



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0002787

(51)⁷ **C05B 1/00; G01N 23/223**

(13) **Y**

(21) 2-2019-00544

(22) 04/12/2019

(45) 25/01/2022 406

(43) 25/02/2020 383A

(73) Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
Số 18, đường Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Thế Quỳnh (VN); Đào Ngọc Nhiệm (VN); Lê Quang Huy (VN); Nguyễn
Nhuư Dương (VN); Vũ Đức Kiên (VN); Nguyễn Mạnh Cường (VN); Phạm Ngọc
Chức (VN).

(54) **PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG PHOSPHO TRONG PHÂN BÓN HỖN HỢP
NPK**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp xác định hàm lượng phospho trong phân bón NPK, trong đó phương pháp theo giải pháp hữu ích đã pha loãng mẫu phân bón bằng thành phần carbohydrat và xác định hàm lượng phospho bằng phổ kế huỳnh quang tia X đồng thời bổ sung gia lượng phospho trong mẫu bằng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ để xây dựng mối liên hệ hàm lượng phospho theo cường độ huỳnh quang thu được dựa trên kết quả thực nghiệm, có thể xác định được lượng phospho trên cơ sở hàm tuyến tính, giảm sai số và cho phép xác định được hàm lượng phospho trong mẫu phân bón một cách tin cậy. Quy trình theo giải pháp cho phép kiểm tra, kiểm soát chất lượng phân bón NPK, hữu ích trong sản xuất, kiểm tra, chống phân bón giả.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích thuộc lĩnh vực hóa phân tích, cụ thể là giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp xác định hàm lượng phospho hữu hiệu trong phân bón hỗn hợp NPK.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Phân bón hỗn hợp NPK được sản xuất nhiều nhất và cũng là loại phân bón có nhiều chủng loại nhất vì loại phân bón này có đầy đủ các chất dinh dưỡng đa lượng, trung lượng và vi lượng. Các nhà sản xuất còn căn cứ vào đất canh tác, các loại cây trồng để sản xuất phân bón chuyên dùng cho các loại cây theo thời gian sinh trưởng như: phân bón lót cho lúa, bón thúc cho lúa, phân bón chuyên dùng cho cà phê, phân bón chuyên dụng cho hồ tiêu, mía, thanh long. Để phân tích được chính xác hàm lượng các thành phần dinh dưỡng trong phân bón hỗn hợp NPK rắn, cần biết về các loại nguyên liệu, bao gồm: nguồn gốc, hàm lượng các chất dinh dưỡng của chúng và một số công nghệ sản xuất phân bón hỗn NPK. Tuy nhiên, việc này rất phức tạp không chỉ bởi thành phần của phân bón phức hợp mà còn bởi các công nghệ sản xuất phân bón.

Trong sản xuất, quản lý phân bón, việc xác định hàm lượng các thành phần đa lượng, trung lượng và vi lượng là hết sức cần thiết, tuy nhiên, hiện không có một phương pháp tối ưu có khả năng phân tích đồng thời toàn bộ các thành phần có trong phân bón.

Đối với phương pháp xác định các thành phần đa lượng trong phân bón, cụ thể các thành phần N, P và K đã được áp dụng và theo TCVN 5815:2001, đối với phân bón hỗn hợp NPK cần xác định các thành phần cơ bản gồm 7 chỉ tiêu cần phân tích, trong đó có 3 chỉ tiêu đa lượng N tổng số, P_2O_5 hữu hiệu, K_2O hữu hiệu và 4 chỉ tiêu trung lượng: Ca, Mg, S, SiO_2 .

Các phương pháp phân tích nêu trên dựa trên kỹ thuật phân tích lý hóa nên thường mất thời gian và phức tạp. Đặc biệt trong đó tiêu tốn vật liệu và nhân công và phụ thuộc nhiều vào chất lượng hóa chất phân tích. Các phương pháp này cần các hóa chất tinh khiết về mặt hóa học và các điều kiện thao tác chính xác nên chi phí phân tích thường cao.

Kỹ thuật phân tích huỳnh quang tia X đã được cho là một trong những kỹ thuật phân tích lượng lớn với chi phí thấp và có thể áp dụng được với rất nhiều thành phần chất rắn. Kỹ thuật này dựa trên phổ hấp phụ, phát xạ của các thành phần nguyên tố cần phân tích. Căn cứ vào cường độ phát xạ của mẫu, có thể xác định được hàm lượng các chất có trong mẫu. Kỹ thuật này đã được áp dụng và hiện có hai kỹ thuật phân tích đó là kỹ thuật phân tích thêm chuẩn và phương pháp tham số cơ bản. Cả hai phương pháp này đều dựa trên phổ huỳnh quang tia X đối với các mẫu đo, trên cơ sở thêm lượng bù, xác định nội suy ra kết quả hoặc căn cứ vào mức phổ huỳnh quang có thể tính được tỷ lệ thành phần chất có trong mẫu. Về nguyên tắc kỹ thuật này có khả năng phân tích được với hầu hết các thành phần nguyên tố.

Đã có một số phương pháp phân tích hàm lượng phân bón dựa trên thiết bị huỳnh quang tia X, ví dụ, Nguyễn Thế Quỳnh và cộng sự, Thiết bị và phương pháp phân tích huỳnh quang tia X, xác định nhanh, đồng thời hàm lượng các thành phần trong phân bón DAP, tạp chí Hóa học, 55(3e12) 56-61, 06/2017 đã đề cập đến phương pháp phân tích các thành phần phân bón DAP. Trong đó phương pháp này cho phép phân tích được lượng phospho tổng số ở mức sai số tương đối khoảng 2% và cho phép phân tích tốt khi hàm lượng P_2O_5 nằm trong khoảng từ 42 đến 48%. Hạn chế của phương pháp này là khi hàm lượng phospho càng cao, sai số càng lớn nên không thích hợp để phân tích những mẫu có hàm lượng phospho lớn. Điều này là do lượng phospho đo được bằng kỹ thuật này tuân theo phương trình phi tuyến tính, không thể đo chính xác được với mẫu có hàm lượng phospho lớn.

Để áp dụng kỹ thuật nêu trên vào phân tích phân bón NPK, thường phải pha loãng mẫu, yêu cầu đối với vật liệu pha loãng, hoặc phải rất tinh khiết, hoặc phải không hoặc chỉ có duy nhất một phổ và không hấp phụ/phát xạ các phổ của các nguyên tố khác trong mẫu. Điều này là vô cùng khó vì thành phần các trung lượng, vi lượng và các tạp chất khác trong phân bón hỗn hợp NPK rất khác nhau và không tuân theo bất cứ một tiêu chuẩn nào. Các vật liệu pha loãng thường là vật liệu chứa Liti, ví dụ $Li_2B_4O_7$, $Li_2B_4O_7$, $LiBO_2$, v.v.. Các vật liệu này thường đắt và với độ tinh khiết hóa học, sẽ đẩy chi phí phân tích lên rất cao, không phù hợp để xác định cho phân bón với lượng mẫu lớn, lặp lại thường xuyên.

Do đó, cần có cải tiến kỹ thuật và cần có phương pháp xác định thành phần phospho trong phân bón hỗn hợp NPK nhằm giảm được chi phí phân tích cũng như tăng được độ tin cậy cũng như giảm được sai số của phép đo.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích nhằm giải quyết các vấn đề nêu trên, cụ thể là giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp xác định hàm lượng phospho trong phân bón hỗn hợp NPK và phương pháp xác định hàm lượng phospho khả dụng có trong phân bón NPK trên cơ sở huỳnh quang tia X.

Theo khía cạnh thứ nhất, giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp xác định hàm lượng phospho trong phân bón hỗn hợp NPK, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a) pha loãng mẫu phân bón bằng cách thu mẫu phân bón NPK cần phân tích, nghiền mịn và sấy khô, tiếp đó trộn đều với thành phần carbohydrat dạng bột mịn theo tỷ lệ mẫu/carbohydrat nằm trong khoảng từ 1/1 đến 1/10 theo khối lượng và nén thành viên thu được mẫu phân tích;

b) xác định huỳnh quang tia X của mẫu bằng phổ kế huỳnh quang bằng cách đưa mẫu đã chuẩn bị ở trên vào đo huỳnh quang tia X với chế độ kích thích của đèn tia X với HV=30kV; I=150uA, thời gian tạo dạng xung 4,0μs thu được cường độ huỳnh quang phát xạ tia X của mẫu phân tích;

c) tạo mẫu bổ sung phospho bằng cách nghiền mịn $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ và phối trộn với mẫu phân tích theo loạt với ít nhất 5 mẫu với lượng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bổ sung cho mỗi mẫu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% theo trọng lượng, sau khi trộn đều, nén thành viên và tiến hành xác định huỳnh quang tia X với các mẫu bổ sung với chế độ kích thích của đèn tia X với HV=30kV; I=150uA, thời gian tạo dạng xung 4,0μs thu được cường độ huỳnh quang phát xạ tia X lần lượt với các mẫu bổ sung; và

d) xác định hàm lượng phospho có trong mẫu bằng cách dựa trên cường độ phát xạ của tia X thu được đối với mẫu ban đầu và các mẫu bổ sung, từ đó lập hàm tuyến tính và nội suy giá trị nồng độ phospho trong mẫu phân tích theo nồng độ của mẫu pha với lượng phospho bằng 61,7% lượng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bổ sung từ đó xác định giá trị % hàm lượng phospho có trong mẫu phân bón ban đầu.

Theo một phương án thực hiện, trong đó thành phần carbohydrat được dùng để pha loãng mẫu phân bón được lựa chọn từ nhóm bao gồm glucoza, galactoza, fructoza, sucroza, lactoza, maltoza, trehaloza, sorbitol, mannitol, maltodextrin, các oligo sacarit, tinh bột, xenluloza, hemixenluloza, pectin, hydrocoloit hoặc hỗn hợp của chúng.

Theo một phương án thực hiện, trong đó thành phần carbohydrat được dùng để pha loãng mẫu phân bón là tinh bột hoặc xenluloza.

Theo một phương án thực hiện, trong đó mẫu bổ sung được tạo ra với lượng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bổ sung cho mỗi mẫu với mức bổ sung lũy tiến được chọn trong nhóm bao gồm là 0,1, 0,2, 0,3, 0, 4, 0,5 hoặc 1% theo trọng lượng.

Theo một phương án thực hiện, trong đó mẫu bổ sung được tạo ra là 5 mẫu với lượng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bổ sung là 0,5, 1, 1,5, 2 và 2,5% theo trọng lượng.

Theo khía cạnh thứ hai, giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp xác định hàm lượng phospho khả dụng có trong phân bón hỗn hợp NPK, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a) loại bỏ phospho hòa tan trong mẫu bằng cách hòa tan mẫu phân bón NPK trong nước ở nhiệt độ 40°C trong điều kiện khuấy trong 60 phút, thu phần cặn và tiếp đó hòa tan trong amoni xitrat ở nhiệt độ 40°C , $\text{pH}=7$ trong điều kiện khuấy 60 phút, sau khi lọc, sấy khô thu mẫu loại bỏ phospho hòa tan;

b) xác định hàm lượng phospho có trong mẫu đã loại bỏ phospho hòa tan bằng phương pháp xác định hàm lượng phospho nêu trong các điểm 1-5 yêu cầu bảo hộ để xác định lượng phospho không tan trong mẫu đã loại bỏ phospho hòa tan;

c) xác định hàm lượng phospho có trong mẫu phân bón NPK đã nêu bằng phương pháp nêu trong các điểm 1-5 yêu cầu bảo hộ để xác định lượng phospho có trong mẫu phân bón; và

d) xác định hàm lượng phospho khả dụng dựa trên giá trị phospho có trong mẫu phân bón và giá trị phospho không tan để tính được hàm lượng phospho khả dụng có trong mẫu phân bón cần phân tích.

Phương pháp theo giải pháp hữu ích cho phép xác định được chính xác hàm lượng phospho có trong mẫu phân bón, cho phép xác định được phospho tổng số, phospho hữu hiệu với cùng một kỹ thuật đo duy nhất.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là biểu đồ thể hiện cường độ huỳnh quang (CDHQ) phụ thuộc nồng độ phospho thêm ΔP_T thu được theo Ví dụ 1 khi đo trực tiếp lượng phospho trong mẫu phân bón Bình Điền.

Hình 2 là biểu đồ thể hiện cường độ huỳnh quang phospho phụ thuộc nồng độ phospho thêm ΔP_T nội suy khi tính hàm lượng phospho được đo trực tiếp trong mẫu phân bón Bình Điền theo Ví dụ 1.

Hình 3 là đồ thị so sánh phổ huỳnh quang mẫu phân bón Bình Điền trước và sau pha loãng theo Ví dụ 2.

Hình 4 là đồ thị so sánh phổ huỳnh quang hai mẫu xenlulo và xenlulo thêm 1% photpho thu được theo Ví dụ 2.

Hình 5 là đồ thị so sánh phổ huỳnh quang hai mẫu phân bón pha loãng bằng xenlulo (mẫu B1X9P[0]) và phân bón pha loãng bằng xenlulo đã được thêm 1% phospho (mẫu B1X9P[4]), tỷ lệ 1:9 theo Ví dụ 2.

Hình 6 là biểu đồ thể hiện cường độ huỳnh quang phospho phụ thuộc nồng độ phospho thêm ($0,9\Delta P$) thu được theo Ví dụ 2 khi đo lượng phospho trong mẫu phân bón Bình Điền bằng phương pháp pha xenlulo và thêm lượng phospho.

Hình 7 là biểu đồ thể hiện cường độ huỳnh quang phospho phụ thuộc nồng độ phospho thêm ΔP_T ($0,9\Delta P$) nội suy khi tính hàm lượng phospho trong mẫu phân bón Bình Điền bằng phương pháp pha xenlulo và thêm lượng phospho theo Ví dụ 2.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Sau đây, giải pháp hữu ích mô tả chi tiết với các phương án và các ví dụ thực hiện cụ thể, tuy nhiên, các phương án và các ví dụ này chỉ nhằm mục đích mô tả, làm rõ bản chất của giải pháp hữu ích chứ không nhằm mục đích hạn chế phạm vi của giải pháp hữu ích.

Phương pháp thêm chuẩn là cơ sở của phương pháp theo giải pháp hữu ích trong việc tính toán và được áp dụng cho phân tích một thành phần trong mẫu bằng cách cho thêm vào mẫu một lượng nguyên tố cần phân tích đã biết hàm lượng. Cường độ huỳnh quang (CDHQ) I_1 và I_2 trước và sau khi thêm được sử dụng để tính hàm lượng chưa biết bằng ngoại suy hoặc tính toán. Nếu nó là tuyến tính như giả thuyết là đường liền nét.

$$\frac{C_i}{\Delta C_i} = \frac{I_1}{I_2 - I_1} \quad (1)$$

Nguyên tố thêm không phải đơn chất thì phải tính tới hợp chất của nguyên tố được thêm vào. Gọi S_I là mẫu phân tích ban đầu với hàm lượng C_I được đưa thêm vào phần σ của hợp chất A với phần hàm lượng đã biết C_σ của nguyên tố i được thêm vào một phần mẫu S_I . Hàm lượng của nguyên tố i trong hỗn hợp S_2 là:

$$C'_i = \frac{C_i + \sigma C_\sigma}{1 + \sigma} \quad (2)$$

CĐHQ mẫu phân tích ban đầu được cho bởi phương trình:

$$I_1 = \frac{Q_i C_i}{\mu_{S_1}^*} \quad (3)$$

Với hỗn hợp được pha thêm là:

$$I_2 = \frac{Q_i C'_i}{\mu_{S_2}^*} \quad (4)$$

Từ định luật cộng ta có:

$$\mu_{S_2}^* = \frac{\mu_{S_1}^* + \sigma \mu_{S_2}^*}{1 + \sigma} \quad (5)$$

Kết hợp phương trình (2) – (5)

$$\frac{C_i}{\sigma C_\sigma} = \frac{I_1}{\left(1 + \frac{\mu_A^*}{\mu_{S_1}^*}\right) I_2 - I_1} \quad (6)$$

Mối liên hệ (6) có dạng như phương trình (1) khi $\sigma \mu_A / \mu_B$ tiến tới không; điều kiện này thường tương ứng với sự thêm vào rất nhỏ trong việc xác định hàm lượng thấp.

Trong khoảng áp dụng của phương trình (1) có thể được xem xét mở rộng với một cách đơn giản. Một vật chất tương tự phải có 2 loại tinh khiết: A_0 không chứa nguyên tố huỳnh quang và A có chứa nguyên tố huỳnh quang tại một hàm lượng C_σ . Cả hai mẫu được chuẩn bị bằng cách trộn một phần mẫu S_1 với σ phần của A_0 và một phần mẫu S_I với σ phần của A. Vì thành phần cơ sở là không đổi, sự tuyến tính có thể được giả thiết và từ các cường độ huỳnh quang I'_1 và I_2 tính ra hàm lượng chưa biết:

$$C_i = \frac{I'_1}{I_2 - I'_1} \sigma C_\sigma \quad (7)$$

Mối liên hệ này gần giống với phương trình (1) nhưng áp dụng được cho vùng hàm lượng lớn C_i .

Giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp xác định hàm lượng phospho trong phân bón hỗn hợp NPK và phương pháp xác định hàm lượng phospho khả dụng có trong phân bón NPK trên cơ sở huỳnh quang tia X.

Theo giải pháp hữu ích và các kỹ thuật liên quan đến việc lấy mẫu, bảo quản mẫu phân bón được sử dụng và tuân theo tiêu chuẩn chung được quy định, ví dụ theo TCVN 8559:2010 đối với phospho. Các hóa chất sử dụng là hóa chất phân tích thông thường được sử dụng, tốt hơn là, nhưng không chỉ giới hạn ở, hóa chất tinh khiết về mặt hóa học dùng trong phân tích.

Phân bón hỗn hợp NPK chỉ phức hợp phân bón ít nhất có chứa các thành phần đa lượng N, P và K, Phân bón để xác định hàm lượng phospho theo sáng chế là phân bón hỗn hợp NPK bất kỳ ở dạng rắn chứa phospho, ví dụ phân lân nung chảy, phân lân supe, phân lân supe lân kép, có thể ở dạng phức hợp một hoặc nhiều thành phần khác nhau gồm nitơ, kali, canxi, silic, magiê, hợp chất sunfat, v.v. với các chất phụ gia như cao lanh, đất sét, than bùn, bột quặng phosphorit, than non, v.v. và có thể được sản xuất theo các công nghệ khác nhau như công nghệ tháp cao, nung chảy, công nghệ phân bón tan chậm. Các dạng phân bón cần phân tích phospho không giới hạn ở hàm lượng phospho, nhưng thường có hàm lượng phospho tổng số từ khoảng 1% đến 50% theo trọng lượng.

Thực tế, với các loại nguyên liệu và công nghệ sản xuất phân bón hỗn hợp NPK đa dạng như đã trình bày trên, nhận thấy rằng phân bón hỗn hợp NPK rất nhiều loại, dạng phân bón, mà mỗi loại, dạng phân bón cần có dây chuyền, máy móc, thiết bị phù hợp để sản xuất và rất khó xác định được từng thành phần trong đó, đặc biệt là bằng phương pháp huỳnh quang tia X do trong hiện tượng hấp phụ và phát xạ huỳnh quang lẫn nhau bởi các nguyên tử. Ngoài việc phức tạp của mẫu, việc xác định hàm lượng phospho còn phải loại bỏ được các tín hiệu nhiễu do việc hấp phụ/phát xạ gây ra.

Theo khía cạnh thứ nhất, giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp xác định hàm lượng phospho trong phân bón hỗn hợp NPK, trong đó phương pháp này bao gồm các bước: a) pha loãng mẫu phân bón; b) xác định huỳnh quang tia X của mẫu; c) tạo mẫu bổ sung phospho; và d) xác định hàm lượng phospho có trong mẫu.

Trong bước pha loãng mẫu phân bón, tiến hành thu mẫu phân bón NPK cần phân tích. Mẫu được nghiền mịn bằng thiết bị nghiền và rây qua rây cỡ lỗ 250 μ m theo tiêu

chuẩn để đồng nhất mẫu sao cho thu được mẫu bột mịn. Tiếp đó tiến hành sấy khô trong thiết bị sấy đến khi khối lượng không đổi.

Theo thực nghiệm, các tác giả thấy rằng, để xác định hàm lượng phospho có trong phân bón, trường hợp tiến hành xác định với lượng phospho có trong mẫu trên 10% thì đồ thị huỳnh quang phát xạ cực đại của pic tương ứng của phospho sẽ tuân theo biểu đồ phi tuyến tính của hàm đa thức, cụ thể là sẽ tuân theo biểu đồ hàm bậc hai $y = ax^2 + bx + c$. Việc xác định giá trị ngoại suy đối với hàm bậc hai sẽ cho giá trị sai số lớn, ngoài ra, chỉ cần với một thay đổi nhỏ về hàm lượng, cường độ huỳnh quang cực đại của pic tương ứng với phospho ngay lập tức sẽ thay đổi với khoảng sai số lớn khiến kết quả thu được không đáng tin cậy.

Đã có một số phương pháp nhằm khắc phục vấn đề nêu trên, cụ thể để pha loãng mẫu đã có một số tác giả sử dụng nền natri tetraborat để ứng dụng pha loãng mẫu quặng bauxit, quặng sắt, quặng sunfit, sử dụng lithium tetraborat để pha loãng mẫu xi măng, nhôm silicat, đá khoáng hoặc lithium metaborat để pha loãng mẫu đá silicat, silicat-nhôm, v.v. Tuy nhiên, việc pha loãng sử dụng các chất nền pha loãng này tốn kém và cần hóa chất có độ tinh sạch cao.

Để khắc phục vấn đề kỹ thuật nêu trên, các tác giả đã nghiên cứu và nhận thấy rằng, đối với một số hợp chất có trọng lượng phân tử thấp, khi bổ sung vào sẽ không ảnh hưởng bởi cường độ huỳnh quang. Cụ thể, các tác giả, bằng thực nghiệm đã xác định được rằng, khi pha loãng mẫu phân bón với một thành phần carbohydrat sẽ hoàn toàn loại bỏ được sai số do việc hấp thụ/phát xạ bởi mẫu mang lại, đồng thời giảm chi phí phân tích do carbohydrat rẻ, dễ tìm kiếm và đồng nhất mẫu.

Theo các phương án ưu tiên, mẫu dạng bột mịn được pha với carbohydrat theo tỷ lệ mẫu/carbohydrat nằm trong khoảng từ 1/1 đến 1/9 theo khối lượng. Cụ thể là mẫu dạng bột mịn được pha với carbohydrat theo tỷ lệ 1/2, 1/3, 1/4, 1/5, 1/6, 1/7, 1/8 hoặc 1/9 theo khối lượng. Mục đích của việc pha loãng này nhằm đưa nồng độ của phospho có trong mẫu nằm dưới 10% theo trọng lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 9%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 5%, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 2% theo trọng lượng.

Cần lưu ý rằng, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này hiểu rằng, để xác định khoảng nồng độ tối ưu của mẫu đo, không có một hướng dẫn cụ thể và có thể sau khi pha loãng, hàm lượng phospho cao hơn 10%, khi đó việc pha loãng

sẽ được thực hiện lại với mức pha loãng cao hơn, ví dụ, sau khi pha loãng với nồng độ 1/2, lượng phospho xác định lớn hơn 30%, khi đó hàm đa thức xây dựng có dạng phương trình bậc hai, khiến kết quả thu được không đáng tin cậy, khi đó người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này hoàn toàn hiểu rằng có thể cần pha loãng với nồng độ thấp hơn, ví dụ 1/5 để thu được kết quả pha loãng lượng phospho dưới 10%.

Theo một phương án thực hiện, trong đó thành phần carbohydrat được dùng để pha loãng mẫu phân bón được lựa chọn từ nhóm bao gồm glucoza, galactoza, fructoza, sucroza, lactoza, maltoza, trehaloza, sorbitol, mannitol, maltodextrin, các oligo sacarit, tinh bột, xenluloza, hemixenluloza, pectin, hydrocoloit hoặc hỗn hợp của chúng. Theo một phương án ưu tiên, trong đó thành phần carbohydrat được dùng để pha loãng mẫu phân bón là tinh bột hoặc xenluloza. Theo một phương án đặc biệt ưu tiên, trong đó thành phần carbohydrat được dùng để pha loãng mẫu là tinh bột.

Theo đó, thành phần carbohydrat được nghiền mịn theo tiêu chuẩn tương ứng với tiêu chuẩn nghiền mẫu, cụ thể là được nghiền và rây qua rây cỡ lỗ $250\mu\text{m}$. Tiếp đó mẫu được phối trộn với thành phần carbohydrat, trộn đồng nhất và ép thành viên làm mẫu phân tích.

Trong bước xác định huỳnh quang tia X của mẫu bằng phổ kế huỳnh quang bằng cách đưa mẫu đã chuẩn bị ở trên vào đo huỳnh quang tia X. Chế độ kích thích của đèn tia X được thiết lập với $HV=30\text{kV}$; $I=150\mu\text{A}$, thời gian tạo dạng xung $4,0\mu\text{s}$. Với chế độ này, phổ thu được là rõ nét và thu được cường độ huỳnh quang phát xạ tia X của mẫu phân tích.

Trong bước tạo mẫu bổ sung phospho, để thu phổ huỳnh quang thích hợp, hợp chất phospho bổ sung cần phổ biến, dễ tiếp cận và đặc biệt phải cho phổ đặc trưng và không ảnh hưởng bởi việc hấp phụ/phát xạ với các thành phần có trong mẫu. Các tác giả nghiên cứu và đã nhận thấy rằng, với $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ chỉ cho một đỉnh tia X đặc trưng $\text{P(K}\alpha)$ và đặc biệt hợp chất này ổn định theo thời gian, không bị mất khối lượng nên không ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Hợp chất này có hàm lượng phân tử phospho trong phân tử là 61,7%. Do đó, khi xác định được chính xác lượng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ hoàn toàn có thể tính được hàm lượng của phospho bổ sung.

Ngoài $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, còn có hợp chất $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ cũng cho một đỉnh tia X đặc trưng $\text{P(K}\alpha)$ và có hàm lượng phospho trong phân tử là 52,87% cũng thích hợp để làm

mẫu bổ sung phospho, tuy nhiên hợp chất này để lâu ngoài không khí sẽ mất dần NH_3 và trở thành $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Do đó, trong một phương án cụ thể, có thể sử dụng $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ thay cho $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ nhưng không phải là phương án tối ưu được sử dụng theo giải pháp hữu ích.

Theo đó, mẫu $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ được nghiền mịn và rây ra rây cỡ lỗ $250\mu\text{m}$, tiếp đó phối trộn với mẫu phân tích theo loạt với ít nhất 5 mẫu. Mục đích của việc phối trộn theo loạt với mức bổ sung lũy tiến xác định cường độ huỳnh quang tăng tương ứng theo lượng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bổ sung. Từ đó xác định được hàm tỷ lệ nồng độ-cường độ.

Lượng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ được bổ sung cho mỗi mẫu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% theo trọng lượng. Sau khi trộn đều, nén thành viên và tiến hành xác định huỳnh quang tia X với các mẫu bổ sung với chế độ kích thích của đèn tia X với $\text{HV}=30\text{kV}$; $\text{I}=150\mu\text{A}$, thời gian tạo dạng xung $4,0\mu\text{s}$ thu được cường độ huỳnh quang phát xạ tia X lần lượt với các mẫu bổ sung.

Theo một phương án thực hiện, trong đó mẫu bổ sung được tạo ra với lượng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bổ sung cho mỗi mẫu với mức bổ sung lũy tiến là một hằng số, trong đó tỷ lệ lũy tiến bổ sung này được chọn trong nhóm bao gồm là 0,1, 0,2, 0,3, 0, 4, 0,5 hoặc 1% theo trọng lượng. Ví dụ, nếu tạo ra loạt 10 mẫu với lượng bổ sung lũy tiến 0,2% khi đó lượng mẫu bổ sung lần lượt sẽ là 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1,0%, 1,2%, 1,4%, 1,6%, 1,8% và 2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ theo trọng lượng mẫu phân tích đã được pha loãng.

Theo một phương án thực hiện, trong đó mẫu bổ sung được tạo ra là 5 mẫu với lượng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bổ sung lũy tiến là 0,5% theo trọng lượng, cụ thể là 0,5, 1, 1,5, 2 và 2,5% theo trọng lượng.

Trong bước xác định hàm lượng phospho có trong mẫu, tiến hành lập hàm số bằng cách dựa trên trên cường độ phát xạ của tia X thu được đối với mẫu ban đầu và các mẫu bổ sung với lượng bổ sung tuyến tính. Việc lập hàm số này có thể tính được bằng các phương pháp toán học thông thường hoặc bằng sự trợ giúp của chương trình máy tính, ví dụ bằng sự trợ giúp của chương trình excel, cụ thể, dựa vào biểu đồ “scatter” để vẽ đồ thị nồng độ-cường độ. Tiếp đó, lập hàm với “trendline option” là “polynomial” với thông số là 2. Từ đó xây dựng được hàm số, sau khi cho giá trị cường độ =0 ($y=0$) sẽ suy ra thu được giá trị hàm lượng (x).

Sau khi lập hàm tuyến tính, tính giá trị x và nội suy giá trị nồng độ phospho trong mẫu phân tích theo nồng độ của mẫu pha, cụ thể với lượng phospho bằng 61,7% lượng

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Căn cứ vào mức độ pha loãng mẫu phân bón sẽ đó xác định được giá trị % hàm lượng phospho có trong mẫu phân bón ban đầu.

Theo khía cạnh thứ hai, giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp xác định hàm lượng phospho khả dụng có trong phân bón hỗn hợp NPK, trong đó phương pháp này bao gồm các bước: a) loại bỏ phospho hòa tan trong mẫu; b) xác định hàm lượng phospho trong mẫu đã loại bỏ phospho hòa tan; c) xác định hàm lượng phospho có trong mẫu phân bón; và xác định hàm lượng phospho khả dụng.

Trong bước loại bỏ phospho hòa tan trong mẫu, tiến hành hòa tan mẫu phân bón NPK trong nước. Tiếp đó loại bỏ phần nước, thu phần cặn và rửa bằng amoni xitrat ở nhiệt độ 40°C , $\text{pH}=7$ trong điều kiện khuấy. Mục đích của quá trình này nhằm loại bỏ hoàn toàn lượng phospho khả dụng có khả năng tan trong nước và cây trồng có thể sử dụng, giữ lại phần chất rắn không tan, trong đó có lượng phospho mà cây trồng không thể sử dụng được. Sau khi lọc, rửa lại phần cặn bằng nước và sấy khô thu được mẫu đã loại bỏ phospho hòa tan.

Theo đó, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp, thay vì phát hiện trực tiếp lượng phospho khả dụng thì giải pháp sẽ tiến hành phát hiện gián tiếp lượng phospho khả dụng bằng cách xác định lượng phospho không tan trong nước và amoni xitric và lượng phospho tổng số.

Để xác định hàm lượng phospho có trong mẫu đã loại bỏ phospho hòa tan, tiến hành xác định hàm lượng phospho không hòa tan trong mẫu bằng phương pháp xác định hàm lượng phospho theo giải pháp hữu ích. Sau khi xác định, thu được giá trị hàm lượng phospho không hòa tan trong mẫu đã loại bỏ phospho đã hòa tan. Lượng phospho không hòa tan trong mẫu được xác định là lượng phospho không khả dụng và cây trồng không có khả năng sử dụng lượng phospho này.

Để xác định hàm lượng phospho có trong mẫu phân bón NPK, tiến hành xác định hàm lượng phospho có trong phân bón bằng phương pháp xác định phospho theo giải pháp hữu ích. Lượng phospho này được xác định là lượng phospho tổng số, bao gồm cả thành phần phospho hữu ích và phospho không hữu ích. Lượng phospho hữu ích hay lượng phospho khả dụng mà cây trồng có thể sử dụng để chuyển hóa là lượng phospho hòa tan trong nước và trong dung dịch amoni xitrat, lượng phospho không hữu ích thì không có khả năng hòa tan.

Như vậy có thể thấy rằng, để xác định hàm lượng phospho khả dụng khi biết lượng phospho tổng số và lượng phospho không khả dụng hoàn toàn có thể dựa trên giá trị phospho có trong mẫu phân bón và giá trị phospho không tan để tính được hàm lượng phospho khả dụng có trong mẫu phân bón cần phân tích.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1. Xác định hàm lượng phospho của mẫu phân bón NPK gốc bằng phương pháp đo huỳnh quang tia X

Để xác định hàm lượng phospho trong mẫu phân bón NPK ban đầu, tiến hành áp dụng đo bằng hệ máy VietSpce 5006 của Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Mẫu phân bón NPK cần phân tích là mẫu phân bón Bình Điền được bán trên thị trường, mẫu sau khi được nghiền mịn và rây qua rây cỡ lỗ 250 μ m rồi nén thành viên đường kính khoảng 3cm dùng làm mẫu phân tích. Tiến hành tạo loạt mẫu với lượng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bổ sung vào mẫu với một lượng phospho ΔP_T (%) với ký hiệu mẫu là M0 (0%), M1 (0,5%), M2 (1%), M3 (1,5%), M4 (2%) và M5 (2,5%). Lượng ΔP_T (%) được quy tương ứng cho lượng $\Delta(\text{P}_2\text{O}_5)_T$ (%) và $\Delta(\text{NH}_6\text{PO}_4)_T$ %. Các thông số chế độ kích thích của đèn tia X với HV=30kV; I=150uA, thời gian tạo dạng xung 4,0 μ s thu được cường độ huỳnh quang (CĐHQ) phát xạ tia X lần lượt với các mẫu bổ sung P-Int (c/s). Tiến hành đo mẫu với mỗi mẫu đo lặp lại 3 lần với sai số Err(c/s), kết quả đo được thể hiện trong bảng 1 bên dưới.

Bảng 1: Kết quả thử nghiệm đo phospho trong mẫu phân bón hỗn hợp NPK bằng phương pháp thêm

Kí hiệu	BD (%)	Hợp chất thêm $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)_T$ %			CĐHQ (c/s)	
		$\Delta(\text{NH}_6\text{PO}_4)_T$ %	$\Delta(\text{P}_2\text{O}_5)_T$ (%)	ΔP_T (%)	P-Int (c/s)	Err(c/s)
M0	100,00	0	0	0	6146,51	36
M1	98,143	1,857	1,1457	0,5000	6385,15	36
M2	96,286	3,714	2,2915	1,0000	6552,58	37
M3	94,429	5,571	3,4372	1,5000	6804,07	38
M4	92,572	7,428	4,5830	2,0000	6863,55	38
M5	90,715	9,285	5,7287	2,5000	6969,51	39
Phospho trong phân bón: ΔP_M (%)			-14,0009	-6,1100	0	0

Để xác định hàm, sử dụng chương trình excel để tính toán, cụ thể, dựa vào biểu đồ “scatter” để vẽ đồ thị nồng độ-cường độ. Tiếp đó, lập hàm với “trendline option” là “polynomial” với thông số là 2. Từ đó xây dựng được hàm số dạng $y = ax^2 + bx + c$ ($y = -78,226x^2 + 527,09x + 6140,6$) với hệ số hồi quy R^2 ($R^2 = 0,9918$). Kết quả phân tích được thể hiện trên các hình 1 và hình 2.

Như vậy trong mẫu phân bón hỗn hợp Bình Điền có hàm lượng P = 6,11%, hệ số 0,4364 quy đổi từ P ra $P_2O_5 = 14,0\%$.

Tuy nhiên, cần lưu ý rằng, hàm số để thu giá trị hồi quy là dạng phương trình bậc hai, do đó sai số trong phép đo này lớn và giá trị $P_2O_5 = 14,0\%$ là không chính xác với hệ số sai số lên tới 5,5%. Do đó, việc áp dụng phương pháp đo và tính trực tiếp là không chấp nhận được.

Ví dụ 2. Xác định hàm lượng phospho trong mẫu phân bón NPK pha loãng

Để xác định ảnh hưởng của nhiều đến phổ, thử nghiệm với mẫu phân bón Bình Điền, mẫu sau khi được nghiền mịn và rây qua rây cỡ lỗ $250\mu m$ để làm mẫu phân tích. Xenlulo được sử dụng làm mẫu thử nghiệm được bổ sung một lượng $NH_4H_2PO_4$ với tỷ lệ như trong Bảng 2, các mẫu được đánh số XP[i]. Phương pháp thực hiện như trong Ví dụ 1.

Bảng 2: Các mẫu xenlulo pha thêm phospho

Mẫu	$C_6H_{10}O_5$	$\Delta(NH_4H_2PO_4)_T\%$	$\Delta(P_2O_5)_T\%$	$\Delta P_T\%$
XP[0]	100,0000	0,0000	0,0000	0,0000
XP[1]	99,0716	0,9284	0,5729	0,2500
XP[2]	98,1432	1,8568	1,1458	0,5000
XP[3]	97,2148	2,7852	1,7186	0,7500
XP[4]	96,2864	3,7136	2,2915	1,0000
XP[5]	95,3580	4,6420	2,8644	1,2500

Sau khi đo các mẫu xenlulo phối trộn $NH_4H_2PO_4$, tiến hành phối trộn với mẫu phân bón theo tỷ lệ 1/9, tiến hành đo và so sánh phổ. Kết quả được thể hiện trên các Hình 3 đến Hình 5.

Một phần mẫu phân bón được trộn đều với các mẫu XP[i] theo tỷ lệ 1:9, phân tích các mẫu và lặp lại các bước đã làm như trên. Hình 6 là so sánh phổ huỳnh quang của hai mẫu xenlulo chưa thêm phospho và xenlulo bổ sung 1% phospho. Hình 7 là so sánh 2 phổ huỳnh quang của mẫu hỗn hợp phân bón Bình Điền với xenlulo không bổ

sung phospho và mẫu hỗn hợp phân bón Bình Điền với xenlulo bổ sung 1% phospho theo tỷ lệ 1:9.

Bảng 3 trình bày các mẫu hỗn hợp phân bón Bình Điền với xenlulo có bổ sung phospho với các hàm lượng tăng theo cấp số cộng, được trộn đều theo tỷ lệ 1:9. Gọi X là lượng phospho trong mẫu cần phân tích, giá trị X bằng giá trị tìm được nhân với hệ số pha loãng ($-5,76 = -0,6401 \cdot 9$)

Bảng 3: Các mẫu hỗn hợp phân bón và xenlulo bổ sung phospho

Tỷ lệ 1	Tỷ lệ 9	Ký hiệu	P ₂ O ₅ (%)	P (%)	0,9*ΔP _T (%)	P _{int} (c/s)	Err
BĐ13	XP[0]	B1X9P[0]		X	0,000	443	11
BĐ13	XP[1]	B1X9P[1]			0,225	570	12
BĐ13	XP[2]	B1X9P[2]			0,450	737	13
BĐ13	XP[3]	B1X9P[3]			0,675	928	14
BĐ13	XP[4]	B1X9P[4]			0,900	1052	15
BĐ13	XP[5]	B1X9P[5]			1,125	1190	16
Phospho trong phân bón			-13,20	-5,76	-0,6401	0	

Phương pháp pha loãng đã xác định hàm P₂O₅ trong mẫu là 13,20%.

Xác định sai số thấp nhất và cao nhất về hàm lượng P₂O₅.

Giá trị hàm lượng P₂O₅ thấp nhất ứng với giá trị đo từ mẫu B1X9P[5] cộng với sai số, bằng $1190 + 16 = 1206$. P₂O₅ trong mẫu là 12,90%.

Bảng 4: Giá trị thấp nhất hàm lượng P₂O₅

Tỷ lệ 1	Tỷ lệ 9	Ký hiệu	P ₂ O ₅ (%)	P (%)	0,9ΔP (%)	P-Int(c/s)	Err(c/s)
BĐ	XP[0]	B1X9P[0]		X	0,000	443	11
BĐ	XP[1]	B1X9P[1]			0,225	570	12
BĐ	XP[2]	B1X9P[2]			0,450	737	13
BĐ	XP[3]	B1X9P[3]			0,675	928	14
BĐ	XP[4]	B1X9P[4]			0,900	1052	15
BĐ	XP[5]	B1X9P[5]			1,125	[1206]	[16]
Phospho của phân bón			-12,90	-5,63	-0,6257	0	

Giá trị hàm lượng P₂O₅ cao nhất ứng với giá trị CDHQ đo từ mẫu B1X9P[5] trừ với sai số, bằng $1190 - 16 = 1174$. P₂O₅ trong mẫu là 13,46%

Bảng 5: Giá trị thấp nhất hàm lượng P₂O₅

Tỷ lệ 1	Tỷ lệ 9	Ký hiệu	P ₂ O ₅ (%)	P (%)	0,9ΔP (%)	P -Int(c/s)	Err
BĐ	XP[0]	B1X9P[0]		X	0,000	443	11
BĐ	XP[1]	B1X9P[1]			0,225	570	12
BĐ	XP[2]	B1X9P[2]			0,450	737	13

BĐ	XP[3]	B1X9P[3]			0,675	928	14
BĐ	XP[4]	B1X9P[4]			0,900	1052	15
BĐ	XP[5]	B1X9P[5]			1,125	[1175]	[16]
Phospho của phân bón			-13,46	-5,88	-0,6529	0	

Với phương pháp thêm pha loãng mẫu xuống 9 lần bằng xenlulo và bổ sung phospho với một lượng nhỏ, đã xác định hàm lượng $P_2O_5 = 13,20 \pm 0,30 \%$.

Do đó, phương pháp theo giải pháp hữu ích cho thấy phép đo có mức sai số thấp và kết quả đáng tin cậy, bằng phương pháp bổ sung và pha loãng theo giải pháp, sai số giảm từ 5,5% xuống còn 0,3%. Do đó, việc áp dụng phương pháp theo giải pháp hữu ích nằm trong phạm vi sai số cho phép của các phép đo thông thường và hoàn toàn có thể áp dụng và kết quả đáng tin cậy.

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đưa ra được phương pháp xác định hàm lượng phospho trong phân bón hỗn hợp NPK trên cơ sở phân tử nên hiệu quả và đáng tin cậy. Bằng cách pha loãng mẫu phân bón với thành phần carbohydrat không gây nhiễu ảnh hưởng đến kết quả phân tích, giải pháp cho phép giữ nguyên được phổ huỳnh quang mà không phải hiệu chỉnh các tham số liên quan, điều này giúp giảm chi phí cho việc tạo mẫu đồng thời giảm được.

Thành phần pha loãng được sử dụng là thành phần rẻ tiền và dễ kiếm và đặc biệt không ảnh hưởng đến phổ đo nên dễ dàng thực hiện rất thích hợp để ứng dụng trong thực tiễn.

Phương pháp theo giải pháp hữu ích cho phép xác định được chính xác hàm lượng phospho có trong mẫu phân bón, cho phép xác định được phospho tổng số, phospho hữu hiệu với cùng một kỹ thuật đo duy nhất.

Bằng việc bổ sung $NH_4H_2PO_4$ và pha loãng mẫu, quy trình theo giải pháp cho phép nội suy được hàm lượng phospho mà không cần phải xác định sai số do hấp phụ/phát xạ mang lại. Ngoài ra, việc sử dụng $NH_4H_2PO_4$ để gia lượng phospho trong mẫu cho phép xác định được mối quan hệ tuyến tính giữa cường độ-hàm lượng để có thể xác định được chính xác lượng phospho trên cơ sở lượng phospho bổ sung.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xác định hàm lượng phospho trong phân bón hỗn hợp NPK, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:

a) pha loãng mẫu phân bón bằng cách thu mẫu phân bón NPK cần phân tích, nghiền mịn và sấy khô, tiếp đó trộn đều với thành phần carbohydrat dạng bột mịn theo tỷ lệ mẫu/carbohydrat nằm trong khoảng từ 1/1 đến 1/10 theo khối lượng và nén thành viên thu được mẫu phân tích;

b) xác định huỳnh quang tia X của mẫu bằng phổ kế huỳnh quang bằng cách đưa mẫu đã chuẩn bị ở trên vào đo huỳnh quang tia X với chế độ kích thích của đèn tia X với $HV=30kV$; $I=150\mu A$, thời gian tạo dạng xung $4,0\mu s$ thu được cường độ huỳnh quang phát xạ tia X của mẫu phân tích;

c) tạo mẫu bổ sung phospho bằng cách nghiền mịn $NH_4H_2PO_4$ và phối trộn với mẫu phân tích theo loạt với ít nhất 5 mẫu với lượng $NH_4H_2PO_4$ bổ sung cho mỗi mẫu nằm trong khoảng từ 0,1 đến 10% theo trọng lượng, sau khi trộn đều, nén thành viên và tiến hành xác định huỳnh quang tia X với các mẫu bổ sung với chế độ kích thích của đèn tia X với $HV=30kV$; $I=150\mu A$, thời gian tạo dạng xung $4,0\mu s$ thu được cường độ huỳnh quang phát xạ tia X lần lượt với các mẫu bổ sung; và

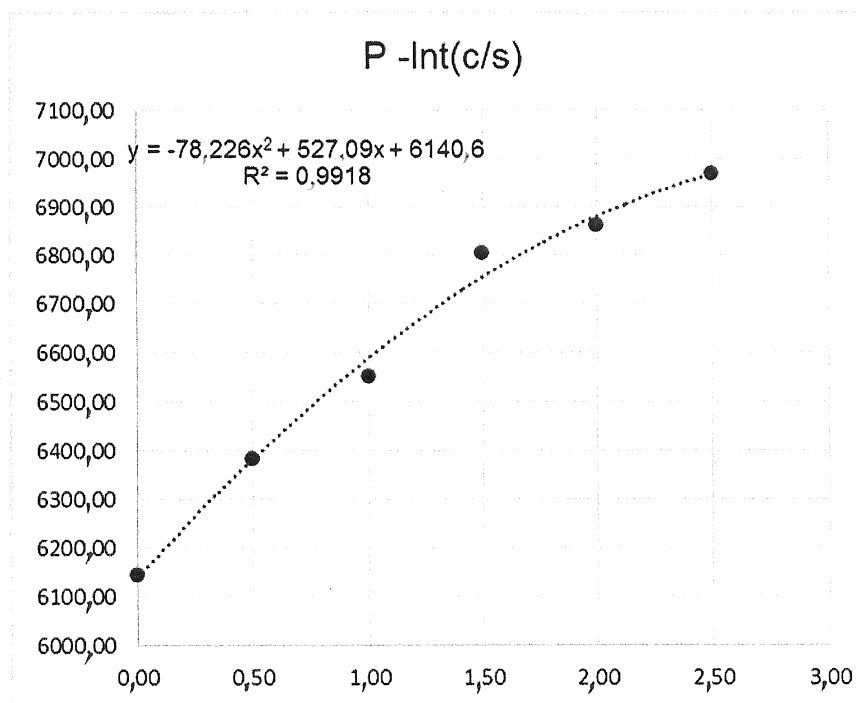
d) xác định hàm lượng phospho có trong mẫu bằng cách dựa trên cường độ phát xạ của tia X thu được đối với mẫu ban đầu và các mẫu bổ sung, từ đó lập hàm tuyến tính và nội suy giá trị nồng độ phospho trong mẫu phân tích theo nồng độ của mẫu pha với lượng phospho bằng 61,7% lượng $NH_4H_2PO_4$ bổ sung từ đó xác định giá trị % hàm lượng phospho có trong mẫu phân bón ban đầu.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó thành phần carbohydrat được dùng để pha loãng mẫu phân bón được lựa chọn từ nhóm bao gồm glucoza, galactoza, fructoza, sucroza, lactoza, maltoza, trehaloza, sorbitol, mannitol, maltodextrin, các oligo sacarit, tinh bột, xenluloza, hemixenluloza, pectin, hydrocoloit hoặc hỗn hợp của chúng.

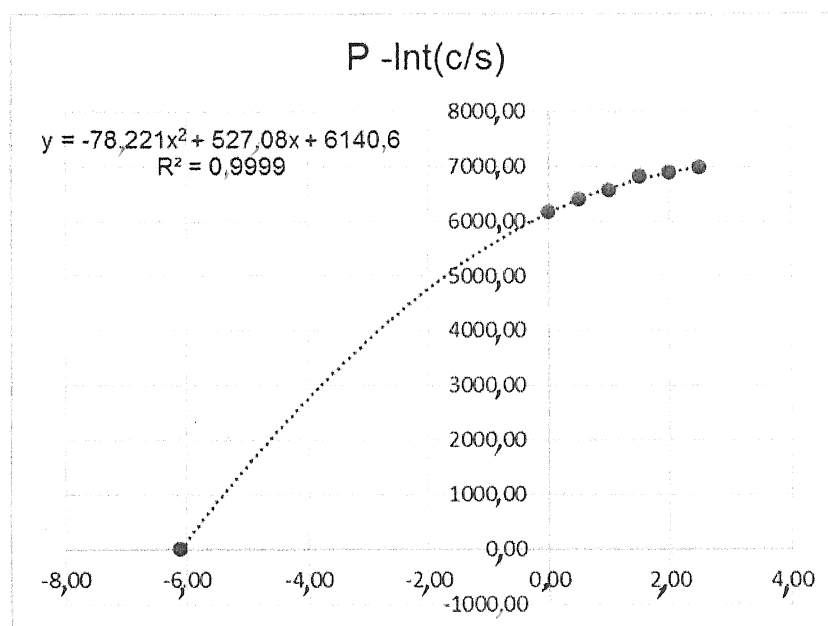
3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó thành phần carbohydrat được dùng để pha loãng mẫu phân bón là tinh bột hoặc xenluloza.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó mẫu bổ sung được tạo ra với lượng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bổ sung cho mỗi mẫu với mức bổ sung lũy tiến được chọn trong nhóm bao gồm là 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 hoặc 1% theo trọng lượng.
5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó mẫu bổ sung được tạo ra là 5 mẫu với lượng $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ bổ sung là 0,5, 1, 1,5, 2 và 2,5% theo trọng lượng.
6. Phương pháp xác định hàm lượng phospho khả dụng có trong phân bón hỗn hợp NPK, trong đó phương pháp này bao gồm các bước:
 - a) loại bỏ phospho hòa tan trong mẫu bằng cách hòa tan mẫu phân bón NPK trong nước ở nhiệt độ 40°C trong điều kiện khuấy trong 60 phút, thu phần cặn và tiếp đó hòa tan trong amoni xitrat ở nhiệt độ 40°C , pH=7 trong điều kiện khuấy 60 phút, sau khi lọc, sấy khô thu mẫu loại bỏ phospho hòa tan;
 - b) xác định hàm lượng phospho có trong mẫu đã loại bỏ phospho hòa tan bằng phương pháp xác định hàm lượng phospho nêu trong các điểm 1-5 yêu cầu bảo hộ để xác định lượng phospho không tan trong mẫu đã loại bỏ phospho hòa tan;
 - c) xác định hàm lượng phospho có trong mẫu phân bón NPK đã nêu bằng phương pháp nêu trong các điểm 1-5 yêu cầu bảo hộ để xác định lượng phospho có trong mẫu phân bón; và
 - d) xác định hàm lượng phospho khả dụng dựa trên giá trị phospho có trong mẫu phân bón và giá trị phospho không tan để tính được hàm lượng phospho khả dụng có trong mẫu phân bón cần phân tích.

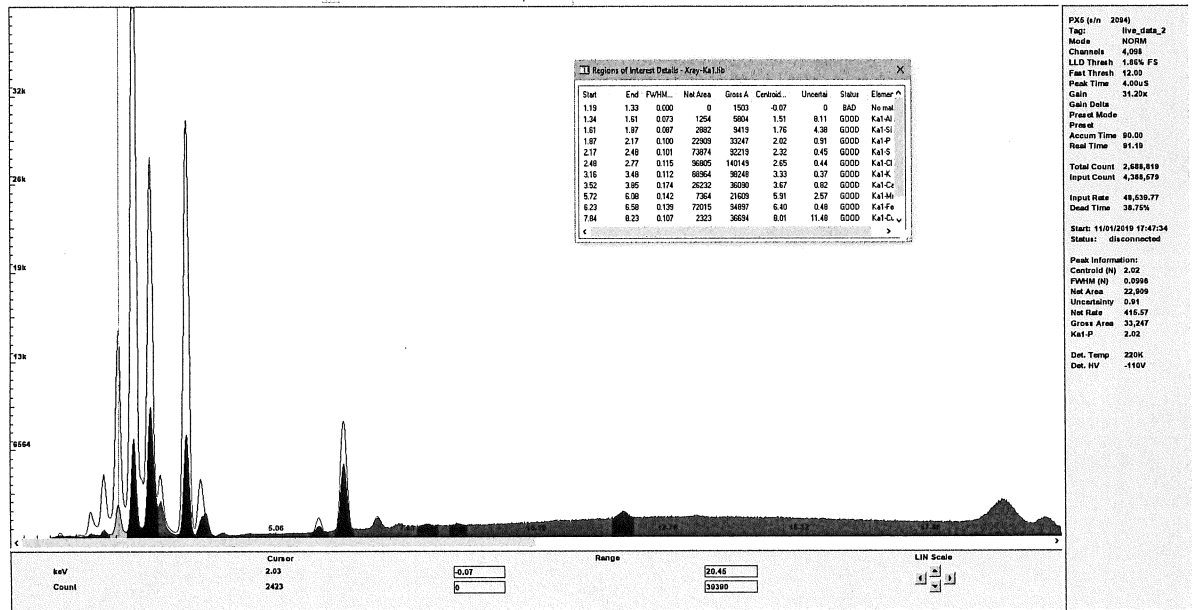
HÌNH 1



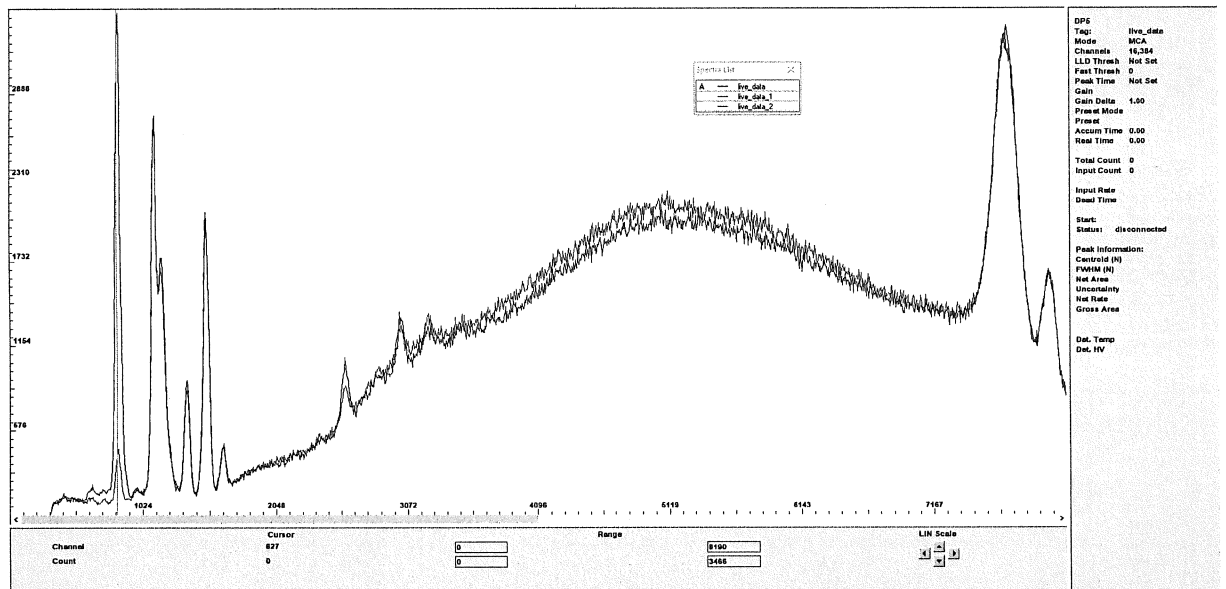
HÌNH 2



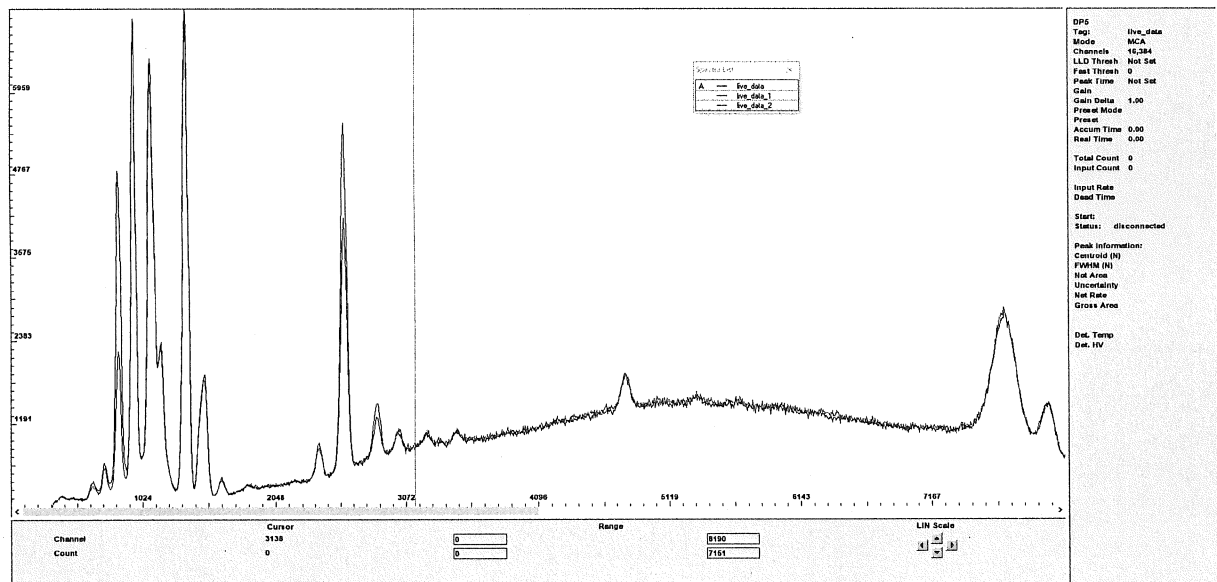
HÌNH 3



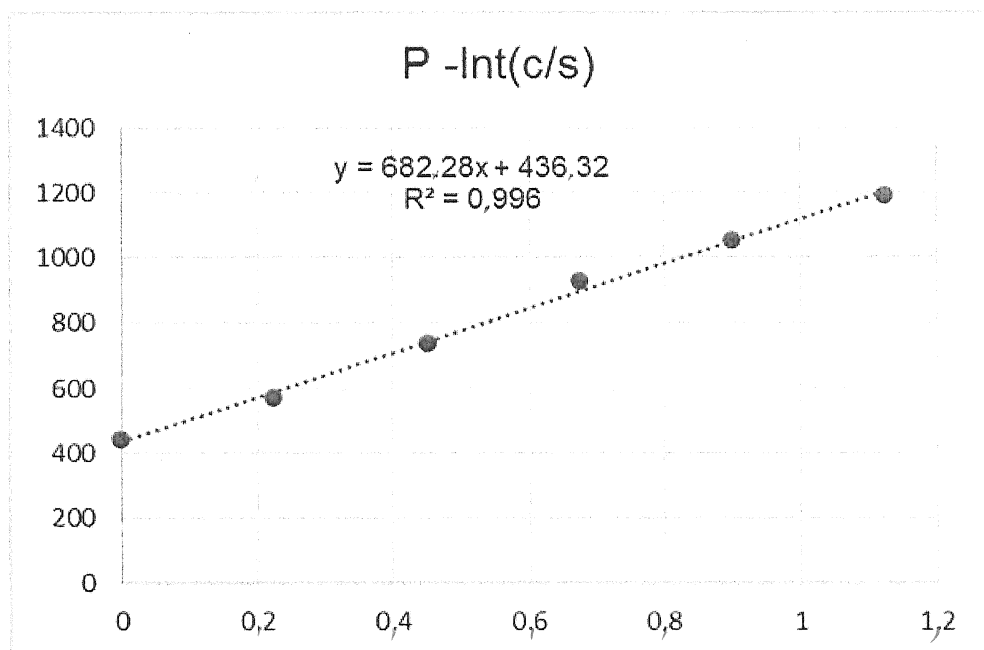
HÌNH 4



HÌNH 5



HÌNH 6



HÌNH 7

