

	Národní referenční laboratoř	Strana	1
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20070.3 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a 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 a Zn METODOU ICP-OES

1 Rozsah a účel

Metoda je určena pro stanovení prvků v mineralizátech a extraktech minerálních, organických a organo-minerálních hnojiv včetně surovin pro jejich výrobu, biostimulantů a podobných materiálů.

V extraktech a mineralizátech připravených podle JPP ÚKZÚZ, postup č. 20062.1 Extrakce lučavkou královskou a JPP ÚKZÚZ, postup č. 20061.1 Příprava vodného výluhu třepáním za studena lze stanovit obsahy Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a Zn a případně dalších prvků.

2 Princip

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 válce 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, Mn, Na). Používají se komerčně dodávané roztoky od ověřeného výrobce.
- 6 Pracovní směsný standardní roztok s obsahem prvků o koncentraci $c(\text{Al, Ca, Fe, K, P}) = 500 \text{ mg/l}$, $c(\text{Mg, Mn}) = 250 \text{ mg/l}$ 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 a Mn (5) a 2 ml základního standardního roztoku Na (5). Doplní se matričním roztokem (1) po značku.

	Národní referenční laboratoř	Strana	2
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20070.3 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a Zn metodou ICP-OES	Revize	0

- 7 Směsný standardní roztok $c(\text{Me}) = 100 \text{ mg/l}$. ($\text{Me} = \text{Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, V, Zn}$). Používá se komerčně dodávaný roztok od ověřeného výrobce.
- 8 Pracovní směsný standardní roztok s obsahem prvků $c(\text{As, B, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn}) = 1 \text{ mg/l}$.
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 $c(\text{S}) = 10 \text{ g/l}$. Používá se komerčně dodávaný roztok od ověřeného výrobce.
- 10 Pracovní standardní roztok s obsahem síry o koncentraci $c(\text{S}) = 1 \text{ g/l}$.
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 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.
- 12 Argon čistoty 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 Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem vybavený pneumatickým zmlžovačem a zvlhčovačem argonu.
- 2 Pipety, dilutor.

5 Postup

5.1 Kalibrace

5.1.1 Kalibrační roztoky pro stanovení obsahu Al, Ca, Fe, K, P, Mg, Mn, 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.

	Národní referenční laboratoř	Strana	3
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20070.3 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a Zn metodou ICP-OES	Revize	0

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

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku (6) (ml)	Koncentrace prvků c(Al, Ca, Fe, K, P) (mg/l)	Koncentrace hořčíku a manganu c(Mg, Mn) (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

5.1.2 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.

	Národní referenční laboratoř	Strana	4
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20070.3 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a Zn metodou ICP-OES	Revize	0

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)												
			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)												
			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								+					+

	Národní referenční laboratoř	Strana	5
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20070.3 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a Zn metodou ICP-OES	Revize	0

5.1.3 Kalibrační roztoky pro stanovení obsahu síry

Kalibrační roztoky se připraví ředěním pracovního standardního roztoku (10) do 100ml odměrných baněk 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

- 2 Jako nejvyšší kalibrační standard lze použít pracovní standardní roztok (6), $c(\text{Al, Ca, Fe, K, P}) = 500 \text{ mg/l}$, $c(\text{Mg, Mn}) = 250 \text{ mg/l}$ a $c(\text{Na}) = 100 \text{ mg/l}$. Pro nižší obsahy je vhodné použít ke kalibraci standardy připravené podle tabulky č.2 v závislosti na složení komerčního směsného standardu (7).
- 3 Z připravených kalibračních roztoků se použije k vlastní kalibraci zpravidla nejvýše pět bodů podle očekávaného obsahu prvků.
- 4 Směsné kalibrační standardní roztoky je možné připravit ve 2M HNO_3 , neboť nevykazují významné rozdíly v signálech od standardů připravených v lučavce královské.
- 5 Mírné odchylky v koncentraci kyselin ve vzorcích a kalibrační křivce nemají významný vliv na výsledky stanovení.
- 6 Při stanovení boru je třeba použít takové chemické nádobí, které nezpůsobí kontaminaci vzorku borem.

5.2 Analýza výluhů a 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 přídatného plynu 0,35 l/min. Příkon do plazmy 1400 W.

	Národní referenční laboratoř	Strana	6
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20070.3 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a Zn metodou ICP-OES	Revize	0

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

Poznámky

- 7 *Pro každý přístroj je třeba především optimalizovat měřicí výšku a průtoky jednotlivých plynů. Optimální výběr výšky pozorování významně omezí interference při měření.*
- 8 *Použití vyššího výkonu plazmy může omezit některé interference.*
- 9 *Pro měření mineralizátů je vhodné použít zvlhčovač argonu, který zamezí zanášení zmlžovače vyloučenými solemi ze vzorků.*
- 10 *Před stanovením prvků P, K, Ca, Mg, Na, Al, Fe je zpravidla nutné mineralizát desetinásobně naředit.*
- 11 *Pokud naměřené hodnoty slepých pokusů nepřesáhnou hodnotu meze stanovitelnosti, neodečítají se.*
- 12 *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.

	Národní referenční laboratoř	Strana	7
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20070.3 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a 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	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

	Národní referenční laboratoř	Strana	8
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20070.3 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a 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

- 13 *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.*
- 14 *V některých případech je vhodné zavést korekci na spektrální interference v závislosti na použité instrumentaci a softwaru. Zpravidla je nutné vytvořit korekční roztok se shodnou maticí jako kalibrační standardy, například pro Spectro-Arcos se vytvoří roztok s obsahy Cd 0,02; Pb 0,2; As 2,0; La 20,0 mg/l.*

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

	Národní referenční laboratoř	Strana	9
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20070.3 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a Zn metodou ICP-OES	Revize	0

6 Výpočet a vyjádření výsledků

6.1 Výpočet obsahu prvku v mg/kg

Obsah stanoveného prvku ve vzorku w_{Me} vyjádřený hmotnostním zlomkem v mg/kg se vypočítá podle vztahu

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

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.

6.2 Výpočet obsahu prvku v mg/kg v sušině

Pro přepočet výsledku w_{Me} na sušinu se použije vztah:

$$w_{Me\text{vsuš}} = \frac{w_{Me} \times 100}{s}$$

w_{Me} je vypočtená hodnota obsahu stanoveného prvku v mg/kg,

s je obsah sušiny ve vysušeném a upraveném vzorku v %.

6.3 Vyjádření obsahu prvků v oxidech

Obsahy prvků Ca, Mg, K a P v mg/kg se mohou vyjadřovat ve formě oxidů.

Pro přepočty platí vztahy

$$\text{CaO} = \text{Ca} \times 1,399,$$

$$\text{MgO} = \text{Mg} \times 1,658,$$

$$\text{K}_2\text{O} = \text{K} \times 1,205,$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \text{P} \times 2,291$$

	Národní referenční laboratoř	Strana	10
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20070.3 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a Zn metodou ICP-OES	Revize	0

6.4 Přepočet jednotek pro vyjádření výsledků

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

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

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

6.5 Vyjádření výsledků v původní hmotě

Pokud je třeba vyjádřit výsledky oxidů prvků v původní hmotě, použije se pro přepočet sušina původního vzorku. Výpočet se provede podle vztahu

$$W_{\text{oxid}\%pv.} = \frac{W_{\text{Mevsuš}} \times K_{\text{Me}} \times \text{suš.OH}}{100 \times 10000}$$

$W_{\text{oxid}\%pv.}$ obsah prvku vyjádřený v oxidové formě v původním vzorku v %,

$W_{\text{Mevsuš}}$ obsah prvku vyjádřený v mg/kg v sušině,

K_{Me} koeficient přepočtu prvku na oxid,

suš. OH sušina původního vzorku v %.

6.6. Výpočet poměru Cd/P₂O₅

U minerálních hnojiv s fosforečnou složkou, u nichž je hmotnostní zlomek celkového fosforu jako P₂O₅ 5 % a vyšší, se vypočte poměr Cd/P₂O₅ podle vztahu

$$X = \frac{w_{\text{Cd}} \times 100}{w_{\text{P}_2\text{O}_5}}$$

X poměr Cd/P₂O₅,

w_{Cd} obsah kadmia v mg/kg,

$w_{\text{P}_2\text{O}_5}$ celkový obsah P₂O₅ v %.

6.7 Výpočet poměru K₂O/P₂O₅

Poměr K₂O/P₂O₅ se vypočítá podle vztahu:

$$Y = \frac{w_{\text{K}_2\text{O}}}{w_{\text{P}_2\text{O}_5}}$$

Y poměr K₂O/P₂O₅,

$w_{\text{K}_2\text{O}}$ celkový obsah K₂O v %,

$w_{\text{P}_2\text{O}_5}$ celkový obsah P₂O₅ v %.

	Národní referenční laboratoř	Strana	11
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20070.3 - Stanovení obsahu Al, As, B, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V a Zn metodou ICP-OES	Revize	0

7 Literatura

- 1 ČSN EN ISO 11 885 Jakost vod. Stanovení 33 prvků atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES).
- 2 ČSN 46 5735 – Průmyslové komposty.
- 3 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.
- 4 ČSN CEN/TS 16317 – Hnojiva – Stanovení stopových prvků – Stanovení arsenu atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) po rozkladu lučavkou královskou.
- 5 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.
- 6 Petrová, J., Žalmanová, A., Zbíral, J. a kol: JPP Zkoušení hnojiv, postup č. 20241.1 Příprava vzorků k analýze, ÚKZÚZ, Brno, 2012.
- 7 ČSN EN 16963 – Hnojiva – Stanovení boru, kobaltu, mědi, železa, manganu, molybdenu a zinku s využitím ICP-AES.