

ÚLOHA č.4

STANOVENÍ DUSÍKU

METODA DUMASOVA

4.1. PRINCIP METODY

Ke stanovení dusíku v organických látkách je k dispozici celá řada metod. Nejčastěji se dusík stanovuje metodou Dumasovou nebo Kjeldahlovou, dalšími možnými způsoby stanovení dusíku jsou např. metoda Ter Meulena, metoda Fedosejeva a Ivašové a mnoho dalších.

Analyzovaná látka smíchaná s oxidačním katalyzátorem práškovým oxidem měďnatým (CuO) se zahřívá v trubici z těžkotavitelného skla v proudu oxidu uhličitého (CO₂) a páry nebo zplodiny rozkladu se vedou přes rozpálený (na 700-800 °C) drátkový oxid měďnatý (CuO). Některé látky již při rozkladu poskytují elementární dusík, jiné látky se rozkládají za vzniku oxidu dusičitého.

Oxidy dusíku se redukuje žhovou medií (žhavená měděná síťka s teplotou asi 500 °C, která je umístěna za spalovací náplní) na **elementární dusík**, který se vytěsni z trubice oxidem uhličitým (nosný plyn) do plynové byrety – azotometru. Ten je naplněný 50% (koncentrovaným) roztokem hydroxidu draselného, ve kterém dochází k absorpci (pohlcení) vodní páry, oxidu uhličitého (CO₂) i všech kyselých reagujících produktů spalování. Dusík se hromadí nad hladinou hydroxidu v kalibrované trubici azotometru, kde se objem dusíku změří. Množství a procentuální obsah dusíku v analyzovaném vzorku se vypočte ze stavové rovnice plynů a s tabelovanými korekcemi.

Dumasova metoda je prakticky univerzální, selhává pouze u látek, které se rozkládají již při mísení s oxidem měďnatým za odštěpování elementárního dusíku. Tato metoda může být použita pro stanovení dusíku vázaného v aminoskupině, nitroskupině, azoskupině, hydrazoskupině nebo jako heteroatom.

4.2. CHEMIKÁLIE A APARATURA

4.2.1. LABORATORNÍ SKLO

Spalovací trubice, skleněná trubička, azotometr, bubláček, zkumavka

4.2.2. LABORATORNÍ POMŮCKY A PŘÍSTROJE

Analytické váhy, kahan (2x), nástavec na kahan, pyrolanová lodička (3x), drátěná síťka, azbestová síťka, zápalky, gumové hadičky, tuk na zábrusy, chemická lžička, laboratorní stojany s držáky, pinzeta, špachtle

4.2.3. CHEMIKÁLIE

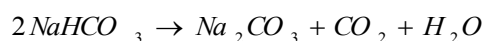
Hydrogenuhlíčan sodný NaHCO₃ (M = 84,007 g.mol⁻¹), oxid měďnatý práškový CuO (M = 79,54 g.mol⁻¹), oxid měďnatý drátkový CuO, hydroxid draselný KOH (M = 56,104 g.mol⁻¹), hydroxid barnatý Ba(OH)₂ · 8H₂O (M = 315,47 g.mol⁻¹), měděná síťka, rtuť Hg (M = 200,59 g.mol⁻¹), methanol CH₄O (M = 32,04 g.mol⁻¹) nebo ethanol C₂H₆O (M = 46,07 g.mol⁻¹).

4.3. POSTUP

4.3.1. PŘÍPRAVA OXIDU UHLIČITÉHO

Do vyvíjecí zkumavky nasypeme práškový hydrogenuhlíčan sodný tak, aby mezi náplní a zátkou zůstal volný prostor. Zkumavku pak spojíme s bubláčkem naplněným vodou a opatříme ochrannou sítkou, která bude sloužit k rozvodu tepla.

Při zahřívání se hydrogenuhličitan sodný rozkládá podle rovnice:



Zkumavku zahříváme ode dna a regulaci vývoje plynu provádíme úpravou výšky plamene kahanu (hrubě) a posunem ochranné sítky, která rozvádí teplo plamene (jemně).

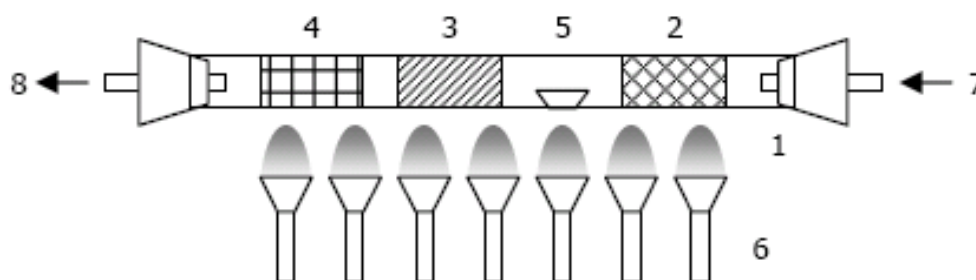
4.3.2. PŘÍPRAVA REAKČNÍCH KATALYZÁTORŮ

Drátkový oxid měďnatý důkladně vyžeháme na porcelánové misce nebo v kelímku na vzduchu. Po ochlazení v exsikátoru jím naplníme úsek křemenné spalovací trubice v délce asi 10 cm dle obrázku. Vrstvu oxidu měďnatého zajistíme z obou stran chomáčky azbestové vaty.

Měděnou síťku připravíme pro použití tak, že ji rozžhavíme nad kahanem a rozpálenou ji vložíme do kádinky s methanolem nebo ethanolem – pozor na vystríknutí! Po redukcí síťku osušíme na filtračním papíře nebo v sušárně, aby neobsahovala žádný alkohol.

Síťku pokrytou CuO (oxidem měďnatým) připravíme důkladným vyžeháním druhé měděné sítky v oxidačním plameni Bunsenova kahanu. Obě síťky uchováváme v exsikátoru na porcelánové misce.

Obr.: UMÍSTĚNÍ NÁPLNÍ SPALOVACÍ TRUBICE PRO STANOVENÍ DUSÍKU



Popis obrázku: 1 – spalovací trubice; 2 – síťka s oxidem měďnatým; 3 – drátkový oxid měďnatý; 4 – měděná síťka; 5 – lodička se vzorkem; 6 – série kahanů; 7 – přívod oxidu uhličitého; 8 – odvod spalin

4.3.3. PŘÍPRAVA AZOTOMETRU

Podle potřeby odmastíme azotometr kyselinou chromsírovou. Po vysušení namažeme horní kohout tukem na zábrusy. Cestou nosného plynu nalijeme do azotometru rtuť tak, aby její hladina byla asi 2 mm nad ústím přívodu nosného plynu.

Připojíme vyrovnávací hrušku a přes ni naplníme azotometr 40 % roztokem hydroxidu draselného KOH s přídatkem hydroxidu barnatého $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Po naplnění azotometru a spojovací hadičky musí ještě asi ¼ celkového objemu hydroxidu zůstat v hrušce.

4.3.4. NAVÁŽKA VZORKU

Pyrolanové lodičky nejprve opatrně zahřejeme v plameni kahanu, následně je přežeháme a necháme zchladnout na kovovém bločku. Na čistou, vyžehanou a vychladlou lodičku navážíme na analytických vahách přibližně 5 mg vzorku a převrstvíme jej práškovým oxidem měďnatým CuO.

4.3.5. PŘÍPRAVA SPALOVACÍ TRUBICE

Spalovací trubici s náplní položíme na žhací stojan, podložíme azbestem a na její konce navlékneme z obou stran azbestová čela. Trubicí připojíme na přívod oxidu uhličitého a z druhé strany připojíme spojovací kapiláru. Zátky na obou stranách dokonale utěsníme, trubici přikryjeme krytem z železné sítky a do aparatury zavádíme po dobu 10 minut rychlý proud CO_2 .

Během slepého pokusu, během spalování, ani při chladnutí žhavé trubice se proud oxidu uhličitého nesmí zastavit, jinak vnikne podtlakem do zkumavky s hydrogenuhličitánem sodným voda z bubláčku a do spalovací trubice se dostane rtuť a hydroxid draselný z azotometru.

Víceramenným kahanem rozžhavíme postupně od konce celou vrstvu oxidu měďnatého a část měděné sítky a promýváme dalších 10 minut nosným plynem. Po uplynutí této doby zhasneme kahan a necháme spalovací trubici vychladnout při zvýšeném proudu oxidu uhličitého, aby do ní nevnikl vzduch.

4.3.6. SESTAVENÍ APARATURY

Od spalovací trubice odpojíme zdroj oxidu uhličitého a po vyjmutí sítky oxidu měďnatého vsuneme lodičku se vzorkem do vychladlé spalovací trubice podle obrázku. Sítku oxidu měďnatého umístíme tak, aby se téměř dotýkala lodičky. Připojíme zdroj oxidu uhličitého a po dobu nejméně 5 minut zavádíme silný proud oxidu uhličitého, abychom z trubice vypudili vzduch.

Ke spalovací trubici připojíme azotometr, všechny spoje musí být dokonale vzduchotěsné. Kohout azotometru předem otevřeme a hrušku snížíme na úroveň široké části azotometru.

V následujících třech minutách zavádíme rychlejší proud oxidu uhličitého, čímž vypudíme vzduch i z připojených částí azotometru.

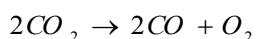
Zvedneme hrušku, až hladina hydroxidu v azotometru vystoupí nad kohout, a pozorujeme, zda vznikají mikrobublinky. Je-li tomu tak, kohout uzavřeme a hrušku snížíme do úrovně poloviční výšky měrné kapiláry.

4.3.7. SPALOVÁNÍ VZORKU

Zahřejeme pouze zadní polovinu vrstvy drátkového oxidu měďnatého a přední konec měděné sítky. Proud nosného plynu upravíme na 2 – 3 bublinky za sekundu. Potom zahřejeme přední konec sítky oxidu měďnatého, od které se začne zahřívát také vzorek.

Začínající spalování se projeví zvětšováním bublinek v azotometru. Tato fáze trvá obvykle asi 20 minut, přičemž spalování musí být pozvolné. Rychlé spalování vede k neúplnému spálení látky a k přetržení sloupce dusíku v azotometru.

Trubice smí být žhána maximálně do temně červeného žáru, protože při vyšší teplotě může docházet k termické disociaci oxidu uhličitého, což se projeví vyššími výsledky analýzy. Disociace probíhá při teplotě nad 1600 °C podle rovnice:



Když se přírůstek dusíku v azotometru začne zmenšovat, zvětšíme plamen pod sítkou oxidu měďnatého a nakonec ji zahřejeme plným plamenem. Potom zapálíme kahan i pod zbývající částí náplně drátkového oxidu měďnatého a pod lodičkou. Současně zvětšíme proud oxidu uhličitého, aby byl dusík rychleji vypuzen z trubice. Jakmile se v azotometru objeví mikrobublinky, je analýza skončena. Celé spalování trvá asi 30 minut.

4.3.8. UKONČENÍ ANALÝZY

Odpojíme spalovací trubici od azotometru. Zhasneme kahan a trubici necháme vychladnout v proudu oxidu uhličitého, jinak bychom museli před další analýzou znovu redukovat měděnou sítku.

Do blízkosti azotometru zavěsíme teploměr, hrušku zvýšíme na úroveň kohoutu a necháme asi 20 minut temperovat.

Hladinu v hrušce vyrovnáme s hladinou v azotometru a odečteme objem dusíku s přesností na $\pm 1 \mu\text{l}$. Na teploměru odečteme teplotu místnosti s přesností $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ a na barometru tlak $\pm 25 \text{ Pa}$.

Pokud odečtení objemu dusíku brání pěna na menisku hydroxidu, položíme hrušku na stůl a krátkými stisky hadičky obnovíme meniskus v kapiláře.