

**TCVN 6499 : 1999**

**ISO 11263 : 1994**

**CHẤT LƯỢNG ĐẤT – XÁC ĐỊNH PHỐT PHO –  
PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ XÁC ĐỊNH PHÔTPHO  
HOÀ TAN TRONG DUNG DỊCH NATRI HIDRO CACBONAT**

*Soil quality – Determination of phosphorus – Spectrometric determination of  
phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution*

**HÀ NỘI – 1999**

## **Lời nói đầu**

TCVN 6499 : 1999 hoàn toàn tương đương với ISO 11263 : 1994.

TCVN 6499 : 1999 do Ban kỹ thuật TCVN/TC 190 Chất lượng đất biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành.

# Chất lượng đất – Xác định phốtpho – Phương pháp quang phổ xác định phốtpho hoà tan trong dung dịch natri hidro cacbonat

*Soil quality - Determination of phosphorus - Spectrometric determination of phosphorus soluble in sodium hydrogen carbonate solution*

## 1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp chiết tách và những điều kiện phân tích để xác định phốtpho trong đất tan trong dung dịch natri hidro cacbonat. Sau bước chiết tách có thể sử dụng hai phương pháp hiện màu khác nhau. Điều 4.2 qui định sự hiện màu ở nhiệt độ phòng. Điều 4.3 qui định sự hiện màu sau khi đun nóng đến nhiệt độ cao. Tiêu chuẩn này có thể áp dụng cho tất cả các loại đất.

## 2 Tiêu chuẩn trích dẫn

TCVN 4851: 1989 (ISO 3696: 1987) Nước dùng để phân tích trong phòng thí nghiệm. Yêu cầu kỹ thuật và phương pháp thử.

ISO 11464: 1994 – Chất lượng đất – Xử lý sơ bộ mẫu để phân tích hoá lý.

TCVN 5963 (ISO 11465: 1993) Chất lượng đất – Xác định chất khô và hàm lượng nước trên cơ sở khối lượng – Phương pháp khối lượng.

## 3 Nguyên tắc

Xử lý sơ bộ đất theo ISO 11464, sau đó đất được xử lý bằng dung dịch natri hidro cacbonat nồng độ 0,5 mol/l ở pH 8,50 để loại bỏ các ion canxi, nhôm và sắt (III) nhờ kết tủa canxi cacbonat và nhôm hidroxit và sắt hidroxit (III) đồng thời giải phóng ion photphat vào dung dịch.

Dịch chiết trong suốt được dùng để phân tích photpho bằng phương pháp đo quang phổ nhờ sự tạo thành phức antimôn-phôtphat-molybdat (ở nhiệt độ phòng, 4.2) hoặc phức photphat - molybdat (ở nhiệt độ cao, 4.3); cả hai đều cùng bị khử bằng axit ascorbic đến dạng phức màu xanh da trời đậm.

## **4 Thuốc thử**

Tất cả thuốc thử đều thuộc loại tinh khiết phân tích. Nước sử dụng là loại 2 theo TCVN 4851: 1989(ISO 3696)

### **4.1 Các thuốc thử dùng cho cả hai phương pháp hiện mẫu**

#### **4.1.1 Dung dịch natri hidroxit**

$c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$

Hoà tan  $40,0 \pm 0,4$  g natri hidroxit (NaOH) dạng viên trong nước. Làm lạnh và pha loãng bằng nước đến 1000ml. Bảo quản trong chai trơ với kiềm và đậy kín.

#### **4.1.2 Dung dịch chiết**

Hoà tan  $42,0 \text{ g} \pm 0,1$  g natri hidro cacbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) trong 800ml nước. Điều chỉnh pH đến  $8,50 \pm 0,02$  bằng dung dịch natri hidroxit (4.1.1). Chuyển dung dịch vào bình định mức 1000ml và thêm nước đến vạch mức.

Chú thích 1: Thuốc thử này chỉ được dùng trong vòng 4 giờ kể từ khi điều chế.

**4.1.3 Cacbon hoạt hoá:** Cho phép độ hấp thụ của mẫu trắng,  $A_B$ , nhỏ hơn 0,015. Nếu không, điều chế cacbon như sau:

Cân  $100 \text{ g} \pm 1$  g cacbon cho vào cốc 1000 ml rồi thêm 400 ml dung dịch chiết (4.1.2). Khuấy bằng máy khuấy từ trong 2 giờ. Lọc qua giấy lọc không chứa photpho, rửa và lặp lại bằng cùng một thể tích dung dịch chiết. Lọc một lần nữa và rửa cacbon bằng nước đến khi pH của nước rửa bằng  $7,0 \pm 0,1$ . Sấy khô cacbon ở  $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**4.1.4 axit sunfuric,  $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$**

**4.1.5 axit sunfuric, loãng,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 5 \text{ mol/l}$**

Rót  $400 \text{ ml} \pm 10 \text{ ml}$  nước vào một cốc chịu nhiệt 1000 ml. Thêm vào một cách thận trọng  $278 \text{ ml} \pm 5 \text{ ml}$  axit sunfuric (4.1.4) trong khi vẫn khuấy liên tục. Làm nguội đến  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  và thêm nước đến vạch mức.

#### **4.1.6 Thuốc thử sunfomolybdic**

Rót khoảng 400 ml nước vào một cốc 1000 ml. Thêm vào một cách cẩn thận  $278 \text{ ml} \pm 5 \text{ ml}$  axit sunfuric (4.1.4) trong khi vẫn khuấy liên tục. Để nguội đến  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sau đó thêm vào  $49,08 \text{ g} \pm 0,01$  g amoni heptamolybdat ngậm 4 phân tử nước ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) và khuấy đến hoà tan. Để nguội đến  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  và thêm nước đến vạch mức.

Chú thích 2: Nếu bảo quản trong chai thuỷ tinh màu hổ phách, thuốc thử này bền trong nhiều năm.

**4.1.7 Dung dịch tiêu chuẩn gốc octophôtphat chứa 450 mg/l photpho**

Cân 1,976 g  $\pm$  0,001 g kali dihydrophôtphat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) đã được sấy khô trong tủ sấy 2 giờ ở  $105\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ , và cho vào một bình định mức 1000 ml. Hoà tan và thêm nước đến vạch mức.

Chú thích 3 – Nếu bảo quản ở  $4^\circ\text{C}$  thì dung dịch này bền trong ba tháng.

**4.1.8 Dung dịch tiêu chuẩn**

Dùng pipet lấy các thể tích (như đã chỉ ra trong bảng 1) của dung dịch chuẩn gốc (4.1.7) cho vào một bộ bình định mức có dung tích danh định 1000 ml. Thêm đầy dung dịch chiết (4.1.2). Các dung dịch này bền trong một tháng.

**Bảng 1 - Các dung dịch chuẩn gốc và nồng độ photpho**

Dung dịch chuẩn gốc <i>ml</i>	Nồng độ photpho <i>mg/l</i>
0,000	0,000
1,000	0,45
5,00	2,25
10,00	4,50
20,00	9,00

**4.2 Các thuốc thử dùng để hiện màu ở nhiệt độ phòng****4.2.1 Dung dịch natri thiosunfat, 12g/l**

Hoà tan 1,20 g  $\pm$  0,01 g natri thiosunfat ngậm 5 phân tử nước ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) trong 100 ml nước. Thêm vào 50 mg  $\pm$  1 mg natri cacbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) làm chất bảo quản. Dung dịch này phải được chuẩn bị mới trước khi dùng.

**4.2.2 Dung dịch natri metabisunfit 200 g/l**

Hoà tan 20,0 g  $\pm$  0,1 g natri metabisunfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) trong 100 ml nước. Dung dịch này phải được điều chế mới trước khi sử dụng.

**Cảnh báo – Natri metabisunfit sinh ra khí độc, nguy hiểm khi hít phải.**

**4.2.3 Dung dịch kali antimonyl (III) oxit tactrat, 0,5 g/l**

Hoà tan 0,500 g  $\pm$  0,01 g kali antimonyl (III) oxit tactrat ngậm nửa phân tử nước ( $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) trong 1000 ml nước.

## **TCVN 6499 : 1999**

**Cảnh báo – các hợp chất của antimon là chất độc mạnh.**

### **4.2.4 Thuốc thử hiện mẫu**

Hoà tan  $1,00 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$  axit ascorbic ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) trong 525 ml nước. Sau đó thêm

- 10 ml thuốc thử sunfomolybdic loãng (4.1.6),
- 15 ml dung dịch axit sunfuric loãng (4.1.5) và
- 50 ml dung dịch kali antimonyl tactrat (4.2.3)

Lắc mạnh. Thể tích thu được khoảng 600 ml.

Phải sử dụng thuốc thử này trong vòng 30 phút sau khi điều chế.

### **4.3 Các thuốc thử dùng để hiện mẫu ở nhiệt độ cao**

#### **4.3.1 Thuốc thử hiện mẫu**

Hoà tan  $1,00 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$  axit ascorbic ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) và  $50 \text{ mg} \pm 0,5 \text{ mg}$  natri thiosunfat ngâm 5 phân tử nước trong 720 ml nước. Sau đó thêm

- 15 ml thuốc thử sunfomolybdic (4.1.6) và
- 65 ml axit sunfuric loãng (4.1.5)

Lắc kỹ. Thể tích thu được khoảng 800 ml.

Phải sử dụng thuốc thử này trong vòng 30 phút sau khi điều chế.

## **5 Thiết bị**

Thiết bị phòng thí nghiệm thông thường và

### **5.1 Các thiết bị dùng cho cả hai phương pháp hiện mẫu.**

**5.1.1 Cân phân tích** có thang chia  $\pm 0,001 \text{ g}$ .

**5.1.2 Máy lắc** (để ngăn ngừa sự lắng đất trong dung dịch chiết tách).

**5.1.3 pH-mét** có thang chia  $\pm 0,01$  đơn vị pH.

**5.1.4 Máy đo quang phổ** có khả năng đo độ hấp thụ ở các bước sóng đến 900 nm và đặt được cuvét quang có độ dài quang 10 mm (có thang chia 0,001 đơn vị độ hấp thụ).

**5.1.5 Cuvét** có độ dài quang 10 mm.

### **5.2 Các thiết bị dùng để hiện mẫu ở nhiệt độ cao**

**5.2.1 Máy kiểu Vortex**

**5.2.2 Bình cách thuỷ**

## 6 Cách tiến hành

### 6.1 Xác định khối lượng khô

Xử lý sơ bộ mẫu đất theo ISO 11464. Xác định khối lượng khô của mẫu đất đã được xử lý sơ bộ theo TCVN 5962-1995 (ISO 11465)

### 6.2 Chiết

Cân  $5,00 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$  mẫu đất đã được xử lý sơ bộ cho vào bình 250 ml. Thêm vào 1,0 g cacbon hoạt tính (4.1.3) và  $100 \text{ ml} \pm 0,5 \text{ ml}$  dung dịch chiết (4.1.2). Đậy nút bình và đặt bình trực tiếp lên máy lắc (5.1.2). Lắc chính xác 30 phút ở  $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  (Lắc là để ngăn cản đất lắng xuống trong dung dịch chiết). Trong vòng 1 phút sau khi kết thúc lắc, lọc ngay vào một bình khô, dùng giấy lọc không có photpho.

Chuẩn bị mẫu trắng theo qui trình trên nhưng không có đất.

### 6.3 Hiện mẫu

#### 6.3.1 Hiện mẫu ở nhiệt độ phòng

Chuyển 5,00 ml của một trong các dung dịch sau đây vào một dây bình định mức 50 ml

- dung dịch trắng được điều chế theo 6.2, hoặc
- dịch chiết đất được điều chế theo 6.2, hoặc
- các dung dịch chuẩn theo 4.1.8

Sau đó cẩn thận thêm 0,5 ml axit sunfuric loãng (4.1.5) vào mỗi bình còn chưa đậy nắp và xoay tròn nhẹ nhàng để giải phóng cacbon dioxit.

Thêm vào 4,0 ml dung dịch natri metabisunfit (4.2.2) và 6,0ml dung dịch natri thiosunfat (4.2.1). Đậy nắp bình ngay. Lắc kỹ và chờ 30 phút. Sau đó thêm vào 30,0 ml thuốc thử hiện mẫu (4.2.4), thêm nước đến vạch mức, đậy nắp bình và lắc kỹ. Đợi 60 phút cho mẫu hiện ra.

#### 6.3.2 Hiện mẫu ở nhiệt độ cao

Chuyển 2,00 ml của mỗi một dung dịch sau vào một dây ống nghiệm

- dung dịch trắng được điều chế theo 6.2, hoặc
- dịch chiết đất được điều chế theo 6.2, hoặc
- các dung dịch chuẩn theo 4.1.8.

Sau đó thêm 8,0 ml thuốc thử hiện mẫu (4.3.1) vào mỗi ống và lắc kỹ. Chờ 60 phút.

Đặt các ống vào bình cách thủy (5.2.2)  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  trong 10 phút cho mẫu hiện. Làm nguội ống đến  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  và sử dụng máy kiểu Vortex (5.2.1) để khuấy trộn.

## TCVN 6499 : 1999

### 6.4 Đo quang phổ

Phép đo sẽ được thực hiện trong phần tuyến tính của đường chuẩn.

#### 6.4.1 Đo quang phổ sau khi hiện mẫu ở nhiệt độ phòng

Đo độ hấp thụ của mỗi dung dịch với dung dịch so sánh là nước, ở bước sóng 880 nm, sử dụng cuvét quang học (5.1.5), 30 phút sau khi hiện mẫu. Ghi các giá trị.

Chú thích 4 – Có thể chấp nhận sử dụng bước sóng 710 nm nếu độ nhạy thấp hơn sau khi kiểm tra độ tuyến tính và không phạm sai số độ lệch.

#### 6.4.2 Đo quang phổ sau khi hiện mẫu ở nhiệt độ cao

Đo độ hấp thụ của mỗi dung dịch với dung dịch so sánh là nước, ở bước sóng 825 nm, sử dụng cuvét quang học (5.1.5) ghi các giá trị.

### 6.5 Tính toán

Hàm lượng photpho tan trong dung dịch natri hidrocacbonat, tính bằng miligam trên kilogam đất khô, được tính theo phương trình sau

$$W_p = \frac{\rho_p (A_{ES} - A_B)}{A_S - A_O} \times \frac{20dm_1}{m_2}$$

trong đó

$\rho_p$  là nồng độ photpho trong dung dịch tiêu chuẩn đã chọn (xem bảng 1), tính bằng miligam trên lít;

$A_{ES}$  là độ hấp thụ của dịch chiết đất;

$A_B$  là độ hấp thụ của mẫu trắng;

$A_S$  là độ hấp thụ của dung dịch tiêu chuẩn đã chọn;

$A_O$  là độ hấp thụ của dung dịch tiêu chuẩn 0,000 mgP/l (xem bảng 1);

$d$  là hệ số pha loãng của dịch chiết đất (nếu cần);

$m_1$  là khối lượng của đất được sấy khô trong không khí; tính bằng gam.

$m_2$  là khối lượng của đất được sấy khô trong tủ sấy, tính bằng gam.



## 7 Độ lặp lại

Độ lặp lại của phép xác định photpho hoà tan trong dung dịch natri hidrocacbonat được thực hiện sau khi hiện mẫu ở nhiệt độ phòng, hoặc hiện mẫu sau khi đun đến nhiệt độ cao, cần phải thoả mãn các điều kiện cho trong bảng 2.

**Bảng 2 - Độ lặp lại**

Hàm lượng photpho <i>mg/kg</i>	Độ biến động chấp nhận được
≤ 10	3 mgP/kg
>10 đến 25	40 % của giá trị thực
>25 đến 100	15 mgP/kg
>100	25 % của giá trị thực

## 8 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả phải bao gồm các thông tin sau đây:

- theo tiêu chuẩn này;
- trích dẫn phương pháp được sử dụng;
- tất cả những thông tin cần thiết để phân biệt mẫu một cách đầy đủ.
- các kết quả xác định đến miligam, tính bằng miligam photpho trên kilogam, được tính trên cơ sở đất khô trong tủ sấy;
- bất kỳ những chi tiết nào trong các thao tác mà không được qui định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là các thao tác tùy ý, cũng như những yếu tố bất kỳ khác có thể đã ảnh hưởng đến kết quả.

## Phụ lục A

(tham khảo)

### Thư mục

[1] BARROW, N.J. and SHAW, T.C. Sodium bicarbonate as an extractant for soil phosphate: II. Effect of varying the conditions of extraction on the amount of phosphate initially displaced and on the secondary adsorption (1976), *Geoderma* **16**, pp. 109-123.

[2] DUVAL, L. étude des conditions de validité du dosage céruléomolybdique de l'acide phosphorique. Conséquences pratiques (1963), *Chim. Anal.* **45**, pp. 237-250.

[3] GRIGG, J.I. The relationship between levels of soil phosphorus and responses to applied phosphorus in pasture topdressing trials (1972).N.Z. *Journal of Agricultural Research* **15** pp. 643-625.

[4] OLSEN, R., COLE, C.V., WATANABLE, F.S. and DEAN, L.A. Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate (1954), *U.S.Dept. of Agric. Cir.* **939**.

[5] STONE, B. Effect of temperature and shaking rate on sodium bicarbonate soluble phosphorus (1971). Soil Res. Branch, Canada, Dept of Agric., CEF, Ottawa, Ontario, Contr. No. 357.