 Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský	Národní referenční laboratoř	Strana	1
	<b>Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv</b>	Vydání	1
	20223.1 – Stanovení reaktivity	Revize	0

## STANOVENÍ REAKTIVITY

### 1 Rozsah a účel

Tato metoda popisuje postup stanovení reaktivity ve vápenatých, hořečnato-vápenatých uhličitanových a křemičitanových materiálech určených pro vápnění půd.


### 2 Princip

Rychlost a efektivnost neutralizační schopnosti vápenatých materiálů se stanoví metodou potenciometrické titrace vodní suspenze vzorku kyselinou chlorovodíkovou.

### 3 Chemikálie

Používají se pouze chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

- 1 Voda (deionizovaná, demineralizovaná nebo destilovaná).
- 2 Kyselina chlorovodíková, HCl, 35%,  $\rho(\text{HCl}) = 1,19\text{g/ml}$ .
- 3 Kyselina chlorovodíková, standardní odměrný roztok,  $c(\text{HCl}) = 5,0\text{ mol/l}$ .  
Příprava: Do 1000ml odměrné baňky se 400ml vody (1) se opatrně přidá 442 ml kyseliny chlorovodíkové (2), vytemperuje se na laboratorní teplotu, doplní vodou (1) po značku a promíchá.
- 4 Kyselina chlorovodíková, zředěná, hmotnostní zlomek  $w(\text{HCl}) \sim 25\%$ .  
Příprava: Do 100ml odměrné baňky s 20ml vody (1) se opatrně přidá 70 ml kyseliny chlorovodíkové (2), vytemperuje se na laboratorní teplotu, doplní vodou (1) po značku, promíchá a uzavře zátkou. Roztok se používá na čištění elektrody.
- 5 Uhličitan vápenatý,  $\text{CaCO}_3$ , hmotnostní zlomek  $w(\text{CaCO}_3) \geq 99\%$ , vysušený 3 h při teplotě  $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$ .
- 6 Silikonové odpěňovací činidlo.
- 7 Standardní tlumivý roztok I,  $\text{pH} = 2,0$ ; komerčně dodávaný ověřený roztok.
- 8 Standardní tlumivý roztok II,  $\text{pH} = 4,0$ ; komerčně dodávaný ověřený roztok.
- 9 Hydrogenuhličitan draselný,  $\text{KHCO}_3$ , vysušený 1 h při teplotě  $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ .
- 10 Ethanol, 96%.
- 11 Indikátor methyloranž.  
Příprava: Do 100ml odměrné baňky s asi 20 ml ethanolu (10) se převede navážka  $(0,04 \pm 0,001)\text{ g}$  indikátoru. Po rozpuštění se baňka doplní ethanollem (10) po značku, promíchá a uzavře zátkou.
- 12 Kyselina dusičná,  $\text{HNO}_3$ , 63 %,  $\rho(\text{HNO}_3) = 1,385\text{ g/ml}$ .

 Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský	Národní referenční laboratoř	Strana	2
	<b>Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv</b>	Vydání	1
	20223.1 – Stanovení reaktivity	Revize	0

#### 4 Přístroje a pomůcky

- 1 Laboratorní váhy s přesností 0,001 g.
- 2 pH metr, minimální rozlišení 0,05 pH jednotky, s vhodnou skleněnou elektrodou a kalomelovou nebo jinou referenční elektrodou nebo s kombinovanou elektrodou.
- 3 Magnetická míchačka.
- 4 Magnetické míchadlo, průměr  $(9 \pm 1)$  mm s délkou  $(50 \pm 1)$  mm, s centrální kružnicí.
- 5 Skleněná automatická byreta s kohoutem o objemu 25 ml.
- 6 Nízká skleněná kádinka o objemu 250 ml, vnitřní průměr 65 mm.
- 7 Stopky.
- 8 Filtrační papír střední hustoty se střední rychlostí filtrace.

#### 5 Postup

##### 5.1 Stanovení faktoru odměrného roztoku HCl, $c(\text{HCl}) = 5,0 \text{ mol/l}$

Do 250ml titrační baňky se naváží 5 g  $\text{KHCO}_3$  (9) s přesností 0,0001 g, přidá se 50 ml vody (1). Po rozpuštění hydrogenuhličitanu draselného se přidají 2 až 3 kapky indikátoru (11) a titruje se odměrným roztokem kyseliny chlorovodíkové (3) do slabě růžového zbarvení. Poté se krátkým povařením, minimálně 15 min, z roztoku odstraní  $\text{CO}_2$ , chladí se přikryté hodinovým sklíčkem. Po ochlazení se titruje do stálého růžového zbarvení. Zaznamená se spotřeba odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové (3). Titrace se provede v šesti opakováních.

Faktor odměrného roztoku HCl (3) se pro jednotlivá opakování vypočte podle vztahu

$$f_{\text{H}} = \frac{m_{\text{K}}}{0,5 \times V_{\text{H}}}$$

$m_{\text{K}}$  hmotnost navážky hydrogenuhličitanu draselného (9) v (g),


0,5 množství  $\text{KHCO}_3$ , které odpovídá objemu 1 ml 5,0 mol/l HCl (3),

$V_{\text{H}}$  spotřeba odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové (3) na titraci v (ml).

Výsledný faktor odměrného roztoku kyseliny chlorovodíkové (3) je průměrná hodnota všech stanovení  $f_{\text{H}}$ .

#### Poznámky

- 1 Slabě růžové zbarvení titrovaného roztoku (5.1) musí být stále nejméně 1 min.
- 2 Pokud se po titraci růžové zbarvení nemění na žluté, byl roztok přetitrován a titraci je třeba zopakovat.

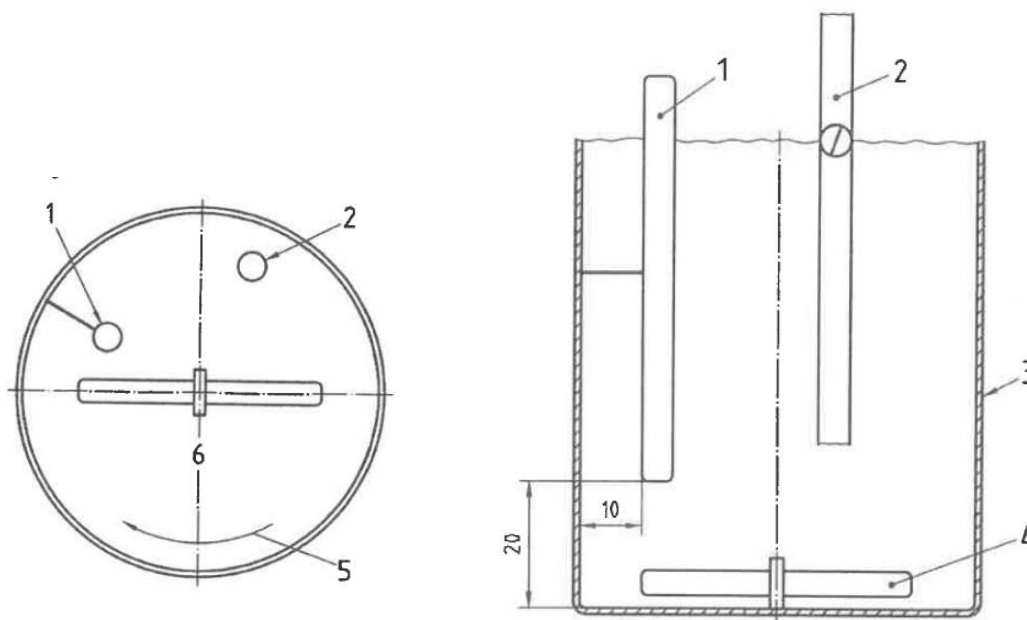
 Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský	Národní referenční laboratoř	Strana	3
	<b>Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv</b>	Vydání	1
	20223.1 – Stanovení reaktivity	Revize	0

- 3 Ke stanovení faktoru odměrného roztoku 5M HCl je možné použít navážku chemikálie TRIS (Tris(hydroxymethyl)-aminomethan) a indikátor Tashirol. Indikátor se připraví rozpuštěním 0,2 g methylčerveně a 0,1 g methylenové modři ve 100 ml ethanolu za mírného zahřívání.

## 5.2 Sestavení přístroje pro titraci

Podle obrázků č. 1 a č. 2 se sestaví zařízení pro titraci s použitím magnetické míchačky, pH metru a skleněné byrety. Na magnetické míchačce se nastaví otáčky v rozsahu (500 – 600) ot/min. Kapilára byrety ani elektroda se nesmějí dotýkat stěny kádinky.


**Obrázek č. 1. Uspořádání zkušebního přístroje – půdorys a bokorys.**



### Legenda:

- 1 elektroda
- 2 byreta
- 3 skleněná kádinka o objemu 250 ml (průměr 65 mm)
- 4 magnetické míchadlo
- 5 směr míchání
- 6 magnetická míchačka

Rozměry vzdálenosti elektrody ode dna a stěny jsou uvedeny v (mm).

 Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský	Národní referenční laboratoř	Strana	4
	<b>Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv</b>	Vydání	1
	20223.1 – Stanovení reaktivity	Revize	0

### 5.3 Přesné nastavení pracovních podmínek

Podle příslušného návodu k použití přístroje se provede kalibrace pH metru za pomoci dvou tlumivých roztoků (7, 8). Do kádinky (6) se naváží ( $5,0 \pm 0,01$ ) g  $\text{CaCO}_3$  (5), přidá se 100 ml vody (1) a kapka odpěňovacího činidla (6). Kádinka se ihned umístí na magnetickou míchačku. Po zapnutí míchání se do roztoku vloží elektroda a kapilára byrety. Zapnou se stopky a zahájí se proces titrace roztokem kyseliny chlorovodíkové (3). V první fázi se kyselina přidává v rychlé sekvenci do dosažení hodnoty pH 2,5, poté se přidává kyselina chlorovodíková (3) po kapkách, kdy se udržuje pH roztoku na hodnotě 2,0. Během 10minutového intervalu se rozpustí veškerý uhličitán vázaný v naváženém množství  $\text{CaCO}_3$ . Teoretická spotřeba kyseliny chlorovodíkové (3) na titraci 5 g  $\text{CaCO}_3$  je ( $20 \pm 0,2$ ) ml. V průběhu titrace nesmí pH klesnout pod hodnotu 2,0 o více než 0,2 jednotky pH, a to ani na krátkou dobu.

#### Poznámky

4 Elektroda pH metru musí při titraci reagovat na změnu hodnoty pH rychle. Při zpomalení reakce je potřeba elektrodu očistit pomocí zředěné kyseliny chlorovodíkové (4).

### 5.4 Stanovení reaktivity vzorků

#### 5.4.1 Titrační stanovení reaktivity uhličitánových materiálů

Do kádinky (6) se naváží ( $5,0 \pm 0,01$ ) g původního vzorku předem vysušeného do konstantní hmotnosti při ( $105 \pm 2$ ) °C, přidá se 100 ml vody (1) a kapka odpěňovacího činidla (6). Kádinka se ihned umístí na magnetickou míchačku. Po zapnutí míchání se do roztoku vloží elektroda a kapilára byrety. Zapnou se stopky a zahájí se proces titrace roztokem kyseliny chlorovodíkové (3). V první fázi se kyselina přidává v rychlé sekvenci do dosažení hodnoty pH 2,5, poté se kyselina chlorovodíková (3) přidává po kapkách a pH roztoku se udržuje na hodnotě 2,0. Po uplynutí 10 min se titrace ukončí a zaznamená se spotřebované množství HCl (3) na titraci (Vsp). Hodnota Vsp se použije pro výpočet reaktivity A(titr.). V průběhu titrace nesmí pH klesnout pod hodnotu 2,0 o více než 0,2 jednotky pH, a to ani na krátkou dobu.


#### 5.4.2 Titrační stanovení reaktivity křemičitanových materiálů

Postup stanovení reaktivity křemičitanových materiálů určených k vápnění se shoduje s postupem (5.4.1) včetně zaznamenání spotřebovaného množství HCl (3) na titraci (Vsp). Ihned po ukončení titrace se suspenze filtruje do 100ml PE lahvičky bez předchozího oplachu elektrody. Ze získaného filtrátu se odebere 1 ml do 100ml odměrné baňky s asi 50 ml vody (1), přidá se 13,8 ml  $\text{HNO}_3$  (12) a po vychlazení na laboratorní teplotu se baňka doplní vodou (1) po značku. V ředěném roztoku se stanoví obsahy vápníku (Ca) a hořčíku (Mg) metodou ICP-OES. Naměřené hodnoty Ca a Mg v (mg/l) se použijí pro výpočet reaktivity B(ICP). Pro výpočet se použije celkový objem 100 ml přidané vody (1) spolu s objemem kyseliny chlorovodíkové (3), spotřebované na titraci vzorku (Vsp).

#### Poznámky

5 Koncentrace kyseliny dusičné v měřeném vzorku je 2 mol/l.

6 Je-li původní vzorek velmi nehomogenní, je nutné provést více paralelních stanovení reaktivity.

 Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský	Národní referenční laboratoř	Strana	5
	<b>Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv</b>	Vydání	1
	20223.1 – Stanovení reaktivity	Revize	0

### 5.4.3 Stanovení neutralizační hodnoty

Neutralizační hodnota se stanoví podle JPP ÚKZÚZ, postup č. 20222.1 Stanovení neutralizační konstanty. Neutralizační hodnota je součástí výpočtu reaktivity.

## 6 Výpočet a vyjádření výsledků

### 6.1 Výpočet reaktivity uhličitanových materiálů – A(titr.)

Reaktivita uhličitanových materiálů se vyjadřuje v hmotnostních procentech podle vztahu:

$$A_{titr.} = \frac{V_{sp} \times f_H \times 14,0 \times 100}{m_t \times N_d}$$

kde

$V_{sp}$  je objem spotřebované 5,0 mol/l HCl (3) na titraci vzorku (ml),

$f_H$  faktor 5,0 mol/l HCl (3) použité na titraci vzorku,

$m_t$  hmotnost navážky vysušeného původního vzorku (g),

$N_d$  neutralizační hodnota zkušební vzorku, vyjádřená v sušině (%),

14,0 desetina hmotnosti CaO v (mg) neutralizovaná 1 ml 5,0 mol/l HCl (3).

### 6.2 Výpočet reaktivity křemičitanových materiálů B(ICP)


Reaktivita křemičitanových materiálů se vyjadřuje v hmotnostních procentech podle vztahu:

$$B_{ICP} = \frac{(D + E \times F_{MgO}) \times 100}{N_d}$$

kde

D je CaO rozpuštěný během 10 minut podle vztahu (%):

$$D = \frac{c_{Ca} \times 1,3992 \times V_c \times F_D}{m_t \times 10}$$

	Národní referenční laboratoř	Strana	6
	<b>Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv</b>	Vydání	1
	20223.1 – Stanovení reaktivity	Revize	0

E MgO rozpuštěný během 10 minut podle vztahu (%):

$$E = \frac{c_{\text{Mg}} \times 1,6583 \times V_c \times F_D}{m_t \times 10}$$

Nd neutralizační hodnota zkušební vzorku, vyjádřená v sušině (%),

F<sub>MgO</sub> 1,391 je konverzní faktor pro vyjádření MgO v CaO,

V<sub>c</sub> celkový objem po titraci vzorku, tj. 100 ml vody (1) + spotřeba HCl (3) na titraci vzorku (ml),

m<sub>t</sub> hmotnost navážky vysušeného zkušební vzorku (mg),

c<sub>Ca</sub> koncentrace vápníku ve finálním zředění (mg/l),

1,3992 koeficient pro vyjádření Ca ve formě oxidu CaO,

c<sub>Mg</sub> koncentrace hořčíku ve finálním zředění (mg/l),

1,6583 koeficient pro vyjádření Mg ve formě oxidu MgO,

F<sub>D</sub> faktor zředění (x).

## 7 Literatura

- 1 ČSN EN 12945+A<sub>1</sub> (65 4845) – Materiály k vápnění půd – Stanovení neutralizační hodnoty – Titrační metody.
- 2 JPP ÚKZÚZ, postup č. 20222.1 Stanovení neutralizační hodnoty.
- 3 ČSN EN 13971 (654844) - Uhličitanové a křemičitanové materiály k vápnění půd – Stanovení reaktivity – Potenciometrická titrace kyselinou chlorovodíkovou.
- 4 JPP ÚKZÚZ, postup č. 20070.3 Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a Zn metodou ICP-OES.