	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	1
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20100.1 – Stanovení obsahu olova a kadmia metodou FAAS	Revize	0

STANOVENÍ OBSAHU OLOVA A KADMIA METODOU FAAS

1 Rozsah a účel

Tato metoda definuje postup mineralizace a stanovení prvků kadmia a olova v průmyslových kompostech, organických a organominerálních hnojivech metodou atomové absorpční spektrofotometrie.

2 Princip

Vzorky se mineralizují vroucí směsí kyseliny chlorovodíkové a dusičné (3 + 1, v + v) a jejich obsah se stanoví metodou atomové absorpční spektrofotometrie v plameni FAAS. Kadmium a olovo se měří v plameni acetylen-vzduch.

3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

- 1 Destilovaná nebo deionizovaná voda.
- 2 Kyselina chlorovodíková, HCl, koncentrovaná, $\rho = 1,19 \text{ g/ml}$.
- 3 Kyselina dusičná, HNO_3 , koncentrovaná, $\rho = 1,40 \text{ g/ml}$.
- 4 Zředěná kyselina dusičná, HNO_3 , $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/l}$.

Příprava: do 1000ml odměrné baňky s asi 500 ml vody (1) se přidá pomocí odměrného válečku 138 ml kyseliny dusičné (3). Po ochlazení na laboratorní teplotu se doplní vodou po značku.

- 5 Základní standardní roztok kovů $c(\text{Me}) = 1 \text{ g/l}$ ve 2% roztoku HNO_3 , (Me = Cd, Pb).

- 6 Pracovní standardní roztok kadmia (1), $c(\text{Cd}) = 10 \text{ mg/l}$.


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

- 7 Pracovní standardní roztok kadmia (2), $c(\text{Cd}) = 1 \text{ mg/l}$.

Příprava: Do 100ml odměrné baňky se pipetuje 10 ml pracovního standardního roztoku kadmia (1) a doplní se kyselinou dusičnou (4) po značku.

- 8 Pracovní standardní roztok olova (1), $c(\text{Pb}) = 100 \text{ mg/l}$.

Příprava: Do 100ml odměrné baňky se pipetuje 10 ml základního standardního roztoku (5) a doplní se kyselinou dusičnou (4) po značku.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	2
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20100.1 – Stanovení obsahu olova a kadmia metodou FAAS	Revize	0

- 9 Pracovní standardní roztok olova (2), $c(\text{Pb}) = 10 \text{ mg/l}$.

Příprava: Do 100ml odměrné baňky se pipetuje 10 ml pracovního standardního roztoku (8) a doplní se kyselinou dusičnou (4) po značku.

- 10 Matriční roztok: směs HCl a HNO_3 .

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky, předem vypláchnuté vodou (1), s cca 500 ml vody (1) se odměrným válečkem přidá 70 ml HNO_3 (3) a 200 ml HCl (2). Vytemperovaný roztok na teplotu asi 20°C se doplní vodou (1) po značku.

- 11 Acetylen čistý pro FAAS.

- 12 Vzduch tlakový pro FAAS.

Poznámky

- 1 *Jako základní standardní roztoky je vhodné používat certifikované komerční roztoky o koncentraci prvku 1g/l.*

4 Přístroje a pomůcky


- 1 Spalovací blok nebo topná deska s regulací teploty.
- 2 Trubice s chladiči nebo kádinky o objemu 100 ml, krycí sklička.
- 3 Analytické váhy s přesností 0,0001 g.
- 4 Odměrné baňky na 100 ml.
- 5 PE nádobky na 100 ml.
- 6 Atomový absorpční spektrofotometr, vybavený korekcí pozadí s dutokatodovými výbojkami pro stanovené prvky (např. přístroj VARIAN Spectra AA220).
- 7 Filtrační papír střední (žlutá páska).
- 8 Běžné laboratorní vybavení.

5 Postup

Kalibrace

Připravuje se sada pěti směsných kalibračních roztoků s obsahem Cd a Pb, do které se pipetují množství pracovních standardních roztoků podle tabulek č. 1 a 2.

Do odměrných baněk předem vypláchnutých roztokem kyseliny dusičné (4) se pipetují objemy pracovních standardních roztoků kadmia (6), (7) podle tabulky č. 1 a olova (8), (9)

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	3
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20100.1 – Stanovení obsahu olova a kadmia metodou FAAS	Revize	0

podle tabulky č. 2. Doplní se kyselinou dusičnou (4) po značku a pečlivě se promíchají. Jako nulový bod kalibrační křivky se použije kyselina dusičná (4).

Tabulka č. 1. Koncentrace Cd v kalibrační křivce a popis přípravy.

Kalibrační bod	Označení pracovního standardního roztoku (Cd)	Objem pracovního standardního roztoku (Cd) (ml)	Objem odměrné baňky (ml)	Koncentrace kadmia c(Cd) (mg/l)
0	–	0	200	0
1	(7)	2	200	0,010
2	(7)	5	200	0,025
3	(7)	10	200	0,050
4	(6)	2	200	0,100
5	(6)	5	250	0,200


Tabulka č. 2. Koncentrace Pb v kalibrační křivce a popis přípravy.

Kalibrační bod	Označení pracovního standardního roztoku (Pb)	Objem pracovního standardního roztoku (Pb) (ml)	Objem odměrné baňky (ml)	Koncentrace kadmia c(Pb) (mg/l)
0	-	0	200	0,00
1	(9)	2	200	0,10
2	(9)	5	200	0,25
3	(9)	10	200	0,50
4	(8)	2	200	1,00
5	(8)	5	250	2,00

Mineralizace

Vzorek se upraví podle JPP 20241.1. Podle typu vzorku se celý vysušený vzorek nebo jeho část oddělená kvartací (minimálně však 50 g vzorku) rozmělní na achátovém mlýnku, (nebo jiném zařízení zaručujícím, že nedojde ke kontaminaci vzorku sledovanými látkami) tak, aby

Schválil: RNDr. Jiří Zbírál, PhD., ředitel NRL
Platné od: 18.2.2015

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	4
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20100.1 – Stanovení obsahu olova a kadmia metodou FAAS	Revize	0


beze zbytku prošel sítím z plastu s jmenovitou velikostí otvorů 0,5 mm. Vzorek se promíchá a uloží v dobře uzavřené vzorkovnici z plastů nebo skla.

Takto připraveného vzorku se naváží (1 – 3) g s přesností 0,001 g do mineralizační trubice nebo kádinky.

Vzorek se rovnoměrně ovlhčí vodou (přídavek asi 0,5 – 1 ml), a za jemného promíchávání se přidá 21 ml kyseliny chlorovodíkové (2) a následně 7 ml kyseliny dusičné (3). Kyseliny se přidávají tak, aby se omezilo pění (případně i po kapkách). Takto připravený vzorek se ponechá po dobu 16 h (přes noc) při laboratorní teplotě, během níž dochází k pomalé oxidaci organické hmoty ve vzorku. Po nasazení zpětných chladičů se trubice umístí do spalovacího bloku (1). Pokud se používají kádinky, přikryjí se krycími sklíčky a umístí na topnou desku. Teplota zařízení se postupně zvyšuje do dosažení varu. Mírný var směsi se udržuje 2 h tak, aby kondenzace probíhala v první třetině chladiče. Ochlazený mineralizát se převede kvantitativně do 100 ml odměrných baněk, tak že se trubice nebo kádinky se postupně třikrát promývají vodou (1). Pak se odměrné baňky doplní vodou po značku. Po promíchání a usazení nerozložitelného podílu se mineralizát přefiltruje přes filtr (7) do uzavíratelných plastových nádobek (5). Prvních 10 ml filtrátu se odstraní. Do každé série vzorků se zařadí slepý pokus a vhodný vzorek IRM.

Poznámky

- 2 *Při sušení se nesmějí použít teploty vyšší než 60 °C ani infralampy, jinak by mohlo dojít ke ztrátě rtuti.*
- 3 *V laboratořích ÚKZÚZ se osvědčil postup s navážkou 2 g a objemem přidávané kyseliny chlorovodíkové 20 ml. Vzorky se ponechají přes noc pouze s kyselinou dusičnou a kyselina chlorovodíková se přidává dodatečně. Navážka pro organická hnojiva je vždy 2 g. Postup byl stanoven normou ČSN 46 5735. Doporučuje se převádět a doplňovat mineralizát do 100 ml objemu kyselinou dusičnou (4), aby matriční efekty v kalibračních roztocích a ve vzorcích byly shodné.*
- 4 *Množství použité lučavky královské postačí pro rozložení asi 0,85 g organické hmoty (0,5 g organického uhlíku). Obsah organických látek se stanoví podle JPP 20010.1. Pokud je obsah organického uhlíku v rozkládaném vzorku vyšší, je třeba přidat na každý 0,1 g organického uhlíku nad 0,5 g 1 ml kyseliny dusičné (3). Je možné také použít k mineralizaci nižší navážku vzorku, což vyžaduje zajistit homogenitu vzorku.*
- 5 *Při analýze vzorků s vyšším obsahem organických látek dochází k významnému pění. Pro takové vzorky je vhodné použití bloku s dolní topnou deskou a navíc s topnými prstenci umístěnými kolem střední části mineralizačních tub. Pěna vzorku nepřekročí přehřátý prostor prstenců.*
- 6 *Pro ředění vzorků se používá matriční roztok (6). Mírné odchylky v koncentraci kyselin ve vzorcích a kalibrační křivce nemají významný vliv na výsledky stanovení.*

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	5
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20100.1 – Stanovení obsahu olova a kadmia metodou FAAS	Revize	0

Analýza mineralizátů metodou FAAS

Prvky Cd a Pb se měří atomovým absorpčním spektrofotometrem v plameni acetylen-vzduch. Kadmium se měří při vlnové délce 228,8 nm, olovo při vlnové délce 217,0 nm. Další parametry se nastaví podle návodu pro použitý přístroj (šterbina, proud výbojky s dutou katodou). Některé optimální parametry (stechiometrie plamene, poloha hořáku pod optickou osou) se zjistí experimentálně podle maximální hodnoty signálu a jeho stability. Měření se zahájí dostatečnou dobu po zapnutí přístroje. Podle stability signálu se určí integrační doba měření (obvykle 3 až 5 s). Měří se při zapnutém korektoru neselektivní absorpce u kadmia a olova. Při měření obou prvků se využívá křemenného koncentrátoru atomů. Při měření kalibračních roztoků se nula přístroje nastaví na kalibrační roztok bez přídavku stanovovaného prvku. Po kalibraci se proměřují signály roztoků kontrolních vzorků, slepých pokusů a analyzovaných vzorků.

Poznámky

- 7 *Pokud naměřené hodnoty slepých pokusů nepřesáhnou hodnotu meze stanovitelnosti, není třeba je odečítat.*
- 8 *Protože se výsledky stanovení prvků vyjadřují v sušině, je třeba stanovit také sušinu suchých vzorků podle JPP 20001.1 postup 5.2. Stanovená sušina vzorků se použije pro přepočet obsahu analyzovaných prvků v sušině vzorku.*
- 9 *Pro zvýšení citlivosti stanovení kadmia a olova je možné použít křemenný koncentrátor atomů (např. ACT-Varian apod.). Při jeho použití je třeba prodloužit dobu ustálení signálu nejméně na 5 s. Životnost křemenných trubíc lze významně prodloužit, když se před použitím nejprve zmlžuje roztok o koncentraci 1 g/l lanthanu asi 10 min a tento postup se v průběhu používání trubice periodicky opakuje.*
- 10 *Obsluha přístroje musí dodržovat pokyny výrobce přístroje, uvedené v návodu k použití.*


6 Výpočet a vyjádření výsledků

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

$$w_{Me} = \frac{(c_V - c_S) \times 100 \times V}{m \times (100 - m_V)} \quad (\text{mg/kg})$$

c_V koncentrace stanovovaného prvku v analyzovaném roztoku (mg/l),

c_S koncentrace stanovovaného prvku ve slepém pokusu (mg/l),

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	6
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20100.1 – Stanovení obsahu olova a kadmia metodou FAAS	Revize	0

V celkový objem výluhu (ml),
m hmotnost navážky vzorku (g),
m_v vlhkost vzorku upraveného pro stanovení sledovaných látek (%),
Me stanovovaný prvek.

Poznámky

11 Pokud se měří zředěný vzorek, je třeba upravit výpočtový vztah

$$w_{Me} = \frac{((c_v \times R) - c_s) \times 100 \times V}{m \times (100 - m_v)} \quad (\text{mg/kg})$$

12 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 vypočítaná hodnota obsahu Cd nebo Pb (mg/kg),

s sušina stanovená podle postupu 20001.1, bod 5.2. (%)

100 koeficient přepočtu na %.

7 Opakovatelnost

Parametr	Koncentrační hladina	Opakovatelnost
Cd (c)/s	(0,5 – 1,5) mg/kg s.	20 % rel.
	(1,5 – 10) mg/kg s.	15 % rel.
Pb (c)/s		
	(3,5 – 10) mg/kg s.	30 % rel.
	> 10 mg/kg s.	15 % rel.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	7
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	2
	20100.1 – Stanovení obsahu olova a kadmia metodou FAAS	Revize	0

8 Literatura

- 1 Příloha č.2 k vyhlášce 273/1998 Sb. ve znění pozdějších předpisů, postup 10.2.1, 10.2.2.1 a,c.
- 2 ČSN EN 13650 – Půdní melioranty a stimulanty růstu – Extrakce prvků rozpustných v lučavce královské, ISO 11047 Soil Quality - Determination of Cadmium, Cobalt, Copper, Lead, Manganese, Nickel and Zinc in Aqua Regia Extracts of Soil - Flame and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Methods Flame or furnace atomic absorption spektrometry.
- 3 ČSN 46 5735 – Průmyslové komposty.