	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	1
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20181.1 - Stanovení obsahu vápníku a hořčíku komplexometricky (celkový a vodorozpustný)	Revize	0

STANOVENÍ OBSAHU VÁPŇÍKU A HOŘČÍKU KOMPLEXOMETRICKY (CELKOVÝ A VODOROZPUSTNÝ)

1 Rozsah a účel

Postup, který popisuje extrakci a komplexometrické stanovení celkového a vodorozpustného vápníku a hořčíku, je určen pro analýzu hnojiv podle Nařízení (ES) 2003/2003, přílohy I. Jsou to:

A. Jednosložková dusíkatá hnojiva:

1. typ 1b a 1c (ledek amonný s vápencem/dolomitem)
2. typ 7 (dusičnan amonný se síranem amonným a síranem hořečnatým)
3. typ 8 (dusičnan anonný s hořčíkem)

B. Jednosložková draselná hnojiva:

1. typ 2 (obohacená surová draselná sůl)
2. typ 4 (chlorid draselný s obsahem hořčíku)
3. typ 6 (síran draselný obsahující hořečnatou sůl)

C. Minerální hnojiva s druhotnými živinami (keiserit, síran hořečnatý, hydroxid hořečnatý, chlorid hořečnatý).


2 Princip

Vápník a hořčík se převede do roztoku. Alikvotní část extraktu se po zfiltrování titruje odměrným roztokem disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové na indikátor kalcein (samotný vápník) a druhá alikvotní část extraktu na indikátor eriochromčern T (suma vápníku a 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. Dávkuje se vždy malou lžičkou ze skleněné tyčinky nebo z plastu, kovové náčiní se nesmí používat. Zejména eriochromová čern T je citlivá na oxidaci a na stopy kovových iontů, které ji blokují do komplexů pevnějších, než tvoří s Ca^{2+} nebo s Mg^{2+} .

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	2
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20181.1 - Stanovení obsahu vápníku a hořčíku komplexometricky (celkový a vodorozpustný)	Revize	0

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 čern T se reakce poněkud urychlí mírným 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 Voda (deionizovaná, demineralizovaná nebo destilovaná).
- 2 Kyselina chlorovodíková, HCl, koncentrovaná, $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$.
- 3 Kyselina chlorovodíková, zředěná, $c(\text{HCl}) \approx 6 \text{ mol/l}$, (1 : 1).
Příprava: Ve vhodné nádobě se smíchá jeden objemový díl kyseliny chlorovodíkové (2) s jedním objemovým dílem vody (1). Roztok se uchovává ve skleněné lahvi a je stálý.
- 4 Kyselina chlorovodíková, zředěná, $c(\text{HCl}) \approx 1 \text{ mol/l}$.
Příprava: Do 1000ml odměrné baňky, ve které je asi 500 ml vody (1), se postupně přidá 100 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (2). Obsah baňky se vytemperuje na laboratorní teplotu, doplní vodou (1) po značku a promíchá.
- 5 Kyselina chlorovodíková, zředěná $c(\text{HCl}) \approx 0,5 \text{ mol/l}$.
Příprava: Do 1000ml odměrné baňky, ve které je asi 500 ml vody (1) se postupně přidá 50 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (2). Obsah baňky se vytemperuje na laboratorní teplotu, doplní vodou (1) po značku a promíchá.
- 6 Uhličitan vápenatý, CaCO_3 , vysušený 1 h při 250°C .
- 7 Standardní roztok vápníku, $c(\text{Ca}) = 2,004 \text{ g/l}$, (0,05mol/l).
Příprava: Do 600ml kádinky se naváží 5,004 g uhličitanu vápenatého (6), přidá se 100ml vody (1). Za stálého míchání se opatrně přidá 120 ml kyseliny chlorovodíkové (4).
Roztok se přivede k varu, aby se odstranil oxid uhličitý. Po ochlazení se kvantitativně převede do 1000ml odměrné baňky a doplní po značku vodou (1).
1 ml tohoto roztoku obsahuje 2,004 mg vápníku (2,804 mg CaO) a odpovídá 1 ml standardního roztoku EDTA (9).
- 8 Disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové dihydrát, EDTA, $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	3
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20181.1 - Stanovení obsahu vápníku a hořčíku komplexometricky (celkový a vodorozpustný)	Revize	0

- 9 Disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové dihydrát, odměrný roztok $c(\text{EDTA}) = 0,05 \text{ mol/l}$.

Příprava: Naváží se 18,61 g EDTA (8) 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. Roztok se uchovává v tmavé skleněné lahvi a jeho stálost se pravidelně ověřuje standardním roztokem chloridu vápenatého (7).

Stanovení faktoru odměrného roztoku EDTA je uvedeno v kapitole 5.

- 10 Chlorid draselný, KCl.

- 11 Kalcein (Fluorexon), suchá indikátorová směs.

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

- 12 Methanol, CH_3OH .

- 13 1-propanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

- 14 Triethanolamin, 50 % (m/m) vodný roztok.

- 15 Eriochromová čern T.

- 16 Indikátor eriochromová čern T.

Příprava: Ve směsi 25 ml 1-propanolu (13) a 15 ml triethanolaminu (14) se rozpustí 300 mg eriochromové černi T (15). Tento roztok lze uchovávat pouze přibližně 4 týdny.

- 17 Chlorid amonný, NH_4Cl .

- 18 Amoniak, NH_4OH , koncentrovaný, $\rho = 0,91 \text{ g/ml}$.

- 19 Tlumivý roztok, $\text{pH} = 10,5$.


Příprava: V 600ml kádince s asi 200 ml vody (1) se rozpustí 33 g chloridu amonného (17) a přidá se 250 ml amoniaku (18). Obsah se kvantitativně převede do 500ml odměrné baňky, doplní vodou (1) po značku a promíchá. Roztok se uchovává ve skleněné lahvi a je stálý.

- 20 Hydroxid sodný, NaOH.

- 21 Hydroxid sodný, odměrný roztok, $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$.

Příprava: Do 400ml kádinky se naváží 100 g hydroxidu sodného (20), rozpustí se ve vodě (1) a po vychladnutí se převede do 500ml odměrné baňky, doplní po značku a promíchá.

- 22 Síran hořečnatý heptahydrát, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	4
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20181.1 - Stanovení obsahu vápníku a hořčíku komplexometricky (celkový a vodorozpustný)	Revize	0

- 23 Standardní roztok hořčíku, $c(\text{Mg}) = 1,216 \text{ g/l}$ ($0,05 \text{ mol/l}$).

Příprava 1: Do 100ml kádinky se naváží 1,232g síranu hořečnatého (22) a rozpustí se přibližně v 50ml roztoku kyseliny chlorovodíkové (5). Pak se kvantitativně převede do 100ml odměrné baňky a doplní po značku kyselinou chlorovodíkovou (5).

1 ml tohoto roztoku obsahuje 1,216 mg Mg (2,016 mg MgO).

- 24 Hydroxid draselný, KOH.

- 25 Hydroxid draselný, roztok $c(\text{KOH}) = 200 \text{ g/l}$.

Příprava: Do 600ml kádinky se naváží 200 g hydroxidu draselného (24), rozpustí se v 400 ml vody (1) a po vychladnutí se převede do 1000ml odměrné baňky, doplní po značku vodou (1) a promíchá.

Poznámky

- 2 Místo indikátoru kalceinu se může použít kalkonkarboxylová kyselina, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.


Příprava: Ve 100 ml methanolu (12) se rozpustí 400 mg kalkonkarboxylové kyseliny. Tento roztok lze uchovávat pouze přibližně 4 týdny. Použijí se tři kapky tohoto roztoku.

- 3 Standardní roztok hořčíku (23) se může připravit také z oxidu hořečnatého MgO, kalcinovaného 2 h při 600°C .

Příprava: Do 400ml kádinky se naváží 2,016 g čerstvě kalcinovaného oxidu hořečnatého a rozpustí se přibližně ve 100 ml kyseliny chlorovodíkové (4). Pak se kvantitativně převede do 1000ml odměrné baňky a doplní po značku kyselinou chlorovodíkovou (4).

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 Laboratorní pec s regulovatelnou teplotou.
- 5 pH-metr.
- 6 Elektromagnetická míchačka.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	5
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20181.1 - Stanovení obsahu vápníku a hořčíku komplexometricky (celkový a vodorozpustný)	Revize	0

5 Postup

5.1 Stanovení faktoru odměrného roztoku EDTA (9)

Do titrační baňky se odpipetuje 20 ml standardního roztoku vápníku (7), zředí se vodou (1) na 50 ml a zneutralizuje se za použití pH-metru roztokem hydroxidu draselného (25). Potom se přidá dalších 10 ml hydroxidu draselného (25) a malé množství indikátoru kalcein (11). Roztok se titruje odměrným roztokem EDTA (9) do ostrého vymizení žlutozelené fluorescence. Ztitrovaný roztok má být nejvýše slabě růžový.

Faktor odměrného roztoku se vypočte podle vztahu

$$f_{EDTA} = \frac{20}{V_{EDTA}}$$

f_{EDTA} faktor odměrného roztoku disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové (9),

20 objem standardního roztoku vápníku (7), v ml,

V_{EDTA} spotřeba odměrného roztoku disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové (9) v ml.

5.2 Příprava extraktu vzorku


Příprava extraktu vzorku pro stanovení celkového obsahu hořčíku

Do 600ml kádinky se naváží 1 g až 5 g vzorku s přesností 0,001 g. K navážce vzorku se přidá asi 400 ml vody (1), poté se přidá opatrně v malých množstvích 50 ml kyseliny chlorovodíkové (3). Obsah v kádince se promíchá, kádinka se přikryje hodinovým sklem a obsah kádinky se na topné desce pozvolna přivede k varu. Při teplotě varu se udržuje 30 min. Sejme se z topné desky a nechá se vychladnout za občasného promíchávání a potom se kvantitativně převede do 500ml odměrné baňky, doplní se vodou (1) po značku a promíchá. Filtruje se přes filtr střední hustoty do suché nádoby. První podíl asi 50 ml filtrátu se nepoužije. Čirý extrakt se použije pro další analýzu.

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

Příprava extraktu vzorku pro stanovení obsahu ve vodě rozpustného hořčíku a sodíku

Do 600ml kádinky se naváží 1 g až 5 g vzorku s přesností 0,001 g. K navážce vzorku se přidá asi 400 ml vody (1). Kádinka se přikryje hodinovým sklem, obsah kádinky se promíchá a na topné desce se pozvolna přivede k varu. Při této teplotě se udržuje 30 min. Sejme se z topné desky a nechá se vychladnout za občasného promíchávání a potom kvantitativně se převede do 500ml odměrné baňky, doplní se vodou (1) po značku a promíchá. Filtruje se přes filtr střední hustoty do suché nádoby. První podíl asi 50 ml filtrátu se nepoužije. Čirý extrakt se použije pro další analýzu.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	6
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20181.1 - Stanovení obsahu vápníku a hořčíku komplexometricky (celkový a vodorozpustný)	Revize	0

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

Poznámky

- 4 *Obsahy vápníku a hořčíku ve slepých vzorcích jsou zpravidla zanedbatelné. Slepý pokus je vhodné zařazovat k ověření vnějších vlivů (nové balení chemikálií, výměna laboratorního nádobí, stabilita přístroje apod.).*

5.3 Stanovení obsahu vápníku a hořčíku

Stanovení obsahu vápníku s použitím indikátoru kalceinu (fluorexonu)

Do 250ml titrační baňky se pipetuje alikvotní podíl extraktu nebo výluhu, který obsahuje (15 – 30) mg vápníku a (9 – 18) mg hořčíku. Přebytek kyseliny se za použití pH metru neutralizuje roztokem hydroxidu sodného (21) a zředí se vodou na přibližně 100 ml. Přidá se 10 ml roztoku hydroxidu draselného (25) a indikátor kalcein (11). Pozvolna se míchá na elektromagnetické míchačce a titruje se odměrným roztokem EDTA (9) do ostrého vymizení žlutozelené fluorescence. Ztitrovaný roztok má být nejvýše slabě růžový. Roztok se musí několikrát „dotitrovat“, až fluorescence vymizí alespoň na dobu 1 min.

Stanovení obsahu sumy vápníku a hořčíku s použitím indikátoru eriochrom čern T


Do 250ml titrační baňky se pipetuje alikvotní podíl extraktu nebo výluhu, který obsahuje (15 – 30) mg vápníku a (9 – 18) mg hořčíku. Přebytek kyseliny se za použití pH metru neutralizuje roztokem hydroxidu sodného (21) a zředí se vodou na přibližně 100 ml. Přidá se 5 ml tlumivého roztoku (19). Naměřené pH by mělo být $10,5 \pm 0,1$. Přidají se 3 kapky indikátoru eriochromové černi-T (16). Pozvolna se míchá na elektromagnetické míchačce a titruje se odměrným roztokem EDTA (9) do barevného přechodu z červené na modrou. V titraci se pokračuje, dokud není dosaženo modré barvy bez červeného nádechu.

Kontrolní zkouška standardních roztoků

Pro získání jistoty při barevných přechodech indikátorů se provede stanovení na alikvotních podílech roztoků (7) a (23) tak, aby poměr Ca/Mg se přibližně rovnal poměru v extraktu vzorku. Pro tuto zkoušku se vezme (a) ml standardního roztoku vápníku (7) a (b-a) ml standardního roztoku hořčíku (26), kde

- a je objem roztoku EDTA použitého při stanovení obsahu vápníku v extraktu vzorku v ml,
- b je objem roztoku EDTA použitého při stanovení obsahu sumy vápníku a hořčíku v extraktu vzorku v ml.

V každé sérii vzorků se provede i stanovení vhodného IRM, popřípadě slepého pokusu.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	7
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20181.1 - Stanovení obsahu vápníku a hořčíku komplexometricky (celkový a vodorozpustný)	Revize	0

Poznámky


- 5 *Stechiometrický poměr EDTA: Me^Z je při komplexometrii bez ohledu na náboj kovu vždy 1 : 1.*
- 6 *Pokud jsou přítomny rušivé ionty Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} nebo Ag^+ lze použít k maskování malé množství kyanidu draselného, především při titraci na eriochromovou čern T. Při použití kyanidu se musejí dodržet bezpečnostní předpisy, protože se jedná o prudce jedovatou látku. Kyanid se nesmí přidávat do kyselých roztoků a roztoky se nesmějí vylévat do odpadu bez předchozí oxidace např. chlornanem v alkalickém prostředí.*
- 7 *Změna indikátoru se musí pozorovat nikoli vertikálně, ale horizontálně skrze roztok, přičemž kádinka musí být umístěna oproti bílému pozadí a dobře osvětlená. Změna barvy indikátoru může být rovněž snadno pozorovatelná umístěním kádinky na "ledové sklo", ze spodní strany mírně osvětlované (25 W lampa).*
- 8 *Při stanovení sumy vápníku a hořčíku vzniká nejprve komplex EDTA s vápníkem a poté s hořčíkem. Podle tohoto postupu se oba prvky stanovují souběžně.*
- 9 *Celý pracovní postup, zejména barevné přechody indikátorů, je vhodné předem vyzkoušet se standardními roztoky (7) a (23).*

6 Výpočet a vyjádření výsledků

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

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

- V_1 spotřeba odměrného roztoku EDTA (9) při titraci vzorku na kalcein v ml,
 V_2 spotřeba odměrného roztoku EDTA (9) při titraci slepého pokusu na kalcein v ml,
 V objem odměrné baňky se zásobním roztokem vzorku v ml,
 a objem alikvotního podílu extraktu vzorku použitý ke stanovení v ml,
 m hmotnost navážky vzorku v g,
 f faktor odměrného roztoku EDTA (9),
0,002004 ekvivalent Ca odpovídající 1 ml odměrného roztoku EDTA (9) v g,
100 přepočet na %.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	8
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20181.1 - Stanovení obsahu vápníku a hořčíku komplexometricky (celkový a vodorozpustný)	Revize	0

Obsah vápníku v hnojivu vyjádřený jako CaO hmotnostním zlomkem v procentech

w_{CaO} se vypočte podle vztahu

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

0,002804 ekvivalent CaO odpovídající 1 ml odměrného roztoku EDTA (9) v g.

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

$$w_{CaCO_3} = \frac{(V_1 - V_2) \times f \times 0,0050045 \times V \times 100}{m \times a}$$

0,0050045 ekvivalent CaCO₃ odpovídající 1 ml odměrného roztoku EDTA (9) v g.

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

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

V_1 spotřeba odměrného roztoku EDTA (9) při titraci vzorku na kalcein v ml,

V_2 spotřeba odměrného roztoku EDTA (9) při titraci slepého pokusu na kalcein v ml,

V_3 spotřeba odměrného roztoku EDTA (9) při titraci vzorku na eriochromčern T v ml,

V_4 spotřeba odměrného roztoku EDTA (9) při titraci slepého pokusu na eriochromčern T v ml,

V objem odměrné baňky se zásobním roztokem vzorku v ml,


a objem alikvotního podílu použitý ke stanovení v ml,

m hmotnost navážky vzorku v g,

f faktor odměrného roztoku EDTA (9),

0,00121525 ekvivalent Mg odpovídající 1 ml odměrného roztoku EDTA v (g),

100 přepočet na %.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	9
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20181.1 - Stanovení obsahu vápníku a hořčíku komplexometricky (celkový a vodorozpustný)	Revize	0

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

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

0,00201522 ekvivalent MgO odpovídající 1 ml odměrného roztoku EDTA (9) v g.

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

$$w_{MgCO_3} = \frac{[(V_3 - V_4) - (V_1 - V_2)] \times f \times 0,0042155 \times V \times 100}{m \times a}$$

0,0042155 ekvivalent $MgCO_3$ odpovídající 1 ml odměrného roztoku EDTA (9) v g.

Obsahu analytu v původním vzorku na sušinu se vypočte podle vztahu

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

$X_{sušina}$ obsah analytu ve vysušeném vzorku v %;

$X_{př.vz.}$ obsah analytu ve původním vzorku v %;

w_v obsah vlhkosti ve vzorku v %.

7 Literatura

- 1 Nařízení (ES) č. 2003/2003, příloha IV, postup 8.1, 8.3 a 8.8.
- 2 ČSN EN 15960: Hnojiva - Extrakce celkového vápníku, hořčíku, sodíku a síry ve formě síranů.
- 3 ČSN EN 15961: Hnojiva - Extrakce ve vodě rozpustného vápníku, hořčíku, sodíku a síry ve formě síranů.
- 4 ČSN EN 16198: Hnojiva - Komplexometrické stanovení hořčíku.