

ИСП-ОЭС спектроскопия

Автор:

Nick Spivey

PerkinElmer Inc.
Shelton CT

Элементный анализ почв с помощью ИСП-ОЭС спектрометра Avio 200

Введение

Микроэлементы, содержащиеся в почве, являются строительной базой для культур, которые человек использует в качестве

пищи. Эти микроэлементы обеспечивают основу для правильного роста и развития растений, которые затем потребляются и передаются по пищевой цепочке, чтобы в конечном итоге достичь каждого из нас. Таким образом, баланс микроэлементов в почве имеет глобальное значение как для производителей, так и для потребителей. Каждый тип почвы отличается по своему базовому элементному составу в зависимости от местной геологии и от того, была ли почва дополнена удобрениями или другими добавками во время её использования. Без определения элементного состава невозможно в полной мере понять состояние почвы и внести коррективы в использовании удобрений так же, как и эффективно выбрать культуру, которая будет выращена в этой почве.

Анализ почв на предмет элементного состава часто подразумевает сложности на этапе подготовки образца. Обычный метод подготовки образца почвы для неорганического элементного анализа заключается в разложении пробы почвы в кислоте в условиях интенсивного нагрева, с целью извлечения всех элементов из почвы для их определения. При использовании открытых сосудов в нагревательных блоках этот метод экстракции обычно занимает четыре часа или более. Затем образец должен быть центрифугирован или отфильтрован для удаления твердых нерастворившихся частиц перед анализом. Использование микроволновой системы разложения может значительно ускорить этот процесс, снижая время разложения до 50 минут или меньше. Кроме того, при желании, система микроволнового разложения позволяет обеспечить полное разложение пробы при использовании соответствующих кислот, тем самым обеспечивая анализ валового содержания, а не только экстрагируемых концентраций элементов.

Оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС), как правило, предпочтительна для многоэлементного анализа с пределами обнаружения, достаточными для количественного определения микроэлементов, как продемонстрировано в представленной статье. В качестве альтернативы [1] часто используются спектрометры с пламенной атомной абсорбцией (АА), поскольку такие системы обеспечивают экономию средств, простоту и скорость одноэлементного анализа. Однако для измерения нескольких элементов с помощью пламенной атомной абсорбции требуется проанализировать каждый образец отдельно по каждому элементу, что не дает преимуществ в скорости для многоэлементного анализа, вследствие чего предпочтительно использование именно ИСП-ОЭС спектрометров.

Представленная работа сосредоточена на анализе микроэлементов в пробах почвы с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой **PerkinElmer Avio™ 200**.

Экспериментальная часть

Образцы и пробоподготовка

Почвы сильно различаются от региона к региону и могут сильно различаться даже на одном большом участке земли. Чтобы показать некоторые из этих различий, были взяты образцы почвы с жилых дворов и садовых участков, а также с коммерческих ферм и пастбищ. Образцы почв садовых участков интересны тем, что они представляли собой удобренные почвы, а также имеют высокое содержание промышленно компостированного «мешочного» грунта, которое обычно доступно в магазинах садовых принадлежностей. Все образцы почвы не показали каких-либо признаков истощения до их непосредственного сбора. Для подтверждения правильности метода использовались два сертифицированных стандартных образца почв: раствор образца почвы типа А и раствор образца почвы типа В (High Purity Standards™, Чарлстон, Южная Каролина, США). Оба эти образца были растворены и проанализированы напрямую, без разбавления.

Для подготовки образцов был выбран метод экстракции, поскольку он представляет собой наиболее часто используемый метод для анализа образцов почвы. Для экстракции использовали смесь соляной и азотной кислоты, и, как и ожидалось, у каждого образца после разложения оставался нерастворимый осадок. Перед анализом образцы почвы были подготовлены путем микроволнового разложения в закрытом сосуде с использованием системы микроволнового разложения PerkinElmer Titan MPS. Метод разложения, условия и используемые реагенты перечислены в таблицах 1 и 2. Образцы взвешивали и помещали в стандартные сосуды для разложения под давлением объемом 75 мл, а затем добавляли реагенты и добавки некоторых элементов. Затем полученные растворы оставляли в открытых сосудах на 10 минут, для предотвращения спонтанной химической реакции в процессе разложения. По истечении этого времени сосуды закрывали и помещали в систему Titan MPS для нагревания и растворения.

После завершения программы разложения, растворы проб были перенесены из сосудов путем трехкратной промывки деионизированной (DI) водой в 50 мл-виалы и затем разбавлены до конечного объема. После разбавления дожидались оседания взвешенных частиц из раствора, чтобы исключить попадание твердых частиц в систему ввода ИСП-ОЭС спектрометра. Более быстрым путем этого можно добиться центрифугированием растворов проб в течение 10 минут.

Таблица 1. Методика разложения с помощью микроволновой системы Titan MPS.

Этап	Темп. (°C)	Предельное давление (бар)	Время нагрева (мин)	Время выдержки (мин)	Мощность (%)
1	150	35	5	5	80
2	195	35	2	20	100
3	50	35	1	15	0

Таблица 2. Реагенты и массы навесок.

Параметр	Значение
Использованные реагенты	6 мл HCl (37%) и 3 мл HNO ₃ (70%)
Первоначальная навеска	1 г
Навеска после разбавления	50 г

Оборудование и условия измерения

Все измерения проводились на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Avio 200, оборудованном автодозатором PerkinElmer S10. Представляющие интерес элементы и условия работы на приборе для анализа образцов почв приведены в таблицах 3 и 4. Использовался распылитель типа Meinhard® со стеклянной циклонной распылительной камерой с внутренней перегородкой (baffled cyclonic) и сниженной скоростью подачи пробы 0,80 мл/мин. В сочетании с одновременным вводом внутреннего стандарта общая скорость потока раствора в распылитель составляла 1 мл/мин. Градуировочные растворы были приготовлены из коммерческих стандартных растворов, разбавленных деионизированной водой и смесью соляной и азотной кислот для достижения концентраций элементов, указанных в таблице 5. Конечная концентрация кислот в градуировочных растворах составляла приблизительно 10% от смеси кислот для разложения, что соответствует относительно высокой концентрации кислот в растворах проб после разложения и разбавления.

Таблица 3. Параметры ИСП-ОЭС спектрометра Avio 200.

Параметр	Значение
Распылитель	Распылитель Meinhard® (Part No. N0777707)
Распылительная камера	Стеклянная циклонная (Part No. N0791352)
Скорость подачи пробы, мл/мин	0.8
Мощность РЧ-генератора, Ватт	1500
Подача газа распылителя, л/мин	0.7
Подача вспомогательного газа, л/мин	0.2
Подача газа плазмы, л/мин	8

Таблица 4. Параметры, использованные в методике.

Элемент	Длина волны (нм)	Режим обзора плазмы	Время интегрирования (сек)
Al	308.215	Радиальный	0.1-2
Ba	233.527	Аксиальный	0.1-5
Ca	317.993	Радиальный	0.1-2
Co	228.616	Аксиальный	0.1-5
Cu	327.393	Аксиальный	0.1-5
Fe	238.204	Радиальный	0.1-2
K	766.490	Радиальный	0.1-2
Mg	285.213	Радиальный	0.1-2
Mn	257.610	Радиальный	0.1-2
Na	589.592	Радиальный	0.1-2
Ni	231.604	Аксиальный	0.1-5
P	178.221	Аксиальный	0.1-5
S	181.975	Аксиальный	0.1-5
V	292.464	Аксиальный	0.1-5
Zn	206.200	Аксиальный	0.1-5
Y (внутр.ст.)	371.029	Радиальный	0.1-5
Y (внутр.ст.)	371.029	Аксиальный	0.1-5

Таблица 5. Концентрации элементов в градуировочных растворах.

Элемент	Ст. 1 (мг/л)	Ст. 2 (мг/л)	Ст. 3 (мг/л)	Ст. 4 (мг/л)	Ст. 5 (мг/л)
Al			25	100	500
Ba	1	10	25		
Ca			25	100	500
Co	1	10	25		
Cu	1	10	25		
Fe			25	100	500
K			25	100	500
Mg			25	100	500
Mn	1	10	25		
Na		10	25	100	
Ni	1	10	25		
P		10	25	100	
S		10	25	100	
V	1	10	25		
Zn	1	10	25		

Анализ проводился с использованием стандартной 2-точечной коррекции фона без других формул спектральной коррекции. Иттрий был введен в качестве внутреннего стандарта для всех элементов, анализируемых с использованием аксиального или радиального обзора плазмы.

Как и проверенные годами предыдущие поколения производителей ИСП-ОЭС спектрометров PerkinElmer, спектрометр Avio 200 также обладает рядом уникальных возможностей. Запатентованная технология Flat Plate™

обеспечивает стабильную плазму без необходимости технического обслуживания, не требует охлаждения, и, что не менее важно, использует всего половину потока аргона для создания плазмы по сравнению с обычными системами со спиральной индукционной катушкой. Вся система подачи раствора пробы и узел горелки объединены в одну подсистему, простую в использовании и обслуживании. Возможность двойного обзора плазмы в Avio 200 обеспечивает автоматическое аксиальное или радиальное наблюдение, и в сочетании с хорошим оптическим разрешением обеспечивает широкий линейный динамический диапазон, исключительную стабильность и пределы обнаружения. Всё управление прибором, анализ проб и обработка данных выполнялись с помощью программного обеспечения PerkinElmer Syngistix™.

Обсуждение результатов

Результаты градуировки спектрометра показаны в Таблице 6. Превосходная корреляция для градуировочных растворов демонстрирует точность ИСП-ОЭС спектрометра Avio 200. Концентрации элементов по независимой проверке градуировки (ICV) указывают на то, что градуировочные растворы приготовлены с заявленной точностью.

Таблица 6. Результаты проверки градуировки.

Элемент	Коэффициент корреляции	Выход, %
Al	0.99999	97
Ba	0.99999	98
Ca	0.99998	101
Co	0.99993	96
Cu	0.99988	96
Fe	0.99999	100
K	0.99992	97
Mg	0.99991	108
Mn	0.99999	102
Na	0.99985	96
Ni	0.99998	97
P	0.99986	98
S	0.99985	98
V	0.99995	99
Zn	0.99990	98

Для проверки точности метода были проанализированы два раствора сертифицированных стандартных образцов почвы, результаты анализа которых приведены в таблице 7. Все концентрации находятся в пределах 15% от сертифицированных значений для обоих образцов, что подтверждает точность метода. Общее время анализа от образца к образцу составляет менее пяти минут для измерения 15 элементов и внутренних стандартов. Для сравнения, типичному пламенному атомно-абсорбционному прибору потребовалось бы более 30 минут для последовательного анализа тех же элементов, не включая необходимое время для градуировки спектрометра.

Собранные образцы почв были проанализированы в соответствии с утвержденным аналитическим методом. Благодаря использованию системы разложения Titan MPS, образцы были быстро подготовлены к анализу, что значительно экономит время по сравнению с обычным процессом разложения в открытом сосуде. Результаты анализа образцов почвы представлены на рисунке 1 и

демонстрируют качество проведенного количественного анализа образцов. В некоторых почвах концентрация специфических элементов отличалась до 10 раз, но для остальных проявляла удивительную сходимость.

Поскольку все образцы были взяты из относительно небольшого географического района, подобная сходимость была ожидаема

Таблица 7. Результаты анализа стандартных образцов почвы.

Элемент	Значения концентрации для почвы типа А			Значения концентрации для почвы типа В		
	Сертифицированное, мг/л	Экспериментальное, мг/л	Выход, %	Сертифицированное, мг/л	Экспериментальное, мг/л	Выход, %
Al	500	459	92	700	662	95
Ba	5.00	4.75	95	7.00	6.94	99
Ca	350	343	98	125	126	101
Co	-	0.027	-	0.100	0.087	87
Cu	0.300	0.289	96	3.00	3.01	100
Fe	200	201	101	350	356	102
K	200	196	98	210	210	100
Mg	70	73	104	80.0	82.6	103
Mn	0.100	0.110	110	100	95.2	95
Na	70.0	63.8	91	100	92.5	92
Ni	0.300	0.287	96	0.20	0.20	100
P	-	6.72	-	-	6.76	-
S	-	1.86	-	-	2.03	-
V	0.100	0.096	96	0.8	0.772	97
Zn	1	1.02	102	70	68.9	98

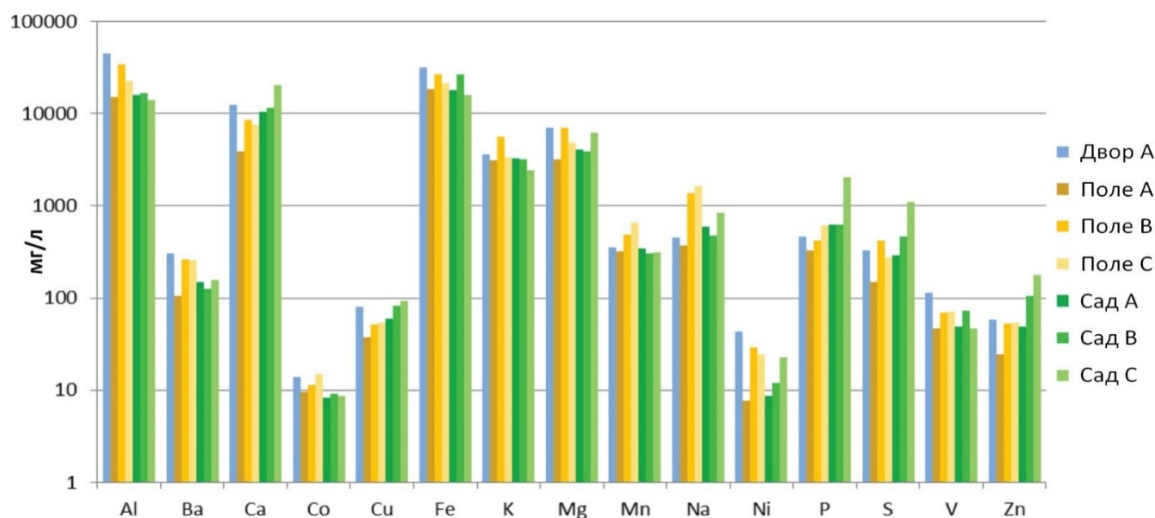


Рисунок 1. Результаты анализа отобранных образцов почв (логарифмическая шкала).

Благодаря широкому линейному динамическому диапазону и возможности двойного обзора плазмы в оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Avio 200 не было необходимости делать множественные разбавления растворов проб для элементов с высокими и низкими концентрациями, что означало, что каждый элемент мог быть измерен одновременно. Это привело к увеличению производительности анализа. Градуировочные графики, охватывающие соответствующий диапазон концентраций для каждого элемента, наряду с использованием градуировочных стандартных растворов, ICV и добавок, обеспечили точность анализа.

Для учета возможных матричных влияний, во все растворы проб были введены добавки всех элементов на уровнях концентраций, указанных в таблице 8. Результирующие выходы по элементам приведены на рисунке 2 и показывают, что концентрации всех извлеченных из почв элементов находятся в пределах 10% от своих истинных значений. Эффективное разложение с помощью микроволновой системы Titan MPS устраняет необходимость учета матрицы для каждого образца или использования метода стандартных добавок для точного анализа. Во всех случаях были выбраны такие концентрации добавок, чтобы попытаться соответствовать или приблизиться к ожидаемой элементной концентрации в пробах. Это гарантирует, что сигнал добавки будет значимым по отношению к сигналу образца.

Таблица 8. Концентрация элементов в использованных добавках (все значения указаны в мг/л).

Элемент	Al	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	S	V	Zn
Конц.	5000	500	5000	500	100	5000	5000	5000	500	500	50	500	400	50	50

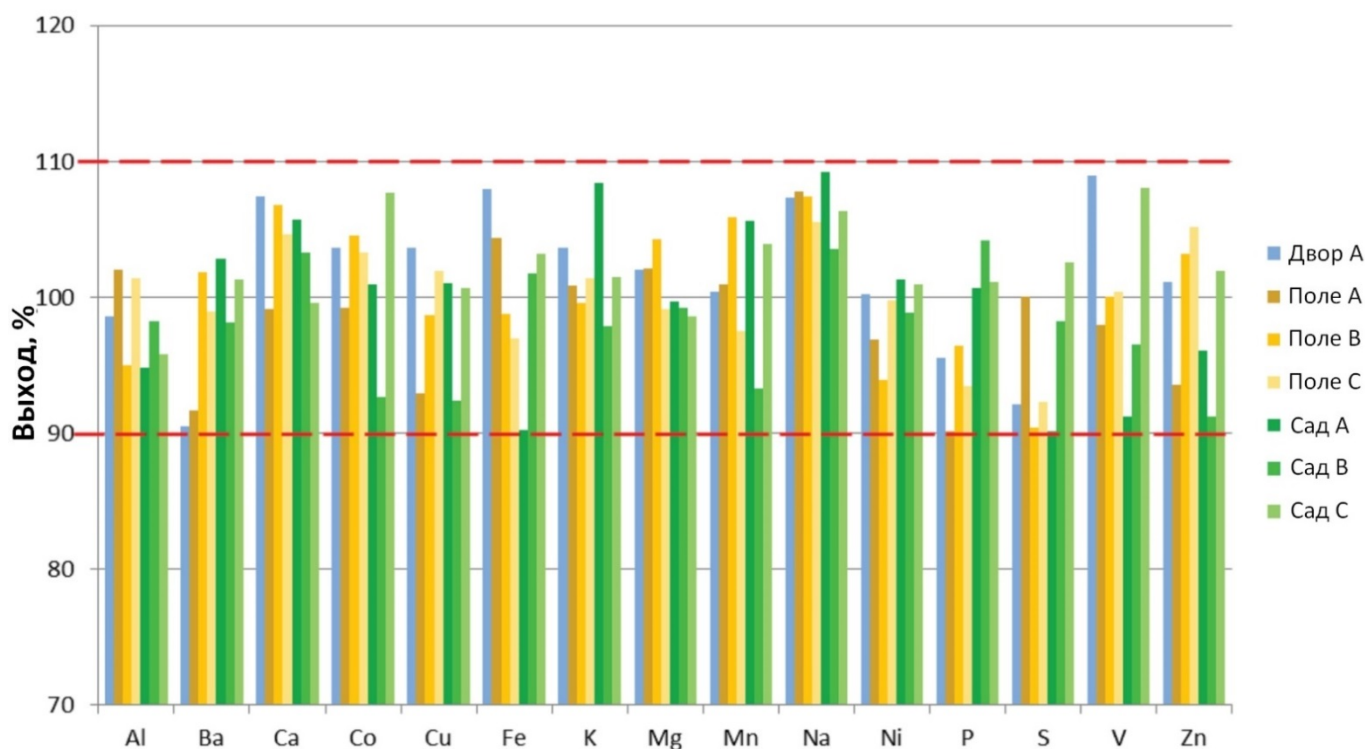


Рисунок 2. Выходы концентраций добавок элементов в исследованных образцах почв.

Аналитические результаты и выходы концентраций добавок по элементам, а также подтверждение точности метода при измерении концентраций сертифицированных стандартных образцов почв, демонстрируют эффективный подход для пробоподготовки с использованием микроволновой системы Titan MPS и непосредственного анализа проб почв на ИСП-ОЭС спектрометре Avio 200.

Заключение

Представленная работа продемонстрировала способность ИСП-ОЭС спектрометра Avio 200 надежно и эффективно анализировать различные образцы почв на наличие элементов в широком диапазоне концентраций. Благодаря расширенным возможностям, ИСП-ОЭС спектрометр Avio 200 обеспечивает высокую производительность многоэлементного анализа по сравнению с пламенной атомной абсорбцией, также позволяя анализировать элементы, которые обычно являются сложными для пламенной атомной абсорбции (такие как фосфор и сера).

Использование микроволновой системы разложения Titan MPS упростило подготовку проб, в то же время значительно увеличив производительность лаборатории по сравнению с разложением на горячей плите или в нагревательном блоке.

Использование микроволновой системы пробоподготовки Titan MPS и ИСП-ОЭС спектрометра Avio 200 является идеальной комбинацией для быстрого, простого и точного анализа микроэлементов в почвах.

Список литературы

1. Spivey, Nick, "Analysis of Micronutrients in Fruit Juice Using FAST Flame Sample Automation for Increased Sample"

Использованные расходные материалы

ИСП-ОЭС спектрометр Avio 200	
Название	Кат. номер
Трубки для слива пробы, Красн./Красн. (1.14 мм внутр. диам.)	09908585
Трубки для подачи пробы, Черн./Черн. (0.76 мм внутр. диам.)	09908587
Трубки для ввода внутреннего стандарта, Зел./Оранж. (0.38 мм внутр. диам.)	N0777110
Виалы для автодозатора	B0193233 (15 мл) B0193234 (50 мл)
Стандартный раствор для калибровки 2	N9301721 (125 мл)
Стандартный раствор для верификации калибровки	N9303953 (125 мл)
Стандартный раствор Фосфора Pure Grade (10,000 мг/л)	N9303788 (125 мл) N9300139 (500 мл)
Стандартный раствор Серы Pure Grade (1,000 мг/л)	N9303796 (125 мл) N9300154 (500 мл)
Стандартный раствор Иттрия Pure Grade (10,000 мг/л)	N9303810 (125 мл) N9300167 (500 мл)

Система микроволнового разложения Titan MPS	
Название	Кат. номер
Набор расходных материалов для стандартных емкостей для разложения 75 мл	N3132000
Предохранительные диски для стандартных емкостей для разложения 75 мл (25 шт.)	N3132001
Уплотнение для стандартных емкостей для разложения 75 мл (10 шт.)	N3132002
Заглушка для устройства сбора газов	N3134004
Устройство для вальцовки для стандартных емкостей для разложения 75 мл	N3132015
Устройство для вальцовки для стандартных емкостей для разложения 75 мл на 8 позиций	N3132014

Scheltec AG

Официальный представитель
PerkinElmer, Inc. в странах СНГ,
Грузии и Монголии

SchelTec
Total Laboratory

тел.: +7 (495) 935-8888
info@scheltec.ru
www.scheltec.ru