 Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský	Národní referenční laboratoř	Strana	1
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv	Vydání	2
	10135.1 – Stanovení obsahu draslíku, sodíku, hořčíku a vápníku metodou FAAS/FAES	Revize	0

STANOVENÍ OBSAHU DRASLÍKU, SODÍKU, HOŘČÍKU A VÁPŇÍKU METODOU FAAS/FAES

1 Účel a rozsah

Tato metoda umožňuje stanovení draslíku, sodíku, hořčíku a vápníku v premixech a krmivech včetně krmiv s převažující anorganickou složkou. Stanovení je určeno pro mineralizáty připravené suchou cestou (zpopelnění vzorku a rozpuštění popele v kyselině chlorovodíkové) a pro mineralizáty připravené mokrou cestou (přímé rozpouštění vzorku v kyselině chlorovodíkové).


2 Princip

Koncentrace draslíku, sodíku, hořčíku a vápníku se stanovují metodou atomové absorpce a emise v plameni acetylen-vzduch metodou kalibrační křivky.

3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

- 1 Voda (deionizovaná, demineralizovaná nebo destilovaná).
- 2 Kyselina chlorovodíková, HCl, koncentrovaná (35 – 38) %, $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$.
- 3 Kyselina chlorovodíková, HCl, roztok $c_{(\text{HCl})} \approx 3 \text{ mol/l}$.
Příprava: K asi 600 ml vody (1) se přidá 265 ml kyseliny chlorovodíkové (2). Po vytemperování a promíchání se kvantitativně převede do 1000ml odměrné baňky a doplní vodou (1) po značku.
- 4 Kyselina chlorovodíková, HCl, roztok $c_{(\text{HCl})} \approx 6 \text{ mol/l}$.
Příprava: K asi 400 ml vody (1) se přidá 530 ml kyseliny chlorovodíkové (2). Po vytemperování a promíchání se kvantitativně převede do 1000ml odměrné baňky a doplní vodou (1) po značku.
- 5 Kyselina chlorovodíková, HCl, roztok $c_{(\text{HCl})} \approx 0,3 \text{ mol/l}$.
Příprava: K asi 700 ml vody (1) se přidá 27 ml kyseliny chlorovodíkové (2). Po vytemperování a promíchání se kvantitativně převede do 1000ml odměrné baňky a doplní vodou (1) po značku.
- 6 Základní standardní roztok prvků, $c_{(\text{Me})} = 1\,000 \text{ mg/l}$, (Me = K, Na, Ca, Mg).
Lze použít komerčně dodávané roztoky nebo je připravit ze solí analyzovaných prvků (poznámka 1).

	Národní referenční laboratoř	Strana	2
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv	Vydání	2
	10135.1 – Stanovení obsahu draslíku, sodíku, hořčíku a vápníku metodou FAAS/FAES	Revize	0

- 7 Pracovní standardní roztok sodíku, $c_{(\text{Na})} = 100 \text{ mg/l}$.
Příprava: Do 100ml odměrné baňky se pipetuje 10 ml základního standardního roztoku sodíku (6), baňka se doplní po značku kyselinou chlorovodíkovou (5) a promíchá.
- 8 Pracovní standardní roztok hořčíku a vápníku $c_{(\text{Mg})} = 20 \text{ mg/l}$; $c_{(\text{Ca})} = 40 \text{ mg/l}$.
Příprava: Do 250ml odměrné baňky se pipetuje 5 ml základního standardního roztoku hořčíku (6) a 10 ml základního standardního roztoku vápníku (6), baňka se doplní po značku kyselinou chlorovodíkovou (5) a promíchá.
- 9 Základní roztok lanthanu $c_{(\text{La})} = 10 \text{ g/l}$.
Příprava: 5,86 g oxidu lanthanitého se rozpustí v 50 ml kyseliny chlorovodíkové (4). Roztok se převede do 500ml odměrné baňky a po vytemperování se doplní po značku vodou (1). Roztok je stálý nejméně 3 měsíce.
- 10 Dusičnan amonný, NH_4NO_3 , vodný roztok, $c = 200 \text{ g/l}$.

Poznámky


1 *Pro přípravu základních standardních roztoků se použije chlorid draselný KCl, síran hořečnatý heptahydrát $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, chlorid sodný NaCl a uhličitan vápenatý CaCO_3 . Přesný postup přípravy uvádí ČSN EN ISO 6869:2000 – Krmiva – Stanovení vápníku, mědi, železa, hořčíku, draslíku, sodíku a zinku metodou atomové absorpční spektrometrie.*

4 Přístroje a pomůcky

- 1 Atomový absorpční spektrofotometr s možností měření emise nebo plamenový fotometr.
- 2 Vhodný spalovací kelímeček nebo miska (křemenný, porcelánový nebo platinový).
- 3 Muflová pec s automatickou regulací teploty pro rozsahy teplot do 650 °C.
- 4 Elektrický vařič nebo topná deska.
- 5 Filtrační papír střední hustoty.

Poznámky

- 2 *Při práci s platinovými spalovacími kelímky nebo miskami je třeba dodržovat pravidla pro práci s platinou uvedenými v JPP Analýza rostlinného materiálu.*
- 3 *Pokud se pokračuje stanovením nerozpustného podílu popela, je nutno použít bezpopelný papír.*

	Národní referenční laboratoř	Strana	3
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv	Vydání	2
	10135.1 – Stanovení obsahu draslíku, sodíku, hořčíku a vápníku metodou FAAS/FAES	Revize	0

5 Pracovní postup

5.1 Úprava vzorku

Úprava vzorků se provádí podle ČSN EN ISO 6498 Krmiva - Pokyny pro přípravu vzorku a JPP 60010.1 Postupy úprav zkušebních vzorků jednotlivých druhů krmiv.

5.2 Mineralizace suchou cestou – pro vzorky krmiv s organickou hmotou

Do spalovacího kelímku se podle předpokládaného obsahu prvků odváží asi 1 g až 5 g zkušebního vzorku s přesností nejméně na 0,001 g. Pak se vloží do studené muflové pece, teplota se postupně zvyšuje až do dosažení teploty (550 ± 20) °C, kde se spaluje 5 h.

Poté se kelímek nechá vychladnout v exsikátoru a vizuálně zkontroluje na přítomnost uhlíkatých částic. Jsou-li přítomny, spaluje se za výše uvedených podmínek ještě 1 h (poznámka č. 6). Po ochlazení se popel mírně zvlhčí vodou a pomocí kyseliny chlorovodíkové (3) se kvantitativně převede do 250ml kádinky. Celkové množství roztoku kyseliny chlorovodíkové nemá být vyšší než 75 ml. Potom se kádinka přikryje krycím sklíčkem, obsah se uvede do varu a mírně se vaří asi 15 min. Obsah kádinky se ještě za horka filtruje přes středně hustý filtrační papír do 250ml odměrné baňky. Filtr se promyje horkou vodou (1). Obsah odměrné baňky se vytemperuje, doplní vodou (1) po značku a promíchá (zásobní roztok).


Pro každou měřenou sérii se připraví slepý pokus tak, že se provedou stejné operace s vyloučením zkušebního vzorku.

Poznámky

- 4 *Zjištění přítomnosti organické hmoty: Lžička se vzorkem se vloží do plamene. Pokud vzorek taje bez vývoje kouře, obsahuje málo nebo žádnou organickou hmotu. V případě, že vzorek mění barvu a tání se neobjevuje, obsahuje organickou hmotu.*
- 5 *U krmiv s převážně minerálním podílem a premixů se postupuje podle 5.2.*
- 6 *Jsou-li i po opakovaném spalování přítomny uhlíkaté částice, kelímek se nechá vychladnout. Po ochlazení se popel mírně zvlhčí několika kapkami dusičnanu amonného (10), který se musí přidávat opatrně, aby se zamezilo dispergování popela nebo tvoření hrudek. Zvlhčený popel se poté vysuší do sucha a opět vloží do muflové pece, kde se spaluje další 1 h při (550 ± 20) °C.*

5.3 Mineralizace mokrou cestou – pro vzorky krmiv bez nebo s malým množstvím organické hmoty

Do 250ml vysoké kádinky se naváží 1 g až 5 g zkušebního vzorku s přesností nejméně na 0,001 g. Přikryje se krycím sklíčkem a postupně se za občasných promíchání opatrně přidává (možný vývoj oxidu uhličitýho) 100 ml kyseliny chlorovodíkové (4). Po ukončení bouřlivé reakce se obsah uvede do mírného varu a vaří se asi 15 min. Obsah kádinky se ještě za horka filtruje přes středně hustý filtrační papír do 250ml odměrné baňky. Filtr se promyje horkou vodou (1). Obsah odměrné baňky se vytemperuje, doplní vodou (1) po značku a promíchá (zásobní roztok).

	Národní referenční laboratoř	Strana	4
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv 10135.1 – Stanovení obsahu draslíku, sodíku, hořčíku a vápníku metodou FAAS/FAES	Vydání	2
		Revize	0

Pro každou měřenou sérii se připraví slepý pokus tak, že se provedou stejné operace s vyloučením zkušební vzorku.

5.4 Příprava kalibračních roztoků a kalibrační křivky pro draslík a sodík

Do 100ml odměrných baněk se pipetuje základní standardní roztok draslíku (6) a pracovní standardní roztok sodíku (7) podle tabulky 1.

Tabulka 1. Příprava kalibračních roztoků pro draslík a sodík.

Kalibrační bod	Objem základního standardního roztoku draslíku (6) (ml)	$c_{(K)}$ (mg/l)	Objem pracovního standardního roztoku sodíku (7) (ml)	$c_{(Na)}$ (mg/l)
0	0	0	0	0
1	1	10	1	1
2	2	20	2	2
3	5	50	5	5
4	10	100	10	10
5	–	–	20	20

Odměrné baňky se pak doplní po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové (5).


5.5 Příprava kalibračních roztoků a kalibrační křivky pro hořčík a vápník

Do 100ml odměrných baněk se pipetuje pracovní standardní roztok hořčíku a vápníku (8) a roztok lanthanu (9) podle tabulky 2.

Tabulka 2. Příprava kalibračních roztoků pro hořčík a vápník.

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku hořčíku a vápníku (8) (ml)	Objem pracovního roztoku lanthanu (9) (ml)	$c_{(Mg)}$ (mg/l)	$c_{(Ca)}$ (mg/l)
0	0	10	0	0
1	2,5	10	0,5	1
2	5	10	1	2
3	10	10	2	4
4	25	10	5	10
5	50	10	10	20

Odměrné baňky se pak doplní po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové (5).

 Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský	Národní referenční laboratoř	Strana	5
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv	Vydání	2
	10135.1 – Stanovení obsahu draslíku, sodíku, hořčíku a vápníku metodou FAAS/FAES	Revize	0

Poznámky

- 7 *V závislosti na typu a citlivosti použitého přístroje se může změnit rozsah kalibračních křivek..*

5.6 Měření

Draslík a sodík

V mineralizátu připraveném podle 5.2 nebo 5.3 se měří obsah draslíku a sodíku buď přímo, nebo po potřebném naředění kyselinou chlorovodíkovou (5).

Pro měření sodíku a draslíku lze použít techniku AAS i AES. Při měření se využívá stechiometrický nebo mírně oxidační plamen. Intenzita emise nebo absorpce těchto prvků se měří v plameni acetylen-vzduch, emise draslíku se měří při doporučené vlnové délce 766,5 nm, emise sodíku při doporučené vlnové délce 589,6 nm. U přístrojů AAS je možné použít i štěrbínový hořák, který je třeba vhodně natočit k optické ose přístroje. Přístroj se nastaví podle doporučení výrobce nebo na základě vlastní optimalizace přístroje. Nastavení zesílení na detektoru se provádí při zmlžování nejvyššího bodu kalibrační křivky. Integrace signálu probíhá obvykle 3 s po prodlevě pro ustálení signálu. Měření kalibračních roztoků i mineralizátů vzorků probíhá po dosažení dostatečně stabilizovaných podmínek přístroje. Koncentrace prvků se stanoví metodou kalibrační křivky.


Hořčík a vápník

Při stanovení vápníku a hořčíku se odpipetuje alikvotní podíl mineralizátu připravený podle 5.2 nebo 5.3 do 100ml odměrné baňky, přidá se 10 ml roztoku lanthanu (9) a baňka se doplní po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové (5).

Měří se v plameni acetylen-vzduch se štěrbínovým hořákem o délce 10 cm umístěným v optické ose přístroje. Pro měření hořčíku se využívá mírně oxidační plamen, pro měření vápníku se využívá plamen stechiometrický. Doporučené vlnové délky pro měření jsou 285,2 nm pro hořčík a 422,7 nm pro vápník. Nastavení přístroje, zejména proud pro žhavení dutokatodových výbojek, optická šířka štěrbiny, průtoky plynů apod., se provádí podle doporučení výrobce nebo na základě vlastní optimalizace přístroje. Integrace signálu probíhá obvykle 3 s po prodlevě pro ustálení signálu. Měření kalibračních roztoků i mineralizátů vzorků probíhá po dosažení dostatečně stabilizovaných podmínek přístroje. Koncentrace prvků se stanoví metodou kalibrační křivky.

Poznámky

- 8 *Stanovení hořčíku a vápníku může ovlivňovat přítomnost velkého množství fosfátů. Proto musí být přidáván roztoku oxidu lanthanitého (9). Koncentrace lanthanu v měřených mineralizátech vzorků musí být alespoň 1 mg/ml.*

	Národní referenční laboratoř	Strana	6
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv 10135.1 – Stanovení obsahu draslíku, sodíku, hořčíku a vápníku metodou FAAS/FAES	Vydání	2
		Revize	0

- 9 *Při vyšších obsazích stanovovaných prvků je třeba natočit hořák vzhledem k optické ose přístroje. Pokud je třeba, ředí se zkoušené roztoky kyselinou chlorovodíkovou (5), aby se získala absorbance v oblasti kalibrační křivky.*

6 Výpočet a vyjádření výsledků

Koncentrace příslušného prvku v roztoku se odečte z kalibrační křivky.

Výsledná koncentrace prvku ve vzorku se vypočte po odečtení slepého pokusu podle vztahu

$$X = \frac{(C - C_0) \times V \times F}{m}$$

kde

X je obsah prvku (mg/kg),

C koncentrace příslušného prvku v mineralizátu vzorku (mg/l), odečtená z kalibračního grafu,

C_0 koncentrace příslušného prvku (mg/l) v roztoku slepého pokusu,

m hmotnost navážky vzorku (g),

F faktor ředění vzorku před měřením,

V celkový objem mineralizátu (ml).

7 Literatura

- 1 ČSN EN ISO 6869:2000 - Krmiva – Stanovení vápníku, mědi, železa, hořčíku, draslíku, sodíku a zinku metodou atomové absorpční spektrometrie.