STANOVENÍ OBSAHU CELKOVÉHO FOSFORU GRAVIMETRICKY

1 Rozsah a účel

Postup je určen pro gravimetrické stanovení celkového fosforu ve fosforečných hnojivech.

2 Princip

Fosfor se z hnojiva extrahuje za definovaných podmínek směsí kyseliny dusičné a kyseliny sírové. Fosforečnanové ionty se z kyselého extraktu případně po hydrolýze vysrážejí srážecím činidlem jako fosfomolybdenan chinolinu.

3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

1 Voda (deionizovaná, demineralizovaná nebo destilovaná).

2 Kyselina sírová, H_2SO_4, koncentrovaná, $\rho(H_2SO_4) = 1{,}84$ g/ml.

3 Kyselina dusičná, HNO_3, koncentrovaná, $\rho(HNO_3) = 1{,}4$ g/ml.

4 Molybdenan sodný, dihydrát, $Na_2MoO_4.2H_2O$.

5 Kyselina citronová, monohydrát, $C_6H_8O_7.H_2O$.

6 Chinolin C_5H_7N, M = 129,16 g/mol.

7 Aceton, C_3H_6O.

8 Molybdenan amonný, tetrahydrát, $(NH_4)_6Mo_4O_{24}.4H_2O$.

9 Srážecí činidlo.

Příprava roztoku A: 350 g molybdenanu sodného (4) se rozpustí v 500 ml vody (1).

Příprava roztoku B: 300 g kyseliny citronové (5) se rozpustí v 500 ml vody (1) a přidá se 425 ml koncentrované kyseliny dusičné (3).

Příprava roztoku C: Celý objem roztoku A se opatrně nalije za stálého míchání do roztoku B.

Příprava srážecího činidla: K 250 ml vody (1) se přidá 175 ml kyseliny dusičné (3) a 25 ml chinolinu (6). Tento roztok se nalije do roztoku C, pečlivě promíchá a nechá se stát přes noc v temnu. Poté se zfiltruje přes skládaný filtr, k filtrátu se přidá 1400 ml acetonu (7) a doplní se vodou (1) na objem 5000 ml.

Roztok se uchovává v plastové lahvi při laboratorní teplotě a je stálý asi 3 měsíce.

10 Kyselina chlorovodíková, HCl, koncentrovaná, $\rho(HCl) = 1{,}19$ g/ml.

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

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

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

12 Hydroxid sodný, NaOH.

13 Hydroxid sodný, roztok, c(NaOH) ≈ 20 %.

Příprava: Naváží se 200 g hydroxidu sodného (12) a rozpustí se za stálého míchání v asi 1000 ml vody (1).

Roztok se uchovává v pevně uzavřené plastové lahvi s minimálním objemem vzduchu nad roztokem. Za těchto podmínek je roztok stálý nejméně 6 měsíců.

Poznámky

1 Chinolin musí být bezbarvý, jinak se musí přečistit destilací.

2 Ke srážení je možno použít i molybdenan amonný:

Příprava roztoku A: 100 g molybdenanu amonného (8) se rozpustí ve 300 ml vody (1).

Příprava roztoku B: 120 g kyseliny citronové (5) se rozpustí ve 200 ml vody (1) a přidá se 170 ml koncentrované kyseliny dusičné (3).

Příprava roztoku C: K 70 ml koncentrované kyseliny dusičné (3) se přidá 10 ml chinolinu (6).

Příprava srážecího činidla: K roztoku B se pomalu a za stálého míchání přilije roztok A. Po důkladném promíchání se přidá roztok C a doplní se vodou (1) na objem1000 ml. Nechá se dva dny stát na tmavém místě a poté se zfiltruje přes skleněnou fritu. Roztok je stálý asi 3 měsíce.

4 Přístroje a pomůcky

1 Analytické váhy s přesností 0,0001 g.

2 Elektrická topná deska s regulací teploty.

3 Laboratorní pec nebo sušárna s regulací teploty.

4 Skleněná odsávačka s vodní nebo olejovou vývěvou.

5 Skleněný filtrační kelímek, frita S4, porozita 4 až 16 μm.

6 Exsikátor.

7 Skládaný filtr střední hustoty, např. KA5/M (Filpap) nebo 42 (Whatman).

Poznámky

3 Příprava nových frit:

Po očištění od skelného prachu se frity vyvaří v zředěném roztoku kyseliny chlorovodíkové (11), pak se několikrát promyjí vodou (1).

4 *Čištění použitých frit:*

Hlavní podíl sraženiny se vymyje proudem vody. Pak se frita nechá vyluhovat (1,5 – 2) h v roztoku hydroxidu sodného (13), důkladně se opláchne vodou a následně se frita nechá vyluhovat (1,5 – 2) h ve zředěném roztoku kyseliny chlorovodíkové (11). Po důkladném promytí vodou (i porézní přepážka se musí promýt, proto se doporučuje prosátí vody fritou) a opláchnutí vodou (1) se vysuší.

5 Postup

5.1 Příprava extraktu vzorku

Naváží se (2,5 ± 0,001) g zkušebního vzorku do 400ml kádinky. Přidá se 15 ml vody (1) a zamíchá se, aby se vytvořila suspenze. Přidá se 20 ml kyseliny dusičné (3) a poté se opatrně přidá 30 ml kyseliny sírové (2). Teprve po zklidnění případné počáteční prudké reakce se začne obsah kádinky pomalu zahřívat na topné desce až k varu, který se udržuje 30 min. Poté se sejme z topné desky a po zchladnutí se obsah kádinky kvantitativně převede vodou (1) do 500ml odměrné baňky. Po vytemperování se doplní po značku, promíchá a zfiltruje přes suchý skládaný filtr, přičemž se prvních 50 ml filtrátu se nepoužije.

5.2 Úprava extraktu před srážením

Do 500ml Erlenmeyerovy baňky se pipetuje se alikvotní podíl extraktu obsahující asi 0,01 g P_2O_5, přidá se 15 ml kyseliny dusičné (3) a doplní se vodou (1) na přibližně 100 ml.

Pokud se v roztoku předpokládá přítomnost metafosforečnanů, pyrofosforečnanů nebo polyfosforečnanů, provede se před srážením hydrolýza alikvotního podílu extraktu následujícím postupem: obsah Erlenmeyerovy baňky se přivede zvolna k varu a udržuje se při této teplotě 1 h (do ukončení hydrolýzy). Při hydrolýze je třeba zabránit ztrátám vystříknutím a přílišnému zmenšení počátečního objemu (na více než polovinu) odpařením, např. použitím zpětného chladiče nebo zakrytím kádinky hodinovým sklem. Po dokončení hydrolýzy se objem upraví vodou (1) na původní objem.

5.3 Srážení

Upravený roztok v Erlenmeyerově baňce se zahřeje až téměř k varu na elektrické topné desce a za stálého míchání se opatrně přidá 40 ml srážecího činidla (9). Var musí nastat do přibližně 10 min po přidání srážecího činidla. Jakmile obsah baňky začne vřít, Erlenmayerova baňka se odstaví z topné desky a za občasného zamíchání se nechá obsah v baňce vychladnout.

Poznámky

5 Po srážení se roztok v Erlenmeyerově baňce může také umístit na vroucí vodní lázeň, kde se ponechá 15 min za občasného protřepání.

6 Roztok se sraženinou je možné ponechat v Erlenmeyerově baňce pod digestoří přes noc.

5.4 Stanovení

Po zchladnutí se sraženina filtruje přes fritu předem vysušenou 30 min při (250 ± 10) °C, vychlazenou v exsikátoru a zváženou.

Sraženina se na fritě několikrát promyje asi 30 ml vody (1). Voda (1) se přidává až po téměř dokonalém odsátí předešlé promývací vody. Nakonec se sraženina odsaje zcela do sucha. Frita suší do konstantní hmotnosti při (250 ± 10) °C (obvykle 15 až 30 min). Po vychladnutí v exsikátoru na teplotu laboratoře se zváží s přesností 0,0001 g.

V každé sérii vzorků se provede stanovení slepého pokusu a vhodného IRM.

Poznámky

7 Alternativně lze fritu se sraženinou vysušit v sušárně při teplotě (195 ± 5) °C po dobu 90 minut.

6 Výpočet a vyjádření výsledků

Obsahu fosforu v hnojivu vyjádřený jako P_2O_5 nebo P hmotnostním zlomkem v procentech w_{P2O5} nebo w_P se vypočte podle vztahu

$$w_{P2O5} = \frac{m_1 \times 0{,}032074 \times V \times 100}{m \times a} \quad (\%)$$

$$w_P = \frac{m_1 \times 0{,}013984 \times V \times 100}{m \times a} \quad (\%)$$

kde

V je objem odměrné baňky s extraktem vzorku v ml,

a objem alikvotního podílu extraktu použitý ke stanovení v ml,

m hmotnost navážky vzorku v g,

m_1 hmotnost sraženiny fosfomolybdenanu chinolinu v g.

1 g fosfomolybdenanu chinolinu odpovídá 0,032074 g P_2O_5 nebo 0,013984 g P.

Poznámky

8 Hodnotu obsahu celkového P_2O_5 je možné použít pro výpočet poměru Cd/P_2O_5 nebo $K_2O:P_2O_5$.

7 Literatura

1 Nařízení (ES) č. 2003/2003, příloha IV, postup 3.1.1, 3.2.

2 ČSN EN 15956: Hnojiva - Extrakce fosforu rozpustného v anorganických kyselinách.

3 ČSN EN 15959: Hnojiva - Stanovení vyextrahovaného fosforu.