


| | | | |
|---|---|--------|---|
|  | Národní referenční laboratoř | Strana | 1 |
| | Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv | Vydání | 1 |
| | 10131.1 - Stanovení obsahu ve vodě rozpustných chloridů | Revize | 0 |

STANOVENÍ OBSAHU VE VODĚ ROZPUSTNÝCH CHLORIDŮ

1 Účel a rozsah

Tato metoda umožňuje stanovení obsahu ve vodě rozpustných chloridů obvykle vyjadřovaných jako chlorid sodný. Metoda je vhodná pro všechna krmiva.

2 Princip

Chloridy se rozpustí ve vodě. Jestliže produkt obsahuje organickou hmotu, roztok se vyčeří. Roztok se mírně okyselí kyselinou dusičnou a chloridy se vysrážejí pomocí roztoku dusičnanu stříbrného jako chlorid stříbrný. Přebytek dusičnanu stříbrného se titruje roztokem thiokyanatanu amonného podle Volhardovy metody. Alternativou je stanovení obsahu ve vodě rozpustných chloridů potenciometrickou titrací dusičnanem stříbrným s využitím automatického titrátoru.

3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

1 Dusičnan stříbrný, AgNO_3 .

2 Dusičnan stříbrný, odměrný roztok, $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Příprava: 16,989 g dusičnanu stříbrného (1), předem vysušeného 2 h při 150 °C a ochlazeného v exsikátoru, se odváží do odměrné baňky, rozpustí ve vodě (16), doplní do 1 litru a promíchá. Uchovává se v tmavé lahvi.

3 Dusičnan stříbrný, odměrný roztok, $c(\text{AgNO}_3) = 0,02 \text{ mol/l}$ pro potenciometrické stanovení. Uchovává se v tmavé lahvi.

Příprava: 3,3974 g dusičnanu stříbrného (1), předem vysušeného 2 h při 150 °C a ochlazeného v exsikátoru, se odváží do odměrné baňky, rozpustí ve vodě (16), doplní do 1 litru a promíchá.


4 Thiokyanatan amonný, (NH_4SCN) .

5 Thiokyanatan amonný, odměrný roztok, $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,1 \text{ mol/l}$.


Příprava: Do odměrné baňky o objemu 1000 ml se naváží 7,612 g thiokyanatanu amonného (4), rozpustí se v asi 600 ml vody (16), doplní po značku a promíchá.

Standardizuje se pomocí roztoku dusičnanu stříbrného (2) za použití indikace síranem železitoamonným (7).

6 Síran železitoamonný, $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$.

| | | | |
|---|---|--------|---|
|  | Národní referenční laboratoř | Strana | 2 |
| | Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv | Vydání | 1 |
| | 10131.1 - Stanovení obsahu ve vodě rozpustných chloridů | Revize | 0 |

- 7 Síran železitoamonný, $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, indikátor.
Příprava: Ze síranu železitoamonného (6) se připraví nasycený roztok při 20 °C.
- 8 Octan zinečnatý, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.
- 9 Hexakynoželeznan draselný, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.
- 10 Kyselina octová ledová, CH_3COOH .
- 11 Carrezovo činidlo I.
Příprava: Ve vodě (16) se rozpustí 21,9 g dihydrátu octanu zinečnatého (8) a přidají se 3 ml ledové kyseliny octové (10). Doplní se vodou (16) na 100 ml.
- 12 Carrezovo činidlo II.
Příprava: ve vodě (16) se rozpustí 10,6 g trihydrátu hexakynoželeznanu draselného $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (9) a doplní se vodou (16) na 100 ml.
- 13 Aktivní uhlí, chloridů prosté a neabsorbující chloridy.
- 14 Kyselina sírová, 96%, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$.
- 15 Kyselina sírová, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$
Příprava: K asi 700 ml vody (16) se přidá 5,5 ml H_2SO_4 (14) a po ochlazení se doplní vodou (16) do 1 litru.
- 16 Voda (deionizovaná, demineralizovaná nebo destilovaná).
- 17 Kyselina dusičná koncentrovaná, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,38 \text{ g/ml}$.
- 18 Kyseliny dusičná, $c(\text{HNO}_3) = 0,02 \text{ mol/l}$.
Příprava: Do odměrné baňky o objemu 1000 ml se nalije asi 500 ml vody (16) a přidá se 14 ml koncentrované kyseliny dusičné (17). Po vytemperování se doplní po značku vodou (16).
- 19 Diethylether, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.
- 20 Petrolether.
- 21 Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.
- 22 Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
- 23 Chlorid sodný, NaCl .
- 24 Roztok chloridu sodného $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$.
Příprava: NaCl se nejdříve vysuší 2 h při 120 °C, ochladí a uchová v exsikatoru. Do kádinky se naváží 5,8442 g NaCl (23), rozpustí se v malém množství vody (16) a kvantitativně se převede do 1000ml odměrné baňky. Baňka se doplní vodou (16) po značku a promíchá.

| | | | |
|---|---|--------|---|
|  | Národní referenční laboratoř | Strana | 3 |
| | Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv | Vydání | 1 |
| | 10131.1 - Stanovení obsahu ve vodě rozpustných chloridů | Revize | 0 |

25 Směsný indikátor – difenylkarbazon + bromfenolová modř.

Příprava: Naváží se 0,5 g difenylkarbazonu a 0,05 g bromfenolové modře. Rozpustí se v malém množství ethanolu (22) a převede se kvantitativně do 100ml odměrné baňky a doplní se ethanolem (22) po značku.

Poznámky

1 Odměrný roztok, $c(\text{AgNO}_3)$ (3) - je možné zvolit i jinou koncentraci odměrného roztoku podle použitého titračního zařízení (např. 0,04 mol/l).

2 Příklad stanovení faktoru odměrného roztoku AgNO_3 , $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Do titrační baňky se odpipetuje 20 ml roztoku NaCl (24), přidá se 0,3 ml směsného indikátoru (25). K roztoku se po kapkách přidává HNO_3 (18), až se fialové zbarvení roztoku změní na žluté. Poté se přidá 0,25 ml HNO_3 (18) titruje se odměrným roztokem AgNO_3 (2) ze žluté do fialové barvy.

Výpočet faktoru AgNO_3 , $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$.

$$f = \frac{a}{V}$$

a - pipetovaný objem roztoku chloridu sodného, NaCl (24) v ml.

V - spotřeba odměrného roztoku dusičnanu stříbrného, AgNO_3 (2) v ml.

3 Příklady stanovení faktoru odměrného roztoku NH_4SCN , $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

a) Do tří kuželovitých se zábrusem o objemu 250 ml se odpipetuje 10 ml roztoku dusičnanu stříbrného (2), roztok se zředí vodou (16) na asi 50 ml, přidá se 5 ml roztoku síranu železitoamonného (7), okyslí se 2 ml kyseliny dusičné (17) a obsah baňky se titruje připraveným roztokem NH_4SCN (5) do vzniku růžového zbarvení, které ani silným zatřepáním nezmizí.


b) Do titrační baňky o objemu 250 ml se odpipetuje 20 ml roztoku dusičnanu stříbrného (2), přidá se 20 ml roztoku síranu železitoamonného (7), 5 ml kyseliny dusičné (17), 5 ml diethyletheru (19) a silně se protřepe. Obsah baňky se titruje připraveným roztokem NH_4SCN (5) do vzniku růžového zbarvení, které ani silným zatřepáním nezmizí.

Výpočet faktoru NH_4SCN , $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

$$f = \frac{a}{V}$$

a – pipetovaný objem roztoku dusičnanu stříbrného, AgNO_3 (2) v ml,

V – spotřeba odměrného roztoku thiokyanatanu amonného, NH_4SCN (5) v ml.

| | | | |
|---|---|--------|---|
|  | Národní referenční laboratoř | Strana | 4 |
| | Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv | Vydání | 1 |
| | 10131.1 - Stanovení obsahu ve vodě rozpustných chloridů | Revize | 0 |

4 Přístroje a pomůcky

- 1 Míchací zařízení, přibližně 35 až 40 ot./min.
- 2 Automatický titrátor (např. Mettler Toledo Excellence T50) s příslušenstvím pro argentometrickou titraci.
- 3 Analytické váhy s přesností nejméně 0,001 g.

5 Postup

5.1 Příprava roztoku

Příprava vzorku závisí na druhu vzorku a roztok se připraví podle odstavce 5.1.1, 5.1.2 nebo 5.1.3. V případě manuální titrace se provede slepé stanovení bez přítomnosti vzorku.

5.1.1 Vzorky bez organické hmoty

Do 500ml odměrné baňky se naváží maximálně 10 g vzorku s přesností na 0,001 g tak, aby navážka obsahovala nejvýše 3 g ve vodě rozpustných chloridů, přidá se asi 400 ml vody (16) a 30 min se míchá na míchacím zařízení při asi 20 °C. Potom se doplní po značku vodou (16), homogenizuje a přefiltruje.

5.1.2 Vzorky obsahující organickou hmotu, kromě produktů uvedených v bodě 5.1.3


Do 500ml odměrné baňky se naváží asi 5 g vzorku s přesností na 0,001 g a 1 g aktivního uhlí (13). Přidá se 400 ml vody (16) o teplotě přibližně 20 °C a 5 ml Carrezova činidla I (11), asi 30 s se míchá, pak se přidá 5 ml Carrezova činidla II (12). Míchá se na míchacím zařízení 30 min, potom se doplní po značku vodou (16), homogenizuje a přefiltruje.

5.1.3 Tepelně opracovaná krmiva, lněné pokrutiny, lněná moučka, směsi s jejich převážným obsahem a jiné produkty bohaté na rostlinný sliz nebo koloidní látky (např. dextrinovaný škrob)

Roztok se připraví podle bodu 5.1.2, ale nefiltruje se. Místo toho se dekantuje nebo v případě potřeby odstředí. Do 200ml odměrné baňky se odpipetuje 100 ml supernatantu, smíchá se s acetonem (21) a doplní se tímto rozpouštědlem po značku. Homogenizuje se a přefiltruje.

Poznámky

- 4 *V případě produktů velmi bohatých na oleje a tuky se vzorek nejprve odtuční diethyletherem (19) nebo petroetherem (20).*

| | | | |
|---|---|--------|---|
|  | Národní referenční laboratoř | Strana | 5 |
| | Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv | Vydání | 1 |
| | 10131.1 - Stanovení obsahu ve vodě rozpustných chloridů | Revize | 0 |

5.2 Titrace

Podle předpokládaného obsahu chloridů se do Erlenmayerovy baňky pipetuje (25 – 100) ml filtrátu získaného podle bodu 5.1.1, 5.1.2 nebo 5.1.3. Alikvotní část nesmí obsahovat více než 100 mg chloridů, vyjádřených jako chlorid sodný. V případě potřeby se doplní vodou (16) na minimálně 50 ml, přidá se 5 ml kyseliny dusičné (17), 20 ml nasyceného roztoku síranu železitoamonného (7) a 2 kapky roztoku thiokyanatanu amonného (5) z byrety naplněné ke značce nula. Jinou byretou se přidá roztok dusičnanu stříbrného (2) tak, aby se získal přebytek 5 ml. Dále se přidá 5 ml diethyletheru (19) a silně se protřepe, aby sraženina dobře koagulovala. Přebytek dusičnanu stříbrného se titruje roztokem thiokyanatanu amonného (5), dokud není dosaženo červenohnědého zabarvení, které vydrží 1 min.

Alternativním postupem pro stanovení obsahu rozpustných chloridů ve vzorcích je využití potenciometrické titrace. Podle předpokládaného obsahu chloridů se do skleněné nádoby (komerčně dodávána k automatickému titrátoru) pipetuje (10 – 100) ml filtrátu vzorku získaného podle bodu 5.1.1, 5.1.2 nebo 5.1.3. Alikvotní část nesmí obsahovat více než 100 mg chloridů. Přidají se 2 ml kyseliny sírové (15) a v případě potřeby se doplní vodou (16) na objem 50 ml. Nádobka se umístí do stojanu a roztok se automaticky titruje odměrným roztokem AgNO_3 (3) podle zvoleného optimalizovaného titračního postupu. Postup pro stanovení titru AgNO_3 (3) a koncentrace ve vodě rozpustných chloridů ve vzorcích pomocí automatického titrátoru je zpracován podle doporučení výrobce u daného přístroje (poznámka 6).

Poznámky

- 5 *U rybích mouček lze titraci provést Mohrovou metodou.*
- 6 *Zvolený postup potenciometrické titrace byl optimalizován na automatickém titrátoru Mettler Toledo Excellence T50 s využitím elektrody DMi 141-SC. V případě využití jiného titračního systému mohou být optimální podmínky pro titraci odlišné.*

6 Výpočet a vyjádření výsledků – manuální titrace


Obsah ve vodě rozpustných chloridů (X) vyjádřených jako procento chloridu sodného se vypočítá podle následujícího vztahu

$$X = \frac{0,5845 \times (V_1 - V_2)}{m}$$

kde

V_1 přidaný objem 0,1 mol/l AgNO_3 vynásoben faktorem AgNO_3 (ml).

V_2 spotřeba odměrného roztoku 0,1 mol/l NH_4SCN vynásobena faktorem NH_4SCN (ml).

| | | | |
|--|--|--------|---|
|  Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský | Národní referenční laboratoř | Strana | 6 |
| | Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv 10131.1 - Stanovení obsahu ve vodě rozpustných chloridů | Vydání | 1 |
| | | Revize | 0 |

m alikvotní podíl vzorku (g) použitý k titraci.

Poznámky

- 7 *V případě, kdy není stanoven faktor odměrného roztoku AgNO_3 (2), lze koncentraci ve vodě rozpustných chloridů vyjádřených jako procento chloridu sodného vypočítat podle vztahu*

$$X = \frac{0,5845 \times (V_1 - V_2)}{m}$$

kde:

V_1 *je roztok thiokyanatanu amonného 0,1 mol/l použitý na slepou zkoušku v ml.*

V_2 *je roztok thiokyanatanu amonného 0,1 mol/l použitý na vlastní vzorek v ml.*

m *je hmotnost navážky alikvotního podílu zkušební vzorku v g.*

1 ml přesně 0,1 mol/l AgNO_3 odpovídá 5,845 mg NaCl.