STANOVENÍ OBSAHU VÁPNÍKU A HOŘČÍKU METODOU FAAS

1 Rozsah a účel

Metoda je určena pro stanovení obsahu vápníku a hořčíku v extraktech vzorků průmyslových hnojiv.

2 Princip

Obsah vápníku a hořčíku se stanoví v extraktech vzorků metodou plamenové 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, 36%, ρ = 1,19 g/ml.

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

Příprava: Do 2000ml odměrné baňky, ve které je asi 500 ml vody (1), se postupně přidá 1000 ml kyseliny chlorovodíkové (2). Obsah baňky se vytemperuje na laboratorní teplotu, doplní se vodou (1) po značku a promíchá.

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

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

5 Roztok lanthanu, roztok c(La) = 20 g/l.

Příprava: 11,73 g oxidu lanthanitého se naváží do 400ml kádinky, po částech se opatrně přidá 120 ml kyseliny chlorovodíkové (3) a rozpustí se za mírného zahřívání. Po rozpuštění se roztok kvantitativně převede do 500ml odměrné baňky, doplní vodou (1) po značku a promíchá. Roztok je stálý nejméně 1 rok.

6 Základní standardní roztok vápníku, c(Ca) = 10 g/l ve 2% roztoku HCl. Používá se komerčně dodávaný roztok od ověřeného výrobce.

7 Základní standardní roztok hořčíku, c(Mg) = 1 g/l ve 2% roztoku HCl. Používá se komerčně dodávaný roztok od ověřeného výrobce.

8 Směsný pracovní standardní roztok vápníku a hořčíku, c(Ca) = 250 mg/l a c(Mg) = 50 mg/l.

Příprava: 5 ml základního standardního roztoku Ca (6) a 10 ml základního standardního roztoku Mg (7) se pipetuje do 200ml odměrné baňky, doplní kyselinou chlorovodíkovou (4) po značku a důkladně promíchá.

9 Kyselina dusičná, HNO_3, koncentrovaná, 65=, ρ = 1,40 g/ml.

10 Promývací roztok.

Příprava: Do 1000ml kónické baňky se k 1000 ml vody (1) zahřáté na teplotu asi (90 ± 5) °C přidá 1 ml kyseliny chlorovodíkové (2). Roztok se promíchá.

11 Acetylen pro FAAS.

12 Vzduch tlakový pro FAAS.

Poznámky

1 Pro přípravu roztoku lanthanu je možno použít i jiné sloučeniny lanthanu při zachování koncentrace La v roztoku.

2 U vzorků s vysokými obsahy fosforu je vhodné zvýšit koncentraci lanthanu v měřených vzorcích a kalibračních roztocích minimálně na 4 g/l.

4 Přístroje a pomůcky

1 Analytické váhy s přesností 0,0001 g.

2 Elektrická topná deska s regulací teploty.

3 Atomový absorpční spektrofotometr s dutokatodovými výbojkami pro stanovované prvky.

4 Filtrační papír střední hustoty, např. Munktell č. 389.

5 Postup

5.1 Příprava kalibrační křivky

Kalibrační roztoky se připraví podle tabulky č. 1

Tabulka č. 1. Příprava směsných kalibračních roztoků pro vápník a hořčík.

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku (8) (ml)	Objem odměrné baňky (ml)	Objem roztoku lanthanu (5) (ml)	c(Ca) (mg/l)	c(Mg) (mg/l)
1	0	200	20	0	0
2	1	250	25	1	0,2
3	2	200	20	2,5	0,5
4	5	250	25	5	1
5	10	250	25	10	2
6	20	200	20	25	5
7	40	200	20	50	10

Baňky se doplní po značku kyselinou chlorovodíkovou (4).

Poznámky

3 Je možné připravit kalibrační křivky pro jednotlivé analyty zvlášť.

4 Koncentrace kyseliny chlorovodíkové a roztoku La v připravených bodech kalibrační křivky a v měřených roztocích vzorků musí být shodná.

5.2 Příprava extraktu vzorku pro stanovení celkového obsahu vápníku a hořčíku

Do odpařovací misky se naváží 1 g upraveného vzorku s přesností 0,0002 g. Ke vzorku v misce se přidá 25 ml vody (1), miska se přikryje krycím sklem a zvolna se přidává 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 (9) 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 30 min v sušárně při (120 ± 5) °C. Ne zcela vychladlý odparek se ovlhčí 5 ml kyseliny chlorovodíkové (2), odparek se rozetře tyčinkou a přidá se 50 ml horké vody (1) a za občasného míchání se 20 min zahřívá na vodní lázni. Horký roztok se filtruje přes filtrační papír (4) do 500ml odměrné baňky.

Filtrační papír se několikrát promyje promývacím roztokem (10) a nakonec horkou vodou (1). Obsah baňky se po ochlazení doplní po značku vodou (1) a promíchá.

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

5.3 Měření obsahu vápníku a hořčíku

Z připraveného extraktu vzorku se do 100ml odměrné baňky podle očekávaného obsahu prvků odpipetuje vhodný objem (a), přidá se 10 ml roztoku lanthanu (5) a baňka se doplní po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové (4). V každé sérii vzorků se provede i stanovení slepého pokusu a vhodného IRM.

Měří se metodou atomové absorpční spektrofotometrie v plameni acetylen-vzduch. Přístroj se nastaví podle doporučení výrobce. Měření kalibračních roztoků, slepých pokusů i vzorků probíhá (3 – 5) s po ustálení signálu (zpravidla 3 s) při vlnové délce 422,7 nm pro vápník a 285,2 nm pro hořčík. Pomocí software přístroje se vyhodnotí obsahy vápníku a hořčíku ve vzorku c_{vz} resp. v slepém pokusu c_s v mg/l.

6 Výpočet a vyjádření výsledků

6.1 Výpočet obsahu vápníku a hořčíku v původním vzorku

Obsah vápníku nebo hořčíku ve vzorku se vypočte podle vztahu

$$w = \frac{(c_{vz} - c_S) \times V \times V_1}{m \times a \times 10000}$$

kde

w hmotnostní zlomek vápníku nebo hořčíku ve vzorku v %,

c_{vz} koncentrace prvku v analyzovaném roztoku v mg/l,

c_s koncentrace prvku v roztoku slepého pokusu v mg/l,

V celkový objem extraktu v ml (500 ml),

m hmotnost navážky vzorku v g,

V_1 celkový objem vzorku po naředění v ml (100 ml),

a alikvotní objem vzorku vzatý k ředění v ml.

Přepočet Ca/CaO: $W_{CaO} = W_{Ca} \times 1{,}3992$

$Ca/CaCO_3$ $W_{CaCO3} = W_{Ca} \times 2{,}497$

$CaO/CaCO_3$ $W_{CaCO3} = W_{CaO} \times 1{,}785$

Přepočet Mg/MgO: $W_{MgO} = W_{Mg} \times 1{,}6583$

Mg/$MgCO_3$ $W_{MgCO3} = W_{Mg}$ x 3,469

MgO/$MgCO_3$ $W_{MgCO3} = W_{MgO} \times 2{,}092$

6.2 Výpočet obsahu vápníku a hořčíku v sušině vzorku

Pro přepočet obsahu vápníku nebo hořčíku W na sušinu se použije vztah:

$$W_{Ns} = W_N \times \frac{100}{s}$$

W obsah vápníku nebo hořčíku v původním vzorku v (%),

S sušina původního vzorku (%).

6.3 Výpočet a vyjádření sumy vápníku a hořčíku

Sumární obsah vápníku a hořčíku v hnojivu vyjádřený hmotnostním zlomkem v procentech se vypočte v původním vzorku i v sušině podle vztahů

Σ Ca, Mg = $W_{Ca} + W_{Mg}$

Σ CaO, MgO = $W_{Ca}o + W_{MgO}$

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

Poznámky

5 *Pokud koncentrace prvku v roztoku slepého pokusu nepřesáhne mez stanovitelnosti, může se hodnota c_s ve výpočtu zanedbat.*

7 Literatura

1 Příloha č. 2 k vyhlášce č. 273/1998 Sb., ve znění pozdějších předpisů, postup 5.1.1 a 5.2.2.