STANOVENÍ OBSAHU VÁPNÍKU METODOU FAAS (CELKOVÝ A VODOROZPUSTNÝ)

1 Rozsah a účel

Postup je určen pro stanovení obsahu vápníku v extraktech vzorků průmyslových hnojiv.

2 Princip

Obsah vápníku se stanoví v extraktu vzorku metodou atomové absorpční spektrofotometrie (FAAS) s atomizací v plameni acetylen-vzduch.

3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

1 Voda (deionizovaná, demineralizovaná nebo destilovaná).

2 Kyselina chlorovodíková, HCl, koncentrovaná, ρ = 1,19 g/ml.

3 Kyselina chlorovodíková, zředěná, c (HCl) ≈ 6 mol/l, (1 : 1).

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

4 Kyselina chlorovodíková, zředěná, c (HCl) ≈ 0,5 mol/l.

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky, ve které je asi 500 ml vody (1) se postupně přidá 50 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (2). Obsah baňky se vytemperuje na laboratorní teplotu, doplní vodou (1) po značku a promíchá.

5 Oxid lanthanitý, La_2O_3.

6 Lanthan, roztok c(La) = 20 g/l.

Příprava: 11,73 g oxidu lanthanitého (5) se naváží do 400ml kádinky, po částech se opatrně přidá 50 ml kyseliny chlorovodíkové (3) a rozpouští se za mírného zahřívání. Po rozpuštění se roztok kvantitativně převede do 500ml odměrné baňky, doplní vodou (1) po značku a promíchá. Výsledná koncentrace HCl v roztoku je asi 0,5 mol/l. Roztok je stálý nejméně 1 rok.

7 Základní standardní roztok vápníku, c(Ca) = 1 g/l ve 2% roztoku HCl. Je vhodné použít komerčně dodávaný roztok od ověřeného výrobce.

8 Pracovní standardní roztok vápníku, c(Ca) = 100 mg/l.

Příprava: Do 200ml odměrné baňky se pipetuje 20 ml základního standardního roztoku vápníku (7), doplní se kyselinou chlorovodíkovou (4) po značku a promíchá.

8 Acetylen pro FAAS.

9 Vzduch tlakový pro FAAS.

Poznámky

1 Pro přípravu roztoku lanthanu lze použít i jiné soli při zachování koncentrace lanthanu v roztoku.

4 Přístroje a pomůcky

1 Analytické váhy s přesností 0,001 g.

2 Elektrická topná deska s regulací teploty.

3 Atomový absorpční spektrofotometr s dutokatodovou výbojkou pro stanovení vápníku.

4 Filtr střední hustoty.

5 Postup

5.1 Kalibrace

Kalibrační roztoky pro stanovení vápníku se připraví podle tabulky 1.

Tabulka 1. Příprava kalibračních roztoků pro stanovení vápníku do 100ml odměrných baněk; s přídavkem 10 ml roztoku lanthanu (6).

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku (8) (ml)	Výsledná koncentrace vápníku (mg/l)
0	0	0
1	2,5	2,5
2	5	5
3	10	10
4	20	20

100ml odměrné baňky se doplní po značku kyselinou chlorovodíkovou (4).

Poznámky

2 Koncentrace kyseliny chlorovodíkové a lanthanu v připravených kalibračních roztocích a v roztocích vzorků musí být shodná.

3 Doporučovaná koncentrace La v měřených roztocích se pohybuje v rozmezí 2 – 4 g/l.

5.2 Příprava extraktu vzorku

Příprava extraktu vzorku pro stanovení celkového obsahu vápníku

Do 600ml kádinky se naváží 1 g – 5 g vzorku s přesností 0,001 g. K navážce vzorku se přidá asi 400 ml vody (1), poté se přidá opatrně v malých množstvích 50 ml kyseliny chlorovodíkové (3). Kádinka se přikryje hodinovým sklem, obsah se promíchá a na topné desce se pomalu přivede k varu. Při teplotě varu se udržuje 30 min. Sejme se z topné desky a nechá vychladnout za občasného promíchávání. Potom se kvantitativně převede do 500ml odměrné baňky, doplní vodou (1) po značku a promíchá. Filtruje se přes filtr střední hustoty a první podíl asi 50 ml filtrátu se nepoužije. Čirý extrakt se použije pro další analýzu.

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

Poznámky

4 Pokud hnojivo obsahuje více než 18,8 % vápníku (Ca), což odpovídá 26,3 % CaO, navažuje se 1 g vzorku s přesností 0,001 g.

Příprava extraktu vzorku pro stanovení obsahu ve vodě rozpustného vápníku

Do 600ml kádinky se naváží 1 g – 5 g vzorku s přesností 0,001 g. K navážce vzorku se přidá asi 400 ml vody (1). Kádinka se přikryje hodinovým sklem, obsah se promíchá a na topné desce se pomalu přivede k varu. Při této teplotě se udržuje 30 min. Sejme se z topné desky a nechá se vychladnout za občasného promíchávání. Potom se kvantitativně se převede do 500ml odměrné baňky, doplní se vodou (1) po značku a promíchá. Filtruje se přes filtr střední hustoty a první podíl asi 50 ml filtrátu se nepoužije. Čirý extrakt se použije pro další analýzu.

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

Poznámky

5 Pokud hnojivo obsahuje více než 4 % vápníku (Ca), což odpovídá 5,6 % CaO, navažuje se 1 g vzorku s přesností 0,001 g.

6 Obsahy vápníku ve slepých vzorcích jsou zpravidla zanedbatelné. Slepý pokus je vhodné zařazovat k ověření vnějších vlivů (nové balení chemikálií, výměna laboratorního nádobí, stabilita přístroje apod.).

5.3 Měření obsahu vápníku

Podle očekávaného obsahu vápníku se do 100ml odměrné baňky pipetuje vhodný objem připraveného extraktu vzorku, přidá se 10 ml roztoku lanthanu (6) a baňka se doplní po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové (4).

Roztoky kalibrační křivky, slepé pokusy i vzorky se měří metodou atomové absorpční spektrofotometrie v plameni acetylen-vzduch. Přístroj se nastaví podle doporučení výrobce. Měření probíhá (3 – 5) s po ustálení signálu (zpravidla 3 s) při vlnové délce 422,7 nm.

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

6 Výpočet a vyjádření výsledků

Obsah vápníku ve vzorku vyjádřený hmotnostním zlomkem v % (w_{Ca}) se vypočte podle vztahu

$$w_{Ca} = \frac{(c_V - c_S) \times V \times V_1}{m \times a \times 10000} \quad \%$$

c_v koncentrace vápníku v analyzovaném roztoku v mg/l,

c_S koncentrace vápníku v roztoku slepého pokusu v mg/l,

V celkový objem extraktu v ml,

m hmotnost navážky vzorku v g,

V_1 celkový objem vzorku po naředění v ml,

a alikvotní objem vzorku vzatý k ředění v ml.

Pro přepočet mezi vyjádřením výsledku jako Ca (%) nebo CaO (%) platí vztah

$$w_{CaO} = w_{Ca} \times 1{,}3992$$

Poznámky

7 *Pokud koncentrace vápníku v roztoku slepého pokusu nepřesáhne mez stanovitelnosti, lze hodnotu c_S ve výpočtu zanedbat.*

8 *Stanovený obsah celkového vápníku jako CaO lze použít pro výpočet sumy oxidu vápníku a hořčíku.*

7 Literatura

1 Příloha č. 2 k vyhlášce č. 273/1998 Sb., ve znění pozdějších předpisů, postup 5.2.2.1.

2 Nařízení (ES) č. 2003/2003, příloha IV, postup 8.1 a 8.3.

3 ČSN EN 15960: Hnojiva - Extrakce celkového vápníku, hořčíku, sodíku a síry ve formě síranů.

4 ČSN EN 15961: Hnojiva - Extrakce ve vodě rozpustného vápníku, hořčíku, sodíku a síry ve formě síranů.