

TCVN

TIÊU CHUẨN VIỆT NAM

TCVN 11401:2016

Xuất bản lần 1

**PHÂN BÓN - XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG MANGAN Ở
DẠNG CHELAT BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ
NGUYÊN TỬ NGỌN LỬA**

*Fertilizers - Determination of chelated manganese content
by flame atomic absorption spectrometry*

HÀ NỘI - 2016

Lời nói đầu

TCVN 11401:2016 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 mangan ở dạng chelat bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

Fertilizers - Determination of chelated manganese content by flame atomic absorption spectrometry

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định hàm lượng mangan ở dạng chelat trong phân bón bằng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa.

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 cho phân tích trong phòng thí nghiệm - Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.*
- TCVN 9297:2012, *Phân bón – Phương pháp xác định độ ẩm.*
- TCVN 10683:2015 (ISO 8358:1991), *Phân bón rắn – Phương pháp chuẩn bị mẫu để xác định các chỉ tiêu hóa học và vật lý.*

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này sử dụng thuật ngữ và định nghĩa sau:

3.1

Mangan ở dạng chelat (Chelated manganese)

Hợp chất phức của nhiều phối tử hữu cơ với nguyên tử trung tâm mangan.

4 Nguyên tắc

Mẫu phân bón có chứa mangan ở dạng chelat được xử lý với dung dịch amoni sulfua $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ trong môi trường đệm amoni axetat $(\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO})$ có pH = 7 để tạo kết tủa MnS. Loại bỏ kết tủa, vô cơ hóa dung dịch mangan ở dạng chelat thu được và xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa.

5 Thuốc thử

Từ khi có quy định khác, trong quá trình phân tích chỉ sử dụng hóa chất, thuốc thử có cấp tinh khiết phân tích và tinh khiết phân tích quang phổ, sử dụng nước có cấp tinh khiết phù hợp TCVN 4851:1989 (ISO 3696:1987) hoặc nước có cấp tinh khiết tương đương.

5.1 Axit nitric (HNO_3) , 65 %; d = 1,42 g/ml.

5.2 Axit clohydric (HCl) , 37 %; d = 1,18 g/ml.

5.3 Dung dịch amoni sulfua $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; d = 68,15 mg/l.

5.4 Amoni axetat $(\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO})$, tinh thể.

5.5 Dung dịch amoni hydroxit (NH_4OH) , 25 %; d = 0,91 mg/l.

5.6 Dung dịch amoni hydroxit (NH_4OH) , 10 %.

Thêm 400 ml dung dịch amoni hydroxit (NH_4OH) 25 % (5.5) vào bình định mức có dung tích 1000 ml đã chứa sẵn khoảng 500 ml nước, thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

5.7 Dung dịch axit clohydric (HCl) , 10 %.

Thêm 270 ml axit clohydric (HCl) 37 % (5.2) vào bình định mức có dung tích 1000 ml đã chứa sẵn khoảng 500 ml nước, để nguội và thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

5.8 Dung dịch axit clohydric (HCl) , 1 %.

Lấy 100 ml dung dịch axit clohydric (HCl) 10 % (5.7) vào bình định mức dung tích 1000 ml đã chứa sẵn khoảng 500 ml nước, để nguội và thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

5.9 Dung dịch đệm amoni axetat $(\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO})$, 1 mol/l (pH = 7).

Hòa tan 77,08 g amoni axetat $(\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO})$ (5.4) vào bình định mức có dung tích 1000 ml đã chứa sẵn khoảng 400 ml nước, sau đó thêm nước đến khoảng 950 ml. Lắc đều, kiểm tra độ pH của dung dịch bằng thiết bị đo pH (6.13) và thêm dung dịch amoni hydroxit NH_4OH 10 % (5.6) hoặc HCl 10 % (5.7) cho đến pH = 7. Thêm nước đến vạch mức, lắc đều.

5.10 Dung dịch phân hủy mẫu

Pha hỗn hợp axit nitric (HNO_3) 65 % (5.1) và axit clohydric (HCl) 37 % (5.2) tỷ lệ 1:3 theo thể tích (Pha ngay trước khi sử dụng).

5.11 Dung dịch chuẩn gốc mangan, 1000 mg/l.

5.12 Dung dịch chuẩn mangan, 50 mg/l.

Dùng pipet lấy 5 ml dung dịch chuẩn gốc mangan 1000 mg/l (5.11) cho vào bình định mức dung tích 100 ml, thêm dung dịch axit clohydric (HCl) 1 % (5.8) tới vạch mức, lắc đều.

5.13 Dây dung dịch chuẩn mangan, nồng độ từ 0 mg/l đến 5 mg/l.

Pha dây dung dịch chuẩn mangan trong axit clohydric (HCl) 1 % (5.8). Sử dụng bảy bình định mức dung tích 100 ml, cho vào mỗi bình thứ tự số millilit dung dịch tiêu chuẩn mangan 50 mg/l (5.12), dung dịch axit clohydric (HCl) 1 % (5.8) vừa đủ 100 ml, lắc đều. Dây dung dịch chuẩn mangan (xem bảng 1).

Bảng 1 – Dây dung dịch chuẩn mangan nồng độ từ 0 mg/l đến 5 mg/l

Số hiệu bình	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Thể tích dung dịch chuẩn mangan (5.12) lấy vào mỗi bình (ml)	0	1	2	4	6	8	10
Thể tích dung dịch axit clohydric (HCl) 1 % (5.8) (ml)	100	99	98	96	94	92	90
Nồng độ dung dịch chuẩn mangan thu được (mg/l)	0,00	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00

Dung dịch chuẩn mangan (5.12) chỉ nên sử dụng trong khoảng 20 ngày kể từ ngày pha. Dây dung dịch chuẩn mangan (5.13) chỉ sử dụng trong một ngày sau khi pha.

6 Thiết bị và 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 Quy định chung

Tất cả các bình thủy tinh phải được làm sạch trước khi sử dụng xác định nguyên tố mangan, có thể bằng cách ngâm trong dung dịch axit nitric (HNO_3) 5 % (v/v) ít nhất 6 h, sau đó xúc rửa bằng nước và tráng lại bằng nước trước khi dùng.

6.2 Cân phân tích, có độ chính xác 0,0001 g.

6.3 Thiết bị phân hủy mẫu, có bộ phận điều chỉnh nhiệt độ.

6.4 Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử, có đèn catốt rỗng hoặc đèn phóng điện không cực phù hợp với nguyên tố mangan hoặc có thể dùng đèn phổ liên tục có biến điệu, hệ thống hiệu chỉnh nền và đầu đốt thích hợp với ngọn lửa không khí/axetylen.

6.5 Bình tam giác, dung tích 100; 250 ml.

6.6 Bình định mức, dung tích 50; 100; 1000 ml.

6.7 Phễu lọc, đường kính từ 6 cm đến 10 cm.

6.8 Pipet, dung tích 1; 2; 5; 10 ml, có độ chính xác 0,01 ml.

6.9 Cốc chịu nhiệt, dung tích 100 ml.

6.10 Bình phân hủy mẫu, dung tích 100 ml.

6.11 Ống đồng, dung tích 250 ml.

6.12 Giấy lọc, cỡ lỗ 10 - 20 μm .

6.13 pH mét

6.14 Đũa thủy tinh

6.15 Thiết bị cách thủy

7 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

7.1 Phân bón dạng rắn

Mẫu được chuẩn bị theo TCVN 10683:2015 (ISO 8358:1991).

7.2 Phân bón dạng lỏng

7.2.1 Dạng dung dịch

Mẫu thử dạng dung dịch đựng trong chai hoặc lọ trước khi tiến hành lấy mẫu phải được lắc đều, sau đó lấy mẫu ban đầu ít nhất 50 ml, lắc đều mẫu ban đầu và tiến hành lấy mẫu thực hiện phép thử.

7.2.2 Dạng lỏng sền sệt

Mẫu thử dạng lỏng sền sệt đựng trong chai hoặc lọ trước khi tiến hành lấy mẫu phải được trộn đều, sau đó lấy mẫu ban đầu ít nhất 200 g, dùng đũa thủy tinh trộn đều mẫu ban đầu và tiến hành lấy mẫu thực hiện phép thử.

8 Cách tiến hành

8.1 Tách mangan chelat

8.1.1 Mẫu thử

8.1.1.1 Cân khoảng 0,5 g đến 2 g mẫu đã được chuẩn bị (7.1 và 7.2.2), chính xác đến $\pm 0,0001$ g hoặc hút khoảng 2 ml đến 3 ml mẫu đã được chuẩn bị (7.2.1) bằng pipet, chính xác đến $\pm 0,01$ ml.

8.1.1.2 Cho mẫu vào cốc dung tích 100 ml (6.9) có chứa sẵn khoảng 30 ml dung dịch đệm amoni axetat (5.9), dùng đũa thủy tinh khuấy đều trong 5 min để hòa tan hết mangan ở dạng chelat.

8.1.1.3 Đun cách thủy dung dịch mẫu đến nhiệt độ khoảng $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, nhỏ từng giọt amoni sulfua $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (5.3) vào dung dịch mẫu, vừa nhỏ vừa dùng đũa thủy tinh khuấy đều dung dịch mẫu đến khi ngừng tạo thêm kết tủa có màu tối, cho dư thêm hai giọt amoni sulfua $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (5.3). Lọc dung dịch qua giấy lọc cỡ lỗ 10 - 20 μm (6.12) vào bình phân hủy mẫu (6.10) và rửa bằng nước đến khi hết ion S^{2-} . Nhỏ vài giọt nước rửa mẫu vào dung dịch muối mangan II tan trong nước nếu không thấy xuất hiện kết tủa thì khi đó đã rửa hết ion S^{2-} . Sau khi kết thúc quá trình lọc và rửa, dung dịch mẫu thu được chính là dung dịch mangan ở dạng chelat, cô cạn dung dịch mẫu cho đến sền sệt thì đem đi phân hủy (8.2).

8.1.2 Mẫu trắng

Phải chuẩn bị đồng thời hai mẫu trắng và tiến hành các bước tương tự như mẫu thử (8.1.1.2 đến 8.1.1.3).

8.2 Phân hủy mẫu

8.2.1 Cho 15 ml hỗn hợp dung dịch phân hủy mẫu (5.10) vào bình phân hủy có chứa mẫu (8.1.1.3), ngâm ít nhất 4 h hoặc qua đêm.

8.2.2 Đặt bình phân hủy có chứa mẫu (8.2.1) lên thiết bị phân hủy mẫu (6.3), tăng nhiệt độ từ từ đến $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, đun sôi khoảng 1 h.

8.2.3 Tăng nhiệt độ lên không lớn hơn $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, duy trì ở nhiệt độ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ cho đến khi thu được dung dịch sền sệt.

8.2.4 Để nguội, hòa tan mẫu (8.2.3) với 5 ml dung dịch axit clohydric (HCl) 10 % (5.7), lắc cho tan.

8.2.5 Để nguội, chuyển toàn bộ dung dịch và cặn từ bình phân hủy sang bình định mức dung tích 50 ml, thêm nước cất đến vạch mức (Thể tích V), lắc đều, lọc bỏ cặn trước khi thực hiện phép đo.

8.2.6 Phân hủy hai mẫu trắng như mẫu thử.

CHÚ THÍCH 1:

1) Theo dõi thường xuyên quá trình phân hủy mẫu, không để trào bán mẫu ra ngoài và không để khô mẫu (nếu thiếu axit phải cho thêm, nhưng không cho quá dư).

2) Silic sẽ làm giảm tín hiệu đo của mangan, để loại trừ ảnh hưởng này khuyến cáo dùng canxiclorua 2 % (CaCl_2) làm chất phụ gia.

8.3 Tối ưu hóa các điều kiện đo hàm lượng mangan ở dạng chelat bằng phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa

8.3.1 Đặt các điều kiện thích hợp theo hướng dẫn của nhà sản xuất, bước sóng, khe đo, cường độ dòng đèn, tỷ lệ không khí/axetylen, điều kiện hút mẫu.

VÍ DỤ: Với máy AAnalyst 800 của Hãng PerkinElmer, điều chỉnh các thông số khí đo hàm lượng mangan chelat ở bước sóng 279,5 nm; khe đo 0,2 nm; cường độ dòng điện 20 mA là thích hợp.

8.3.2 Tối ưu hóa đầu đốt và những điều kiện của ngọn lửa, sao cho độ hấp thụ của dung dịch nằm trong khoảng 0,1 đến 0,9 abs (absorption), hoặc đạt giá trị hấp thụ tiêu chuẩn của từng máy tương ứng với nồng độ dung dịch hiệu chuẩn của nhà sản xuất khuyến cáo.

8.4 Thực hiện phép đo

8.4.1 Đo dãy dung dịch chuẩn mangan theo thứ tự nồng độ từ thấp đến cao để xây dựng đường chuẩn mangan, lập đồ thị xác định hàm lượng mangan theo phương pháp đường chuẩn, khoảng xác định của phép đo được lập theo khuyến cáo của máy ứng với bước sóng đã chọn. Đồ thị được lập với nồng độ mg/l của các dung dịch chuẩn (5.13) trên trục hoành và giá trị hấp thụ tương ứng trên trục tung.

8.4.2 Đo dung dịch mẫu trắng, ghi số đọc kết quả trên máy (b).

8.4.3 Đo dung dịch mẫu thử phân bón mangan ở dạng chelat, ghi số đo đọc kết quả mẫu thử trên máy (a).

8.4.4 Mỗi mẫu phải được đo lặp lại ít nhất hai lần. Giữa mỗi lần đo các mẫu phải rửa ống hút để tránh nhiễm bẩn đến các mẫu thử. Nếu nồng độ của các mẫu thử lớn hơn giới hạn xác định của máy thì cần phải pha loãng mẫu thử bằng dung dịch axit clohydric (HCl) 1 % (5.8). Nếu nồng độ của mẫu thử nhỏ hơn giới hạn xác định của máy thì cần thiết phải xử lý mẫu bằng cách làm giàu hoặc xác định bằng phương pháp thêm chuẩn. Trong suốt quá trình đo mẫu thử cần luôn luôn kiểm tra độ hấp thụ của mẫu hiệu chuẩn. Mẫu hiệu chuẩn là các mẫu pha từ dung dịch chuẩn đã sử dụng làm dãy dung dịch chuẩn (5.13) để đo độ hấp thụ xây dựng đường chuẩn (8.4.1). Đo khoảng 5 mẫu thử thì dùng một trong các mẫu hiệu chuẩn này để kiểm tra độ hấp thụ tăng lên hoặc giảm đi so với lúc ban đầu đo xây dựng đường chuẩn (8.4.1) và hiệu chuẩn độ hấp thụ.

9 Biểu thị kết quả

9.1 Hàm lượng mangan ở dạng chelat X(tp) (mg/kg) trong mẫu phân bón thương phẩm được tính theo công thức (1):

$$X(tp) = \frac{(a-b) \times f \times V}{m} \quad (1)$$

Trong đó:

- a: Là nồng độ dung dịch mẫu thử (8.4.3), tính bằng miligam/lít (mg/l);
 b: Là nồng độ dung dịch mẫu trắng (8.4.2), tính bằng miligam/lít (mg/l);
 f: Hệ số pha loãng của dung dịch sau phân hủy;
 V: Thể tích dung dịch của mẫu thử hoặc mẫu trắng sau khi phân hủy (8.2.5), tính bằng mililit (ml);
 m: Khối lượng mẫu cân (8.1.1.1), tính bằng gam (g).

CHÚ THÍCH 2:

Đối với mẫu dung dịch, hàm lượng mangan ở dạng chelat trong mẫu được tính theo đơn vị mg/l; khi đó thay khối lượng mẫu cân (m) (g) bằng thể tích mẫu hút (ml).

9.2 Hàm lượng mangan ở dạng chelat X(kk) (mg/kg) trong mẫu phân bón khô kiệt được tính theo công thức (2):

$$X(kk) = X(tp) \times k \quad (2)$$

Trong đó:

X(tp): Hàm lượng mangan ở dạng chelat trong mẫu thương phẩm (mg/kg)

k: Hệ số khô kiệt của mẫu được xác định theo TCVN 9297:2012

9.3 Hàm lượng mangan ở dạng chelat (X) (%) trong mẫu phân bón được chuyển đổi theo công thức (3):

$$X(\%) = \frac{X(mg/kg)}{10000} \quad (3)$$

Kết quả phép thử là giá trị trung bình các kết quả của ít nhất hai lần thử được tiến hành đồng thời. Nếu sai lệch giữa các lần thử lớn hơn 10 % so với giá trị trung bình của phép thử thì phải tiến hành lại phép thử.

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm ít nhất những thông tin sau:

- Viện dẫn tiêu chuẩn này;
- Đặc điểm nhận dạng mẫu;
- Kết quả thử nghiệm;
- 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;
- Ngày thử nghiệm.

Thư mục tài liệu tham khảo

- 1 TCVN 9288 : 2012, Phân bón – Xác định mangan tổng số bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa.
 - 2 William T. Hall., (1916) Analytical Chemistry – Volume1 Qualitative Analysis, John Wiley & Son, NewYork, London;
 - 3 AOAC Official Method 972.02 – Manganese (Acid - Soluble) in Fertilizers (Atomic Absorption Spectrophotometric Method)
 - 4 AOAC Official Method 940.02 - Manganese (Acid - Soluble) in Fertilizers (Colorimetric Method).
-