	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	1
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20101.1 - Stanovení obsahu kadmia, chromu a olova metodou FAAS	Revize	0

## STANOVENÍ OBSAHU KADMIA, CHROMU A OLOVA METODOU FAAS

### 1 Rozsah a účel

Postup je určen pro mineralizaci a stanovení obsahu kadmia, chromu a olova v hnojivech, kompostech a podobných materiálech metodou atomové absorpční spektrofotometrie.

### 2 Princip

Vzorky se mineralizují lučavkou královskou a obsah prvků se stanoví metodou atomové absorpční spektrofotometrie. Kadmium a olovo se měří v plameni acetylen-vzduch, chrom v plameni acetylen-N<sub>2</sub>O.

### 3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.


- 1 Voda (deionizovaná, demineralizovaná nebo destilovaná).
- 2 Kyselina chlorovodíková, HCl, koncentrovaná,  $\rho(\text{HCl}) = 1,19 \text{ g/ml}$ .
- 3 Kyselina dusičná, HNO<sub>3</sub>, koncentrovaná,  $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$ .
- 4 Kyselina dusičná, HNO<sub>3</sub>, 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 po značku.

- 5 Kyselina sírová, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, koncentrovaná,  $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$ .
- 6 Kyselina sírová, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zředěná,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 9 \text{ mol/l}$ .

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky s asi 450 ml vody (1) se opatrně přidá 500 ml koncentrované kyseliny sírové (5) a po vytemperování na laboratorní teplotu se doplní vodou (1) po značku.

- 7 Fosforečnan vápenatý, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.
- 8 Základní standardní roztoky kadmia, chromu, olova,  $c(\text{Me}) = 1 \text{ g/l}$  ve 2% roztoku HNO<sub>3</sub>, (Me = Cd, Cr, Pb). Používají se komerčně dodávané roztoky od ověřeného výrobce.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	2
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20101.1 - Stanovení obsahu kadmia, chromu a olova metodou FAAS	Revize	0

- 9 Pracovní standardní roztok směsný pro stanovení Cd a Pb,  $c(\text{Cd}) = 1 \text{ mg/l}$  a  $c(\text{Pb}) = 10 \text{ mg/l}$ .

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky s asi 500 ml vody (1) se pipetuje 1 ml základního standardního roztoku Cd (8) a 10 ml základního standardního roztoku Pb (8) a doplní se zředěnou kyselinou dusičnou (4) po značku.

- 10 Pracovní standardní roztok pro stanovení Cr,  $c(\text{Cr}) = 10 \text{ mg/l}$ .

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky s asi 500 ml vody (1) se pipetuje 10 ml základního standardního roztoku Cr (8) a doplní se zředěnou kyselinou dusičnou (4) po značku.

- 11 Pracovní standardní roztok na speciální typ kalibrace pro stanovení Cd,  $c(\text{Cd}) = 2 \text{ mg/l}$ . Roztok se používá pro přípravu kalibračních roztoků s přidavkem modelačních roztoků (14,15).

Příprava: Do 500ml odměrné baňky se pipetuje 1 ml základního standardního roztoku kadmia 1 g/l (8) a doplní se zředěnou kyselinou dusičnou (4) po značku.

- 12 Pracovní standardní roztok na speciální typ kalibrace pro stanovení Pb,  $c(\text{Pb}) = 5 \text{ mg/l}$ . Roztok se používá pro přípravu kalibračních roztoků s přidavkem modelačního roztoku (16).

Příprava: Do 200ml odměrné baňky se pipetuje 1 ml základního standardního roztoku olova 1 g/l (8) a doplní se zředěnou kyselinou dusičnou (4) po značku.

- 13 Matriční roztok (lučavka královská), směs HCl a  $\text{HNO}_3$ .


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.

- 14 Modelační roztok na speciální typ kalibrace, pro stanovení kadmia v přírodních fosfátech.

Příprava: Do 250ml kádinky se naváží 14 g fosforečnanu vápenatého (7), přidá se 35 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (2) a 12 ml koncentrované kyseliny dusičné (3) a mineralizuje se postupem jako vzorky. Po ochlazení se vzorek převede do 250ml odměrné baňky, doplní vodou (1) po značku, promíchá a filtruje se přes filtr střední hustoty do plastové láhve.

- 15 Modelační roztok na speciální typ kalibrace, pro stanovení kadmia v jednoduchém superfosfátu.

Příprava: Do 250ml kádinky se naváží 8,4 g fosforečnanu vápenatého (7), přidá se 35 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (2) a 12 ml koncentrované kyseliny dusičné (3) a mineralizuje se postupem jako vzorky. Pak se roztok zředí vodou (1) na objem 100 ml a přidají se 2 ml roztoku kyseliny sírové (6). Obsah kádinky se převede do 250ml odměrné baňky, doplní vodou (1) po značku, promíchá a filtruje se přes filtr střední hustoty do plastové láhve.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	3
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20101.1 - Stanovení obsahu kadmia, chromu a olova metodou FAAS	Revize	0

- 16 Modelační roztok na speciální typ kalibrace, pro stanovení olova v průmyslových hnojivech s vysokými obsahy vápníku.

Příprava: Do 400ml kádinky se naváží 31,2 g uhličitanu vápenatého, přidá se 100 ml vody (1) a za stálého míchání se opatrně přidává 45 ml kyseliny dusičné (3). Po rozpuštění se roztok ochladí, převede do 250ml odměrné baňky, doplní vodou (1) po značku a promíchá. V 1 ml roztoku je obsaženo 50 mg Ca. Roztok se uchovává v plastové láhvi v chladu a temnu nejdéle 1 měsíc.

- 17 Acetylen čistý pro FAAS.  
18 Vzduch tlakový pro FAAS.  
19 Oxid dusný pro FAAS.


#### 4 Přístroje a pomůcky

- 1 Mineralizační blok.
- 2 Topná deska s regulací teploty.
- 3 Mineralizační tuby s chladiči nebo kádinky na 150 ml, 200 ml, hodinová sklíčka.
- 4 Analytické váhy s přesností 0,001 g.
- 5 Atomový absorpční spektrometr, vybavený korekcí pozadí.
- 6 Filtrační papír střední hustoty s vysokou rychlostí filtrace.

#### 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 přidávkem 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 přidají 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 vzorku. Tuby se umístí do mineralizačního bloku a mineralizační blok se nastaví na teplotu 50 ° C a nechá se temperovat asi 60 min. Pokud se používají kádinky (pro minerální hnojiva), přikryjí se hodinovými sklíčkami a umístí na studenou topnou desku. Teplota zařízení se postupně zvyšuje do dosažení varu. Mírný var směsi se udržuje 2 h. Potom se obsah mineralizačních tub příp. kádinek nechá vytemperovat na laboratorní teplotu. 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 střední hustoty

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	4
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20101.1 - Stanovení obsahu kadmia, chromu a olova metodou FAAS	Revize	0

do uzavíratelných plastových nádobek. První podíl asi 10 ml filtrátu se nepoužije. Stejným způsobem se připraví slepý pokus bez použití vzorku.

### Poznámky

- 1 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.*
- 2 Mineralizační tuby musejí být dostatečně velké, aby umožnily co nejlepší smáčení vzorku směsí kyselin.*
- 3 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 desetinu gramu organického uhlíku nad 0,5 g 1 ml kyseliny dusičné (3). Je možné také použít k mineralizaci nižší navážku vzorku, minimálně však 0,5 g.*
- 4 Pro ředění vzorků se používá matriční roztok (13).*

## 5.2 Kalibrace

Pro přípravu směsné kalibrační křivky ke stanovení Cd a Pb se použije směsný pracovní standard (9) a kalibrační křivka se připraví do 100ml odměrných baněk podle tabulky č. 1.


**Tabulka č. 1. Příprava kalibrační křivky pro stanovení kadmia a olova.**

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku (9) (ml)	Koncentrace kadmia c(Cd) (mg/l)	Koncentrace olova c(Pb) (mg/l)
0	0	0	0
1	1	0,01	0,1
2	2	0,02	0,2
3	5	0,05	0,5
4	10	0,1	1
5	20	0,2	2
6	50	0,5	5

Objem baněk se doplní zředěnou kyselinou dusičnou (4) po značku a důkladně se promíchá.

Pro přípravu kalibrační křivky ke stanovení Cr se použije pracovní standard (10) a kalibrační křivka se připraví do 100ml odměrných baněk podle tabulky č. 2.

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

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	5
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20101.1 - Stanovení obsahu kadmia, chromu a olova metodou FAAS	Revize	0

**Tabulka č. 2. Příprava kalibrační křivky pro stanovení chromu.**

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku (10) (ml)	Koncentrace chromu c(Cr) (mg/l)
0	0	0
1	1	0,1
2	2	0,2
3	5	0,5
4	10	1
5	20	2
6	50	5

Objem baněk se doplní zředěnou kyselinou dusičnou (4) po značku a důkladně se promíchá.

#### **Poznámky**


- 5 *Z připravených kalibračních roztoků se použije k vlastní kalibraci zpravidla nejvýše pět bodů podle očekávaného obsahu prvků.*
- 6 *Směsný pracovní standard (9) a pracovní standardní roztok (10) lze použít jako nejvyšší bod kalibrační křivky.*

#### **5.2.1 Speciální typy kalibrace**

Správnost a přesnost měření kadmia a olova závisí na matričních interferencích, které se odstraňují vhodným modelováním matic.

#### **Kalibrační křivka pro stanovení kadmia v přírodních fosfátech**

Příprava: Do sady 50ml odměrných baněk se pipetuje 0,5 ml kyseliny dusičné (3) a 25 ml modelačního roztoku (14). Pak se do baněk pipetuje pracovní standardní roztok (11) v objemech (0; 0,5; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0) ml. Odměrné baňky se doplní zředěnou kyselinou dusičnou (4) po značku a promíchají. Tyto roztoky obsahují (0; 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8) mg /l kadmia.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	6
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20101.1 - Stanovení obsahu kadmia, chromu a olova metodou FAAS	Revize	0

### Kalibrační křivka pro stanovení kadmia v jednoduchém superfosfátu

Příprava: Do sady 50ml odměrných baněk se pipetuje 0,5 ml koncentrované kyseliny dusičné (3) a 25 ml modelačního roztoku (15). Pak se do baněk pipetuje pracovní standardní roztok (11) v objemech (0; 0,5; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0) ml. Odměrné baňky se doplní zředěnou kyselinou dusičnou (4) po značku a promíchají. Tyto roztoky obsahují (0; 0,02; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8) mg/l kadmia.

### Kalibrační křivka pro stanovení olova v průmyslových hnojivech s vysokými obsahy vápníku

Příprava: Do sady 50ml odměrných baněk se pipetuje 0,5 ml koncentrované kyseliny dusičné (3), dále se do nich přidá pracovní standardní roztok (12) v objemech (0; 2; 5; 10; 20) ml. Přidá se příslušný objem modelačního roztoku vápníku (17), doplní zředěnou kyselinou dusičnou (4) po značku a obsah se promíchá. Tyto roztoky obsahují (0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0) mg/l olova.

### Poznámky

- 7 *Přidávaný objem modelačního roztoku vápníku do křivky musí být takový, aby koncentrace vápníku v křivce a měřených vzorcích (např. vápno, vápenec, dolomit, LAV, ledek vápenatý) byla shodná.*

## 5.3 Analýza mineralizátů metodou FAAS

Obsah kadmia a olova 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. Podle stability signálu se určí integrační doba měření, obvykle (3 – 5) s. Měří se při zapnutém korektoru neselektivní absorpce. 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.


Obsah chromu se měří atomovým absorpčním spektrofotometrem v plameni acetylen-N<sub>2</sub>O. Chrom se měří při vlnové délce 357,9 nm.

Stanovení každého prvku se provede postupem popsáním v příslušné specifické metodě uvedeného v návodu k použití přístroje.

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

### Poznámky

- 8 *Pokud naměřené hodnoty slepých pokusů nepřesáhnou hodnotu meze stanovitelnosti, neodečítají se.*

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	7
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20101.1 - Stanovení obsahu kadmia, chromu a olova metodou FAAS	Revize	0

- 9 Vzorky, u nichž nelze předpovědět chování matrice, musejí být analyzovány metodou standardního přídatku.
- 10 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. Zařízení pro generování hydridů i křemenný koncentrátor se musí periodicky čistit. Přítomnost některých organických látek nebo stopová množství některých kovů vedou k významnému poklesu citlivosti stanovení a podstatnému zvýšení šumu. Pro čištění se osvědčila horká lučavka královská zředěná vodou v poměru (1 : 5) (v/v) s následným omytím vodou (1).
- 11 Nejvyšší kalibrační bod křivky při použití koncentrátoru atomů obsahuje  $c(\text{Cd}) = 0,2 \text{ mg/l}$  a  $c(\text{Pb}) = 2 \text{ mg/l}$ .

## 6 Výpočet a vyjádření výsledků

Obsah prvku ve vzorku  $w_{\text{Me}}$  vyjádřený hmotnostním zlomkem v mg/kg se vypočte podle vztahu

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

kde

$w_{\text{Me}}$  je obsah prvku ve vzorku v mg/kg,

$c_v$  koncentrace prvku v roztoku vzorku v mg/l,

$c_s$  koncentrace prvku v roztoku slepého pokusu v mg/l,

$V$  celkový objem výluhu v ml,

$m$  hmotnost navážky vzorku v g,

$V_1$  celkový objem vzorku po naředění v ml,

$a_1$  alikvotní objem vzorku vzatý k ředění v ml,


Me stanovovaný prvek.

- 12 Pro přepočet na sušinu se použije vztah

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

kde  $w_{\text{Me}}$  je vypočtená hodnota obsahu stanoveného prvku v mg/kg,

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

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	8
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20101.1 - Stanovení obsahu kadmia, chromu a olova metodou FAAS	Revize	0

## 7 Literatura

- 1 Příloha č. 2 k vyhlášce č. 273/1998 Sb., ve znění pozdějších předpisů, postup 10.1.1, 10.1.2.1a, b, c.
- 2 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.