

	Národní referenční laboratoř	Strana	1
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20135.2 – Stanovení obsahu celkového dusíku podle Jodlbauera titračně	Revize	0

STANOVENÍ OBSAHU CELKOVÉHO DUSÍKU PODLE JODLBAUERA TITRAČNĚ

1 Rozsah a účel

Metoda je určena pro stanovení celkového dusíku v organických nebo organominerálních hnojivech.

2 Princip

Celkový dusík se stanoví po převedení přítomných dusičnanů fenolem v prostředí kyseliny sírové na p-nitrofenol a následné redukci zinkem na p-aminofenol metodou podle Kjeldahla.

3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

1 Voda (destilovaná, deionizovaná nebo demineralizovaná).

2 Kyselina sírová, H_2SO_4 , koncentrovaná $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$.

3 Kyselina fenolsírová.

Příprava: Z fenolu (24), rozehřátého na vodní lázni do rozpuštění, se odměří 40 ml a opatrně se smíchá s 1000 ml koncentrované kyseliny sírové (2).

4 Zinek práškový, Zn.

5 Katalyzátor Cu – tableta s obsahem 0,4 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 3,5 g K_2SO_4 .

6 Katalyzátor Se – tableta s obsahem 3,5 mg Se a 3,5 g K_2SO_4 .

7 Kyselina sírová, H_2SO_4 , odměrný roztok $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky s asi 500 ml vody (1) se přidá 5,6 ml kyseliny sírové (2). Po vytemperování se baňka doplní vodou (1) po značku a promíchá.

Standardizace (stanovení faktoru) odměrného roztoku kyseliny sírové: Do titrační baňky se diferenčně naváží (0,2 – 0,3) g TRIS (14) s přesností na 0,0001 g, přidá se asi 15 ml vody (1) a několik kapek indikátoru Tashiro (17). Titruje se odměrným roztokem kyseliny sírové (7) do barevného přechodu z červenofialového do zelenošedého zbarvení.

	Národní referenční laboratoř	Strana	2
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20135.2 – Stanovení obsahu celkového dusíku podle Jodlbauera titračně	Revize	0

Faktor odměrného roztoku se vypočte podle vztahu

$$f_{H_2SO_4} = \frac{m}{0,02423 \times V_{H_2SO_4}}$$

- $f_{H_2SO_4}$ faktor odměrného roztoku kyseliny sírové (7),
 m hmotnost navážky TRIS (14) (g),
0,02423 množství TRIS odpovídající 1 ml odměrného roztoku kyseliny sírové (7) (g/ml),
 $V_{H_2SO_4}$ spotřeba odměrného roztoku kyseliny sírové (7) (ml),
- 8 Hydroxid sodný NaOH, čistý.
 - 9 Hydroxid sodný, roztok $c(NaOH) \approx 38 \%$ (m/m).
Příprava: Naváží se 610 g hydroxidu sodného (8) a rozpustí se v 1000 ml vody (1) za stálého míchání a chlazení.
 - 10 Hydroxid sodný NaOH.
 - 11 Roztok hydroxidu sodného (10), $c(NaOH) = 40$ g/l.
Příprava: Naváží se 40 g hydroxidu sodného (10) a rozpustí se v asi 700 ml vody (1) za stálého míchání a chlazení. Po ochlazení se doplní vodou na 1000 ml.
 - 12 Kyselina boritá, H_3BO_3 .
 - 13 Jímací roztok kyseliny borité.
Příprava: Naváží se 50 g kyseliny borité (12), rozpustí se v asi 2000 ml vody, přidá se 50 ml roztoku indikátoru bromkrezolové zeleně (15), 35 ml indikátoru metyl červeně (16), 2,5 ml roztoku hydroxidu sodného (11) a vše se důkladně promíchá a doplní vodou na objem 5000 ml. Výsledný roztok je mírně nazelenalý.
Kontrola barevného přechodu indikátoru: Z připraveného roztoku kyseliny borité se do kádinky nalije asi 10 ml a přidá se jedna kapka odměrného roztoku kyseliny sírové (7). Roztok je vhodný k použití, pokud přidavkem uvedeného množství odměrného roztoku kyseliny zčervená.
 - 14 Tris(hydroxymetyl)-aminometan (TRIS), $C_4H_{11}NO_3$, $M = 121,14$ g/mol.
 - 15 Bromkrezolová zeleň, roztok $c = 0,1 \%$ (m/V).
Příprava: Do kádinky se naváží 0,05 g bromkrezolové zeleně a rozpustí se v 50 ml 96% etanolu (23).
 - 16 Metylčerveně, roztok $c = 0,1 \%$ (m/V).
Příprava: Ve 100ml odměrné baňce se rozpustí 0,1 g metylčerveně (volné kyseliny) v asi 50 ml etanolu ($\rho = 96 \%$) (23), doplní etanolem po značku a promíchá.

	Národní referenční laboratoř	Strana	3
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20135.2 – Stanovení obsahu celkového dusíku podle Jodlbauera titračně	Revize	0

- 17 Směsný indikátor (Tashiro), $c = 0,2\%$ metylčerveně + $0,1\%$ metylenová modř v etanolu.
Příprava: Do kádinky se naváží $0,2$ g metylčerveně (volná kyselina) a $0,1$ g metylenové modře, za mírného zahřívání se rozpustí ve 100 ml 96% etanolu (23) a důkladně se promíchá.
- 18 Silikonové odpěňovací činidlo.
- 19 Síran sodný, Na_2SO_4
- 20 Síran měďnatý, pentahydrát, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- 21 Selen práškový, Se.
- 22 Směsný katalyzátor s obsahem Cu a Se.
Příprava: Z celkového množství 1000 g Na_2SO_4 (19) se odebere ($100 - 200$) g a jemně se rozetře s 5 g selenu (21) a 50 g síranu měďnatého (20). Rozetřená směs se dokonale promíchá se zbylým množstvím síranu sodného (19). Směsný katalyzátor se uchovává v uzavřené plastové láhvi při laboratorní teplotě na suchém místě.
- 23 Ethanol, roztok $c = 96 \%$ (V/V).
- 24 Fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Poznámky

- 1 *Koncentrace kyseliny borité se může pohybovat v rozmezí ($10 - 40$) g/l v závislosti na použitém přístroji.*
- 2 *Faktor odměrného roztoku kyseliny sírové (7) se může stanovit s použitím jiných základních látek pro acidobazická stanovení, např. dihydrogenuhličitanu draselného nebo síranu amonného přímo v destilačně titrační jednotce.*
- 3 *Jednu tabletu katalyzátoru Cu (5) společně s jednou tabletou katalyzátoru Se (6) lze nahradit 5 g směsného katalyzátoru (22).*

4 Pomůcky a přístroje

- 1 Mineralizační blok s příslušenstvím.
- 2 Byreta skleněná nebo titrační zařízení.
- 3 Destilačně-titrační přístroj, např. skleněná aparatura nebo poloautomatický přístroj.
- 4 Analytické váhy s přesností $0,0001$ g.

	Národní referenční laboratoř	Strana	4
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20135.2 – Stanovení obsahu celkového dusíku podle Jodlbauera titračně	Revize	0

5 Postup

5.1 Příprava mineralizátu vzorku (obsah dusíku nad 1 %)

Do mineralizační tuby destilačního zařízení se naváží přibližně přesně 1 g vzorku s přesností 0,001 g. Přidá se 15 ml koncentrované kyseliny fenolsírové (3) a po promíchání se nechá stát 30 min. Poté se přidá asi 0,3 g práškového zinku (4) a po promíchání se nechá stát 40 min. K navážce vzorku se přidá jedna tableta katalyzátoru mědi (5), jedna tableta katalyzátoru selenu (6) a kapka silikonového odpěňovacího činidla (18). Alternativně nejsou-li k dispozici tablety, přidá se 5 g směsného katalyzátoru (22). Mineralizační tuba se umístí do mineralizačního zařízení a dále se postupuje podle pokynů na jeho obsluhu. Po dokončení mineralizace se obsah tuby nechá (5 – 10) min chladit a poté se opatrně zředí maximálně 50 ml vody (1), vkládá-li se tuba přímo do destilačně titračního automatu. Jinak po ochlazení se obsah tuby převede do 200ml odměrné baňky a doplní se vodou (1) po značku, promíchá a k měření se použije alikvot, zpravidla 30 ml mineralizátu nebo podle obsahu dusíku.

Zároveň s mineralizátem vzorku se připraví slepý pokus stejným postupem, ale bez navážky vzorku.

Poznámky

- 4 *Silikonové činidlo je možné vynechat. Je však vhodné pečlivěji kontrolovat pění vzorku.*
- 5 *Je-li spotřeba titračního činidla menší než 0,3 ml, je nutné provést postup pro stanovení dusíku s obsahem méně než 1 %.*
- 6 *V případě některých vzorků je nutné z důvodu dosažení 100% výtěžnosti použít k mineralizaci menší množství vzorku než 1 g (např. vzorky s obsahem dusíku v různých formách).*
- 7 *Pokud je vzorek dostatečně homogenní, je možné u vzorků s vysokým obsahem dusíku snížit navážku vzorku pro přípravu mineralizátu.*

5.2 Příprava mineralizátu vzorku (obsah dusíku pod 1 %)

Do mineralizační tuby destilačního zařízení se naváží (2 – 20) g. Přidá se 15 ml kyseliny fenolsírové (3), směs se promíchá a nechá se stát asi 30 min. Poté se přidá práškový zinek (4) podle tabulky 1, směs se opět promíchá a nechá se stát asi 40 min. Následně se přidá asi 5 g katalyzátoru (22) a promíchá se. Tuba se umístí do mineralizačního zařízení vyhřátého na 250 °C. Vznikající pěna při zahřívání vzorku se odstraňuje ze stěn tuby opatrným mícháním. Po odpěnění vzorku se teplota mineralizačního zařízení zvýší na 400 °C a vzorky se za občasného míchání směsi mineralizují asi 1 h. Po vyčerení směsi do zelenomodré barvy pokračuje mineralizace při stejné teplotě dalších asi 30 min. Po dokončení mineralizace se tuby vyjmou ze zařízení, ochladí se asi (5 – 10) min a ještě za tepla se stěny tuby opatrně opláchnou (20 – 50) ml vody (1). Zároveň s mineralizátem vzorku se připraví slepý pokus stejným postupem, ale bez navážky vzorku.

	Národní referenční laboratoř	Strana	5
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20135.2 – Stanovení obsahu celkového dusíku podle Jodlbauera titračně	Revize	0

Tabulka 1. Navážka vzorku vzhledem k typu vzorku a odpovídající množství zinku.

Navážka vzorku (g)	N (max.) (%)	Navážka Zn (g)	Typ vzorku
20	< 0,3	1	Zálivkové vody
10	< 0,6	1	Průmyslové hnojivo s minimálním obsahem organických látek
2 až 5	< 1,0	0,7	Pomocné přípravky, typicky s obsahem huminových látek (husté, hnědé)
2	< 1,0	0,3	Pevné vzorky a vzorky, které s kyselinou fenolsírovou a zinkem vytvořily příliš hustou nebo zpěněnou směs

V některých případech (např. vzorky s obsahem huminových látek) dochází po přidavku fenolsírové kyseliny a následně i zinku k výraznému ztuhnutí směsi nebo výraznému pění. V takových případech je vhodné buď snížit navážku vzorku nebo před započítím mineralizace přidat 15 ml koncentrované kyseliny sírové (2). Pokud se zvýší množství kyseliny, pak je nutné po ukončení mineralizace přidat k ochlazené směsi 20 g hydroxidu sodného (10), aby destilace proběhla v zásaditém prostředí.

Poznámky

- 8 *Doporučuje se ředit mineralizát částečně teplý, aby se zabránilo zpětnému vykrystalizování solí, které se těžko rozpouštějí. Zředování se musí provádět velmi opatrně.*

5.3 Vlastní stanovení dusíku

Po vytemperování na laboratorní teplotu se tuba s mineralizátem nebo s naředěným vzorkem vloží do destilačně titračního přístroje a spustí se podle pokynů výrobce.

V každé sérii vzorků se provede i stanovení slepého pokusu a vhodného IRM.

Poznámky

- 9 *Doporučované sestavy destilačních přístrojů jsou uvedeny v ČSN EN 15475. Připouští se však i jiné destilační aparatury v případě, že poskytují statisticky ekvivalentní výsledky.*
- 10 *Je nutné vždy dodržovat návod k použití přístroje. Použité chemikálie a jejich koncentrace se mohou lišit podle jednotlivého výrobce.*

	Národní referenční laboratoř	Strana	6
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20135.2 – Stanovení obsahu celkového dusíku podle Jodlbauera titračně	Revize	0

6 Výpočet a vyjádření výsledků

6.1 Výpočet obsahu dusíku v původním vzorku

Obsah dusíku vyjádřený hmotnostním zlomkem w_N v procentech se vypočte podle vztahu

$$w_N = \frac{(V_1 - V_2) \times f \times V \times 0,002801 \times 100}{m}$$

V_1 spotřeba odměrného roztoku kyseliny sírové (7) na vzorek v ml,

V_2 spotřeba odměrného roztoku kyseliny sírové (7) na slepý pokus v ml,

f faktor odměrného roztoku kyseliny sírové (7),

0,002801 množství dusíku odpovídající 1 ml odměrného roztoku kyseliny sírové (7) v g/ml,

100 přepočet na procenta,

m navážka vzorku v g.

6.2 Výpočet obsahu dusíku v sušině vzorku

Pro přepočet výsledku W_N na sušinu se použije vztah

$$W_{Ns} = W_N \times \frac{100}{s}$$

W_N obsah dusíku v původním vzorku v %,

S sušina původního vzorku v %.

7 Literatura

- 1 Příloha č. 2 k Vyhlášce č. 273/1998 Sb., ve znění pozdějších předpisů, postup 2.8.
- 2 Závěrečná zpráva VÚ 20.02/2015 – Stanovení nízkých koncentrací dusíku v hnojivech.