

	Národní referenční laboratoř	Strana	1
	Jednotné pracovní postupy – Zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20064.1 - Stanovení obsahu vápníku, hořčíku, draslíku a sodíku v hnojivech metodou FAAS/FAES	Revize	0

STANOVENÍ OBSAHU VÁPŇÍKU, HOŘČÍKU, DRASLÍKU A SODÍKU V HNOJIVECH METODOU FAAS/FAES

1 Rozsah a účel

Postup je určen pro stanovení obsahu vápníku, hořčíku, draslíku a sodíku metodami atomové absorpční a emisní spektrometrie v mineralizátech a extraktech minerálních, organických, organo-minerálních hnojiv, průmyslových kompostů včetně surovin pro jejich výrobu, biostimulantů a podobných materiálů.

2 Princip

Metoda je založena na měření koncentrace prvků v extraktech hnojiv, které byly připraveny podle těchto postupů JPP ÚKZÚZ:

20062.1 Extrakce hnojiv lučavkou královskou,

20065.1 Příprava vodného extraktu hnojiv za tepla,

20066.1 Příprava extraktu hnojiv kyselinou chlorovodíkovou za tepla.

Pro odstranění rušivých vlivů se používá přídavek lanthanu, korekce pozadí, případně modelování matric. Připouští se také stanovení prvků 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, koncentrovaná, $\rho = 1,19 \text{ g/cm}^3$.

3 Kyselina chlorovodíková, zředěná, $c(\text{HCl}) \approx 6 \text{ mol/l}$.

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky se přidá asi 400 ml vody (1) a postupně se přidá 500 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (2). Obsah baňky se vytemperuje na laboratorní teplotu a doplní se vodou (1) po značku a promíchá. Roztok je při laboratorní teplotě stálý.

4 Kyselina chlorovodíková, zředěná $c(\text{HCl}) \approx 0,5 \text{ mol/l}$.

Příprava: Do 1000ml odměrné baňky s asi 500 ml vody (1) se postupně přidá 50 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové (2). Obsah baňky se vytemperuje na laboratorní teplotu a doplní vodou (1) po značku.

5 Oxid lanthanitý, La_2O_3 .

Schválil: RNDr. Jiří Zbíral, PhDr., ředitel NRL
Platné od: 7. 3. 2022

	Národní referenční laboratoř	Strana	2
	Jednotné pracovní postupy – Zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20064.1 - Stanovení obsahu vápníku, hořčíku, draslíku a sodíku v hnojivech metodou FAAS/FAES	Revize	0

- 6 Lanthan, roztok $c(\text{La}) = 20 \text{ g/l}$.
Příprava: 11,73 g oxidu lanthanitého (5) se naváží do 200ml kádinky, po částech se opatrně přidá 50 ml kyseliny chlorovodíkové (3) a rozpustí se za mírného zahřívání. Po rozpuštění se roztok kvantitativně převede do 500ml odměrné baňky, doplní vodou (1) po značku a promíchá. Výsledná koncentrace $c(\text{HCl})$ v roztoku je asi 0,5 mol/l. Roztok je stálý nejméně 1 rok. Roztok se použije při stanovení hořčíku a vápníku.
- 7 Základní standardní roztok prvku, $c(\text{Me}) = 1 \text{ g/l}$, ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{K}, \text{Mg}$ nebo Na). Je vhodné použít komerčně dodávané roztoky od ověřeného výrobce.
- 8 Jednoprvkové pracovní standardní roztoky K , Na , $c(\text{K}) = 100 \text{ mg/l}$, $c(\text{Na}) = 100 \text{ mg/l}$.
Příprava: Do 200ml odměrné baňky se pipetuje 20 ml základního standardního roztoku draslíku nebo sodíku (7), doplní se kyselinou chlorovodíkovou (4) po značku a promíchá.
- 9 Směsný pracovní standardních roztok Ca a Mg , $c(\text{Ca}) = 250 \text{ mg/l}$, $c(\text{Mg}) = 50 \text{ mg/l}$.
Příprava: Do 200ml odměrné baňky se pipetuje 50 ml základního standardního roztoku vápníku (7) a 10 ml základního pracovního roztoku hořčíku (7), doplní se kyselinou chlorovodíkovou (4) po značku a promíchá.
- 10 Kyselina dusičná, HNO_3 , 65%, $c(\text{HNO}_3) = 14,3 \text{ mol/l}$; $\rho = 1,42 \text{ g/cm}^3$.
- 11 Acetylen pro FAAS.
- 12 Vzduch tlakový pro FAAS.

Poznámky

- 1 Pro přípravu základních a pracovních standardních roztoků draslíku nebo sodíku se mohou použít vysušené chemikálie vysoké čistoty KCl a NaCl nebo komerčně dodávané standardní roztoky o koncentraci $c(\text{Me}) = 10 \text{ g/l}$, ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{K}, \text{Na}$).
- 2 Pro přípravu roztoku lanthanu lze použít i jiné soli při zachování požadované koncentrace lanthanu v roztoku.

4 Přístroje a pomůcky

- 1 Atomový absorpční spektrometr s dutokatodovými výbojkami pro stanovené prvky.
- 2 Analytické váhy s přesností 0,0001 g.

	Národní referenční laboratoř	Strana	3
	Jednotné pracovní postupy – Zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20064.1 - Stanovení obsahu vápníku, hořčíku, draslíku a sodíku v hnojivech metodou FAAS/FAES	Revize	0

5 Postup

5.1 Kalibrace

5.1.1 Příprava kalibrační křivky pro stanovení Ca a Mg

Směsné kalibrační roztoky pro stanovení vápníku a hořčíku se připraví podle tabulky č. 1.

Tabulka č. 1. Příprava směsných kalibračních roztoků pro vápník a hořčík.

Kalibrační bod	Objem směsného pracovního standardního roztoku (9) (ml)	Objem odměrné baňky (ml)	Objem roztoku lanthanu (6) (ml)	Výsledná koncentrace c(Ca) (mg/l)	Výsledná koncentrace c(Mg) (mg/l)
1	0	200	40	0	0
2	1	250	50	1	0,2
3	2	200	40	2,5	0,5
4	5	250	50	5	1
5	10	250	50	10	2
6	20	200	40	25	5
7	30	200	40	37,5	7,5
8	40	200	40	50	10

Odměrné baňky se doplní po značku kyselinou chlorovodíkovou (4) a obsah se pečlivě promíchá.

Poznámky

- 3 Je možné připravit kalibrační křivky pro jednotlivé analyty zvlášť.
- 4 Koncentrace kyseliny chlorovodíkové a lanthanu v připravených kalibračních roztocích a v roztocích vzorků musí být shodná.
- 5 Nejsou-li koncentrace fosforu ve vzorcích příliš vysoké, je možné snížit koncentraci La v měřených vzorcích a kalibračních roztocích na 2 g/l.

5.1.2 Příprava kalibrační křivky pro stanovení K

Pro přípravu kalibrační křivky ke stanovení draslíku se použije pracovní standard (8) a kalibrační křivka se připraví do 100ml odměrných baněk podle tabulky č. 2.

	Národní referenční laboratoř	Strana	4
	Jednotné pracovní postupy – Zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20064.1 - Stanovení obsahu vápníku, hořčíku, draslíku a sodíku v hnojivech metodou FAAS/FAES	Revize	0

Tabulka č. 2. Příprava kalibračních roztoků pro draslík.

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku (8) (ml)	Výsledná koncentrace c(K) (mg/l)
0	0	0
1	2	2
2	4	4
3	10	10
4	20	20
5	30	30
6	40	40

Odměrné baňky se doplní po značku kyselinou chlorovodíkovou (4) a obsah se pečlivě promíchá.

5.1.3 Příprava kalibrační křivky pro stanovení Na

Pro přípravu kalibrační křivky ke stanovení sodíku se použije pracovní standard (8) a kalibrační křivka se připraví do 100ml odměrných baněk podle tabulky č. 3.

Tabulka 3. Příprava kalibračních roztoků pro sodík.

Kalibrační bod	Objem pracovního standardního roztoku (8) (ml)	Výsledná koncentrace c(Na) (mg/l)
0	0	0
1	0,5	0,5
2	1	1
3	2	2
4	5	5
5	10	10

Odměrné baňky se doplní po značku kyselinou chlorovodíkovou (4) a obsah se pečlivě promíchá.

	Národní referenční laboratoř	Strana	5
	Jednotné pracovní postupy – Zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20064.1 - Stanovení obsahu vápníku, hořčíku, draslíku a sodíku v hnojivech metodou FAAS/FAES	Revize	0

Poznámky

- 6 *Mírné odchylky v koncentraci kyselin ve vzorcích a kalibrační křivkách nemají významný vliv na výsledky stanovení.*
- 7 *Z připravených kalibračních roztoků se k vlastní kalibraci použije zpravidla nejvýše pět bodů podle očekávaného obsahu prvků.*

5.2 Analýza extraktů metodou FAAS a FAES

5.2.1 Měření obsahu vápníku a hořčíku metodou FAAS

Z připraveného extraktu vzorku se do 100ml odměrné baňky podle očekávaného obsahu prvků odpipetuje vhodný objem (a), přidá se 20 ml roztoku lanthanu (6) a baňka se doplní po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové (4). V každé sérii vzorků se provede i stanovení slepého pokusu a vhodného referenčního materiálu.

Měří se metodou atomové absorpční spektrofotometrie v plameni acetylen-vzduch. Přístroj se nastaví podle doporučení výrobce. Měření kalibračních roztoků, slepých pokusů i vzorků probíhá (3 – 5) s po ustálení signálu (zpravidla 3 s) při vlnové délce 422,7 nm pro vápník a 285,2 nm pro hořčík. Pomocí software přístroje se vyhodnotí obsahy vápníku a hořčíku ve vzorku c_v resp. v slepém pokusu c_s v mg/l.

Poznámky

- 8 *U vzorků s vysokými obsahy fosforu je možné zvýšit koncentraci lanthanu v měřených vzorcích a kalibračních roztocích až na 10 g/l.*

5.2.2 Měření obsahu draslíku a sodíku metodou FAES

Podle očekávaného obsahu draslíku nebo sodíku se do 100ml odměrné baňky pipetuje vhodný objem extraktu vzorku a doplní se po značku roztokem kyseliny chlorovodíkové (4). Měří se metodou atomové emisní spektrofotometrie v plameni acetylen-vzduch. Přístroj se nastaví podle doporučení výrobce. Měření draslíku v kalibračních roztocích, slepých pokusech i vzorcích probíhá (3 – 5) s po ustálení signálu (zpravidla 3 s) při vlnové délce 766,5 nm nebo při 769,9 nm. Sodík se měří metodou atomové emisní spektrofotometrie v plameni acetylen-vzduch při vlnové délce 589,0 nm.

Poznámky

- 9 *K měření lze použít i neředěné extrakty, pokud koncentrace analytu je v rozsahu kalibrační křivky.*
- 10 *K ředění vzorků lze použít i odměrné baňky menšího objemu např. 50 ml.*
- 11 *Pokud naměřené hodnoty slepých pokusů nepřesáhnou hodnotu meze stanovitelnosti, neodečítají se.*
- 12 *Pro měření sodíku a draslíku lze využít i módu FAAS.*

	Národní referenční laboratoř	Strana	6
	Jednotné pracovní postupy – Zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20064.1 - Stanovení obsahu vápníku, hořčíku, draslíku a sodíku v hnojivech metodou FAAS/FAES	Revize	0

6 Výpočet a vyjádření výsledků

6.1 Výpočet obsahu prvku v původním vzorku

Obsah prvku ve vzorku vyjádřený hmotnostním zlomkem v % (w_{Me}) se vypočte podle vztahu

$$w_{Me} = \frac{(c_v - c_s) \times V \times V_1}{m \times a \times 10000}$$

c_v koncentrace prvku v analyzovaném roztoku v mg/l,

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

V celkový objem extraktu v ml,

m hmotnost navážky vzorku v g,

V_1 celkový objem vzorku po naředění v ml,

a alikvotní objem vzorku použitý k ředění v ml,

Me Ca, K, Mg, Na.

6.2 Výpočet obsahu prvku v sušině vzorku

Pro přepočet obsahu prvku W_{Me} na obsah sušiny se použije vztah

$$W_{MeS} = W_{Me} \times \frac{100}{S}$$

W_{Me} obsah prvku v původním vzorku v %,

S obsah sušiny původního vzorku v %.

Poznámky

13 V sušině se vyjadřuje obsah vápníku a hořčíku ve vápencích a dolomitických vápencích.

	Národní referenční laboratoř	Strana	7
	Jednotné pracovní postupy – Zkoušení hnojiv	Vydání	1
	20064.1 - Stanovení obsahu vápníku, hořčíku, draslíku a sodíku v hnojivech metodou FAAS/FAES	Revize	0

6.3 Vyjádření obsahu prvků v jiné formě

Pro vyjádření hmotnostního obsahu prvků v jiné formě se používají vztahy uvedené v tabulce č. 4.

Tabulka č. 4. Přepočty pro vyjádření hmotnostního obsahu prvků v jiné formě.

Přepočet	
Ca/CaO	$W_{\text{CaO}} = W_{\text{Ca}} \times 1,3992$
Ca/CaCO ₃	$W_{\text{CaCO}_3} = W_{\text{Ca}} \times 2,497$
CaO/CaCO ₃	$W_{\text{CaCO}_3} = W_{\text{CaO}} \times 1,785$
Mg/MgO	$W_{\text{MgO}} = W_{\text{Mg}} \times 1,6583$
Mg/MgCO ₃	$W_{\text{MgCO}_3} = W_{\text{Mg}} \times 3,469$
MgO/MgCO ₃	$W_{\text{MgCO}_3} = W_{\text{MgO}} \times 2,092$
K/K ₂ O	$W_{\text{K}_2\text{O}} = W_{\text{K}} \times 1,2046$

6.4 Výpočet a vyjádření sumy obsahu vápníku a hořčíku

Sumární obsah vápníku a hořčíku v hnojivu vyjádřený hmotnostním zlomkem v procentech se vypočte v původním vzorku i v sušině podle vztahů

$$\Sigma \text{Ca} + \text{Mg} = W_{\text{Ca}} + W_{\text{Mg}}$$

$$\Sigma \text{CaO} + \text{MgO} = W_{\text{CaO}} + W_{\text{MgO}}$$

$$\Sigma \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 = W_{\text{CaCO}_3} + W_{\text{MgCO}_3}.$$

Poznámky

14 Hodnota celkového obsahu K₂O v sušině se použije pro výpočet poměru K₂O : P₂O₅.

15 Obsah sodíku v hnojivu se nevyjadřuje ve formě oxidu.

7 Literatura

- 1 ČSN EN 16197: Hnojiva – Stanovení hořčíku metodou atomové absorpční spektrometrie.
- 2 ČSN EN 16199: Hnojiva – Stanovení vyextrahovaného sodíku metodou plamenové emisní spektrometrie.
- 3 Příloha č. 2 Vyhlášky 309/2021 Sb., postup 4.2.2, 5.2.2, 6.2.1.
- 4 ČSN ISO 7980: Jakost vod – Stanovení vápníku a hořčíku. Metoda atomové absorpční spektrometrie.