	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	1
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20090.1 – Stanovení obsahu Cd, Cr, Pb, Ni, Mo a Co metodou AAS-ETA	Revize	0

STANOVENÍ OBSAHU Cd, Cr, Pb, Ni, Mo a Co METODOU AAS-ETA

1 Rozsah a účel

Tato metoda definuje postup rozkladu vzorků hnojiv a stanovení obsahu kadmia, chromu, olova, niklu, molybdenu a kobaltu ve všech anorganických i organických hnojivech.

2 Princip

Mineralizát vzorku nadávkovaný do elektrotermického atomizátoru se po vysušení a termickém rozložení matrice v přítomnosti vhodného modifikátoru atomizuje při vysoké teplotě. Měří se absorpce charakteristického záření způsobená přítomností atomů stanovovaného prvku v optické dráze přístroje v průběhu atomizace.

3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

1 Destilovaná nebo deionizovaná voda.

2 Kyselina dusičná, HNO_3 , koncentrovaná, $\rho(\text{HNO}_3) \approx 1,40 \text{ g/ml}$.

3 Kyselina dusičná, roztok $c(\text{HNO}_3) = 5\%$.

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky se přidá asi 500 ml vody (1), opatrně se přidá 55 ml koncentrované kyseliny dusičné (2), promíchá, vytemperuje na laboratorní teplotu, doplní vodou (1) po značku a promíchá.

4 Základní standardní roztok kovů, $c(\text{Me}) = 1 \text{ g/l}$ v 2% roztoku HNO_3 , (Me = Cd, Cr, Pb, Ni, Co). Používá se komerčně dodávaný roztok.

5 Základní standardní roztok molybdenu, $c(\text{Mo}) = 1 \text{ g/l}$ ve 2% roztoku NH_4OH . Používá se komerčně dodávaný roztok.


6 Pracovní standardní roztoky.

Pracovní standardní roztok I, $c(\text{Me}) = 10 \text{ mg/l}$.

Příprava: Do 100ml odměrné baňky se pipetuje 1ml základního standardního roztoku (4, 5) a doplní se kyselinou dusičnou (3) po značku a promíchá.

Pracovní standardní roztok II, $c(\text{Me}) = 100 \text{ } \mu\text{g/l}$.

Příprava: Do 100ml odměrné baňky se pipetuje 1ml pracovního standardního roztoku I, doplní se kyselinou dusičnou (3) po značku a promíchá.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	2
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20090.1 – Stanovení obsahu Cd, Cr, Pb, Ni, Mo a Co metodou AAS-ETA	Revize	0

Pracovní standardní roztok III, $c(\text{Cd}) = 10 \mu\text{g/l}$.

Příprava: Do 100ml odměrné baňky se pipetuje 10 ml pracovního standardního roztoku II, doplní se kyselinou dusičnou (3) po značku a promíchá.

7 Modifikátory matrice.

Modifikátor A - pro stanovení kadmia a olova: vodný roztok 0,6 g/l dusičnanu hořečnatého $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a vodný roztok 1% dihydrogenfosforečnanu amonného $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Příprava: Do 10ml odměrné baňky se naváží $(0,1000 \pm 0,0001)$ g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ a přidají se 3 ml dusičnanu hořečnatého, $c(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 2 \text{ g/l}$, doplní se vodou (1) po značku a promíchá.

Modifikátor B - pro stanovení molybdenu, chromu, niklu a kobaltu: 0,6 g/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + 1 g/l Pd.

Příprava: Do 10ml odměrné baňky se pipetují 3 ml dusičnanu hořečnatého, $c(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 2 \text{ g/l}$ a 5 ml Pd, $c(\text{Pd}) = 2 \text{ g/l}$, doplní se kyselinou dusičnou (3) po značku a promíchá.


8 Argon, čistoty 4.8 nebo vyšší.

Poznámky

- 1 *Je vhodné použít kyselinu dusičnou přečištěnou podvarovou destilací.*
- 2 *Sklo se čistí následujícím způsobem: vymyté a opláchnuté sklo se naplní 5% kyselinou dusičnou (3) a nechá se máčet nejlépe přes noc. Poté se kyselina vylije, sklo se nechá okapat, vypláchne se 3krát vodou (1) a nechá se usušit. Sklo se přechovává suché v plastových uzavíratelných boxech.*

4 Přístroje a pomůcky

- 1 Analytické váhy s přesností 0,0001 g.
- 2 Mikrovlnné zařízení včetně příslušných tlakových rozkladných nádobek.
- 3 Uzavíratelné plastové nádobky o objemu asi 100 ml.
- 4 Atomový absorpční spektrofotometr s grafitovým elektrotermickým atomizátorem a korekcí nespecifické absorpce.
- 5 Dutokatodové výbojky nebo jiné vhodné zdroje záření pro stanovované prvky.
- 6 Grafitové kyvety, pyrolyticky potažené případně s platformou z pyrolytického uhlíku.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv 20090.1 – Stanovení obsahu Cd, Cr, Pb, Ni, Mo a Co metodou AAS-ETA	Strana	3
		Vydání	2
		Revize	0

5 Postup

Kalibrace


Kalibrační roztoky se připraví podle tabulek 1, 2, 3 a 4. Odměrné baňky se doplní po značku kyselinou dusičnou (3).

Tabulka 1. Příprava kalibračních roztoků pro kadmium.

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku III (ml)	Objem odměrné baňky (ml)	c(Cd) (µg/l)
0	0	100	0
1	2,5	100	0,25
2	5	100	0,5
3	10	100	1
4	20	100	2
5	30	100	3

Tabulka 2. Příprava kalibračních roztoků pro olovo.

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku II (ml)	Objem odměrné baňky (ml)	c(Pb) (µg/l)
0	0	100	0
1	1	100	1
2	2	100	2
3	5	100	5
4	10	100	10
5	20	100	20

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv 20090.1 – Stanovení obsahu Cd, Cr, Pb, Ni, Mo a Co metodou AAS-ETA	Strana	4
		Vydání	2
		Revize	0

Tabulka 3. Příprava kalibračních roztoků pro chrom.


Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku II (ml)	Objem odměrné baňky (ml)	c(Cr) (µg/l)
0	0	100	0
1	1	100	1
2	2,5	100	2,5
3	5	100	5
4	10	100	10
5	20	100	20

Tabulka 4. Příprava kalibračních roztoků pro nikl, molybden a kobalt.

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku II (ml)	Objem odměrné baňky (ml)	c(Ni) (µg/l)	c(Mo) (µg/l)	c(Co) (µg/l)
0	0	100	0	0	0
1	1	100	1	1	1
2	2	100	2	2	2
3	5	100	5	5	5
4	10	100	10	10	10
5	25	100	25	25	25

Poznámky

- Podle předpokládaného obsahu prvku a linearity kalibrační závislosti je možno použít pouze některé z uvedených kalibračních bodů.
- Pro přípravu kalibrační křivky je možné využít programovatelný dávkovač elektrotermického atomizátoru.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	5
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20090.1 – Stanovení obsahu Cd, Cr, Pb, Ni, Mo a Co metodou AAS-ETA	Revize	0

Příprava mineralizátu vzorku (mikrovlnný rozklad)

Počáteční navážka upraveného vzorku se volí podle kapacity rozkladné nádoby a přesně se dodržují pokyny výrobce. Podle typu zařízení a použitých rozkladných nádob se určí teplota a doba rozkladu.

Příklad středotlakého mikrovlnného rozkladu pro zařízení MWS-3

Do tlakové nádoby se diferenčně naváží asi 0,25 g pevného zkušební vzorku (vysušený a upravený vzorek na velikost částic < 0,5 mm) s přesností 0,0001 g nebo 0,50 g kapalného zkušební vzorku s přesností 0,0001 g. K naváženému vzorku se přidá 5 ml kyseliny dusičné (2). Za 30 min se přidá dalších 5 ml kyseliny dusičné (2). Nádoby zůstávají celou dobu otevřené. Za 30 min se nádoby uzavřou a vloží se do mineralizačního zařízení. Parametry teplotního rozkladu jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5. Parametry teplotního rozkladu pro zařízení MWS-3.

Teplota (°C)	150	160	180	100
Ramp (°C/min)	5	2	2	2
Doba (min)	10	10	20	10


Po skončení mineralizačního programu se nádoby vyjmou a ponechají vychladnout na laboratorní teplotu. Obsah nádobek se kvantitativně převede do 200ml odměrných baněk a doplní vodou (1) po značku. Obsah odměrných baněk se filtruje přes filtr střední hustoty do plastových lahvíček, které se uzavřou. První podíl filtrátu se odstraní (asi 10 ml) a čirý mineralizát se použije pro další analýzu.

Zároveň s mineralizátem vzorku se připraví slepý pokus stejným postupem, ale bez navážky vzorku.

Měření prvků metodou AAS-ETA

Měří se na atomovém absorpčním spektrofotometru (6) při vlnových délkách a podle nastavených programů uvedených v tabulce 6. Pokud je přístroj vybavený autosamplerem, naprogramuje na dávkování vzorku do grafitové kyvety, obvyklý dávkovaný objem vzorku je 20 µl vzorku a 5 µl příslušného modifikátoru (7). Je možné i ruční dávkování. Vyhodnocuje se integrovaná absorbance (plocha píku).

Teplotní program grafitové kyvety se obvykle sestává ze 4 kroků: sušení, pyrolýza, atomizace a čištění. Nastavení teplotního programu závisí na použitém přístroji a je třeba ho optimalizovat v souladu s pokyny výrobce a pro měřenou matici a použitý modifikátor. V každé sérii vzorků se provede i stanovení slepého pokusu a vhodného IRM. K ředění se používá roztok kyseliny dusičné (3).

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv 20090.1 – Stanovení obsahu Cd, Cr, Pb, Ni, Mo a Co metodou AAS-ETA	Strana	6
		Vydání	2
		Revize	0

Tabulka 6. Příklad nastavení parametrů pro přístroj AAnalyst 600.

Prvek	Vlnová délka (nm)	Šířka štěrby (nm)	Typ lampy	Teplota pyrolýzy (°C)	Teplota atomizace (°C)
Cd	228,8	0,7	EDL	700	1700
Pb	283,3	0,7	EDL	800	1800
Cr	357,9	0,7	HCL	1500	2300
Ni	232,0	0,2	HCL	1100	2300
Mo	313,3	0,7	HCL	1500	2400
Co	242,5	0,2	HCL	1400	2200

6 Výpočet a vyjádření výsledků

Obsah prvku ve vzorku vyjádřený hmotnostním zlomkem v mg/kg (w_{Me}) se vypočte podle vztahu


$$w_{Me} = \frac{(c_v - c_s) \times V \times V_1}{m \times a \times 1000} \quad (\text{mg/kg})$$

- c_v koncentrace prvku v analyzovaném roztoku ($\mu\text{g/l}$),
- c_s koncentrace prvku v roztoku slepého pokusu ($\mu\text{g/l}$),
- V celkový objem výluhu (ml),
- m hmotnost navážky vzorku (g),
- V_1 celkový objem vzorku po naředění (ml),
- a alikvotní objem vzorku vzatý k ředění (ml).

U minerálních hnojiv s fosforečnou složkou, u nichž je hmotnostní zlomek celkového fosforu jako P_2O_5 5 % a vyšší, se vypočte poměr Cd/ P_2O_5 podle vztahu

$$X = \frac{w_{Cd}}{w_{P_2O_5}} \quad (\text{mg/kg})$$

- X poměr Cd/ P_2O_5 (mg/kg),
- w_{Cd} obsah kadmia (mg/kg),
- $w_{P_2O_5}$ hmotnostní podíl P_2O_5 .

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	7
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20090.1 – Stanovení obsahu Cd, Cr, Pb, Ni, Mo a Co metodou AAS-ETA	Revize	0

Poznámky

5 Pokud koncentrace prvku v roztoku slepého pokusu nepřesáhne mez stanovitelnosti, je možno hodnotu c_S ve výpočtu zanedbat.

7 Literatura

- 1 JPP ÚKZÚZ, postup 30302.1 Stanovení molybdenu v extraktu AO-OA metodou AAS-ETA.
- 2 JPP ÚKZÚZ, postup 30620.1 Analýza půdních extraktů metodou AAS-ETA.
- 3 JPP ÚKZÚZ, postup 10460.1 Stanovení obsahu kadmia a olova metodou AAS-ETA.