

**TCVN**

**TIÊU CHUẨN QUỐC GIA**

**TCVN 10682:2015**

Xuất bản lần 1

**PHÂN BÓN – XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NITRAT –  
PHƯƠNG PHÁP KJELDAHL**

*Fertilizers – Determination of Nitrate content by Kjeldahl method*

**HÀ NỘI – 2015**



## **Lời nói đầu**

**TCVN 10682:2015** do Viện Thổ nhưỡng Nông hoá biên soạn, Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.



## Phân bón – Xác định hàm lượng nitrat – Phương pháp Kjeldahl

*Fertilizers – Determination of nitrate content by Kjeldahl method*

### 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng nitơ dạng nitrat trong phân bón bằng phương pháp Kjeldahl.

### 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau đây là cần thiết để áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng 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 4851:1989 (ISO 3696:1987), *Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*.

### 3 Phân loại

Phân bón chứa nitơ ở dạng nitrat có thể chia thành hai nhóm:

**3.1 Nhóm một:** Bao gồm các loại phân bón chứa nitơ ở dạng khoáng như nitrat amôn và phân khoáng hỗn hợp NK, NPK, NP, NPKS.

**3.2 Nhóm hai:** Bao gồm các loại phân bón có chứa nitrat ở cả dạng phân có thành phần hữu cơ như phân hữu cơ truyền thống, hữu cơ sinh học, hữu cơ vi sinh, hữu cơ khoáng.

### 4 Nguyên tắc

Hàm lượng nitrat trong phân bón được xác định bằng hiệu số giữa hàm lượng đạm tổng số có khử nitrat và không khử nitrat theo phương pháp Kjeldahl.

## 5 Thuốc thử

Hoá chất sử dụng để pha các chất chuẩn đạt loại tinh khiết hoá học, hoá chất sử dụng để phân tích đạt loại tinh khiết phân tích.

**5.1 Nước cất**, nước sử dụng trong quá trình phân tích có độ tinh khiết phù hợp với quy định trong TCVN 4851 (ISO 3639).

**5.2 Axit sunfuric đậm đặc** ( $H_2SO_4$ ).

**5.3 Kẽm kim loại (Zn)**, dạng bột mịn.

**5.4 Axit salixilic**.

**5.5 Natri thiosulfat**,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

**5.6 Dung dịch axit tiêu chuẩn** (HCl hoặc  $H_2SO_4$ ), nồng độ 0,1; 0,2; 0,5 N: pha từ ống tiêu chuẩn.

**5.7 Dung dịch NaOH**, nồng độ 40 %:

Cân 400 g NaOH vào cốc dung tích 1000 ml, thêm 400 ml nước, khuấy tan, chuyển vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch định mức. Để yên dung dịch hai ngày cho lắng hết cặn cacbonat, sử dụng phần dung dịch trong. Bảo quản dung dịch này trong bình nhựa kín.

**5.8 Dung dịch axit boric** ( $HBO_3$ ), nồng độ 5 %:

Cân 50 g axit boric vào cốc dung tích 1000 ml, thêm 900 ml nước nóng, khuấy tan, để nguội; thêm 20 ml dung dịch chỉ thị màu hỗn hợp, trộn đều; sau đó nhỏ từng giọt dung dịch NaOH 0,1 M cho đến khi toàn bộ dung dịch có màu đỏ tía nhạt (pH khoảng 5), chuyển vào bình định mức dung tích 1000 ml, thêm nước đến vạch định mức, lắc trộn đều, dung dịch được chuẩn bị trước khi sử dụng. Bảo quản kín ở 20 °C trong lọ màu nâu;

Có thể pha riêng dung dịch axit boric, khi sử dụng cứ 50 ml axit boric cần cho thêm 10 giọt hỗn hợp chỉ thị màu, sau đó nhỏ từng giọt dung dịch NaOH 0,1M cho đến khi dung dịch có màu đỏ tía nhạt (pH khoảng 5).

**5.9 Hỗn hợp axit salisilic trong  $H_2SO_4$  đậm đặc:**

Hòa tan 50 g axit salisilic trong 1 l  $H_2SO_4$  đậm đặc.

**5.10 Hỗn hợp xúc tác  $K_2SO_4$  và Se:**

Nghiền nhỏ từng loại 100 g  $K_2SO_4$  và 1 g Se, trộn đều, nghiền lại một lần nữa, đựng trong lọ khô.

**5.11 Dung dịch chỉ thị màu hỗn hợp bromocresol xanh - metyl đỏ:**

Cân 0,1 g bromocresol xanh lục và 0,7 g metyl đỏ hoà tan trong 100 ml etanol 95 %. Bảo quản kín ở 20 °C trong lọ màu nâu.

**5.12 Dung dịch chỉ thị màu hỗn hợp metyl xanh và metyl đỏ:**

Hoà tan 0,05 g metyl xanh vào 5 ml nước cất, thêm vào đó 100 ml etanol 95 % và hoà tan thêm 0,15 g metyl đỏ, khuấy cho tan hết, bảo quản kín ở 20 °C trong lọ màu nâu

**5.13 Dung dịch tiêu chuẩn amoni sulfat**, nồng độ 0,5 mg N/ml: pha từ ống tiêu chuẩn.

**5.14 Thuốc thử Nessler,  $K_2HgI_4$ :**

Hòa tan 50g KI trong 50 ml nước cất. Thêm vào đó dung dịch  $HgCl_2$  bão hòa (khoảng 22g  $HgCl_2$  trong 350 ml nước cất) cho đến khi dư, điều này được nhận biết do có kết tủa xuất hiện. Sau đó để thêm 200ml NaOH 5N và pha loãng bằng nước cất đến 1l. Để yên cho lắng cặn, chỉ dùng phần nước lọc trong.

**6 Thiết bị, dụng cụ**

Sử dụng các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm và các thiết bị, dụng cụ như sau:

**6.1 Bình phân huỷ mẫu**, dung tích 250 ml.

**6.2. Bếp phân huỷ mẫu**, điều khiển được nhiệt độ.

**6.3 Thiết bị chưng cất Kjeldahl**, dung tích 250 ml gồm các phần chính:

**6.3.1 Ống sinh hàn**.

**6.3.2 Bình cất Kjeldahl**, dung tích 250 ml (Nếu đun trực tiếp sử dụng bình đáy cầu dung tích 1000 ml).

**6.3.3 Đầu tránh bắn**, có đầu vào đầu ra và nối với phễu nhỏ giọt.

**6.3.4 Phễu nhỏ giọt có khoá**.

**6.3.5 Bình hứng**, dung tích 250 ml (hoặc 500 ml).

**6.4 Cân phân tích**, độ chính xác 0,0002 g.

**6.5 Rây**, đường kính lỗ 2 mm.

**6.6 Buret**, dung tích 50 ml, độ chính xác 0,1 ml.

**6.7 Bình định mức**, dung tích 100; 200; 1000 ml.

**7 Chuẩn bị mẫu**

**7.1 Phân bón rạn rắn:** Chuẩn bị mẫu theo TCVN 10683:2015

**7.2 Phân bón dạng lỏng**

**7.2.1 Dạng dung dịch:** Mẫu lấy ban đầu ít nhất phải lớn hơn 50 ml, trước khi lấy mẫu để tiến hành phép thử, mẫu phải được lắc đều.

**7.2.2 Dạng lỏng sền sệt:** Mẫu lấy ban đầu ít nhất phải lớn hơn 200 g, trước khi lấy mẫu để tiến hành phép thử, mẫu phải được trộn đều, cân mẫu bằng dụng cụ cân mẫu ướt.

**8 Cách tiến hành**

**8.1 Lắp đặt, kiểm tra thiết bị chưng cất Kjeldahl:**

## TCVN 10682:2015

**8.1.1** Tùy theo thực tế của mỗi thiết bị mà cách lắp đặt có thể khác nhau, nhưng phải tuyệt đối kín trong suốt quá trình hoạt động, có khả năng điều chỉnh được tốc độ cắt và tốc độ ngưng.

**8.1.2** Trước khi chưng cất mẫu phải kiểm tra thiết bị Kjeldhal bằng cách chưng cất 50 ml dung dịch tiêu chuẩn amoni sulfat 0,5 mg N/mL (5.13) với kiềm. Chuẩn độ lượng nitơ trong bình hứng hết 17,85 ml  $\pm$  0,1 mL dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn acid chlohydric 0,1 N (5.6) là đạt yêu cầu, nếu ít hơn là do thiết bị cất bị hở, nếu lớn hơn có thể là do bị bắn kiềm từ bình cất hoặc do thiết bị không sạch, cần khắc phục và kiểm tra lại.

## 8.2 Phân hủy mẫu

### 8.2.1 Phân hủy mẫu xác định N tổng số không khử nitrat ( $N_{kk}$ )

Phân hủy với hai nhóm mẫu khác nhau (xem 3).

#### 8.2.1.1 Sử dụng $H_2SO_4$ để phân hủy mẫu nhóm một:

Cân từ 1 g đến 2 g mẫu có độ chính xác đến 0,001 g đã được chuẩn bị theo (7.1.3) hoặc (7.1.4) hoặc (7.1.5) hay (7.2.2) hoặc 1 ml đến 2 ml đã được chuẩn bị theo (7.2.1) cho vào bình phân hủy (không để dính mẫu ở cổ và thành bình);

Thêm 10 ml nước;

Thêm 10 ml  $H_2SO_4$  đậm đặc;

Chuẩn bị đồng thời hai mẫu trắng không có mẫu thử, tiến hành đồng nhất điều kiện như mẫu thử;

Đun nóng từ từ trên bếp cho đến khi hết sủi bọt (có thể cho thêm một chút parafin để giảm bớt bọt, tránh trào);

Tăng dần nhiệt độ tới 200 °C đun sôi nhẹ đến khi khói trắng bay lên (khoảng 60 min). Tiếp tục đun thêm 30 min, không để khô;

Để nguội, thêm từ từ 50 ml nước, đun sôi 10 min;

Chuyển dung dịch và cặn trong bình phân hủy sang bình định mức dung tích 200 ml, thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều, lọc hoặc để lắng. Đây là dung dịch A để xác định nitơ.

#### 8.2.1.2 Sử dụng $H_2SO_4$ và hỗn hợp xúc tác $K_2SO_4$ và Se (5.10) để phân hủy mẫu nhóm hai:

Cân từ 1 g đến 2 g mẫu có độ chính xác đến 0,001 g đã được xử lý theo (7.1.3) hoặc (7.1.4) hoặc (7.1.5) hay (7.2.2) hoặc 1 ml đến 2 ml đã được chuẩn bị theo (7.2.1) cho vào bình phân hủy (không để dính mẫu ở cổ và thành bình);

Thêm 1 g hỗn hợp xúc tác (5.10), thêm 25 ml  $H_2SO_4$  đậm đặc (5.2);

Chuẩn bị đồng thời hai mẫu trắng không có mẫu thử, tiến hành đồng nhất điều kiện như mẫu thử trên bếp cho đến khi hết sủi bọt (có thể cho thêm một chút parafin để giảm bớt bọt, tránh trào);

Tăng dần nhiệt độ lên 200 °C khoảng 120 min, có khói trắng bay lên;



Tiếp tục tăng dần nhiệt độ lên 350 °C trong khoảng 60 min đến khi dung dịch mẫu trắng trong là được, không để khô;

Để nguội, thêm từ từ 50 ml nước cất, đun sôi 10 min;

Chuyển sang bình định mức dung tích 200 ml, thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều, lọc hoặc để lắng trong. Gọi đây là dung dịch A để xác định nitơ.

### 8.2.2 Phân hủy mẫu xác định N tổng số có khử nitrat (N<sub>ck</sub>)

Cho lượng mẫu cân từ 1 g đến 2 g có độ chính xác đến 0,001 g đã được chuẩn bị theo (7.1.3) hoặc (7.1.4) hoặc (7.1.5) hay (7.2.2) hoặc 1 ml đến 2 ml đã được chuẩn bị theo (7.2.1) vào bình phân hủy;

Cho thêm 20 ml đến 40 ml hỗn hợp axit salisilic và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5.9), lắc cho đến khi hỗn hợp được trộn đều, để lắng tối thiểu 30 phút, tốt nhất là để lắng qua đêm;

Cho 5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (5.5) hay 2 g bột Zn mịn (5.3), lắc đều và cho lắng khoảng 5 min, sau đó đun nóng trên ngọn lửa nhỏ cho đến khi ngừng sủi bọt;

Ngắt nguồn nhiệt, cho vào 1 g hỗn hợp xúc tác K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và Se (5.10);

Đun cho đến khi dung dịch trong, sau đó để thêm với khoảng thời gian lớn hơn hoặc bằng 30 min ( 2 h cho mẫu có chứa hữu cơ);

Chuyển sang bình định mức dung tích 200 ml, thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều, lọc hoặc để lắng trong. Gọi đây là dung dịch B để xác định nitơ;

CHÚ THÍCH 1: Quá trình phân hủy mẫu phải theo dõi thường xuyên, đặc biệt ở giai đoạn đầu, không để trào bắn mẫu ra ngoài, không để khô mẫu (luôn luôn dư axit ít nhất 2 ml, nếu thiếu phải cho thêm axit).

## 8.3 Chứng cất amoni

### 8.3.1 Chuẩn bị bình hứng

8.3.1.1 Lấy vào bình hứng có dung tích 250 ml một lượng dung dịch axit boric đã có hỗn hợp chỉ thị màu (5.8). Lựa chọn lượng axit boric và nồng độ axit tiêu chuẩn thích hợp để chuẩn độ phù hợp với lượng nitơ có trong bình cất (bảng 1).

**Bảng 1- Hướng dẫn lựa chọn lượng axit boric và nồng độ axit tiêu chuẩn**

| Dự kiến lượng nitơ có trong bình cất | Lượng axit boric tối thiểu, ml | Nồng độ axit tiêu chuẩn (HCl hoặc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), N |
|--------------------------------------|--------------------------------|---|
| Dưới 30 mg N                         | 15                             | 0,1 hoặc 0,2  |
| Từ 30 mg đến 50 mg N                 | 25                             | 0,2 hoặc 0,5  |
| Từ 50 mg đến 100 mg N                | 50                             | 0,2 hoặc 0,5  |
| Từ 100 mg đến 200 mg N               | 100                            | 0,5   |

8.3.1.2 Đặt bình hứng dưới ống sinh hàn (nhúng đuôi ống sinh hàn vào dung dịch axit boric khoảng 2 mm).

### 8.3.2 Chứng cất

**8.3.2.1** Chuyển vào bình cất có dung tích 250 ml (nếu đun trực tiếp sử dụng bình cầu dung tích 1000 ml) một lượng từ dung dịch A (hay từ dung dịch B) sau phân huỷ có chứa khoảng 30 mg N đến 200 mg N, tráng phễu và dụng cụ đong bằng nước cất dồn vào bình cất.

**8.3.2.2** Cho hệ thống làm lạnh hoạt động.

**8.3.2.3** Cho 50 ml dung dịch NaOH 40 % (5.7) qua phễu nhỏ rọt vào bình cất, giữ lại 1 ml trên phễu sau đó dùng khoảng 50 ml nước cất tráng phễu và chuyển nước tráng vào bình cất, giữ lại trên phễu 1 ml, khoá phễu và cho nước cất 1/2 phễu.

**8.3.2.4** Tiến hành cất amoni, điều chỉnh tốc độ sôi và tốc độ ngưng lạnh để nhiệt độ nước sau khi ngưng khoảng 35 °C.

**8.3.2.5** Kết thúc quá trình cất khi hết amoni (khi dung dịch ngưng khoảng 150 ml với lượng nitơ trong bình cất có dưới 100 mg N và 200 ml với lượng nitơ trong bình cất có nhiều hơn 100 mg N). Thử bằng thuốc thử Nessler (5.14).

**8.3.2.6** Hạ thấp bình hứng, tia rửa đuôi ống sinh hàn vào bình hứng, để nguội.

### 8.4 Chuẩn độ

**8.4.1** Chuẩn độ amonitaborat bằng dung dịch axit tiêu chuẩn HCl hoặc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5.6), lắc liên tục cho đến khi chuyển màu đột ngột.

**8.4.2** Nếu chỉ thị là hỗn hợp bromocresol xanh-metyl đỏ thì màu của dung dịch chuyển từ xanh sang tím nhạt. Nếu chỉ thị hỗn hợp metyl xanh-metyl đỏ thì màu của dung dịch chuyển từ xanh lục sang tím đỏ.

## 9 Tính kết quả

**9.1** Hàm lượng nitơ % N-NO<sub>3</sub> theo phần trăm khối lượng được tính theo công thức:

$$\%N-NO_3 = \%N_{ck} - \%N_{kk} \quad (1)$$

**9.1.1** N tổng số có khử nitrat (N<sub>ck</sub>) được tính theo công thức:

$$\%N_{ck} = \frac{(a - b) \times N \times 0,01401}{m} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó:

*a* Thể tích dung dịch axit tiêu chuẩn tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ mẫu thử tính bằng mililít (ml);

*b* Thể tích dung dịch axit tiêu chuẩn tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ mẫu trắng tính bằng mililít (ml);

*N* Nồng độ đương lượng axit tiêu chuẩn (N);

0,01401 mili đương lượng gam của nitơ (g);

*m* Khối lượng mẫu tương ứng với thể tích dịch trích chứng cất tính bằng gam (g).

**9.1.2** N tổng số không khử nitrat (N<sub>kk</sub>) được tính theo công thức:

$$\%N_{kk} = \frac{(a_1 - b_1) \times N \times 0,01401}{m_1} \times 100$$

Trong đó:

$a_1$  Thể tích dung dịch axit tiêu chuẩn tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ mẫu thử tính bằng mililít (ml);

$b_1$  Thể tích dung dịch axit tiêu chuẩn tiêu tốn trong quá trình chuẩn độ mẫu trắng tính bằng mililít (ml);

$N$  Nồng độ đương lượng axit tiêu chuẩn (N);

0,01401 mili đương lượng gam của nitơ (g);

$m_1$  Khối lượng mẫu tương ứng với thể tích dịch trích chứng cất tính bằng gam (g).

**9.2** Kết quả phép thử là giá trị trung bình các kết quả của ít nhất hai lần thử được tiến hành song song. Nếu sai lệch giữa các lần thử lớn hơn 5 % so với giá trị trung bình của phép thử thì phải tiến hành lại.

## 10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm cần bao gồm những thông tin sau:

- a) Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) Đặc điểm nhận dạng mẫu;
- c) Kết quả thử nghiệm;
- d) Mọi thao tác không quy định trong tiêu chuẩn này, hoặc được coi là tùy chọn và các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm;
- e) Ngày thử nghiệm.

**Thư mục tài liệu tham khảo**

[1] TCVN 8557:2010, *Phân bón – Phương pháp xác định nitơ tổng số (phân không chứa nitrat)*.

[2] AOAC Official Method 955.04, *Nitrogen (Total) in Fertilizers (mục D)*.

---