

TCVN TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

TCVN 2620:2014

Xuất bản lần 2

PHÂN URÊ – PHƯƠNG PHÁP THỬ

Urea fertilizer – Test methods

HÀ NỘI - 2014

Lời nói đầu

TCVN 2620:2014 thay thế cho TCVN 2620:1994.

TCVN 2620:2014 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC134 *Phân bón* biên soạn trên cơ sở dự thảo đề nghị của Tập đoàn Hóa chất Việt Nam, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng thẩm định, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Phân urê – Phương pháp thử

Urea fertilizer – Test methods

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định các phương pháp xác định hàm lượng nitơ, biuret, độ ẩm và cỡ hạt của phân urê.

Tiêu chuẩn này còn đưa ra các phương pháp nhanh để xác định hàm lượng nitơ, xem Phụ lục A.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn. 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 bản sửa đổi, bổ sung (nếu có).

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

TCVN 7764 (ISO 6353) (các phần), *Thuốc thử dùng trong phân tích hóa học.*

TCVN 9486:2013, *Phân bón – Lấy mẫu.*

ISO 3310-1, *Test sieves – Technical requirements and testing – Part 1: Test sieves of metal wire cloth (Sàng thử nghiệm – Yêu cầu kỹ thuật và thử nghiệm – Phần 1: Sàn thử nghiệm bằng kim loại đan).*

3 Quy định chung

3.1 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu theo TCVN 9486:2013.

3.2 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.

3.3 Nước dùng trong quá trình phân tích phù hợp với quy định trong TCVN 4851 (ISO 3696) hoặc có độ tinh khiết tương đương (sau đây gọi là nước).

4 Xác định hàm lượng nitơ bằng phương pháp Kjeldahl (phương pháp trọng tài)

4.1 Nguyên tắc

Chuyển hóa các hợp chất nitơ trong mẫu về dạng muối amoni (NH_4^+) bằng cách đun nóng trong dung dịch acid sulfuric đậm đặc (H_2SO_4) với sự có mặt của chất xúc tác đồng sulfat (CuSO_4), sau đó chưng cất amoniac (NH_3) trong môi trường kiềm và hấp thụ bằng dung dịch acid boric (H_3BO_3), chuẩn độ amoni tetraborat [$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$] bằng dung dịch acid tiêu chuẩn với hỗn hợp chỉ thị, từ đó tính hàm lượng nitơ trong mẫu.

4.2 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và những thiết bị, dụng cụ sau.

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

4.2.2 Thiết bị chưng cất Kjeldahl

4.3 Thuốc thử

4.3.1 Đồng (II) sulfat kết tinh ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

4.3.2 Acid sulfuric (H_2SO_4), $d = 1,84$ g/mL, không có amoni.

4.3.3 Acid clohydric (HCl), dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn 0,1 M và 0,2 M.

4.3.4 Natri hydroxit (NaOH), dung dịch 40 %: Cân 400 g natri hydroxit vào cốc dung tích 1000 mL, thêm 400 mL nước, khuấy tan, chuyển sang bình định mức dung tích 1000 mL, thêm nước đến vạch định mức. Để yên dung dịch cho lắng hết cặn carbonat, sử dụng phần dung dịch trong. Bảo quản dung dịch trong bình nhựa kín.

4.3.5 Acid boric (H_3BO_3), dung dịch 5 %: Cân 50 g acid boric vào cốc dung tích 1000 mL, thêm 900 mL nước nóng, khuấy tan, để nguội; thêm vài mililit dung dịch hỗn hợp chỉ thị, lắc đều; sau đó nhỏ từng giọt NaOH 0,1 M cho đến khi toàn bộ dung dịch có màu hồng nhạt (pH khoảng 5), chuyển sang 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 chai sẫm màu.

CHÚ THÍCH: Có thể pha riêng dung dịch acid boric. Khi sử dụng, cứ 50 mL dung dịch acid boric cần cho thêm 10 giọt hỗn hợp chỉ thị, sau đó nhỏ từng giọt dung dịch NaOH 0,1 M cho đến khi dung dịch có màu hồng nhạt (pH khoảng 5).

4.3.6 Hỗn hợp chỉ thị

Hỗn hợp chỉ thị bromocresol xanh và methyl đỏ: Cân 0,1 g bromocresol xanh và 0,3 g methyl đỏ hòa tan trong 100 mL ethanol 95 %. Bảo quản kín ở 20 °C trong chai sẫm màu.

Hoặc có thể sử dụng hỗn hợp methyl xanh và methyl đỏ thay thế hỗn hợp bromocresol xanh-methyl đỏ. Hòa tan 0,1 g methyl đỏ vào 5 mL ethanol 95 %, thêm 0,05 g methyl xanh, lắc cho tan hết, thêm ethanol cho đủ 100 mL và lắc đều. Bảo quản kín ở 20 °C trong chai sẫm màu.

4.3.7 Amoni sulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dung dịch tiêu chuẩn 0,5 mg N/mL: Cân 2,3571 g amoni sulfat (đã sấy ở 100 °C trong 2 h, để trong bình hút ẩm) vào cốc dung tích 1000 mL, thêm 400 mL nước, khuấy tan, chuyển vào bình định mức dung tích 1000 mL, thêm nước tới vạch định mức, lắc đều, dung dịch thu được có nồng độ 0,5 mg N/mL, bảo quản kín ở 20 °C.

4.4 Cách tiến hành

4.4.1 Kiểm tra thiết bị chưng cất

Kiểm tra độ kín của hệ thống chưng cất bằng dung dịch tiêu chuẩn.

Trước khi chưng cất mẫu phải kiểm tra thiết bị Kjeldahl bằng cách chưng cất 50 mL dung dịch tiêu chuẩn amoni sulfat 0,5 mg N/mL (4.3.7) với kiềm. Chuẩn độ lượng nitơ trong bình hứng hết 17,85 mL \pm 0,1 mL dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn acid clohydric 0,1 N (4.3.3) 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.

4.4.2 Phép xác định

4.4.2.1 Mẫu thử

Cân khoảng 3 g mẫu thử với độ chính xác 0,0001 g. Hòa tan rồi chuyển định lượng vào bình định mức dung tích 250 mL, pha loãng đến vạch mức và lắc đều. Dùng pipet lấy 20 mL dung dịch này cho vào bình Kjeldahl.

4.4.2.2 Mẫu trắng

Tiến hành hai mẫu trắng song song với mẫu thử, theo cùng trình tự sử dụng cùng một lượng tất cả các thuốc thử như đã sử dụng khi làm mẫu thử, nhưng không có mẫu thử.

4.4.2.3 Tiến hành xác định

a) Chuẩn bị dung dịch mẫu

Thêm vào bình Kjeldahl đã chứa 20 mL mẫu thử (4.4.2.1) 25 mL nước, 5,0 mL acid sulfuric đậm đặc (4.3.2) và 0,05 g đồng sulfat (4.3.1). Lắc đều. Đun nhẹ khoảng 2 min cho đến khi bay hơi hết carbon dioxit (CO_2).

Tăng dần nhiệt độ đến 200 °C, đun sôi nhẹ cho đến khi khói trắng bay lên (khoảng 60 min) và tiếp tục tăng nhiệt độ đến khoảng 350 °C thêm 30 min (chú ý không để khô mẫu), sau đó để nguội.

b) Chưng cất

Chuyển toàn bộ lượng mẫu đã chuẩn bị ở 4.4.2.3 a) vào bình chưng cất của thiết bị chưng cất Kjeldahl.

Thêm 40 mL NaOH 40 % (4.3.4) vào bình chưng cất.

TCVN 2620:2014

Chuẩn bị bình hứng dung tích 250 mL có chứa 30 mL dung dịch acid boric 5 % (4.3.5) đã có hỗn hợp chỉ thị (đuôi ống sinh hàn phải ngập trong dung dịch acid boric khoảng 2 mm).

Tiến hành tách amoni bằng thiết bị chưng cất Kjeldahl. Kết thúc quá trình chưng 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 lượng nitơ trong bình cất có nhiều hơn 100 mg N).

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

c) Chuẩn độ

Chuẩn độ amoni tetraborat sau khi chưng cất bằng dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn acid clohydric 0,2 M (4.3.3), lắc liên tục cho đến khi chuyển màu đột ngột từ xanh sang tím nhạt nếu sử dụng chỉ thị hỗn hợp bromocresol xanh và methyl đỏ, hoặc từ xanh lục sang tím đỏ nếu sử dụng chỉ thị hỗn hợp methyl xanh và methyl đỏ.

4.4.2.4 Tính kết quả

Hàm lượng nitơ, (%N), tính theo gốc khô, tính bằng phần trăm khối lượng, theo công thức sau:

$$\%N = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 0,01401 \times 100}{m \times \frac{100 - W}{100}} \quad (1)$$

trong đó

| | |
|---------|--|
| V_1 | là thể tích dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn acid clohydric dùng để chuẩn độ mẫu thử, tính bằng mL; |
| V_2 | là thể tích dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn acid clohydric dùng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mL; |
| N | là nồng độ của dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn acid clohydric; |
| m | là khối lượng mẫu tương ứng với thể tích dịch trích chưng cất, tính bằng g; |
| W | là độ ẩm của ure, tính bằng %; |
| 0,01401 | là mili đương lượng gam của nitơ, tính bằng g. |

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,30 %.

5 Xác định hàm lượng biuret

5.1 Nguyên tắc

Biuret và đồng sulfat tạo phức màu tím đỏ khi có mặt dung dịch kiềm natri-kali tacrat. Đo màu của phức chất tạo thành ở bước sóng 550 nm.

Nếu trong phần dung dịch lấy để thử có một lượng muối amoni tính chuyển ra NH_3 lớn hơn 15 mg, phải tiến hành loại nó trước khi xác định.

5.2 Thuốc thử

5.2.1 Dung dịch kiềm natri-kali tacrat: Hoà tan 40 g NaOH vào 500 mL nước trong bình định mức dung tích 1000 mL, làm lạnh, thêm 50 g $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; pha loãng tới vạch mức. Để ổn định một ngày trước khi sử dụng.

5.2.2 Dung dịch đồng sulfate 15 g/L: Hoà tan 15 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vào nước không có CO_2 trong bình định mức dung tích 1000 mL, pha loãng đến vạch mức.

5.2.3 Dung dịch acid sulfuric 0,05 M: Lấy 2,8 mL dung dịch H_2SO_4 đậm đặc ($d = 1,84$) vào cốc dung tích 1000 mL đã có sẵn 500 mL nước, khuấy tan rồi chuyển định lượng sang bình định mức dung tích 1000 mL, lắc đều và thêm nước đến vạch mức. Bảo quản dung dịch trong lọ thủy tinh kín.

5.2.4 Biuret $[(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}]$ kết tinh lại: Cân khoảng 10 g biuret (loại hóa chất tinh khiết) vào cốc dung tích 500 mL, hòa tan trong 100 mL rượu tuyệt đối (rượu khan). Cô đặc đến khoảng 50 mL bằng cách gia nhiệt nhẹ. Làm lạnh ở 5°C và lọc qua phễu lọc thủy tinh xốp. Lặp lại quá trình kết tinh và sấy khô sản phẩm sau cùng trong tủ sấy ở 105°C đến 110°C trong 1 h. Lấy ra khỏi tủ sấy, đặt vào bình hút ẩm và làm lạnh ở nhiệt độ phòng.

5.2.5 Dung dịch tiêu chuẩn biuret 1 mg/mL: Hòa tan 1,0000 g biuret đã kết tinh lại vào nước không có CO_2 và pha loãng đến 1000 mL.

5.2.6 Nước không có carbon dioxit (CO_2).

5.3 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau:

5.3.1 Cân phân tích, độ chính xác đến 0,0001 g.

5.3.2 Bếp cách thủy;

5.3.3 Thiết bị quang phổ, đo được bước sóng từ 500 nm đến 570 nm, cuvet có chiều dài quang từ 1 cm đến 5 cm.

5.4 Chuẩn bị đường chuẩn

Dùng pipet lấy lần lượt từ 1 mL đến 50 mL dung dịch tiêu chuẩn biuret cho vào các bình định mức dung tích 100 mL (xem Bảng 1), thêm nước không có CO_2 vào để được khoảng 50 mL, thêm 1 giọt chỉ thị methyl đỏ, trung hòa với H_2SO_4 0,05 M để được màu hồng. Thêm vào 20 mL dung dịch kiềm natri-kali tacrat và thêm tiếp 20 mL dung dịch CuSO_4 , sau mỗi lần thêm phải lắc đều. Định mức tới vạch, lắc đều trong 10 s. Chuẩn bị mẫu trắng tương tự. Xác định độ hấp thụ

TCVN 2620:2014

quang A của từng mẫu so với mẫu trắng ở bước sóng 550 nm (thiết bị có bộ lọc ở bước sóng 500 nm đến 570 nm đều phù hợp) với cuvet có chiều dài quang 1 cm đến 5 cm. Vẽ đường chuẩn.

Bảng 1 – Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn

| Lượng dung dịch biuret tiêu chuẩn, mL | Khối lượng biuret tương đương, mg |
|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 0* | 0 |
| 1 | 1 |
| 10 | 10 |
| 25 | 25 |
| 50 | 50 |

* Dung dịch so sánh.

5.5 Cách tiến hành

5.5.1 Mẫu thử

Cân 10 g mẫu thử với độ chính xác 0,0001 g (tương ứng với khoảng 30 mg đến 125 mg biuret), hòa tan với 150 mL nước ở khoảng 50 °C trong 30 min. Lọc và rửa vào bình định mức dung tích 250 mL và định mức tới vạch. Dùng pipet hút 50 mL vào bình định mức dung tích 100 mL và tiến hành như 5.4.

5.5.2 Mẫu trắng

Tiến hành một mẫu trắng song song với mẫu thử, sử dụng thuốc thử và thứ tự cho các thuốc thử như đối với mẫu thử, nhưng không có mẫu thử.

5.6 Tính kết quả

Dựa vào đường chuẩn, tìm được hàm lượng biuret tương ứng với giá trị độ hấp thụ quang đo được.

Hàm lượng biuret, B , tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức:

$$B = \frac{A \times D \times 100}{1000 \times m} \quad (2)$$

trong đó

A là số mg biuret đọc được trên đường chuẩn;

D là tỷ số giữa thể tích dung dịch thử và thể tích dung dịch lấy để xác định (V_{dm}/V_{xd});

m là khối lượng mẫu thử, tính bằng g.

Kết quả phép thử là giá trị trung bình các phép thử song song.

Nếu chênh lệch giữa các lần thử lớn hơn 5 % thì phải tiến hành thử nghiệm lại.

6 Xác định độ ẩm

6.1 Xác định độ ẩm bằng phương pháp sấy (áp dụng đối với urê hạt trong)

6.1.1 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau.

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

6.1.1.2 Tủ sấy.

6.1.1.3 Bình hút ẩm.

6.1.1.4 Cối, chày sứ.

6.1.1.5 Chén thủy tinh hoặc chén sứ.

6.1.2 Cách tiến hành

Cân khoảng 5 g mẫu (ghi khối lượng m) với độ chính xác đến 0,0001 g vào chén thủy tinh hoặc chén sứ (đã được sấy ở nhiệt độ 105 °C và cân đến khối lượng không đổi trong hai lần cân liên tiếp) và cân chính xác đến 0,0002 g (ghi khối lượng m_1).

Cho chén có chứa mẫu vào tủ sấy, sấy ở nhiệt độ 70 °C ± 5 °C đến khối lượng không đổi (khoảng 2 h). Đậy nắp chén, lấy chén ra và để nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân chính xác đến 0,0002 g (ghi khối lượng m_2).

6.1.3 Tính kết quả

Độ ẩm, W , tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức sau

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100 \quad (3)$$

trong đó

m_1 là khối lượng mẫu và chén trước khi sấy, tính bằng g;

m_2 là khối lượng mẫu và chén sau khi sấy, tính bằng g;

m là khối lượng mẫu phân tích, tính bằng g;

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,10 %.

6.2 Xác định độ ẩm bằng phương pháp Karl Fischer (áp dụng đối với urê hạt đục)

6.2.1 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau.

6.2.1.1 Thiết bị chuẩn độ Karl Fischer.

6.2.1.2 Xy lanh, dung tích 50 µL.

TCVN 2620:2014

6.2.2 Thuốc thử

6.2.2.1 Thuốc thử Karl Fischer 2 mg H₂O/mL hoặc 5 mg H₂O/mL.

6.2.2.2 Methanol khan (MeOH), có hàm lượng nước < 0,1 %, sử dụng làm dung môi khan.

6.2.3 Cách tiến hành

6.2.3.1 Chuẩn hóa thuốc thử Karl Fischer

- Rót khoảng 25 mL dung môi methanol vào bình chuẩn độ.
- Chuẩn độ hàm lượng nước trong dung môi bằng thuốc thử Karl Fischer đến điểm cuối.
- Dùng xylanh lấy khoảng 0,040 g nước chuẩn và cân khối lượng nước (m_1), độ chính xác 0,0001 g cho vào bình chuẩn độ và chuẩn độ bằng thuốc thử Karl Fischer đến điểm cuối.
- Ghi lại thể tích thuốc thử tiêu tốn (V_1).
- Công thức tính đương lượng nước - hệ số thuốc thử như sau:

$$T = \frac{m_1}{V_1} \quad (4)$$

trong đó :

T là đương lượng nước của thuốc thử Karl Fisher, tính bằng mg H₂O/mL;

m_1 là khối lượng nước chuẩn lấy để chuẩn hóa, tính bằng mg;

V_1 là thể tích thuốc thử Karl Fischer tiêu tốn khi chuẩn hóa, tính bằng mL.

6.3.2.2 Xác định mẫu thử

- Rót khoảng 25 mL dung môi methanol vào bình chuẩn độ.
- Chuẩn độ hàm lượng nước trong dung môi bằng thuốc thử Karl Fischer đến điểm cuối.
- Cân khoảng từ 3 g đến 5 g, chính xác đến 0,0001 g mẫu urê hạt (m_0).

CHÚ THÍCH: Lượng mẫu được lấy để phân tích sao cho khi chuẩn độ phải tiêu tốn nhiều hơn 2 mL thuốc thử Karl Fischer.

- Chuyển mẫu vào bình chuẩn độ có chứa dung môi khan và chuẩn độ bằng thuốc thử Karl Fischer đến điểm cuối.
- Ghi lại thể tích thuốc thử Karl Fischer tiêu tốn (V_2).

6.3.2.3 Tính kết quả

Độ ẩm, W , của urê tính bằng phần trăm theo công thức sau:

$$W = \frac{V_2 \times T}{m_0 \times 10} \quad (5)$$

trong đó

- T là đương lượng nước (hệ số) của thuốc thử Karl Fisher, tính bằng mg H₂O/mL;
 V_2 là thể tích thuốc thử Karl Fischer tiêu tốn cho mẫu thử, tính bằng mL;
 m_0 là khối lượng mẫu thử, tính bằng g.

CHÚ THÍCH: Tất cả dụng cụ thủy tinh phải được sấy ở 130 °C trong 30 min, để nguội trong bình hút ẩm.

7 Xác định cỡ hạt

7.1 Thiết bị và dụng cụ

7.1.1 Cân phân tích, có độ chính xác 0,1 g.

7.1.2 Sàng bằng thép không gỉ, có nắp đậy, có đường kính lỗ phù hợp với yêu cầu kỹ thuật về cỡ hạt của phân urê và phù hợp với các yêu cầu quy định trong ISO 3310-1.

7.1.3 Máy lắc hoặc thiết bị tương tự có biên độ rung của giá rung từ 1,5 mm đến 3 mm, tần số dao động từ 50 Hz đến 60 Hz.

7.2 Cách tiến hành

Sắp xếp các sàng theo chiều tăng dần của cỡ sàng: đáy hứng, sàng có đường kính lỗ i mm, sàng có đường kính lỗ j mm.

Cân khoảng 200 g \pm 0,1 g mẫu thử, cho mẫu vào sàng i mm và đậy nắp sàng lại.

Đặt sàng trên máy lắc và lắc trong 5 min.

Sau khi sàng, cân khối lượng hạt lọt qua sàng j mm và được giữ lại trên sàng i mm, chính xác đến 0,1 g.

7.3 Tính kết quả

Cỡ hạt, X , của urê từ i mm đến j mm được tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức

$$X = \frac{m}{M} \times 100 \quad (6)$$

trong đó

- m là khối lượng hạt lọt qua sàng j mm và được giữ lại trên sàng i mm, tính bằng g;
 M là khối lượng mẫu thử, tính bằng g.

Chênh lệch kết quả giữa hai lần xác định song song không lớn hơn 1 %.

TCVN 2620:2014

8 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm phải bao gồm ít nhất các thông tin sau.

- viện dẫn tiêu chuẩn này;
- các chi tiết cần thiết để nhận biết mẫu thử;
- kết quả thử nghiệm;
- các đặc điểm bất thường ghi nhận trong quá trình thử;
- các thao tác bất kỳ được thực hiện không quy định trong tiêu chuẩn này;
- ngày thử nghiệm.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Phương pháp nhanh xác định hàm lượng nitơ**A.1 Phương pháp thể tích sử dụng formaldehyt****A.1.1 Nguyên tắc**

Các acid amin trong dung dịch nước là trung tính, khi gặp formaldehyt các acid amin bị mất tính kiềm, tính acid trở lên, do đó có thể định lượng nhóm carboxylic (COOH^-) bằng cách chuẩn độ bằng dung dịch kiềm.

A.1.2 Thuốc thử

A.1.2.1 Acid sulfuric, dung dịch tiêu chuẩn 0,5 M.

A.1.2.2 Natri hydroxit, dung dịch tiêu chuẩn 0,5 M, 5 M.

A.1.2.3 Formaldehyt, dung dịch 25 %.

A.1.2.4 Phenolphthalein, dung dịch 1 % trong ethanol.

A.1.2.5 Methyl đỏ, dung dịch 0,1 %

A.1.3 Cách tiến hành

Cân 5 g mẫu với độ chính xác đến 0,0001 g, hòa tan trong bình định mức dung tích 250 mL với một ít nước, thêm nước đến vạch mức, lắc đều. Dùng pipet lấy 20 mL dung dịch mẫu cho vào bình tam giác dung tích 250 mL, thêm 3 mL acid sulfuric đậm đặc, lắc đều. Đậy bình bằng phễu lọc đuôi ngắn và đặt lên bếp điện, đun cẩn thận cho đến khi bọt khí CO_2 ngừng bay ra và đồng thời xuất hiện khí lưu huỳnh trioxit (SO_3) bay ra.

Để yên 5 min đến 10 min, lấy bình ra để nguội đến nhiệt độ phòng rồi thêm 2 giọt đến 3 giọt chỉ thị methyl đỏ, lắc nhẹ bình, dùng dung dịch natri hydroxit 5 M trung hòa cho đến khi dung dịch chuyển sang màu vàng. Sau đó dùng dung dịch acid sulfuric 0,5 M chuẩn độ cho đến khi dung dịch chuyển sang màu hồng nhạt. Thêm 15 mL đến 20 mL dung dịch formaldehyt trung tính và 5 giọt chỉ thị phenolphthalein, lắc đều, để yên 1 min đến 2 min.

Dùng dung dịch tiêu chuẩn natri hydroxit 0,5 M chuẩn độ cho đến khi dung dịch có màu hồng nhạt bền trong 5 min.

A.1.4 Tính kết quả

Hàm lượng nitơ, %N, tính theo gốc khô, tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức sau.

TCVN 2620:2014

$$\%N = \frac{V \times N \times 0,01401 \times 250 \times 100}{m \times 20 \times \frac{100 - W}{100}} \quad (\text{A.1})$$

trong đó

V là thể tích dung dịch tiêu chuẩn natri hydroxit tiêu tốn khi chuẩn độ, tính bằng mL;

N nồng độ đương lượng của dung dịch tiêu chuẩn natri hydroxit;

m là khối lượng mẫu thử, tính bằng g;

W là độ ẩm của urê, tính bằng %;

0,01401 là mili đương lượng của nitơ, tính bằng g.

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,5 %.

A.2 Phương pháp tính toán

A.2.1 Nguyên tắc

Hàm lượng nitơ trong phân urê được xác định bằng phương pháp tính toán sau khi đã xác định các tạp chất trong phân urê bằng các quy trình phân tích thích hợp.

A.2.2 Cách tiến hành

Tiến hành xác định các thành phần sau theo quy trình phân tích thích hợp:

- Độ ẩm (W);
- Hàm lượng biuret (B);
- Hàm lượng phụ gia (X) [amoni sulfat (AS), formaldehyt ($HCHO$)] (tham khảo Phụ lục B và C)

A.2.3 Tính kết quả

Hàm lượng nitơ tổng, (N_{TS}), được tính từ các công thức sau:

$$N_{TS} = \frac{N_U + N_B + N_{AS}}{100 - W} \times 100 \quad (\text{A.2})$$

với

$$N_U = \frac{U}{60,053} \times 14,01 \times 2 \quad (\text{A.3})$$

$$N_B = \frac{B}{103,08} \times 14,01 \times 3 \quad (\text{A.4})$$

$$N_{AS} = \frac{AS}{134,14} \times 14,01 \times 2 \quad (\text{A.5})$$

Hàm lượng urê, (U), được tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức sau:

$$U = 100 - (W + B + X) \quad (A.6)$$

trong đó

- W là độ ẩm, tính bằng % khối lượng;
- B là hàm lượng biuret, tính bằng % khối lượng;
- X là lượng phụ gia (AS, HCHO), tính bằng % khối lượng.

Phụ lục B

(Tham khảo)

Phương pháp xác định amoni sulfat

B.1 Nguyên tắc

Anion sulfat trong dung dịch urê được xác định bằng phương pháp đo độ đục trên máy so màu tại bước sóng 430 nm.

B.2 Thiết bị, dụng cụ và thuốc thử

B.2.1 Thiết bị, dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và thiết bị, dụng cụ sau.

B.2.1.1 Thiết bị quang phổ, cuvet có chiều dài quang 3 cm;

B.2.1.2 Cân phân tích, độ chính xác 0,1 mg;

B.2.1.3 Pipet các dung tích khác nhau;

B.2.1.4 Bình định mức dung tích 1000 mL.

B.2.2 Thuốc thử

B.2.1 Bari chloride tinh thể ($\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) được sàng qua sàng từ 590 μm – 840 μm (20 mesh – 30 mesh). Để chuẩn bị dung dịch trong phòng thí nghiệm thì tinh thể cần được rải lên mặt kính đồng hồ, làm khô trong 24 h, sàng và loại bỏ xác tinh thể có kích thước ngoài khoảng 590 μm – 840 μm , bảo quản trong lọ khô, sạch.

B.2.2 Chất hoạt động: Cho 30 mL acid clohydric đậm đặc (HCl , $d = 1,19$), 300 mL nước, 100 mL ethanol 95 % và 75 g natri chloride vào cốc. Thêm 50 mL glyxerol và khuấy đều.

B.2.3 Dung dịch tiêu chuẩn sulfate: (1 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{mL}$): Hòa tan 0,1479 g natri sulfat khan (Na_2SO_4) vào nước, pha loãng và định mức thành 1 L.

B.3 Xây dựng đường chuẩn

B.3.1 Chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn sulfate: Dùng pipet hút lần lượt từ bình dung dịch tiêu chuẩn sulfat (6.2.3) các thể tích 0,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0 và 40,0 mL và pha loãng bằng nước đến 100 mL trong bình định mức dung tích 100 mL. Các dung dịch tiêu chuẩn này lần lượt chứa 0,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0 và 40,0 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{L}$.

B.3.2 Chuyển các dung dịch trên vào các cốc dung tích 250 mL thêm vào mỗi cốc đó 5,0 mL chất hoạt động và khuấy đều bằng máy khuấy từ.

B.3.3 Trong lúc khuấy, cho thêm 0,3 g BaCl_2 và tính thời gian.

B.3.4 Tiến hành khuấy đúng 1 min ở tốc độ không đổi.

B.3.5 Ngay sau khi ngừng khuấy lập tức cho dung dịch vào ống đo độ đục và đo trong 4 min. Ghi lại giá trị cực đại trong thời gian đo.

B.3.6 Dụng đường chuẩn biểu thị hàm lượng ion mg/L tương ứng với các giá trị đọc được khi đo quang.

B.4 Cách tiến hành

Cân khoảng 5 g đến 10 g mẫu vào cốc khô sạch sao cho hàm lượng amoni sulfat nằm trong khoảng 0,01 g đến 0,05 g.

Chuyển vào bình định mức dung tích 1000 mL. Thêm 300 mL nước vào bình, để yên 10 min để dung dịch hòa tan hoàn toàn.

Điều chỉnh về nhiệt độ phòng.

Hút 100 mL mẫu vào bình tam giác dung tích 250 mL.

Thêm 5 mL dung dịch chất hoạt động, lắc kỹ.

Ngay lập tức thêm 0,3 g bột BaCl₂ vào bình.

Khuấy đều dung dịch trên máy khuấy từ với tốc độ không đổi trong 60 s ± 5 s.

Để yên 4 min. Đo độ hấp thụ của dung dịch bằng thiết bị quang phổ ở bước sóng 430 nm, sử dụng cuvet 3 cm.

Tiến hành một mẫu trắng song song với mẫu thử, dùng nước làm mẫu trắng.

B.5 Tính kết quả

Hàm lượng amoni sulfate, AS, tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức sau:

$$AS = \frac{S}{m} \times V \times \frac{132}{96} \times \frac{1}{10} \quad (\text{B.1})$$

trong đó

S là hàm lượng của ion sulfat trong mẫu dịch, tính bằng mg/L;

V là thể tích của mẫu dịch, tính bằng L;

132 là khối lượng phân tử của amoni sulfat;

96 là khối lượng của ion sulfat SO₄²⁻;

m là khối lượng của mẫu urê, tính bằng g.

CHÚ THÍCH: Nếu hàm lượng amoni sulfate cao thì phải pha loãng mẫu, và khi tính kết quả thì phải nhân với hệ số pha loãng.

Phụ lục C

(Tham khảo)

Phương pháp xác định formaldehyt

C.1 Nguyên tắc

Formaldehyt cùng với urê bị phân hủy bằng cách gia nhiệt với acid phosphoric. Sau đó formaldehyt được pha loãng và xác định bằng phương pháp so màu.

C.2 Thiết bị và dụng cụ

Các thiết bị, dụng cụ thông thường trong phòng thử nghiệm và các thiết bị, dụng cụ sau.

C.2.1 Cân phân tích, độ chính xác 0,1 mg.

C.2.2 Thiết bị quang phổ, cuvet có chiều dài quang 10 mm.

C.2.3 Thiết bị chưng cất và phân hủy.

C.2.4 Bể điều nhiệt, ổn định nhiệt độ 60 °C đến 70 °C.

C.2.5 Lò nung, kiểm soát nhiệt độ 500 °C đến 650 °C.

C.3 Thuốc thử

C.3.1 Acid acetic băng (CH_3COOH)

C.3.2 Acetyl aceton (2,4 – Pentanedien) ($\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3$)

C.3.3 Amoni acetat, ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)

C.3.4 Bromophenol xanh

C.3.5 Formaldehyt HCHO min 37 %

C.3.6 Ethyl alcohol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 95 %

C.3.7 Thymolphthalein

C.3.8 Acid phosphoric H_3PO_4

C.3.9 Acid sulfuric H_2SO_4 , d = 1,84 g/mL

C.3.10 Natri sulfite Na_2SO_3

C.3.11 Natri carbonat Na_2CO_3 , chuẩn gốc.

C.3.12 Đá bọt.

C.4 Cách tiến hành

C.4.1 Quá trình chưng cất và phân giải

- Lấy khoảng 3 g đến 4 g mẫu và nghiền mịn.
- Cân khoảng $1 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$ mẫu (chứa khoảng 5 mg HCHO) (m) và cho vào bình chưng cất.
- Thêm khoảng 100 mL nước và 5 viên đá bọt vào bình chưng cất, hồi lưu.
- Thêm tiếp vào 35 mL acid H_3PO_4 đậm đặc và từ từ gia nhiệt. Kiểm soát tốc độ gia nhiệt $200 \text{ }^\circ\text{C}$ trong 90 min.
- Ngừng chưng cất ở nhiệt độ $210 \text{ }^\circ\text{C}$ đến $240 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Thu hồi nước ngưng và rửa ống sinh hàn bằng nước.
- Cho vào bình định mức dung tích 250 mL và định mức đến vạch.

C.4.2 Quá trình xác định HCHO

- Dùng pipet hút chính xác 10 mL dung dịch mẫu sau khi chưng cất cho vào bình định mức dung tích 100 mL.
- Thêm 50 mL dung dịch acetyl acetone, định mức đến vạch bằng nước.
- Đặt dung dịch trên vào bể điều nhiệt ở $60 \text{ }^\circ\text{C}$ đến $70 \text{ }^\circ\text{C}$ trong 30 min.
- Làm nguội đến nhiệt độ phòng và tiến hành đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 415 nm, cuvet 10 mm. Tiến hành song song mẫu trắng với dung dịch không chứa HCHO.

C.4.3 Tính kết quả

Hàm lượng HCHO được tính theo công thức sau:

$$\% \text{ HCHO} = \frac{H}{m \times 1000} \times \frac{250}{10} \times 100 = \frac{H}{m} \times 2,5 \quad (\text{C.1})$$

trong đó

H là hàm lượng HCHO tính theo đường chuẩn, tính bằng mg;

m là khối lượng mẫu, tính bằng g.