STANOVENÍ OBSAHU DUSIČNANOVÉHO A AMONNÉHO DUSÍKU PODLE DEVARDY TITRAČNĚ

1 Rozsah a účel

Postup je určen pro stanovení obsahu dusičnanového a amonného dusíku v minerálních hnojivech včetně vícesložkových, pokud obsahují dusík ve formě dusičnanů nebo amonných solí a dusičnanů. Není použitelný pro hnojiva obsahující močovinu nebo její deriváty, kyanamid a jiné organické dusíkaté sloučeniny.

2 Princip

Dusičnany a dusitany se redukují vodíkem, vznikajícím v silně alkalickém prostředí pomocí Devardovy slitiny na amoniak. Vzniklý amoniak se spolu s původním vytěsní nadbytkem hydroxidu sodného, vydestiluje se a zachytí ve vhodném jímacím roztoku a jeho obsah se stanoví titračně.

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 (HCl), zředěná (1 + 1) (v/v).

Příprava: Do 1000ml kádinky se odměří odměrným válcem 500 ml vody (1), ke kterým se za stálého míchání přidá 500 ml kyseliny chlorovodíkové (2).

4 Devardova slitina (45 % Al, 50 % Cu,+ 5 % Zn). Je vhodné použít komerčně dodanou Devardovu slitinu od ověřeného výrobce, s jemností mletí (90 – 100) % pod 0,25 mm a (50 – 75) % pod 0,075 mm.

5 Kyselina sírová, H_2SO_4, koncentrovaná ρ = 1,84 g/ml.

6 Tris(hydroxymethyl)-aminomethan, (TRIS), $C_4H_{11}NO_3$, M = 121,14 g/mol.

7 Kyselina sírová, odměrný roztok, c(H_2SO_4) = 0,1 mol/l.

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky s asi 900 ml vody (1) se přidá 5,6 ml kyseliny sírové (5), promíchá se, vytemperuje na laboratorní teplotu a doplní vodou (1) po značku.

Stanovení faktoru odměrného roztoku kyseliny je uvedeno v kapitole 5.

8 Hydroxid sodný NaOH, čistý.

9 Hydroxid sodný, roztok c(NaOH) ≈ 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, p.a.

11 Hydroxid sodný, roztok c(NaOH) = 40 g/l.

Příprava: Do 100ml kádinky se naváží se 4 g hydroxidu sodného (10) a rozpustí se v asi 70 ml vody (1) za stálého míchání a chlazení. Po ochlazení se roztok kvantitativně převede do 100ml odměrné baňky a doplní se vodou (1) po značku.

12 Ethanol, 96%.

13 Methylčerveň (volná kyselina).

14 Methylenová modř.

15 Bromkrezolová zeleň.

16 Indikátor bromkrezolová zeleň, roztok, c = 0,1 % (m/V).

Příprava: Do 100ml kádinky se naváží 0,1 g bromkrezolové zeleně (15) a rozpustí se v asi 50 ml ethanolu (12), převede se do 100ml odměrné baňky, doplní se ethanolem (12) po značku a promíchá.

17 Indikátor methylčerveň (volná kyselina, ne sodná sůl), roztok, c= 0,1% (m/V).

Příprava: Do 100ml kádinky se naváží 0,1 g methylčerveně (13) a rozpustí se v asi 50 ml ethanolu (12), převede se do 100ml odměrné baňky a doplní se ethanolem (12) po značku a promíchá.

18 Směsný indikátor Tashiro.

Roztok A: Rozpustí se 0,2 methylčerveně (13) ve 100 ml ethanolu (12).

Roztok B: Rozpustí se 0,1 g methylenové modři (14) ve 100 ml ethanolu (12) za slabého zahřívání.

Smísí se stejné objemy roztoku A a roztoku B.

Barva tohoto indikátoru je v kyselém roztoku červenofialová, v neutrálním šedá a v alkalickém zelená.

19 Síran amonný, $(NH_4)_2SO_4$, M = 132,14 g/mol.

20 Síran amonný, roztok, c($(NH_4)_2SO_4$) = 40 g/l.

Příprava: Naváží se (10 ± 0,001) g síranu amonného (19), předem vysušeného 2 h při 105°C, rozpustí se ve vodě (1) a kvantitativně se převede do 250ml odměrné baňky. Baňka se doplní vodou (1) po značku a promíchá se.

21 Kyselina boritá, H_3BO_3.

22 Kyselina boritá, roztok c(H_3BO_3) = asi 1% (m/v).

Příprava: Do 5000ml kádinky se naváží 50 g kyseliny borité (21), rozpustí se asi v 2000 ml vody (1), přidá se 50 ml roztoku indikátoru bromkrezolové zeleně (16), 35 ml indikátoru methylčerveně (17), 2,5 ml roztoku hydroxidu sodného (11) a vše se důkladně promíchá a doplní vodou (1) na objem 5000 ml. Výsledný roztok je mírně nazelenalý. Roztok se uchovává v plastovém kanystru .

Poznámka

1 Koncentrace kyseliny borité se může pohybovat v rozmezí (10 – 40) g/l v závislosti na použitém přístroji. Je nutné dodržovat doporučení výrobce.

4 Přístroje a pomůcky

1 Analytické váhy s přesností 0,0001 g.

2 Rotační třepačka, (35 – 45) ot/min.

3 Filtrační papír střední a vysoké hustoty.

4 Stohmanova baňka, 500 ml.

5 Automatický destilačně-titrační přístroj.

6 Mineralizační tuby.

5 Postup

5.1 Stanovení faktoru odměrného roztoku kyseliny sírové c(H_2SO_4) = 0,1 mol/l

Do titrační baňky se diferenčně naváží (0,2 – 0,4) g TRIS (6) s přesností na 0,001 g, přidá se asi 15 ml vody (1) a několik kapek indikátoru Tashiro (18). Titruje se odměrným roztokem kyseliny sírové (7) do barevného přechodu ze zelenošedého do červenofialového zbarvení.

Faktor odměrného roztoku se vypočte podle vztahu

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

f_{H2SO4} faktor odměrného roztoku kyseliny sírové (7);

m hmotnost navážky TRIS (6) v g;

0,02423 množství TRIS (6) odpovídající 1 ml odměrného roztoku kyseliny sírové v g/ml;

V_{H2SO4} spotřeba odměrného roztoku kyseliny sírové (7) v ml.

Poznámky

2 *Faktor odměrného roztoku kyseliny sírové se může stanovit s použitím jiných základních látek pro acidobazická stanovení, např. dihydrogenuhličitanu draselného nebo síranu amonného přímo v destilačně titrační jednotce.*

5.2 Kontrola roztoku kyseliny borité

Z připraveného roztoku kyseliny borité (22) se do kádinky nalije asi 10 ml a přidá se jedna kapka odměrného roztoku kyseliny sírové (7). Roztok je vhodný k použití, pokud přídavkem uvedeného množství odměrného roztoku kyseliny zčervená.

5.3 Příprava výluhu vzorku

Do 500ml Stohmanovy baňky se naváží (10 ± 0,001)g vzorku. Ke vzorku v baňce se přidá 50 ml vody (1) a 20 ml kyseliny chlorovodíkové (3). Obsah v baňce se protřepe a nechá se stát, dokud se uvolňuje oxid uhličitý. Poté se přidá 400 ml vody (1), obsah v baňce se třepe 30 min v rotační třepačce při (35 – 45) ot/min. Poté se doplní vodou (1) po značku. Roztok se promíchá a zfiltruje přes suchý filtr střední hustoty do suché nádoby. Je-li roztok zakalený, použije se filtr vysoké hustoty. Filtrát musí být čirý. Prvních 50 ml filtrátu se nepoužije.

5.4 Stanovení dusíku

Před každým použitím destilačního zařízení se nejprve provede kontrola přístroje podle kapitoly 6.

Potom se z výluhů vzorků se pipetuje alikvotní objem vzorku, obsahující (50 – 100) mg dusíku, do destilačních tub a přidá 50ml vody (1) a 3 g Devardovy slitiny (4). Destilační tuba se připojí k destilačnímu zařízení a zahájí se odpovídající program stanovení dusíku, který obsahuje následující kroky: přidání roztoku hydroxidu sodného (9), vydestilování a jímání uvolněného amoniaku do kyseliny roztoku borité (22) a současná titrace odměrným roztokem kyseliny sírové (7). Použité objemy hydroxidu sodného a kyseliny sírové závisí na použitém přístroji a nastaveném programu stanovení.

Na začátku každé série měření vzorků se provede stanovení slepého pokusu a vhodného IRM.

Poznámky

3 *Při použití automatického destilačně-titrační přístroje 2300 Kjeltec Analyser Unit se používá 50 ml roztok hydroxidu sodného (9) a 30 ml roztoku kyseliny borité (22).*

4 *Obsah dusíku lze stanovit také na manuálním mineralizačním, destilačním a titračním zařízení.*

5 *Je nutné vždy dodržovat návod k použití přístroje. Použité chemikálie a jejich koncentrace se mohou lišit podle jednotlivého výrobce.*

6 Kontrola destilačního zařízení

Obsluha přístroje musí dodržovat pokyny výrobce. Přesné postupy destilačního a titračního procesu jsou uvedeny v návodu k použití přístroje.

- Před zahájením měření se z přístroje musí odstranit případná zbytková množství dusíku procesem propařování, zpravidla dvěma cykly s vodou (1).

- Před každým použitím destilačního zařízení se provede kontrolní zkouška s roztokem síranu amonného: Do mineralizační tuby se odpipetuje 10 ml roztoku síranu amonného (20), přidá se 70 ml vody (1) a provede se analýza. Výsledná hodnota se musí pohybovat v rozmezí hodnot (8,42 – 8,54) % dusíku.

- Před zahájením práce s nově připraveným odměrným roztokem kyseliny sírové (7) se provede kontrolní stanovení se síranem amonným: Do mineralizační tuby se diferenčně naváží (0,2 – 0,4) g síranu amonného (19) s přesností na 0,001 g. Přidá se asi 70 ml vody (1) a provede se analýza. Z naměřených hodnot se vypočítá výtěžnost dle uvedeného vztahu. Výsledky jsou vyhovující, pokud jsou hodnoty výtěžnosti v rozmezí (99 – 101) %. Stanovení se provádí minimálně 4 ×.

Výpočet výtěžnosti

$$R_e = 1{,}321 \times \frac{V \times f_{H2SO4}}{m}$$

R_e výtěžnost v %;

V spotřeba odměrného roztoku kyseliny sírové (7) v ml,

f_{H2SO4} faktor odměrného roztoku kyseliny sírové (7),

m navážka síranu amonného (19) v g,

1,321 faktor zahrnující stechiometrii chemické reakce, přepočet na procenta, referenční hodnotu standardu, koncentraci odměrného roztoku a molekulovou hmotnost dusíku.

Poznámky

6 Pokud postup kontroly přístroje neuvádí výrobce v návodu k použití, provádí se kontrola přístroje zařazením vhodného IRM do každé série.

7 Výpočet a vyjádření výsledků

Obsah dusičnanového a amonného dusíku vyjádřený hmotnostním zlomkem w_{Dev} v procentech se vypočte podle vztahu

$$w_{Dev} = \frac{(V_1 - V_2) \times f \times V \times 0{,}002801 \times 100}{m \times a} \qquad \%$$

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),

V objem odměrné baňky se zásobním roztokem vzorku v ml,

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

100 přepočet na procenta,

m navážka vzorku v g,

a pipetovaný alikvotní podíl vzorku v ml.

Obsah dusičnanového dusíku vyjádřený hmotnostním zlomkem ($w_{N\text{-}NO_3}$) se vypočítá podle vztahu

$$w_{N\text{-}NO_3} = w_{Dev} - w_{N\text{-}NH_4} \qquad (\%)$$

kde

w_{Dev} je obsah dusíku stanovený podle Devardy v %,

$w_{N\text{-}NH_4}$ je obsah amonného dusíku stanoveného ve stejném výluhu v %.

8 Literatura

1 Nařízení Evropského parlamentu a rady (ES) č. 2003/2003, příloha IV, postup 2.2.3.

2 ČSN EN 15476 (65 4864) Hnojiva-Stanovení dusičnanového a amonného dusíku podle Devardy.