

Metodický postup stanovení Be v půdách volných hracích ploch metodou atom. absorpč. spektrometrie

Počet listů : 9
Strana : 1
Datum : 1.3. 2001
Zpracovala: Dr. Doškářová
Schválil: Ing. Lepší

1. Úvod

1.1. Předmět a vymezení působnosti

Celkový obsah Be se stanoví ve zhomogenizovaném vzorku půdy po mineralizaci směsí kyselin HNO₃-HF .

Je-li koncentrace Be v zeminách vyšší než horní mez uvedená v tabulce, mineralizát vzorku se před analýzou zředí ve vhodném poměru.

1.2. Princip

Be se stanoví ve zhomogenizovaném vzduchosuchém vzorku zeminy po rozkladu směsí kyselin HNO₃-HF metodou AAS (plamen, elektrotermická atomizace).

1.3. Bezpečnost

Viz „Zásady pro bezpečnou práci v chemické laboratoři „ ČSN 01 8003.

1.4. Termíny

AAS atomová absorpční spektrometrie .
F plamenová technika AAS
GTA grafitová pec (elektrotermická atomizace)

2. Chemikálie a spotřební materiál

2.1. Základní chemikálie

HNO₃ konc. p.p.,p.a.

HF konc. p.a.

HCl konc. p.a.

HClO₄ konc. p.a.

KNO₃ p.a.

H₂O₂ 30% p.a.

KF p .a .

Referenční materiály:

CRM 7002 lehká písčité půda se zvýšenými obsahy analytů (fy Analytika)

CRM 7004 hlinitá půda se zvýšenými obsahy analytů (fy Analytika)

Metodický postup stanovení Be v půdách volných hracích ploch metodou atom. absorpč. spektrometrie

Počet listů : 9
Strana : 2
Datum : 1.3. 2001
Zpracovala: Dr. Doškářová
Schválil: Ing. Lepší

2.2. Roztoky

Standard Be pro AAS o koncentraci 1,000g/l (fy Merck, Analytika Praha, SMÚ Bratislava)

Kontrolní standardy M006, M005 (fy Analytika Praha)

Všechny roztoky standardů : stálost 1 rok. Skladovat v lednici.

Standard Be pro spikování I (10 µgBe/ml) (skladovat v lednici - stálost 0.5 roku):

Do 100 ml odměrné baňky pipetovat 1 ml základního standardu Be o koncentraci 1g/l do 100 ml a doplnit 0,1M HNO₃.

Na 3g zeminy dávkovat 1 ml spikovacího standardu I.

Standard Be pro spikování II - M006 :

Na 3g zeminy dávkovat 1 ml standardu M006 (fy Analytika).

3. Přístroje a pomocná zařízení

atomový absorpční spektrofotometr s technikou plamenové atomizace (plamen acetylén-N₂O) a technikou elektrotermické atomizace

mikrovlné mineralizační zařízení

sušárna

nekovové síto o velikosti ok přibližně 2 mm

achátová třecí miska nebo achátový kulový mlýn

topná deska

teflonové kádinky nebo platinové misky

Veškeré používané laboratorní nádoby je nutné před použitím vymýt se zředěnou HNO₃ (1+4) a poté důkladně redestilovanou vodou.

4. Postup

4.1. Vzorkování

Vzorky zemin jsou odebírány dle SOP č. 1.

4.2. Příprava půdního vzorku

Vzorek půdy se rozprostře na arch papíru, plastickou nebo skleněnou misku, mechanicky se odstraní velké příměsi (kameny, kusy dřeva, kořeny, sklo apod.).

Metodický postup stanovení Be v půdách volných hracích ploch metodou atom. absorpč. spektrometrie

Počet listů : 9

Strana : 3

Datum : 1.3. 2001

Zpracovala: Dr. Doškářová

Schválil: Ing. Lepší

Vzorek se promíchá, hrudky se rozetrou. Rozprostřený vzorek se nechá volně na vzduchu prosychat (po dobu 1 až 4 dny), vzorek se rozdělí kvartováním a odebere se průměrný vzorek cca 300g. Pak se vzorek rozmělní, proseje přes umělohmotné síto o velikosti ok pod 2 mm a vysuší v sušárně při 105 °C po dobu 24 hodin. Následně se vzorek zhomogenizuje v achátovém kulovém mlýnu či achátové třecí misce.

4.3. Příprava mineralizátu půdního vzorku

4.3.1. Mineralizace HNO₃, HF, H₂O₂ (AHM příloha 6/1994)

3,0 g vysušeného a zhomogenizovaného vzorku navážit do teflonové kádinky nebo loužené Pt misky. Přidat 10 ml konc. HNO₃, promíchat , zakrýt hodinovým sklem a nechat stát při laboratorní teplotě přes noc (cca 16 hodin). Poté mineralizovat na vařiči nebo topné desce při teplotě cca 170°C a při této teplotě kompletně odpařit HNO₃, až se vytvoří tzv. půdní koláč. Pak opatrně přidat 1 ml H₂O₂ a odpařit. Vše opakovat postupně ještě jednou. Pak přidat k suchému půdnímu koláči 2 ml konc. HNO₃ a 5 ml konc. HF. Opatrně zahřívát až do sucha. Krok HNO₃-HF se opakuje, až je převážná část křemičitanů odstraněna. K takovému půdnímu koláči přidat postupně 4 ml konc. HCl a asi 20 ml redetil vody. Teflonovou kádinku zahřívát ještě dalších 10 min. a pak nechat zchladnout. Obsah kádinky kvantitativně převést do 100 ml odměrné baňky, vodou doplnit po značku a promíchat. Půdní suspenzi zfiltrovat přes hustý filtrační papír do umělohmotné nádoby a tuto uzavřít. Stejným způsobem se připraví slepé pokusy (bez zeminy).

QA/QC: Do každé série zařadit 2 paralelní stanovení kovů v téže půdě, spikovaný vzorek téže půdy (standardem I, event. standardem M006), spikovaný prázdný roztok (standardem I, event. standardem M006), min. 10% prázdných roztoků. Lze zařadit referenční materiál.

Spikované vzorky

na 3 g vzorku dávkovat 1ml standardu I

na 3 g vzorku dávkovat 1 ml M006

Poté postupovat způsobem stejným jako u vzorků .

Spikovaný prázdný roztok

do teflonové kádinky dávkovat 1ml standardu I,

do teflonové kádinky dávkovat 1 ml M006

Poté postupovat způsobem stejným jako u vzorků.

Metodický postup stanovení Be v půdách volných hracích ploch metodou atom. absorpč. spektrometrie

Počet listů : 9

Strana : 4

Datum : 1.3. 2001

Zpracovala: Dr. Doškářová

Schválil: Ing. Lepší

4.3.2. Mineralizace v mikrovlnném mineralizačním zařízení

Do mineralizační teflonové nádoby navážit 0,25 g homogenizovaného vzorku. Přidat 5 ml 65% HNO₃ , 2ml 40% HF a 2ml 35% HCl., pokud se uvolňují plyny, počkat do skončení vývinu plynů. Pracuje se v digestoři. Uzavřít nádoby a vložit do rotoru na označené místo. Tlačítkem F1 vyvolat uložený program mineralizace č.4.

Program pro typ rotoru MDR - 1000/10/100/10 - příklad

Parametry programu lze upravit v závislosti na složitosti matrice, případně lze při obtížně rozložitelných vzorcích použít program opakovaně.

Poté do nádoby přidat 3 ml 70% HClO₄, 2 ml 40 % HF, 2 ml vody a obsah převést do teflonové nádoby a na pískové lázni odpařit téměř k suchu.

K odparku přidat 1 ml 35% HCl a obsah kvantitavně převést do 10 ml zkumavky a doplnit vodou po značku.

Stejným způsobem se připraví slepé stanovení (**prázdný roztok**).

Takto se zpracuje popř. **referenční materiál, spikovaný blank a spikovaný vzorek.**

QA/QC: Do každé série zařadit 2 paralelní stanovení kovů v téže půdě, spikovaný vzorek téže půdy (standardem I, event. standardem M006), spikovaný blank (standardem I, event. standardem M006), min. 10% prázdný roztok. Lze zařadit referenční materiál.

Spikované vzorky

na 0,25 g vzorku dávkovat 100 µl standardu I

na 0,25 g vzorku dávkovat 100 µl M006

Poté postupovat způsobem stejným jako u vzorků .

Spikovaný prázdný roztok

do teflonové nádoby dávkovat 100 µl standardu I,

do teflonové nádoby dávkovat 100 µl M006

Poté postupovat způsobem stejným jako u vzorků.

4.4. Úprava mineralizátů zemin pro stanovení Be AAS

4.4.1. Pro stanovení Be (F-AAS):

Do zkumavek pipetovat 10ml mineralizátu + 1ml 1,5 % KF.

Metodický postup stanovení Be v půdách volných hracích ploch metodou atom. absorpč. spektrometrie

Počet listů : 9

Strana : 5

Datum : 1.3. 2001

Zpracovala: Dr. Doškářová

Schválil: Ing. Lepší

Stejným způsobem připravit i kalibrační standardy a blank standardů: do zkumavky pipetovat 10ml kalib. standardů 0,5; 1; 2 $\mu\text{g Be/ml}$, pro prázdný roztok standardů pipetovat 10ml 0,1 M HNO_3 , ke všem přidat 1ml 1,5 % KF

4.4.2. Pro stanovení Be (GTA) :

Filtrovaný mineralizát zředit 10 x redetil. vodou

4.5. Uchovávání vzorků

Sušené zhomogenizované vzorky se uchovávají ve skleněných nebo umělohmotných nádobách při lab. teplotě. Výluhy či mineralizáty půd se přechovávají v lednici v uzavřených umělohmotných nádobkách.

4.6. Uvedení měřicího přístroje do chodu a jeho nastavení

Postupujeme dle návodu pro obsluhu přístroje. Před zahájením práce zapnout odsávání. Zapnout přístroj (tiskárna, spektrometr, GTA , PC).

4.6.1. Plamenová technika AAS

Zapnout kompresor, otevřít redukční ventil na tlak. nádobě s C_2H_2 + ev. s N_2O . Nahrát program pro stanovení příslušného kovu z HD (ev. FD). Nastavit šířku štěrbin, vlnovou délku. Provést optimalizaci nastavení intenzity lampy (výška hořáku, stavěcí šrouby na HCL). Zapálit plamen. Nulová hodnota signálu se nastavuje na čisté rozpouštědlo. Optimalizace signálu se provádí na kalibrační standard (zpravidla střední koncentrace) úpravou průtoku plynů, dotažení výšky hořáku a stavěcích šroubů na lampě. Proměřit absorbance kalibračních standardů (min. 3). Proměřit absorbance blanku, spikovaných blanků, vzorků, spikovaných blanků a kontrolních standardů - M006 (ředěný 100 x, ev. 10 x), ICP iV, ICP VI . Po každém min. 10- 15 vzorku zařadit standard - reslope (pro kontrolu kalibrace).

4.6.2. Elektrotermická atomizace

Otevřít redukční ventil na tlakové nádobě s Ar (ev. N_2).

Nahrát program pro stanovení přísl. kovu z HD.

Nastavit optimální polohu grafitové pece - kontrola zrcátkem.

Do GTA vložit grafitovou kyvetu.

Optimalizovat intenzitu výbojky s dutou katodou HCL (stavěcí šrouby na HCL).

Spustit chlazení pece (voda z vodovodního kohoutku).

Optimalizovat automat. dávkovač tak, aby dávkování roztoků probíhalo přímo do středu grafitové kyvety a cca 1mm ode dna této kyvety.

Nalít vzorky, standard, blanky , modifikátor do nádobek dávkovače a zapsat dávkované vzorky na stránce SAMPLE LABELS. Zadat příslušnou programovou sekvenci a spustit automatický chod (automatic run) nebo provádět manuální dávkování.

Metodický postup stanovení Be v půdách volných hracích ploch metodou atom. absorpč. spektrometrie

Počet listů : 9

Strana : 6

Datum : 1.3. 2001

Zpracovala: Dr. Doškářová

Schválil: Ing. Lepší

4.6.3. Údržba přístrojů

F – AAS : - odpadní nádobu vyprázdnovat denně
 - hořák 1 x týdně čistit (UZ)
 - zmlžovač a rozpraš. komůrka 1 x týdně čistit
 - optika 1 x měsíčně čistit
 - kontrola filtru v kompresoru 1 x 1/2 roku

GTA - AAS: - kontrolovat dávkování dávkovače (bublínky) - před každým měřením
 - čistit optiku 1x měsíčně
 - čistit píčku 1 x měsíčně

4.7. Analytické schéma

20 vzorků

2 prázdné roztoky

1 spikovaný prázdný roztok (1 ml spikovacího standardu I)

ev. 1 prázdný roztok se spikem M006 (1 ml)

1 vzorek paralelně

1 stejný vzorek se spikem (1 ml spikovacího standardu I)

ev. 1 stejný vzorek se spikem M006 (1 ml)

ev. referenční materiál

4.8. Analýza

Stanovení Be se provádí metodou kalibrační křivky atomizací v plameni (acetylén-N₂O) nebo elektrotermickou atomizací . Ověřování lze provést metodou standardního přídatku.

Parametry měření AAS - atomizace plamenem

Parametry měření AAS - elektrotermická atomizace

Metodický postup stanovení Be v půdách volných hracích ploch metodou atom. absorpč. spektrometrie

Počet listů : 9

Strana : 7

Datum : 1.3. 2001

Zpracovala: Dr. Doškářová

Schválil: Ing. Lepší

4.9 Kalibrace

4.9.1. Slepý pokus

Je připravován stejným způsobem jako vzorky standardů.

4.9.2. Stanovení Be - metoda F (plamen $N_2O - C_2H_2$)

základní roztok: 1.000 g Be /l (exp. 1 rok, skladovat v lednici)

standardní roztok: 100 μ g Be/ml (ředit základní roztok 10x 0,1 M HNO_3)
Exp. 5 měsíců, skladovat v lednici.

kalibrační roztoky: do 100 ml OB pipetovat
Doplnit do 100 ml 0,1M HNO_3
Expirace 2 měsíce, skladovat v lednici .

Příprava standardů Be před měřením :

Do zkumavky pipetovat :

10ml standardů a blanku (0; 0,5; 1; 2 μ g/l) + 1ml 1,5% KF

Kalibrační křivku (blank, standardy 0,5; 1; 2 μ g Be/ml) proměřovat před každým měřením. Během měření ověřovat kalibraci po každém 10-15 vzorku. Do každé série zařadit měření kontrolního standardu M006 nebo ICP IV, VI pro ověření správnosti standardů. Stanovení provést metodou kalibrační křivky. Při překročení měřícího rozsahu nutno půdní výluh nebo mineralizát ředit redest. vodou.

4.9.3. Stanovení Be - metoda GTA

Základní roztok: 1,000 g/l (Exp. 1 rok , uskladnění v lednici)

Standardní roztok I: 10 μ gBe / 1 ml (ředit základní roztok 100x 0,01 M HNO_3 .)

Stálost 3 měsíce , uskladnění v lednici.

Standardní roztok II: 100 ngBe / 1 ml (ředit stand.roztok I
100x 0,01 M HNO_3 .)

Stálost 2 měsíce , uskladnění v lednici)

Standardní roztok III: 1 ngBe / 1 ml (ředit stand. roztok II
100x 0,01 M HNO_3 .)

Stálost 2 týdny , uskladnění v lednici.

Kalibrační roztoky: připravit před měřením využitím automatického dávkovače

Měření začínat slepým pokusem a pokračovat standardy v max. rozsahu do 1,0 ng Be/ml. Kalibrační křivku stanovit před měřením vzorků. Během měření ověřovat kalibrační křivku analýzou standardu(reslope) po každém 10 - 15 vzorku .Stanovení berylia se provede metodou kalibrační křivky, ověření lze provést metodou standardního přídávku. Při vyšším obsahu berylia lze vzorek ředit red.vodou.

Metodický postup stanovení Be v půdách volných hracích ploch metodou atom. absorpč. spektrometrie

Počet listů : 9
Strana : 8
Datum : 1.3. 2001
Zpracovala: Dr. Doškářová
Schválil: Ing. Lepší

4.10. Interference

U stan. Be - korekce pozadí deuteriovou lampou.

Rušivý vliv Al u stan. Be F-AAS potlačit přidavkem KF, resp. KNO₃.

Případné rušivé vlivy způsobené vysokým obsahem organických látek nebo přítomností některých minerálních látek se doporučuje prověřit metodou standardního přidavku nebo proměšením zředěných vzorků. Problémy vyplývající z tvorby karbidů se sníží použitím pyrolytického grafitu.

5. Výpočet

5.1. Stanovení Be - metoda atomizace v plameni (F-AAS)

mg kovu / kg vzorku =

A ... μg kovu / ml odečt. z kalib. křivky (= přístroj. výstup)

n ... navážka vzorku (g)

V ... objem výluhu nebo mineralizátu (ml)

Zaokrouhlování : Be - na 1 desetinné místo (nebo 3 platné číslice)

5.2. Stanovení Be - metoda elektrotermické atomizace (GTA)

mg As / kg vzorku =

A ng / ml (= přístroj. výstup)

D ředění autosamplerem (=podíl celkové dávky autosamplerem k dávce vzorku)

R ředění vzorku

V objem výluhu nebo mineralizátu (ml)

n navážka (g)

Zaokrouhlování: Be - na 2 desetinná místa (nebo 3 platné číslice)

6. Kontrola kvality

6.1. Vnitřní kontrola

System vnitřní kontroly laboratoře zahrnuje pravidelné sledování a vyhodnocování přesnosti a správnosti dat.

Metodický postup stanovení Be v půdách volných hracích ploch metodou atom. absorpč. spektrometrie

Počet listů : 9

Strana : 9

Datum : 1.3. 2001

Zpracovala: Dr. Doškářová

Schválil: Ing. Lepší

Přesnost výsledků

Přesnost výsledků se pravidelně vyhodnocuje na základě zjišťované opakovatelnosti. Na každých minimálně 20 analyzovaných vzorků se provede analýza min. 1 vzorku paralelně.
Správnost výsledků: Správnost výsledků je periodicky ověřována pomocí analýz kontrolních standardů nebo ref.materiálu .

6.2. Vnější kontrola

Laboratoř se účastní dle možností mezilaboratorních porovnávacích zkoušek, organizovaných:

- * akreditačním střediskem ASLAB Praha
- * akreditačním střediskem SZÚ Praha
- * Wageningen agricultural university, Holandsko

Výsledky a osvědčení o účasti v mezilaboratorních zkouškách jsou zakládány u vedoucího laboratoře.

Literatura

AHEM příloha č.6/1994

MPZ 2, 10/1994 (SZÚ Praha)

MPZ SV 2/92 (VÚV Praha)

Certifikát pro CRM 7001-7004 (Analytika Praha)

firmitní literatura Varian