 Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský	Národní referenční laboratoř	Strana	1
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv 10470.1 – Stanovení obsahu kadmia a olova metodou ICP-MS	Vydání	1
		Revize	2

STANOVENÍ OBSAHU KADMIA A OLOVA METODOU ICP-MS

1 Rozsah a účel

Metoda specifikuje podmínky pro stanovení celkového případně extrahovatelného obsahu kadmia a olova v krmivech metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).

2 Princip

Kadmium a olovo se stanoví v mineralizátu (extraktu) vzorku metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) za použití kolizní/reakční cely.


3 Chemikálie

Používají se chemikálie analytické čistoty, pokud není uvedeno jinak.

- 1 Kyselina dusičná, HNO_3 , koncentrovaná, podvarově destilovaná.
- 2 Kyselina dusičná, HNO_3 , $c(\text{HNO}_3) = 5 \%$.
Příprava: Do 1000ml odměrné baňky se nalije 500 ml vody (3), přidá se 79 ml kyseliny dusičné (1). Po vytemperování se doplní po značku.
- 3 Voda (ultračistá).
- 4 Kyselina dusičná, HNO_3 , $c(\text{HNO}_3) = 10 \text{ mol/l}$.
Příprava: Do 1000ml odměrné baňky se nalije 200 ml vody (3), přidá se 692 ml kyseliny dusičné (1). Po vytemperování se doplní po značku.
- 5 Peroxid vodíku, H_2O_2 , $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 30 \%$.
- 6 Standardní zásobní roztoky kadmia a olova o koncentraci $c = 1000 \text{ mg/l}$. Dodávají se komerčně.
- 7 Standardní zásobní roztoky vnitřních porovnávacích prvků (In, Bi) o koncentraci $c = 1000 \text{ mg/l}$. Dodávají se komerčně.
- 8 Argon, čistota 4.8 nebo vyšší.
- 9 Helium čistoty 4.9.

4 Přístroje a pomůcky

- 1 Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem vybavený kolizní/reakční celou.

	Národní referenční laboratoř	Strana	2
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv	Vydání	1
	10470.1 – Stanovení obsahu kadmia a olova metodou ICP-MS	Revize	2

- 2 Podvarové destilační zařízení, celoteflonové.
- 3 Zařízení pro přípravu ultračisté vody.
- 4 Topná deska s regulovatelnou teplotou.
- 5 Zařízení pro mikrovlnný rozklad.
- 6 Laboratorní ultraodstředivý mlýn, síta o velikosti ok0,5 mm nebo méně.
- 7 Analytické váhy s přesností 0,0001 g.
- 8 Automatické dávkovače (1 – 10) ml.
- 9 Laboratorní sklo.
- 10 Plastové lahvičky, 50 ml nebo 100 ml.
- 11 Filtrační papír střední hustoty.
- 12 Plastové odměrné baňky se zátkami, 25 ml a 50 ml.
- 13 Automatické pipety (20 – 5000) μ l.
- 14 Plastové zkumavky (10 – 15) ml.

Poznámky

- 1 *Plastové a skleněné odměrné baňky jsou naplněny kyselinou dusičnou (2) nejméně 24 h před měřením. Před vlastní přípravou kalibračních roztoků jsou vypláchnuty vodou (3). Plastové zkumavky jsou nejméně 24 h ponořeny v kyselině dusičné (2), poté opláchnuty vodou (3), vysušeny a uchovávány ve vzduchotěsných plastových boxech. Extrakty se ředí do suchých zkumavek.*

5 Postup

5.1 Příprava vzorku

Vzorek se upraví za použití mlýnku, dokud není dosaženo velikosti částic 0,5 mm nebo méně.


Používají se výhradně titanová síta.

5.2 Mineralizace vzorku

Pokud vzorek obsahuje organickou hmotu, postupuje se podle 5.2.1

Vzorek minerálního původu, který neobsahuje žádnou nebo téměř žádnou organickou hmotu, se zpracovává podle 5.2.2

V případě, že celkové obsahy Pb nebo Cd v mineralizátu překročí hodnoty uvedené v právních předpisech, využívá se postup 5.2.3

	Národní referenční laboratoř	Strana	3
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv	Vydání	1
	10470.1 – Stanovení obsahu kadmia a olova metodou ICP-MS	Revize	2

5.2.1 Mikrovlnný rozklad krmiv organického původu

Do rozkladné nádoby se naváží diferenčním způsobem 0,25-0,5 g vzorku s přesností 0,0001 g. Ke vzorku se přidá 8 ml kyseliny dusičné (1) a 2 ml peroxidu vodíku (5). Nádoba se uzavře a ponechá stát asi 20 min. Po uplynutí této doby se nádoba vloží do mikrovlnného zařízení. Rozklad probíhá ve čtyřech stupních podle následujícího teplotního programu (tabulka 1).

Tabulka 1. Příklad teplotního programu pro mikrovlnný rozklad.

Stupeň rozkladu	1.	2.	3.	4.
Maximální teplota rozkladu (°C)	150	190	100	100
Doba dosažení maximální teploty (min)	5	5	2	2
Doba rozkladu (min)	4	8	10	10

Po uplynutí doby mineralizace se nádobka vyjme z mineralizačního zařízení a nechá na vzduchu zchladit. Obsah nádoby se kvantitativně převede do 25ml odměrné baňky, po vytemperování se doplní po značku vodou (3) a promíchá. Mineralizát se přefiltruje přes papírový filtr do plastové lahvičky a uzavře se. Paralelně se provádí slepé stanovení.

Poznámky

- 2 *V případě, kdy konstrukční řešení mikrovlnného zařízení (velikost a materiál rozkladných nádobek) neumožňuje rozklad vzorků směsí kyseliny dusičné a peroxidu vodíku (prudké vypěnění vzorku), lze rozklad provést bez přídavku peroxidu.*


5.2.2 Rozklad krmiv minerálního původu na mokré cestě

Do 250ml kádinky se naváží 2 g vzorku s přesností 0,0001 g. Po stěnách kádinky se opatrně pomalu přidá 20 ml roztoku kyseliny dusičné (4), přikryje se hodinovým sklíčkem a ponechá stát tak dlouho, až ustane šumění. Poté se kádinka umístí na topnou desku a 1 min povaří. Po sejmutí z topné desky se nechá stát do druhého dne. Během této doby se několikrát opatrně krouživými pohyby promíchá.

Druhý den se obsah kádinky včetně sedimentu kvantitativně převede do 100ml odměrné baňky, doplní po značku vodou (3) a promíchá. Přefiltruje se přes papírový filtr do plastové lahvičky a uzavře se. Stejným postupem se provede slepé stanovení.

5.2.3 Mineralizace 5% HNO₃ (w/w)

Do 250ml kádinky se naváží asi 2 g upraveného vzorku s přesností na 0,001 g, přidá se 85 ml kyseliny dusičné (2), kádinka se zakryje hodinovým sklem a umístí na topnou desku. Zahřívá se 30 min od dosažení varu. Po vytemperování na laboratorní teplotu se opláchne hodinové sklo kyselinou dusičnou (2) do kádinky, obsah kádinky se převede do 100ml odměrné baňky

	Národní referenční laboratoř	Strana	4
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv 10470.1 – Stanovení obsahu kadmia a olova metodou ICP-MS	Vydání	1
		Revize	2

a doplní se kyselinou dusičnou (2) po značku. Obsah odměrné baňky se pečlivě promíchá a filtruje se do suché uzavíratelné nádoby z vhodného plastu.

5.3 Měření, příprava kalibračních roztoků a mineralizátů pro stanovení

5.3.1 Příprava směsných kalibračních roztoků (Cd, Pb)

Pro stanovení obsahu kadmia a olova se používá externí kalibrace s vnitřním porovnávacím prvkem. Směsné kalibrační standardy se připraví vhodným naředěním základních standardních roztoků (6).

Ze standardních roztoků kadmia a olova (6) se pipetuje 50 μl do 50ml odměrné baňky, 1,0 ml kyseliny dusičné (1) a doplní se po značku vodou (3). Připravený roztok obsahuje 1 mg/l kadmia a olova. Z takto připraveného směsného roztoku se pipetuje (25; 125; 250; 500; 2500) μl do 25ml plastových odměrných baněk, přidá se 0,5 ml kyseliny dusičné (1) a doplní se po značku vodou (3). Takto připravené kalibrační roztoky obsahují (1,0; 5,0; 10; 20; 100) $\mu\text{g/l}$ Cd a Pb. Standard o koncentraci 0 $\mu\text{g/l}$ se připraví stejným způsobem vyjma pipetování roztoku analytů, tzn. pipetuje se 0,5 ml kyseliny dusičné (1) do 25ml plastové odměrné baňky a doplní se vodou (3) po značku.

5.3.2 Příprava směsného roztoku vnitřních porovnávacích prvků (In, Bi)

Ze základních certifikovaných standardních roztoků (7) se připraví jeden směsný roztok o koncentraci 10 mg/l. Z každého základního roztoku se do 50ml odměrné baňky pipetuje 500 μl , přidá se 1 ml kyseliny dusičné (1) a doplní se vodou (3) po značku. Z tohoto roztoku se dalším ředěním připraví roztok o koncentraci 500 $\mu\text{g/l}$: 10000 μl připraveného roztoku se pipetuje do 200ml odměrné baňky, přidají se 4 ml kyseliny dusičné (1), doplní se po značku vodou (3).

5.3.3 Příprava mineralizátů pro analýzu


Pro měření se mineralizáty ředí 5 \times respektive 10 \times do plastových zkumavek o objemu 10 ml až 15 ml. Pipetuje se 1000 μl (respektive 500 μl) extraktu a 4000 μl (respektive 4500 μl) vody (3). Extrakty se ředí vždy v den měření do suchých zkumavek. Vzorky je taktéž možné ředit přímo během měření, pokud to daný typ přístroje umožňuje a je ověřeno, že měření není zatíženo vysokými matričními interferencemi.

5.3.4 Stanovení metodou ICP-MS

Ladění přístroje a naladění p/a faktoru se provede podle postupu doporučeného výrobcem. Měření probíhá v heliovém módu na izotopech Cd(111) a Pb(průměr 206, 207, 208). Jako vnitřní porovnávací prvky se používají In(115) a Bi(209). Během měření jsou zjištěné koncentrace u ředěných extraktů automaticky přepočítávány na původní neředěné extrakty.

6 Kontrola kvality

S každou sérií vzorků se provede analýza interního referenčního materiálu (IRM). V každé sérii je třeba zařadit alespoň jeden slepý pokus.

	Národní referenční laboratoř	Strana	5
	Jednotné pracovní postupy – zkoušení krmiv 10470.1 – Stanovení obsahu kadmia a olova metodou ICP-MS	Vydání	1
		Revize	2

7 Výpočet a vyjádření výsledků

Koncentrace analytu v roztoku zkušební vzorku a v roztoku slepého pokusu se vypočtou z kalibrační rovnice. Tento výpočet provádí přímo vyhodnocovací program přístroje. Pokud je hodnota slepého pokusu vyšší než přípustná hodnota stanovená v průběhu validace metody, je třeba zjistit příčinu a odstranit ji. V tomto případě není možné vyhodnocení změřených vzorků, stejně jako v případě, že naměřená hodnota IRM neodpovídá požadovaným parametrům. Pokud jsou parametry slepého pokusu a IRM vyhovující, vypočte se výsledná koncentrace prvku ve vzorku po odečtení slepého pokusu podle následujícího vztahu

$$X_{elem} = \frac{(C_V - C_B) \times V}{m}$$

kde

X_{elem} je obsah prvku vyjádřený v mg/kg,

C_V je koncentrace příslušného prvku v extraktu vzorku v $\mu\text{g/l}$, odečtená z kalibračního grafu,

C_B je koncentrace příslušného prvku v $\mu\text{g/l}$ v roztoku slepého pokusu,

m je hmotnost navážky vzorku v g,

V je celkový objem filtrátu nebo extraktu v l.