành từng băng giấy nhỏ rộng khoảng 0,5cm.

Ghi chú: Dung dịch axetat chì 10%: hoà tan 10 g axetat chì vào nước cất thành 100 ml.

2.3.10. Giấy quỳ xanh

2.3.11. Dung dịch nitrat bạc 0,1 mol/L: hoà tan 1,70g $AgNO_3$ (tkpt) vào nước cất thành 100ml, được bảo quản trong lọ nhỏ giọt màu nâu.

2.4. Quy trình

2.4.1. Chuẩn bị mẫu thí nghiệm

- 2.4.1.1. Đem mẫu đất phơi khô không khí ở trong phòng (tốt nhất là phòng có máy hút ẩm hoặc có quạt thông gió), không phơi khô đất ở ngoài trời nắng và gió. Có thể làm khô đất bằng sấy trong tủ sấy ở $45 \sim 50^{\circ}\text{C}$ trong khoảng 1-2 giờ. Quy ước đất được làm khô như vậy là đất khô không khí.
- 2.4.1.2. Dùng cối và chày bằng sứ hoặc thủy tinh, đầu chày bọc cao su để nghiền vụn đất. Sau đó, trộn thật đều đất rồi dùng hộp chia mẫu nhiều rãnh hoặc bằng phương pháp chia đôi liên tiếp để lấy ra một lượng đất đại diện dùng thí nghiệm. Lượng đất đại diện cần lấy phụ thuộc vào loại đất, sao cho từ đó nhận được không ít hơn 100g phần đất hạt lọt sàng lỗ 2mm.
- Có thể tham khảo căn cứ sau:
- 300 gam, đối với đất sét hoặc đất bụi.
 - 500 gam, đối với đất cát.
 - 3000 gam, đối với đất sỏi sạn chứa nhiều hạt bụi và hạt sét.
- 2.4.1.3. Tiếp tục nghiền vụn lượng đất đại diện đã lấy, rồi sàng đất qua sàng lỗ 2mm. Phải bảo đảm sau khi sàng, các hạt sỏi, sạn nằm lại trên sàng đều sạch, không có các hạt bụi, hạt sét bám dính.
- 2.4.1.4. Thu hết phần sỏi sạn nằm lại trên sàng 2mm vào khay đựng khô, sạch và đã biết khối lượng. Đem sấy khô sỏi sạn ở $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi, để nguội trong bình hút ẩm, rồi cân khối lượng khô kiệt của phần sỏi sạn, G_s (g), chính xác đến 0,1g.
- 2.4.1.5. Thu hết phần đất hạt lọt sàng lỗ 2mm và tiếp tục nghiền vụn cho lọt hết qua sàng lỗ 0,25 mm rồi cân khối lượng G_d của nó chính xác đến 0,1g. Sau đó, trộn thật đều đất, lấy mẫu đại diện xác định độ ẩm W_d (%) theo tiêu chuẩn 14 TCN 125 - 2002, rồi tiếp tục làm theo điều 2.4.1.6.
- 2.4.1.6. Cân chính xác đến 0,01 g một lượng 50 g đất và một lượng 5g đất dùng để thí nghiệm; đựng đất còn lại vào túi nilon và buộc kín miệng túi bằng vòng cao su để dự phòng khi cần lấy mẫu thí nghiệm bổ sung.
- 2.4.2. Loại bỏ sunfua và clorua ra khỏi mẫu đất thí nghiệm trước khi tiến hành xác định hàm lượng chất hữu cơ.
- 2.4.2.1. Thí nghiệm định tính sunfua
- Cho mẫu thử nghiệm 5 g (đã lấy theo điều 2.4.1.6) vào bình tam giác dung tích 250ml, thêm vào đó 20 ml dung dịch axit clohydric 25%;
 - Đun bình đựng dung dịch đất trên bếp yếu, đồng thời kiểm tra sự có mặt sunfua trong đất bằng cách hơ trên miệng bình một mảnh giấy thử axetat chì. Giấy sẽ chuyển thành màu đen nếu đất có chứa sunfua hydro, thì phải rửa mẫu theo điều 2.4.2.2 để loại bỏ sunfua ra khỏi đất trước khi tiến hành xác định hàm lượng chất hữu cơ; nếu không có sunfua thì bỏ qua thao tác điều 2.4.2.2, nhưng cần rửa mẫu để loại bỏ clorua theo điều 2.4.2.3.
- 2.4.2.2. Rửa mẫu để loại bỏ sunfua ra khỏi đất
- Cho mẫu đất dung thí nghiệm (50 g đã lấy theo điều 2.4.1.6) vào bình tam giác dung tích 250 ml;
 - Thêm dần từng lượng nhỏ axit sunfuric 1mol/L vào bình chứa mẫu và lắc đều, cho đến khi không còn sunfua hydro trong đất (khi hơ giấy axetat chì trên miệng bình không thấy giấy bị nhuộm màu đen).
 - Tắm ướt giấy lọc định tính và lót vào phễu $\Phi 10$ cm sao cho kín khắp mặt trong của phễu. Dùng bình tia và bằng nước cất để chuyển hết mẫu dung dịch đất trong bình tam giác vào phễu lọc và rửa mẫu bằng nước cất. Cần thận để giữ lại tất cả các hạt rắn; rửa mẫu cho đến khi hết axit (dùng giấy quỳ màu xanh để thử);
- 2.4.2.3. Tiếp tục dùng nước cất rửa mẫu trên phễu lọc để loại bỏ clorua ra khỏi đất, đến khi không còn thấy đục khi dùng một giọt nitrat bạc để thử nước lọc chảy ra ở cuống phễu.

2.4.2.4. Đem sấy khô giấy lọc và đất ở trên đó trong khoảng 3 - 4 giờ ở 45 ~ 50°C, rồi để nguội trong bình hút ẩm. Sau đó, cẩn thận bóc bỏ giấy lọc, thu hết đất và nghiền lại cho lọt hết qua sàng lỗ 0,25mm.

Chú ý: Dùng chổi lông mềm quét mặt giấy lọc, cối nghiền và đầu chày để thu hết các hạt mịn của đất.

2.4.2.5. Cân chính xác đến 0,01 g khối lượng của mẫu đất sau khi loại bỏ sunfua và clorua (G_1) Trộn đất thật đều, lấy mẫu đại diện xác định độ ẩm W (%) theo tiêu chuẩn 14 TCN 125 - 2002; bảo quản đất còn lại trong túi nilon và buộc kín miệng túi bằng vòng cao su để dùng xác định hàm lượng chất hữu cơ.

2.4.3. Thí nghiệm xác định hàm lượng chất hữu cơ của đất

2.4.3.1. Từ mẫu đất đã được chuẩn bị ở điều 2.4.2.5, cân chính xác đến 0,001 g một lượng (G_m) bằng 1g hoặc 0,500 g đối với đất có ít chất hữu cơ (hoặc 0,200 g đối với đất có nhiều chất hữu cơ) cho vào bình tam giác dung tích 250 ml đã được rửa sạch và sấy khô.

2.4.3.2. Dùng pipet thêm chính xác 10 ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 1N, lắc bình trộn đều dung dịch đất.

2.4.3.3. Thêm nhanh 20 ml H_2SO_4 đậm đặc từ xi lanh hoặc ống đong chuẩn. Lắc đều hỗn hợp.

2.4.3.4. Đặt bình tam giác chứa mẫu lên tấm amiăng cách nhiệt trong 30 phút để oxy hoá chất hữu cơ.

Chú ý: không được đặt bình ở nơi lạnh hoặc có gió lùa;

2.4.3.5. Thêm 100 ml nước cất, sau đó thêm 10 ml axit photphoric, lắc đều hỗn hợp rồi để thật nguội (phải để thật nguội vì nếu không thì quá trình chuẩn độ sắt II có thể bị oxy hoá bởi oxy của không khí).

2.4.3.6. Thêm 0,5 ml chỉ thị phenylantranilic axit và chuẩn độ bicromat kali dư bằng dung dịch muối mohr 0,5 M.

Chú ý: khi tới gần điểm kết thúc, màu dung dịch trở nên xanh tím đậm, cần nhỏ từng giọt dung dịch muối mohr cho đến khi màu của dung dịch đột ngột chuyển sang màu xanh lá cây là kết thúc. Đọc thể tích dung dịch muối mohr tiêu tốn, V_m (ml), chính xác đến 0,05 ml.

2.4.3.7. Tiến hành thí nghiệm mẫu trắng (không có đất, chỉ có nước cất và các hoá chất sử dụng như với mẫu thử): các bước tiến hành trình tự như với mẫu thử, đọc thể tích dung dịch muối mohr tiêu tốn, V_o (ml), chính xác đến 0,05 ml. Làm ít nhất 3 mẫu trắng để lấy trị V_o trung bình.

2.5. Tính kết quả

2.5.1. Hàm lượng P_m (% khối lượng) của phần hạt lọt sàng lỗ 2 mm của đất được tính theo công thức:

$$P_m(\%) = \frac{G_d}{G_d + G_s \cdot K} \cdot 100$$

Trong đó:

G_s : khối lượng khô kiệt của phần hạt sỏi sạn (hạt > 2mm) của đất được xác định ở điều 2.4.1.4, g;

G_d : khối lượng khô không khí của phần hạt lọt sàng lỗ 2mm của đất được xác định ở điều 2.4.1.5, g;

K: hệ số khô kiệt của phần hạt nhỏ hơn 2 mm của đất;

$K = 1 + 0,01 W_d$, với W_d (%) là độ ẩm của phần hạt lọt sàng 2 mm khô không khí của đất được xác định ở điều 2.4.1.5.

2.5.2. Hàm lượng cacbon hữu cơ P_{OC} (% khối lượng) của mẫu thí nghiệm phần hạt lọt sàng lỗ 2 mm của đất được theo công thức 1:

$$P_{oc}(\%) = \frac{10(V_0 - V_m) \cdot 3}{V_0} \cdot \frac{1}{1000} \cdot \frac{100}{75} \cdot \frac{K}{G_m} \cdot 100 \quad (1)$$

Công thức trên được rút gọn lại là:

$$P_{oc}(\%) = \frac{4(V_0 - V_m) \cdot K}{V_0 \cdot G_m}$$

Trong đó:

10: số ml dung dịch bicromat kali chuẩn 1N đã dùng trong thí nghiệm mẫu cũng như trong thí nghiệm mẫu trắng;

V_0 : số ml dung dịch muối mohr tiêu chuẩn 0,5 M tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu trắng;

V_m : số ml dung dịch muối mohr 0,5 M tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu đất;

3: đương lượng của cacbon trong phản ứng oxy hoá chất hữu cơ;

1/1000: hệ số chuyển đổi miligam sang gam;

K: hệ số khô kiệt của đất, tính từ độ ẩm của đất xác định theo 2.4.2.5;

G_m : khối lượng mẫu đất hạt lọt sàng 2 mm đã được nghiền nhỏ lọt sàng 0,25 mm dùng thí nghiệm xác định hàm lượng chất hữu cơ, xác định theo điều 2.4.3.1, (g);

100/75: hệ số hiệu chỉnh trên cơ sở phương pháp này Walkley - Black đã xác định oxy hoá được 75% tổng số cacbon chất hữu cơ;

100: hệ số quy về %

2.5.3. Hàm lượng chất hữu cơ P_{OM} (%) của mẫu thí nghiệm phần hạt < 2mm của đất được tính chuyển từ P_{OC} (%) bằng cách nhân trị số P_{OC} với hệ số 1,724:

$$P_{OM}(\%) = P_{OC} \cdot 1,724$$

Ghi chú:

1. Hàm lượng chất hữu cơ của mẫu đất thành phần đầy đủ (kể cả phần đất hạt > 2mm), $P_{(OM)tp}$ (%), xác định theo công thức:

$$P_{(OM)tp} = P_{OM} \cdot \frac{P_m}{100}$$

Trong đó: P_{OM} : hàm lượng chất hữu cơ phần hạt lọt sàng 2mm của đất, %;

P_m : hàm lượng phần hạt lọt sàng 2mm của đất, %.

2. Phương pháp này có kết quả tốt, khi thí nghiệm còn dư trên 40% $K_2Cr_2O_7$ (còn 4 mili đương lượng) và phải chuẩn độ hết 8 ml dung dịch mohr 0,5 M. Trường hợp mẫu có màu xanh sau khi oxy hoá, hoặc chuẩn độ với số ml muối mohr dưới 8 ml thì cần làm lại thí nghiệm với lượng mẫu đất ít hơn.

3. Với 10ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 1N chỉ có thể oxy hoá tối đa 43mg chất hữu cơ, để xác định hàm lượng chất hữu cơ thì cần lượng mẫu đất khô không khí như sau:

a. 1g đối với đất có hàm lượng chất hữu cơ (ước lượng) < 3%.

0,500 g đối với đất có hàm lượng chất hữu cơ (ước lượng) 3 - 6 %.

0,200 g đối với đất có hàm lượng chất hữu cơ (ước lượng) 6 - 8 %.

Chú ý: Sử dụng 10ml dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ 1N và 20ml axit sunfuric đậm đặc để oxy hoá chất hữu cơ.

b. 0,200 g đối với đất có hàm lượng chất hữu cơ (ước lượng) > 8%; đất than bùn hoá.

Chú ý: Sử dụng 20 ml dung dịch chuẩn $K_2Cr_2O_7$ 1N và 40 ml axit sunfuric đậm đặc để oxy hoá chất hữu cơ.

Trên cơ sở quy ước phương pháp oxy hoá được 75 % cacbon hữu cơ, hàm lượng cacbon hữu cơ P_{OC} (%), tính theo công thức:

$$P_{OC} (\%) = \frac{8(V_0 - V_m) \cdot K}{V_0 \cdot G_m}$$

Trong đó, các ký hiệu như ở công thức 1.

Hàm lượng chất hữu cơ P_{OM} (%), tính theo công thức:

$$P_{OM} (\%) = P_{OC} (\%) \cdot 1,724$$

2.6. Báo cáo thí nghiệm

Phải khẳng định thí nghiệm tiến hành theo tiêu chuẩn này và gồm các thông tin sau:

- Tên công trình; hạng mục công trình;
- Số hiệu mẫu đất và vị trí lấy mẫu;
- Tên cơ quan và phòng thí nghiệm;
- Phương pháp thí nghiệm, tiêu chuẩn áp dụng;
- Kết quả phân tích:
 - + Số hiệu mẫu thí nghiệm;
 - + Hàm lượng phần đất hạt lọt sàng 2mm (%);
 - + Hàm lượng cacbon hữu cơ, P_{OC} (%) của phần đất hạt lọt sàng 2mm;
 - + Hàm lượng chất hữu cơ P_{OM} (%) của phần đất hạt lọt sàng 2mm;
 - + Hàm lượng chất hữu cơ $P_{(OM)tp}$ (%) của mẫu đất thành phần đầu đủ;
- Các thông tin khác có liên quan.