	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	1
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20070.2 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn metodou ICP-OES	Revize	0

STANOVENÍ OBSAHU Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn METODOU ICP-OES

1 Rozsah a účel

Postup je určen pro mineralizaci a stanovení prvků v hnojivech, kompostech a podobných materiálech. V mineralizátu je možné stanovit obsahy Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn a případně další prvky.

2 Princip

Vzorky hnojiv se mineralizují lučavkou královskou a obsah prvků se stanoví metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES).

3 Chemikálie

Používají se 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 dusičná, HNO_3 , 65%, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$.
- 4 Kyselina dusičná, zředěná, $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/l}$.

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky s asi 500 ml vody (1) se přidá pomocí odměrného válečku 138 ml koncentrované kyseliny dusičné (3). Po vytemperování se doplní vodou (1) po značku.

- 5 Základní standardní roztoky prvků $c(\text{Me}) = 10 \text{ g/l}$, (Me = Al, Ca, Fe, K, P, Mg, Na). Používají se komerčně dodávané roztoky od ověřeného výrobce.
- 6 Pracovní směsný standardní roztok s obsahem prvků o koncentraci $c(\text{Al, Ca, Fe, K, P}) = 500 \text{ mg/l}$, $c(\text{Mg}) = 250 \text{ mg/l}$ a $c(\text{Na}) = 100 \text{ mg/l}$.
Příprava: Do 200ml odměrné baňky se pipetuje po 10 ml základních standardních roztoků Al, Ca, Fe, K, P (5), 5 ml základního standardního roztoku Mg (5) a 2 ml základního standardního roztoku Na (5). Doplní se matričním roztokem (11) po značku.

- 7 Směsný standardní roztok $c(\text{Me}) = 100 \text{ mg/l}$. (Me = Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, V, Zn). Používá se komerčně dodávaný roztok od ověřeného výrobce.

Schválil: RNDr. Jiří Zbíral, PhDr., ředitel NRL
Platné od: 18.2.2015

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	2
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20070.2 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn metodou ICP-OES	Revize	0

- 8 Pracovní směsný standardní roztok s obsahem prvků c(As, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) = 1 mg/l.

Příprava: Do 200ml odměrné baňky se pipetují 2 ml základního směsného standardního roztoku (7) a doplní se matričním roztokem (11) po značku.

- 9 Základní standardní roztok c(S) = 10 g/l. Používá se komerčně dodávaný roztok od ověřeného výrobce.

- 10 Pracovní standardní roztok s obsahem síry o koncentraci c(S) = 1 g/l.

Příprava: Do 200ml odměrné baňky se pipetuje po 20 ml základního standardního roztoku S (9). Doplní se matričním roztokem (11) po značku.

- 11 Matriční roztok (lučavka královská), směs HCl a HNO₃.

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky s asi 500 ml vody (1) se přidá 47 ml koncentrované kyseliny dusičné (3) a 140 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (2). Po vytemperování na laboratorní teplotu se doplní vodou (1) po značku.


- 12 Argon, čistota 4,6 nebo vyšší.

Poznámka

- 1 *Směsný standardní roztok (7) lze připravit z komerčně dostupných jednoprvkových standardních roztoků od ověřeného výrobce.*

4 Přístroje a pomůcky

- 1 Mineralizační blok.
- 2 Topná deska s regulací teploty.
- 3 Mineralizační tuby s chladiči nebo vysoké 150ml kádinky, hodinová sklička.
- 4 Analytické váhy s přesností 0,001 g.
- 5 Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem vybavený pneumatickým zmlžovačem.
- 6 Filtrační papír střední hustoty s vysokou rychlostí filtrace.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	3
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20070.2 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn metodou ICP-OES	Revize	0


5 Postup

5.1 Mineralizace

Do mineralizační tuby nebo kádinky se s přesností 0,001 g naváží (1 – 3) g vzorku upraveného podle JPP ÚKZÚZ, postup č. 20241.1 (Příprava vzorků k analýze). Vzorek se rovnoměrně zvlhčí přidavkem asi (0,5 – 1) ml vody (1) a za jemného promíchávání se přidá 21 ml kyseliny chlorovodíkové (2) a následně 7 ml kyseliny dusičné (3). Kyseliny se opatrně, případně po kapkách, přidávají tak, aby se omezilo pění. K mineralizační tubě se připojí chladič a takto připravený vzorek se nechá stát při laboratorní teplotě, dokud téměř neustane pění, aby došlo k pomalé oxidaci veškeré organické hmoty ve vzorku. Tuby se umístí do mineralizačního bloku, teplota bloku se nastaví na teplotu 50 °C a nechá se temperovat asi 60 min. Pokud se k mineralizaci používají kádinky (pro minerální hnojiva), přikryjí se hodinovými sklíčky a umístí na studenou topnou desku. Teplota mineralizačního bloku nebo topné desky se postupně zvyšuje do dosažení varu. Mírný var směsi se udržuje 2 h. Ochlazený mineralizát se převede kvantitativně do 150ml odměrných baněk tak, že se tuby nebo kádinky postupně třikrát oplachují vodou (1). Pak se odměrné baňky doplní vodou (1) po značku. Po promíchání a usazení nerozložitelného podílu se mineralizát filtruje přes filtr do uzavíratelných plastových nádobek. První podíl filtrátu, asi 10 ml, se nepoužije. Stejným způsobem se připraví slepý pokus bez použití vzorku.

Poznámky

- 2 *Je možné použít i modifikovaný postup. Ke 2 g vzorku se přidá 5 ml kyseliny dusičné (3), potom se přidá 15 ml kyseliny chlorovodíkové (2) a postupuje se již bez dalších úprav postupu. Mineralizovaný vzorek se převádí do odměrné baňky 100 ml.*
- 3 *Mineralizační tuby musejí být dostatečně velké, aby umožnily co nejlepší smáčení vzorku směsí kyselin.*
- 4 *Množství použité lučavky královské postačí pro rozložení asi 0,5 g organického uhlíku. Pokud je obsah organického uhlíku v rozkládaném vzorku vyšší než 0,5 g, je třeba přidat na každou jednu desetinu gramu organického uhlíku 1 ml kyseliny dusičné (3). Je také možné použít k mineralizaci nižší navážku vzorku, minimálně však 0,5 g.*
- 5 *Pro stanovení boru je třeba použít takové chemické nádobí, které nezpůsobí kontaminaci vzorku borem.*
- 6 *Pro ředění mineralizátů se používá matriční roztok (11).*

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	4
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20070.2 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn metodou ICP-OES	Revize	0


5.2 Kalibrace

5.2.1 Kalibrační roztoky pro stanovení obsahu Al, Ca, Fe, K, P, Mg, Na

Kalibrační roztoky se připraví do 100ml odměrných baněk ředěním pracovního směsného standardního roztoku (6) podle tabulky č. 1 a doplní se roztokem lučavky královské (11) po značku.

Tabulka č. 1. Příprava kalibračních roztoků pro stanovení obsahu Al, Ca, Fe, K, P, Mg a Na.

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku (6) (ml)	Koncentrace prvků c(Al,Ca,Fe,K,P) (mg/l)	Koncentrace hořčíku c(Mg) (mg/l)	Koncentrace sodíku c(Na) (mg/l)
0	0	0	0	0
1	5	25	12,5	5
2	10	50	25	10
3	20	100	50	20
4	50	250	125	50


	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv 20070.2 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn metodou ICP-OES	Strana	5
		Vydání	2
		Revize	0

5.2.2 Kalibrační roztoky pro stanovení obsahu As, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn

Kalibrační roztoky se připraví do 100ml odměrných baněk ředěním pracovního směsného standardního roztoku (8) a směsného standardního roztoku (7) podle tabulky č. 2 a doplní se roztokem lučavky královské (11) po značku.

Tabulka č. 2. Příprava kalibračních roztoků pro stanovení obsahu As, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn.

Kalibrační standard	Objem pracovního standardního roztoku (8) (ml)	Koncentrace prvků c(Me) (mg/l)	Prvky (Me) v kalibračním standardu												
			As	B	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn
0	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
1	5	0,05	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	
2	10	0,1	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	
3	20	0,2	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4	50	0,5	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
5	100	1	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+	+
Kalibrační standard	Objem směsného standardního roztoku (7) (ml)	Koncentrace prvků c(Me) (mg/l)	Prvky (Me) v kalibračním standardu												
			As	B	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn
6	4	4	+	+			+	+	+	+		+	+	+	+
7	10	10		+				+	+	+		+	+	+	+
8	20	20		+						+					+
9	40	40								+					+

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv 20070.2 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn metodou ICP-OES	Strana	6
		Vydání	2
		Revize	0

5.2.3 Kalibrační roztoky pro stanovení obsahu síry

Kalibrační roztoky se připraví do 100ml odměrných baněk ředěním pracovního standardního roztoku (10) podle tabulky č. 3 a doplní se roztokem lučavky královské (11) po značku.

Tabulka č. 3. Příprava kalibračních roztoků pro stanovení obsahu síry.

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku (10) (ml)	Koncentrace síry $c(S)$ (mg/l)
0	0	0
1	1	10
2	2	20
3	5	50
4	10	100
5	20	200
6	40	400

Poznámky


- 7 *Jako nejvyšší kalibrační standard lze použít pracovní standardní roztok (6), $c(Al, Ca, Fe, K, P) = 500 \text{ mg/l}$, $c(Mg) = 250 \text{ mg/l}$ a $c(Na) = 100 \text{ mg/l}$.*
- 8 *Z připravených kalibračních roztoků se použije k vlastní kalibraci zpravidla nejvýše pět bodů podle očekávaného obsahu prvků.*
- 9 *Směsné kalibrační standardní roztoky je možné připravit v 2 mol/l HNO_3 , neboť nevykazují významné rozdíly v signálech od standardů připravených v lučavce královské.*

5.3 Analýza mineralizátů metodou ICP-OES

Přístroj se uvede do provozu podle pokynů výrobce, provede se kalibrace a pak se měří mineralizáty vzorků.

Příklad podmínek měření pro přístroj Spectro Arcos SOP: Průtok plazmového plynu 14 l/min, průtok stínicího plynu 1 l/min, průtok zmlžovačem 0,8 l/min, průtok přídavného plynu 0,35 l/min. Příkon do plazmy 1400 W.


V každé sérii vzorků se provede i stanovení slepého pokusu a mineralizátu vhodného IRM.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	7
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20070.2 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn metodou ICP-OES	Revize	0

Poznámky

- 10 *Pro každý přístroj je třeba především optimalizovat měřicí výšku a průtoky jednotlivých plynů. Optimální výběr výšky plazmy významně omezí interference při měření.*
- 11 *Použití vyššího výkonu plazmy může omezit některé interference.*
- 12 *Pro měření mineralizátů je vhodné použít zvlhčovač argonu, který zamezí zanášení zmlžovače vyloučenými solemi ze vzorků.*
- 13 *Před stanovením prvků P, K, Ca, Mg, Na, Al, Fe je zpravidla nutné mineralizát desetinasobně naředit.*
- 14 *Pokud naměřené hodnoty slepých pokusů nepřesáhnou hodnotu meze stanovitelnosti, neodečítají se.*
- 15 *Pokud se výsledky stanovení prvků vyjadřují v sušině, je třeba stanovit také sušinu suchých vzorků metodou JPP ÚKZÚZ, postup č. 20001.1 (Stanovení obsahu vlhkosti gravimetricky a dopočet sušiny). Stanovená sušina vzorků se použije pro přepočet obsahu analyzovaných prvků v sušině vzorku.*

V tabulce č. 4 jsou uvedeny vlnové délky doporučených emisních čar pro prvky měřené bez předchozího zředění mineralizátu. Pro některé prvky je uvedeno více vlnových délek, protože některé je možné použít pouze při vyšším rozlišení přístroje a některé jsou více ovlivněny ionizačním rušením při určitém uspořádání přístroje. Obecně platí, že především iontové čáry prvků (tedy zpravidla nejcitlivější linie) jsou více ovlivněny ionizačními interferencemi způsobenými přítomností snadno ionizovatelných prvků ve vzorcích.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	8
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20070.2 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn metodou ICP-OES	Revize	0


Tabulka č. 4. Doporučené spektrální čáry prvků.

Prvek	Vhodné spektrální čáry λ (nm)	Typ čáry	Další spektrální čáry λ (nm)	Typ čáry
As	189,042	I		
B	208,959	I	249,773	I
Be	313,107	II		
Cd	228,802	I	214,438 a 226,502	II
Co	228,616	II		
Cr	357,869	I	267,716	II
Cu	324,754	I	327,396	I
Mn	257,611	II	403,076	I
Mo	202,095	II		
Ni	231,604	II		
Pb	220,353	II	168,215	II
V	292,464	II	311,071	II
Zn	213,856	I		

Legenda

I – atomová čára daného prvku

II – iontová čára daného prvku

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	9
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20070.2 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn metodou ICP-OES	Revize	0

Pro stanovení dalších prvků se použije desetinásobné ředění mineralizátu. V tabulce č. 5 jsou uvedeny použité vlnové délky a typy čar.

Tabulka č. 5. Doporučené spektrální čáry prvků.

Prvek	Vhodné spektrální čáry λ (nm)	Typ čáry	Další spektrální čáry λ (nm)	Typ čáry	Další spektrální čáry λ (nm)	Typ čáry
Al	394,401	I	396,152	I		
Ca	422,673	I	183,801	II		
Fe	261,187	II	259,941	II		
K	766,491	I				
P	177,495	I	178,287	I	214,914	I
Mg	285,213	I	279,553	II		
Na	589,592	I				


Poznámky

16 *Ve zředěných mineralizátech je možné společně s makroprvky měřit i další analyty, např. As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Pb, V, Zn, jejichž koncentrace v neředěném vzorku překročí rozsah kalibrační křivky.*

Pro stanovení síry se použije neředěný mineralizát. V tabulce č. 6 jsou uvedeny použité vlnové délky a typy čar.

Tabulka č. 6. Doporučené spektrální čáry pro síru.

Prvek	Vhodné spektrální čáry λ (nm)	Typ čáry	Další spektrální čáry λ (nm)	Typ čáry
S	182,034	I	180,731	I

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	10
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20070.2 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn metodou ICP-OES	Revize	0

6 Výpočet a vyjádření výsledků

Obsah stanoveného prvku ve vzorku w_{Me} se vypočítá podle vztahu

$$w_{Me} = \frac{(c_v - c_s) \times V \times V_1}{m \times a_1}$$

kde

w_{Me} je obsah stanoveného prvku v hnojivu v mg/kg,

c_v koncentrace stanovovaného prvku v analyzovaném roztoku v mg/l,

c_s koncentrace stanovovaného prvku ve slepém pokusu v mg/l,

V celkový objem mineralizátu v ml,

m hmotnost navážky vzorku v g,

V_1 objem ředěného vzorku v ml,

a_1 alikvotní podíl mineralizátu k ředění vzorku v ml,

Poznámky

17 Pro přepočet na sušinu se použije vztah:

$$w_{Me\text{ vsuš}} = \frac{w_{Me} \times 100}{s} \quad (\text{mg/kg v suš.})$$

kde w_{Me} je vypočtená hodnota obsahu stanoveného prvku (mg/kg),

s je obsah sušiny stanovený podle postupu JPP ÚKZÚZ, postup č. 20001.1 (%)

18 Obsahy prvků Ca, Mg, K a P v mg/kg se mohou vyjadřovat ve formě oxidů. Pro přepočty platí vztahy:

$$CaO = Ca \times 1,399,$$

$$MgO = Mg \times 1,658,$$


$$K_2O = K \times 1,205,$$

$$P_2O_5 = P \times 2,291.$$

19 V hnojivech se výsledky živin vyjadřují v procentech. Pro přepočet jednotek platí vztahy:

$$\% = w_{Me} / 10000,$$

$$w_{Me} = \% \times 10000.$$

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	11
	Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20070.2 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V, Zn metodou ICP-OES	Revize	0

7 Literatura

- 1 ČSN EN 13650 – Půdní melioranty a stimulanty růstu – Extrakce prvků rozpustných v lučavce královské.
- 2 ČSN EN ISO 11 885 Jakost vod. Stanovení 33 prvků atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES).
- 3 ČSN 46 5735 – Průmyslové komposty.
- 4 ČSN P CEN/TS 16319 – Hnojiva – Stanovení stopových prvků – Stanovení kadmia, chromu, olova a niklu atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným, plazmatem (ICP-AES) po rozkladu lučavkou královskou.
- 5 ČSN CEN/TS 16317 – Hnojiva – Stanovení stopových prvků – Stanovení arsenu atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) po rozkladu lučavkou královskou.
- 6 Petrová, J., Žalmanová, A., Zbíral, J. a kol: JPP Zkoušení hnojiv, postup č. 20001.1 Stanovení obsahu vlhkosti gravimetricky a dopočet sušiny, ÚKZÚZ, Brno, 2012.
- 7 Petrová, J., Žalmanová, A., Zbíral, J. a kol: JPP Zkoušení hnojiv, postup č. 20241.1 Příprava vzorků k analýze, ÚKZÚZ, Brno, 2012.