

## Lời nói đầu

TCVN 8563:2010 được chuyển đổi từ 10 TCN 306- 2004 theo qui định tại khoản 1 Điều 69 của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật và điểm a khoản 1 Điều 6 Nghị định số 127/2007/NĐ-CP ngày 1/8/2007 của Chính phủ qui định chi tiết thi hành một số điều của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật.

TCVN 8563:2010 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 – Phương pháp xác định phốt pho tổng số

*Fertilizers – Method for determination of total phosphorus*

## 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định phốt pho tổng số của các loại phân bón có chứa phốt pho dạng khoáng, dạng hữu cơ (phân khoáng đơn, khoáng phức hợp, khoáng hỗn hợp, phân hữu cơ, hữu cơ vi sinh, hữu cơ sinh học, hữu cơ khoáng, than bùn) và các loại quặng có chứa phốt pho (apatit, photphorit).

## 2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là rất cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng phiên 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 sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 4851-89 (ISO 3696- 1987), *Nước dùng cho phân tích trong phòng thí nghiệm- Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử*.

## 3 Phân loại

Có thể xếp phân bón chứa phốt pho thành hai nhóm:

**3.1 Nhóm một:** Bao gồm các loại phân khoáng đơn (supe phốt phat, tecmo-phốt phat), phân khoáng phức hợp (MAP- monoammonium phosphate, DAP- diammonium phosphate), phân khoáng hỗn hợp (PK, NPK, NP, NPKS...) và nguyên liệu khoáng sản xuất phân bón (apatit, photphorit).

**3.2 Nhóm hai:** Bao gồm các loại phân có chứa cả hợp chất hữu cơ và phốt pho: phân hữu cơ, hữu cơ vi sinh, hữu cơ sinh học, hữu cơ khoáng, than bùn.

## 4 Nguyên tắc

Sử dụng hỗn hợp cường thủy (với nhóm 1) hay hỗn hợp  $H_2SO_4$  và  $HClO_4$  (với nhóm 2) để phân huỷ và chuyển hoá các hợp chất photpho trong mẫu thành photpho dưới dạng axit orthophotphoric, rồi xác định hàm lượng photpho trong dung dịch mẫu theo phương pháp trắc quang. Đo màu vàng của phức chất tạo thành giữa photpho và vanadomolybdat hoặc màu xanh molipden do phản ứng của photpho với molybdat tạo thành phức đa dị vòng khi bị khử, từ đó suy ra hàm lượng photpho trong mẫu. Phương pháp "đo màu vàng vanadomolybdat" thích hợp cho các dung dịch mẫu có nồng độ photpho cao, phương pháp đo màu xanh molybden thích hợp cho các dung dịch mẫu có nồng độ photpho thấp.

## 5 Thuốc thử

Hoà 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**, TCVN 4851- 89.

**5.2 Axit sulfuric ( $H_2SO_4$ )**  $d= 1,84$ .

**5.3 Axit clohydric (HCl)**  $d= 1,18$ .

**5.4 Axit nitric ( $HNO_3$ )**  $d= 1,4$ .

**5.5 Dung dịch  $HNO_3$  2 N:**

Lấy 135 ml  $HNO_3$   $d= 1,4$  vào cốc dung tích 1000 ml đã có sẵn 500 ml nước khuấy đều chuyển vào bình định mức 1000 ml, thêm nước đến vạch định mức, bảo quản kín.

**5.6 Hỗn hợp cường thủy  $HNO_3+ HCl$** , tỷ lệ 1:3 theo thể tích.

**5.7 Dung dịch tiêu chuẩn photpho**, nồng độ 100 mg P/l:

Cân 0,4390 g kalidihydrophotphat ( $KH_2PO_4$ ) đã sấy khô 2 h ở  $105^\circ C$ , để nguội trong bình hút ẩm vào cốc dung tích 1000 ml, thêm 500 ml nước, khuấy tan, thêm 25 ml  $H_2SO_4$  4 N, chuyển dung dịch vào bình định mức dung tích 1000 ml, thêm nước đến vạch định mức, lắc đều, dung dịch có nồng độ 100 mg P/l, bảo quản kín ở  $20^\circ C$ .

**5.8 Hỗn hợp tạo màu vàng vanadomolybdat:**

**5.8.1** Cân 25 g amonimolybdat  $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O]$  vào cốc dung tích 500 ml, thêm 300 ml nước nóng  $60^\circ C$ , khuấy tan, để nguội, chuyển vào bình định mức dung tích 500 ml, thêm nước đến vạch định mức (dung dịch 1).

**5.8.2** Cân 1,25 g amonivanadat ( $NH_4VO_3$ ) vào cốc dung tích 500 ml, thêm 300 ml axit nitric 1 N, khuấy tan, để nguội, chuyển vào bình định mức dung tích 500 ml, thêm axit nitric 1 N đến vạch định mức (dung dịch 2).

5.8.3 Trộn 2 dung dịch trên với tỷ lệ 1:1 theo thể tích trước khi sử dụng, được hỗn hợp tạo màu vàng vanadomolybdat.

5.9 **Hỗn hợp khử tạo màu xanh**, sử dụng cho phương pháp đo màu xanh molipden (xem phụ lục A)

5.10 **Chỉ thị màu  $\alpha$  dinitrophenol**, 0,1 %.

## 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 trắc quang**, có bước sóng từ 400 nm đến 800 nm.

6.4 **Tủ sấy**, nhiệt độ  $200\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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

6.6 **pH kế**.

6.7 **Rây**, đường kính lỗ 2 mm.

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

6.9 **Bình định mức**, dung tích 50, 100, 1000 ml.

## 7 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

7.1 Mẫu đem đến phòng thí nghiệm được đảo trộn đều, trải phẳng trên khay nhựa hoặc tấm nilông, lấy mẫu trung bình theo phương pháp đường chéo góc, trộn đều, lấy hai phần đối diện và loại bỏ dần cho đến khi còn khoảng 500 g.

7.2 Chia mẫu trung bình thành hai phần bằng nhau, cho vào hai túi PE buộc kín, ghi mã số phân tích, ngày, tháng, tên mẫu (và các thông tin cần thiết), một phần làm mẫu lưu, một phần làm mẫu phân tích.

7.3 Nghiền mịn mẫu rồi qua rây có đường kính lỗ 2 mm, trộn đều làm mẫu phân tích.

7.4 Các mẫu có ẩm độ cao có thể cân một lượng mẫu xác định, sấy khô ở nhiệt độ  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ , xác định độ ẩm, nghiền mịn mẫu khô qua rây có đường kính lỗ 2 mm làm mẫu phân tích. Lưu ý khi tính kết quả phải nhân với hệ số chuyển đổi từ khối lượng mẫu khô sang khối lượng mẫu thực tế ban đầu.

7.5 Các mẫu không thể xử lý theo (7.3) và (7.4) có thể lấy một lượng mẫu khoảng 20 g, nghiền thật mịn làm mẫu phân tích.

## 8 Cách tiến hành

8.1. Phân huỷ mẫu: Áp dụng hai cách phân huỷ với hai nhóm mẫu (xem 3).

8.1.1 Sử dụng hỗn hợp cường thủy để phân huỷ mẫu nhóm một (xem 3.1).

8.1.1.1 Cân  $2\text{ g} \pm 0,001\text{ g}$  mẫu đã được chuẩn bị theo (7.3.3) hay (7.3.4), (7.3.5) cho vào bình phân huỷ.

8.1.1.2 Thêm 35 ml hỗn hợp cường thủy, để qua đêm hoặc ngâm ít nhất vài h.

8.1.1.3 Chuẩn bị đồng thời 2 mẫu trắng không có mẫu thử, tiến hành đồng nhất điều kiện như mẫu thử.

8.1.1.4 Tăng nhiệt độ từ từ đến  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sôi nhẹ trong khoảng 60 min.

8.1.1.5 Tăng nhiệt độ lên đến  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  và duy trì nhiệt độ đó trong khoảng 180 min đến khi trong bình xuất hiện khói trắng đậm đặc và dung dịch mẫu trắng trong. Nếu dung dịch còn màu vàng cho thêm 2 ml dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  trong nước tỷ lệ 1: 1 theo thể tích, đun tiếp khoảng 30 min đến khi dung dịch mẫu trắng trong.

8.1.1.6 Để nguội, thêm vào 50 ml nước cất, đun sôi 10 min.

8.1.1.7 Chuyển dung dịch và cặn trong bình phân huỷ sang bình định mức 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 photpho tổng số (với mẫu có hàm lượng photpho thấp sử dụng bình định mức 100 ml là thích hợp).

CHÚ Ý 1: Quá trình phân huỷ mẫu bằng hỗn hợp cường thủy phải theo dõi thường xuyên, đặc biệt ở giai đoạn đầu, không để trào bắn mẫu ra ngoài. Không để khô mẫu (luôn luôn dùng axit ít nhất 2 ml, nếu thiếu phải cho axit bổ sung), phải xử lý dung dịch sau phân huỷ hết màu vàng.

8.1.2 Sử dụng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và  $\text{HClO}_4$  để phân huỷ mẫu nhóm hai (xem 3.2):

8.1.2.1 Cân  $2\text{ g} \pm 0,001\text{ g}$  mẫu đã được xử lý theo 6.3.1 cho vào bình phân huỷ.

8.1.2.2 Thêm 30 ml axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc  $d= 1,84$  và 0,5 ml  $\text{HClO}_4$ , để qua đêm hoặc ngâm ít nhất vài h.

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

8.1.2.4 Tăng nhiệt độ từ từ đến  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sôi nhẹ trong khoảng 120 min; để nguội, thêm vài giọt  $\text{HClO}_4$ .

8.1.2.5 Tăng nhiệt độ lên  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  khoảng 60 min, trong bình xuất hiện khói trắng đậm đặc, dung dịch mẫu trắng trong, nếu dung dịch chưa trắng trong, tiếp tục để nguội, thêm vài giọt  $\text{HClO}_4$  rồi tăng dần nhiệt độ lên  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  khoảng 60 min, đến khi dung dịch mẫu trắng trong là được (có thể phải lặp lại hai ba lần thêm với  $\text{HClO}_4$ ).

8.1.2.6 Để nguội, thêm 50 ml nước cất đun sôi 10 min.

8.1.2.7 Chuyển dung dịch và cặn trong bình phân huỷ 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 photpho tổng số (với mẫu có hàm lượng photpho thấp sử dụng bình định mức dung tích 100 ml là thích hợp).

## 8.2 Kiểm tra thiết bị trắc quang

Các thiết bị trắc quang có bước sóng từ 400 nm đến 800 nm, độ phân giải bước sóng nhỏ hơn 8 nm, trong khoảng đo độ hấp thụ quang và nồng độ photpho tương quan biểu diễn bằng phương trình  $y = ax$  đều có thể sử dụng để phân tích photpho.

## 8.3 Phương pháp trắc quang xác định photpho tổng số- Phương pháp đo "màu vàng vanadomolyphdat"

Áp dụng cho các mẫu có hàm lượng photpho cao, dung dịch A sau phân huỷ không có màu vàng.

### 8.3.1 Lập thang chuẩn và vẽ đồ thị đường chuẩn photpho, khoảng nồng độ từ 0 mg P/l đến 20 mg P/l:

8.3.1.1 Pha loãng dung dịch photpho gốc nồng độ 100 mg P/l thành dung dịch làm việc nồng độ 50 mg P/l, đủ dùng trong ngày.

8.3.1.2 Sử dụng 8 bình định mức dung tích 50ml.

8.3.1.3 Cho vào mỗi bình theo thứ tự số ml dung dịch tiêu chuẩn photpho 50 mg P/l theo bảng 1.

**Bảng 1- Hướng dẫn pha thang chuẩn**

<b>Nồng độ dung dịch photpho (Từ 0 mg P/l đến 20 mg P/l)</b>	<b>Số ml dung dịch tiêu chuẩn 50 mg P/l Cho vào mỗi bình định mức dung tích 50 ml</b>
0,0	0,0
2,0	2,0
4,0	4,0
6,0	6,0
8,0	8,0
10,0	10,0
15,0	15,0
20,0	20,0

8.3.1.4 Thêm nước và 2 giọt chỉ thị  $\alpha$  dinitrophenol, trung hoà axit dư bằng từng giọt  $\text{NH}_4\text{OH}$  10 % đến khi dung dịch chuyển màu vàng, sau đó axit hoá bằng vài giọt HCl 10 % cho hết màu vàng (hoặc sử dụng chỉ thị giấy congô đỏ).

8.3.1.5 Thêm 10 ml dung dịch  $\text{HNO}_3$  2 N vào mỗi bình, thêm nước cất đến khoảng 40 ml.

8.3.1.6 Thêm 5 ml dung dịch vanadomolyphdat và thêm nước cất đến vạch định mức 50 ml, lắc trộn đều. Để yên 20 phút cho ổn định màu.

8.3.1.7 Đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 420 nm (hoặc 430 nm).

8.3.1.8 Lập đường chuẩn (hoặc phương trình) biểu diễn tương quan giữa độ hấp thụ quang và nồng độ dung dịch photpho tiêu chuẩn.

### 8.3.2 Đo dung dịch mẫu

8.3.2.1 Lấy chính xác một lượng dung dịch A có khoảng 0,2 mg P đến 1 mg P cho vào bình định mức dung tích 50 ml (lượng hút tùy theo hàm lượng photpho trong dung dịch mẫu).

8.3.2.2 Các bước tiếp theo tiến hành như đo thang chuẩn, xem từ (8.4.1.4) đến (8.4.1.7).

8.3.2.3 Căn cứ vào độ hấp thụ quang và đồ thị đường chuẩn xác định được nồng độ photpho trong dung dịch đo, từ đó suy ra hàm lượng photpho trong mẫu.

GHI CHÚ 2: Với mẫu có hàm lượng photpho lớn hơn 2 % P, thì nồng độ photpho trong dung dịch A sẽ lớn hơn 200 mg P/l, cần phải pha loãng dung dịch A thành dung dịch B rồi lấy lượng dung dịch phù hợp thang chuẩn - không nên lấy trực tiếp lượng dung dịch A nhỏ hơn 5 ml để lên mẫu.

## 9 Tính kết quả

9.1 Hàm lượng photpho tính theo phần trăm (%) khối lượng được tính theo công thức:

$$\% P = \frac{a \times V_2 \times V \times 100}{1000 \times V_1 \times m \times 1000}$$

Trong đó:

- a Nồng độ photpho tìm được trên đường chuẩn miligam P/lit (mg P/l);
- m Khối lượng mẫu phân hủy tính bằng gam (g);
- V Thể tích dung dịch mẫu sau phân hủy tính bằng mililit (ml);
- V<sub>1</sub> Thể tích dung dịch sau phân hủy lấy (trích) để phân tích tính bằng mililit (ml);
- V<sub>2</sub> Thể tích bình lên màu tính bằng mililit (ml);
- 100; 1000 Các hệ số quy đổi.

9.2 Hàm lượng photpho tính theo phần trăm khối lượng quy đổi về P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> được tính theo công thức:

$$\% P_2O_5 = \% P \times 2,291$$

Trong đó:

- 2,291 Hệ số quy đổi từ P sang P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

9.3 Phân tích mẫu kiểm định chất lượng phân bón phải tiến hành lặp lại ít nhất hai mẫu song song, nếu kết quả sai lệch lớn hơn 5% so với giá trị trung bình của phép đo thì phải kiểm tra lại.

## 7 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 xác định lần tổng số;
- d) Những chi tiết không quy định trong tiêu chuẩn này hoặc những điều được coi là tùy chọn và các yếu tố có thể ảnh hưởng đến kết quả thử nghiệm.



## Phụ lục A

(Tham khảo)

### Phương pháp trắc quang xác định photpho Phương pháp đo "màu xanh molipden"

Phương pháp đo "màu xanh molipden" áp dụng cho mẫu có hàm lượng photpho thấp hoặc dung dịch sau phân huỷ có màu vàng.

#### A.1 Thuốc thử

Hỗn hợp khử và tạo màu:

A.1.1 Dung dịch 1, (amoni molydat 12,5 % trong  $H_2SO_4$  5 N):

A.1.1.1 Cân 12,5 g amoni molydat  $[(NH_4)_5Mo_7O_{24}.4H_2O]$  vào cốc dung tích 1000 ml, thêm 200 ml nước nóng 60 °C khuấy tan, để nguội (dung dịch a), nếu đục phải lọc.

A.1.1.2 Lấy 140 ml axit sulfuric ( $H_2SO_4$ )  $d= 1,84$  vào cốc đã có sẵn 500 ml nước, khuấy đều (dung dịch b).

A.1.1.3 Rót từ từ dung dịch b vào dung dịch a rồi thêm nước cho đủ 1 l, lắc trộn đều được dung dịch 1.

A.1.2 Dung dịch 2, Kali antimoantarat 0,06 % (W/V trong nước).

A.1.3 Dung dịch 3, Axit ascorbic 2 % (W/V trong nước) pha dùng trong ngày.

A.1.4 Hỗn hợp ba dung dịch 1, 2, 3, theo tỷ lệ 2: 1: 1 theo thể tích được hỗn hợp khử và tạo màu, sử dụng trong ngày.

#### A.2 Tiến hành thử

A.2.1 Phân huỷ mẫu, xem (8.1)

A.2.2 Lập thang chuẩn và vẽ đồ thị đường chuẩn photpho, khoảng nồng độ từ 0 mg P/l đến 1 mg P/l.

A.2.2.1 Pha loãng dung dịch photpho gốc nồng độ 100 mg P/l thành dung dịch có nồng độ 10 mg P/l.

A.2.2.2 Sử dụng 6 bình định mức dung tích 50 ml, cho vào mỗi bình theo thứ tự số ml dung dịch tiêu chuẩn 10 mg P/l theo bảng A.1.

A.2.2.3 Thêm nước cất và 2 giọt chỉ thị  $\alpha$  dinitrophenol, trung hoà axit dư bằng từng giọt  $NH_4OH$  10 % cho đến khi dung dịch chuyển màu vàng, sau đó axit hoá bằng vài giọt HCl 10 % cho hết màu vàng (hoặc sử dụng chỉ thị giấy cong đỏ).

A.2.2.4 Thêm nước tới khoảng 30 ml cho mỗi bình, thêm 8 ml hỗn hợp khử tạo màu và thêm nước cất tới vạch mức, lắc trộn đều, để yên 20 min.

**Bảng A.1- Hướng dẫn pha thang chuẩn**

<b>Nồng độ dung dịch photpho (Từ 0 mg P/l đến 1 mg P/l )</b>	<b>Số ml dung dịch tiêu chuẩn 10 mg P/l cho vào mỗi bình định mức dung tích 50 ml</b>
0,0	0,0
0,2	1,0
0,4	2,0
0,6	3,0
0,8	4,0
1,0	5,0

GHI CHÚ: Thang chuẩn được lập trước khi tiến hành đo mẫu.

**A.2.2.5** Đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 720 nm hoặc 820 nm (ở 20 °C màu bền 24 h).

**A.2.2.6** Lập đồ thị đường chuẩn (hoặc phương trình) biểu diễn tương quan giữa độ hấp thụ quang và nồng độ dung dịch photpho tiêu chuẩn.

**A.2.3** Đo dung dịch mẫu:

**A.2.3.1** Lấy chính xác một lượng dung dịch mẫu sau phân huỷ có khoảng 0,01 mg P đến 0,05 mg P (tùy theo hàm lượng photpho trong mẫu) cho vào bình định mức dung tích 50 ml.

**A.2.3.2** Các bước tiếp theo tiến hành như lập thang chuẩn, xem từ (A.2.2.3) đến (A.2.2.5).

**A.2.3.3** Căn cứ vào mật độ quang và đồ thị tiêu chuẩn xác định được nồng độ photpho (mg P/l) trong dung dịch đo, suy ra hàm lượng P trong mẫu.

CHÚ Ý:

1) Với mẫu có hàm lượng photpho lớn hơn 0,1 % P, thì nồng độ P trong dung dịch A sẽ lớn hơn 0,01 mg P/ml, cần pha loãng dung dịch A rồi lấy lượng phù hợp thang chuẩn, không nên lấy trực tiếp lượng dung dịch A nhỏ hơn 5 ml.

2) Pha loãng phải thận trọng để tránh sai số, cần pha loãng trong bình định mức, lượng dung dịch A lấy để pha loãng không ít hơn 5 ml.

**A.3** Tính kết quả: Xem (9.1) và (9.2)