



TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 9294 : 2012

Xuất bản lần 1

**PHÂN BÓN- XÁC ĐỊNH CÁC BON HỮU CƠ TỔNG SỐ
BẰNG PHƯƠNG PHÁP WALKLEY- BLACK**

*Fertilizers - Determination of total organic carbon
by Walkley- Black method*

HÀ NỘI - 2012

Lời nói đầu

TCVN 9294 : 2012 được chuyển đổi từ 10 TCN 366-2004 theo qui định tại khoản 1 Điều 69 của Luật Tiêu chuẩn và Quy chuẩn kỹ thuật và điểm b khoản 2 Điều 7 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 9294 : 2012 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 các bon hữu cơ tổng số bằng phương pháp Walkley- Black

Fertilizers –Determination of of total organic carbon by Walkley- Black method

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định các bon hữu cơ tổng số có trong các loại phân bón, chất phế thải có chứa chất hữu cơ như: phân hữu cơ truyền thống, phân hữu cơ chế biến công nghiệp, phân hữu cơ sinh học, phân hữu cơ khoáng, phân hữu cơ vi sinh, than bùn và phế thải hữu cơ từ các nguồn khác nhau.

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 : 89 (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*.

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Tiêu chuẩn này sử dụng các thuật ngữ và định nghĩa sau:

3.1 Chất hữu cơ (organic matter- OM)

Vật liệu hữu cơ có nguồn gốc từ động, thực vật bị phân hủy đến trạng thái không còn hình dạng ban đầu.

3.2 Các bon hữu cơ (organic carbon- OC)

Thành phần các bon có trong chất hữu cơ.

4 Nguyên tắc

Tiêu chuẩn này dựa theo phương pháp Walkley-Black - Oxy hoá các bon hữu cơ bằng dung dịch kali đicromat dư trong môi trường axit sunfuric, sử dụng nhiệt do quá trình hoà tan axit sunfuric đậm đặc vào dung dịch đicromat, sau đó chuẩn độ lượng dư bicromat bằng dung dịch sắt hai, từ đó suy ra hàm lượng các bon hữu cơ.

5 Hóa chất và thuốc thử

Trong quá trình phân tích chỉ sử dụng các hóa chất, thuốc thử phù hợp với các yêu cầu quy định trong TCVN 7764 (ISO 6353), hoặc các hóa chất, thuốc thử có cấp tinh khiết tương đương.

5.1 Nước cất, phù hợp với TCVN 4851-89.

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

5.3 Axit phosphoric, (H_3PO_4) 85%.

5.4 Kali đicromat, ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

5.5 Muối Mohr, [$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$].

5.6 Dung dịch tiêu chuẩn kali đicromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) M/6:

Cân 49,040 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (đã sấy khô ở 105°C trong 2 h, để nguội trong bình hút ẩm) cho vào cốc dung tích 1000 ml, thêm 400 ml nước cất, khuấy tan, chuyển vào bình định mức dung tích 1000 ml, thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều. Bảo quản kín ở 20°C .

5.7 Dung dịch muối Mohr [$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] nồng độ khoảng 0,5 M:

Cân 196 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào cốc dung tích 1000 ml, thêm 50 ml axit H_2SO_4 đặc, thêm 450 ml nước cất, khuấy tan, chuyển vào bình định mức dung tích 1000 ml, thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều, để cho lắng trong, nếu đục phải lọc. Bảo quản kín trong lọ màu nâu ở 20°C , tránh xâm nhập của không khí.

5.8 Dung dịch chỉ thị màu ferroin O. phenanthrolin:

Cân 0,695 g sắt hai sunphat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) và 1,485 g O. phenanthrolin monohydrat ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hoà tan trong 100 ml nước cất.

5.9 Dung dịch chỉ thị màu bari diphenylamin sunfonat 0,16%:

Cân 0,16 g bari diphenylamin sunfonat, hoà tan trong 100 ml nước cất.

5.10 Dung dịch chỉ thị màu axit N- phenilanthranilic:

Cân 0,1 g axit N-phenylanthranilic và 0,1 g Na_2CO_3 trộn đều với một ít nước cất, sau hoà tan thành 100 ml.

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 Tủ sấy, nhiệt độ $200^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.
- 6.2 Cân phân tích, độ chính xác 0,0001 g.
- 6.3 Rây, đường kính lỗ 0,2 mm.
- 6.4 Bình tam giác chịu nhiệt, dung tích 250 ml.
- 6.5 Buret, dung tích 50 ml, độ chính xác 0,1 ml.
- 6.6 Tấm cách nhiệt.

7 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

7.1 Phân bón rắn

7.1.1 Mẫu đem đến phòng thí nghiệm được đảo trộn đều, trải phẳng trên khay nhựa hoặc tấm ni lông, 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.

7.1.2 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 túi làm mẫu lưu, một túi làm mẫu phân tích.

7.1.3 Nghiền mịn mẫu rồi qua rây 0,2 mm, trộn đều làm mẫu phân tích.

7.1.4 Các mẫu có độ ẩm cao có thể cân một lượng mẫu xác định, sấy khô ở nhiệt độ 70°C , xác định độ ẩm, nghiền mịn mẫu khô qua rây 0,2 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.

7.1.5 Các mẫu không thể xử lý theo 7.1.3, 7.1.4 có thể lấy một lượng mẫu khoảng 20 g, nghiền thật mịn làm mẫu phân tích.

7.1.6 Các mẫu phân hữu cơ khoáng có trộn phân urê phải rửa hết urê trước khi xác định các bon hữu cơ tổng số (xem phụ lục A).

7.2 Phân bón lỏng

7.2.1 Mẫu phân bón lỏng chưa trong chai phải được lắc đều thật kỹ, sau đó đổ ra cốc dung tích từ 50 ml đến 100 ml, trộn đều mẫu.

7.2.2 Mẫu chứa trong các túi nhỏ (thông thường dưới 20 ml) cắt từ 3 đến 5 túi đổ ra cốc dung tích từ 50 ml đến 100 ml, trộn đều mẫu.

8 Cách tiến hành

8.1 Cân khoảng 0,1 g đến 0,2 g mẫu đã được xử lý theo (7) chính xác đến 0,0001 g, có hàm lượng không quá 50 mg các bon, cho vào bình tam giác chịu nhiệt dung tích 250 ml.

8.2 Thêm 20,0 ml dung dịch tiêu chuẩn $K_2Cr_2O_7$ M/6

8.3 Thêm nhanh 40 ml H_2SO_4 đậm đặc từ ống đong, lắc nhẹ, trộn đều.

8.4 Đặt lên tấm cách nhiệt, để yên trong thời gian 30 min.

8.5 Thêm 100 ml nước cất và 10 ml H_3PO_4 85 %, để nguội đến nhiệt độ trong phòng.

8.6 Tiến hành đồng thời 2 mẫu trắng, cùng cách chuẩn bị như mẫu thử.

CHÚ THÍCH 1: Trường hợp mẫu sau khi oxy hóa có màu xanh cần phải làm lại, cân lượng ít hơn hoặc tăng thêm lượng $K_2Cr_2O_7$.

8.7 Chuẩn độ

8.7.1 Thêm 0,5 ml chỉ thị màu và chuẩn độ lượng dư $K_2Cr_2O_7$ M/6 bằng dung dịch muối Mohr 0,5 M tới màu của dung dịch thay đổi. Chú ý, tại gần điểm kết thúc chuyển màu, phải nhỏ từ từ từng giọt dung dịch chuẩn và lắc đều cho đến khi chuyển màu đột ngột, nếu chuẩn độ quá dư, cho thêm 0,5 ml dung dịch $K_2Cr_2O_7$ M/6 và tiếp tục chuẩn độ một cách thận trọng, cộng thêm thể tích dung dịch $K_2Cr_2O_7$ M/6 thêm vào thể tích dung dịch $K_2Cr_2O_7$ M/6 đã sử dụng.

CHÚ THÍCH 2: Phương pháp này chỉ có kết quả tốt khi lượng dư $K_2Cr_2O_7$ M/6 còn trên 40 % lượng đã sử dụng, nghĩa là khi số ml dung dịch muối Mohr chuẩn độ hết ít hơn 16 ml, cần phải làm lại (cân lượng ít hơn hoặc tăng thêm lượng $K_2Cr_2O_7$ M/6).

CHÚ THÍCH 3: Trong trường hợp bình thường, không phải cho thêm $K_2Cr_2O_7$ M/6, V ở công thức tính (9.1) lấy theo (8.2); trong trường hợp phải cho thêm $K_2Cr_2O_7$ M/6, V ở công thức tính (9.1) lấy theo (8.7.1)

CHÚ THÍCH 4: Chuyển màu của chỉ thị

- 1) Chỉ thị màu ferroin O. phenaltrolin, chuyển từ xanh sẫm sang đỏ.
- 2) Chỉ thị màu bari diphenylamin sunfonat, chuyển từ xanh tím sang xanh lá cây.
- 3) Chỉ thị màu axit N-phenylanthranilic, chuyển từ tím sang xanh lá cây.

9 Tính kết quả

9.1 Công thức tính

9.1.1 Hàm lượng các bon hữu cơ theo phần trăm (% OC) khối lượng phân thương phẩm được tính theo công thức:

$$\% OC = \frac{V \times (a-b) \times 3 \times 100 \times 100}{a \times 75 \times 1000 \times m}$$

Trong đó:

- V Thể tích dung dịch $K_2Cr_2O_7$ sử dụng tính bằng mililit (ml);
 - a Thể tích dung dịch muối Mohr chuẩn độ mẫu trắng tính bằng mililit (ml);
 - b Thể tích dung dịch muối Mohr chuẩn độ mẫu thử tính bằng mililit (ml);
 - m Khối lượng mẫu cân để xác định tính bằng gam (g);
 - 3 Đường lượng gam của các bon tính bằng gam (g);
- 100/ 75 Hệ số qui đổi (do phương pháp này có khả năng oxy hóa 75 % tổng lượng các bon hữu cơ).

9.1.2 Hàm lượng các bon hữu cơ theo phần trăm (% OC) khối lượng phân khô kiệt được tính theo công thức:

$$\% \text{ OC} = \frac{V \times (a-b) \times 3 \times 100 \times 100 \times K}{a \times 75 \times 1000 \times m}$$

Trong đó:

- K Hệ số khô kiệt (theo TCVN 9297 : 2012).

9.1.3 Công thức chuyển đổi từ OC sang OM

$$\% \text{ OM} = \% \text{ OC} \times 2,2$$

2.2 Hệ số chuyển đổi các bon hữu cơ sang chất hữu cơ

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 10 % giá trị tương đối 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 xác định các bon hữu cơ;
- 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

(Quy định)

Rửa urê trong mẫu phân hữu cơ khoáng có trộn urê

A.1 Các mẫu phân hữu cơ khoáng có trộn phân urê phải rửa hết urê trước khi xác định các bon hữu cơ, bởi phân urê có ảnh hưởng lớn tới kết quả xác định, cách rửa như sau:

A.1.1 Cân chính xác 20 g mẫu cho vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml.

A.1.2 Thêm khoảng 100 ml dung dịch HCl 0,01 M, khuấy nhẹ, rửa, gạn nhiều lần qua phễu lọc đã biết khối lượng giấy lọc, rồi dồn tất cả cặn trong cốc sang giấy lọc, gom lấy cặn, loại bỏ nước lọc.

A.1.3 Sấy khô cặn và giấy lọc ở nhiệt độ 70 °C trong thời gian 4 h.

A.1.4 Cân khối lượng cặn và giấy lọc khô, tính ra khối lượng cặn khô, tính ra hệ số chuyển đổi từ khối lượng mẫu khô (đã rửa và sấy) sang khối lượng mẫu thực tế ban đầu.

A.2 Nghiền cặn khô qua rây 0,2 mm, sử dụng làm mẫu phân tích.

A.3 Kết quả phân tích được nhân với hệ số chuyển đổi từ khối lượng mẫu khô (đã rửa và sấy) sang khối lượng mẫu thực tế ban đầu.
