

	Národní referenční laboratoř	Strana	1
	Jednotné pracovní postupy – Analýza půd II	Vydání	4
	30350.2 – Rozklad lučavkou královskou	Revize	1

ROZKLAD LUČAVKOU KRÁLOVSKOU

1. Rozsah použití

Postup je určen pro vzorky minerálních a organických půd, kalů, sedimentů a hornin upravených podle postupu 30010.1. V mineralizátu je možné stanovit obsah Li, Be, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, prvků vzácných zemin, Tl, Pb, Bi, Th, U a případně dalších prvků, pro které uživatel prověří vhodnost tohoto extrakčního postupu. Postup není určen pro stanovení C, N a halogenů. Stanovení není vhodné pro materiál obsahující více než 20 % C. Pokud je tento obsah vyšší, je třeba zvýšit množství přidávané kyseliny dusičné nebo snížit navážku.

Poznámky

- Účinnost rozkladu lučavkou královskou je různá pro různé prvky a liší se i pro stejný prvek v závislosti na matrici. Často se používá rozklad půd lučavkou královskou v různých variantách. Tyto varianty se liší především v navážce půdy, množství přidávaných kyselin, zahřívání se zpětným chladičem nebo bez něj. Postup je dostatečně robustní, a tak jsou výsledky zpravidla shodné.*
- Vzorky jiných materiálů (odlišných od půd) se upravují např. podle EN 16179, ISO 11464, EN 15002.*

2. Princip

Upravený vzorek se rozkládá směsí kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné za zvýšené teploty po dobu 2 hod.

3. Přístroje a pomůcky

- Postup A: Mineralizační blok vícemístný pro umístění mineralizačních tub s programátorem teploty, topné hnízdo nebo topná deska. Nádoby musejí umožnit umístění zpětného chladiče a musejí mít objem rovný minimálně pětinásobku objemu lučavky královské. Pokud je stanovován bor, je třeba použít křemenné rozkladné nádoby, v ostatních případech postačuje borosilikátové sklo.

Postup B: Rozkladný blok s kontrolou teploty (grafitový s teflonovým povrchem např. HotBlock®, Environmental Express, U.S.A.) s plastovými rozkladnými

	Národní referenční laboratoř	Strana	2
	Jednotné pracovní postupy – Analýza půd II	Vydání	4
	30350.2 – Rozklad lučavkou královskou	Revize	1

nádobkami z vhodného plastu s uzávěrem. Je možné použít jednorázové nádoby graduované na 50 ml s certifikátem čistoty, které dodává výrobce zařízení.

- Pipety pro dávkování koncentrovaných kyselin s přesností $\pm 0,1$ ml.

Poznámky

- Při analýze vzorků s vyšším obsahem organických látek (např. čistírenských kalů) dochází k výraznému pění. Pro takové vzorky je vhodné použít blok s dolní topnou deskou a navíc s topnými prstenci umístěnými kolem střední části mineralizačních tub. (např. Mezos, Hradec Králové). Pěna vzorku takto nepřekročí přehřátý prostor prstenců.*
- Norma ISO 11466 vyžaduje v případě požadavku na stanovení rtuti použití kondenzoru. Podle našich srovnávacích výsledků i výsledků jiných laboratoří nedochází při účinném chlazení k úniku rtuti a použití kondenzoru není nutné.*
- Mineralizační tuby musejí mít dostatečně velký průměr, aby umožnily co nejlepší smáčení vzorku směsí kyselin.*
- Podle normy ISO 11466 je nutné vzorek pomlet na velikost částic pod 150 μm . Podle porovnávací studie v uvedené literatuře není tento krok nezbytný, naopak může zhoršit kontakt kyselin se vzorkem především při použití mineralizačních tub. Proto se doporučuje používat standardně upravené vzorky na 2 mm prosev.*
- Vzorky je třeba uchovávat tak, aby nemohlo dojít ke ztrátám (např. penetrací Hg přes stěny polyetylenových nádob) nebo kontaminaci. Je třeba kontrolovat čistotu skla, chemikálií a filtračních papírů. Při mletí nebo deaglomeraci vzorků je třeba zamezit kontaminaci z mlecích elementů a ztrátám těkavých složek vlivem lokálního přehřátí vzorku.*

4. Chemikálie

- Kyselina dusičná, HNO_3 , koncentrovaná, 65% (m/m), $c = 14,4$ mol/l, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,4$ g/cm³.
- Kyselina chlorovodíková, HCl , koncentrovaná, 36% (m/m), $c = 11,7$ mol/l, $\rho(\text{HCl}) = 1,18$ g/cm³.
- n-dodekan ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) nebo oktanol ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$) pro omezení pění.

5. Pracovní postup

Postup A.

Do varné baňky nebo mineralizační tuby se přesně naváží asi $(2 - 5) \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ vzorku. Suché vzorky se rovnoměrně ovlhčí přídavkem asi $(0,5 - 1) \text{ ml}$ vody a za jemného promíchávání se přidá 21 ml kyseliny chlorovodíkové (2) a následně 7 ml kyseliny dusičné

	Národní referenční laboratoř	Strana	3
	Jednotné pracovní postupy – Analýza půd II	Vydání	4
	30350.2 – Rozklad lučavkou královskou	Revize	1

(1). Kyseliny se přidávají tak, aby se omezilo pění (je-li to nutné, pak po kapkách). Podle potřeby se přidá několik kapek n-dodekanu resp. oktanolu (3). Na baňku se nasadí chladič a směs se ponechá stát při laboratorní teplotě dokud neustane intenzivní reakce. Potom se ihned pozvolna zahřívá k varu. Mírný var se udržuje 2 h tak, aby kondenzace probíhala v první třetině chladiče. Potom se obsah baňky převede do 100ml odměrné baňky. a doplní se po značku vodou. Po pečlivém promíchání se převede část čistého mineralizátu do uzavíratelných plastových nádobek. Pokud je nutné oddělení pevných částic, tak se provede filtrací nebo odstředěním.

Poznámky

8. *V laboratorích ÚKZÚZ se zpravidla používá navážka 5 g pro půdy a 2 g pro čistírenské kaly a vzorky s vyšším obsahem organické hmoty a karbonátů. Po rozkladu je možné celý objem mineralizátu filtrovat a zbytek na filtru pečlivě promýt.*
9. *Pokud se kyseliny přidávají odděleně a jsou rozkládány vzorky s vyšším obsahem uhličitánů, je potom vlastní složení směsi nejisté. V těchto případech je exaktnější připravit nejprve lučavku královskou a potom ji přidat ke vzorku, ale problém tohoto typu se na výsledcích stanovení prakticky neprojeví.*
10. *Vzorky je možné po přidání kyseliny dusičné ponechat při laboratorní teplotě přes noc, potom přidat kyselinu chlorovodíkovou a dokončit mineralizaci.*
11. *Pro stanovení boru je třeba použít křemenné nebo teflonové chemické nádoby.*

Postup B: rozklad vzorku v rozkladném bloku:

Přibližně $(1 - 3) \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ upraveného vzorku se přesně naváží a převede do rozkladné graduované polypropylenové nádoby. Suché vzorky se rovnoměrně ovlhčí $(0,2 - 0,5) \text{ ml}$ vody a přidá se $(6 \pm 0,1) \text{ ml}$ kyseliny chlorovodíkové (2) a následně $(2 \pm 0,1) \text{ ml}$ kyseliny dusičné (1). Kyseliny se přidávají tak, aby se omezilo pění (je-li to nutné, pak po kapkách). Podle potřeby se přidá několik kapek n-dodekanu resp. oktanolu (3).

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	4
	Jednotné pracovní postupy – Analýza půd II	Vydání	4
	30350.2 Rozklad lučavkou královskou	Revize	1

Směs se ponechá stát při laboratorní teplotě pouze po dobu, dokud neustane intenzivní reakce. Potom se nádoby uzavřou víčky (neutahují se) umístí se do rozkladného bloku a pozvolna se zahřívá k bodu varu. Mírný var se udržuje 2 h. Potom se nádoby doplní po značku 50 ml vodou a pečlivě se promíchají. Čirý roztok je možné použít pro měření. Pokud je nutné oddělení pevných částic, tak se provede filtrací nebo odstředěním.

Poznámky

12. *Vzorek je možné navažovat přímo do polypropylenových mineralizačních nádobek.*
13. *Před stanovením P, K, Ca, Mg, Na, Al, Fe a Mn je se extrakt desetinásobně naředí.*
14. *Připravovaná evropská norma uvádí i postup s použitím uzavřených nádobek a s mikrovlnným ohřevem v zařízení s kontrolou teploty. Tento postup se v laboratořích ÚKZÚZ nepoužívá a proto zde není popsán. Zájemci o tento postup jej naleznou v citované evropské normě.*
15. *Bod varu lučavky královské je 108 °C.*
16. *V závislosti na použité instrumentaci (HotBlock) se mohou podmínky mineralizace mírně lišit ve velikosti navážky vzorku, objemu přidaných kyselin a případně způsobu uzavírání a zpětného chlazení mineralizační tuby.*
17. *Vysoký obsah uhlíku v některých vzorcích může způsobovat interference ve spektru při stanovení na ICP-OES. Toto rušení lze odstranit nebo alespoň zmírnit opakováním mineralizace se sníženou navážkou při zajištění homogenity vzorku a se zachováním objemu přidávaných kyselin*

Literatura

1. G. Hoffmann et al: Methodenbuch, I. Die Untersuchung von Böden. 4. Auflage, VDLUFA 1991.
2. J. Pavlíčková, J. Zbíral, E. Čižmarová, V. Kubáň: Comparison of aqua regia and HNO₃ – H₂O₂ procedures for extraction of Tl and some other elements from soils. Anal. Bioanal. Chem., 376, 118 – 125, 2003.
3. J. Zbíral: Effect of grinding on soil extraction by aqua regia, 2M nitric acid, and Mehlich 3. Commun. Soil. Sci. Plant Anal., 37(15-20), 2289- 2297, 2006.
4. ISO 11466: Soil quality – Extraction of trace elements soluble in aqua regia. International Organization for Standardization. 1995.

	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský Národní referenční laboratoř	Strana	5
	Jednotné pracovní postupy – Analýza půd II	Vydání	4
	30350.2 Rozklad lučavkou královskou	Revize	1

5. J. Zbíral: Porovnání stanovení rtuti metodou CV AAS a AMA-254 v extraktech půd lučavkou královskou. Bulletin laboratorního odboru 2001 V/1. ÚKZÚZ v Brně, 2001. ISSN 1212-5466. str. 21-27.
6. prEN pracovní dokument: Soil, treated biowaste, sludge and waste - Digestion of aqua regia soluble fractions of elements. CEN, TC 444, 2018.