

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

---



**Nguyễn Thế Long**

**NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KALI  
TRONG PHÂN BÓN HỖN HỢP NPK  
TRÊN CƠ SỞ HỆ PHỔ KẾ HUỖNH QUANG TIA X**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ**  
*Ngành Vật lý Chất rắn*

**Hà Nội - 2023**

**BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**



**Nguyễn Thế Long**

**NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH KALI  
TRONG PHÂN BÓN HỖN HỢP NPK  
TRÊN CƠ SỞ HỆ PHỔ KẾ HUỖNH QUANG TIA X**

Chuyên ngành : Vật lý chất rắn  
Mã số: 844 01 04

**LUẬN VĂN THẠC SĨ NGÀNH  
VẬT LÝ**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC :**

1. PGS. TS. Trần Đăng Thành
2. TS. Nguyễn Thế Quỳnh

Hà Nội - 2023

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự thực hiện nghiên cứu dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Trần Đăng Thành và T.S. Nguyễn Thế Quỳnh. Các kết quả trình bày trong luận văn hoàn toàn trung thực và khách quan. Các số liệu và kết quả nêu trong luận văn là mới và chưa từng được tác giả khác công bố trong bất kỳ luận văn thạc sĩ nào khác.

**Tác giả bài luận văn**

**Nguyễn Thế Long**

## LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành nhất đến PGS.TS. Trần Đăng Thành và TS. Nguyễn Thế Quỳnh, người đã trực tiếp hướng dẫn, chỉ bảo và tận tình giúp đỡ tôi trong quá trình hoàn thành luận văn. Tôi cũng xin cảm ơn tập thể phòng Phát triển thết bị và Phương pháp phân tích, viện Khoa học vật liệu đã nhiệt tình ủng hộ và tạo điều kiện cho tôi trong quá trình học tập và thực nghiệm.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành đến các thầy cô viện Vật lý và viện Khoa học Vật liệu, các thầy cô Học viện Khoa học và Công nghệ đã dìu dắt tôi trong quá trình học tập tại học viện. Tôi xin cảm ơn viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ tôi trong quá trình học tập. Tôi xin cảm ơn ban lãnh đạo Học viện Khoa học và Công nghệ cùng với phòng Đào tạo và các phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ đã tạo điều kiện để tôi có thể hoàn thành luận văn này.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn sự giúp đỡ, động viên và hỗ trợ của anh chị em đồng nghiệp, gia đình đã tạo điều kiện để tôi có thể hoàn thành luận văn trong suốt quá trình qua.

Nghiên cứu này là một trong số các kết quả của Nhiệm vụ Phát triển công nghệ cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, với tên nhiệm vụ: *“Nghiên cứu phát triển phương pháp phân tích định lượng các chất dinh dưỡng trong phân bón hỗn hợp NPK, bằng phương pháp huỳnh quang tia X và phương pháp hóa học”*, mã số: UDPTCN 02/20-22.

Hà Nội, ngày 26 tháng 6 năm 2023

**Tác giả luận văn**

**Nguyễn Thế Long**

## MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN .....	3
LỜI CẢM ƠN .....	4
MỤC LỤC .....	5
MỞ ĐẦU .....	12
Chương 1: TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU .....	15
1.1. Cơ sở vật lý của phương pháp phân tích huỳnh quang tia X.....	15
1.1.1. Sự phát xạ tia X đặc trưng.....	15
1.1.2. Tia X đặc trưng của các nguyên tố hóa học .....	16
1.1.3. Cường độ phát xạ huỳnh quang tia X .....	17
1.1.4. Sự hấp thụ và tán xạ tia X của vật chất .....	17
1.1.4.1. Sự suy giảm cường độ tia X.....	17
1.1.4.2. Hấp thụ quang điện.....	19
1.1.4.3. Tán xạ Tia X.....	19
1.1.4.4. Sự suy giảm cường độ tia X qua nhiều chất, định luật cộng .....	20
1.2. Tổng quan tình hình nghiên cứu về phân bón .....	21
1.2.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới và Việt Nam .....	21
1.2.2. Sự cần thiết phải tiến hành nghiên cứu .....	24
1.3. Nguồn gốc nguyên liệu phân bón NPK .....	25
1.3.1. Nguyên liệu đa lượng trong sản xuất phân bón hỗn hợp NPK.....	26
1.3.1.1. Nguyên liệu cung cấp Đạm.....	26
1.3.1.2. Nguyên liệu cung cấp Lân .....	26
1.3.1.3. Nguyên liệu cung cấp Kali.....	26
1.3.1.4. Nguyên liệu cung cấp cả Đạm và Lân.....	26
1.3.1.5. Nguyên liệu cung cấp cả Đạm và Kali .....	26
1.3.2. Nguyên liệu trung lượng và phụ gia trong sản xuất phân bón NPK.....	27

1.3.2.1.	Các nguyên liệu cung cấp chất hữu cơ (OM) và Axit Humic.....	27
1.3.2.2.	Các nguyên liệu cung cấp trung lượng Canxi.....	27
1.3.2.3.	Các nguyên liệu cung cấp trung lượng Magie .....	27
1.3.2.4.	Các nguyên liệu cung cấp trung lượng Lưu huỳnh .....	27
1.3.2.5.	Các nguyên liệu cung cấp trung lượng Silíc .....	28
1.3.3.	Các loại phụ gia trong sản xuất phân bón hỗn hợp NPK hàm lượng cao 28	
1.3.4.	Các loại phụ gia trong sản xuất phân bón hàm lượng trung bình và thấp 28	
Chương 2: ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....		29
2.1.	Đối tượng nghiên cứu .....	29
2.2.	Phương pháp nghiên cứu .....	29
2.2.1.	Các phương pháp phân tích huỳnh quang tia X.....	29
2.2.1.1.	Phân loại các phương pháp phân tích huỳnh quang tia X.....	29
2.2.1.2.	Tổng quan về xác định hàm lượng.....	30
2.2.1.3.	Các phương pháp toán học .....	31
2.2.1.4.	Các phương pháp so sánh .....	31
2.2.2.	Phương pháp pha loãng và thêm chuẩn.....	32
2.2.3.	Phương pháp tham số cơ bản.....	33
2.2.3.1.	Cơ sở lý thuyết của phương pháp tham số cơ bản.....	33
2.2.3.2.	Chương trình tính hàm lượng các nguyên tố .....	34
2.2.3.3.	Chương trình phân tích định lượng XRF - FP .....	35
2.3.	Hệ phổ kế VietSpace 5006 - 2020 .....	36
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....		38
3.1.	Đo kiểm tra độ phân giải và tốc độ xung.....	38
3.2.	Kiểm tra độ ổn định của máy VietSpace 5006 - 2020.....	39

3.3. Các thiết bị, dụng cụ chuẩn bị mẫu thử .....	41
3.4. Chuẩn bị mẫu .....	41
3.4.1. Chuẩn bị mẫu phân bón NPK.....	41
3.4.2. Xác định hàm lượng ẩm.....	41
3.4.3. Phân tích định tính - bán định lượng phân bón hỗn hợp NPK .....	43
3.5. Xác định hàm lượng kali trong phân bón hỗn hợp NPK .....	44
3.5.1. Thuật ngữ và định nghĩa.....	44
3.5.2. Nguyên tắc thực hiện .....	44
3.5.3.1. Bột xenlulo .....	44
3.5.3.2. Bột hữu cơ màu đỏ.....	44
3.5.3.3. Kali nitrat ( $KNO_3$ ).....	45
3.5.3.4. Các mẫu bột hỗn hợp chuẩn kali gốc.....	45
3.5.3.5. Khoảng hàm lượng kali thêm tuyến tính với cường độ huỳnh quang	
46	
3.5.4. Cách tiến hành phân tích kali .....	48
3.5.4.1. Chuẩn bị mẫu phân tích.....	48
3.5.4.2. Xác định hàm lượng kali bằng phép đo phổ huỳnh quang tia X.....	48
3.5.4.3. Biểu thị kết quả.....	49
3.5.5. Xác định kali trong phân bón đa lượng – trung lượng VD_ 5.10.3 .....	50
3.5.6. Xác định kali trong các loại phân bón Bình Điền.....	52
3.5.6.1. Xác định kali trong phân bón hỗn hợp BD_13.13.13 + TE .....	53
3.5.6.2. Xác định kali trong phân bón hỗn hợp ĐT_16.16.8 + TE.....	55
3.5.7. Xác định kali trong phân bón EU_16.16.16 + TE.....	57
3.6. Phương pháp tham số cơ bản xác định đồng thời các thành phần.....	60
3.6.1. Phương pháp tạo bộ mẫu chuẩn phân bón VD_ 5.10.3 .....	60
3.6.2. Hàm lượng các nguyên tố trong bộ mẫu chuẩn VD_ 5.10.3.....	63

3.7. Bàn luận kết quả.....	65
3.7.1. So sánh thành phần kali với quy định về quản lý phân bón .....	65
3.7.2. So sánh TCVN 5815:2018 với phương pháp huỳnh quang tia X .....	65
KẾT LUẬN .....	68
PHỤ LỤC .....	70
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	71



**Danh mục các ký hiệu, các chữ cái viết tắt**

**HQTX** – Huỳnh quang tia **X (XRF)**

**CDHQ** - Cường độ huỳnh quang.

**PPM** - Phần triệu (**P**arts-**P**er **M**illion).

**NPK** - Phân bón hỗn hợp ba phần Đạm (**N**), Lân (**P**) và kali (**K**).

**DAP** – Phân bón phức hợp Diamoni phosphat.  $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$ .

**QCVN** - Quy chuẩn Việt Nam.

**TCVN** - Tiêu chuẩn Việt Nam.

**MSL** – Mức sai lệch

## **Danh mục các bảng.**

<i>Bảng 1.1: Phạm vi phát hiện hàm lượng (%) .....</i>	<i>21</i>
<i>Bảng 3.1: Kết quả phân tích hàm lượng kali và photpho tự động 17 lần đo ..</i>	<i>40</i>
<i>Bảng 3.2: Độ ẩm xenlulo và các loại phân bón hỗn hợp .....</i>	<i>42</i>
<i>Bảng 3.3: Kết quả phân tích định tính bán định lượng mẫu VD_5.10.3 .....</i>	<i>43</i>
<i>Bảng 3.4: Dây bột hỗn hợp chuẩn kali gốc hàm lượng từ 0 đến 4,64% .....</i>	<i>45</i>
<i>Bảng 3.5: Bảy mẫu hỗn hợp chuẩn kali gốc .....</i>	<i>46</i>
<i>Bảng 3.6: Hàm lượng chuẩn kali gốc và tỷ lệ pha loãng các mẫu phân tích..</i>	<i>49</i>
<i>Bảng 3.7: Mẫu VD, tỷ lệ pha loãng, hàm lượng kali thêm, CĐHQ và sai số..</i>	<i>50</i>
<i>Bảng 3.8: Mẫu BD, tỷ lệ pha loãng, hàm lượng kali thêm, CĐHQ và sai số..</i>	<i>53</i>
<i>Bảng 3.9: Mẫu ĐT, tỷ lệ pha loãng, hàm lượng kali thêm, CĐHQ và sai số..</i>	<i>56</i>
<i>Bảng 3.10: Mẫu EU, tỷ lệ pha loãng, hàm lượng kali thêm, CĐHQ và sai số</i>	<i>58</i>
<i>Bảng 3.11: Bộ 5 mẫu chuẩn cho phương pháp tham số cơ bản .....</i>	<i>63</i>
<i>Bảng 3.12: Trung bình VD_28H và VD_72S so với VD_50S50H.....</i>	<i>64</i>
<i>Bảng 3.13: Trung bình VD_28S72H và VD_72S28H so với VD_50S50H.....</i>	<i>64</i>
<i>Bảng 3.14: Kết quả xác định hàm lượng <math>K_2O</math> của các phòng thí nghiệm.....</i>	<i>65</i>
<i>Bảng 3.15: Các yêu cầu trong TCVN 5815:2018 và phương pháp HQTX .....</i>	<i>66</i>
<i>Bảng 3.16: Dây dung dịch chuẩn kali nồng độ từ 0 mg/L đến 80 mg/L (ppm)</i>	<i>66</i>
<i>Bảng 3.17: Dây bột hỗn hợp chuẩn kali gốc hàm lượng từ 0 % đến 4,64 %..</i>	<i>67</i>

## **Danh mục các hình vẽ, đồ thị.**

<i>Hình 1.1: Tương tác tia X với nguyên tử .....</i>	<i>15</i>
<i>Hình 1.2: Sự suy giảm cường độ tia X khi đi qua đơn chất.....</i>	<i>18</i>
<i>Hình 2.1: Giản đồ phân tích toàn bộ (a) và phân tích từng phần (b).....</i>	<i>31</i>
<i>Hình 2.2: Nguyên lý phương pháp thêm chuẩn. ....</i>	<i>32</i>
<i>Hình 2.3: Sơ đồ khối phổ kế huỳnh quang tia X VietSpace 5006 - 2020.....</i>	<i>36</i>
<i>Hình 2.4: Hệ phổ kế huỳnh quang tia X VietSpace 5006 - 2020.....</i>	<i>36</i>
<i>Hình 3.1: Phổ Mn(K<math>\alpha</math>) có FWHM = 123eV với tốc độ 250000 xung/giây .....</i>	<i>38</i>
<i>Hình 3.2: Phổ huỳnh quang tia X mẫu ban đầu VD_5.10.3.....</i>	<i>43</i>
<i>Hình 3.3: Phổ huỳnh quang tia X các mẫu XK0, XK2, XK4 và XK6 .....</i>	<i>45</i>
<i>Hình 3.4: CDHQ vạch K(K<math>\alpha</math>) phụ thuộc vào hàm lượng kali thêm .....</i>	<i>47</i>
<i>Hình 3.5: Đường chuẩn xác định hàm lượng kali trong mẫu XK0 .....</i>	<i>48</i>
<i>Hình 3.6: Phân bón hỗn hợp VD_5.10.3 .....</i>	<i>50</i>
<i>Hình 3.7: So sánh phổ huỳnh quang tia X bốn mẫu phân tích VD_5.10.3.....</i>	<i>51</i>
<i>Hình 3.8: Đường chuẩn xác định hàm lượng kali trong mẫu 2VD8XK0 .....</i>	<i>52</i>
<i>Hình 3.9: Các loại phân bón hỗn hợp NPK Bình Điền .....</i>	<i>52</i>
<i>Hình 3.10: So sánh phổ huỳnh quang tia X bốn mẫu phân tích BD_13.13.13.....</i>	<i>54</i>
<i>Hình 3.11: Đường chuẩn xác định hàm lượng kali trong mẫu 2BD8XK0.....</i>	<i>54</i>
<i>Hình 3.12: Phân bón DT_16.16.8 + TE hỗn hợp với bốn loại hạt.....</i>	<i>55</i>
<i>Hình 3.13: So sánh phổ huỳnh quang tia X mẫu phân bón DT_16.16.8 + TE.....</i>	<i>55</i>
<i>Hình 3.14: Đường chuẩn xác định hàm lượng kali trong mẫu 2DT8XK0 .....</i>	<i>57</i>
<i>Hình 3.15: Phân bón NPK Thủy Sỹ EU 16-16-16 +TE.....</i>	<i>57</i>
<i>Hình 3.16: So sánh phổ huỳnh quang tia X mẫu phân bón EU_16.16.16 + TE .....</i>	<i>58</i>
<i>Hình 3.17: Đường chuẩn xác định hàm lượng kali trong mẫu thử 2EU8XK0.....</i>	<i>59</i>
<i>Hình 3.18: So sánh phổ huỳnh quang tia X mẫu VD_28H, VD_72S.....</i>	<i>60</i>
<i>Hình 3.19: Đường chuẩn xác định hàm lượng các nguyên tố.....</i>	<i>62</i>

## MỞ ĐẦU

Đại hội XII của Đảng ta đã chỉ ra phương hướng, nhiệm vụ phát triển nông nghiệp và kinh tế nông thôn là “Xây dựng nền nông nghiệp theo hướng sản xuất hàng hóa lớn, ứng dụng công nghệ cao, nâng cao chất lượng sản phẩm, bảo đảm an toàn vệ sinh thực phẩm; nâng cao giá trị gia tăng, đẩy mạnh xuất khẩu”. Từ đó, tạo điều kiện thuận lợi để sản phẩm nông nghiệp Việt Nam có đủ sức cạnh tranh trên thị trường khu vực và quốc tế. Thực tế đã và đang khẳng định: Chi phí phân bón luôn chiếm tỷ trọng lớn, tới gần nửa giá vật tư đầu vào, trong trồng trọt, canh tác của nông dân. Hiện nay cả nước có 735 doanh nghiệp sản xuất phân bón với sản lượng ước tính 29,5 triệu tấn/năm vượt xa nhu cầu sử dụng 10,3 đến 10,7 triệu tấn/năm. Trong 735 doanh nghiệp có 180 doanh nghiệp sản xuất phân bón hữu cơ với tổng công suất 2,5 triệu tấn/năm, bằng 8,5% tổng công suất ngành phân bón. Riêng đối với NPK, hiện tại năng lực sản xuất của các nhà máy trong nước đã vượt xa nhu cầu tiêu thụ. Tuy nhiên chất lượng NPK vẫn là một dấu hỏi lớn chưa có giải pháp quản lý triệt để. Phân bón NPK giả, kém chất lượng là nguyên nhân gây thiệt hại hàng đầu cho người nông dân hiện nay và là thách thức đối với các cơ quan quản lý nhà nước.

Ngày 20-9-2017, Nghị định 108/2017/NĐ-CP về quản lý phân bón chính thức có hiệu lực, giao trách nhiệm quản lý cho Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn. Lúc ban giao mới có 14 nghìn sản phẩm phân bón, sau một năm chuyển đổi theo Nghị định 108, số lượng sản phẩm lên đến 20 nghìn. Do cho phép doanh nghiệp tự ra phương thức, tự khảo nghiệm, tự công bố hợp quy, do vậy một doanh nghiệp có 4 - 5 trăm sản phẩm là bình thường.

Tại Việt Nam, các phương pháp và quy trình phân tích hàm lượng các chất dinh dưỡng trong phân bón nói chung và phân bón hỗn hợp NPK rắn nói riêng đã được quy định trong quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng phân bón [1] và các tiêu chuẩn quốc gia [2-12]. Mặc dù các phương pháp này có độ chính xác và độ ổn định cao nhưng chúng cũng bộc lộ một số khó khăn như: Các bước phân tích khá phức tạp, thường yêu cầu kỹ thuật cao và thời gian phân tích dài. Thêm vào đó, việc đầu tư trang thiết bị, dụng cụ phân tích cũng là một trở ngại lớn tại khu vực địa phương, nên hầu hết các phương pháp phân tích này chỉ được thực hiện tại các phòng thí nghiệm được chỉ định, nơi được trang bị đầy đủ cả về cơ sở vật chất và đội ngũ phân tích viên được đào tạo bài bản. Các vấn đề kể trên đã tạo rào cản khiến cho việc áp dụng các phương pháp phân tích theo quy chuẩn Việt Nam và tiêu chuẩn Việt Nam vào quản lý thị trường phân bón gặp nhiều khó khăn. Do đó, việc nghiên cứu nhằm xây dựng một phương pháp phân tích đơn giản hơn, nhanh hơn mà vẫn đảm bảo độ chính xác cao, đồng thời có thể thực hiện trực tiếp tại các đơn vị địa

phương hoặc ngoài phòng thí nghiệm đã trở thành một đề tài rất đáng quan tâm và có ý nghĩa thực tiễn cao. Trong số các phương pháp phân tích, huỳnh quang tia X được xem là một phương pháp có nhiều triển vọng với một số ưu điểm như:

- Phân tích đồng thời nhiều nguyên tố có trong mẫu.
- Mẫu phân tích có thể ở các pha khác nhau: rắn, lỏng.
- Giải hàm lượng phân tích rộng: từ 100% đến vài phần triệu tùy nguyên tố và loại mẫu cần phân tích.
- Thời gian phân tích nhanh vài chục giây đến vài phút.
- Độ chính xác phân tích cao.
- Tự động hóa quá trình phân tích.

Ngoài ra, thiết bị huỳnh quang tia X hiện đã được chế tạo tại Việt Nam với giá thành không quá cao. Với sự phát triển của công nghệ, thiết bị ngày càng được thiết kế nhỏ gọn, cho phép phân tích mẫu tại hiện trường với độ chính xác và độ lặp lại cao, đối tượng và phạm vi phân tích rộng.

Từ các phân tích nêu trên kết hợp với sự hướng dẫn khoa học của PGS. TS. Trần Đăng Thành và TS. Nguyễn Thế Quỳnh, tôi đã chọn đề tài:” ***Nghiên cứu phương pháp phân tích Kali trong phân bón hỗn hợp NPK trên cơ sở hệ phổ kế huỳnh quang tia X***” làm nội dung luận văn thạc sỹ.

#### **Mục đích nghiên cứu**

Mục đích nghiên cứu chính của luận văn là xây dựng được quy trình phân tích hàm lượng kali trong phân bón hỗn hợp NPK dạng rắn, trên cơ sở phổ kế huỳnh quang tia X.

Mục đích xa hơn sau nghiên cứu này là thiết kế chế tạo hệ phổ kế huỳnh quang tia X và xây dựng các quy trình phân tích chuyên dụng cho sự phát triển nông nghiệp và kinh tế nông thôn. Cụ thể phân tích định lượng các chất dinh dưỡng và độc hại trong đất trồng trọt và phân bón [13][15]; phân tích định lượng các khoáng chất trong các sản phẩm nông nghiệp.

#### **Nội dung nghiên cứu**

Luận văn được thực hiện bằng phương pháp thực nghiệm. Trong đó các mẫu phân bón NPK dạng rắn được phân tích bằng phương pháp huỳnh quang tia X. Các số liệu thực nghiệm được so sánh với phương pháp hóa học và kết quả thử nghiệm của Trung tâm kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng 1 (Quatest1) là phòng thí nghiệm được Cục bảo vệ thực vật – Bộ nông nghiệp và phát triển nông thôn chỉ định đánh giá chất lượng phân bón.

Đối tượng nghiên cứu của luận văn là phân bón hỗn hợp NPK dạng rắn. Cụ thể gồm các loại phân bón hỗn hợp: Văn điển NPK\_ 5.10.3, Bình Điền

NPK\_13.13.13 + TE, Đầu Trâu NPK\_16.16.8 + TE và phân bón hỗn hợp châu Âu NPK\_16.16.16 + TE.

Các bước chuẩn bị mẫu được thực hiện theo TCVN: 10683 - 2015 [1]. Các mẫu phân tích được đo trên hệ phổ kế huỳnh quang tia X phân tán theo năng lượng VietSpace 5006 - 2020 của phòng Phát triển thiết bị và phương pháp phân tích, Viện Khoa học vật liệu - Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phương pháp phân tích hóa [8] sẽ được thực hiện tại phòng thí nghiệm Hóa vô cơ của viện Khoa học vật liệu và Trung tâm kỹ thuật tiêu chuẩn đo lường chất lượng 1 để so sánh.

### **Cơ sở khoa học và tính thực tiễn của đề tài**

Cơ sở khoa học của đề tài dựa trên các phương pháp so sánh và phương pháp toán học: Phương pháp so sánh có sự kết hợp phương pháp pha loãng và phương pháp thêm chuẩn để xác định giá trị tuyệt đối hàm lượng nguyên tố kali trong phân bón hỗn hợp NPK. Phương pháp toán học: sử dụng phương pháp tham số cơ bản xây dựng quy trình phân tích nhanh, đồng thời 11 nguyên tố cho dây truyền sản xuất một loại phân bón đa lượng – trung lượng, cụ thể là loại Văn điền NPK\_5.10.3.

Tính thực tiễn của đề tài dựa trên sự nghiên cứu phát triển thiết bị và xây dựng các quy trình phân tích định lượng chất dinh dưỡng trong phân bón của viện Khoa học vật liệu đã và đang thực hiện trong những năm qua.

### **Những đóng góp của luận văn**

Đã xây dựng một quy trình phân tích xác định hàm lượng kali trong phân bón hỗn hợp NPK dạng rắn, trên cơ sở hệ phổ kế huỳnh quang tia X được chế tạo trong nước. Độ chính xác của phương pháp được nêu trong bài luận văn này là tương đương với phương pháp thử xác định kali trong TCVN 5815:2018 [13] nhưng đòi hỏi về hoá chất ít hơn và cách tiến hành đơn giản và an toàn hơn.

Xây dựng một quy trình phân tích nhanh, đồng thời 11 nguyên tố trong phân bón hỗn hợp NPK rắn, cụ thể loại phân bón đa lượng - trung lượng VD\_5.10.3. Quy trình này có thể áp dụng để kiểm soát chất lượng phân bón VD\_5.10.3 trên dây truyền sản xuất.

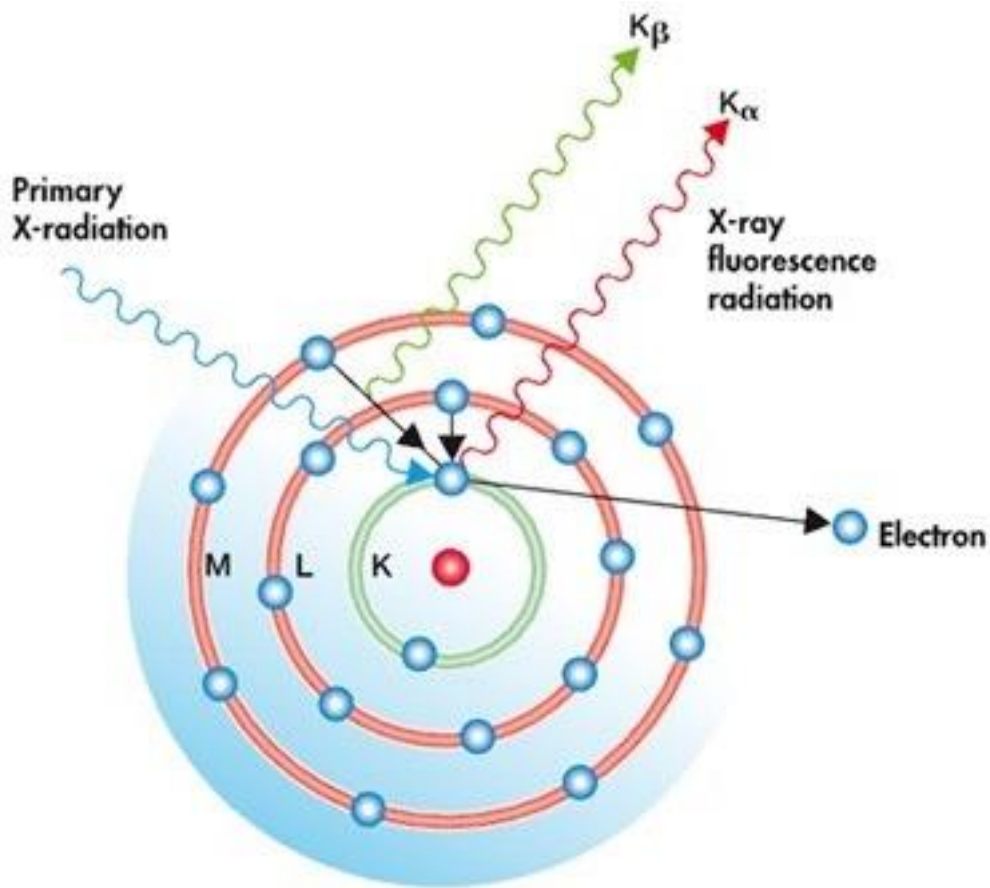
## Chương 1: TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

### 1.1. Cơ sở vật lý của phương pháp phân tích huỳnh quang tia X

#### 1.1.1. Sự phát xạ tia X đặc trưng

Khi một photon có năng lượng đủ lớn tương tác với một nguyên tử, nó sẽ truyền năng lượng cho một điện tử trong nguyên tử (ví dụ điện tử lớp K), kết quả điện tử bị bứt ra khỏi nguyên tử (*hình 1.1*). Sự phân bố lại các điện tử trong nguyên tử bị ion hóa diễn ra trong thời gian rất ngắn cỡ  $10^{-15}$  giây, bằng cách chuyển dịch các điện tử từ lớp ngoài vào các lớp trong và nguyên tử trở lại trạng thái cân bằng. Mỗi sự dịch chuyển như vậy của điện tử, ví dụ từ lớp L đến lớp K làm cho thế năng của nguyên tử giảm đi, năng lượng dư thừa xuất hiện dưới dạng một photon (trong trường hợp này là  $K\alpha$ ) có giá trị bằng hiệu hai mức năng lượng liên kết hai lớp. Một trong hai quá trình sau đây có thể xảy ra.

- Photon thoát ra khỏi nguyên tử thành một bức xạ đặc trưng của nguyên



Hình 1.1: Tương tác tia X với nguyên tử

tử.

- Photon bị hấp thụ trong chính nguyên tử bằng cách ion hóa nguyên tử ở các lớp ngoài hơn; ví dụ photon  $K\alpha$  có thể bứt điện tử từ các lớp L, M hoặc N, hiện tượng này gọi là hiệu ứng Auger. Một lần nữa nguyên tử bị ion hóa và trở thành nguồn bức xạ như đã được giả thích ở trên.

### 1.1.2. Tia X đặc trưng của các nguyên tố hóa học

Theo lý thuyết lượng tử về cấu trúc nguyên tử, trạng thái mỗi điện tử trong nguyên tử được đặc trưng bởi bốn số lượng tử là:

- Số lượng tử chính (hoặc số Borh), kí hiệu  $n$  là các giá trị nguyên dương  $n = 1, 2, 3, 4 \dots$  gán cho các mức năng lượng gián đoạn chứa điện tử.
- Số lượng tử phụ, kí hiệu là  $l$  còn có tên gọi là số lượng tử moment góc. Các giá trị của  $l$  ứng với mỗi số lượng tử cho trước, sẽ là tất cả các giá trị nguyên dương nằm trong khoảng 0 đến  $(n - 1)$ .
- Số lượng tử từ, kí hiệu là  $m$ . Các giá trị của  $l$  cho trước sẽ là tất cả các giá trị nguyên nằm giữa  $-l$  và  $+l$  kể cả giá trị 0.
- Số lượng tử spin, kí hiệu là  $s$ , Các giá trị của spin là  $+1/2$  và  $-1/2$ .
- Số lượng tử  $j$ , được tạo ra từ số lượng tử phụ  $l$  và số lượng tử spin  $s$  có giá trị là:  $j = l + s$ , tổng cộng có  $2(l + 1)$  trạng thái ( $j$  không phải số lượng tử mới). Vì  $j$  không lấy giá trị âm, nên với  $l = 0$  thì  $j$  chỉ nhận giá trị  $+1/2$ .

Bằng cách xét tất cả các tổ hợp của bốn số lượng tử trong khi vẫn bảo đảm các hạn chế áp đặt cho từng số, ta nhận được tất cả các trạng thái điện tử trong nguyên tử.

Trong cơ học lượng tử việc chuyển mức năng lượng của điện tử phải tuân theo một số quy tắc, cụ thể là các số lượng tử của các mức năng lượng trước và sau chuyển dịch phải tuân theo “quy tắc chọn lọc” sau đây :

$$\Delta n \geq 1; \quad \Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = \pm 1 \text{ hoặc } 0 \quad (1.1)$$

Trong một nguyên tử, các điện tử có cùng một giá trị  $n$  thường được gọi là một “lớp” điện tử, với  $n = 1$  là lớp trong cùng gần hạt nhân nhất. Mỗi lớp điện tử có thể chứa cực đại  $2n^2$  điện tử và mỗi điện tử nằm trên một mức năng lượng. Các lớp điện tử thường được kí hiệu K ( $n = 1$ ), L ( $n = 2$ ), M ( $n = 3$ ), N ( $n = 4$ ),... Theo công thức (1.1), việc dịch chuyển của các điện tử để sinh ra các tia X đặc trưng chỉ có thể xảy ra đối với các mức năng lượng có giá trị  $n$  khác nhau, tức là chỉ xảy ra giữa các lớp điện tử với nhau.



### 1.1.3. Cường độ phát xạ huỳnh quang tia X

Khi một chùm photon có năng lượng đủ lớn tương tác với một khối vật chất, sự phát xạ tia X đặc trưng phụ thuộc vào các xác suất [15][16]. Đối với vạch đặc trưng  $L\alpha_1$  sẽ phụ thuộc vào tích ba xác suất sau:

- Xác suất các photon tới ion hóa nguyên tử ở mức  $L_{III}$ . Xác suất này liên quan tới sự hấp thụ photon của mẫu, gây nên hiệu ứng hấp thụ quang điện.
- Xác suất để điện tử lớp  $M_V$  chuyển dịch về lấp lỗ trống trên lớp  $L_{III}$ . Xác suất này được quy định bởi các quy tắc lượng tử.
- Xác suất bức xạ đặc trưng không bị hấp thụ trong chính nguyên tử phát ra bức xạ đặc trưng (không xảy ra hiệu ứng Auger).

Tuy nhiên nếu ta thu phổ tia X với số đếm đủ lớn, cường độ tương đối giữa các vạch phổ phân bố như sau (thông thường lấy các vạch phổ  $K\alpha_1$ ,  $L\alpha_1$ ,  $M\alpha_1, \dots$  để xét).

$$K\alpha_1 : 100, \quad K\alpha_2 : 50, \quad K\beta_1 : 15, \quad K\beta_2 : 2$$

$$L\alpha_1 : 100, \quad L\alpha_2 : 10, \quad L\beta_1 : 75, \quad L\beta_2 : 30, \quad L\gamma_1 : 10, \quad L\beta_3 : 5, \quad L\gamma_2 : 3$$

$$M\alpha_1 : 100, \quad M\alpha_2 : 100, \quad M\beta_1 : 50, \quad M\gamma_1 : 5$$

Xác suất thứ ba được gọi là hiệu suất phát huỳnh quang. Đối với lớp K được định nghĩa:

$$\omega_k = \frac{\text{Số tia X lớp K}}{\text{Số lỗ trống lớp K}} \quad (1.2)$$

Hiệu suất huỳnh quang  $\omega_k$  là xác suất phát tia X huỳnh quang thuộc lớp K sau khi lớp K của nguyên tử có lỗ trống.

### 1.1.4. Sự hấp thụ và tán xạ tia X của vật chất

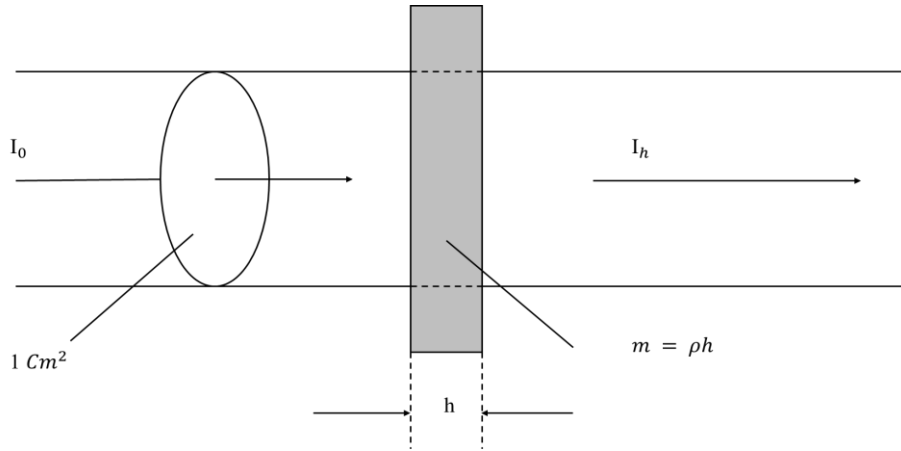
#### 1.1.4.1. Sự suy giảm cường độ tia X

Xét một chùm tia X đơn năng, song song có cường độ  $I_0$  (số photon đi qua tiết diện  $1 \text{ cm}^2$  trong một đơn vị thời gian) qua một mẫu đơn chất. Sau khi đi qua chiều dày  $h$  của mẫu cường độ chùm tia X bị suy giảm xuống còn  $I_h$ , hiện tượng suy giảm này là do sự hấp thụ và tán xạ tia X của vật chất gây nên. Quá trình suy giảm này tuân theo định luật Lambert:

$$\frac{dI}{I} = -\mu_{Lin} dh \quad (1.3)$$

Sau khi lấy tích phân trên chiều dày  $h$  ta được:

$$I_h = I_0 \exp(-\mu_{Lin} h) \quad (1.4)$$



Hình 1.2: Sự suy giảm cường độ tia X khi đi qua đơn chất

Trong đó hằng số  $\mu_{Lin}$  được gọi là hệ số hấp thụ (hoặc hệ số suy giảm) tuyến tính của mẫu tại năng lượng đơn năng, tức là sự hấp thụ trên một đơn vị chiều dày, trên một đơn vị diện tích. Nếu  $\rho$  là mật độ vật chất có thứ nguyên là  $[\text{gam}/\text{cm}^3]$  thì khối lượng vật chất trên một đơn vị diện tích chùm tia X đi qua là  $m = \rho h$  và phương trình (1.4) trở thành:

$$I_h = I_0 \exp\left[-\left(\frac{\mu_{Lin}}{\rho}\right) \rho h\right] \quad (1.5)$$

Đặt: 
$$\mu = \frac{\mu_{Lin}}{\rho}$$

$$I_h = I_0 \exp(-\mu m) \quad (1.6)$$

Hệ số  $\mu$  được gọi là hệ số hấp thụ khối vì nó được quy cho khối lượng vật chất trên một đơn vị diện tích thiết diện, thứ nguyên là  $[\text{cm}^2/\text{gam}]$ . Phần cường độ  $I_0 - I_h$  của chùm photon tới không truyền theo phương ban đầu, bị mất đi chủ yếu do hai quá trình:

- Một số photon trong chùm tia X tới bị hấp thụ, để bứt một số điện tử từ các quỹ đạo trong các nguyên tử, bằng đúng số photon bị hấp thụ. Đó là hấp thụ quang điện. Sự sắp xếp lại các điện tử trong nguyên tử bị ion hóa gây ra sự phát huỳnh quang tia X và sự hấp thụ Auger.
- Sự tán xạ của các photon tới theo tất cả các phương sau khi tương tác với các nguyên tử trong mẫu. Các photon tán xạ có năng lượng nhỏ hơn năng lượng ban đầu gọi là tán xạ không đàn hồi hay tán xạ Compton.

Các photon bị tán xạ có năng lượng không đổi gọi là tán xạ đàn hồi hay tán xạ Rayleigh.

Hệ số suy giảm khối  $\mu$  được viết bằng tổng hai hệ số của hai quá trình:

$$\mu = \tau + \sigma \quad (1.7)$$

Trong đó  $\tau$  là hệ số hấp thụ quang điện khối và  $\sigma$  là hệ số tán xạ khối. Hệ số tán xạ khối  $\sigma$  là tổng hai thành phần: tán xạ đàn hồi  $\sigma_{\text{Coh}}$  và tán xạ không đàn hồi  $\sigma_{\text{Incoh}}$ :

$$\sigma = \sigma_{\text{Coh}} + \sigma_{\text{Incoh}} \quad (1.8)$$

#### 1.1.4.2. Hấp thụ quang điện.

Khi photon tới bị mẫu hấp thụ hoàn toàn, năng lượng photon được chia thành hai phần: một phần để phá vỡ mối liên kết điện tử với nguyên tử, phần còn lại biến thành động năng của điện tử.

$$E_e = E_0 - E_i \quad (1.9)$$

Trong đó  $E_e$  là động năng của điện tử;  $E_0$  là năng lượng của photon tới;  $E_i$  là năng lượng liên kết điện tử ở lớp thứ  $i$  trong nguyên tử. Trong vùng năng lượng từ 0 đến 100 keV, hệ số hấp thụ quang điện lớn hơn vài lần hệ số tán xạ, nó thường đóng góp khoảng 95% giá trị của hệ số suy giảm khối. Vì vậy các giá trị thực nghiệm của hệ số suy giảm khối chủ yếu phản ánh tính chất của hệ số hấp thụ quang điện.

Hiệu ứng hấp thụ quang điện xảy ra rất mạnh với các nguyên tố nặng (nguyên tử số  $Z$  cao), khả năng xảy ra là đáng kể ngay cả khi photon tới có năng lượng rất cao. Trong khi đó với các nguyên tố nhẹ (nguyên tử số  $Z$  thấp), hiệu ứng này chỉ có ý nghĩa khi photon tới có năng lượng thấp gần với năng lượng liên kết của điện tử trong nguyên tử. Trong điện động lực học lượng tử, biểu thức của tiết diện hấp thụ quang điện đối với photon có năng lượng thấp được tính theo công thức [17]:

$$\tau_k = 1,09 \times 10^{-16} [13,61 / E]^{7/2} \quad (1.10)$$

Trong đó  $\tau$  được đo bằng  $\text{cm}^2$ ,  $E$  đo bằng eV. Từ công thức (1.10) ta có thể tính toán tiết diện hấp thụ quang điện cho điện tử lớp K và các lớp khác L-, M- ... còn các lớp khác nữa thì rất nhỏ. Các giá trị nhận được từ lý thuyết cho ta tỷ số của tiết diện hấp thụ quang điện các lớp khác nhau là:

$$\tau_L/\tau_K \sim 1/5 \quad \text{và} \quad \tau_M/\tau_L \sim 1/4 \quad \text{tức là:} \quad \tau_M/\tau_K \sim 1/20 \quad (1.11)$$

#### 1.1.4.3. Tán xạ Tia X

Tán xạ Compton được phát hiện bởi Arthur Holly Compton [18][19]. Khi một chùm photon tới va chạm với một tập hợp nguyên tử, các photon này tương tác với các điện tử thành phần bia và bị tán xạ. Các va chạm này có thể

là không đàn hồi (hay tán xạ Compton) hoặc đàn hồi (hay tán xạ Rayleigh) và hướng của chùm tia X tới bị lệch khỏi hướng ban đầu, bởi vậy nó đóng góp vào hệ số suy giảm khối. Nếu va chạm là đàn hồi, tia X mất một phần năng lượng để bứt một điện tử ra khỏi nguyên tử.

Có hai điểm quan trọng về khía cạnh thực nghiệm đối với việc đo phổ tia X:

- Mặc dù tổng các bức xạ tán xạ tăng lên cùng với nguyên tử số  $Z$  của các nguyên tố, bởi số điện tử tăng lên rất nhanh theo nguyên tử số  $Z$ . Song sự tán xạ lại quan sát thấy rất mạnh ở các vật chất có nguyên tử số thấp. Nguyên nhân chính do sự hấp thụ photon rất ít của các nguyên tố có nguyên tử số thấp.
- Tỷ số cường độ tán xạ Compton trên Rayleigh tăng lên tỷ lệ nghịch với nguyên tử số.

Tán xạ Compton là kết quả của sự va chạm photon tới với các điện tử liên kết yếu trong nguyên tử. Năng lượng của photon trong tán xạ không đàn hồi được biểu diễn bởi công thức:

$$E' = E / \left[ 1 + \frac{E}{m_e c^2} (1 - \cos\theta) \right] \quad (1.12)$$

Trong đó  $E'$  là năng lượng photon tán xạ;  $E$  là năng lượng photon tới;  $m_e$  là khối lượng của điện tử;  $C$  là vận tốc ánh sáng;  $\theta$  là góc tán xạ. Photon có thể tán xạ theo tất cả các góc  $\theta$  khác nhau. Do đó kết quả của tán xạ Compton là một chùm photon có năng lượng  $E$ , thì tùy thuộc và thời điểm mà các photon này đi vào vật chất, chúng truyền cho các điện tử một phần năng lượng khác nhau, tức là phần năng lượng của các photon bị vật chất hấp thụ là khác nhau. Phần năng lượng còn lại của photon bị tán xạ có phân bố liên tục và nằm trong khoảng năng lượng:

$$E'(Max) = E \quad (\text{với } \theta = 0^\circ) \quad (1.13)$$

$$E'(min) = E / \left[ 1 + \frac{E}{m_e c^2} \right] \quad (\text{với } \theta = 180^\circ) \quad (1.14)$$

#### **1.1.4.4. Sự suy giảm cường độ tia X qua nhiều chất, định luật cộng**

Hệ số suy giảm khối bằng tổng hai hệ số hấp thụ và tán xạ, nó phụ thuộc vào năng lượng photon tới và nguyên tử số  $Z$  của vật chất hấp thụ. Giá trị hấp thụ khối của mẫu gồm nhiều thành phần  $i, j, k, \dots$  sẽ là [16]:

$$\mu_{E_0, i, j, k, \dots} = (\sum_i^n C_i \mu_i)_{E_0} = (C_i \mu_i + C_j \mu_j + C_k \mu_k \dots)_{E_0} \quad (1.15)$$

trong đó  $C_i$  và  $\mu_i$  tương ứng với hàm lượng và hệ số hấp thụ khối của các thành phần trong mẫu. Phương trình (1.15) gọi là định luật cộng của hệ số suy giảm

khối. Bragg và Pierce đã đưa ra biểu thức tính hệ số hấp thụ khối của các nguyên tố [20]:

$$\mu = KZ^4\lambda^3 \quad (1.16)$$

trong đó  $K$  là hằng số phụ thuộc vào từng bờ hấp thụ. Heinrich [21], sau đó là Leroux và Thinh [22] đưa ra biểu thức tính hệ số hấp thụ  $\mu_{Z,\lambda}$  được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật phân tích huỳnh quang tia X:

$$\mu_{Z,\lambda} = CE_{abs}\lambda^n = CE_{abs}(12,398 / E)^n \quad (1.17)$$

trong đó :  $C$  là hằng số đối với từng nguyên tố,  $E_{abs}$  là năng lượng tính bằng keV của bờ hấp thụ thấp trong hai bờ hấp thụ liền nhau, năng lượng  $E$  nằm trong khoảng này. Các giá trị  $\mu$  cho tất cả các nguyên tố tại năng lượng của các vạch phổ  $K_\alpha$ ,  $K_\beta$ ,  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ ,  $M_\alpha$  của các nguyên tố trong vùng năng lượng từ 1 – 40 keV ( $\lambda$  từ 0,3 đến 12,4 Å) được đưa ra dưới dạng các bảng [22].

## 1.2. Tổng quan tình hình nghiên cứu về phân bón

### 1.2.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới và Việt Nam

Việc phân tích định lượng các chất dinh dưỡng đa lượng Đạm (Nito), Lân ( $P_2O_5$ ), Kali ( $K_2O$ ) và các chất dinh dưỡng trung lượng MgO,  $SiO_2$ , S, CaO trong phân bón đã thành các tiêu chuẩn quốc tế và tiêu chuẩn quốc gia (TCVN) cho các phương pháp phân tích hóa học cũng như vật lý. Tuy nhiên phương pháp phân tích huỳnh quang tia X đã có trong các công bố khoa học trên các bài báo quốc tế gần đây, nhưng trên các thiết bị sử dụng nguồn kích thích là các đồng vị phóng xạ [23] hoặc bức xạ từ máy gia tốc Synchrotron [24]. Các phương pháp phân tích xây dựng trên các thiết bị này chỉ cho nghiên cứu khoa học khó chuyên giao công nghệ, bởi loại thiết bị dùng đồng vị phóng xạ sẽ bị kiểm soát rất chặt chẽ về an toàn, an ninh bức xạ hàng năm, loại dùng máy gia tốc Synchrotron đầu tư rất lớn.

Việc xác định các thành phần chính trong phân bón superphosphate bằng phổ kế huỳnh quang tia X đã công bố [25]. Các tác giả đã xác định chín loại nguyên tố chính trong phân bón superphosphate, loại phân lân quan trọng, bằng phương pháp huỳnh quang tia X với phạm vi phát hiện trong *bảng 1.1*.

Bảng 1.1: Phạm vi phát hiện hàm lượng (%)

$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	MnO	MgO	CaO	$Na_2O$	$K_2O$	$P_2O_5$
15,0 ÷ 90,0	0,20 ÷ 25,0	0,20 ÷ 25,0	0,01 ÷ 0,35	0,20 ÷ 40,0	0,10 ÷ 35,0	0,10 ÷ 7,50	0,05 ÷ 7,50	1,00 ÷ 100

Độ chính xác của phương pháp đối với các thành phần nằm trong khoảng từ 0,20 % đến 0,005%, vì vậy phương pháp quang phổ huỳnh quang tia X là

phương pháp nhanh và hiệu quả để phát hiện thành phần của phân lân. Nội dung của các yếu tố trên cho thấy:

- Hàm lượng được phát hiện là 18,101% đối với  $P_2O_5$ , phù hợp với mức được dán nhãn (lớn hơn hoặc bằng 16%);
- Supe lân được phát hiện chứa nhiều  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  và  $K_2O$ , cần thiết cho sự tăng trưởng của thực vật và hàm lượng lần lượt là 16,954%, 1,495%, 1,580%, 21,428% và 1,585%. Những dữ liệu này cho thấy rằng phân lân đôi khi có thể cung cấp một số nguyên tố trung lượng và vi lượng cho cây trồng, nhưng nên loại bỏ ảnh hưởng nhiều của các nguyên tố này khi chúng ta nghiên cứu vai trò của phospho.
- Superphosphate chứa 3,225%  $Al_2O_3$ , vì vậy nên chú ý đến chất độc nhôm khi superphosphate được sử dụng lâu dài.

Việc phân tích trực tuyến vật liệu phospho trong ở các giai đoạn chế biến khác nhau đã được đưa ra [26]. Các tác giả đã sử dụng máy phân tích băng tải (conveyor) huỳnh quang tia X CON - X03, mô phỏng động lực đo dòng phân NPK trực tuyến cho thấy mối tương quan chấp nhận được về mặt thống kê với các phân tích hóa học trong phòng thí nghiệm (độ lệch chuẩn tương đối cho P tốt hơn 2,0 %, đối với S và K - tốt hơn 10 %). Ứng dụng máy phân tích huỳnh quang tia X trực tuyến vào xử lý công nghiệp tạo ra phản hồi thời gian thực về thành phần nguyên tố và chất lượng phospho di chuyển trên băng tải, do đó cho phép tự động hóa việc kiểm soát các quy trình sản xuất.

Các tác giả Pooja Chauhan, R.P. Chauhan, Monika Gupta [27] đã đánh giá phóng xạ tự nhiên trong phân bón bằng phổ kế Gamma, phân tích thành phần bằng huỳnh quang tia X và phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X, kết quả đã đo được: hàm lượng của các nguyên tố chính ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $Cl$ ,  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$ ) cùng với các yếu tố khác có trong mẫu phân lân được đo bằng phân tích huỳnh quang tia X. Hệ thống nhiễu xạ tia X (XRD) được sử dụng để phân tích cấu trúc của các mẫu phân bón. Kết quả XRD đã xác nhận sự hiện diện của các thành phần chính fluorapatite  $Ca_5(PO_4)_3F$ , hydroxylapatite  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$  và chlorapatite  $Ca_5(PO_4)_3Cl$  của các mẫu phân lân.

Murtadha Shakir Aswood [28] đã sử dụng phương pháp huỳnh quang tia X để xác định nồng độ kim loại nặng trong các mẫu phân bón. Nồng độ trung bình các thành phần  $Fe = 5,27$ ;  $K = 23,02$ ;  $Zn = 0,36$ ;  $Mg = 2,49$ ;  $Cu = 0,171$ ;  $Mn = 0,261$ ;  $Cr = 0,052$ ;  $Ni = 0,021$  %, nằm trong giới hạn của phân bón được sử dụng trên toàn thế giới.

Phương pháp phân tích huỳnh quang tia X trên máy phổ kế huỳnh quang tia X phân tán theo năng lượng sử dụng nguồn kích thích là ống phóng tia X,

chưa được tìm thấy trong các tiêu chuẩn quốc tế và quốc gia về thử nghiệm phân bón. Viện Khoa học vật liệu – Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã được cấp bằng độc quyền giải pháp hữu ích số: 2787, “Phương pháp xác định phospho trong phân bón hỗn hợp NPK”, theo quyết định số: 2026w/QĐ - SHTT, ngày 16/12/2021 của cục Sở hữu trí tuệ.

Cây trồng để phát triển cần 19 nguyên tố hóa học thiết yếu [29] thông qua hai đường dinh dưỡng, đường dinh dưỡng khoáng qua rễ và đường dinh dưỡng tinh bột qua lá. Để tăng năng suất cho cây trồng phải dùng phân bón có các thành phần đa lượng (cây trồng dùng nhiều) là ba thành phần N tổng số,  $P_2O_{5hh}$  hữu hiệu,  $K_2O_{hh}$  hữu hiệu, theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng phân bón tổng hàm lượng ba thành phần chính này phải lớn hơn hoặc bằng 18%, trong đó hàm lượng mỗi thành phần phải lớn hơn hoặc bằng 3%. Bốn thành phần trung lượng (cây trồng dùng vừa phải) là Mg,  $SiO_2$ , S, Ca, mỗi hàm lượng dinh dưỡng trung lượng trong thành phần đăng ký phải lớn hơn hoặc bằng 1%. Các thành phần vi lượng (cây trồng dùng ít) là Bo, Na, Cl, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo... mỗi hàm lượng nguyên tố dinh dưỡng trong thành phần đăng ký phải lớn hơn hoặc bằng 50 mg/Kg [30]. Từ trước tới nay tại Việt Nam, việc đánh giá chỉ tiêu chất lượng phân bón dựa vào kết quả thử nghiệm theo các tiêu chuẩn Việt Nam, từ các phòng thí nghiệm được chỉ định bởi cơ quan nhà nước có thẩm quyền. Phương pháp thử chủ yếu là phương pháp phân tích hóa học [3][6][31] hoặc phương pháp hóa học kết hợp với các phương pháp vật lý như: Hấp thụ nguyên tử, Quang kế ngọn lửa, Quang phổ phát xạ, Quang trắc...[7][8][9][11]. Các phương pháp vật lý này đòi hỏi việc chuẩn bị mẫu phân tích rất kỹ lưỡng, phức tạp, các chất chuẩn yêu cầu độ tinh khiết hóa học, người làm phân tích phải được đào tạo rất bài bản mới cho kết quả thử nghiệm chính xác.

Thiết bị và phương pháp huỳnh quang tia X đã được Viện Vật lý trước đây và Viện Khoa học vật liệu ngày nay, liên tục nghiên cứu phát triển từ những năm 80 của thế kỷ trước cho đến nay. Năm 1989 hệ phổ kế huỳnh quang tia X đầu tiên model SDG - 88 - 2048 do viện Vật lý thiết kế chế tạo cùng với phương pháp phân tích vàng, bạc được đưa ra áp dụng thực tiễn, đến nay đã có gần 100 hệ máy đã và đang hoạt động tại trên 20 tỉnh, thành phố trong cả nước, trong đó có chín máy thuộc các Chi cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng các tỉnh phục vụ việc quản lý nhà nước về chất lượng vàng trên thị trường. Phương pháp huỳnh quang tia X đã hai lần được đưa vào tiêu chuẩn quốc gia TCVN 7055 - 2002 và TCVN 7055 - 2014, xuất bản lần 2, “Vàng và hợp kim vàng – phương pháp huỳnh quang tia X để xác định hàm lượng vàng”[32][33][34]. Phương pháp huỳnh quang tia X phân tích nhanh, đồng thời tất cả các nguyên tố có trong mẫu từ Mg (Z=12) đến U (Z=92) mà không cần phá mẫu. Đối với phân bón hỗn hợp NPK thể rắn cần phân tích không đòi

hỏi chuẩn bị mẫu quá phức tạp, mẫu chỉ cần sấy đến khô kiệt, nghiền xuống kích thước hạt dưới 100 $\mu\text{m}$ , ép thành viên là phân tích được định tính - bán định lượng các thành phần dinh dưỡng tổng số trong phân bón [3][7] Khi cần phân tích định lượng mới cần đến các hóa chất tinh khiết phù hợp chứa nguyên tố cần phân tích. Khi cần phân tích hàm lượng hữu hiệu mới cần đến xử lý hóa học, nhưng các bước xử lý cũng không phức tạp như các phương pháp vật lý khác đã có trong các tiêu chuẩn Việt Nam về thử nghiệm phân bón [8][9][31]. Việc nghiên cứu phát triển phương pháp huỳnh quang tia X cho thử nghiệm phân bón phức hợp Diamoni photphat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (phân bón DAP) của viện Khoa học vật liệu đã có công bố trên tạp chí khoa học quốc gia [35]. Phương pháp huỳnh quang tia X rất thích hợp cho các dây chuyền sản xuất công nghiệp, các nhà máy xi măng trên thế giới và Việt Nam chủ yếu áp dụng phương pháp huỳnh quang tia X và phương pháp hóa học, vì chỉ sử dụng phương pháp huỳnh quang tia X mới kịp thời kiểm tra chất lượng nguyên liệu đầu vào để có số liệu tính toán, điều chỉnh phối liệu sản xuất và kiểm tra chất lượng từng công đoạn sản xuất, bảo đảm chắc chắn sản phẩm xi măng sản xuất ra đạt mức chất lượng thiết kế [36].

### **1.2.2. Sự cần thiết phải tiến hành nghiên cứu**

Phân bón hỗn hợp NPK chiếm một phần khá lớn trong giá thành sản xuất nông nghiệp nhưng phân bón giả, phân bón kém chất lượng và phân bón nhái nhãn mác đang là vấn đề nhức nhối. Trong số trên 735 doanh nghiệp sản xuất phân bón, ngoài một số ít doanh nghiệp lớn có phòng phân tích thử nghiệm phân bón nên đảm bảo chất lượng phân bón sản xuất ra, còn lại đại đa số thuê phân tích tại các cơ sở phân tích thử nghiệm bên ngoài. Liên tục từ năm 2014 đến năm 2023 đã có nhiều bài báo cảnh báo không quản lý được chất lượng phân bón và khuyến nghị: “Chính phủ nên quy định bắt buộc các doanh nghiệp sản xuất phân bón phải tự trang bị một phòng phân tích đúng tiêu chuẩn để đánh giá chất lượng mỗi lô hàng của chính mình trước khi đưa ra thị trường. Bởi chỉ có phòng thí nghiệm với các dụng cụ hiện đại, đội ngũ cán bộ phân tích được đào tạo bài bản doanh nghiệp mới kịp thời kiểm tra chất lượng nguyên liệu để có số liệu tính toán, điều chỉnh phối liệu sản xuất và kiểm tra chất lượng từng công đoạn thật tốt, bảo đảm chắc chắn sản phẩm sản xuất ra đạt mức chất lượng thiết kế” [29][30][31].

Ngày 19 tháng 11 năm 2018, Quốc hội ban hành luật số 31/2018/QH14 Luật trồng trọt, luật gồm 7 chương 85 điều, có hiệu lực thi hành từ ngày 1/1/2020. Trong chương 3 về phân bón được quy định từ điều 36 đến 54. Trong mục 2 sản xuất và buôn bán phân bón, tại điều 41.

Điều 41. Điều kiện sản xuất phân bón:

- Tổ chức, cá nhân sản xuất phân bón phải có Giấy chứng nhận đủ điều



kiện sản xuất phân bón.

- Điều kiện cấp Giấy chứng nhận đủ điều kiện sản xuất phân bón bao gồm:
  - + Có địa điểm sản xuất, diện tích nhà xưởng phù hợp với quy mô sản xuất;
  - + Có dây chuyền, máy móc, thiết bị phù hợp với quy trình sản xuất từng loại, dạng phân bón;
  - + Có phòng thử nghiệm hoặc có hợp đồng với tổ chức thử nghiệm được chỉ định để đánh giá các chỉ tiêu chất lượng phân bón do mình sản xuất;
  - + Có hệ thống quản lý chất lượng phù hợp và được cập nhật với tiêu chuẩn do tổ chức tiêu chuẩn hóa quốc tế ban hành về quản lý chất lượng;
  - + Có khu vực chứa nguyên liệu và khu vực thành phẩm riêng biệt;
  - + Người trực tiếp điều hành sản xuất phải có trình độ từ đại học trở lên thuộc một trong các chuyên ngành về trồng trọt, bảo vệ thực vật, nông hóa thổ nhưỡng, khoa học đất, nông học, hóa học, sinh học.
- Giấy chứng nhận đủ điều kiện sản xuất phân bón có thời hạn là 05 năm và được cấp lại.
- Chính phủ quy định chi tiết điều kiện, hồ sơ, trình tự, thủ tục và thẩm quyền cấp, cấp lại, thu hồi Giấy chứng nhận đủ điều kiện sản xuất phân bón.

Hiện nay nhu cầu sử dụng phân bón hỗn hợp NPK cho nông nghiệp ngày càng tăng, kèm theo đó yêu cầu chỉ tiêu chất lượng phân bón phải được kiểm soát chặt chẽ từ khâu sản xuất, kiểm định và hậu kiểm. Thiết bị và phương pháp phân tích huỳnh quang tia X do viện Khoa học vật liệu thiết kế, chế tạo và xây dựng các quy trình phân tích hàm lượng các chất dinh dưỡng trong phân bón rất thích hợp để trang bị cho các doanh nghiệp sản xuất kinh doanh phân bón, các doanh nghiệp sản xuất nông nghiệp và các cơ quan quản lý nhà nước về chất lượng phân bón.

### **1.3. Nguồn gốc nguyên liệu phân bón NPK**

Phân bón hỗn hợp NPK được sản xuất và sử dụng nhiều nhất, 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 các loại 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, cần hiểu về các loại nguyên liệu bao gồm: nguồn gốc, hàm lượng dinh dưỡng, tính chất lý hóa của nguyên liệu và một số công nghệ sản xuất phân bón hỗn hợp NPK cơ bản.

### **1.3.1. Nguyên liệu đa lượng trong sản xuất phân bón hỗn hợp NPK**

Các loại nguyên liệu cung cấp đa lượng Đạm, Lân, Kali.

#### **1.3.1.1. Nguyên liệu cung cấp Đạm**

- Đạm: Đạm Urê (46% N): Hà Bắc, Ninh Bình, Phú Mỹ, Trung Quốc...
- Đạm Amoni Sunphat (SA: 21% N; 23% S): chủ yếu từ Trung Quốc.
- Đạm Amon Clorua (25%N): chủ yếu từ Trung Quốc.
- Đạm Amon Nitorat (Đạm 2 lá: 34% N): chủ yếu từ Trung Quốc.

#### **1.3.1.2. Nguyên liệu cung cấp Lân**

- Lân nung chảy (15,5%  $P_2O_{5hh}$ , 24 - 32%  $SiO_2$ ): Văn Điển, Ninh Bình, Lào Cai, Lâm Thao.
- Lân supe (16,5%  $P_2O_{5hh}$ ): Supe Lân Lâm Thao, Long Thành, Lào Cai.
- Supe Lân kép (40%  $P_2O_{5hh}$ ): Supe lân kép Đức Giang, Trung Quốc.

#### **1.3.1.3. Nguyên liệu cung cấp Kali**

- Kali Clorua (60%  $K_2O$ ): Liên Xô, Belarus, Israel, Canada, Lào...
- Kali Sunphat (52%  $K_2O$ ): Trung Quốc, Israel...
- Kali Cacbonat (56%  $K_2O$ ): Trung Quốc, Đài Loan, Hàn Quốc...

#### **1.3.1.4. Nguyên liệu cung cấp cả Đạm và Lân**

- Diamoni Photphat (DAP): Trung Quốc (18% N; 46%  $P_2O_{5hh}$ ), Đình Vũ, Lào Cai (16% N; 45%  $P_2O_{5hh}$ ).
- Mono Amon Photphat (MAP: 10% N; 50%  $P_2O_{5hh}$ ): MAP Đức Giang, MAP Trung Quốc...

#### **1.3.1.5. Nguyên liệu cung cấp cả Đạm và Kali**

- Kali Nitorat (13% N; 46%  $K_2O$ ): Kali Nitorat Jordan, Hàn Quốc, Trung Quốc...

### **1.3.2. Nguyên liệu trung lượng và phụ gia trong sản xuất phân bón NPK**

#### **1.3.2.1. Các nguyên liệu cung cấp chất hữu cơ (OM) và Axit Humic**

- Than bùn: hàm lượng hữu cơ tùy thuộc chất lượng mỏ (15 - 35% OM).
- Mùn bã mía, bã cà phê (30 - 50% OM): từ các nhà máy mía đường và chế biến cà phê.
- Axit Humic: xuất xứ Trung Quốc, Nga, Mỹ ...
- Kali Humate, Natri Humate: xuất xứ Trung Quốc, Nga, Mỹ ...

#### **1.3.2.2. Các nguyên liệu cung cấp trung lượng Canxi**

- Trong chính các nguyên liệu cung cấp đa lượng: Supe lân đơn 18 - 21% Ca; Supe lân giàu 12 - 14% Ca; Can xi Nitrorat 15 - 19% CaO; Lân nung chảy 25 - 30% CaO...
- Các nguyên liệu cung cấp canxi từ tự nhiên: Đá vôi nguyên chất 54,7 – 56,1% CaO; Đá vôi lẫn Đolomit 42,4 - 54,7% CaO; Đá vôi đolomit hóa 31,6 – 42,4% CaO; Thạch cao 56% CaO; Vỏ sò, ốc, san hô 40% CaO ...
- Các nguyên liệu cung cấp Canxi cao cấp (Canxi hòa tan hoàn toàn): Canxi Chelate – CaEDTA 10% Ca; Canxi Clorua (CaCl<sub>2</sub>) 35% Ca.

#### **1.3.2.3. Các nguyên liệu cung cấp trung lượng Magie**

- Trong các nguyên liệu cung cấp đa lượng: Lân nung chảy 15 - 17% MgO.
- Nguyên liệu cung cấp trung lượng Magie từ tự nhiên: Quặng (bột) Secpentin 18 - 25% MgO (có nhiều ở Nông Công – Thanh Hóa); Dolomite và Dolomite nung 17,6 – 20% MgO; Các loại quặng tự nhiên ít phổ biến: Quặng Dunit, Kiserit, Kainit, Leonit ...
- Hóa chất, nguyên liệu cung cấp Magie hòa tan và cao cấp: MgSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O 28% MgO; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 13% MgO; Magie chelate MgEDTA 6% Mg.

#### **1.3.2.4. Các nguyên liệu cung cấp trung lượng Lưu huỳnh**

- Các nguyên liệu và hóa chất cung cấp lưu huỳnh chính: Đạm SA 23% S; Kali Sunphat 17% S; Supe lân đơn 11% S; lưu huỳnh nguyên chất (bột, vảy, cục) 95 - 98% S.

#### **1.3.2.5. Các nguyên liệu cung cấp trung lượng Silic**

- Trong các nguyên liệu cung cấp đa lượng: Lân nung chảy 24 - 32% SiO<sub>2</sub>.
- Hóa chất, nguyên liệu cung cấp Silic dạng hòa tan: thủy tinh lỏng 25 - 27% SiO<sub>2</sub> (dạng lỏng tan hoàn toàn trong nước); Sodium Silicate Pentahydrate 38,5% SiO<sub>2</sub> (tan hoàn toàn trong nước).
- Nguyên liệu cung cấp trung lượng Silic tự nhiên: Quặng Séc-pentin 40 - 48% SiO<sub>2</sub>.

#### **1.3.3. Các loại phụ gia trong sản xuất phân bón hỗn hợp NPK hàm lượng cao**

Các loại phụ gia này áp dụng cho quy trình sản xuất công nghệ tháp cao, công nghệ hơi nước, công nghệ 1 hạt...

- Cao lanh: có ở các tỉnh Bình Định, Quảng Bình, Thanh Hóa, Bình Dương
- Đất sét giàu nhôm: Hải Dương, Thanh Hóa...
- Canxi cacbonat (CaCO<sub>3</sub>: 50 - 60% CaO): Nghệ An, Thanh Hóa, Ninh Bình.

#### **1.3.4. Các loại phụ gia trong sản xuất phân bón hàm lượng trung bình và thấp**

Các loại phụ gia này áp dụng cho quy trình sản xuất phân hỗn hợp NPK một màu, ba màu, phân bột, phân trộn. Than bùn loại cấp thấp: từ các hồ ao trên khắp lãnh thổ Việt Nam.

- Bột quặng phosphorit (6 - 10% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hữu hiệu: Lân sống, lân tự nhiên): mỏ phosphorit Hòa Bình, Thanh Hóa.
- Than non: các mỏ than non trên khắp lãnh thổ Việt Nam.

Với các loại nguyên liệu sản xuất phân bón hỗn hợp NPK đã trình bày trên đây, ta thấy phân bón hỗn hợp NPK có rất nhiều loại, dạng phân bón, mà mỗi loại và dạng phân bón cần có dây chuyền, máy móc, thiết bị phù hợp để sản xuất và việc phân tích kiểm tra chất lượng các nguyên liệu đầu vào, bán thành phẩm và thành phẩm phân bón hỗn hợp NPK đầu ra rất quan trọng. Một loại phân bón hỗn hợp NPK, ngoài hàm lượng N tổng số, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sub>hh</sub>, K<sub>2</sub>O<sub>hh</sub> và thời hạn sử dụng công bố trên bao bì, thì tỷ lệ chất dinh dưỡng hữu hiệu / chất dinh dưỡng tổng số cũng là chỉ tiêu đánh giá chất lượng phân bón hỗn hợp NPK.

## **Chương 2: ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

### **2.1. Đối tượng nghiên cứu**

Đối tượng nghiên cứu chính của luận văn này là xây dựng quy trình phân tích định lượng các chất dinh dưỡng trong phân bón hỗn hợp NPK rắn. Cụ thể xây dựng quy trình phân tích định lượng chất dinh dưỡng kali trong bốn loại phân bón hỗn hợp NPK rắn có tổng hàm lượng các chất dinh dưỡng đa lượng loại thấp là 18%, loại trung bình 40 % và loại cao là 48 % bao gồm: Văn Điển VD\_5.10.3, Bình Điền BD\_13.13.13 + TE và ĐT\_16.16.8 + TE và Thụy Sĩ EU\_16.16.16+TE.

Phạm vi nghiên cứu: xác định hàm lượng chất dinh dưỡng kali trong phân bón hỗn hợp NPK rắn.

### **2.2. Phương pháp nghiên cứu**

#### **2.2.1. Các phương pháp phân tích huỳnh quang tia X**

##### **2.2.1.1. Phân loại các phương pháp phân tích huỳnh quang tia X**

Phương pháp phân tích huỳnh quang tia X bao gồm hai nhóm hệ số phụ thuộc lẫn nhau:

- Nhóm hệ số liên quan tới chuẩn bị mẫu trước khi đo.
- Nhóm hệ số liên quan tới việc tính hàm lượng nguyên tố từ các cường độ huỳnh quang đo được.

Để phân tích định lượng chính xác một thành phần trong một loại mẫu, phải hiểu bản chất và trạng thái vật lý mẫu phân tích. Đối với các mẫu kim loại thường có độ đồng nhất cao, để phản ánh được bản chất của mẫu, bề mặt đo phải được mài phẳng, làm sạch và đánh bóng. Song một số mẫu kim loại có sự khác nhau về thành phần, hàm lượng giữa bề mặt lõi, đối với loại mẫu này cần chuyển chúng thành dung dịch. Trong rất nhiều mẫu vô cơ (ví dụ như các loại mẫu khoáng sản, quặng đá, xỉ măng, vật liệu chịu lửa, phân bón vv,...) độ đồng đều thường không cao, ngay cả khi chúng đã được nghiền mịn. Muốn phân tích chính xác loại mẫu này, nên chuyển chúng thành dung dịch đặc hoặc lỏng. Vì vậy sự chuẩn bị mẫu trong phân tích định lượng bằng các phương pháp huỳnh quang tia X được xem xét tổng thể cho hai loại mẫu là: mẫu nén và mẫu pha loãng.

- Các loại mẫu nén thường chuẩn bị nhanh, nhưng phải biết các lấy mẫu và lựa chọn phương pháp hiệu chỉnh phù hợp.

- Các mẫu pha loãng: gồm có các dung dịch đặc hoặc lỏng, sự chuẩn bị này có phần nào đó phức tạp, nhưng lại dễ dàng hơn trong việc áp dụng các ma trận hiệu chỉnh, vì vậy kết quả phân tích thường có độ chính xác cao.

### 2.2.1.2. Tổng quan về xác định hàm lượng

Trong phân tích huỳnh quang tia X hàm lượng nguyên tố được tính toán từ sự phát huỳnh quang của nguyên tố đó có trong mẫu. Cường độ huỳnh quang của nguyên tố  $i$  có hàm lượng  $C_i$  phụ thuộc vào tất cả các thành phần còn lại trong mẫu. Trên thực tế thường dùng là cường độ tương đối  $R_i$  (bằng cường độ huỳnh quang của nguyên tố trong mẫu phân tích chia cho cường độ huỳnh quang mẫu sạch).

$$R_i = f(C_i, C_j, C_k, \dots C_n) \quad (2.1)$$

Điều này được thể hiện rõ trên hệ số của các hiệu ứng giữa các thành phần trong mẫu và được phân làm hai loại:

- Sự hấp thụ đơn giản hay hiệu ứng hấp thụ - tăng cường của nguyên tố  $j$  lên nguyên tố  $i$ . Loại hiệu ứng này có thể được biểu diễn bằng giá trị trung bình của ma trận các hệ số  $K_{ij}$  hoặc các hệ số ảnh hưởng  $a_{ij}$ .
- Các hiệu ứng ảnh hưởng phức tạp giữa các thành phần, còn được gọi là ảnh hưởng thành phần thứ ba. Kết quả các hiệu ứng hai thành phần không còn hoàn toàn là phép cộng. Sự hiệu chỉnh đòi hỏi các hiệu ứng còn lại phải có sự kết hợp với hai hoặc nhiều thành phần khác ( $j, k, \dots$ ) trong phân tích.

Cường độ huỳnh quang từ các nguyên tố có trong mẫu phụ thuộc vào đặc tính của hệ thiết bị và sự phân bố cường độ bức xạ kích thích. Xác định các mối quan hệ giữa cường độ huỳnh quang thu được với hàm lượng nguyên tố là tiến hành nghiên cứu các phương pháp phân tích. Các phương pháp huỳnh quang tia X được chia làm hai nhóm chính:

- Các phương pháp toán học: các hiệu ứng ảnh hưởng lẫn nhau giữa các thành phần về bản chất được tính toán.
- Các phương pháp so sánh: các hiệu ứng ảnh hưởng lẫn nhau giữa các thành phần được gọi chung là bổ chính.

### 2.2.1.3. Các phương pháp toán học

Các phương pháp toán học được áp dụng trong trường hợp phân tích tất cả các thành phần có trong mẫu, ví dụ như phân tích hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu hợp kim, xi măng, vv... Nói chung phải xác định tất cả các nguyên tố  $i, j, k, \dots$  chứa trong một mẫu (hình 2.1a) có thể bỏ qua sự có mặt một vài nguyên tố vết. Các phương pháp toán học gồm:

- Phương pháp độ nhạy cơ bản và phương pháp tham số cơ bản: các thuật toán là phương trình hoặc hệ phương trình cơ bản về cường độ huỳnh quang của các nguyên tố.
- Phương pháp hệ số ảnh hưởng: các thuật toán là các ma trận hoặc các hệ số ảnh hưởng phải được xác định và sử dụng.

$i$	$j$	$k$	$l$	$m$	$n$	$X$	(a)
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

$i$	$M$	(b)
-----	-----	-----

Hình 2.1: Giản đồ phân tích toàn bộ (a) và phân tích từng phần (b).

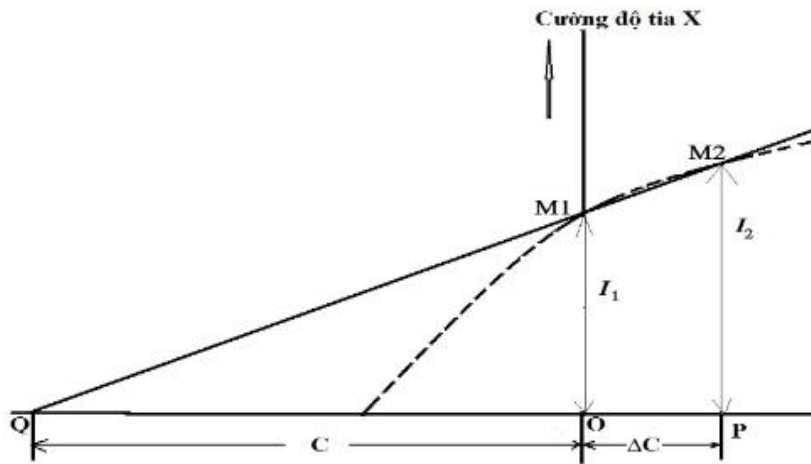
### 2.2.1.4. Các phương pháp so sánh

Các phương pháp so sánh rất phù hợp với phân tích thực tiễn, như xác định hàm lượng một vài nguyên tố trong một lô mẫu. Việc xác định đơn nguyên tố chưa biết trong chất nền  $M$  rất khác nhau hình 2.1b. Trong trường hợp này, hiệu ứng chất nền nhất thiết phải đưa vào tính toán. Điều này có thể được thực hiện bằng một số phương pháp như sau:

- Phương pháp thêm: một lượng nguyên tố cần phân tích được pha thêm vào mẫu; so sánh cường độ huỳnh quang trước và sau mỗi lần pha trong một giới hạn nhỏ, một sự bổ chính cho hiệu ứng chất nền.
- Phương pháp pha loãng: các mẫu được làm loãng hơn (như chất rắn hoặc các dung dịch) dẫn đến sự khác nhau ít về chất nền do đó cường độ huỳnh quang tỷ lệ với hàm lượng.

### 2.2.2. Phương pháp pha loãng và thêm chuẩn

Phương pháp thêm chuẩn áp dụng cho việc phân tích hàm lượng từng nguyên tố trong mẫu phân tích, bằng cách cho thêm vào mẫu một lượng nguyên tố cần phân tích với hàm lượng biết trước. Cường độ huỳnh quang (CĐHQ)  $I_1$  và  $I_2$  trước và sau khi thêm, được sử dụng để tính toán hàm lượng chưa biết có trong mẫu, bằng ngoại suy hoặc tính toán. Nếu kết quả thu được là tuyến tính như giả thuyết thì đường thẳng sẽ là đường liền nét trên hình 2.2. [37].



Hình 2.2: Nguyên lý phương pháp thêm chuẩn.

$$\frac{C_i}{\Delta C_i} = \frac{I_1}{I_2 - I_1} \quad (2.2)$$

Nếu nguyên tố được thêm không phải dạng đơn chất thì ta tính theo hợp chất của nguyên tố thêm vào mẫu phân tích.

$$\frac{C_i}{\sigma C_\sigma} = \frac{I_1}{\left(1 + \sigma \frac{\mu_A}{\mu_S}\right) I_2 - I_1} \quad (2.3)$$

Phương trình (2.3) có dạng như phương trình (2.2) khi  $\sigma \mu_A / \mu_S$  tiến tới không. Điều này tương ứng với việc khi xác định nguyên tố trong đối tượng phân tích có hàm lượng thấp thì lượng nguyên tố ta cho thêm vào nhỏ.

Để phân tích đối tượng có hàm lượng cao đòi hỏi hai loại hóa chất tinh khiết:  $A_0$  không chứa nguyên tố cần phân tích và  $A$  chứa nguyên tố cần phân tích với hàm lượng  $C_s$  xác định. Cả hai mẫu được chuẩn bị bằng cách trộn cùng một lượng mẫu phân tích  $S$  vào  $s$  phần của  $A_0$  và  $s$  phần của  $A$ . Vì các thành phần chất nền là không đổi, giả thiết cường độ huỳnh quang là tuyến tính với hàm lượng nguyên tố được thêm, từ  $I'_1$  và  $I_2$  ta tính ra hàm lượng chưa biết.



$$C_i = \frac{I'_1}{I_2 - I'_1} \sigma C_\sigma \quad (2.4)$$

Phương trình (2.4) là tương đương phương trình (2.2) nhưng được áp dụng khi phân tích nguyên tố trong phân bón có hàm lượng cao.

### 2.2.3. Phương pháp tham số cơ bản

#### 2.2.3.1. Cơ sở lý thuyết của phương pháp tham số cơ bản

Phương pháp tham số cơ bản được phát triển năm 1968 bởi Criss và Birks [38][39]. Một mẫu phân tích đã biết các thành phần nguyên tố song chưa biết hàm lượng nguyên tố vẫn tính được cường độ huỳnh quang bằng lý thuyết từ các phương trình cơ bản. Cường độ huỳnh quang tính bằng lý thuyết được so sánh với cường độ huỳnh quang được đo bằng thực nghiệm. Sự so sánh về hàm lượng các thành phần nguyên tố được lặp đi lặp lại nhiều lần, cho đến khi cường độ huỳnh quang lý thuyết bằng cường độ huỳnh quang đo được bằng thực nghiệm xấp xỉ bằng nhau. Các hàm lượng cuối cùng được xem là hàm lượng thực của các thành phần nguyên tố có trong mẫu phân tích.

Cường độ huỳnh quang sơ cấp  $P_{i,s}$  và thứ cấp  $D_{i,s}$  một nguyên tố  $i$  trong mẫu phân tích  $s$  đồng nhất, độ dày vô tận được kích thích đơn năng theo lý thuyết:

$$P_{i,s} = qF_i C_i \frac{\mu_{i,\lambda} U_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda}} \quad (2.5)$$

$$D_{i,s} = \frac{1}{2} qF_i C_i F_j C_j \frac{\mu_{j,\lambda}}{\mu_{s,j}} L \frac{\mu_{i,\lambda} U_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda_i}} \quad (2.6)$$

Cường độ huỳnh quang từ mẫu sạch nguyên tố  $i$  nhận được khi  $C_i = 1$ :

$$P_{i,1} = qF_i \frac{\mu_{i,\lambda} U_\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda}} \quad (2.7)$$

Cường độ huỳnh quang tổng của một nguyên tố  $i$  trong mẫu phân tích  $s$ :

$$I_{i,s} = P_{i,s} + D_{i,s} \quad (2.8)$$

Nó liên quan đến hai loại tham số:

- Một loại tham số liên quan đến mẫu là: các hàm lượng  $C_i, C_j, C_k \dots$  các nguyên tố với ba thuộc tính của từng nguyên tố là:  $\mu_i$  là hệ số hấp thụ khối;  $\lambda_{abs,i}$  là bước sóng bờ hấp thụ nguyên tố và  $F_i$  là hệ số kích thích.
- Một loại tham số liên quan tới thiết bị là: góc tới  $\varphi_1$ , góc ra  $\varphi_2$ , hệ số ống chuẩn trực  $q$  và cường độ bức xạ kích thích đơn năng  $U_\lambda$ . Nói cách khác là các tham số liên quan đến điều kiện kích thích.

Cường độ tương đối từng nguyên tố trong mẫu phân tích  $s$ , được tính theo phương trình:

$$R_{i,S} = \frac{P_{i,S} + D_{i,S}}{P_{i,1}} \quad (2.9)$$

Trong đó  $P_{i,1}$  là cường độ huỳnh quang từ mẫu sạch của nguyên tố  $i$ , và:

$$D_{i,S} = \sum_j D_{i,j} \quad (2.10)$$

Là sự đóng góp huỳnh quang thứ cấp lên nguyên tố  $i$  từ tất cả các thành phần nguyên tố còn lại trong mẫu phân tích  $s$ . Nếu cường độ tương đối mẫu phân tích  $s$  được so sánh với một mẫu chuẩn (reference) đã biết thành phần và hàm lượng các nguyên tố thay cho mẫu sạch:

$$r_{i,S} = \frac{P_{i,S} + D_{i,S}}{P_i^* + D_i^*} = \frac{R_{i,S}}{R_i^*} \quad (2.11)$$

Trong đó  $P_i^*, D_i^*, R_i^*$  là từ mẫu chuẩn. Các cường độ tỷ đối  $R_{i,S}$  của mẫu phân tích  $s$  và  $r_{i,S}$  tỷ lệ với nhau thông qua hệ số:

$$\frac{R_{i,S}}{r_{i,S}} = \frac{P_i^* + D_i^*}{P_{i,1}} = R_i^* \quad (2.12)$$

Cường độ tương đối từ các nguyên tố trong mẫu phân tích  $s$ , liên hệ với hàm lượng các nguyên tố trong mẫu phân tích thông qua biểu thức:

$$R_i^* = \frac{C_i}{(C_i + K_{i,S} \times C_M)} \quad (2.13)$$

Trong đó:

$$C_i + C_M = 1 \text{ và } C_M = C_j + C_k + C_l + \dots \quad (2.14)$$

Từ các biểu thức trên ta tính được:

$$K_{i,S} = \frac{(1-R_i^*) \times C_i}{R_i^* \times (1-C_i)} \quad (2.15)$$

$K_{i,S}$  gọi là các hệ số ma trận (matrix coefficient) của mẫu phân tích  $s$  đối với bức xạ huỳnh quang nguyên tố  $i$  trong mẫu.

### 2.2.3.2. Chương trình tính hàm lượng các nguyên tố

Chương trình tính hàm lượng các nguyên tố trong mẫu phân tích  $s$  được thực hiện theo các bước sau:

**Bước 1:** Từ các cường độ huỳnh quang của mẫu chuẩn so sánh (reference) và các mẫu sạch, tính được cường độ tương đối  $R_i^*, R_j^*, \dots, R_n^*$  của các nguyên tố trong mẫu chuẩn so sánh, kết hợp với hàm lượng các nguyên tố ta tính được các hệ số ma trận  $K_{i,j}$  của mẫu chuẩn so sánh với từng nguyên tố trong mẫu.

**Bước 2:** Từ các cường độ huỳnh quang mẫu phân tích  $s$  và mẫu sạch, tính cường độ tương đối  $R_i, R_j, \dots, R_n$  của mẫu phân tích  $s$ , tổng của chúng được quy về 1. Các giá trị trung bình mới của cường độ tương đối  $R_{iTB}, R_{jTB}, \dots, R_{nTB}$  được tính bằng giá trị trung bình của tổng cường độ tương đối trước khi quy về 1 và sau khi quy về 1. Các giá trị cường độ tương đối mới được gán là hàm lượng các nguyên tố trong mẫu phân tích  $s$ :  $(C_i)_1 = R_{iTB}, (C_j)_1 = R_{jTB}, \dots, (C_n)_1 = R_{nTB}$  đây là lần gán thứ nhất.

**Bước 3:** Từ các giá trị hàm lượng được gán cho nguyên tố lần thứ nhất trong mẫu phân tích  $s$ , kết hợp với các hệ số ma trận  $K_{i,s}$  được tính từ mẫu chuẩn so sánh (bước 1). Các cường độ tương đối mới của mẫu phân tích  $s$  được tính theo lý thuyết  $R_i, R_j, \dots, R_n$ .

**Bước 4:** Lần thứ hai đánh giá về hàm lượng các nguyên tố trong mẫu phân tích  $s$ , bằng cách sử dụng phương trình:

$$(C_i)_2 = \left(\frac{R'_i}{R_i}\right)_1 \times (C_i)_1 \quad (2.16)$$

Một lần nữa tổng các giá trị  $(C)_2$  được quy về đơn vị. Giá trị trung bình của  $(C)_2$  và  $(C)_1$  sau khi được quy về 1 được tính là hàm lượng  $(C_{iTB})_2, (C_{jTB})_2, \dots, (C_{nTB})_2$  của mẫu phân tích  $s$ .

**Bước 5:** Các cường độ tương đối lý thuyết của mẫu phân tích  $s$ :  $(R_i)_2, (R_j)_2, (R_k)_2, \dots$  lần nữa lại được tính và quá trình đó cứ lặp lại cho đến khi các giá trị  $C_{TB}$  sai khác nhỏ hơn 0,001 (0,1%) giữa hai lần tính thì dừng. Các giá trị  $C_{TB}$  cuối cùng được xem là hàm lượng các nguyên tố trong mẫu phân tích  $s$ .

### 2.2.3.3. Chương trình phân tích định lượng XRF - FP

Chương trình XRF - FP được phát triển bởi hãng Amptek, dùng tính hàm lượng các nguyên tố từ cường độ huỳnh quang các nguyên tố đo được, với ba cách lấy mẫu: không cần mẫu chuẩn, một mẫu chuẩn và đa chuẩn.

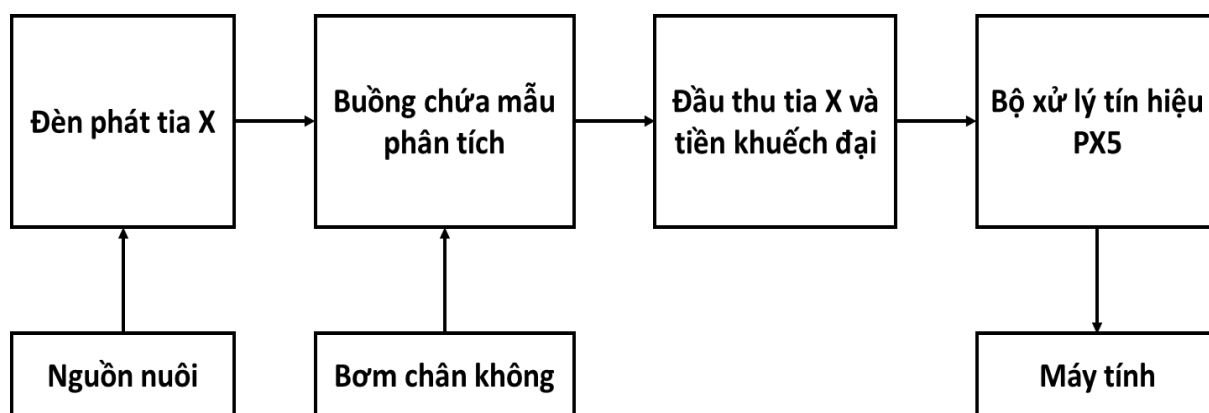
Chương trình XRF - FP với cách lấy mẫu không cần mẫu chuẩn: từ phổ tia X thu được với các tham số của máy phổ kế dùng để thu phổ tia X được cài đặt trong chương trình XRF - FP, chương trình sẽ tính ra hàm lượng các nguyên tố và quy về hợp chất người làm phân tích đưa vào. Đây là phương pháp được sử dụng nhiều nhất để phân tích định tính và định tính - bán định lượng các thành phần trong mẫu.

Chương trình XRF - FP với cách lấy mẫu một chuẩn: từ kết quả phân tích không cần chuẩn đối với một mẫu chuẩn (reference), vào các giá trị hàm lượng thực của mẫu chuẩn. Chương trình XRF - FP sẽ tính ra các hệ số ma trận  $K_{i,s}$  của mẫu chuẩn phân tích đối với từng nguyên tố  $i$  có trong mẫu chuẩn. Khi cần phân tích mẫu, XRF - FP lấy cường độ huỳnh quang từ mẫu phân tích

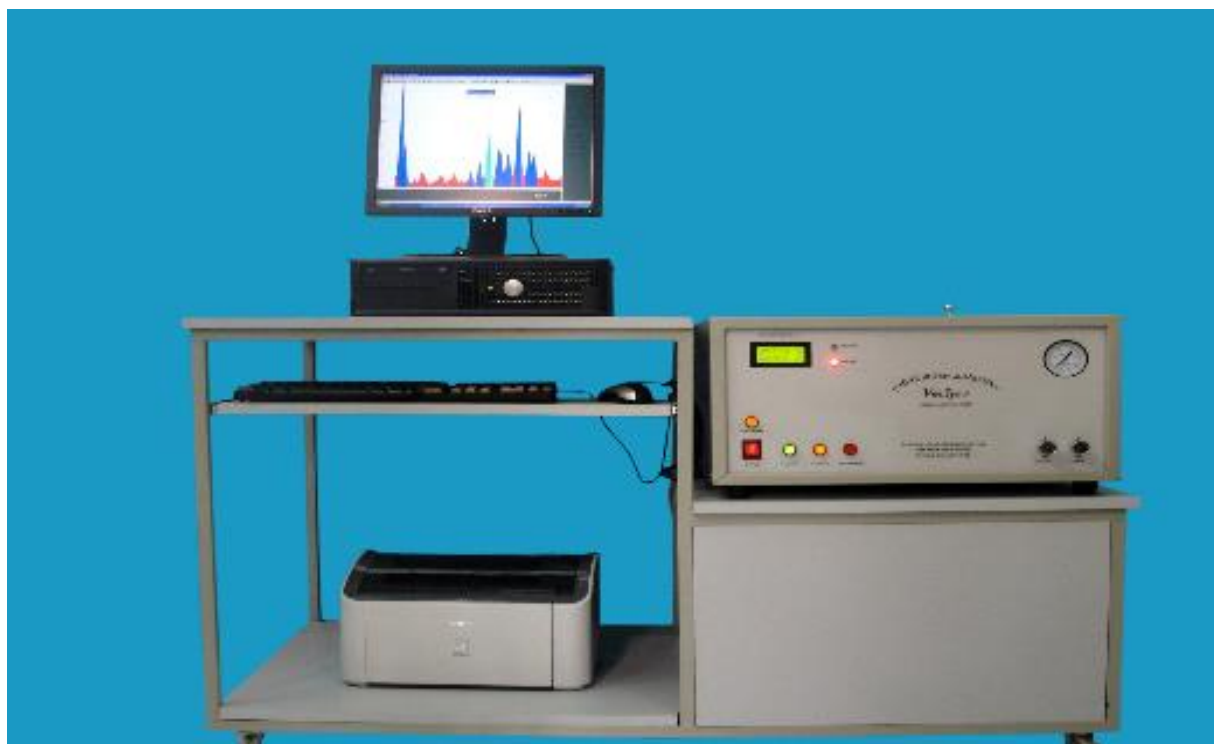
kết hợp với hệ số ma trận  $K_{i,S}$  tính ra hàm lượng từng nguyên tố có trong mẫu phân tích. Đối với phân bón hỗn hợp NPK rắn, áp dụng lấy mẫu một mẫu chuẩn. Với chương trình XRF - FP, Viện Khoa học vật liệu đã sử dụng xây dựng hai quy trình phân tích cho phân bón DAP [35] và phân tích nguyên liệu xi măng [36].

### 2.3. Hệ phổ kế VietSpace 5006 - 2020

Sơ đồ khối máy phổ kế huỳnh quang tia X VietSpace 5006 – 2020 (hình 2.3) và ảnh hệ máy là hình 2.4, máy có các thông số kỹ thuật chính:



Hình 2.3: Sơ đồ khối phổ kế huỳnh quang tia X VietSpace 5006 - 2020



Hình 2.4: Hệ phổ kế huỳnh quang tia X VietSpace 5006 - 2020

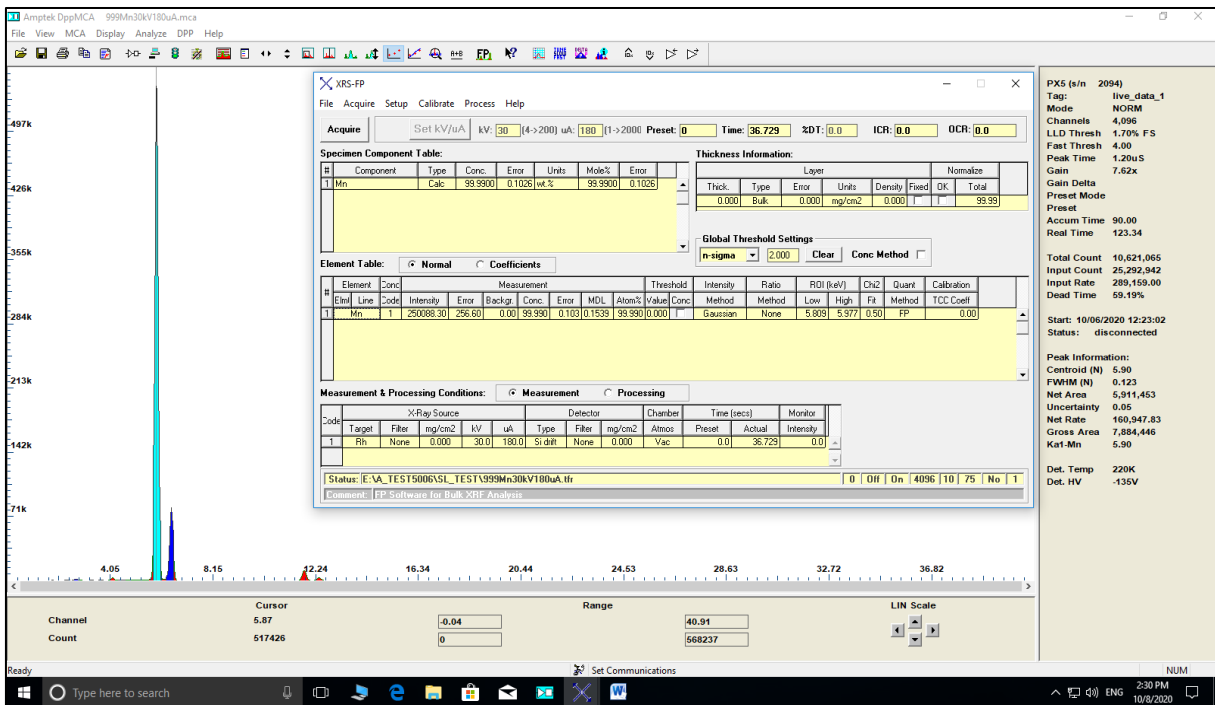
- Đầu thu tia X loại: FAST SDD XR - 100SDD.
- Độ phân giải (FWHM)  $\approx 125\text{eV}$  đo tại vạch  $5,9\text{keV}$ .
- Nguồn kích thích: đèn phát tia X, bia Rh, công suất liên tục  $50\text{W}/50\text{kV}$  tối đa.
- Môi trường đo phổ: không khí hoặc chân không.
- Nguyên tố đo được: từ Mg đến U ( $12 \leq Z \leq 92$ ).
- Giải hàm lượng phân tích rộng: từ vài phần triệu (ppm) đến 100% tùy thuộc vào nguyên tố và dạng mẫu cần phân tích.
- Chương trình phân tích XRF - FP theo bộ xử lý kỹ thuật xung số PX5 của hãng Amptek.
- Công suất điện tiêu thụ:  $200\text{W} / 220\text{Vac}$ .

## Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đo kiểm tra độ phân giải và tốc độ xung

Tiến hành đo đặc kiểm tra hệ phổ kế VietSpace 5006 - 2020 qua hai thông số chính là độ phân giải (FWHM) và tốc độ xung/giây. Mẫu đo là tấm kim loại Mn 99,99%, với chế độ máy được chọn có hằng số tạo dạng xung  $1,2\mu\text{S}$ , chế độ đèn phát tia X: cao áp HV = 30kV, với các dòng anốt của đèn phát tia X thay đổi lần lượt: 160, 180, 200  $\mu\text{A}$ . Hình 3.1 là phổ tia X của đỉnh năng lượng Mn( $K\alpha$ ), phổ huỳnh quang tia X được đo trong chương trình MCA để xác định FWHM. Kết quả xử lý phổ huỳnh quang tia X trong chương phân tích định lượng XRF - FP, xác định tốc độ xung/giây tại đỉnh năng lượng Mn( $K\alpha$ ) = 5,89keV.

- Dòng anốt 160 $\mu\text{A}$  có FWHM=122eV, tốc độ xung / giây = 221000.



Hình 3.1: Phổ Mn( $K\alpha$ ) có FWHM = 123eV với tốc độ 250000 xung/giây

- Dòng anốt 180 $\mu\text{A}$  có FWHM=123eV, tốc độ xung / giây = 250000.
- Dòng anốt 200 $\mu\text{A}$  có FWHM=123eV, tốc độ xung / giây = 279000.

Như vậy hệ phổ kế nâng cấp VietSpace 5006 - 2020 đã đáp ứng được hai thông số cơ bản là: độ phân giải năng lượng FWHM  $\leq 125$  eV và tốc độ  $\geq 250000$  xung/giây, đo tại vạch 5,89keV.

### 3.2. Kiểm tra độ ổn định của máy VietSpace 5006 - 2020

Để kiểm tra độ ổn định và độ chính xác kết quả phân tích của hệ phổ kế VietSpace 5006 - 2020 theo thời gian, đã thực hiện 17 phép phân tích tự động liên tiếp (khoảng 40 phút). *Bảng 3.1* là trích xuất số liệu hai thành phần đa lượng quan trọng là: kali và phospho trong tổng số 11 thành phần có trong phân bón hỗn hợp NPK được phân tích đồng thời.

Từ số liệu *bảng 3.1* ta tính sai số tương đối lớn nhất của kali và phospho.

- Sai số tương đối với kali là:  $\delta K = (0,23/5,18) \times 100 = \pm 4,4 \%$ .
- Sai số tương đối với phospho là:  $\delta P = (0,20/5,99) \times 100 = \pm 3,3 \%$ .
- Sai số tương đối lớn nhất của kali và phospho đều thỏa mãn sai số tối đa cho phép theo quy định là  $\pm 5\%$  trong thử nghiệm phân bón.

Độ lệch chuẩn (STDEV) của hàm lượng kali và phospho là: 0,05 và 0,07 với độ không đảm bảo đo U là 0,012 và 0,017.

Các kết quả kiểm tra các thông số chính về độ phân giải năng lượng, tốc độ xung, độ ổn định và sai số tương đối lớn nhất các thành phần phospho và kali cho thấy hệ phổ kế huỳnh quang tia X VietSpace 5006 - 2020, đã đáp ứng được việc phân tích định lượng các chất dinh dưỡng trong phân bón hỗn hợp NPK.

Bảng 3.1: Kết quả phân tích hàm lượng kali và photpho tự động 17 lần đo

TT	Thời gian	P(K $\alpha$ )	P (%)	Sai số (%)	K(K $\alpha$ )	K (%)	Sai số (%)
1	11:32:43	7831	5,94	0,04	5750	5,15	0,04
2	11:35:16	7885	6,12	0,04	5461	5,02	0,04
3	11:37:45	7860	5,91	0,04	5907	5,24	0,04
4	11:40:15	7828	5,95	0,04	5775	5,18	0,04
5	11:42:46	7703	6,06	0,04	5612	5,19	0,04
6	11:45:16	7683	6,09	0,04	5567	5,20	0,04
7	11:47:46	7864	5,97	0,04	5754	5,17	0,04
8	11:50:15	7681	6,09	0,04	5559	5,20	0,04
9	11:52:45	7855	5,94	0,04	5792	5,17	0,04
10	11:55:14	7813	5,93	0,04	5757	5,16	0,04
11	11:57:43	7820	5,92	0,04	5818	5,20	0,04
12	12:00:13	7948	5,98	0,04	5853	5,21	0,04
13	12:02:42	7780	6,02	0,04	5638	5,13	0,04
14	12:05:11	7836	5,93	0,04	5795	5,18	0,04
15	12:07:41	7648	6,08	0,04	5557	5,21	0,04
16	12:10:11	7965	5,98	0,04	5904	5,25	0,04
17	12:12:42	7829	5,96	0,04	5732	5,16	0,04
TB	7814	5,99	0,04	5720	5,18	0,04	0,04
	Max	7965	6,12	0,04	5907	5,25	0,04
	Min	7648	5,91	0,04	5461	5,02	0,04
	Max-Min	317	0,20		446	0,23	
	STDEV	90	0,07		131	0,05	
	U	21,83	0,017		31,77	0,012	



### 3.3. Các thiết bị, dụng cụ chuẩn bị mẫu thử

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

- **Rây sử dụng** có đường kính lỗ: 0,180; 0,125; 0,075 và 0,050 mm.
- **Tủ sấy** có quạt thông gió hoặc hút chân không, có bộ điều khiển cài đặt được nhiệt độ và thời gian sấy. Sai số về nhiệt độ  $\leq 3$  °C.
- **Máy nghiền, trộn mẫu** để chuẩn bị mẫu phân tích phù hợp với phương pháp phân tích huỳnh quang tia X.
- **Máy nghiền hành tinh** có 4 trạm nghiền.
- **Khuôn ép mẫu** phù hợp với thiết bị phân tích huỳnh quang tia X.
- **Máy ép thủy lực** có áp lực tối đa 20 tấn / cm<sup>2</sup>.
- **Cân phân tích** có độ chính xác đến 0,0001 g.
- **Cân kỹ thuật** có độ chính xác đến 0,01 g.
- **Bình, hộp hút ẩm**: bảo quản các mẫu đã được xử lý trong túi nilon có kẹp hoặc bình đựng sạch và đậy kín.
- **Máy nén khí**: dung tích bình khí 24 L, áp lực 8 kg / cm<sup>2</sup> có vòi xịt thổi bụi làm sạch mẫu và dụng cụ.

### 3.4. Chuẩn bị mẫu

#### 3.4.1. Chuẩn bị mẫu phân bón NPK

Theo quy định mẫu phân bón gửi đến phòng thử nghiệm phải hơn hoặc bằng 500g. Trải 500g phân bón lên giấy sạch, trộn đều vụn thành đống, chia tư bằng 2 đường vuông góc, lấy 2 phần đối diện, lại vụn thành đống chia tư, lấy 2 phần đối diện được khoảng 110g.

Lấy khoảng 110 gam phân bón NPK rắn, sấy trong tủ sấy ở 55 °C trong 3 giờ, lấy mẫu phân bón đặt trong bình hút ẩm đến cân bằng nhiệt độ phòng. Cho phân bón vào máy nghiền Phillip, nghiền mẫu cho qua rây lỗ 0,125mm lọt sàng trên 95%. Sấy lại mẫu phân bón ở 55 °C trong 30 phút, cất trong lọ kín hoặc túi nilon có kẹp, bảo quản trong hộp hút ẩm. Sấy lại mẫu ở 55 °C trong 30 phút trước khi sử dụng. Lấy 5 gam mẫu ép thành viên mẫu phân tích và phân tích định tính - bán định lượng để xác định các nguyên tố và khoảng hàm lượng của chúng).

#### 3.4.2. Xác định hàm lượng ẩm

Hàm lượng ẩm được xác định theo TCVN 9297:2012 [2].

Cách tiến hành:

Dùng chén thủy tinh 100ml. sấy chén trong tủ sấy ở nhiệt độ 105 °C trong 1 tiếng, sau đó đặt chén vào bình hút ẩm, đậy nắp chén lại, để nguội về nhiệt độ phòng. Cân chén trên cân, ghi lại kết quả khối lượng chén cân ( $m_c$ ).

Sử dụng cối chày sứ đập dập hạt phân bón NPK. Cân khoảng 5g đến 10g mẫu, ghi khối lượng của chén cân có mẫu ( $m_c + m_t$ ) đậy nắp chén. Đặt chén đã có mẫu vào tủ sấy, mở nắp chén, sấy khô mẫu ở nhiệt độ 55 °C ± 2 °C trong thời gian 3 tiếng đến 4 tiếng. Sau đó đậy nắp chén lại, đặt chén vào bình hút ẩm, để nguội về nhiệt độ phòng.

Cân lần thứ nhất sau khi tiến hành sấy mẫu, ghi kết quả ( $m_c + m_s$ ).

Cân lần thứ hai, tiếp tục sấy mẫu trong thời gian 2 tiếng đến 3 tiếng, cân mẫu sau khi sấy ghi kết quả ( $m_c + m_s$ ).

#### CHÚ THÍCH:

- Mẫu phân bón dễ hút ẩm, yêu cầu cân nhanh.
- Sai lệch giữa hai lần cân nhỏ hơn ± 0,001 g.

#### Tính kết quả:

Độ ẩm mẫu phân bón tính theo phần trăm khối lượng được tính theo công thức:

$$A\% = \frac{[(m_c + m_t) - (m_c + m_s)]}{(m_c + m_t) - m_c} \times 100$$

$$A\% = \frac{(m_t - m_s)}{m_t} \times 100 \quad (3.1)$$

Trong đó:

- $m_c$  khối lượng chén sau khi đã sấy ở nhiệt độ 105 °C;
- $m_t$  khối lượng mẫu trước khi sấy, tính bằng (g);
- $m_s$  khối lượng sau khi sấy tính bằng (g);

Kết quả thử nghiệm là giá trị trung bình của hai phép xác định liên tiếp, chênh lệch so với giá trị tuyệt đối khoảng 0,3% là đạt.

Theo khảo sát với bột xenlulo sấy tại nhiệt độ 55 °C, trong tủ sấy có quạt thông gió trong 3 tiếng là đạt độ khô cần thiết. Bảng 3.2 dưới đây là độ ẩm của bột xenlulo và một số loại phân bón đã xác định theo TCVN 9297 : 2012 [2].

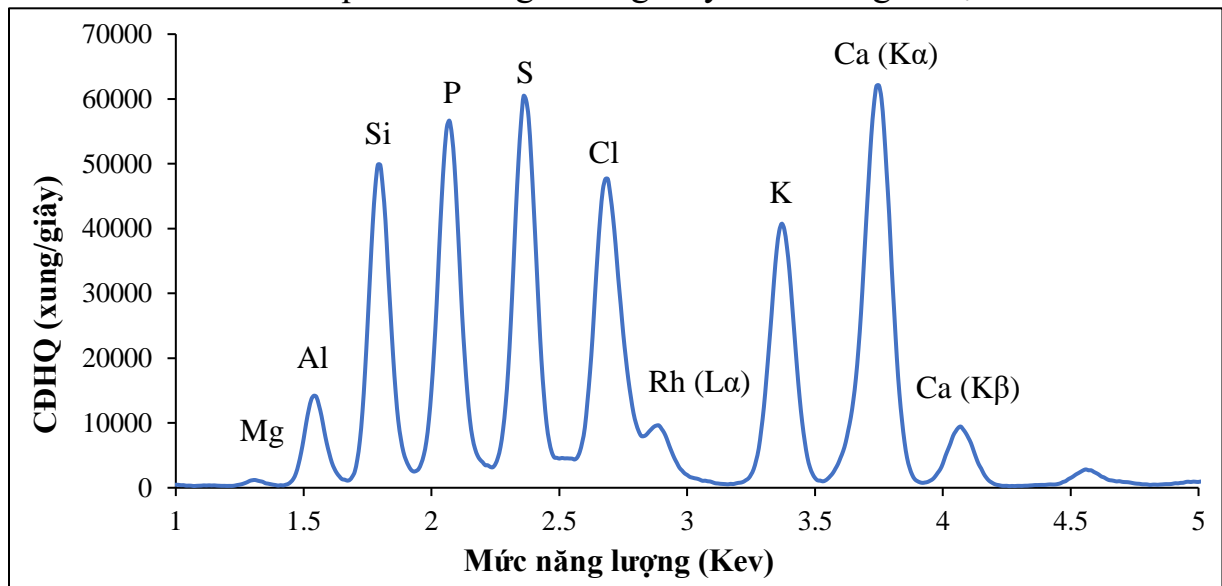
Bảng 3.2: Độ ẩm xenlulo và các loại phân bón hỗn hợp

TT	Ký hiệu mẫu	Độ ẩm (%)
1	Bột xenlulo (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> kích thước hạt 100 μm	1,15
2	Phân bón đa – trung lượng NPK VD_5.10.3 (dạng viên)	3,58
3	Phân bón BD_13.13.13 + TE (dạng viên)	1,52
4	Phân bón BD_16.16.8 + TE (loại tan chậm)	2,45
5	Phân bón EU_16.16.16 + TE Swiss	1,26

### 3.4.3. Phân tích định tính - bán định lượng phân bón hỗn hợp NPK

Trong phân tích xác định hàm lượng các thành phần hóa học trong các loại vật liệu có ba cấp độ phân tích chính:

- Phân tích định tính: xác định trong vật liệu có mặt những thành phần (nguyên tố) hóa học nào.
- Phân tích định tính - bán định lượng là: xác định trong vật liệu có mặt những thành phần hóa học nào và hàm lượng của các thành phần là bao nhiêu, với sai lệch có thể lớn so với số thực, tùy thuộc vào từng loại vật liệu.
- Phân tích định lượng là: xác định hàm lượng một hoặc một số thành phần trong vật liệu với sai số được chỉ rõ. Trong các tiêu chuẩn quốc gia và tiêu chuẩn quốc tế thông thường có yêu cầu về giới hạn sai số.



Hình 3.2: Phổ huỳnh quang tia X mẫu ban đầu VD\_5.10.3

Trong chương trình phân tích XRF – FP, phân tích định tính - bán định lượng là chương trình lấy mẫu không cần mẫu chuẩn (Standardless): phổ huỳnh quang tia X của mẫu được thu từ chương trình MCA, các tham số của máy phổ kế VietSpace 5006 - 2022 được cài đặt trong chương trình XRF - FP, chương trình sẽ tính ra hàm lượng các nguyên tố và quy về hợp chất người làm phân tích đưa vào. Chương trình này thường được dùng phân tích sơ bộ để biết các thành phần và khoảng hàm lượng các nguyên tố trong mẫu, từ đó đưa ra phương pháp chuẩn bị mẫu phù hợp với phương pháp phân tích định lượng tiếp theo.

Bảng 3.3: Kết quả phân tích định tính - bán định lượng mẫu VD\_5.10.3

Thứ tự	Nguyên tố	CĐHQ (xung/giây)	Sai số	Hàm lượng (%)	Sai số
1	Mg (K $\alpha$ )	136	8	0,58	0,03
2	Al (K $\alpha$ )	2068	22	3,62	0,04
3	Si (K $\alpha$ )	7918	41	7,58	0,04
4	P (K $\alpha$ )	9194	44	6,34	0,03
5	S (K $\alpha$ )	9953	46	4,69	0,02
6	Cl (K $\alpha$ )	10037	45	6,15	0,03
7	K (K $\alpha$ )	7873	36	5,05	0,02
8	Ca (K $\alpha$ )	12946	45	6,71	0,02
9	Ti (K $\alpha$ )	572	10	0,17	0,00
10	Mn (K $\alpha$ )	586	10	0,08	0,00
11	Fe (K $\alpha$ )	26523	65	2,99	0,01

### 3.5. Xác định hàm lượng kali trong phân bón hỗn hợp NPK

#### 3.5.1. Thuật ngữ và định nghĩa

*Kali hữu hiệu*: phần kali hòa tan trong môi trường axit HCl 0,05N, có khả năng cung cấp ngay cho cây trồng.

Với phân có chứa cả hữu cơ và kali (phân hữu cơ, hữu cơ sinh học, hữu cơ vi sinh, hữu cơ khoáng, than bùn...); kali hữu hiệu nhỏ hơn kali tổng số.

Với phân kali khoáng (KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, phân hỗn hợp NPK, NPKS, NK, KP, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.2MgSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>); kali hữu hiệu là kali tổng số [8].

#### 3.5.2. Nguyên tắc thực hiện

Pha loãng kali trong phân bón NPK rắn bằng các bột hỗn hợp chuẩn kali gốc, sau đó xác định hàm lượng kali trong phân bón bằng phương pháp thêm chuẩn. **3.5.3. Hóa chất và thuốc thử**

##### 3.5.3.1. Bột xenlulo

Bột xenlulo có công thức C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (kí hiệu X) loại bột mịn kích thước hạt ≤ 100 $\mu$ m, được sấy khô (*tủ sấy có quạt thông gió 3 tiếng ở 55 °C*), đựng trong bình kín hoặc túi nilon có kẹp, bảo quản trong hộp hút ẩm.

##### 3.5.3.2. Bột hữu cơ màu đỏ

Bột màu hữu cơ màu đỏ hạt mịn, công thức phân tử C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.5.3.3. Kali nitrat ( $KNO_3$ )

Kali nitrat (kí hiệu K), nghiền xuống kích thước hạt  $\leq 75\mu m$ , Sấy khô, đựng trong bình kín hoặc túi nilon có kẹp, bảo quản hộp hút ẩm.

### 3.5.3.4. Các mẫu bột hỗn hợp chuẩn kali gốc

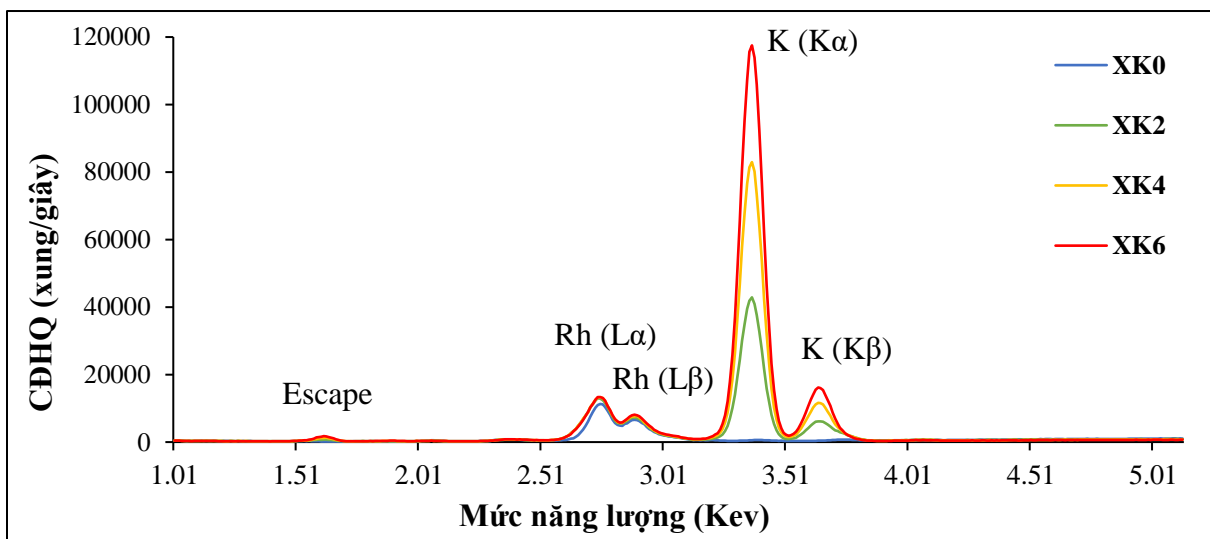
Nguyên tắc: tiến hành làm mẫu với hàm lượng kali từ thấp đến cao.

Pha một dãy mẫu hỗn hợp bột xenlulo ( $C_6H_{10}O_5$ ) và 2mg bột hữu cơ màu đỏ ( $C_{17}H_{13}N_3O_3$ ) với kali nitrat ( $KNO_3$ ), gồm bảy loại theo cấp số cộng về hàm lượng  $KNO_3$ : 0; 2; 4; 6; 8; 10; và 12, có tổng khối lượng 100 g, như *bảng 3.4*.

Bảng 3.4: Dãy bột hỗn hợp chuẩn kali gốc hàm lượng từ 0 đến 4,64%

Số hiệu bình	XK0	XK1	XK2	XK3	XK4	XK5	XK6
$C_6H_{10}O_5$ (g) + $C_{17}H_{13}N_3O_3$ (2 mg)	100	98	96	94	92	90	88
$KNO_3$ (g)	0	2	4	6	8	10	12
K (%)	0	0,773 5	1,547 0	2,320 5	3,094 0	3,867 5	4,641 0

Hỗn hợp được đưa vào máy trộn Phillip, trộn đều đến khi được hỗn hợp có màu hồng nhạt đồng nhất ta thu được các mẫu bột hỗn hợp chuẩn kali gốc theo *bảng 3.3*. *Hình 3.3* là hình so sánh phổ huỳnh quang tia X các mẫu XK0, XK2, XK4, XK6 và XK8. Các mẫu bột hỗn hợp chuẩn kali gốc được sấy khô lại, đựng trong bình kín hoặc túi nilon có kẹp và bảo quản trong hộp hút ẩm.



Hình 3.3: Phổ huỳnh quang tia X các mẫu XK0, XK2, XK4 và XK6

### 3.5.3.5. Khoảng hàm lượng kali thêm tuyến tính với cường độ huỳnh quang

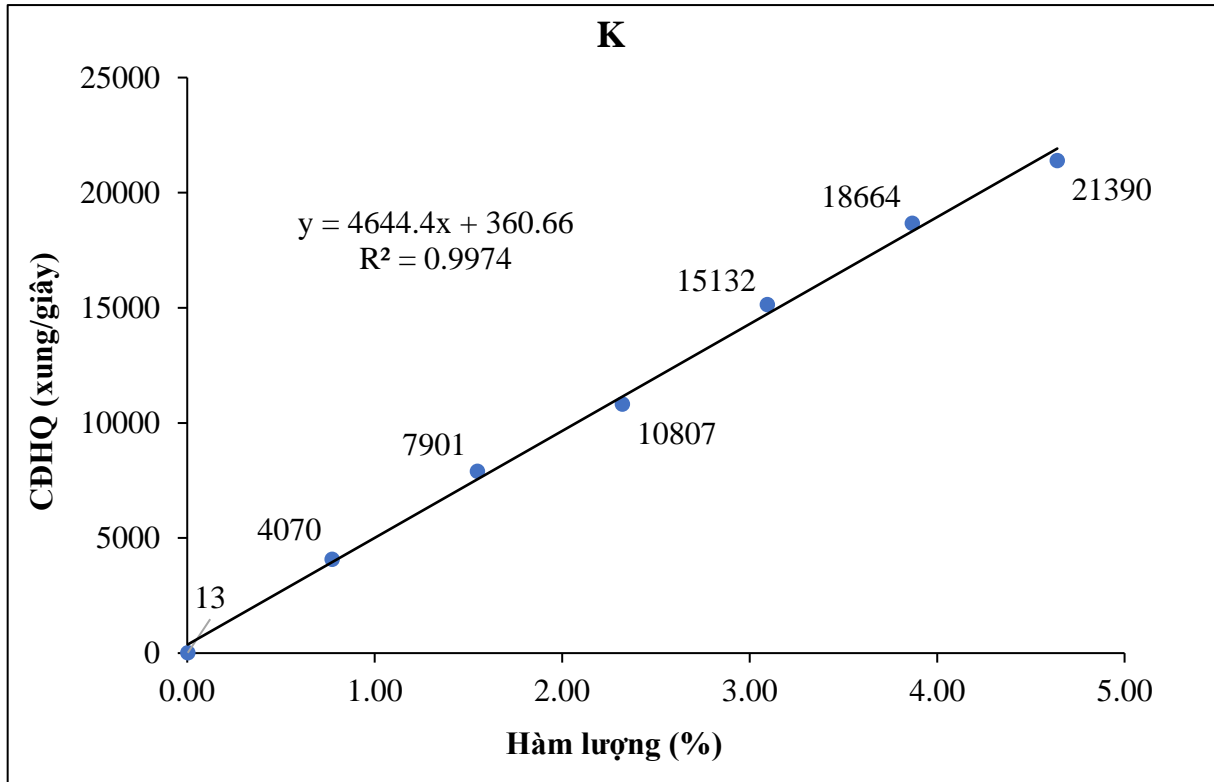
Cân 5g bột hỗn hợp chuẩn kali gốc mỗi loại cho vào các cối nghiền của máy nghiền hành tinh. Cho các cối nghiền chứa mẫu và bi nghiền vào tủ sấy 55 °C, sấy 30 phút. Sau sấy cho bi nghiền vào các cối chứa mẫu, đậy nắp cối nghiền, cho lên máy nghiền hành tinh đặt tốc độ quay 650 vòng/phút, thời gian 40 phút. Lấy các mẫu ra ép thành viên nén có đường kính 5,7 cm.

Bảng 3.5: Bảy mẫu hỗn hợp chuẩn kali gốc

Thứ tự	Kí hiệu	$\Delta K$ (%)	CDHQ (xung/giây)	Sai số
0	XK0 (KNO <sub>3</sub> _0%)	0	13	3
1	XK1 (KNO <sub>3</sub> _2%)	0,7735	4070	25
2	XK2 (KNO <sub>3</sub> _4%)	1,5470	7901	35
3	XK3 (KNO <sub>3</sub> _6%)	2,3205	10807	41
4	XK4 (KNO <sub>3</sub> _8%)	3,0940	15132	49
5	XK5 (KNO <sub>3</sub> _10%)	3,8675	18664	53
6	XK6 (KNO <sub>3</sub> _12%)	4,6410	21390	57

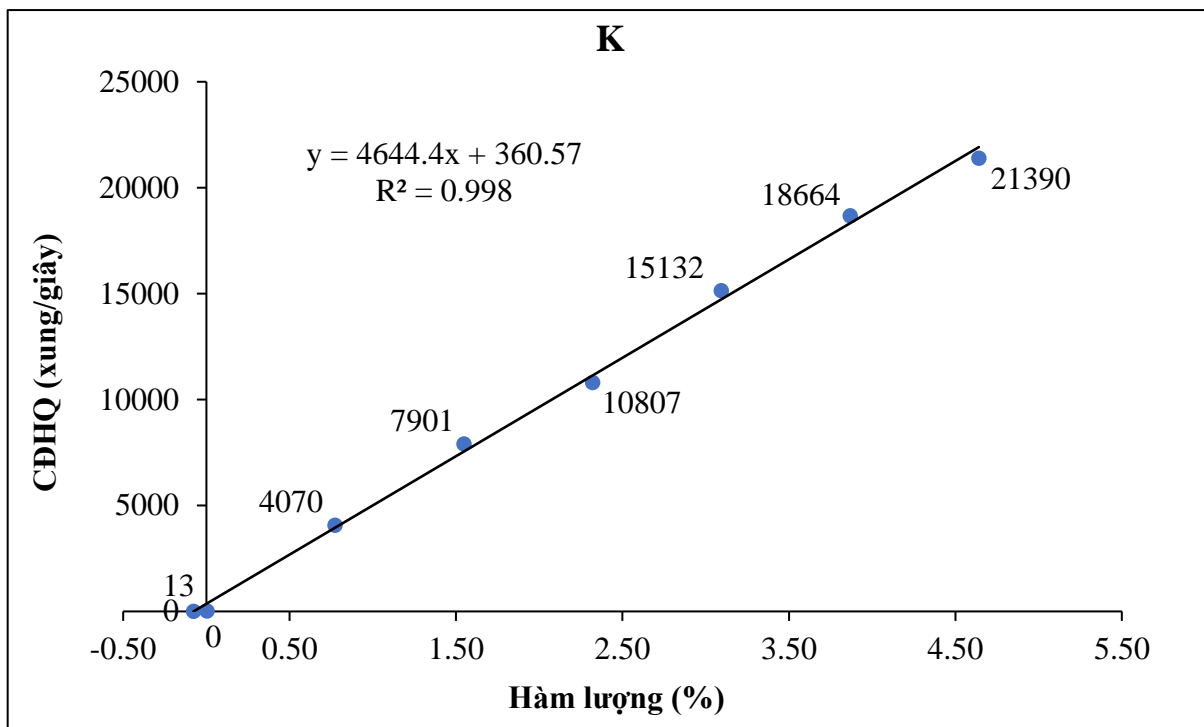
Đo phổ huỳnh quang tia X bảy mẫu hỗn hợp chuẩn kali gốc và xử lý phổ bằng chương trình XRF\_FP, ta thu được (bảng 3.5) với các tham số: số thứ tự TT, kí hiệu mẫu, hàm lượng kali thêm  $\Delta K$ , cường độ huỳnh quang kali vạch  $K(K\alpha)$  và sai số. Vẽ đồ thị cường độ huỳnh quang kali  $K(K\alpha)$  phụ thuộc vào hàm lượng kali thêm  $\Delta K$ :  $K(K\alpha) = f(\% \Delta K)$  tương ứng với hàm  $y = ax + b$ , với hệ số hồi quy tuyến tính  $R^2 > 0,995$ .

Hình 3.4 là đồ thị cường độ huỳnh quang  $K(K\alpha)$  phụ thuộc vào hàm lượng



Hình 3.4: CPHQ vạch  $K(K\alpha)$  phụ thuộc vào hàm lượng kali thêm

kali thêm  $\Delta K$  là hàm  $y = 4644,4x + 360,66$ ; với hệ số hồi quy  $R^2 = 0,9974$ . Kéo dài đường tuyến tính về bên trái nó sẽ cắt trục hoành tại điểm  $y = 0$ , tương với  $x = - (360,66 / 4644,4) = - 0,0777\%$ . Giá trị tuyệt đối  $x$  ( $\sim 0,08\%$ ) là hàm lượng kali trong bột xenlulo được dùng để pha loãng mẫu, giá trị này là nhỏ đối với giải hàm lượng kali từ 0 đến 4,64% tuyến tính với cường độ huỳnh quang vạch  $K(K\alpha)$ , nên có thể bỏ qua trong phân tích vì nó chỉ nằm trong sai số trong phân tích hàm lượng kali trong phân bón hỗn hợp NPK.



Hình 3.5: Đường chuẩn xác định hàm lượng kali trong mẫu XK0

### 3.5.4. Cách tiến hành phân tích kali

#### 3.5.4.1. Chuẩn bị mẫu phân tích

Đối với hầu hết các loại phân bón hỗn hợp NPK (kí hiệu PB) tỷ lệ pha loãng bởi bột hỗn hợp chuẩn kali gốc là  $2/8 = 1/4$  (PB được pha loãng 4 lần). *Bảng 3.6.1* là hàm lượng kali trong bảy loại hỗn hợp chuẩn kali gốc. *Bảng 3.6.2* hàm lượng kali chuẩn gốc trong bảy mẫu phân tích với các hệ số pha loãng (HSPL) bằng 4.

Cân chính xác 1g phân bón và 4g các hỗn hợp chuẩn kali gốc, cho vào các cối nghiền của máy nghiền hành tinh. Trộn đều hỗn hợp, sau đó cho các cối nghiền chứa mẫu và bi nghiền vào tủ  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sấy 30 phút. Sau sấy cho bi nghiền vào các cối chứa mẫu đã sấy, đậy nắp cối nghiền, cho lên máy nghiền đặt tốc độ quay 650 vòng/phút, thời gian 40 phút. Lấy các mẫu ra ép thành mẫu viên nén. *Bảng 3.6.2* trình bày kí hiệu với tỉ lệ pha loãng với 80% hàm lượng kali thêm  $\Delta K$  của bảy mẫu phân tích.

#### 3.5.4.2. Xác định hàm lượng kali bằng phép đo phổ huỳnh quang tia X

Đo phổ huỳnh quang tia X dãy mẫu hỗn hợp phân bón với hỗn hợp chuẩn kali gốc (*bảng 3.6.2*). Vẽ đồ thị cường độ huỳnh quang kali  $K(K\alpha)$  phụ thuộc



vào hàm lượng kali thêm  $\Delta K$ :  $K(K\alpha) = f(\% \Delta K)$  tương ứng với hàm  $y = a \times x + b$ , có hệ số hồi quy tuyến tính  $R^2 > 0,995$ .

Bảng 3.6: Hàm lượng chuẩn kali gốc và tỷ lệ pha loãng các mẫu phân tích

Bảng 3.6.1		
TT	Kí hiệu	$\Delta K(\%)$
0	XK0	0
1	XK1	0,7735
2	XK2	1,5470
3	XK3	2,3205
4	XK4	3,0940
5	XK5	3,8675
6	XK6	4,6410

Bảng 3.6.2		
TT	Kí hiệu	$0,8 \times \Delta K(\%)$
0	2PB8XK0	0
1	2PB8XK1	0,6188
2	2PB8XK2	1,2376
3	2PB8XK3	1,8564
4	2PB8XK4	2,4752
5	2PB8XK5	3,0940
6	2PB8XK6	3,7128

Căn cứ vào cường độ huỳnh quang kali, hệ số pha loãng và đồ thị đường chuẩn (hoặc phương trình tương đương) tính ra hàm lượng kali trong mẫu thử nghiệm (mẫu 2PB8XK0), từ đó suy ra hàm lượng kali và  $K_2O$  trong mẫu phân bón thử nghiệm.

#### 3.5.4.3. Biểu thị kết quả

Hàm lượng kali (%) theo phần trăm khối lượng là nghiệm của phương trình đường thẳng:  $y = a x + b = 0$ , được tính theo công thức (3.2):

$$\% K = | - (b / a) | \times HSPL \quad (3.2)$$

Trong đó: HSPL là hệ số pha loãng.

Hàm lượng kali theo phần trăm khối lượng quy đổi về  $K_2O$  (%  $K_2O$ ) được tính theo công thức (3.3).

$$\% K_2O = \% K \times 1,205 \quad (3.3)$$

Trong đó: 1,205 là hệ số quy đổi từ K sang  $K_2O$ .

### 3.5.5. Xác định kali trong phân bón đa lượng – trung lượng VD\_ 5.10.3

Phân bón hỗn hợp đa yếu tố NPK của công ty cổ phần phân lân nung chảy Văn Điển có ba thành phần đa lượng là nitơ tổng số  $N_{Ts}$ : 5 %, phospho hữu hiệu  $P_{2O_{5hh}}$ : 10 % và kali hữu hiệu  $K_2O_{hh}$ : 3 %. Bốn thành phần trung lượng trên bao bì là oxit silíc  $SiO_2$ : 12%, oxít canxi  $CaO$ : 6%, oxít magiê  $MgO$ : 1%; Lưu huỳnh S: 2%.



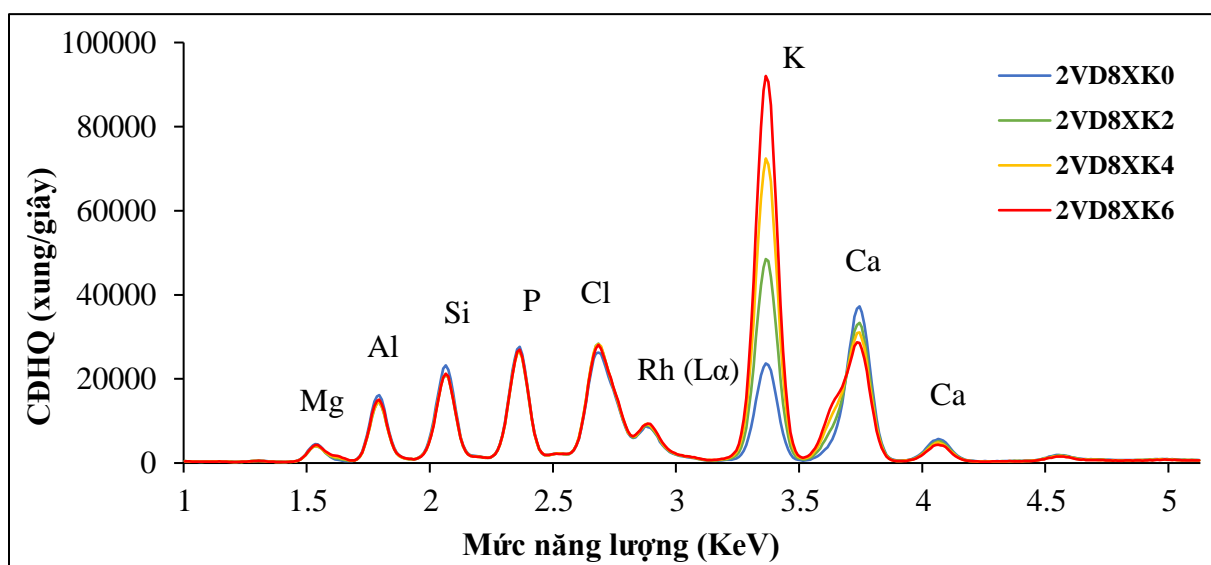
Hình 3.6: Phân bón hỗn hợp VD\_5.10.3

Chuẩn bị mẫu phân tích như trong mục (3.5.4.1) với kí hiệu PB được thay bằng kí hiệu VD (Văn Điển). Bảng 3.7 là kí hiệu các mẫu phân tích để xác định hàm lượng kali trong phân bón. Khối lượng mẫu phân tích bằng tổng khối lượng phân bón và khối lượng hỗn hợp chuẩn kali gốc với tỷ lệ pha loãng là 1/4, với 80 % khối lượng kali thêm  $\Delta K$ , cường độ huỳnh quang vạch phổ  $K(K_a)$  và sai số. Hình 3.7 là so sánh phổ huỳnh quang tia X các mẫu 2VD8XK0, 2VD8XK1, 2VD8XK3 và 2VD8XK5.

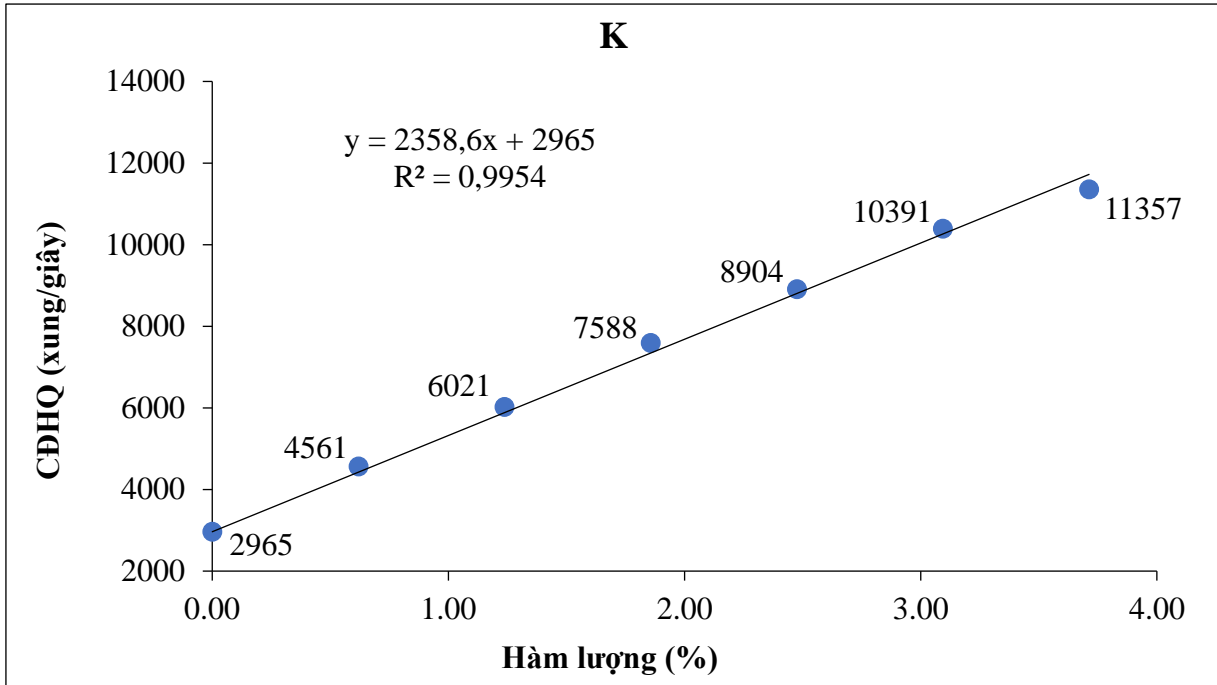
Bảng 3.7: Mẫu VD, tỷ lệ pha loãng, hàm lượng kali thêm, CDHQ và sai số

Thứ tự	Kí hiệu	$0,8 \times \Delta K$ (%)	CDHQ (xung/giây)	Sai số
0	2VD8XK0	0	2965	22
1	2VD8XK1	0,6188	4561	26
2	2VD8XK2	1,2376	6021	30
3	2VD8XK3	1,8564	7588	34
4	2VD8XK4	2,4752	8904	37
5	2VD8XK5	3,0940	10357	39
6	2VD8XK6	3,7128	11357	41
% kali trong mẫu thử 2VD8XK0		-1,2571	0	0
% kali trong VD_5.10.3		5,0284		
% K <sub>2</sub> O trong VD_5.10.3		6,0569		

Vẽ đồ thị cường độ huỳnh quang tia X vạch phổ K(K<sub>α</sub>) phụ thuộc vào 80% hàm lượng hỗn hợp chuẩn kali gốc. Đồ thị là phương trình:  $y = 2358,6x + 2965$  với hệ số hồi quy  $R^2 = 0,9954$ . Kéo dài đường thẳng đồ thị về bên trái, đường thẳng sẽ cắt trục hoành tại một giá trị là nghiệm phương trình  $2358,6x + 2965 = 0$ , phương trình có nghiệm  $x = -1,2571$ . Giá trị tuyệt đối của  $x$  là phần hàm lượng kali trong mẫu thử nghiệm 2VD8XK0, trong trường hợp này là 1,2571%. Nhân giá trị này với 4 ta nhận được hàm lượng kali trong phân bón hỗn hợp VD\_5.10.3 là 5,0284%. Quy về oxit kali với hệ số quy đổi 1,205 ta có  $K_2O = 6,06 \pm 0,01\%$ .



Hình 3.7: So sánh phổ huỳnh quang tia X bốn mẫu phân tích VD\_5.10.3



Hình 3.8: Đường chuẩn xác định hàm lượng kali trong mẫu 2VD8XK0

### 3.5.6. Xác định kali trong các loại phân bón Bình Điền

Theo quy định phân bón phải công bố hàm lượng các chất dinh dưỡng đa lượng, trung lượng và vi lượng trên bao bì, song nhiều loại phân bón hỗn hợp chỉ công bố ba thành phần đa lượng và thêm chữ TE ở cuối. Chữ TE có nghĩa là trong phân bón còn có các chất dinh dưỡng khác, nhưng không phân tích đánh giá hàm lượng.



Hình 3.9: Các loại phân bón hỗn hợp NPK Bình Điền

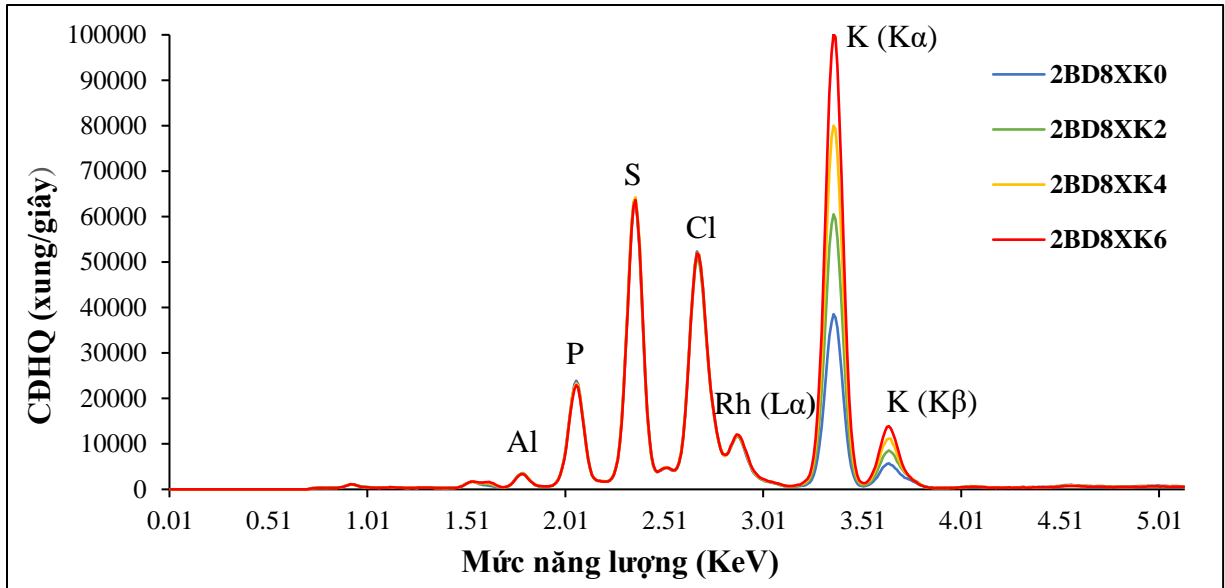
### 3.5.6.1. Xác định kali trong phân bón hỗn hợp BD\_13.13.13 + TE

Chuẩn bị mẫu phân tích như trong mục (3.5.4.1) với kí hiệu PB được thay bằng kí hiệu BD (Bình Điền). Bảng 3.8 là kí hiệu các mẫu phân tích để xác định hàm lượng kali trong phân bón. Khối lượng mẫu phân tích bằng tổng khối lượng phân bón và khối lượng hỗn hợp chuẩn kali gốc có tỷ lệ pha loãng là 1/4, với 80% khối lượng kali thêm  $\Delta K$ , cường độ huỳnh quang vạch phổ  $K(K_{\alpha})$  và sai số.

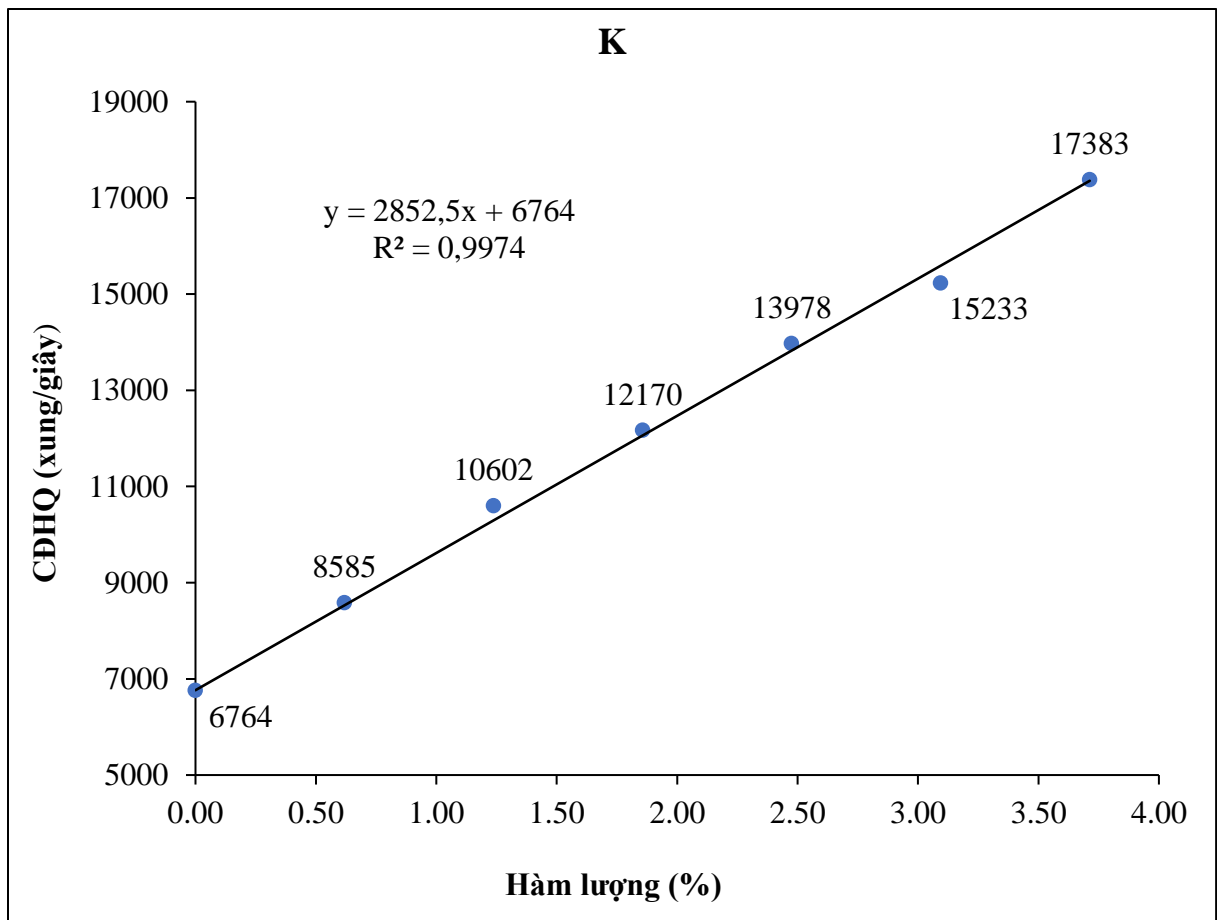
Bảng 3.8: Mẫu BD, tỷ lệ pha loãng, hàm lượng kali thêm, CĐHQ và sai số

Thứ tự	Kí hiệu	$0,8 \times \Delta K$ (%)	CĐHQ (xung/giây)	Sai số
0	2BD8XK0	0	6764	33
1	2BD8XK1	0,6188	8585	36
2	2BD8XK2	1,2376	10602	41
3	2BD8XK3	1,8564	12170	43
4	2BD8XK4	2,4752	13978	46
5	2BD8XK5	3,0940	15233	48
6	2BD8XK6	3,7128	17383	52
% kali trong mẫu thử 2BD8XK0		-2,3713	0	
% kali trong BD_13.13.13 + TE		9,4852		
% $K_2O$ trong BD_13.13.13 + TE		11,4280		

Vẽ đồ thị cường độ huỳnh quang tia X vạch phổ  $K(K_{\alpha})$  phụ thuộc vào 80% hàm lượng hỗn hợp chuẩn kali gốc. Đồ thị có phương trình:  $y = 2852,5x + 6764$  với hệ số hồi quy  $R^2 = 0,9974$ . Giải phương trình  $2852,5x + 6764 = 0$ , nhận được  $x = -2,3713$ . Như vậy mẫu thử nghiệm 2BD8XK0 hàm lượng kali là 2,3713%. Hàm lượng kali trong phân bón hỗn hợp NPK Bình Điền kí hiệu BD\_13.13.13 + TE có hàm lượng kali là  $2,3713 \times 4 = 9,4852$  và hàm lượng  $K_2O$  tổng số bằng  $1,205 \times 9,4852 = 11,43\%$ .



Hình 3.10: So sánh phổ huỳnh quang tia X bốn mẫu phân tích BD\_13.13.13



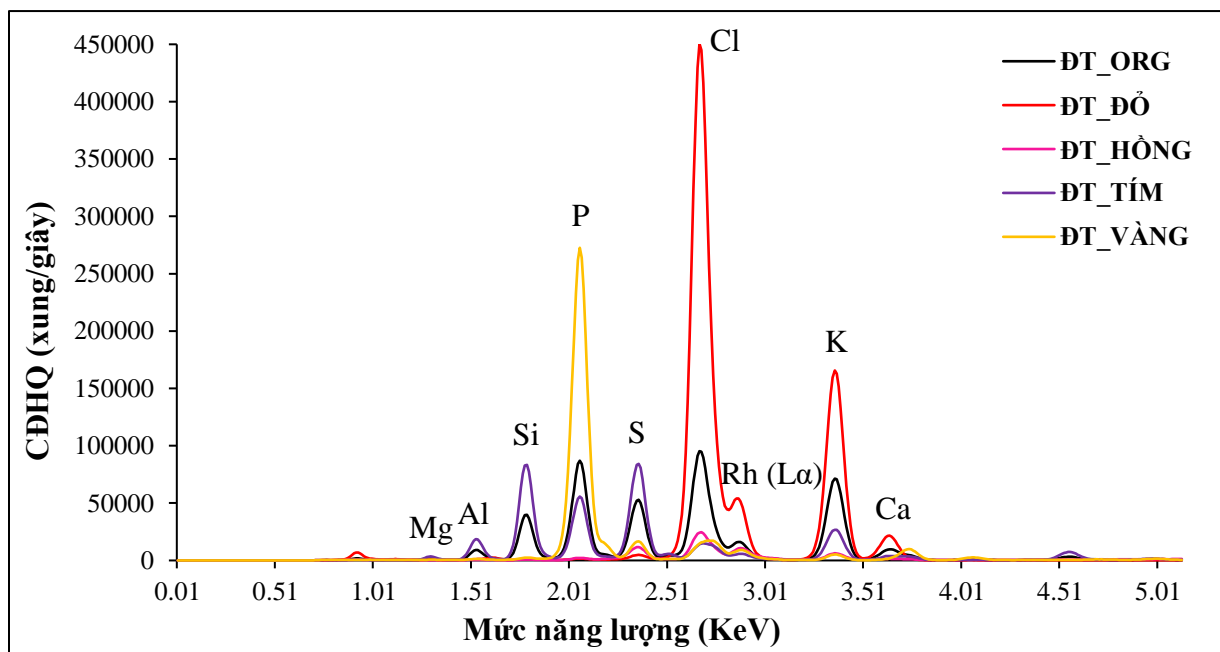
Hình 3.11: Đường chuẩn xác định hàm lượng kali trong mẫu 2BD8XK0

### 3.5.6.2. Xác định kali trong phân bón hỗn hợp ĐT\_16.16.8 + TE



Hình 3.12: Phân bón ĐT\_16.16.8 + TE hỗn hợp với bốn loại hạt

Phân bón hỗn hợp ĐT\_16.16.8 + TE tan chậm: loại phân bón này gồm bốn loại phân bón dạng hạt (hoặc mảnh) có màu sắc và kích thước khác nhau. Bốn loại này được nhặt riêng từng loại theo màu sắc và một mẫu lấy ra ngẫu nhiên của cả bốn màu, năm mẫu được gia công thành viên nén, như hình 3.12.



Hình 3.13: So sánh phổ huỳnh quang tia X mẫu phân bón ĐT\_16.16.8 + TE



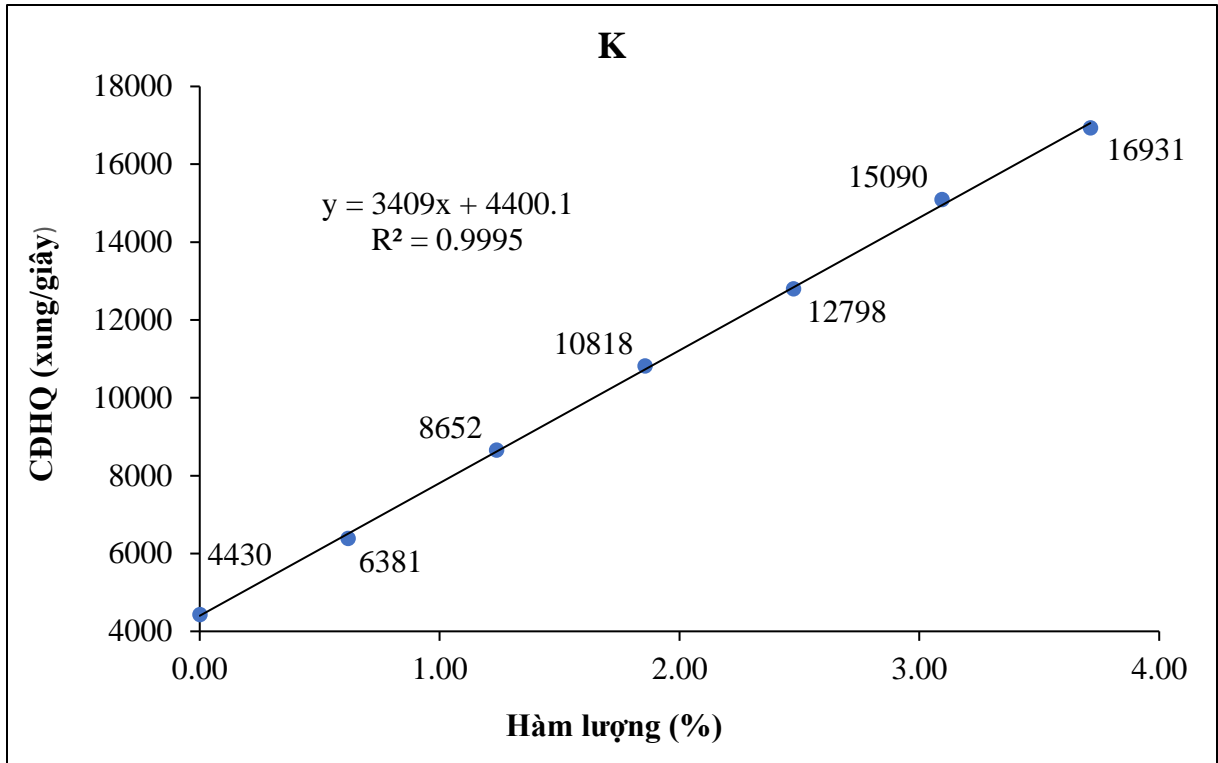
Hình 3.13 là so sánh phổ huỳnh quang tia X của bốn mẫu có màu sắc khác nhau (phổ màu) với mẫu lấy ngẫu nhiên bốn màu (phổ màu đen).

Bảng 3.9: Mẫu ĐT, tỷ lệ pha loãng, hàm lượng kali thêm, CDHQ và sai số

TT	Kí hiệu	$0,8 \times \Delta K\%$	CDHQ (xung/giây)	Sai số
0	2ĐT8XK0	0	4430	26
1	2ĐT8XK1	0,6188	6381	31
2	2ĐT8XK2	1,2376	8652	36
3	2ĐT8XK3	1,8564	10818	41
4	2ĐT8XK4	2,4752	12798	44
5	2ĐT8XK5	3,0940	15090	48
6	2ĐT8XK6	3,7128	16931	51
% kali trong mẫu thử 2ĐT8XK0		-1,2907	0	0
% kali trong ĐT_16.16.8 + TE		5,1628		
% K <sub>2</sub> O trong ĐT_16.16.8 + TE		6,2202		

Vẽ đồ thị cường độ huỳnh quang của vạch phổ K(K<sub>α</sub>) phụ thuộc vào 80% hàm lượng hỗn hợp chuẩn kali gốc. Đồ thị có phương trình:  $y = 3409x + 4400,1$  với hệ số hồi quy  $R^2 = 0,9995$ . Giải phương trình  $3409x + 4400,1 = 0$ , nhận được  $x = -1,2907$ . Như vậy mẫu thử nghiệm 2BD8XK0 có hàm lượng kali là 1,2907%. Hàm lượng kali trong phân bón hỗn hợp NPK Đầu Trâu kí hiệu ĐT\_16.16.8 + TE có hàm lượng kali là  $1,2907 \times 4 = 5,1628\%$  và hàm lượng K<sub>2</sub>O tổng số bằng  $1,205 \times 5,1628 = 6,22\%$ .





Hình 3.14: Đường chuẩn xác định hàm lượng kali trong mẫu 2ĐT8XK0

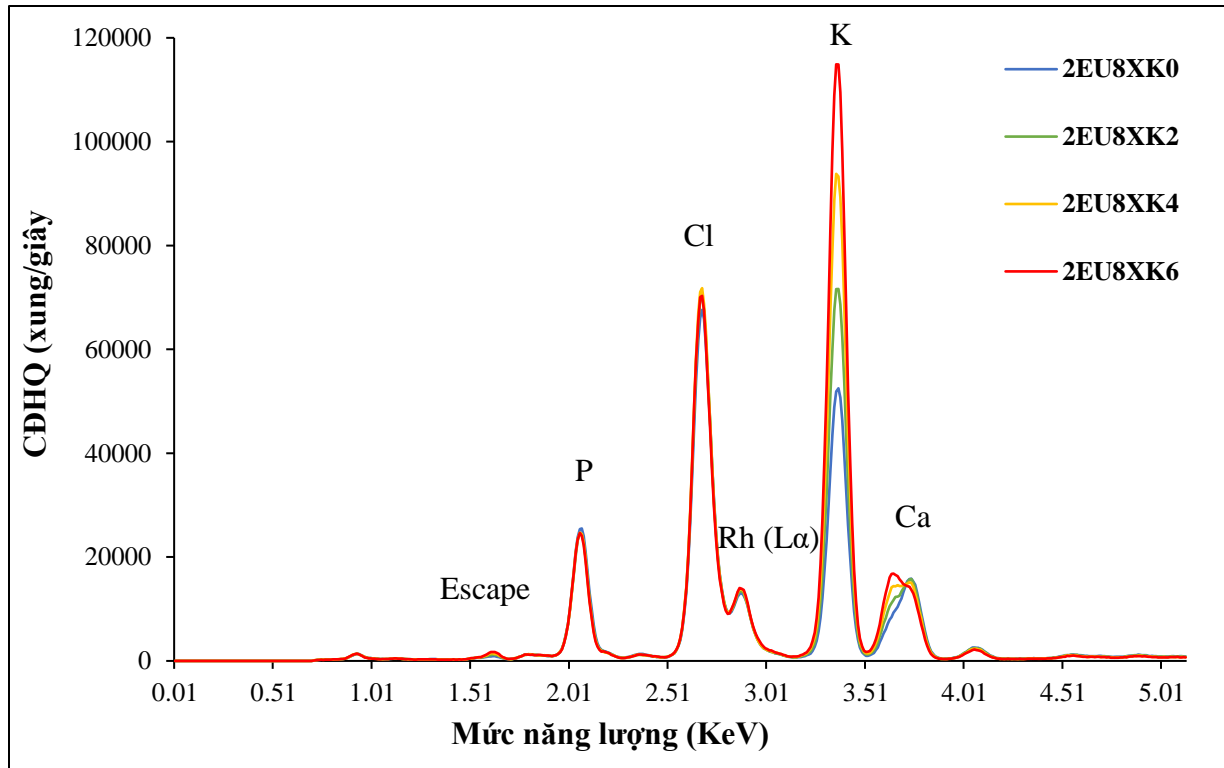
### 3.5.7. Xác định kali trong phân bón EU\_16.16.16 + TE



Hình 3.15: Phân bón NPK Thụy Sĩ EU 16-16-16 + TE

Phân bón hỗn hợp EU có xuất xứ từ Thụy Sĩ hiện đang là một trong những loại phân bón được ưa chuộng tại thị trường Việt Nam. Loại phân bón này nổi tiếng với hàm lượng các chất dinh dưỡng đa lượng cao, đẩy mạnh năng suất thu hoạch của các loại cây trồng.

Qua phổ huỳnh quang tia X của mẫu phân bón EU 16-16-16, ta thấy rằng



Hình 3.16: So sánh phổ huỳnh quang tia X mẫu phân bón EU\_16.16.16

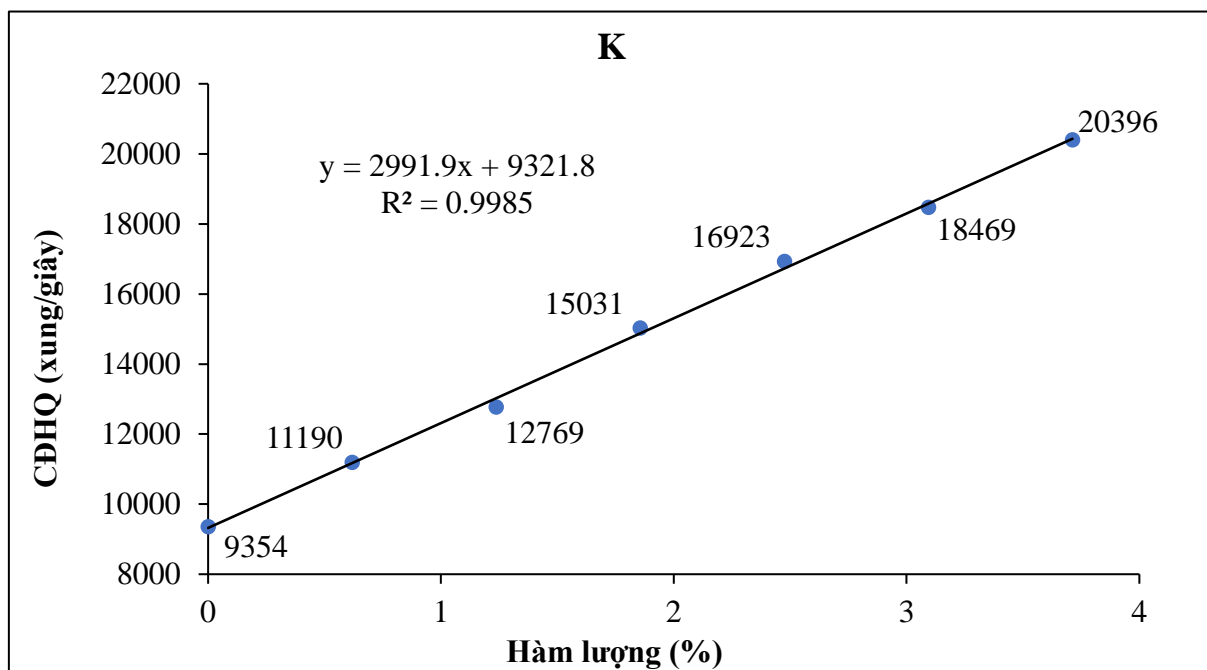
loại phân bón này bao gồm ít các nguyên tố dinh dưỡng hơn các loại phân bón khác. Cụ thể trên hình ta có thể thấy phổ của ba nguyên tố kali, photpho, clo và canxi. Điều này có thể lý giải qua thành phần hóa học của phân bón. Khác với những loại phân bón khác, thường có các dấu vết của các thành phần phụ gia và sản phẩm phụ của quá trình chế biến, phân bón EU 16.16.16 lại không chứa các thành phần này mà chỉ chứa các thành phần phân bón đa lượng, trung lượng quan trọng. Lý giải cho điều này có thể nằm ở yêu cầu khắc khe của thị trường phân bón châu Âu, nơi thường có luật bảo vệ môi trường nghiêm ngặt. Các phân bón được đưa ra thị trường phải đạt tiêu chuẩn không gây ô nhiễm môi trường, do đó các thành phần trong phân bón đều phải được tiêu thụ bởi cây trồng và không đọng lại trong đất.

Bảng 3.10: Mẫu EU, tỷ lệ pha loãng, hàm lượng kali thêm, CDHQ và sai số

TT	Kí hiệu	$0.8 \times \Delta K\%$	CDHQ (xung/giây)	Sai số
0	2EU8XK0	0	9354	38

1	2EU8XK1	6,188	11190	42
2	2EU8XK2	1,2376	12769	45
3	2EU8XK3	1,8564	15031	48
4	2EU8XK4	2,4752	16923	52
5	2EU8XK5	3,0940	18469	53
6	2EU8XK6	3,7128	20396	56
% kali trong mẫu thử 2EU8XK0		-3,1157	0	
% kali trong EU16.16.16 + TE		12,4628		
% K <sub>2</sub> O trong EU16.16.16 + TE		15,0176		

Vẽ đồ thị cường độ huỳnh quang của vạch phổ K(K<sub>α</sub>) phụ thuộc vào 80% hàm lượng hỗn hợp chuẩn kali gốc. Đồ thị có phương trình:  $y = 2991,9x + 9321,8$  với hệ số hồi quy  $R^2 = 0,9985$ . Giải phương trình  $2991,9x + 9321,8 = 0$ , nhận được  $x = -3,1157$ . Như vậy mẫu thử 2EU8XK0 có hàm lượng kali là 3,1157%. Hàm lượng kali trong phân bón hỗn hợp NPK Thụy Sĩ kí hiệu EU\_16.16.16 + TE là:  $3,1157 \times 4 = 12,4628\%$  và hàm lượng K<sub>2</sub>O tổng số bằng  $1,205 \times 12,4628 = 15,02\%$ .



Hình 3.17: Đường chuẩn xác định hàm lượng kali trong mẫu thử 2EU8XK0

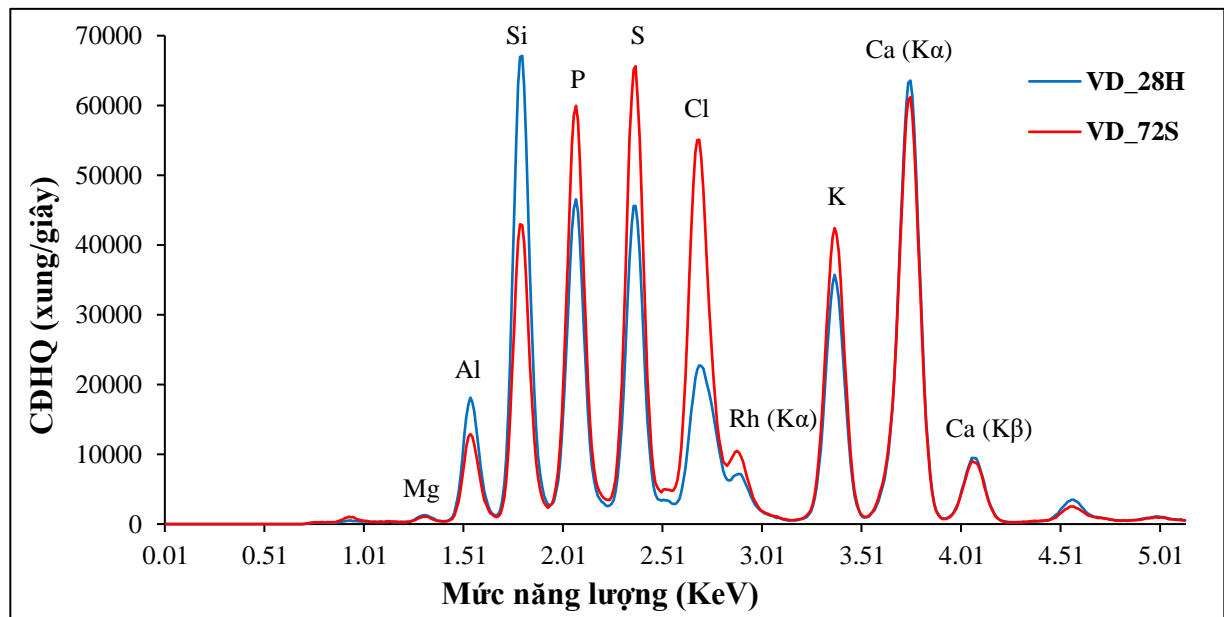
### 3.6. Phương pháp tham số cơ bản xác định đồng thời các thành phần

Phương pháp tham số cơ bản được xây dựng để phân tích nhanh, đồng thời hàm lượng các nguyên tố, trên dây chuyền sản xuất một loại phân bón cụ thể. Kiểm tra chất lượng phối liệu đầu vào, kiểm tra chất lượng các bán thành phẩm trên các công đoạn sản xuất và kiểm tra thành phẩm phân bón hỗn hợp cuối cùng, bảo đảm chất lượng sản phẩm phân bón ra đúng như thiết kế. Ví dụ xây dựng phương pháp phân tích nhanh, đồng thời hàm lượng các nguyên tố trong phân bón hỗn hợp đa lượng - trung lượng VD\_ 5.10.3.

#### 3.6.1. Phương pháp tạo bộ mẫu chuẩn phân bón VD\_ 5.10.3

Dựa vào tính không đồng nhất của phân bón hỗn hợp đa lượng – trung lượng dạng viên. Nghiền 105 g mẫu, sàng phân bón qua rây lỗ 125um, cho qua sàng khoảng 70%, phần phân bón này gọi là phần phân bón mềm (Soft), sấy khô, đựng trong túi nilon có kẹp, cất trong bình hút ẩm. Số lượng mẫu còn lại khoảng 30% gọi là phần cứng (Hard) được nghiền lại bằng máy nghiền hành tinh hoặc cối mã nã sao cho khi sàng qua rây lỗ 125um đạt trên 95%. Sấy khô, đựng trong túi nilon có kẹp, cất trong bình hút ẩm. Trên thực nghiệm đã làm có số liệu:

Khối lượng phân bón VD\_ 5.10.3 đen nghiền ban đầu 105g thu được 100g. Khối lượng lọt rây lỗ 125um, phần phân bón mềm (Soft) là 72g (chiếm



Hình 3.18: So sánh phổ huỳnh quang tia X mẫu VD\_28H, VD\_72S

72%).

Khối lượng phần phân bón cứng (Hard) là 28g, chiếm 28%.

Hình 3.18 là so sánh phổ huỳnh quang tia X hai loại phân bón mềm VD\_72S và phân bón cứng VD\_28H.

Từ hai loại phân bón mềm và cứng, tạo 5 mẫu có kí hiệu theo phần trăm khối lượng Soft và Hard: VD\_72S, VD\_28H, VD\_ORG, VD\_28S72H và VD\_50S50H. Công thức làm các mẫu (3.4), (3.5) và (3.6).

$$\text{- VD\_ORG} = \text{VD\_72S28H} = (0,72 \times \text{Soft} + 0,28 \times \text{Hard})$$

(3.4)

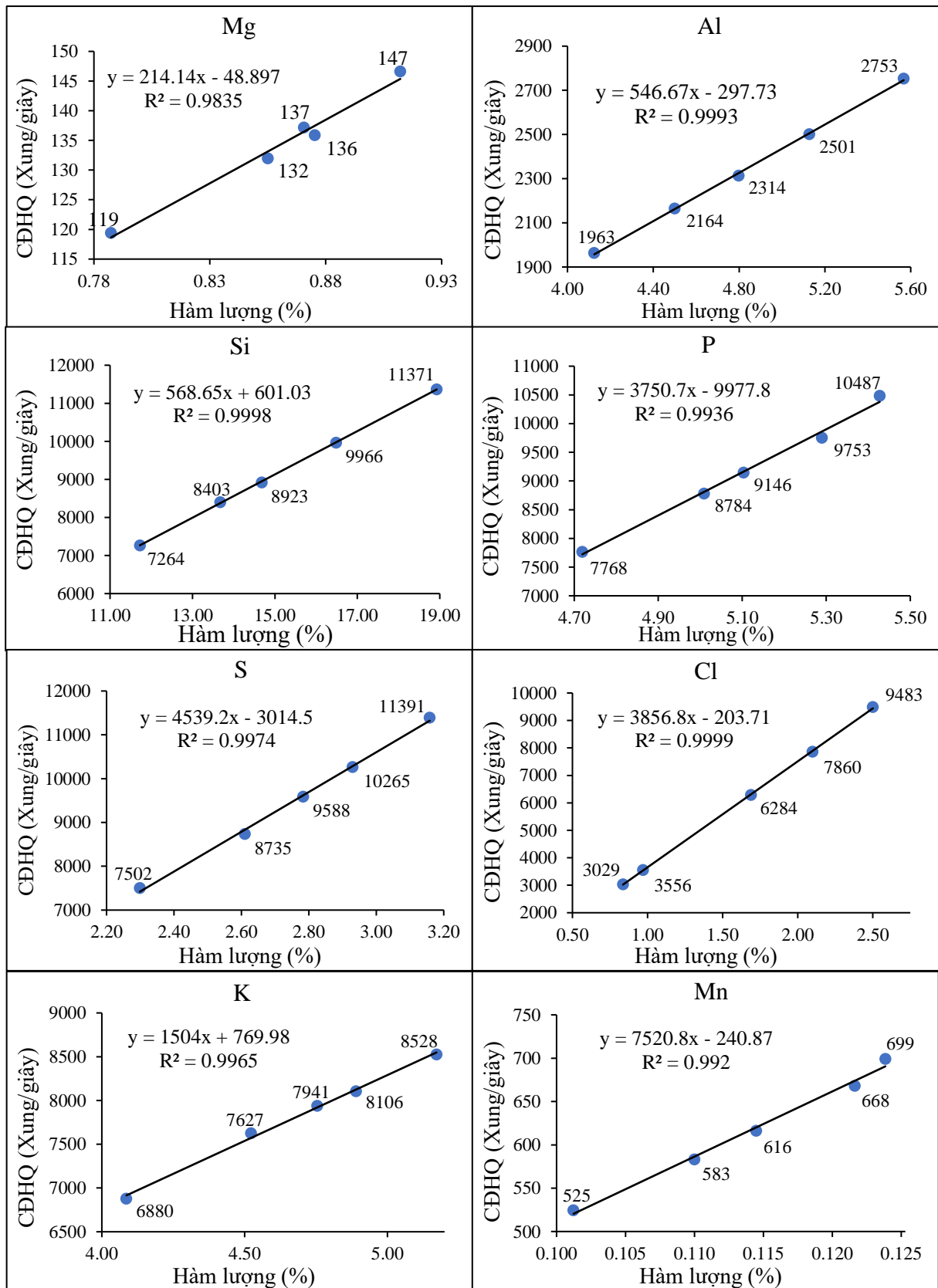
$$\text{- VD\_50S50H} = (0,5 \times \text{Soft} + 0,5 \times \text{Hard})$$

(3.5)

$$\text{- VD\_50S50H} = [0,5 \times (\text{VD\_28S72H}) + 0,5 \times (\text{VD\_72S28H})]$$

(3.6)

Đối với mẫu VD\_ORG, ta đã xác định được hàm lượng tuyệt đối các nguyên tố trong mẫu bằng phương pháp thêm chuẩn. Áp dụng phương pháp tham số cơ bản với mẫu VD\_ORG làm chuẩn so sánh (reference), ta xác định hàm lượng các nguyên tố trong 4 mẫu còn lại (còn gọi là các mẫu kiểm tra). Hình 3.18 là các đường chuẩn xác định hàm lượng các nguyên tố phân bón hỗn hợp đa lượng - trung lượng VD\_5.10.3. Kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố được trình bày trong bảng 3.11.



Hình 3.19: Đường chuẩn xác định hàm lượng các nguyên tố

### 3.6.2. Hàm lượng các nguyên tố trong bộ mẫu chuẩn VD\_ 5.10.3

Bảng 3.11 là kí hiệu và hàm lượng các nguyên tố sử dụng để phân tích nhanh, đồng thời hàm lượng các nguyên tố trong phân bón đa lượng - trung lượng, trên dây chuyền sản xuất bằng phương pháp tham số cơ bản.

Bảng 3.11: Bộ 5 mẫu chuẩn cho phương pháp tham số cơ bản

T T	Element s	VD_OR G	VD_28 H	VD_28S72 H	VD_50S50 H	VD_72 S
1	Mg	<u>0,85</u>	0,91	0,87	0,87	0,78
2	Al	<u>4,50</u>	5,57	5,13	4,80	4,12
3	Si	<u>13,67</u>	18,93	16,48	14,68	11,72
4	P	<u>5,29</u>	4,72	5,01	5,10	5,43
5	S	<u>2,93</u>	2,30	2,61	2,78	3,16
6	Cl	<u>2,10</u>	0,84	0,97	1,69	2,50
7	K	<u>4,89</u>	4,09	4,52	4,75	5,17
8	Ca	<u>6,20</u>	5,88	6,04	6,04	6,22
9	Ti	<u>0,20</u>	0,23	0,24	0,22	0,19
10	Mn	0,11	0,12	0,12	0,11	0,10
11	Fe	<u>3,22</u>	3,26	3,25	3,31	3,26
Sum		<u>43,96</u>	46,84	45,24	44,36	42,66

Để kiểm tra độ chính xác phép phân tích hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu, ta so sánh kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu VD\_50S50H với:

- Giá trị trung bình về hàm lượng của mỗi nguyên tố trong hai mẫu VD\_28H và VD\_72S trình bày trong *bảng 3.12*, theo công thức (3.5). Sai số tương đối các nguyên tố đều nhỏ hơn  $\pm 5\%$ , đáp ứng được sai số theo quy định.
- Giá trị trung bình về hàm lượng của mỗi nguyên tố trong hai mẫu VD\_28S72H với VD\_72SS28H trình bày trong *bảng 3.13*, theo công thức (3.6). Sai số tương đối các nguyên tố đều nhỏ hơn  $\pm 5\%$ , trừ nguyên tố Cl là 10,12%. Nguyên nhân Clo có sai số lớn vì vạch huỳnh quang Cl( $K\alpha$ ) = 2,62keV sát với vạch Rh( $L\alpha$ ) = 2,69keV của đèn phát tia X nên dẫn đến sai số lớn về cường độ huỳnh quang vạch Cl ( $K\alpha$ ).

Bảng 3.12: Trung bình VD\_28H và VD\_72S so với VD\_50S50H

TT	Nguyên tố	VD_28H	VD_72S	Trung bình	VD_50S50H	Sai số
1	Mg	0,91	0,78	0,84	0,87	-3,03
2	Al	5,57	4,12	4,85	4,80	0,99
3	Si	18,93	11,72	15,32	14,68	4,23
4	P	4,72	5,43	5,07	5,10	-0,60
5	S	2,30	3,16	2,73	2,78	-2,00
6	Cl	0,84	2,50	1,67	1,69	-1,29
7	K	4,09	5,17	4,63	4,75	-2,71
8	Ca	5,88	6,22	6,05	6,04	0,24
9	Ti	0,23	0,19	0,21	0,22	-4,62
10	Mn	0,12	0,10	0,11	0,11	-1,73
11	Fe	3,26	3,26	3,26	3,31	-1,50
Sum		46,84	42,66	44,75	44,36	0,88

Bảng 3.13: Trung bình VD\_28S72H và VD\_72S28H so với VD\_50S50H

TT	Nguyên tố	VD_28S72H	VD_72S28H	Trung bình	VD_50S50H	Sai số
1	Mg	0,87	0,85	0,86	0,87	-1,46
2	Al	5,13	4,50	4,81	4,80	0,33
3	Si	16,48	13,67	15,08	14,68	2,66
4	P	5,01	5,29	5,15	5,10	0,90
5	S	2,61	2,93	2,77	2,78	-0,47
6	Cl	0,97	2,10	1,53	1,69	-10,12
7	K	4,52	4,89	4,71	4,75	-1,03
8	Ca	6,04	6,20	6,12	6,04	1,35
9	Ti	0,24	0,20	0,22	0,22	-1,29
10	Mn	0,12	0,11	0,12	0,11	1,15
11	Fe	3,25	3,22	3,24	3,31	-2,26
Sum		45,24	43,96	44,60	44,36	0,54



### 3.7. Bàn luận kết quả

#### 3.7.1. So sánh thành phần kali với quy định về quản lý phân bón

Bốn loại phân bón hỗn hợp NPK đã xác định hàm lượng kali bằng phương pháp pha loãng và thêm chuẩn là kali tổng số. Theo TCVN 8560:2018 [10] với phân kali khoáng (KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, phân hỗn hợp NPK, NPKS, NK, KP, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.2MgSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>); kali hữu hiệu là kali tổng số.

Theo QCVN 01-189:2019 / BNNPTNT [3]: Chỉ tiêu chất lượng chính và mức sai lệch (MSL) so với mức đăng ký được chấp nhận về chỉ tiêu chất lượng chính đối với phân bón hỗn hợp NPK và phân bón đa lượng – trung lượng bón rễ. Mức sai lệch so với mức đăng ký được chấp nhận về chỉ tiêu chất lượng chính (%) = (Giá trị kết quả thử nghiệm tính theo đơn vị tính của mức đăng ký/Mức đăng ký) × 100.

Theo nghị định số 84/2019/NĐ - CP, ngày 14 tháng 11 năm 2019, tại khoản 7 và 8 của điều 2:

- Phân bón không đảm bảo chất lượng là phân bón có chỉ tiêu chất lượng, yếu tố hạn chế không phù hợp với Quyết định công nhận phân bón lưu thông tại Việt Nam hoặc quy chuẩn kỹ thuật quốc gia.
- Phân bón giả về chất lượng là phân bón có một hoặc nhiều chỉ tiêu chất lượng chính chỉ đạt từ mức 70 % trở xuống so với mức đăng ký trong Quyết định công nhận phân bón lưu hành tại Việt Nam.

Bảng 3.14: Kết quả xác định hàm lượng K<sub>2</sub>O của các phòng thí nghiệm

TT	Mẫu phân bón	Đăng ký	HQTX	Hóa	Quatest1	Kết luận
1	VD_5.10.3	3	6,06	7,29	5,7	Đạt
2	BD_13.13.13 + TE	13	11,43	10,73	15,7	Đạt
3	ĐT_16.16.8 + TE	8	6,22	8,16	15,3	Đạt
4	EU_16.16.16 + TE	16	15,02	16,09	17,3	Đạt

Trong bốn loại phân bón phân tích hàm lượng kali loại ĐT\_16.16.8 có hàm lượng K<sub>2</sub>O đăng ký là 8%, phân tích huỳnh quang tia X là 6,22 % có MSL thấp nhất gần 78% (MSL = 6,22/8 × 100 = 77,75%). Trong khi đó phân tích hóa là 8,16 % và Quatest1 là 15,3% đều đạt và vượt mức sai lệch. Đây là do loại phân bón này là hỗn hợp của bốn loại phân bón hỗn hợp, nên cách lấy mẫu phân tích cho phương pháp huỳnh quang tia X đối với loại phân bón này chưa hẳn phù hợp.

#### 3.7.2. So sánh TCVN 5815:2018 với phương pháp huỳnh quang tia X

Để thấy tính ưu việt phương pháp huỳnh quang tia X ta so sánh phương

pháp xác định hàm lượng kali bằng quang kế ngọn lửa trong TCVN 5815:2018 với phương pháp huỳnh quang tia X về các yêu cầu: nguyên tắc, hóa chất và thuốc thử, các mẫu chuẩn kali.

Bảng 3.15: Các yêu cầu trong TCVN 5815:2018 và phương pháp HQTX

Yêu cầu	TCVN 5815:2018	Phương pháp HQTX
Nguyên tắc	Chiết kali trong NPK bằng axit clohydric 0,05 N, sau đó xác định kali trong dung dịch mẫu bằng máy quang kế ngọn lửa.	Pha loãng kali trong phân bón NPK rắn bằng các hỗn hợp bột xenlulo và Kali nitrat, sau đó xác định hàm lượng kali trong mẫu bằng phổ kế huỳnh quang tia X VietSpace 5006 - 2020.
Hóa chất và thuốc thử	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Axit clohydric (HCl) đậm đặc (d=1,184).</li> <li>- Dung dịch axit clohydric 0,1 N.</li> <li>- Dung dịch axit clohydric 0,05 N.</li> <li>- Xesi clorua (CsCl) tinh thể.</li> <li>- Dung dịch CsCl: 25 g/L.</li> <li>- Dung dịch chuẩn kali gốc 1000 mg/L.</li> <li>- Dung dịch chuẩn kali 200 mg/L.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bột xenlulo (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>).</li> <li>- Bột hữu cơ màu đỏ (C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O).</li> <li>- Kali nitrat (KNO<sub>3</sub>).</li> </ul>
Các mẫu chuẩn kali	<p>Dùng pipet hút chính xác 50 mL dung dịch chuẩn gốc 1000 mg/L (6) cho vào bình định mức 250 mL, thêm dung dịch axit clohydric HCl 0,1 N (2) tới vạch định mức, lắc đều, thu được dung dịch chuẩn kali 200 mg/L.</p> <p>Sử dụng bình định mức dung tích 100 mL, cho vào mỗi bình thử số mililit dung dịch chuẩn kali, dung dịch xesi clorua 25 g/L (5), dung dịch axit clohydric 0,1 N (2) vừa đủ 100 mL thu được dung dịch chuẩn kali theo <i>bảng 3.16</i>.</p>	Pha một dãy mẫu hỗn hợp bột xenlulo (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) có 2 ppm bột hữu cơ màu đỏ (C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ) với kali nitrat (KNO <sub>3</sub> ), gồm bảy loại theo cấp số cộng về hàm lượng KNO <sub>3</sub> : 0; 2; 4; 6; 8; 10; và 12, như <i>bảng 3.17</i> .

Bảng 3.16: Dãy dung dịch chuẩn kali nồng độ từ 0 mg/L đến 80 mg/L (ppm)

Số hiệu bình	S0	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Thể tích dung dịch chuẩn kali 200 mg/L lấy vào mỗi bình (mL)	0	2,5	5	10	20	30	40
Thể tích dung dịch xesi clorua 25 mg/L thêm vào mỗi bình (mL)	50	50	50	50	50	50	50
Thể tích dung dịch axit clorua 0,1 N thêm đến vạch định mức (mL)	50	47,5	45	40	30	20	10
Nồng độ dung dịch chuẩn kali (mL)	0	5,0	10,0	20,0	40,0	60,0	80,0

**Chú thích:** Dung dịch chuẩn kali (bảng 3.16) nếu bảo quản trong tủ lạnh có thể sử dụng trong 1 tuần.

Bảng 3.17: Dãy bột hỗn hợp chuẩn kali gốc hàm lượng từ 0 % đến 4,64 %

Số hiệu bình	XK0	XK1	XK2	XK3	XK4	XK5	XK6
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> + C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O) %	100	98	96	94	92	90	88
KNO <sub>3</sub> (%)	0	2	4	6	8	10	12
K (%)	0	0,7735	1,5470	2,3205	3,0940	3,8675	4,6410

**Chú thích:** Bột hỗn hợp chuẩn kali gốc (bảng 3.17) nếu bảo quản trong bình hút ẩm có thể sử dụng trong 1 năm.

- Nguyên tắc: TCVN 5815:2018 dùng máy phân tích quang kế ngọn lửa, máy phải mua nước ngoài. Phương pháp huỳnh quang tia X sử dụng hệ phổ huỳnh quang tia X VietSpace 5006 - 2020 được thiết kế chế tạo trong nước.
- Hóa chất và thuốc thử: TCVN 5815: cần pha 7 loại thuốc thử từ 3 loại hóa chất, để tạo ra 7 loại dung dịch chuẩn kali nồng độ từ 0 ppm đến 80 ppm. Phương pháp huỳnh quang tia X cần 3 loại hóa chất (trong đó 2 loại rất dễ C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> và C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O) là để tạo ra 7 loại hỗn hợp chuẩn kali gốc, hàm lượng từ 0% đến 4,64%. Giải hàm lượng kali đo được rộng hơn rất nhiều so với TCVN 85154:2018.
- Dung dịch chuẩn kali trong TCVN 5815:2018 bảo quản trong tủ lạnh có thể sử dụng trong 1 tuần. Bột hỗn hợp chuẩn kali gốc trong phương pháp

huỳnh quang tia X bảo quản trong bình hút ẩm có thể sử dụng trong 1 năm.

Như vậy về cả ba yêu cầu trong xác định hàm lượng kali trong phân bón hỗn hợp NPK, phương pháp huỳnh quang tia X đều có ưu thế vượt trội so với phương pháp dùng máy quang trắc trong TCVN 5815:2018

## KẾT LUẬN

Bản luận văn trình bày các kết quả nghiên cứu khảo sát hệ phổ kế huỳnh quang tia X VietSpace 5006 – 2020, do viện Khoa học vật liệu thiết kế chế tạo cho mục đích phân tích xác định hàm lượng các chất dinh dưỡng trong phân bón.

- Thiết bị được khảo sát về khả năng phân biệt các vạch phổ tia X qua độ phân giải năng lượng (FWHM) và tốc độ xung / giây. Độ phân giải của thiết bị  $FWHM = 123\text{eV}$ , đo tại vạch  $\text{Mn}(K\alpha) = 5,89\text{keV}$ , với tốc độ 250.000 xung/giây.
- Thiết bị cũng được khảo sát về tính ổn định và độ lặp lại của các phép đo, bằng cách đo liên tục 17 phép đo mẫu phân bón VD\_5.10.3, với hai chỉ tiêu chính là kali và phospho trong khoảng thời gian 40 phút. Sai số tương đối của lớn nhất của kali:  $\delta K = \pm 4,4 \%$ , đáp ứng sai số tối đa cho phép theo quy định là  $\pm 5\%$  trong thử nghiệm phân bón.

Với các thông số được nghiên cứu khảo sát trên đây hệ phổ kế huỳnh quang tia X VietSpace 5006 - 2020, đáp ứng được việc phân tích định lượng các chất dinh dưỡng trong phân bón.

Đã xây dựng phương pháp pha loãng và thêm chuẩn để xác định giá trị tuyệt đối hàm lượng kali trong bốn loại phân bón hỗn hợp NPK rắn, với tổng hàm lượng các chất dinh dưỡng đa lượng là: thấp 18%, trung bình 40% và cao 48%. Giải hàm lượng  $K_2O$  trong bốn loại phân bón này dao động từ 3 - 16% với các chất nền rất khác nhau, song chỉ cần pha loãng phân bón hỗn hợp xuống 4 lần bằng xenlulo có 2 ppm bột hữu cơ màu đỏ, với hàm lượng kali thêm từ 0 đến 4,64 % là xác định được giá trị tuyệt đối hàm lượng kali trong phân bón. Quy trình phân tích này có thể mở rộng ứng dụng cho tất cả các nguyên tố khác trong phân bón và các đối tượng cần phân tích hàm lượng khác nếu mẫu phân tích dạng bột.

Đã xây dựng quy trình phân tích nhanh, đồng thời các nguyên tố trong một loại phân bón hỗn hợp cụ thể, quy trình có thể sử dụng để kiểm tra chất lượng phối liệu đầu vào, kiểm tra chất lượng các bán thành phẩm trên các công đoạn sản xuất và kiểm tra thành phẩm cuối cùng, bảo đảm chất lượng sản phẩm phân bón hỗn hợp NPK đầu ra đúng như thiết kế.

# PHỤ LỤC

## Kết quả phân tích Quatest 1 của các mẫu phân bón NPK dạng rắn



**TỔNG CỤC TIÊU CHUẨN ĐO LƯỜNG CHẤT LƯỢNG**  
 Directorate for Standards, Metrology and Quality  
**TRUNG TÂM KỸ THUẬT TIÊU CHUẨN ĐO LƯỜNG CHẤT LƯỢNG 1**  
 Quality Assurance and Testing Center 1

Trụ sở chính: 55 B Hoàng Quốc Việt  
 Cầu Giấy - Hà Nội  
 Tel: 024.3830.1999 Fax: 024.3830.1199  
 Web: www.quatest1.com.vn  
 Cơ sở 2: Khu CN Nam Thăng Long  
 Bắc Từ Liêm - Hà Nội  
 Tel: 024.32191022 Fax: 024.32191001

Số/No: 23/TN/0738-01 Trang/Page: 1/1

### KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM

TEST RESULT

**Tên mẫu thử:** Phân bón hỗn hợp NPK (Ký hiệu A).  
**Khách hàng:** Viện Khoa Học Vật Liệu.  
**Ngày nhận mẫu:** 05/05/2023.  
**Lượng mẫu:** 500g.  
**Tình trạng mẫu:** Đựng trong túi PE.  
**Thời gian thử nghiệm:** Từ ngày 05/05/2023 đến ngày 24/05/2023.

STT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Phương pháp thử	Kết quả
1*	Hàm lượng Nitơ tổng số	%	TCVN 5815 - 2018	5,0
2*	Hàm lượng P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> hữu hiệu	%	TCVN 5815 - 2018	11,8
3*	Hàm lượng K <sub>2</sub> O hữu hiệu	%	TCVN 8560 - 2018	5,7
4	Hàm lượng P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tổng số	%	TCVN 8563 - 2010	13,7

**Chú thích:** (\*) Các chỉ tiêu trên đã được chỉ định thử nghiệm theo quy định số 3998/QĐ-BTP-BKH ngày 10/10/2022 của Cục Bảo Vệ Thực vật Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn.



Hà Nội, ngày 24 tháng 05 năm 2023

**TRƯỞNG PHÒNG THỬ NGHIỆM  
MÔI TRƯỜNG VÀ HÓA CHẤT**

Dặng Việt Lâm



**PHÓ GIÁM ĐỐC**  
Nguyễn Ngọc Khâm

TNBM/05.3 Lần ban hành: 03/2019



**TỔNG CỤC TIÊU CHUẨN ĐO LƯỜNG CHẤT LƯỢNG**  
 Directorate for Standards, Metrology and Quality  
**TRUNG TÂM KỸ THUẬT TIÊU CHUẨN ĐO LƯỜNG CHẤT LƯỢNG 1**  
 Quality Assurance and Testing Center 1

Trụ sở chính: 55 B Hoàng Quốc Việt  
 Cầu Giấy - Hà Nội  
 Tel: 024.3830.1999 Fax: 024.3830.1199  
 Web: www.quatest1.com.vn  
 Cơ sở 2: Khu CN Nam Thăng Long  
 Bắc Từ Liêm - Hà Nội  
 Tel: 024.32191022 Fax: 024.32191001

Số/No: 23/TN/0738-02 Trang/Page: 1/1

### KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM

TEST RESULT

**Tên mẫu thử:** Phân bón hỗn hợp NPK (Ký hiệu B).  
**Khách hàng:** Viện Khoa Học Vật Liệu.  
**Ngày nhận mẫu:** 05/05/2023.  
**Lượng mẫu:** 500g.  
**Tình trạng mẫu:** Đựng trong túi PE.  
**Thời gian thử nghiệm:** Từ ngày 05/05/2023 đến ngày 24/05/2023.

STT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Phương pháp thử	Kết quả
1*	Hàm lượng Nitơ tổng số	%	TCVN 5815 - 2018	13,2
2*	Hàm lượng P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> hữu hiệu	%	TCVN 5815 - 2018	11,2
3*	Hàm lượng K <sub>2</sub> O hữu hiệu	%	TCVN 8560 - 2018	15,7
4	Hàm lượng P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tổng số	%	TCVN 8563 - 2010	12,5

**Chú thích:** (\*) Các chỉ tiêu trên đã được chỉ định thử nghiệm theo quy định số 3998/QĐ-BTP-BKH ngày 10/10/2022 của Cục Bảo Vệ Thực vật Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn.



Hà Nội, ngày 24 tháng 05 năm 2023

**TRƯỞNG PHÒNG THỬ NGHIỆM  
MÔI TRƯỜNG VÀ HÓA CHẤT**

Dặng Việt Lâm



**PHÓ GIÁM ĐỐC**  
Nguyễn Ngọc Khâm

TNBM/05.3 Lần ban hành: 03/2019



**TỔNG CỤC TIÊU CHUẨN ĐO LƯỜNG CHẤT LƯỢNG**  
 Directorate for Standards, Metrology and Quality  
**TRUNG TÂM KỸ THUẬT TIÊU CHUẨN ĐO LƯỜNG CHẤT LƯỢNG 1**  
 Quality Assurance and Testing Center 1

Trụ sở chính: 55 B Hoàng Quốc Việt  
 Cầu Giấy - Hà Nội  
 Tel: 024.3830.1999 Fax: 024.3830.1199  
 Web: www.quatest1.com.vn  
 Cơ sở 2: Khu CN Nam Thăng Long  
 Bắc Từ Liêm - Hà Nội  
 Tel: 024.32191022 Fax: 024.32191001

Số/No: 23/TN/0738-03 Trang/Page: 1/1

### KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM

TEST RESULT

**Tên mẫu thử:** Phân bón hỗn hợp NPK (Ký hiệu C).  
**Khách hàng:** Viện Khoa Học Vật Liệu.  
**Ngày nhận mẫu:** 05/05/2023.  
**Lượng mẫu:** 500g.  
**Tình trạng mẫu:** Đựng trong túi PE.  
**Thời gian thử nghiệm:** Từ ngày 05/05/2023 đến ngày 24/05/2023.

STT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Phương pháp thử	Kết quả
1*	Hàm lượng Nitơ tổng số	%	TCVN 5815 - 2018	18,2
2*	Hàm lượng P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> hữu hiệu	%	TCVN 5815 - 2018	14,9
3*	Hàm lượng K <sub>2</sub> O hữu hiệu	%	TCVN 8560 - 2018	15,3
4	Hàm lượng P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tổng số	%	TCVN 8563 - 2010	18,3

**Chú thích:** (\*) Các chỉ tiêu trên đã được chỉ định thử nghiệm theo quy định số 3998/QĐ-BTP-BKH ngày 10/10/2022 của Cục Bảo Vệ Thực vật Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn.



Hà Nội, ngày 24 tháng 05 năm 2023

**TRƯỞNG PHÒNG THỬ NGHIỆM  
MÔI TRƯỜNG VÀ HÓA CHẤT**

Dặng Việt Lâm



**PHÓ GIÁM ĐỐC**  
Nguyễn Ngọc Khâm

TNBM/05.3 Lần ban hành: 03/2019



**TỔNG CỤC TIÊU CHUẨN ĐO LƯỜNG CHẤT LƯỢNG**  
 Directorate for Standards, Metrology and Quality  
**TRUNG TÂM KỸ THUẬT TIÊU CHUẨN ĐO LƯỜNG CHẤT LƯỢNG 1**  
 Quality Assurance and Testing Center 1

Trụ sở chính: 55 B Hoàng Quốc Việt  
 Cầu Giấy - Hà Nội  
 Tel: 024.3830.1999 Fax: 024.3830.1199  
 Web: www.quatest1.com.vn  
 Cơ sở 2: Khu CN Nam Thăng Long  
 Bắc Từ Liêm - Hà Nội  
 Tel: 024.32191022 Fax: 024.32191001

Số/No: 23/TN/0738-04 Trang/Page: 1/1

### KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM

TEST RESULT

**Tên mẫu thử:** Phân bón hỗn hợp NPK (Ký hiệu D).  
**Khách hàng:** Viện Khoa Học Vật Liệu.  
**Ngày nhận mẫu:** 05/05/2023.  
**Lượng mẫu:** 430g.  
**Tình trạng mẫu:** Đựng trong túi PE.  
**Thời gian thử nghiệm:** Từ ngày 05/05/2023 đến ngày 24/05/2023.

STT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Phương pháp thử	Kết quả
1*	Hàm lượng Nitơ tổng số	%	TCVN 5815 - 2018	13,3
2*	Hàm lượng P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> hữu hiệu	%	TCVN 5815 - 2018	19,7
3*	Hàm lượng K <sub>2</sub> O hữu hiệu	%	TCVN 8560 - 2018	17,3
4	Hàm lượng P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tổng số	%	TCVN 8563 - 2010	21,4

**Chú thích:** (\*) Các chỉ tiêu trên đã được chỉ định thử nghiệm theo quy định số 3998/QĐ-BTP-BKH ngày 10/10/2022 của Cục Bảo Vệ Thực vật Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn.



Hà Nội, ngày 24 tháng 05 năm 2023

**TRƯỞNG PHÒNG THỬ NGHIỆM  
MÔI TRƯỜNG VÀ HÓA CHẤT**

Dặng Việt Lâm



**PHÓ GIÁM ĐỐC**  
Nguyễn Ngọc Khâm

TNBM/05.3 Lần ban hành: 03/2019

## DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] QCVN 01-189:2019/BNNPTNT. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng phân bón (2019)
- [2] TCVN 9297:2012 Phân bón - Phương pháp xác định độ ẩm (2012)
- [3] TCVN 8563:2010 Phân bón - Phương pháp xác định phospho tổng số (2010)
- [4] TCVN 10678:2015 Phân bón rắn - Xác định hàm lượng phospho hòa tan trong nước bằng phương pháp quang phổ (2015)
- [5] TCVN 11409:2016 về Phân bón - Xác định hàm lượng phospho không hòa tan trong xitrat bằng phương pháp khối lượng (2016)
- [6] TCVN 8559:2010 Phân bón - Phương pháp xác định phospho hữu hiệu (2010)
- [7] TCVN 8562:2010 Phân bón - Phương pháp xác định kali tổng số (2010)
- [8] TCVN 8560:2018 Phân bón - Phương pháp xác định kali hữu hiệu (2018)
- [9] TCVN 9296:2012 Phân bón - Xác định lưu huỳnh tổng số bằng phương pháp khối lượng (2012)
- [10] TCVN 9285:2012 Phân bón - Xác định magiê tổng số bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (2012)
- [11] TCVN 9284:2018 Phân bón - Xác định canxi tổng số bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (2012)
- [12] TCVN 11409:2019 Phân bón - Xác định hàm lượng silic hữu hiệu bằng phương pháp phổ phân tử (2019)
- [13] TCVN 5815:2018 “Phân bón hỗn hợp NPK – Phương pháp thử”
- [14] QCVN 03-MT 2015/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về giới hạn cho phép của một số kim loại nặng trong đất
- [15] R. Tertian and F. Claisse. *Principle Quantitative X-Ray Fluorescence*

- Analysis*, PP. 3 - 15 (1982)
- [16] International Atomic Energy Agency “ QXAS (Quantitative X ray Fluorescence Analysis) experiences with programmes for quantitative analysis” Vienna (1989)
- [17] Mukhin K. N. *Experimental Nuclear Physics*, Volume 1, Mi Publishshers Moscow (1987)
- [18] Compton A.H. *Phis. Rev*, 21.207.483,715 (1923)
- [19] Compton A.H. and Alison S. K. “ X ray in the Theory and Experiment”, Van Nostrand , New York (1935)
- [20] Bertin. E. P. , *Principles and practice of X - Ray Spectrometric Analysis*, ed.2, Plenum Press (1975). PP 575-577
- [21] Heinrich K. F. J., “ X-Ray Absorption Uncertainny [Including Table of Mas Absortion Coeficients]; in “ The Electron Microprobe”, E. D. McKinley, K. F. J. Heirich and D. B. Wittry, eds; John Wiley and sons, N. Y., page 296 – 377
- [22] Leroux J. and T. P. Thinh, Revised Table of X – Ray Mas Attenuation Coefficients, ed. Claisse Science Corporation, Quebec, Canada G14N8 (1979)
- [23] Elisha J. J. *Elemental Composition of Selected Inorganic Fertilizers in Zaria by XRF Method: A Source of Possible Environmental Contamination*, IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC), e-ISSN: 2278-5736, 7(4), Ver. II. (Mar-Apr. 2014), PP 01-03
- [24] Patsara Kimsamran, Sodchol Wonprasaid, Somchi Tancharakorn, and Waraporn Tantanuch “*Analysis of Phosphorus, Potassium and Calcium Accumulation in Grape Leaves by Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence*”, Int'l Journal of Advances in Agricultural & Environmental Engg. (IJAAEE) Vol. 3, Issue 1 (2016) ISSN 2349-1523 EISSN 2349-1531
- [25] Rui YK, Li H, Shen JB, Zhang FS (2008), *Determination of major elements in superphosphate by X-ray fluorescence spectrometry*, PubMed Advanced Search Builder, 2008 Nov; 28(11):2703-5 (tiếng



Trung, Abstract tiếng Anh)

- [26] Jelena Hasikova, Aleksander Sokolov, Vitaly Titov, Arnis Dirba (2014), *On-Line XRF Analysis of Phosphate Materials at Various Stages of Processing*, Procedia Engineering 83 (2014) 455 – 461
- [27] Pooja Chauhan, R.P. Chauhan, Monika Gupta (2013), *Estimation of naturally occurring radionuclides in fertilizers using gamma spectrometry and elemental analysis by XRF and XRD techniques*, Microchemical Journal 106 (2013) 73–78 (pdf - tiếng Anh)
- [28] Murtadha Shakir Aswood (2017), *Determination of Heavy Metals in Fertilizer Samples by X-ray Fluorescence Techniques*, Journal of University of Babylon, Pure and Applied Sciences, Vol. (25), No. (5), 2017(pdf - tiếng Anh)
- [29] Hoàng Minh Tuấn, Vũ Quang Sáng, Nguyễn Kim Thanh “Giáo trình sinh lý học thực vật”, Nhà xuất bản Đại học Sư phạm Hà Nội (2006)
- [30] Nghị định 108/2017/NĐ-CP, Phụ lục 5 “Chỉ tiêu chất lượng và phương pháp thử phân bón”
- [31] TCVN 11409:2016 “Phân bón rắn – phương pháp xác định phốt pho không hòa tan trong xintrat bằng phương pháp khối lượng”, Tiêu chuẩn quốc gia (2016)
- [32] Nguyễn Thế Quỳnh “Bộ mẫu chuẩn và Phương pháp phân tích kim loại quý dùng làm trang sức”, bằng độc quyền giải pháp hữu ích, số 1526. (2017)
- [33] Nguyễn Thế Quỳnh, Lê Quang Huy, Trần Minh Văn, Nguyễn Văn Hiệu, Nguyễn Như Dương, Vũ Đức Kiên và Nguyễn Mạnh Cường: “*Danh sách 24 cơ sở đã và đang sử dụng thiết bị và phương pháp phân tích huỳnh quang tia X của Viện Khoa học vật liệu chuyển giao từ 1/2013 đến 12/2018 trong đó có 8 chi cục tiêu chuẩn đo lường chất lượng các tỉnh*”
- [34] TCVN 7055:2014, xuất bản lần 2 “Vàng và hợp kim vàng – Phương pháp huỳnh quang tia X để xác định hàm lượng vàng” (2014)
- [35] Nguyễn Thế Quỳnh, Lê Quang Huy, Nguyễn Như Dương, Vũ Đức

- Kiên, Nguyễn Mạnh Cường, Trần Minh Văn và Nguyễn Văn Hiệu  
“*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 3e12 55/2017, tr 58 – 61, (6/2017)
- [36] Nguyễn Thế Quỳnh, Lê Quang Huy, Nguyễn Như Dương, Vũ Đức Kiên, Nguyễn Mạnh Cường, Ngô Xuân Thức, Phan Kim Ngọc, Lê Vũ Quốc, Trần Tiến Dũng: “*Thiết bị huỳnh quang tia X phân tán năng lượng và phương pháp phân tích định lượng nguyên liệu sản xuất xi măng*”. Tạp chí Hóa học tập 57, số 4E1, 2, tr 152 – 158 (7/2019)
- [37] Nguyễn Thế Quỳnh, Đào Ngọc Nhiệm, Lê Quang Huy, Nguyễn Như Dương, Vũ Đức Kiên, Nguyễn Mạnh Cường, Phạm Ngọc Chức và Nguyễn Thế Long - *X-ray fluorescence equipment and method, nutrient content analysis in solid NPK compound fertilizer* - Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 10 - special issue 1 (2021) 01-07
- [38] Criss J. W. and Birks L. S. (1968), “*Calculation Methods for Fluorescent X-ray Spectrometry – Empirical Coefficients vs. Fundamental Parameters*”, Analytical Chemistry, 40, 1080
- [39] Nguyễn Thế Quỳnh. *Nghiên cứu phát triển các phương pháp phân tích huỳnh quang tia X trên hệ phổ kế huỳnh quang tia X phân tách theo năng lượng*, Luận án tiến sĩ, Viện Vật lý và Điện tử, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Tr. 37- 40 (8/2007)