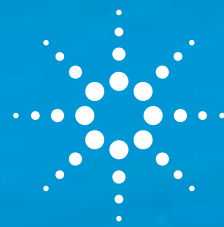


ПОЧВЕННО-АГРОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖКАХ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ СОЛЕЙ МЕТОДОМ ИСП–ОЭС (С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКТРОМЕТРА AGILENT ICP–OES 5100)



Аналитические решения
Markets and Applications Programs



Agilent Technologies

Authorized Partner Laboratory

Авторы

Николай Сушков^{1,2},
Зоя Егорова², Дмитрий Волков¹,
Михаил Проскурнин¹,
Ольга Рогова²

¹Московский государственный
университет имени М.В.
Ломоносова / партнерская
лаборатория Agilent

²ФГБНУ Почвенный институт им.
В.В. Докучаева



В этой технической статье рассмотрено определение ряда элементов (Mg, Ca, Al, Si, P, Mn, Fe, Cu, Sr, Zn, Cd, Pb, As, Cr, Co и Ni) в почвенных вытяжках с высоким содержанием солей методом атомно- (оптико-) эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП–АЭС [ИСП–ОЭС]). Использован оптический эмиссионный спектрометр последнего поколения Agilent ICP–OES 5100 в режиме аксиального обзора плазмы с плазменной горелкой для высокосолевых растворов. Определение характеризуется достаточной чувствительностью и по экспрессности превосходит традиционные методики определения металлов в подобных вытяжках.

Введение

Химический анализ является одним из наиболее важных средств познания природы почв и оценки их плодородия. Практически все агрохимические оценки степени обеспеченности растений питательными элементами основаны на анализе различных высокосолевых вытяжек из почв. Аналогично оценивается подвижность тех или иных элементов в почвах, состав обменных катионов, входящих в почвенный поглощающий комплекс.

В химическом анализе почв важное место занимает изучение форм нахождения различных химических элементов в почвах и их фракциях и определение группового состава соединений элементов, т.е. распределения соединений по группам в соответствии с физико-химическими свойствами. Сведения о групповом составе помогают провести диагностику почв, судить о глубине протекания различных процессов (например, выветривания), исследовать генезис почв, проводить оценку плодородия и др. [1]. Для определения группового состава элементов разработана система методик, которые основаны на обработке навесок почвы различными реагентами, селективно извлекающими в раствор определённую группу соединений. Весьма часто эти реагенты представляют собой растворы с высоким содержанием солей щелочных металлов, вплоть до концентрированных рассолов.

Кроме того, в почвоведении существует проблема исследования т.н. почвенного раствора (жидкой части почвы в природных условиях). Существует



Agilent Technologies

несколько способов его выделения из почвы; один из них — имитация путём получения вытяжек. Поскольку почвенные растворы могут иметь весьма высокую концентрацию (достигая сотен граммов на литр в случае солончаков), соответствующие вытяжки будут представлять собой высокосолевые растворы.

Таким образом, в агрохимии и почвоведении существует задача определения химических элементов в растворах с высоким содержанием солей. Для определения используются различные аналитические методы — как классические, так и инструментальные. Большинство нормативных актов предусматривают применение атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) и спектрофотометрии ([2], ГОСТ 23957.1-2003, ГОСТ 26207-91). Перед этими методами ИСП–ОЭС имеет такое важное преимущество, как возможность одновременного определения многих элементов в широком диапазоне концентраций. Однако применение ИСП–ОЭС для анализа солевых вытяжек несколько затруднено, потому что высокая концентрация щелочных металлов вызывает изменение параметров индуктивно-связанной плазмы, что приводит к завышению или занижению сигнала определяемого элемента [3]. Использование обычных плазменных горелок при этом невозможно, так как соли вызывают их перегрев и выход из строя.

Цель этой технической статьи состояла в том, чтобы определить Mg, Ca, Al, Si, P, Mn, Fe, Cu, Sr, Zn, Cd, Pb, As, Cr, Co и Ni методом ИСП–ОЭС в почвенных вытяжках, содержащих 10.7% NaCl, 11.8% цитрата натрия, 1% NaHS и 0.5% NaHCO₃. Использовали атомно-эмиссионный спектрометр Agilent ICP–OES 5100.



Рисунок 1. ИСП–ОЭС спектрометр Agilent ICP–OES 5100.

Экспериментальная часть

Аппаратура

В работе использован ИСП–ОЭС спектрометр Agilent ICP–OES 5100 в режиме аксиального обзора плазмы (рис. 1) в нижеследующей конфигурации (табл. 1). Прибор оснащён дихроичным зеркалом, позволяющим регистрировать сигнал одновременно в режиме аксиального и радиального

обзора. Геометрия расположения горелки вертикальная, потребление аргона, по сравнению с предыдущими моделями, существенно снижено. Параметры измерений сведены в табл. 2, аналитические длины волн даны в табл. 3.

Описание	Номер по каталогу
Стеклянная двухпроходная распылительная камера	G8010-60256
Концентрический стеклянный распылитель (Seaspray)	G8010-60255
Плазменная горелка для высокосолевых растворов (вн. диам. 2.4 мм)	G8010-60232

Таблица 1. Конфигурация ИСП–ОЭС спектрометра.

Параметры измерений	Значение
Мощность (кВт)	1.40
Плазма, поток (л/мин)	18
Аксиальный поток (л/мин)	2.00
Поток распылителя (л/мин)	0.90
Время чтения одного репликата (с)	10
Задержка на стабилизацию (с)	20
Общие условия	Значение
Задержка подхода образца (с)	20
Насос (оборотов/мин)	12
Промывка, время (с)	5
Быстрая промывка	вкл.
Число репликатов	3

Таблица 2. Параметры измерений.

Элемент	Длина волны, нм	Элемент	Длина волны, нм
Al	236.705	Fe	239.563
	394.401		259.940
	396.152		263.105
As	188.980	Mg	202.582
	193.696		279.078
Ca	315.887		
	317.933	Mn	257.610
	445.478		293.305
Cd	214.439	Ni	293.931
	226.502		230.299
	228.802		231.604
Co	231.160	P	213.618
	237.863	Pb	220.353
	238.892		261.417
Cr	267.716	Si	221.667
	283.563		250.690
	276.259		251.611
	276.653		288.158
	283.563	Sr	346.445
	284.984		407.771
	313.205		421.552
Cu	324.754	Zn	206.200
	327.395		213.857
Fe	238.204		

Таблица 3. Длины волн регистрации.

Вспомогательное оборудование

Для высушивания веществ до постоянной массы использовали влагомер Mettler–Toledo Halogen Moisture Analyser HG63. Микрообъемы отбирали механическими автоматическими дозаторами Eppendorf Pro 100 – 1000 мкл, 500 – 5000 мкл, 500 – 10000 мкл.

Посуда и расходные материалы

Базовый раствор готовили в стеклянной мерной колбе 2-го класса объемом 50 мл. Градуировочные растворы готовили в полипропиленовых пробирках объемом 10 мл. Пробы отбирали в полипропиленовые пробирки объемом 15 мл. Для приготовления растворов использовали механические дозаторы со сменными универсальными полипропиленовыми наконечниками объемом 200, 1000, 5000 и 10000 мкл (Ахуген, США).

Программное обеспечение

Agilent ICP Expert II, версия 7.1.0.6821.

Реагенты

- Многоэлементный стандартный раствор High-Purity Standards ICP-AM-6, Solution A (элементы: Al, Sb, Ba, Be, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Si, Na, Sr, Tl, V, Zn). Концентрация каждого элемента 100 мг/л. Условия хранения: в холодильнике при температуре 4°C
- Стандартный раствор мышьяка (High-Purity Standards), 1000 мг/л.
- Стандартный раствор ионов марганца (Inorganic Ventures), 1002±10 мг/л.
- Стандартный раствор ионов железа (High-Purity Standards), 10000 мг/л.
- Дигидрофосфат калия (≥99.5% K_2HPO_4 , Honeywell Riedel-de-Haëן), высушенный до постоянной массы при 105°C.
- Хлорид натрия (ос.ч., Реахим).
- Концентрированная азотная кислота (х.ч., Реахим).
- Деионизованная вода (18.2 МОм×см, Milli-Q).

Пробоподготовка

Разбавлением конц. HNO_3 получают 5%-ную HNO_3 . Из навески дигидрофосфата калия массой 0.5 г готовят стандартный раствор фосфора (~2 г/л) в колбе ёмкостью 50 мл (разбавитель — 5% HNO_3). В стакане ёмкостью 1 л готовят раствор NaCl (~180 г/л) из 85.7 г NaCl и 450 мл 5% HNO_3 . Полученный раствор используют в качестве разбавителя при приготовлении градуировочных и контрольных растворов. Первый базовый раствор с концентрацией элементов 20 мг/л получают, помещая в колбу ёмкостью 50.0 мл 10 мл многоэлементного стандарта, 2.400 мл стандарта Fe, 1.500 мл стандарта Mn, 0.100 мл стандарта As и доводя до метки раствором NaCl . Второй базовый раствор готовят разбавлением

стандартного раствора фосфора (~500 мкл), пользуясь мерной колбой ёмкостью 50.0 мл (разбавитель — раствор NaCl). Разбавляя базовые растворы согласно схеме, приведённой в табл. 4, получают две серии, каждая из которых состоит из 13 градуировочных растворов.

Измерение и обработка данных

Градуировочные растворы и пробы вводят в ИСП–ОЭС спектрометр и регистрируют излучение элементов на длинах волн, приведённых в табл.3 (рис. 2). Коррекцию базовой линии проводят автоматически программными средствами. По полученным данным строят градуировочные зависимости и из них находят содержание элементов в исследуемом образце.

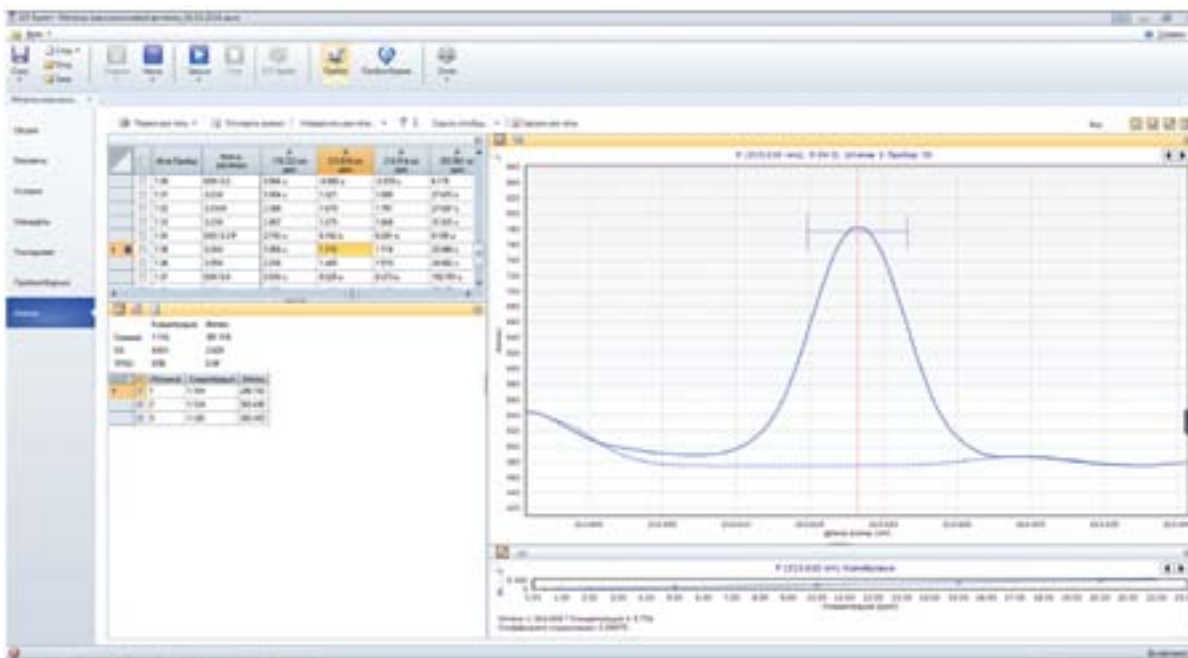


Рисунок 2. Профиль рабочей линии фосфора 213.618 нм в Agilent ICP Expert II.

Результаты и их обсуждение

Градуировочные характеристики (рис. 3) представляют собой уравнения линейной, дробно-линейной или параболической зависимости сигнала от концентрации определяемого вещества. Программа ICP Expert II позволяет выбирать любой из этих видов зависимости, чтобы градуировка как можно точнее описывала имеющиеся данные.

В табл. 5 даны значения предела обнаружения (c_{min}) и предела определения (значения нижней границы определяемых содержаний, c_n , при критическом значении $s_r = 0.33$) по каждому элементу, а также коэффициент корреляции (r) для 6 точек градуировки вблизи нижней границы определяемых содержаний. Для сравнения в последнем столбце таблицы приведены содержания

определяемых элементов, характерные для данной разновидности вытяжек.

Пределы обнаружения для всех приведённых элементов не превышают 100 мкг/л, что достаточно для решения поставленной задачи. Градуировочные зависимости характеризуются значениями коэффициента корреляции, близкими к единице.

Определение элементов в почвенных вытяжках методом «введено–найдено» иллюстрируется табл. 6. Методика показывает хорошую правильность определения элементов в контрольных растворах. Следовательно, методика пригодна для анализа почвенных вытяжек с высоким содержанием солей щелочных металлов.

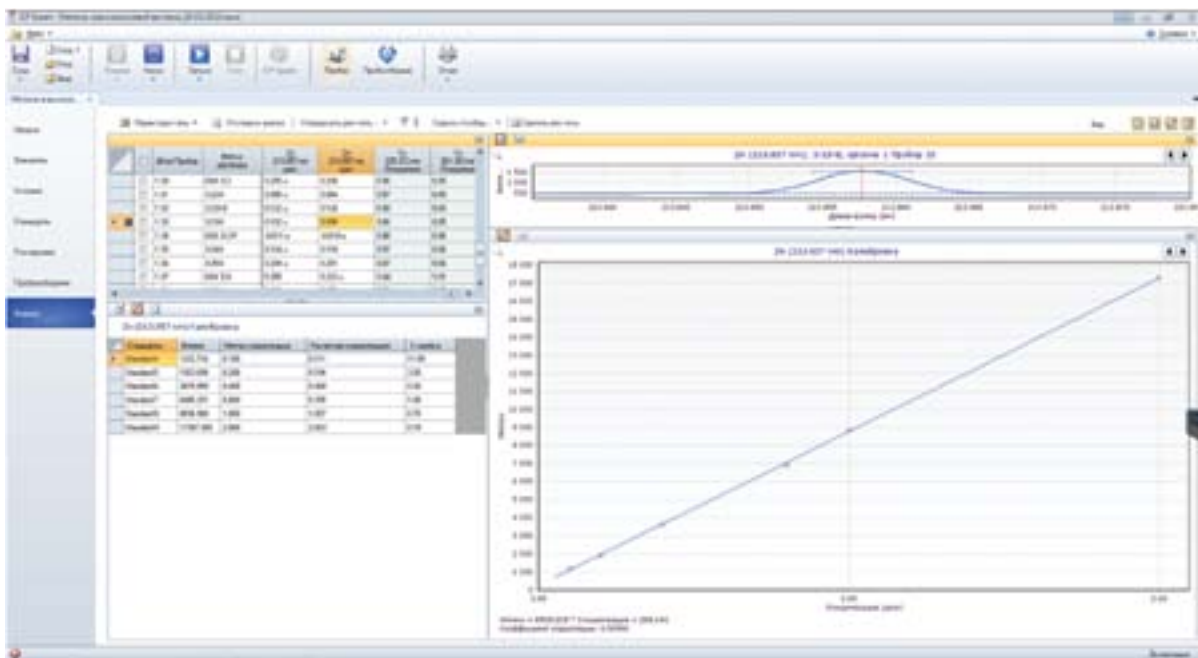


Рисунок 3. Градуировочная характеристика для определения цинка при помощи атомно-эмиссионного спектрометра Agilent ICP–OES 5100 на длине волны 213.857 нм. Коэффициент корреляции $r = 0.9999$.

Обозначение в протоколе	Концентрация Al, Ca — Cu, Mg, Ni, Pb — Zn (мг/л)	Fe (мг/л)	Mn (мг/л)	As (мг/л)	P (мг/л)	Базовый раствор, мкл	Разбавитель, мкл
Холостой	0	0	0	0	0	0	10000
Стандарт 1	0.01	0.25	0.025	0.001	0.01	25	до 50 мл
Стандарт 2	0.02	0.5	0.05	0.002	0.02	50	
Стандарт 3	0.04	1	0.1	0.004	0.04	100	
Стандарт 4	0.1	2.5	0.25	0.01	0.1	250	
Стандарт 5	0.2	5	0.5	0.02	0.2	100	9900
Стандарт 6	0.4	10	1	0.04	0.4	200	9800
Стандарт 7	0.8	20	2	0.08	0.8	400	9600
Стандарт 8	1	25	2.5	0.1	1	500	9500
Стандарт 9	2	50	5	0.2	2	1000	9000
Стандарт 10	5	125	12.5	0.5	5	2500	7500
Стандарт 11	10	250	25	1	10	5000	5000
Стандарт 12	15	375	37.5	1.5	15	7500	2500
Стандарт 13	20	500	50	2	20	10000	0

Таблица 4. Приготовление градуировочных растворов.

Программное обеспечение ICP Expert II позволяет настраивать диапазон построения градуировочной зависимости (в пределах размаха концентраций имеющихся стандартных растворов) и вносить в список регистрируемых длин волн одну и ту же длину волны несколько раз; таким образом, в случае нелинейности отклика детектора на некотором диапазоне концентраций есть возможность разбить его на несколько отрезков, каждый из которых будет характеризоваться своей градуировочной

зависимостью (рис. 4). Кроме того, предусмотрены математические алгоритмы коррекции фона и введение поправок на межэлементное влияние (рис. 5, 6).

В табл. 7 приведен пример определения хрома в серии вытяжек. Видно, что в данном случае все пробы содержат хром в концентрации, превышающей предел определения по данной методике.

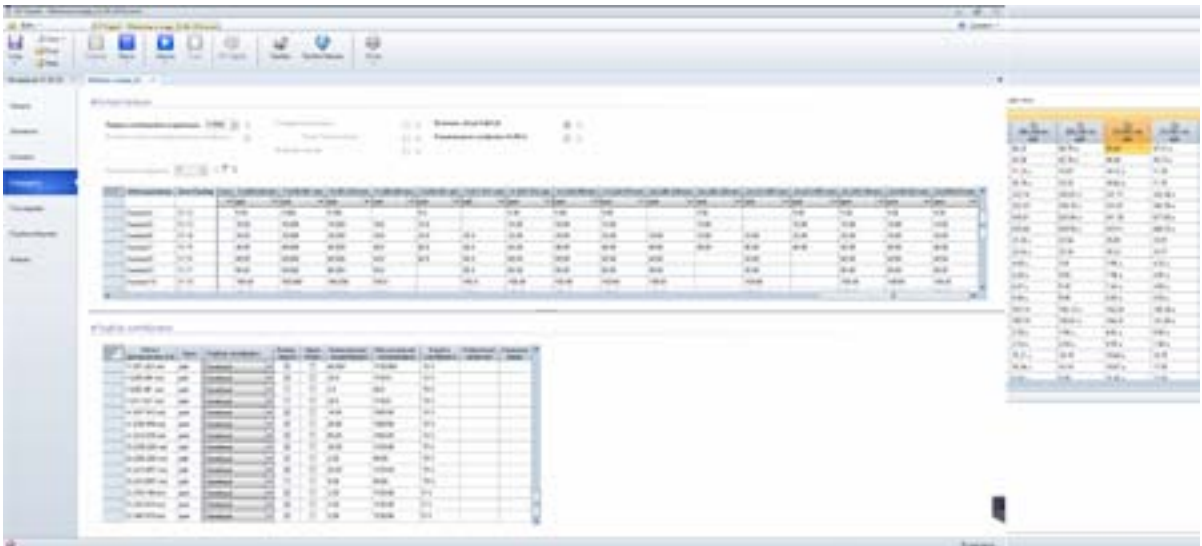


Рисунок 4. Программа ICP Expert II позволяет выбирать диапазон градуировки для каждой длины волны, а также разбивать его на несколько частей.

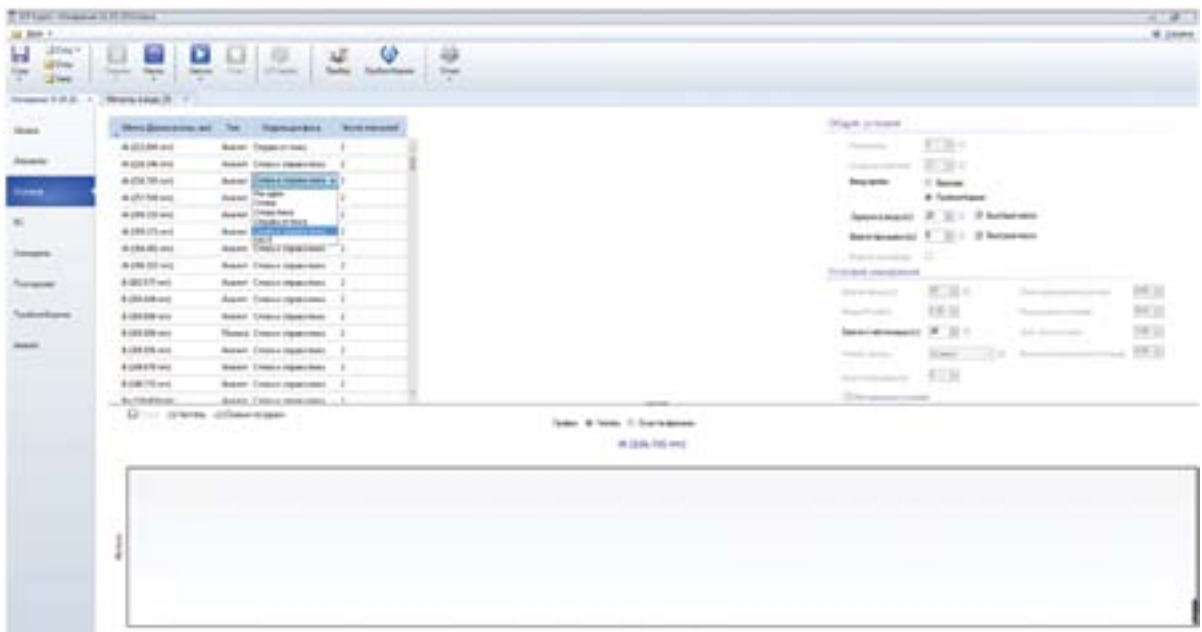


Рисунок 5. Выбор режима коррекции фона.

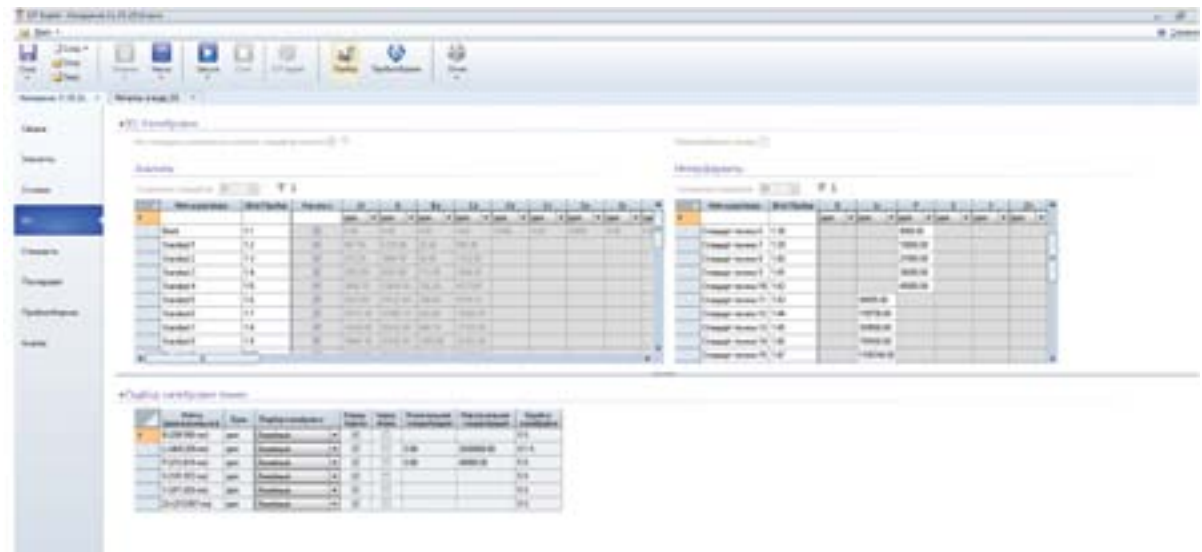


Рисунок 6. Введение поправок на межэлементное влияние.

Элемент, длина волны (нм)	τ	c_{min} , мг/л	$c_{н}$, мг/л	Типичные содержания, мг/л
Al 396.152	0.9996	0.01	0.2	5 – 10
As 188.980	0.9999	0.01	0.02	до 0.05
As 193.696	0.9997	0.01	0.04	
Ca 445.478	0.9992	0.005	0.01	0.1 – 170
Cd 214.439	0.9999	0.001	0.007	до 2.5
Cd 228.802	0.9999	0.0004	0.006	
Co 237.863	0.9999	0.003	0.01	до 16
Cr 267.716	0.9999	0.003	0.01	до 3.5
Cu 324.754	0.9997	0.003	0.01	до 1
Cu 327.395	0.9992	0.003	0.01	
Fe 238.204	0.9999	0.05	0.15	0.3 – 95
Mg 280.270	0.9999	0.1	0.4	до 6
Mn 257.610	0.9999	0.02	0.05	до 10
Ni 230.299	0.9998	0.01	0.04	до 1
Ni 231.604	0.9991	0.003	0.01	
P 213.618	0.9994	0.02	0.04	0.1 – 5
Pb 220.353	0.9999	0.003	0.01	до 0.15
Si 288.158	0.9998	0.01	0.04	5 – 20
Sr 407.771	0.9996	0.003	0.01	0.01 – 1
Zn 213.857	0.9998	0.007	0.02	до 3

Таблица 5. Метрологические характеристики градуировочных зависимостей.

Элемент, длина волны (нм)	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
Al 236.705	0.2	0.21 ± 0.06
Al 236.705	5	5.3 ± 1.6
As 193.696	0.5	0.53 ± 0.16
Ca 445.478	5	5.3 ± 1.6
Cd 214.439	0.2	0.22 ± 0.06
Cd 214.439	5	5.3 ± 1.6
Co 237.863	0.2	0.21 ± 0.06
Cr 267.716	0.2	0.21 ± 0.06
Cr 267.716	5	5.1 ± 1.5
Cu 324.754	0.2	0.20 ± 0.06
Cu 327.395	5	5.4 ± 1.6
Mn 257.610	0.5	0.52 ± 0.16
Mn 257.610	12.5	13 ± 4
Ni 231.604	0.2	0.21 ± 0.06
Ni 231.604	0.5	5.1 ± 1.5
P 213.618	5	5.0 ± 1.5
Pb 220.353	0.2	0.22 ± 0.06
Sr 407.771	0.2	0.21 ± 0.06
Sr 407.771	5	5.0 ± 1.5
Zn 213.857	0.2	0.20 ± 0.06

Таблица 6. Пример определения элементов методом «введено–найдено» при помощи ИСП–ОЭС спектрометрии.

Проба (шифр)	Сигнал	Содержание Cr, мг/л
Холостой	36	—
3-21-II	247	0.029
3-22-II	2577	0.030
3-23-I-II	2517	0.030
3-23-II	2587	0.031
3-24-II	467	0.059
3-25-II	227	0.026
3-27-II	364	0.045

Таблица 7. Пример определения хрома на длине волны 267.716 нм в серии почвенных вытяжек при помощи ИСП–ОЭС спектрометрии.

Заключение

В этой технической статье рассмотрено определение 16 макро- и микроэлементов в высокосолевых почвенных вытяжках методом оптической атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Использован атомно-эмиссионный спектрометр последнего поколения Agilent ICP–OES 5100. Методика определения характеризуется достаточной чувствительностью и прецизионностью, а по экспрессности превосходит традиционные методики определения металлов в подобных вытяжках.

Список литературы

1. Теория и практика химического анализа почв (под редакцией Л.А. Воробьевой) — М.:ГЕОС, **2006**. — 400 с.
2. Орлов Д.С.. Химия почв: Учебник. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Изд-во МГУ, **1992**. — 400 с.
3. J.W. Olesik and E.J. Williamsen. Easily and Noneasily Ionizable Element Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma Optical Spectrometry // Applied Spectroscopy, **1989**, 43(7), pp. 1223 — 1232.

Контакты: Agilent MAPs:
maps_agilent@agilent.com

Дополнительная информация:
<http://www.your-analytical-solution.com>

This information is subject to change without notice.

© Agilent Technologies, Inc. 2016
Published in USA, July 1, 2016
5991-7038RURU



Agilent Technologies