STANOVENÍ OBSAHU DRASLÍKU ROZPUSTNÉHO VE VODĚ GRAVIMETRICKY

1 Rozsah a účel

Postup je určen pro gravimetrické stanovení vodorozpustného draslíku v draselných hnojivech.

2 Princip

Vzorek se extrahuje vodou za varu. Draslík se z výluhu vysráží tetrafenylboritanem sodným jako nerozpustný tetrafenylboritan draselný.

3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

1 Voda (deionizovaná, demineralizovaná nebo destilovaná).

2 Hydroxid sodný, NaOH.

3 Hydroxid sodný, roztok, c (NaOH) = 10 mol/l.

Příprava: Do 800ml kádinky se naváží 400 g hydroxidu sodného (2), 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 pevně uzavřené plastové lahvi. Roztok je stálý.

4 Chlorid hořečnatý, $MgCl_2.6\ H_2O$.

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

Příprava: Do 400ml kádinky se naváží 100 g chloridu hořečnatého (4), rozpustí se ve 250 ml vody (1) a kvantitativně se převede do 1000ml odměrné baňky. Baňka se doplní vodou (1) po značku a promíchá.

6 Tetrafenylboritan sodný (Na-TFB), $NaB(C_6H_5)_4$.

7 Tetrafenylboritan sodný, srážecí roztok, c ($NaB(C_6H_5)_4$) = 3,5 g/100 ml.

Příprava: 3,5 g tetrafenylboritanu sodného (6) se při laboratorní teplotě rozpustí ve 100ml odměrné baňce asi v 50 ml vody (1). Přidá se 0,5 g jemně rozetřeného hydroxidu hlinitého $Al(OH)_3$ a[RV1] doplní se vodou (1) po značku. Směs se intenzivně třepe např. v rotační třepačce při 35 ot/min alespoň 20 min. Pak se filtruje přes filtr střední hustoty 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 přefiltrovat.

8 Promývací roztok:

Promývací roztok se připraví zředěním srážecího roztoku (7) vodou (1) v poměru (1 : 50) (v : v).

Promývací roztok se připravuje vždy čerstvý.

9 Disodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové, dihydrát, (EDTA).

10 Disodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové, dihydrát, 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 lahvi. Roztok je stálý.

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

Příprava: Do 250ml kádinky se naváží 40 g hydroxidu sodného (2), 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 v pevně uzavřené plastové lahvi. Roztok je stálý.

12 Ethanol, C_2H_5OH, 96%.

13 Fenolftalein, $C_{20}H_{14}O_4$, (FFT).

14 Fenolftalein, roztok, c = 0,5 g /100 ml ethanolu (ρ = 96%), (m/V).

Příprava: Do 100ml kádinky se naváží 0,5 g fenolftaleinu (13), rozpustí se v malém množství ethanolu (12) a kvantitativně se převede do 100ml odměrné baňky. Baňka se doplní po značku ethanolem (12) a promíchá. Roztok je stálý.

15 Formaldehyd, CH_2O, $c(CH_2O)$ = (36 – 38) %.

Je vhodné roztok předem zfiltrovat přes filtr střední hustoty a neutralizovat roztokem hydroxidu sodného (11) na fenolftalein (14). Roztok musí být čirý. Roztok se uchovává ve skleněné lahvi. Roztok se připravuje před každým stanovením čerstvý.

16 Aceton, C_3H_6O.

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

18 Kyselina chlorovodíková, zředěná, c (HCl) ≈ 6 mol/l.

Příprava: Kyselina chlorovodíková (17) se zředí vodou (1) v poměru (1 + 1) (V + V). Roztok se uchovává ve skleněné láhvi. Roztok je stálý.

19 Chlorid draselný, KCl.

20 Bromová voda, nasycený vodný roztok.

Poznámky

1 Pro vyčiření 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 (3) 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, 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 regulací teploty, (120 ± 5) °C.

3 Elektrická topná deska s regulací teploty.

4 Skleněná odsávačka s vodní nebo olejovou vývěvou.

5 Skleněný filtrační kelímek, frita S4, porozita (4 – 16) µm.

Příprava nových frit: Po očištění od skelného prachu se frity vyvaří ve zředěném roztoku kyseliny chlorovodíkové (18), 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 (16), pak se důkladně promyje vodou (1) a nakonec vysuší.

6 Exsikátor.

7 Elektromagnetická míchačka.

8 Rotační třepačka, 35 ot/min.

9 Filtr střední nebo vysoké hustoty.

5 Postup

5.1 Příprava extraktu vzorku

Do 400ml kádinky se naváží přibližně 2,5 g upraveného vzorku s přesností 0,001 g. Při očekávaném obsahu K_2O > 50 % se navažuje přibližně 1 g vzorku s přesností 0,001 g.

Ke vzorku v kádince se přidá 200 ml vody (1) a přikryje hodinovým sklem. Na topné desce se roztok 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 nepoužije. Je-li filtrát zakalený, vzorek se filtruje přes hustý filtrační papír. Filtruje se tak dlouho, až je k dispozici 100 ml čirého filtrátu pro stanovení draslíku.

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

5.2 Úprava extraktu před srážením

Do 250ml kádinky se pipetuje podle očekávaného obsahu draslíku alikvotní část výluhu vzorku podle tabulky 1. Je-li třeba, doplní se objem vodou (1) na objem 50 ml.

Tabulka 1. Pipetovaný objem extraktu vzorku dle očekávaného obsahu oxidu draselného (%).

Očekávaný obsah K_2O (%)	< 10	10 - 20	20 - 50	> 50
Alikvotní podíl výluhu v (ml) pro stanovení draslíku	50	25	10	5

K roztoku v kádince se přidá 10 ml roztoku EDTA (10) a několik kapek roztoku fenolftaleinu (14). Za stálého míchání se po kapkách přidává roztok hydroxidu sodného (3) do vzniku červeného zbarvení a k zajištění jeho přebytku se přidá několik kapek navíc.

Kádinka se přikryje hodinovým 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, hodinové sklo se opláchne vodou (1) do kádinky, přidá se 5 ml roztoku formaldehydu (15) a opět podle potřeby se upraví reakce několika kapkami roztoku hydroxidu sodného (3).

5.3 Srážení

K upravenému roztoku v kádince se ihned za stálého míchání po kapkách pipetou přidává 15 ml roztoku tetrafenylboritanu sodného (7) tak, aby proces srážení trval asi 2 min. V míchání roztoku se vznikající sraženinou tetrafenylboritanu draselného (K-TFB) se pokračuje ještě asi 1 min. Kádinka s obsahem se pak rychle ochladí ve vodní lázni a nechá 10 min stát.

Poznámky

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

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

5 *Má-li filtrát vzorku připravený dle bodu 5.1 tmavou barvu, pipetou se přenese alikvotní část obsahující nejvýše 100 mg K_2O do odměrné baňky o objemu 100 ml. Přidá se bromová voda (20) a přivede se k varu, aby se eliminoval jakýkoli přebytek bromu. Po zchlazení a doplnění na objem se přefiltruje a kvantitativně stanoví draslík v alikvotní části filtrátu.*

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

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

5.4 Stanovení

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 × až 5 × promývacím roztokem (8), vždy asi po 10 ml. Nakonec se sraženina na fritě dvakrát 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 na 0,0001 g.

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

6 Výpočet a vyjádření výsledků

Obsah draslíku v hnojivu, vyjádřený jako K_2O nebo K hmotnostním zlomkem v % w_{K2O} nebo v % w_K, se vypočte podle vztahu

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

$$w_K = \frac{(m_1 - m_2) \times 0{,}1091 \times V \times 100}{m \times a}$$

m hmotnost navážky vzorku v g,

m_1 hmotnost sraženiny K-TFB při vlastním stanovení v g,

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

V objem odměrné baňky se zkušebním roztokem vzorku v ml,

a objem použitého alikvotního podílu výluhu vzorku v ml podle tabulky 1,

1 g tetrafenylboritanu draselného odpovídá 0,1314 g K_2O nebo 0,1091 g K.

Poznámky

7 *Pokud koncentrace draslíku v roztoku slepého pokusu nepřesáhne mez stanovitelnosti, je možno hodnotu m_2 ve výpočtu zanedbat.*

7 Literatura

1 Nařízení (ES) č. 2003/2003, příloha IV, postup 4.1.

2 ČSN EN 15477: Hnojiva - Stanovení obsahu vodorozpustného draslíku.