	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	1
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20120.1 - Stanovení obsahu arsenu metodou HG-AAS	Revize	0

## STANOVENÍ OBSAHU ARSENU METODOU HG-AAS

### 1 Rozsah a účel

Postup je určen pro mineralizaci a stanovení arsenu v hnojivech, kompostech a podobných materiálech.

### 2 Princip

Vzorky hnojiv se mineralizují varem s lučavkou královskou nebo mikrovlnným rozkladem koncentrovanou kyselinou dusičnou. Obsah arsenu se stanoví metodou atomové absorpční spektrofotometrie technikou generování hydridů.

### 3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

- 1 Voda (deionizovaná, demineralizovaná nebo destilovaná).
- 2 Kyselina dusičná,  $\text{HNO}_3$ , koncentrovaná,  $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g/ml}$ .
- 3 Kyselina chlorovodíková,  $\text{HCl}$ , koncentrovaná  $\rho(\text{HCl}) = 1,18 \text{ g/ml}$ .
- 4 Kyselina chlorovodíková,  $\text{HCl}$ , zředěná,  $c(\text{HCl}) \approx 6 \text{ mol/l}$ .

Příprava: Do 2000ml odměrné baňky s asi 500 ml vody (1) se opatrně přidá 1000 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (3), obsah baňky se promíchá, vytemperuje na laboratorní teplotu, doplní vodou (1) po značku a promíchá.


- 5 Jodid draselný,  $\text{KI}$ , roztok,  $c(\text{KI}) = 20 \text{ \%}$ .

Příprava: 100 g jodidu draselného se rozpustí v 500 ml vody (1). Roztok se uchovává v tmavé láhvi.

- 6 Kyselina askorbová,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , roztok  $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 5 \text{ \% (w/v)}$ .

Příprava: 25 g kyseliny askorbové se rozpustí v 500 ml vody (1). Roztok se uchovává v tmavé láhvi v chladu.

- 7 Hydroxid sodný,  $\text{NaOH}$ .

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	2
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20120.1 - Stanovení obsahu arsenu metodou HG-AAS	Revize	0

- 8 Redukční roztok - tetrahydridoboritan sodný,  $\text{NaBH}_4$ , stabilizovaný hydroxidem sodným.

#### 8.1 Příprava roztoku pro HG AAS-FIAS:

0,5 g hydroxidu sodného (7) se rozpustí v asi 100 ml vody (1), přidají se 2 g tetrahydridoboritanu sodného. Po rozpuštění se kvantitativně převede do 1000ml odměrné baňky, po vytemperování se doplní vodou (1) po značku a promíchá. Roztok se připravuje vždy čerstvý.

#### 8.2 Příprava roztoku pro HG-AAS s kontinuální generací hydridů:

5 g hydroxidu sodného (7) se rozpustí v asi 200 ml vody (1), přidají se 3 g tetrahydridoboritanu sodného. Po rozpuštění se kvantitativně převede do 500ml odměrné baňky, po vytemperování se doplní vodou (1) po značku a promíchá. Roztok se uchovává v plastové nádobě v chladu a temnu.

- 9 Základní standardní roztok arsenu,  $c(\text{As}) = 1 \text{ g/l}$  ve 2% roztoku  $\text{HNO}_3$ . Používá se komerčně dodávaný roztok od ověřeného výrobce.

- 10 Pracovní standardní roztoky.

#### 10.1 Pracovní standardní roztok, $c(\text{As}) = 10 \text{ mg/l}$ .

Příprava: Do 500ml odměrné baňky se pipetuje 5 ml základního standardního roztoku (9), doplní se vodou (1) po značku a promíchá.

#### 10.2 Pracovní standardní roztok, $c(\text{As}) = 1 \text{ mg/l}$ .

Příprava: Do 100ml odměrné baňky se pipetuje 10 ml pracovního standardního roztoku (10.1), doplní se vodou (1) po značku a promíchá.

#### 10.3 Pracovní standardní roztok, $c(\text{As}) = 0,1 \text{ mg/l}$


Příprava: Do 100ml odměrné baňky se pipetuje 10 ml pracovního standardního roztoku (10.2), doplní se vodou (1) po značku a promíchá.

#### 10.4 Pracovní standardní roztok, $c(\text{As}) = 0,025 \text{ mg/l}$ .

Příprava: Do 200ml odměrné baňky se pipetuje 5 ml pracovního standardního roztoku (10.2), doplní se vodou (1) po značku a promíchá.

- 11 Kyselina chlorovodíková,  $\text{HCl}$ , roztok  $c(\text{HCl}) = 10\%$ .

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky se přidá asi 500 ml vody (1), opatrně se přidá 243 ml kyseliny chlorovodíkové (3), obsah se promíchá, vytemperuje na laboratorní teplotu, doplní vodou (1) po značku a promíchá.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	3
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20120.1 - Stanovení obsahu arsenu metodou HG-AAS	Revize	0

## Poznámky

- 1 Je vhodné použít kyselinu dusičnou přečištěnou podvarovou destilací.*
- 2 Tetrahydridoboritan sodný je toxický a při práci s ním je třeba dodržovat pravidla bezpečnosti a ochrany zdraví při práci.*
- 3 Kyselina chlorovodíková (11) je nosným roztokem při měření arsenu metodou FIAS.*

## 4 Přístroje a pomůcky


- 1 Analytické váhy s přesností 0,0001 g.
- 2 Mikrovlnné zařízení včetně příslušných tlakových rozkladných nádobek.
- 3 Mineralizační blok s mineralizačními tubami.
- 4 Uzavíratelné plastové nádoby o objemu asi 100 ml.
- 5 Atomový absorpční spektrofotometr s vhodnou výbojkou pro As s možností korekce nespecifické absorpce.
- 6 Zařízení na generování hydridů.
- 7 Topná deska s regulací teploty.
- 8 Filtrační papír střední hustoty s vysokou rychlostí filtrace, např. Munktell č. 389.
- 9 Zařízení pro podvarovou destilaci.
- 10 Argon 5.0 nebo acetylen pro fotometrii, tlakový vzduch.

## 5 Postup

### 5.1 Mineralizace

#### 5.1.1 Mineralizace vzorku koncentrovanou kyselinou dusičnou (mikrovlnný rozklad)

Do tlakové nádoby se diferenčně naváží s přesností 0,0001 g asi 0,25 g jemně rozetřeného pevného zkušební vzorku nebo 0,50 g kapalného zkušební vzorku. K naváženému vzorku se přidá 5 ml koncentrované kyseliny dusičné (2) a tlaková nádoba se nechá stát otevřená po dobu 30 min. Po 30 min se přidá dalších 5 ml koncentrované kyseliny dusičné (2) a tlaková nádoba se nechá stát otevřená dalších 30 min. Za 30 min se nádoby uzavřou víčky a vloží se do mineralizačního zařízení. Příklad nastavení teplot mikrovlnného rozkladu je uveden v tabulce 1.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř <b>Jednotné pracovní postupy -          zkoušení hnojiv</b> 20120.1 - Stanovení obsahu arsenu metodou HG-AAS	Strana	4
		Vydání	2
		Revize	0

**Tabulka 1. Příklad nastavení teplot pro zařízení MWS-3 (Berhof, Germany).**

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. Filtruje se přes filtr (8) do suchých plastových lahvíček. První podíl asi 10 ml filtrátu se odstraní.


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

#### **Poznámky**

- 4 *Pro tlakovou mineralizaci vzorku je možno použít i jiné mineralizační zařízení, pokud si uživatel ověří jeho účinnost. Při použití jiného mineralizačního zařízení se postupuje podle pokynů výrobce.*

#### **5.1.2 Mineralizace vzorku lučavkou královskou**

Do mineralizační tuby nebo kádinky se s přesností 0,001 g naváží (1 – 3) g vzorku upraveného podle postupu 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 (3) a následně 7 ml kyseliny dusičné (2). 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, jehož teplota se nastaví na 50 °C a nechají se temperovat asi 60 min. Pokud se k mineralizaci používají kádinky (pro minerální hnojiva), přikryjí se hodinovými sklíčky a umístí se 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 (8) do uzavíratelných plastových nádobek. První podíl asi 10 ml filtrátu se nepoužije. Stejným způsobem se připraví slepý pokus bez použití vzorku.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř <b>Jednotné pracovní postupy -          zkoušení hnojiv</b> 20120.1 - Stanovení obsahu arsenu metodou HG-AAS	Strana	5
		Vydání	2
		Revize	0

## Poznámky

- 5 *Při použití mineralizátoru VAO se mineralizační nádoby vloží do mineralizačního bloku a teplota se pozvolna zvyšuje na 250 °C a při této teplotě se udržuje 30 min. U mineralizačního zařízení VAO se teplota reguluje pomocí kolíčků, které jsou nastaveny do polohy 7-4-0-0-0. Nádoby zůstávají v každé poloze 12 min. Po skončení mineralizace se nechá obsah nádobek vychladnout a doplní se vodou (1) po značku na 150 ml. Filtruje se přes filtr střední hustoty do suchých plastových lahvíček. První podíl asi 10 ml filtrátu se nepoužije.*
- 6 *Je možné použít i modifikovaný postup mineralizace. Ke 2 g vzorku se přidá 5 ml kyseliny dusičné (2), potom se přidá 15 ml kyseliny chlorovodíkové (3) a postupuje se již bez dalších úprav postupu. Mineralizovaný vzorek se převádí do 100ml odměrné baňky.*
- 7 *Mineralizační tuby musejí být dostatečně velké, aby umožnily co nejlepší smáčení vzorku směsí kyselin.*
- 8 *Množství použité lučavky královské postačí pro rozložení asi 0,5 g organického uhlíku. Pokud je očekávaný obsah organického uhlíku v rozkládaném vzorku vyšší, je třeba přidat na každý 0,1g organického uhlíku nad 0,5 g 1 ml kyseliny dusičné (2). Je možné také použít k mineralizaci nižší navážku vzorku, minimálně však 0,5 g.*

### 5.1.3 Redukce As<sup>V</sup> na As<sup>III</sup>

Postup redukce a použité koncentrace roztoků se mohou lišit podle použitého hydridového systému, proto je vždy třeba postupovat podle pokynů výrobce.

#### Příklad postupu pro HG-AAS-FIAS


Do 50ml odměrné baňky se pipetuje 20 ml vzorku mineralizovaného podle kap. 5.1.1 nebo 5 ml vzorku mineralizovaného podle kap. 5.1.2. Ke vzorku se přidá 20 ml kyseliny chlorovodíkové (4). Po promíchání se přidají 2 ml roztoku jodidu draselného (5), obsah baňky se důkladně promíchá a nejdříve po 5 min se přidají 2 ml roztoku kyseliny askorbové (6). Baňky se doplní vodou (1) po značku, promíchají se a nechají se stát při laboratorní teplotě nejméně 60 min, nejlépe přes noc, avšak ne déle než 24 h.

#### Příklad postupu pro HG-AAS s kontinuální generací hydridů

Do 100ml odměrné baňky se pipetuje 1 ml vzorku mineralizovaného podle kap. 5.1.2. Doplní se vodou (1) do objemu 40 ml, přidá se 8 ml kyseliny chlorovodíkové (3), 2 ml roztoku jodidu draselného (5) a po 5 min ještě 4 ml roztoku kyseliny askorbové (6). Roztok se promíchá a nechá se stát při laboratorní teplotě přes noc, avšak ne déle než 24 h.

## Poznámky

- 9 *Stanovení ruší Au, Cu, Ni, Sb, Se, Pt, Pd, Fe a dusičnany v obsahu nad 100 mg/l, vyšší koncentrace HCl snižují interference tvorbou stabilních komplexů.*

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	6
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20120.1 - Stanovení obsahu arsenu metodou HG-AAS	Revize	0

## 5.2 Kalibrace

Pro přípravu kalibrační křivky se do 50ml odměrných baněk pipetuje pracovní standardní roztok (10.4) a do 100 ml baněk se pipetuje standardní roztok (10.3) podle tabulky 2.

Pro měření obsahu arsenu metodou FIAS se do 50ml odměrných baněk k pracovním standardním roztokům dále přidá 20 ml kyseliny chlorovodíkové (4). Po důkladném promíchání se přidají 2 ml roztoku jodidu draselného (5), obsah baňky se promíchá a nejdříve po 5 min se přidají 2 ml roztoku kyseliny askorbové (6). Baňky se doplní vodou (1) po značku, promíchají se a nechají se stát při laboratorní teplotě nejméně 60 min, nejlépe přes noc, avšak ne déle než 24 h. Kalibrační křivka se připravuje v rozsahu  $c(\text{As}) = (0 - 10) \mu\text{g/l}$ .

Pro měření obsahu arsenu kontinuální metodou se do 50ml odměrných baněk přidá k pracovním standardním roztokům voda (1) do objemu asi 30 ml a roztok se promíchá. Pak se přidá 8 ml kyseliny chlorovodíkové (3). Po promíchání se přidají 2 ml roztoku jodidu draselného (5), obsah baněk se promíchá. Nejdříve po 5 min se přidají 4 ml roztoku kyseliny askorbové (6) a odměrné baňky se doplní vodou (1) po značku. Do 100ml baněk se k pracovním standardním roztokům přidá stejným postupem 16 ml kyseliny chlorovodíkové (3), 4 ml jodidu draselného (5) 8 ml roztoku kyseliny askorbové (6). Objem baněk se doplní vodou (1) po značku, promíchají se a nechají se stát při laboratorní teplotě přes noc, avšak ne déle než 24 h. Kalibrační křivka se připraví v rozsahu  $c(\text{As}) = (0 - 20) \mu\text{g/l}$ . Nepřipravuje se kalibrační bod 1.

**Tabulka 2. Příprava kalibračních roztoků pro stanovení obsahu arsenu.**


Kalibrační bod	0	1	2	3	4	5	6	7
Objem pracovního standardního roztoku (10.4) (ml) do 50 ml odměrné baňky	0	1	2	4	10	20	-	-
Objem pracovního standardního roztoku (10.3) (ml) do 100 ml odměrné baňky	0	-	-	-	-	-	15	20
Koncentrace $c(\text{As})$ ( $\mu\text{g/l}$ )	0	0,5	1	2	5	10	15	20

### Poznámky

10 Kalibrační roztoky se připravují vždy čerstvé před měřením.

## 5.3 Měření obsahu arsenu

Přístroj se nastaví podle doporučení výrobce. Kalibrační roztoky, slepé pokusy i vzorky se po seřízení přístroje a jeho dostatečné stabilizaci měří při vlnové délce 193,7 nm. V každé sérii vzorků se provede i stanovení slepého pokusu a vhodného IRM. Hodnoty  $c_v$  a  $c_s$  v  $\mu\text{g/l}$  vyhodnotí software přístroje.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	7
	<b>Jednotné pracovní postupy - zkoušení hnojiv</b>	Vydání	2
	20120.1 - Stanovení obsahu arsenu metodou HG-AAS	Revize	0

## 6 Výpočet a vyjádření výsledků

Obsah arsenu ve vzorku  $w_{As}$ , vyjádřený hmotnostním zlomkem v mg/kg, se vypočte podle vztahu

$$w_{As} = \frac{(c_v - c_s) \times V \times V_1}{m \times a \times 1000}$$

- $c_v$  koncentrace arsenu v analyzovaném roztoku v  $\mu\text{g/l}$ ,  
 $c_s$  koncentrace arsenu v roztoku slepého pokusu v  $\mu\text{g/l}$ ,  
 $V$  celkový objem mineralizátu ml,  
 $m$  hmotnost navážky vzorku v g,  
 $V_1$  celkový objem vzorku po naředění mineralizátu v ml,  
 $a$  alikvotní podíl mineralizátu k ředení vzorku v ml (1 ml pro tento postup).

## Poznámky

- 11 Pokud koncentrace arsenu v roztoku slepého pokusu nepřesáhne mez stanovitelnosti, je možno hodnotu  $c_s$  ve výpočtu zanedbat.  
 12 Výsledek obsahu As v hnojivech s podílem organické složky se vyjadřuje v sušině.  
 13 Pro přepočet na sušinu se použije vztah

$$w_{As \text{ v suš}} = \frac{w_{As} \times 100}{s}$$

kde

$w_{As \text{ v suš}}$  je hodnota obsahu arsenu v hnojivu přepočtená na sušinu v mg/kg v suš,

$w_{As}$  je vypočtená hodnota obsahu arsenu v mg/kg,

$s$  je obsah sušiny stanovený podle postupu 20001.1 (%).

## 7 Literatura

- Příloha č. 2 k vyhlášce 273/1998 Sb. ve znění pozdějších předpisů, postup 10.1.1, 10.1.2.2, 10.2.1., 10.2.2.2.
- ČSN CEN/TS 16317 –Hnojiva – Stanovení stopových prvků – Stanovení arsenu atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) po rozkladu lučavkou královskou.
- JPP ÚKZÚZ, postup 20241.1 Příprava vzorků k analýze.
- JPP ÚKZÚZ, postup 20001.1 Stanovení obsahu vlhkosti gravimetricky a dopočet sušiny.

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