

	Národní referenční laboratoř	Strana	1
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20134.1 - Stanovení obsahu celkového dusíku v močovině titračně	Revize	1

STANOVENÍ OBSAHU CELKOVÉHO DUSÍKU V MOČOVINĚ TITRAČNĚ

1 Rozsah a účel

Postup je vhodný pro stanovení celkového dusíku výhradně v hnojivech na bázi močoviny bez dusičnanů.

2 Princip

Močovinový dusík se varem s kyselinou sírovou převede na amoniak. Amoniak se vytěsňuje nadbytkem hydroxidu sodného, vydestiluje se a zachytí ve vhodném jímácím 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 sírová, H_2SO_4 , koncentrovaná, $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$.
- 3 Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRIS), $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$, $M = 121,14 \text{ g/mol}$.
- 4 Kyselina sírová, odměrný roztok $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky s asi 900 ml vody (1) se přidá 5,6 ml kyseliny sírové (2), roztok se promíchá, vytemperuje na laboratorní teplotu a doplní vodou (1) po značku.

Stanovení faktoru odměrného roztoku kyseliny je uvedeno v kapitole 5.

- 5 Hydroxid sodný NaOH , čistý.
- 6 Hydroxid sodný, roztok $w_{\text{NaOH}} \approx 38 \text{ \% (m/m)}$.
Příprava: Naváží se 610 g hydroxidu sodného (8) a rozpustí se v 1000 ml vody (1) za stálého míchání a chlazení.
- 7 Kyselina boritá, H_3BO_3 .

	Národní referenční laboratoř	Strana	2
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20134.1 - Stanovení obsahu celkového dusíku v močovině titračně	Revize	1

- 8 Kyselina boritá, jímací roztok, $c(\text{H}_3\text{BO}_3) = 1 \text{ \% (m/v)}$.

Příprava: Do 5000ml kádinky se naváží 50 g kyseliny borité (7), rozpustí se asi ve 2000 ml vody (1), přidá se 50 ml roztoku indikátoru bromkrezolové zeleně (15), 35 ml indikátoru methylčerveně (16), 2,5 ml roztoku hydroxidu sodného (10) a vše se důkladně promíchá a doplní vodou (1) na objem 5000 ml. Výsledný roztok je mírně nazelenalý. Roztok se uchovává v plastovém kanystru.

- 9 Hydroxid sodný NaOH, p.a.

- 10 Roztok hydroxidu sodného, $c(\text{NaOH}) = 40 \text{ g/l}$.

Příprava: Do 100ml kádinky se naváží se 4 g hydroxidu sodného (9) a rozpustí se v asi 50 ml vody (1) za stálého míchání a chlazení. Po ochlazení se kvantitativně převede do 100ml odměrné baňky a doplní vodou (1) po značku.

- 11 Ethanol, 96%.

- 12 Methylčerveně (volná kyselina).

- 13 Methylenová modř.

- 14 Bromkrezolová zeleň.

- 15 Indikátor bromkrezolová zeleň, roztok $c = 0,1 \text{ \% (m/V)}$.

Příprava: Do 100ml kádinky se naváží 0,1 g bromkrezolové zeleně (14) a rozpustí se v asi 50 ml ethanolu (11). Roztok se převede do 100ml odměrné baňky, doplní se ethanollem (11) po značku a promíchá.

- 16 Indikátor methylčerveně (volná kyselina, ne sodná sůl), roztok, $c = 0,1 \text{ \% (m/V)}$.

Příprava: Do 100ml kádinky se naváží 0,1 g methylčerveně (12) a rozpustí se v asi 50 ml ethanolu (11). Roztok se převede do 100ml odměrné baňky a doplní se ethanollem (11) po značku a promíchá.

- 17 Směsný indikátor Tashiro.

Roztok A: Rozpustí se 0,2 g methylčerveni (12) ve 100 ml ethanolu (11).

Roztok B: Rozpustí se 0,1 g methylenové modři (13) ve 100 ml ethanolu (11) 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.

- 18 Síran amonný, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $M = 132,14 \text{ g/mol}$.

	Národní referenční laboratoř	Strana	3
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20134.1 - Stanovení obsahu celkového dusíku v močovině titračně	Revize	1

19 Sírán amonný, roztok, $c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 40 \text{ g/l}$.

Příprava: Naváží se $(10 \pm 0,001) \text{ g}$ síranu amonného (18), 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.

20 Katalyzátor Cu – tableta s obsahem $0,4 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a $3,5 \text{ g K}_2\text{SO}_4$.

21 Katalyzátor Se – tableta s obsahem $3,5 \text{ mg Se}$ a $3,5 \text{ g K}_2\text{SO}_4$.

22 Směsný katalyzátor s obsahem Cu a Se.

Příprava: Z celkového množství $1000 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ (19) se odebere $(100 - 200) \text{ g}$ a jemně se roztře s 5 g selenu (21) a 50 g síranu měďnatého (20). Rozetřená směs se dokonale promíchá se zbylým množstvím síranu sodného (19). Směsný katalyzátor se uchovává v uzavřené plastové láhvi při laboratorní teplotě na suchém místě.

Poznámka

- 1 *Koncentrace kyseliny borité se může pohybovat v rozmezí $(10 - 40) \text{ g/l}$ v závislosti na použitém přístroji. Je nutné dodržovat doporučení výrobce.*
- 2 *Jednu tabletu katalyzátoru Cu (20) společně s jednou tabletou katalyzátoru Se (21) lze nahradit 5 g směsného katalyzátoru (22).*

4 Přístroje a pomůcky

- 1 Analytické váhy s přesností $0,0001 \text{ g}$.
- 2 Mineralizační zařízení.
- 3 Mineralizační tuby.
- 4 Automatický destilačně-titrační přístroj.
- 5 Ultrazvuková lázeň

5 Postup

5.1 Stanovení faktoru odměrného roztoku kyseliny sírové $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$

Do titrační baňky se diferenčně naváží $(0,2 - 0,4) \text{ g}$ TRIS (3) s přesností na $0,001 \text{ g}$, přidá se asi 15 ml vody (1) a několik kapek indikátoru Tashiro (17). Titruje se odměrným roztokem kyseliny sírové (4) do barevného přechodu ze zelenošedého do červenofialového zbarvení.

Faktor odměrného roztoku se vypočte podle vztahu

$$f_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m}{0,02423 \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$$

$f_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ faktor odměrného roztoku kyseliny sírové (4),

Schválil: RNDr. Jiří Zbírál, PhDr., ředitel NRL

Platné od: 20. 1. 2020

	Národní referenční laboratoř	Strana	4
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20134.1 - Stanovení obsahu celkového dusíku v močovině titračně	Revize	1

m hmotnost navážky TRIS (3) v g,

0,02423 množství TRIS odpovídající 1 ml odměrného roztoku kyseliny sírové v g/ml,

$V_{H_2SO_4}$ spotřeba odměrného roztoku kyseliny sírové (4) v ml.

Poznámky

- 3 *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 (8) se do kádinky nalije asi 10 ml a přidá se jedna kapka odměrného roztoku kyseliny sírové (4). Roztok je vhodný k použití, pokud přídatkem uvedeného množství odměrného roztoku kyseliny zčervená.

5.3 Příprava mineralizátu vzorku

Do mineralizační tuby se naváží podle předpokládaného obsahu dusíku v hnojivu takové množství vzorku, které odpovídá (30 – 100) mg dusíku s přesností 0,001 g. Přidá se 15 ml koncentrované kyseliny sírové (2), 1 tableta katalyzátoru selenu (21) a 1 tableta katalyzátoru mědi (20), alternativně nejsou-li k dispozici tablety, přidá se 5 g směsného katalyzátoru (22).. Mineralizační tuba se umístí do mineralizačního zařízení a dále se postupuje podle pokynů na jeho obsluhu. Na mineralizačním zařízení se spustí program mineralizace podle návodu na obsluhu mineralizačního zařízení. Mineralizace probíhá asi 2 h. Po dokončení mineralizace se obsah tub nechá (5 – 10) min chladit a poté se opatrně zředí maximálně 50 ml destilované vody (1), vkládá-li se tuba přímo do destilačně titračního automatu. Jinak po ochlazení se obsah tuby převede do 200 ml odměrné baňky a doplní se vodou (1) po značku, promíchá a k měření se použije alikvot, zpravidla 30 ml mineralizátu nebo dle obsahu dusíku.

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

Poznámky

- 4 *Doporučuje se ředit mineralizát částečně teplý, aby se zabránilo zpětnému vykrystalizování solí, které se těžko rozpouštějí. Zředování se musí provádět velmi opatrně.*
- 5 *K rozrušení vykrystalizované soli lze použít ultrazvukovou lázeň.*

5.4 Stanovení dusíku

Před každým použitím destilačního zařízení se nejprve přístroj zkontroluje podle kapitoly 6.

Destilační tuba s mineralizátem se připojí k destilačnímu zařízení, a zahájí se odpovídající program stanovení dusíku, který obsahuje následující kroky: přidání roztoku hydroxidu sodného (6), vydestilování a jímání uvolněného amoniaku do kyseliny roztoku borité (8)

	Národní referenční laboratoř	Strana	5
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20134.1 - Stanovení obsahu celkového dusíku v močovíně titračně	Revize	1

a současná titrace odměrným roztokem kyseliny sírové (4). Použité objemy hydroxidu sodného a kyseliny sírové závisí na použitém přístroji a nastaveném programu stanovení.

Poznámky

- 6 *Při použití automatického destilačně-titračního přístroje 2300 Kjeltec Analyser Unit se používá 50 ml roztok hydroxidu sodného (6) a 30 ml roztoku kyseliny borité (8).*
- 7 *Obsah dusíku se lze stanovit také na manuálním mineralizačním, destilačním a titračním zařízení.*
- 8 *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 destilovanou vodou.

- Před každým použitím destilačního zařízení se provede kontrolní zkouška s roztokem síranu amonného: Do mineralizační tuby se odpipetuje 10 ml roztoku síranu amonného (19), 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 (4) se provede kontrolní stanovení se síranem amonným: Do mineralizační tuby se diferencně naváží (0,2 – 0,4) g síranu amonného (18) s přesností na 0,001 g. Přidá se asi 70 ml vody (1) a provede 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

$$R_e = 1,321 \times \frac{V \times f_{H_2SO_4}}{m}$$

R_e výtěžnost v %,

V spotřeba odměrného roztoku kyseliny sírové (4) v ml,

$f_{H_2SO_4}$ faktor odměrného roztoku kyseliny sírové (4),

m navážka síranu amonného (18) v g,

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

Poznámky

	Národní referenční laboratoř	Strana	6
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20134.1 - Stanovení obsahu celkového dusíku v močovíně titračně	Revize	1

9 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 dusíku vyjádřený hmotnostním zlomkem w_N v procentech se vypočte podle vztahu

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

V_1	spotřeba odměrného roztoku kyseliny sírové(4) na vzorek v ml,
V_2	spotřeba odměrného roztoku kyseliny sírové(4) na slepý pokus v ml,
f	faktor odměrného roztoku kyseliny sírové 0,1 mol/l,
V	objem odměrné baňky se zásobním roztokem vzorku v ml,
0,002801	množství dusíku odpovídající 1 ml odměrného roztoku kyseliny sírové (4) v g/ml,
100	přepočet na procenta,
m	navážka vzorku v g,
a	pipetovaný alikvotní podíl vzorku v ml.

8 Literatura

- 1 Nařízení Evropského parlamentu a rady (ES) č. 2003/2003, příloha IV, postup 2.3.3.
- 2 ČSN EN 15478 Hnojiva – Stanovení celkového dusíku v močovíně.

Schválil: RNDr. Jiří Zbíral, PhDr., ředitel NRL
Platné od: 20. 1. 2020