STANOVENÍ OBSAHU CELKOVÉHO DRASLÍKU GRAVIMETRICKY

1 Rozsah a účel

Metoda je určena pro gravimetrické stanovení celkového draslíku uvolnitelného minerálními kyselinami z minerálních hnojiv a různých pomocných látek převážně anorganického charakteru.

2 Princip

Draslík se ze vzorku extrahuje varem se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a poté se z extraktu vysráží tetrafenylboritanem sodným jako tetrafenylboritan draselný.

3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

1 Destilovaná nebo deionizovaná voda.

2 Kyselina chlorovodíková, HCl, koncentrovaná, $\rho = 1{,}19\ g/cm^3$.

3 Kyselina chlorovodíková, HCl, zředěná, $c(HCl) \approx 6\ mol/l$.

Příprava: Kyselina chlorovodíková (2) se zředí vodou (1) v poměru (1+1) (V+V). Roztok se uchovává ve skleněné láhvi a je stálý.

4 Hydroxid sodný, NaOH, roztok $c(NaOH) = 10\ mol/l$.

Příprava: Do 600ml kádinky se naváží 400 g hydroxidu sodného, rozpustí se ve vodě (1) a kvantitativně se převede do 1000ml odměrné baňky. Baňka se po vytemperování doplní vodou (1) po značku a promíchá. Roztok se uchovává v plastové láhvi a je stálý.

5 Chlorid hořečnatý, roztok $c(MgCl_2.6\ H_2O) = 100\ g/l$.

Příprava: Do 400ml kádinky se naváží 100 g chloridu hořečnatého, rozpustí se v asi 250 ml vody (1) a kvantitativně se převede do 1000ml odměrné baňky. Baňka se doplní vodou (1) po značku a promíchá.

6 Srážecí roztok (TFBNa), tetrafenylboritan sodný, $c(NaB(C_6H_5)_4) = 3{,}5\ g/100\ ml$.

Příprava: 3,5 g tetrafenylboritanu sodného se při laboratorní teplotě rozpustí ve 100 ml vody a roztok se zfiltruje přes filtr střední hustoty. Pokud je roztok zakalený musí se roztok vyčeřit takto:

3,5 g tetrafenylboritanu sodného se rozpustí ve 100ml odměrné baňce v asi 50 ml vody (1). Přidá se 0,5 g jemně rozetřeného hydroxidu hlinitého $Al(OH)_3$ a doplní se vodou (1) po značku. Směs se intenzivně třepe (např. v rotační třepačce při 35 ot/min) alespoň 20 min. Pak se zfiltruje a čirý filtrát se použije ke srážení.

Roztok srážecího činidla je nejlépe používat vždy čerstvě připravený. Případný zbytek činidla je možné uchovávat nejvýše 1 měsíc v chladu a těsně před použitím se musí zfiltrovat.

7 Promývací roztok.

Promývací roztok se připraví zředěním srážecího činidla (6) vodou (1) v poměru (1 : 50) (v : v). Připravuje se vždy čerstvý.

8 Dihydrát disodné soli kyseliny ethylendiaminotetraoctové, roztok, c(EDTA) = 0,1 mol/l.

Příprava: Do 600ml kádinky se naváží 37,2 g EDTA, za tepla se rozpustí asi v 500 ml vody (1), po ochlazení se kvantitativně převede do 1000ml odměrné baňky, doplní vodou (1) po značku a promíchá. Podle potřeby se filtruje přes filtr střední hustoty. Čirý roztok se uchovává v skleněné láhvi a je stálý.

9 Hydroxid sodný, NaOH, roztok c(NaOH) = 1 mol/l, prostý draslíku.

Příprava: Do 250ml kádinky se naváží 40 g hydroxidu sodného, rozpustí se ve vodě (1) a kvantitativně se převede do 1000ml odměrné baňky. Baňka se doplní vodou (1) po značku a promíchá. Roztok se uchovává ve skleněné láhvi a je stálý.

10 Fenolftalein, $C_{20}H_{14}O_4$, roztok c(FFT)= 0,5 g /100 ml 96% etanolu, (m : v).

Příprava: Do 100ml kádinky se naváží 0,5 g fenolftaleinu, rozpustí se v malém množství etanolu (12) a kvantitativně se převede do 100ml odměrné baňky. Baňka se doplní po značku etanolem (12) a promíchá. Roztok je stálý.

11 Formaldehyd, CH_2O, roztok (36 – 38)%.

Je vhodné roztok předem zfiltrovat přes filtr střední hustoty a neutralizovat roztokem hydroxidu sodného (9) na fenolftalein (10). Roztok musí být čirý. Roztok se uchovává ve skleněné lahvi.

12 Etanol, C_2H_5OH, 96%.

13 Aceton, C_3H_6O.

Poznámky

1 Pro vyčeření srážecího roztoku lze použít také následující způsob: 3,5 g tetrafenylboritanu sodného se rozpustí ve 100ml odměrné baňce asi v 90 ml vody (1). Přidá se 0,4 ml roztoku hydroxidu sodného (4) a 4 ml roztoku chloridu hořečnatého (5) a doplní se vodou (1) po značku. Směs se míchá na elektromagnetické míchačce alespoň 15 min. Pak se zfiltruje a čirý filtrát se použije ke srážení.

2 *Promývací roztok je možno připravit také ze sraženiny tetrafenylboritanu draselného z předchozích stanovení. Naváží se 35 mg tetrafenylboritanu draselného z předchozích stanovení, přidá se 300 ml vody a po dobu 60 min se třepe v rotační třepačce při 35 ot/min. Roztok se zfiltruje přes filtr střední hustoty.*

4 Přístroje a pomůcky

1 Analytické váhy s přesností 0,0001 g.

2 Sušárna s automatickou regulací teploty (120 ± 5) °C.

3 Elektrická topná deska s regulací teploty.

4 Skleněná odsávačka – olejová vývěva.

5 Běžné laboratorní vybavení.

6 Skleněný filtrační kelímek, frita S4, porosita (4 – 16) µm.

Příprava nových frit:

Po očištění od skelného prachu se frity vyvaří v zředěném roztoku kyseliny chlorovodíkové (3), pak se několikrát promyjí vodou (1).

Čištění použitých frit*:* Hlavní podíl sraženiny se mechanicky odstraní a případně se uschová pro použití na přípravu promývacího roztoku. Frita se po odstranění sraženiny promyje proudem pitné vody.

Před dalším stanovením se frita připojí k vývěvě, propláchne se acetonem (13), pak se důkladně promyje vodou (1) a nakonec vysuší.

8 Exsikátor.

9 Rotační třepačka, elektromagnetická míchačka.

5 Postup

Příprava extraktu vzorku

Do 250ml kádinky se naváží 2 g upraveného vzorku s přesností 0,001 g. Při očekávaném obsahu draslíku < 2 % se navažuje 10 g vzorku.

Ke vzorku v kádince se přidá 50 ml vody (1) a 20 ml kyseliny chlorovodíkové (3) a přikryje krycím sklem. Na topné desce se směs uvede do varu, který se udržuje 30 min. Obsah kádinky se po ochlazení převede do 250ml odměrné baňky. Doplní se po značku vodou (1), promíchá a zfiltruje přes skládaný filtrační papír. Prvních 50 ml filtrátu se odstraní. V případě zakaleného filtrátu se vzorek filtruje přes hustý filtrační papír. Filtruje se tak dlouho, až je k dispozici 100 ml čirého filtrátu pro následné stanovení draslíku.

Zároveň s extraktem vzorku se podle potřeby připraví i slepý pokus stejným postupem, ale bez navážky vzorku.

Poznámky

3 *Obsahy draslíku ve slepých vzorcích jsou zpravidla zanedbatelné. Slepý pokus je vhodné zařazovat zejména k ověření čistoty nového balení tetrafenylboritanu sodného (6).*

Stanovení obsahu draslíku

Do 250ml kádinky se pipetuje podle očekávaného obsahu draslíku (5 – 50) ml extraktu vzorku (viz tabulka č. 1). K roztoku v kádince se přidá 50 ml vody (1), 10 ml roztoku di-Na-EDTA (8) a několik kapek roztoku fenolftaleinu (10). Za stálého míchání se po kapkách přidává roztok hydroxidu sodného (9) do vzniku červeného zbarvení a k zajištění přebytku se přidá několik kapek navíc.

Kádinka se přikryje krycím sklem, umístí se na topnou desku a zalkalizovaný roztok se zahřeje k varu, v němž se udržuje 15 min. Kádinka se sejme z topné desky, přidá se 5 ml roztoku formaldehydu (11) a opět podle potřeby se upraví reakce několika kapkami roztoku hydroxidu sodného (9) a ihned se za stálého míchání po kapkách pipetou přidává 15 ml roztoku tetrafenylboritanu sodného (6) tak, aby proces srážení trval asi 3 min. V míchání vznikající sraženiny se pokračuje ještě asi 1 min. Kádinka s obsahem se pak rychle ochladí ve vodní lázni a nechá 10 min stát.

Poznámky

4 *Místo ochlazení ve vodní lázni se může ponechat suspenze stát bez ochlazování do dalšího dne.*

K filtraci se použije filtrační skleněný kelímek vysušený 30 min při (120 ± 5) °C, předem zvážený s přesností 0,0001 g. Roztok nad sraženinou se dekantuje přes filtrační kelímek s pomocí vývěvy. Sraženina v kádince se promývá a splachuje (4 – 5) × promývacím roztokem (7), vždy asi po 10 ml. Nakonec se sraženina na fritě 2 × propláchne (5 – 10) ml vody (1) a co nejvíce se odsaje. Frita se sraženinou se suší v sušárně 90 min při (120 ± 5) °C. Po vychladnutí v exsikátoru se zváží s přesností 0,0001 g.

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

Tabulka č. 1. Pipetovaný objem extraktu vzorku dle očekávaného obsahu draslíku (%).

Očekávaný obsah K (%)	< 5	5 – 10	10 – 20	20 – 30	> 30
Alikvotní podíl výluhu (ml) pro stanovení draslíku	50	30	15	10	5

Poznámky

5 *Roztok vzorku musí zůstat alkalický v průběhu celého procesu srážení tetrafenylboritanem sodným.*

6 *Hmotnost sraženiny K-TFB při stanovení by měla být přibližně 0,14 g.*

7 *Na stanovení draslíku má rušivý vliv přítomnost dvoumocných kationtů (např. Mg, Ca, Zn, Cu, Fe a Mn).*

6 Výpočet a vyjádření výsledků

Obsah draslíku v hnojivu, vyjádřený jako K_2O hmotnostním zlomkem v procentech w_{K2O}, se vypočte podle vztahu

$$w_{(K2O)} = \frac{(m_1 - m_2) \times 0{,}1314 \times V \times 100}{m \times a} \qquad (\%)$$

m hmotnost navážky vzorku (g),

m_1 hmotnost sraženiny K-TFB při vlastním stanovení (g),

m_2 hmotnost sraženiny K-TFB při stanovení slepého pokusu (g),

V objem odměrné baňky se zkušebním roztokem vzorku (ml),

a objem použitého alikvotního podílu výluhu vzorku (ml) podle tabulky č. 1,

0,1314 přepočítávací koeficient tetrafenylboritanu draselného na K_2O.

Při vyjádření výsledku jako K hmotnostním zlomkem v procentech w_K se použije přepočítávací koeficient 0,1091.

Poznámky

8 *Hodnotu obsahu celkového K_2O je možné použít pro výpočet poměru K_2O:P_2O_5.*

7 Literatura

1 Příloha č. 2 vyhlášky 273/1998 Sb., ve znění pozdějších předpisů, postup 4.1.1 a 4.2.1.