STANOVENÍ OBSAHU VÁPNÍKU A HOŘČÍKU KOMPLEXOMETRICKY

1 Rozsah a účel

Metoda je určena pro hnojiva vyrobená mletím přírodních materiálů (vápence, dolomity) nebo jejich termickým zpracováním (vápna všech typů) popř. i jiné hmoty s převládající uhličitanovou (vápenatá a hořečnatovápenatá hnojiva) nebo oxidovou resp. hydroxidovou vazbou vápníku a hořčíku a dále se silikátovou vazbou typu hutnických strusek.

2 Princip

Vzorek se rozloží odpařením se zředěnou (1 + 1) kyselinou chlorovodíkovou do sucha a případnou oxidací organických látek několika kapkami kyseliny dusičné a nerozpustný zbytek s vyloučenou kyselinou křemičitou se odfiltruje. Z filtrátu se amoniakem oddělí seskvioxidy a získaný roztok se titruje odměrným roztokem disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové jednak na indikátor fluorexon (calcein) v silně alkalickém prostředí pH > 12 (samotný vápník), jednak při pH 10 na indikátor eriochromčerň T (suma vápníku a hořčíku). Odečtením obou spotřeb se zjistí spotřeba odměrného roztoku di-Na-EDTA odpovídající hořčíku.

Poznámky

1 Rušivé vlivy:

Metalochromní indikátory jsou často citlivé na oxidaci již vzdušným kyslíkem a zbarvení roztoku se při titraci ztrácí. V tom případě se přidá ještě malé množství indikátorové směsi. Ty se dávkují vždy malou lžičkou ze skleněné tyčinky nebo z plastu, kovové náčiní se nesmí používat. Zejména eriochromová čerň je citlivá na oxidaci a na stopy kovových iontů, které ji blokují do komplexů pevnějších, než tvoří s Ca^{2+} nebo s Mg^{2+}.

Nepříliš velký rozdíl konstant stability komplexů stanovených prvků s indikátory a EDTA způsobuje, že se před bodem ekvivalence zpomaluje reakce a změna zbarvení. Roztok EDTA se proto v závěru titrace musí přidávat po kapkách a po každém přidání se roztok zamíchá a sleduje se změna zbarvení. Při titraci na eriochromovou čerň T se reakce poněkud urychlí zahřátím.

Celý pracovní postup, zejména barevné přechody indikátorů, je vhodné předem nacvičit se standardními roztoky.

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 (1 + 1).

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

4 Kyselina dusičná, HNO_3, koncentrovaná, $\rho = 1{,}40\ g/cm^3$.

5 Chlorid amonný, NH_4Cl.

6 Chlorid amonný, NH_4Cl, roztok, $c(NH_4Cl) = 20\ g/100\ ml$.

Příprava: Do 150ml kádinky se naváží 20 g chloridu amonného (5) a rozpustí se v horké vodě (1). Po vychlazení se kvantitativně převede do 100ml odměrné baňky. Roztok se uchovává ve skleněné láhvi a je stálý.

7 Amoniak, NH_4OH, zředěný vodný roztok (1 + 1).

Příprava: Koncentrovaný roztok amoniaku $\rho = 0{,}91\ g/cm^3$ se zředí v poměru (1 + 1) vodou (1). Roztok se uchovává ve skleněné láhvi a je stálý.

8 Etanol, 96%.

9 Metylčerveň, roztok.

Příprava: Ve 100ml odměrné baňce se rozpustí 0,2 g metylčerveně v asi 50 ml etanolu (8), doplní etanolem po značku a promíchá.

10 Dusičnan amonný, NH_4NO_3, roztok, $c(NH_4NO_3) = 1\ g/100\ ml$. Ve 100ml odměrné baňce s asi 40 ml vody (1) se rozpustí 1 g dusičnanu amonného, doplní po značku vodou (1) a promíchá. Roztok se uchovává ve skleněné láhvi a je stálý.

11 Hydroxid draselný, KOH, roztok, $c(KOH) = 20\ g/100\ ml$.

Příprava: Do 250ml kádinky se naváží 20 g hydroxidu draselného, rozpustí se v 50 ml vody (1) a po vychladnutí se převede do 100ml odměrné baňky, doplní po značku vodou (1) a promíchá.

Roztok se uchovává ve skleněné láhvi a je stálý.

12 Kyanid draselný, roztok, $c(KCN) = 2\ g/100\ ml$. POZOR JED !

Příprava: Ve 100ml kádince s asi 40 ml vody (1) se rozpustí 2 g kyanidu draselného, doplní se vodou (1) po značku a promíchá.

13 Tlumivý roztok, pH = 10.

Příprava: V 600ml kádince s asi 200 ml vody (1) se rozpustí 54 g chloridu amonného (5) a přidá se 350 ml roztoku amoniaku (7). Obsah se kvantitativně převede do 1000ml odměrné baňky, doplní vodou (1) po značku a promíchá. Roztok se uchovává ve skleněné láhvi a je stálý.

14 Disodná sůl kyseliny etylendiamintetraoctové, di-Na-EDTA, roztok.

Příprava: Naváží se 18,61 g di-Na-EDTA a rozpustí se ve 250ml kádince ve vodě (1) za mírného zahřívání a po ochlazení se převede do 1000ml odměrné baňky, doplní se po značku vodou (1) a promíchá.

<u>Standardizace (stanovení faktoru) odměrného roztoku c(di-Na-EDTA) = 0,05 mol/l</u>

Skutečná koncentrace odměrného roztoku c(di-Na-EDTA) = 0,05 mol/l (14) se stanovuje titrací na chlorid vápenatý $c(Ca^{2+})$ = 0,05 mol/l (16).

Faktor odměrného roztoku c(di-Na-EDTA) = 0,05 mol/l se stanoví titrací 20 ml roztoku chloridu vápenatého $c(Ca^{2+})$ = 0,05 mol/l (16). Roztok se uchovává v tmavé skleněné láhvi a jeho stálost je pravidelně ověřována roztokem chloridu vápenatého.

Výpočet faktoru odměrného roztoku

$$f = \frac{V_1}{V}$$

V_1 objem roztoku chloridu vápenatého $c(Ca^{2+})$ = 0,05 mol/l (16) (ml),

V spotřeba odměrného roztoku c(di-Na-EDTA) = 0,05 mol/l (14) (ml).

15 Uhličitan vápenatý, $CaCO_3$, vysušený 1 h při 250 ºC.

16 Roztok chloridu vápenatého $c(Ca^{2+})$ = 0,05 mol/l.

Příprava: Naváží se 1,0009 g uhličitanu vápenatého $CaCO_3$ (15) s přesností 0,0001 g, rozpustí se v 150ml kádince v 12 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové (3), mírně se zahřeje do vypuzení CO_2, roztok se kvantitativně převede do 200ml odměrné baňky a po vytemperování se doplní po značku vodou (1) a promíchá. Roztok je stálý jeden měsíc.

17 Chlorid draselný, KCl.

18 Chlorid sodný, NaCl.

19 Fluorexon (calcein), suchá indikátorová směs.

Příprava: 0,1 g indikátoru fluorexon se v achátové třecí misce rozetře s 10 g chloridu draselného (17). Směs se uchovává v tmavé prachovnici s dobře těsnícím závěrem.

20 Eriochromová čerň T, suchá indikátorová směs.

Příprava: 0,1 g indikátoru eriochromové černě T se v achátové třecí misce rozetře s 10 g chloridu sodného (18) nebo draselného (17). Směs se uchovává v tmavé prachovnici s dobře těsnícím závěrem.

4 Přístroje a pomůcky

1 Analytické váhy s přesností 0,0001 g.

2 Byreta skleněná nebo titrační zařízení.

3 Sušárna s možností regulace teploty.

4 Vodní lázeň.

5 Postup

Příprava výluhu vzorku

Rozklad vzorků

Do odpařovací misky se naváží 1 g upraveného vzorku s přesností 0,001 g. Ke vzorku v misce se přidá 25 ml vody (1), miska se přikryje krycím sklem a zvolna se přidá 25 ml zředěné kyseliny chlorovodíkové (3). Po skončení vývinu CO_2 se směs 30 min zahřívá na vodní lázni.

Krycí sklo a stěny misky se opláchnou vodou (1), přidá se několik kapek kyseliny dusičné (4) a směs se odpařuje na vodní lázni do sucha. Odparek se ovlhčí 10 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (2) a znovu se odpaří. Dehydratace se dokončí v sušárně při (110 ± 5) ºC po dobu 30 min. Ne zcela vychladlý odparek se ovlhčí 5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (2), odparek se rozetře tyčinkou a přidá se 50 ml horké vody (1) a za občasného míchání se 20 minut zahřívá na vodní lázni. Filtruje se za horka přes hustý filtr do 400ml kádinky a filtr se několikrát promyje horkou vodou (1) okyselenou kyselinou chlorovodíkovou (3) a nakonec horkou vodou (1).

Zároveň s výluhem vzorku se připraví slepý pokus stejným postupem, ale bez navážky vzorku.

Oddělení prvků amoniakální skupiny

K filtrátu v kádince se přidají 2 g chloridu amonného (5) nebo 10 ml roztoku chloridu amonného (6) a několik kapek roztoku metylčerveně (9) a zahřeje se téměř k varu. Hydroxidy prvků amoniakální skupiny se po kapkách sráží roztokem amoniaku (7) do trvalé změny zbarvení indikátoru z červeného do žlutého a potom se přidají 2 až 3 kapky navíc („až je NH_4OH slabě cítit“). Sraženina se nechá sbalit a usadit a za tepla se filtruje přes filtr vysoké hustoty. Promývá se horkým roztokem dusičnanu amonného (10). Filtrát se jímá do 500ml odměrné baňky. Obsah baňky se po ochlazení doplní vodou (1) po značku a promíchá.

Stanovení obsahu vápníku, sumy vápníku a hořčíku

Titrace vápníku na fluorexon (calcein)

Do 500ml titrační baňky se odpipetuje 50 ml výluhu vzorku a zředí 150 ml vody (1). Přidá se 20 ml roztoku hydroxidu draselného (11) a tolik suché indikátorové směsi fluorexon (19), až je zřetelná žlutozelená fluorescence roztoku při pozorování v bočním světle proti černému pozadí. Titruje se odměrným roztokem di-Na-EDTA (14) do ostrého vymizení žlutozelené fluorescence. Ztitrovaný roztok má být nejvýše slabě růžový. Roztok se musí několikrát „dotitrovat“, až fluorescence zmizí alespoň na dobu 1 min

Titrace sumy vápníku a hořčíku na eriochromovou čerň T

Do 250ml titrační baňky se odpipetuje 50 ml výluhu vzorku. Přidá se (100 – 150) ml horké vody (1), 20 ml tlumivého roztoku (13) a vhodné množství suché indikátorové směsi eriochromová čerň T (20) do zřetelného vínově červeného zabarvení. Titruje se odměrným roztokem di-Na-EDTA (14) do trvalé změny zbarvení z vínově červeného do kovově modrého. Zbarvení se pozoruje proti bílému pozadí.

V každé sérii se provádí též stanovení slepého pokusu a vhodného IRM.

Poznámky

2 *Stechiometrický poměr (EDTA : Me^Z) je při komplexometrii, bez ohledu na náboj kovu, vždy (1 : 1).*

3 *Roztok kyanidu draselného se musí použít především při titraci na eriochromovou čerň T ke stínění iontů Hg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} nebo Ag^{+}, pokud jsou přítomny. Protože roztoky KCN jsou nestálé, je vhodnější použít malé množství tuhé látky, dávkované lžičkou ze skleněné tyčinky. Kyanid se nesmí přidávat do kyselých roztoků a roztoky se nesmějí vylévat do odpadu bez předchozí oxidace např. chlornanem v alkalickém prostředí.*

6 Výpočet a vyjádření výsledků

6.1 Výpočet a vyjádření obsahu vápníku

Obsah vápníku v hnojivu vyjádřený jako Ca hmotnostním zlomkem v procentech w_{Ca} se vypočte podle vztahu

$$w_{Ca} = \frac{(V_1 - V_2) \times f \times 0{,}002004 \times V \times 100}{m \times a} \qquad (\%)$$

V_1 spotřeba odměrného roztoku di-Na-EDTA (14) při titraci vzorku na fluorexon (ml),

V_2 spotřeba odměrného roztoku di-Na-EDTA (14) při titraci slepého pokusu na fluorexon (ml),

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

a objem alikvotního podílu použitý ke stanovení (ml),

m hmotnost navážky vzorku (g),

f faktor odměrného roztoku di-Na-EDTA c ≅ 0,05 mol/l,

0,002004 ekvivalent Ca odpovídající 1 ml odměrného roztoku 0,05 mol/l di-Na-EDTA (g),

100 přepočet na procenta.

Obsah vápníku v hnojivu vyjádřený jako CaO hmotnostním zlomkem v procentech w_{CaO} se vypočte podle vztahu

$$w_{CaO} = \frac{(V_1 - V_2) \times f \times 0{,}002804 \times V \times 100}{m \times a} \quad (\%)$$

0,002804 ekvivalent CaO odpovídající 1 ml odměrného roztoku 0,05 mol/l di-Na-EDTA (g).

Obsah vápníku v hnojivu vyjádřený jako $CaCO_3$ hmotnostním zlomkem v procentech w_{CaCO3} se vypočte podle vztahu

$$w_{CaCO3} = \frac{(V_1 - V_2) \times f \times 0{,}0050045 \times V \times 100}{m \times a} \quad (\%)$$

0,0050045 ekvivalent $CaCO_3$ odpovídající 1 ml odměrného roztoku 0,05 mol/l di-Na-EDTA (g).

6.2 Výpočet a vyjádření obsahu hořčíku

Obsah hořčíku v hnojivu vyjádřený jako Mg hmotnostním zlomkem v procentech w_{Mg} se vypočte podle vztahu

$$w_{Mg} = \frac{[(V_3 - V_4) - (V_1 - V_2)] \times f \times 0{,}00121525 \times V \times 100}{m \times a} \quad (\%)$$

V_1 spotřeba odměrného roztoku di-Na-EDTA (14) při titraci vzorku na fluorexon (ml),

V_2 spotřeba odměrného roztoku di-Na-EDTA (14) při titraci slepého pokusu na fluorexon (ml),

V_3 spotřeba odměrného roztoku di-Na-EDTA (14) při titraci vzorku na eriochromčerň T (ml),

V_4 spotřeba odměr. roztoku di-Na-EDTA(14) při titraci slepého pokusu na eriochromčerň T (ml),

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

a objem alikvotního podílu použitý ke stanovení (ml),

m hmotnost navážky vzorku (g),

f faktor odměrného roztoku di-Na-EDTA c ≅ 0,05 mol/l,

0,00121525 ekvivalent Mg odpovídající 1 ml odměrného roztoku 0,05 mol/l di-Na-EDTA (g),

100 přepočet na procenta.

Obsah hořčíku v hnojivu vyjádřený jako MgO hmotnostním zlomkem v procentech w_{MgO} se vypočte podle vztahu

$$w_{MgO} = \frac{[(V_3 - V_4) - (V_1 - V_2)] \times f \times 0{,}00201522 \times V \times 100}{m \times a} \quad (\%)$$

0,00201522 ekvivalent MgO odpovídající 1 ml odměrného roztoku 0,05 mol/l di-Na-EDTA (g).

Obsah hořčíku v hnojivu vyjádřený $MgCO_3$ hmotnostním zlomkem v procentech W_{MgCO3} se vypočte podle vztahu

$$w_{MgCO3} = \frac{[(V_3 - V_4) - (V_1 - V_2)] \times f \times 0{,}0042155 \times V \times 100}{m \times a} \quad (\%)$$

0,0042155 ekvivalent $MgCO_3$ odpovídající 1 ml odměrného roztoku 0,05 mol/l di-Na-EDTA (g).

Obsahu analytu v původním vzorku na sušinu se vypočte podle vztahu

$$X_{sušina} = \frac{X_{puv.vz.} \times 100}{(100 - w_v)} \quad (\%)$$

$X_{sušina}$ obsah analytu ve vysušeném vzorku (%),

$X_{pův.vz.}$ obsah analytu ve původním vzorku (%),

w_V obsah vlhkosti ve vzorku (%).

6.3 Výpočet a vyjádření sumy vápníku a hořčíku

Sumární obsah vápníku a hořčíku v hnojivu vyjádřený hmotnostním zlomkem v procentech se vypočte podle vztahů

Σ Ca, Mg = $W_{Ca} + W_{Mg}$

Σ CaO, MgO = $W_{Ca}o + W_{MgO}$

Σ $CaCO_3$, $MgCO_3$ = $W_{CaCO3} + W_{MgCO3}$

7 Literatura

1 Příloha č. 2 k vyhlášce č. 273/1998 Sb., ve znění pozdějších předpisů, postup 5.1.1 a 5.2.1.