CH 1.7

Stanovenie ortuti jednoúčelovým prístrojom AMA 254

1. Určenie metódy

Metóda je určená na stanovenie ortuti vo vzorkách živočíšneho i rastlinného pôvodu, nápojoch, vodách a krmivách.

2. Princíp metódy

Ortuť sa stanoví jednoúčelovým atómovým absorpčným spektrometrom AMA 254, ktorý využíva techniku generácie pár kovovej ortuti s následným zachytením a nahromadením v amalgamátore, čím sa dosahuje vysoká citlivosť stanovenia.

3. Pomôcky

3.1. Prístroje a zariadenia

Trace mercury analyzer AMA 254

3.2.Chemikálie a roztoky

- štandardný roztok ortuti o koncentrácii 1g/l
- kyselina dusičná čistoty analpure, koncentrovaná
- dichróman draselný, 10% roztok
- kyselina chlorovodíková, p.a., koncentrovaná
- pracovné štandardné roztoky: - pre 1. kalibračný rozsah: 0,100 $\mu g.ml^{-1}$
  - pre 2. kalibračný rozsah: 5,00 $\mu g.ml^{-1}$

Pomocné roztoky:

-**10% $K_2Cr_2O_7$** : 10g $K_2Cr_2O_7$ sa rozpustí v 100ml odmernej banke a doplní sa po značku deionizovanou vodou a uchováva sa pri laboratórnej teplote

-konc. **HNO_3**, p.a.

-konc. **HCl**, p.a.

Roztok ortuti o koncentrácii **5$\mu g.ml^{-1}$**: Z roztoku ortuti o koncentrácii 1g/l sa odpipetuje 0,5ml do 100ml odmernej banky, pridá sa 0,1ml 10% $K_2Cr_2O_7$ a 1ml konc. HNO_3. Roztok sa doplní po značku 0,5% roztokom kyseliny dusičnej.

Roztok ortuti o koncentrácii **0,1$\mu g.ml^{-1}$**: Z roztoku ortuti o koncentrácii 5$\mu g.ml^{-1}$ sa odpipetujú 2ml do 100ml odmernej banky, pridá sa 0,1ml 10% $K_2Cr_2O_7$ a 1ml konc. HNO_3 a 0,1ml konc. HCl. Roztok sa doplní po značku 0,5% roztokom kyseliny dusičnej.

4. Bezpečnosť pri práci

Dodržiavať Zásady pre bezpečnú prácu v chemických laboratóriách podľa STN 01 8003

5. Pracovný postup

Prístroj AMA 254 sa uvedie do chodu podľa predpokladného obsahu ortuti v prvom resp. druhom kalibračnom rozsahu. Vzorka sa naváži na lodičku, potom sa automaticky vloží do spaľovacej piecky, kde v prúde kyslíka dôjde pri teplote 850-900°C k jej spáleniu. Spaliny sú vedené katalytickou pieckou, ktorej teplota je nastavená na 750°C. Prúdom kyslíka sú produkty spaľovania ďalej vedené cez amalgamátor, v ktorom sa zachycuje ortuť. Ohrevom amalgamátora na vysokú teplotu sa zadržiavaná ortuť uvoľní a je unášaná do meracích kyviet, kde sa meria absorbancia.

Podľa druhu vzorky sa využívajú nasledujúce teplotné programy v tabuľke 1.

Tabuľka 1: Teplotné programy pre jednotlivé komodity

Komodita	Navážka (mg)	Čas sušenia (s)	Čas spaľovania (s)	Čas čakania (s)
mäso, mäsové výrobky, vnútornosti, morské živočíchy, masť, mliečne výrobky, med, objemové krmivá čerstvé, vajcia, sušené mlieko, sušené vajcia	50-100	45	150	45
obilniny, celková kŕmna dávka (žľabová vzorka), kŕmne zmesi, bielkovinové krmivá (živočíšne, rastlinné), objemové. krmivá sušené, minerálne doplnky, premixy	100 - 150	45	150	45
cukor, čokoláda	50-100	200	160	60
voda, mlieko, tekuté vzorky	150- 500 µl	300	150	45

6. Vyhodnotenie

Prístroj AMA 254 udáva po kalibrácii a vložení hmotnosti vzorky priamo obsah ortuti v $mg.kg^{-1}$ pôvodného materiálu.

7. Zabezpečenie kvality výsledkov skúšok

- pravidelné zaraďovanie slepých pokusov pri každej sérii vzoriek
- paralelné analýzy po každej dvadsiatej vzorke
- pravidelné používanie RM a CRM
- sledovanie trendov v regulačných diagramoch pre RM a CRM
- účasť v medzilaboratórnych testoch (medzinárodné i v rámci SR)
- certifikácia prístrojov, pravidelné servisné kontroly
- používanie kalibrovaného odmerného skla, overených analytických váh

8. Literatúra:

AMA 254, Altec s.r.o., Praha 1999, str. 83

CH 1.7.
Stanovenie ortuti metódou atómovej absorpčnej spektrometrie

1. PRINCÍP METÓDY

Ortuť sa stanoví samostatným jednoúčelovým atómovým absorpčným spektrometrom AMA 254 s automatickým dávkovačom ALS 254.

Vzorka o známej hmotnosti, alebo objeme je umiestnená na dávkovaciu lodičku pomocou automatického dávkovača ALS - 254 a na povel z riadiaceho počítača je lodička zasunutá do spaľovacej trubice. Riadeným ohrevom spaľovacej pece dôjde najskôr k vysušeniu vzorky, potom k jej spáleniu. Produkty rozkladu sú prúdom kyslíka unášané do druhej časti spaľovacej trubice vyplnenej katalyzátorom. Produkty rozkladu sú ďalej prúdom kyslíka vedené cez amalgamátor v ktorom sa zachycuje ortuť. Ohrevom amalgamátora na vysokú teplotu sa zadržiavaná ortuť uvoľní a je unášaná do meracích kyviet, kde sa meria absorbancia.. Ako zdroj žiarenia slúži nízkotlaková ortuťová výbojka – vlnová dĺžka 235,65 nm

2. POUŽITEĽNOSŤ METÓDY

Metóda je vhodná na stanovenie ortuti v potravinách živočíšneho a rastlinného pôvodu, surovinách , polotovaroch, nápojoch, výživových doplnkoch, dehydrovaných a instantných potravinách, pochutinách, biologickom materiály, vodách a krmivách.

3. PRÍSTROJE A POMÔCKY

3.1. Advance Mercury Analyzér AMA 254 fy ALTEC s.r.o. /Analytická lab. technika PRAHA/
3.2. Automatický dávkovač – ALS 254
3.3. laboratórne sklo
3.4. nosný plyn – plynný kyslík medicinálny
3.5. mineralizátor vzoriek
3.6. analytické váhy
3.7 malé sklenené nádobky na vzorky 6 ml
3.8. veľké sklenené nádobky na vodu 40 ml
3.9. dávkovacie lodičky
3.10. pinzeta, kahan

4. CHEMIKÁLIE A ROZTOKY

4.1.cetifikovaný referenčný materiál ortuti :1,0000 g/l Hg v 5% HNO_3 Slovenský metrologický ústav Bratislava
4.2.zásobný štandardný roztok ortuti : 1,0000 mg/l Hg
4.3.kalibračný štandardný roztok ortuti : 0,0015 0,0030 0,0050 mg/l Hg
4.4.kyselina dusičná 65% Analpur SD fy Analytika
4.5.dvojchroman draselný p.a. –/ stabilizačný roztok $K_2Cr_2O_7$ sa pripraví rozpustením 1 g v 100 ml destilovanej vody/
4.6.deionizovaná voda /Milli-Q/
4.7. kyselina chlorovodíková p.

5. PRÍPRAVA VZORIEK

Vzorka sa pripraví k analýze nasledovne:

5.1. homogenizácia - mixér - Bosch
- laboratórny mlynček
- trecia miska

5.2. mineralizácia - 5.2.1. - mikrovlnný rozklad - MDS - 2000
5.2.2. - mokrá mineralizácia v prostredí kyseliny dusičnej pod spätným chladičom
5.2.3. - vzorka vody zakonzervovaná kyselinou dusičnou /2ml kyseliny dusičnej do 1l vzorky/ 200ml vody sa odparí v kadičke a po odparení na malé množstvo sa zaleje 10ml kyseliny dusičnej a zmineralizuje pod spätným chladičom.

5.3. Priame merania
.

6. PRACOVNÝ POSTUP

Pracovný postup je uvedený v prílohe č.1 – Návod na použitie prístroja AMA – 254 s automatickým dávkovačom ALS – 254.

Pred vlastným meraním vzoriek je nutné vytvoriť potrebnú sekvenciu vzoriek do fronty na panely Queue. Pri tvorbe vlastnej sekvencie vzoriek je vhodné zoradiť vzorky podľa očakávanej koncentrácie do vzostupnej rady . Dávkované objemy je nutné voliť s ohľadom na očakávanú koncentráciu.

PRIAME MERANIA:

Pred priamym meraním sa vzorka homogenizuje: pomletím, strúhaním, rozotretím, preosiatím. Odporúčaná navážka je 150 mg vzorky. Všetky používané pomôcky pri meraní je nutné bezprostredne pred použitím vyžíhať v plameni. Parametre teplotného programu závisia na navážke a charaktere vzorky. Pri meraní vzoriek je dôležité správne nastaviť potrebné parametre analýzy dobu sušenia, dobu rozkladu a dobu čakania.

Doba sušenia môže byť odhadnutá z objemu dávkovanej vzorky ako 0,6 násobok objemu vzorky v µl. Napr. 100 µl vody : 06 x100 = 60 s.

Doba rozkladu vzorky je minimálne 120 s a slúži na uvoľnenie celej ortuti zo vzorky. Obecne sa doporučuje používať čas 150 s. Doba čakania sa doporučuje štandardne 45 s.

Podrobný popis nastavenia parametrov prístroja je uvedený v príručke: Návod na obsluhu AMA 254 str.74

7. KALIBRÁCIA PRÍSTROJA

Kalibrácia analyzátora je veľmi stabilná, prístroj je kalibrovaný výrobcom. Platí po celé mesiace a pre rutinnú analýzu postačí kalibráciu len overovať.

KALIBRAČNÉ ROZTOKY - pre kalibráciu prvého rozsahu sú doporučené koncentrácie kalibračných roztokov : 0,050 0,10 0,20 0,30 0,40 mg/l, ktoré sa pripravia z roztoku o koncentrácii 5 mg/l odmeraním 1, 2, 4, 6 a 8ml do odmerných baniek o objeme 100 ml. Do každej banky sa pridá 0,7 ml koncentrovanej kyseliny dusičnej čistoty p.p., 1ml stabilizačného roztoku dvojchromanu draselného a 0,1 ml koncentrovanej kyseliny

chlorovodíkovej a doplní sa deionizovanou vodou po rysku. Získané roztoky sa po premiešaní prelejú do baniek z hnedého skla o objeme 100 ml.
Podrobný popis novej kalibrácie je popísaný v Návode na obsluhu AMA 254 str.86

8. PODMIENKY PRÍSTROJA

Podmienky prístroja sú spracované v prílohe č.2

9. VÝPOČET A PREZENTÁCIA VÝSLEDKOV

9.1. Priame merania vzoriek 5.3.

Prístroj je riadený počítačom. Pri priamych meraniach je koncentrácia ortuti v požívatinách, krmivách a vode vyhodnotená automaticky prístrojom z kalibračnej krivky a udaná v mg/kg, kvapalné vzorky v mg/l.

9.2. Vzorky pripravené na analýzu postupom 5.2.

Výsledok sa prepočíta na navážku a príslušné riedenie pomocou vzorca:

$$C = \frac{(C_{Hg} - C_{Sl}) . R . V}{N} \quad /mg/kg/$$

C - výsledná koncentrácia ortuti vo vzorke prepočítaná na navážku vzorky a príslušné riedenie /mg/kg/
C_{Hg} - koncentrácia ortuti odčítaná z kalibračnej krivky /mg/l/
C_{Sl} - koncentrácia ortuti slepého pokusu /mg/l/
R - príslušné riedenie
N - navážka vzorky /g/
V - objem vzorky /ml/

10. POUŽITÁ LITERATÚRA

1. Firemná literatúra : AMA 254 Advanced Mercury Analyzér - Návod na obsluhu Altec s.r.o., Khodlova 1297, 193 00 Praha 9
2. STN EN 1483 /75 7453/ Kvalita vody. Stanovenie ortuti.
1. STN EN ISO 15587 – 2 Kvalita vody. Mineralizácia na stanovenie vybraných prvkov vo vode časť 2 /kyselinou dusičnou/
2. ST EN ISO 5667-3 Kvalita vody Odber vzoriek
   Časť 3. Pokyny na konzerváciu vzoriek a manipuláciu s nimi.
3. ST ISO 5667 – 5 Kvalita vody. Odber vzoriek
   Časť 5. Pokyny na odber vzoriek pitnej vody a vody používanej pri výrobe potravín a nápojov

11.PRÍLOHY

č.1., Návod na použitie prístroja AMA 254 s automatickým dávkovačom
č.2., Podmienky prístroja AMA 254

č.1., NÁVOD NA POUŽITIE PRÍSTROJA AMA 254

Na uvedenie prístroja AMA 254 do chodu doporučuje výrobca Altec – Praha nasledujúci postup:

1. Otvoríme prívod kyslíka
2. Zapneme AMA 254, obrazovku, tlačiareň, počítač.
3. Spustíme program AMA 254
4. Počkáme asi 15 až 20 min. na ustálenie teplôt pece
5. Na panely Servis control skontrolujeme - lamp OK
   - kyslík OK musí svietiť zelená
   - Catal OK kontrolka
   – Cuvette OK
6. Stlačíme Panel servis, Sampler status, Detect AutoSampler a počkáme asi 10 sec., kým sa na panely neobjaví nápis ready parking.
7. Do automatického dávkovača ALS 254 do sklenených nádob 6 ml nalejeme pripravené vzorky na meranie do pozície 1 až 42.
   Do pozície 45 dáme vodu, ktorá slúži na preplach kapiláry
   Do pozície 1. dáme vodu, 2.štandard, 3. voda, 4. a 5 slepé pokusy, 6 až 42 vzorky.
   Po každej 15 vzorke sa zaraďuje slepý pokus.
   Stlačíme Proces/Preset/ADD to queue/Als seq/Analyzér/Default/Fundamentels Position 1 – 42, Samples/Add to queue,/ Save/OK
8. Stlačíme Proces/Queue objaví sa panel na ktorom stlačíme Start. Po spustení sa otvoria dvierka na prístroji, vysunie sa lodička a autosamplér nadávkuje na lodičku vzorku. Prístroj pracuje samostatne až do ukončenia merania všetkých zadaných vzoriek
9. Po ukončení všetkých analýz, opustíme program AMA - Exit, čím sa vypne piecka, po 20 min. vypneme AMA – 254, počítač, obrazovku a tlačiareň. Uzatvoríme prívod kyslíka.

č.2., PODMIENKY PRÍSTROJA : AMA – 254

Ovládanie prístroja :	Počítač IBM PC
Zdroj žiarenia:	Nízkotlaková Hg výbojka
Vlnová dĺžka:	253.65 nm
Interferenčný filter:	254 nm, pološírka 9 nm
Detektor :	Kremíková UV dioda
Pracovné rozsahy:	0,05 – 40 ng Hg
	40 - 600 ng Hg
Presnosť merania:	< 1.5 %
Doba analýzy:	5 minút
Spracovanie vzorky:	
Sušenie:	9 – 999 s
Rozklad:	1 – 999 s
Čakanie:	1 – 999 s
Kalibrácia:	Roztok, ev. referenčný materiál
Počet kalibrovaných bodov:	Neobmedzený
Dávkovateľný objem :	500 µl
	1000 µl
Maximálna navážka vzorky:	300 mg
Nosný plyn:	kyslík
Vstupný tlak:	200 – 250 kPa
Prietok:	ca 200 ml/min

Napájacie napätie:	230 V, 50 Hz
Pracovné podmienky:	
Teplota:	0 - 35˚ C
Tlak:	86 – 106 kPa
Rel. Vlhkosť:	80 %

PODMIENKY PRÍSTROJA: AUTOMAT. DÁVKOVAČ ALS – 254

Usporiadanie prístroja:	Dávkovač kvapalných vzoriek s odmerným zariadením
Ovládanie prístroja:	pomocou ovládacieho softwaru AMA – 254
Pracovný rozsah:	10 – 1000 µl
Počet vzoriek:	42
Reprodukovateľnosť :	<1,5 % pre objem nad 50 µl
Správnosť dávkovaného objemu:	±1,5 % ± 3 µl
Charakter vzoriek:	kvapalina
Preplachovacia kvapalina:	ľubovoľná nehorľavá kvapalina neobsahujúca kyselinu fluorovodíkovú

CH 1.7.
Stanovenie ortuti v potravinách, krmivách a vode metódou AAS AMA 254

1. Pôvod metódy
Návod k obsluhe AMA 254, Altec s.r.o. 1997

2. Princíp metódy
Ortuť sa stanovuje na jednoúčelovom AAS AMA 254 s využitím techniky generovania pár kovovej ortuti s následným zachytením a nabohatením na zlatom amalgamátore.

3. Použité prístroje
analyzátor ortuti AMA 254
analytické váhy
homogenizátor

4. Zoznam chemikálií
kyselina dusičná koncentrovaná
ortuť

5. Príprava vzoriek
Zo zhomogenizovanej vzorky sa naváži odpovedajúce množstvo do lodičky a na prístroji sa nastavia parametre podľa charakteru vzorky (doba sušenia / doba rozkladu / doba čakania).

6. Podmienky stanovenia.

Vlnová dĺžka:	253,65 nm
Interferenčný filter:	254 nm
Polšírka IF:	9 nm
Zdroj žiarenia:	nízkotlaková ortuťová výbojka
Detektor:	polovodičová UV dióda
Typ horáka:	100 mm

7. Meranie a vyhodnotenie
Overiť kalibráciu s kalibračným roztokom. Zmerať referenčný materiál. Nechať prebehnúť analýzu vzoriek. Na záver pustiť analýzu na vyčistenie prístroja od stôp ortuti, pochádzajúcej zo štandardu použitého k overeniu platnosti kalibrácie.