

HALINA DĄBKOWSKA-NASKRĘT

ZASTOSOWANIE METODY ATOMOWEJ SPEKTROSKOPII EMISYJNEJ W PLAZMIE ARGONOWEJ (ICP) DO OZNACZANIA PIERWIASTKÓW PODSTAWOWYCH I ŚLADOWYCH W GLEBIE

Katedra Gleboznawstwa Wydziału Rolniczego Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy

WSTĘP

W studiach genezy gleby, właściwości fizykochemicznych oraz kierunku i natężenia procesów glebotwórczych istotną rolę odgrywają badania składu chemicznego materiału glebowego. Występuje przy tym konieczność wyboru odpowiedniej metody roztworzenia próbki, a także właściwej metody analitycznej. Stosowane dotąd metody konwencjonalne: atomowej spektroskopii absorpcyjnej, atomowej spektroskopii emisyjnej, metody kolorymetryczne, grawimetryczne, są często pracochłonne i nie zawsze precyzyjne.

W niniejszej pracy wykorzystano nową technikę analityczną — atomową spektroskopię emisyjną, w której źródłem wzbudzenia jest plazma argonowa (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry — ICP) [6].

Plazma argonowa jako źródło wzbudzenia w spektroskopii emisyjnej została po raz pierwszy użyta do celów analitycznych przez *Wendta* i *Fassela* [8] oraz *Greenfielda* i współpracowników [5]. Granice wykrywalności dla pierwiastków wskazywały, że metoda ma teoretycznie wymaganą czułość dla analizy materiału geologicznego i glebowego. Plazma argonowa — gaz elektrycznie obojętny, wysoce zjonizowany — tworzy się w wyniku przepływu strumienia argonu w silnym polu elektromagnetycznym wytworzonym w generatorze wysokiej częstotliwości. Uzyskana w strumieniu plazmy temperatura 7000—15 000°C ma unikalne właściwości całkowitego odparowania, atomizacji, jonizacji i wzbudzania pierwiastków również tych, które do atomizacji wymagają wyższej energii, jak np. fosfor i siarka.

Temperatura plazmy argonowej, znacznie wyższa od temperatury płomienia w metodzie atomowej spektroskopii absorpcyjnej lub emisyjnej, pozwala na oznaczanie 60 pierwiastków. Powstające atomy i jony pozo-

stają w środowisku obojętnym argonu, a samoabsorpcja i odchylenie od prawa Lamberta-Beera oraz wynikające stąd „spłaszczenie” krzywych wzorcowych przy wysokich stężeniach praktycznie nie istnieją. W konsekwencji uzyskać można krzywe wzorcowe liniowe dla bardzo dużego zakresu stężeń. Pozwala to na oznaczanie zarówno wysokich stężeń pierwiastków, jak i zawartości śladowych bez konieczności rozcieńczania analizowanych roztworów. Technika ICP umożliwia oznaczanie kilkunastu pierwiastków jednocześnie, zarówno metali, jak i nie metali.

Zastosowanie metody atomowej spektroskopii emisyjnej w plazmie argonowej jest uwarunkowane posiadaniem odpowiedniej kosztownej aparatury, którą dysponują tylko nieliczne ośrodki naukowo-badawcze. Z uwagi na unikalność sprzętu metoda ta jest dotychczas rzadko stosowana w badaniach gleboznawczych [4].

Biorąc pod uwagę walory tej techniki, a zwłaszcza dokładność można uznać, że wyniki przeprowadzonych analiz składu chemicznego materiału glebowego mogą mieć charakter danych porównawczo-wzorcowych. Dlatego do analiz wybrano typowe gleby i ich skały macierzyste, jakimi są utwory gliny zwałowej moreny dennej oraz utwór aluwialny doliny Wisły.

Należy podkreślić, że dla tych materiałów, a szczególnie dla glin zwałowych, nagromadzono już wiele danych [2, 3, 7], stąd element porównania ma szczególne znaczenie.

MATERIAŁY I METODY

Analizie poddano próbki z poziomów genetycznych i skały macierzystej gleby brunatnej właściwej wytworzonej z gliny zwałowej Wysoczyzny Kujawskiej oraz mady brunatnej z doliny Wisły (tab. 1). Przeprowadzono również analizę frakcji ilastej o $\Phi < 2 \mu\text{m}$, wyodrębnionej metodą sedymentacji przyspieszonej wirowaniem [1].

Pierwiastki podstawowe oznaczono w roztworze uzyskanym w wyniku działania na próbkę gleby mieszaniną kwasów pod ciśnieniem. Drobnio roztarte w moździerzu agatowym próbki były uprzednio spopielone w piecu muflowym w temperaturze 900°C w ciągu 4 godzin, w celu utlenienia próchnicy. Straty przy prażeniu oznaczono grawimetrycznie. Próbki 100 mg gleby odważono i umieszczono w pojemniku bomby teflonowej (firmy Perkin Elmer). Do próbek dodano 2 ml wody królewskiej, a po upływie 30 min. — 3 ml roztworu HF. Zamkniętą bombę, umieszczono na okres 4 godzin w suszarce w temperaturze 140°C . Następnie bombę ochłodzono i dodano 0,75 g H_3BO_3 w celu usunięcia nadmiaru HF. Po ochłodzeniu zawartość bomby przenoszono ilościowo do kolby polipropylenowej o pojemności 100 ml uzupełniając wodą destylowaną do kreski.

Biały, nierozpuszczalny osad fluorków metali, który może być obecny po zakończeniu procesu trawienia, łatwo ulega rozpuszczeniu przy działaniu H_3BO_3 i wody.

Tabela 1

Niekóre właściwości gleb — Selected properties of soils

Poziom Horizon	Miąższość Depth cm	Głębokość pobrania Sampling depth cm	Skład mechaniczny — Particle size distribution						Zawartość-Content		pH	
			1-0,1	0,1-0,05	0,05-0,02	0,02-0,005	0,005-0,002	<0,002	CaCO ₃ %	C %	H ₂ O	KCl
			mm %									
Gleba brunatna właściwa — Brown soil												
<i>A</i> ₁	0-29	5-15	46	19	11	8	3	13	0,0	0,87	7,3	7,1
(<i>B</i>)	29-48	30-38	41	13	10	8	5	12	0,25	0,03	7,7	7,3
(<i>B</i>) <i>C</i>	48-62	52-60	40	14	11	11	6	17	6,49	0,00	7,8	7,5
<i>C</i>	<62	80-90	46	11	9	13	6	14	6,28	0,00	8,4	7,9
Mada brunatna — Alluvial brown soil												
<i>A</i> _p	0-12	2-10	10	8	27	24	10	21	0,35	1,88	7,6	7,3
<i>A</i> ₁	12-26	12-20	10	10	27	24	10	19	0,52	1,68	7,9	7,5
(<i>B</i>)	26-55	30-40	27	17	35	9	5	7	0,57	0,48	7,6	7,5
<i>W</i> ₁	55-70	55-62	17	11	25	26	6	15	0,65	0,86	8,1	7,5
<i>W</i> ₂	70-90	75-85	15	7	45	20	1	12	0,23	0,52	7,6	7,3

Dokładność metody sprawdzono przez oznaczenie dwóch próbek standardowych (National Bureau of Standard Reference Materials) o znanym składzie chemicznym.

Zawartość pierwiastków śladowych oznaczono w roztworach uzyskanych przez trawienie roztartych w moździerzu agatowym próbek gleby w mieszaninie kwasu azotowego i solnego. Próbkę 0,5 g gleby umieszczono w zlewkach teflonowych, zwilżono wodą destylowaną i poddano działaniu 8 ml stężonego HNO_3 . Zawiesinę doprowadzono do temperatury 80°C przez ogrzanie na płycie grzejnej i odparowano do małej objętości. Do pozostałości dodano 3 ml 6 M HCl i ogrzewano przez 3 godziny, pod przykryciem. Zawartość zlewki oziębiono, uzupełniono 0,1 M HCl do objętości 50 ml i sączono.

Wszystkie oznaczenia pierwiastków podstawowych i śladowych wykonano metodą atomowej spektroskopii emisyjnej w plazmie argonowej (ICP), na spektrometrze emisyjnym ze wzbudzeniem plazmą typu ARL 34 000C połączonym z minikomputerem PDP — 11/03. Przyrząd skalibrowano na podstawie próbek wzorców glebowych z US Geological Survey (USA). Standaryzację i normalizację odczytów roztworów standardowych przeprowadzono przez sprzężony komputer (tab. 2).

Tabela 2

Parametry przyrządu i linie analityczne oznaczenia ICP
ICP operating parameters and analytical lines

Szybkości przepływu argonu: ochładzanie 20 l/min Argon flow rates: cooling			
		próbka	0,5 l/min
		sample	
		plazma	0 l/min
		plasma	
Szybkość aspiracji próbki: 1,5 l/min (pompa perystaltyczna) Sample aspiration rate: (peristaltic pump)			
Czas integracji:		10 s	
Integration time:			
Pierwiastek Element	Linia analityczna Analytical line nm	Pierwiastek Element	Linia analityczna Analytical line nm
Al	308,2	Na	589,0
Ca	317,9	Ni	231,6
Cu	324,7	P	214,9
Fe	259,9	Pb	283,3
K	766,5	Si	288,1
Mg	383,2	Ti	334,9
Mn	257,6	Zn	213,8

Dla oznaczeń Ni i Pb wykorzystano dynamiczną korekcję tła. W oznaczeniach Pb uwzględniono oddziaływanie między pierwiastkami przez odjęcie interferencji spektralnej przez komputer instrumentu.

WYNIKI I DYSKUSJA

W celu przeprowadzenia próbek glebowych do roztworu i oznaczenia pierwiastków podstawowych zastosowano trawienie kwasem fluorowodorowym pod ciśnieniem, wykorzystując bombę teflonową. Autoklaw (bomba teflonowa) umożliwia stosunkowo szybki rozkład krzemianów pod wpływem HF, a uprzednie dodanie wody królewskiej powoduje rozkład połączeń niekrzemianowych, w tym węglanów obecnych w próbce glebowej i wydzielenie gazowego CO₂. Aby to nastąpiło, wodę królewską dodaje się do naważki gleby i pozostawia pojemnik bomby otwarty, co umożliwia wydzielenie produktów gazowych (względy bezpieczeństwa) i dopiero wówczas dodaje się kwas fluorowodorowy i prowadzi całkowite roztwarzanie w zamkniętym pojemniku.

Podany optymalny czas ogrzewania próbki w bombie należy zwiększyć dla gleb zawierających znaczne ilości tlenu żelaza. Stwierdzono, że dłuższy czas roztwarzania jest bardziej efektywny niż ogrzewanie w wyższej temperaturze. Dodanie H₃BO₃ po zakończeniu procesu trawienia wywołuje reakcję egzotermiczną i wydzielanie się SiF₄; aby zapobiec stratom gazowego SiF₄, należy natychmiast przykryć analizowaną próbkę i ochłodzić. Niezwykle istotne jest całkowite usunięcie nadmiaru HF. Obecność nawet niewielkich ilości kwasu fluorowodorowego powoduje przechodzenie Si i Na z części szklanych spektrometru ICP do roztworu i błędy w analizie.

Dokładność zastosowanej metody analitycznej sprawdzono na dwóch próbkach wzorcowych o znanym składzie chemicznym. Dla obu wzorców uzyskane wartości są zgodne z atestem analitycznym (tab. 3).

Dokładność analityczna metody atomowej spektroskopii emisyjnej w plazmie argonowej odzwierciedlona jest w zawartości ogólnej (zawartości pierwiastków podstawowych plus straty przy prażeniu), która waha się w granicach 98,83—100,66‰ (tab. 4, 6). Granica wykrywalności oznaczanych pierwiastków wynosi od 0.005 μg/ml dla Fe do 0.01 μg/ml dla Si [9].

Porównanie wyników otrzymanych metodą atomowej spektroskopii emisyjnej w plazmie argonowej z wcześniej uzyskanymi [2, 3, 7] pozwala stwierdzić, że nowa metoda umożliwia oznaczanie z dużą dokładnością zarówno pierwiastków podstawowych, jak i śladowych. Te ostatnie można oznaczyć bezpośrednio z roztworu wodnego bez konieczności zagęszczania w fazie organicznej.

Tabela 3

Analiza próbek wzorcowych — Analysis of standard samples

Wzorzec 1 Standart sample 1	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
	%									
Skład chemiczny: Chemical composition:	10,14	1,41	0,023	0,035	0,46	0,039	0,008	0,045	59,58	0,039
Otrzymano: Found:	10,12	1,40	0,020	0,033	0,44	0,037	0,006	0,050	59,62	0,040
Wzorzec 2 Standart sample 2	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
	%									
Skład chemiczny: Chemical composition:	4,68	1,06	49,40	0,28	0,032	0,120	0,350	0,15	1,10	34,57
Otrzymano: Found:	4,70	1,07	49,43	0,30	0,032	0,118	0,353	0,15	1,10	34,60

Tabela 4

Wyniki analizy całkowitej gleb — zawartość pierwiastków podstawowych
Results of total analysis of soils — content of major elements

Poziom Horizon	Głębokość pobrania Sampling depth cm	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Straty porażenia Loss on ignition	Suma składników Total
		%										%	%
Gleba brunatna właściwa — Brown soil													
<i>A</i> ₁	5-15	79,81	5,96	1,96	0,58	0,49	0,68	1,96	0,37	0,10	0,04	6,88	98,83
(<i>B</i>)	30-38	79,02	8,40	3,57	1,10	0,84	0,66	2,43	0,43	0,17	0,04	2,21	98,87
(<i>B</i>) <i>C</i>	52-60	76,95	6,93	2,66	7,02	1,49	0,63	2,24	0,40	0,17	0,04	0,91	99,44
<i>C</i>	80-90	76,82	7,53	2,68	6,44	1,42	0,61	1,87	0,37	0,12	0,04	1,72	99,62
Mada brunatna — Alluvial brown soil													
<i>A</i> _p	2-10	76,08	8,58	3,38	1,19	0,89	1,15	1,68	0,57	0,21	0,10	5,89	99,72
<i>A</i> ₁	12-20	78,12	8,77	3,29	1,31	0,86	1,17	1,65	0,57	0,18	0,11	4,51	100,54
(<i>B</i>)	30-40	79,28	8,96	2,96	1,32	0,96	1,29	1,68	0,60	0,16	0,08	2,06	99,35
<i>W</i> ₁	55-62	77,76	8,80	3,63	1,23	0,98	1,29	1,63	0,63	0,14	0,10	3,33	99,52
<i>W</i> ₂	75-85	76,62	9,86	3,75	1,01	0,88	1,17	1,64	0,65	0,14	0,08	3,88	99,65

Analiza całkowita gleby — zawartość pierwiastków śladowych
Total analysis of soil — content of trace element

Poziom Horizon	Głębokość pobrania Sampling depth cm	Co	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	S
		ppm						
Gleba brunatna właściwa — Brown soil								
<i>A</i> ₁	5–15	5,64	16,22	11,13	26,0	10,0	28,68	762,0
(<i>B</i>)	30–38	4,61	25,32	9,08	10,0	19,0	37,73	330,0
(<i>B</i>)/ <i>C</i>	52–60	2,73	19,12	5,46	1,0	9,0	26,47	921,0
<i>C</i>	80–90	2,44	19,13	4,91	0,6	8,0	28,52	835,0
Mada brunatna — Brown alluvial soil								
<i>A</i> _p	2–10	6,48	21,06	8,44	23,0	22,0	73,66	789,0
<i>A</i> ₁	12–20	4,58	21,59	6,57	5,0	20,0	67,79	712,0
(<i>B</i>)	30–40	4,00	16,41	5,46	2,0	17,0	41,50	480,0
<i>W</i> ₁	55–62	5,01	13,45	3,81	0,5	18,0	43,94	417,0
<i>W</i> ₂	75–85	13,58	22,38	7,30	8,0	21,0	53,96	768,0

Szczególne znaczenie ma również określenie zawartości Al, P, Si i S. Metody konwencjonalne dla tych składników są pracochłonne i wymagają oddzielnych oznaczeń dla każdego z nich.

WNIOSKI

— Na podstawie analizy próbek glebowych i frakcji ilastej oraz standardów o znanym składzie chemicznym można stwierdzić, że metoda atomowej spektroskopii emisyjnej w plazmie argonowej odznacza się dużą dokładnością i wysoką precyzją w badaniach tego typu materiału.

— Niska granica wykrywalności większości pierwiastków umożliwia (po mineralizacji próbki) oznaczenie z roztworu wodnego zarówno pierwiastków głównych, jak i mikroskładników.

— Wysoka czułość i dokładność zastosowanej techniki pozwala na traktowanie uzyskanych wyników jako danych porównawczych dla innych metod analitycznych, a zanalizowane próbki można przyjąć za standardy glebowe ze sprawdzonym atestem składu chemicznego.

— Zastosowana metoda roztwarzania gleby w stężonym HF w bombie teflonowej zasługuje w pełni na szersze stosowanie z uwagi na znaczne przyspieszenie toku analitycznego.

Tabela 6

Analiza całkowita frakcji ilastej — Total analysis of clay fraction

Poziom Horizon	Głębokość pobrania Sampling depth cm	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Straty prażenia Loss on ignition %	Suma składników Total %	
		%												
Gleba brunatna właściwa — Brown soil														
<i>A</i> ₁	< 2 μm	5–15	53,33	20,57	9,26	0,13	1,18	0,63	2,79	0,77	0,46	0,02	11,55	99,50
(<i>B</i>)	< 2 μm	30–38	52,95	19,99	11,27	0,25	2,55	1,04	4,06	0,83	0,20	0,05	7,36	100,55
(<i>B</i>)/ <i>C</i>	< 2 μm	52–60	53,05	17,59	8,42	0,11	1,91	3,35	3,27	0,77	0,22	0,03	10,79	99,51
<i>C</i>	< 2 μm	80–90	53,65	18,25	8,90	0,13	1,58	2,10	3,10	0,72	0,20	0,03	10,43	99,36
∅ Mada brunatna — Brown alluvial soil														
<i>A</i> _p	< 2 μm	2–10	52,06	22,05	7,74	0,10	2,55	2,60	3,05	0,74	0,12	0,04	9,47	100,52
<i>A</i> ₁	< 2 μm	12–20	55,19	22,16	6,83	0,07	2,47	2,32	3,02	0,95	0,08	0,03	7,54	100,66
(<i>B</i>)	< 2 μm	30–40	59,30	14,75	8,50	0,05	2,41	2,19	3,01	0,98	0,11	0,03	7,64	98,96
<i>W</i> ₁	< 2 μm	55–62	58,70	17,38	8,09	0,07	2,24	2,28	2,90	0,99	0,11	0,03	6,88	99,67
<i>W</i> ₂	< 2 μm	75–85	57,12	20,61	6,95	0,28	1,83	1,61	2,88	1,08	0,08	0,03	7,47	99,94

*

Badania próbek glebowych metodą ICP wykonano w czasie stażu naukowego, odbytego w Cornell University, Plant, Soil, Nutrition Laboratory w Ithaca (USA). Pragnę złożyć serdeczne podziękowanie dr. W. A. Norvell i dr D. Van Campen za pomoc i umożliwienie skorzystania z przyrządu oraz udostępnienie próbek wzorcowych.

LITERATURA

- [1] Cieśla W.: Metody przygotowania próbek i separacji frakcji ilastej. PTG, Warszawa 1976.
- [2] Cieśla W.: Właściwości chemiczne czarnych ziem kujawskich na tle środowiska geograficznego. Poznań 1961.
- [3] Cieśla W., Dąbkowska-Naskręt H.: Skład chemiczny frakcji ilastej gleb wytworzonych z glin zwałowych moren dennych Niziny Wielkopolskiej. Roczn. glebozn. 34, 1983, 37—54.
- [4] Dahlquist R. E., Knoll W. L.: Inductively coupled plasma — atomic emission spectrometry. Analysis of biological materials and soils for major trace and ultra-trace elements. Appl. Spectrosc. 32, 1978, 1—29.
- [5] Greenfield S., Jones L., Berry C. T.: High pressure plasma as spectroscopic emission sources. Analyst (London) 89, 1964, 713—720.
- [6] Kahn H. L., Smith S. D., Schleider R. G.: Background and developments in plasma emission spectroscopy. Am. Laborat. 1979, 63—65.
- [7] Reimann B., Cieśla W., Michajluk L., Drzymała S.: Zawartość ogólna niektórych składników w ważniejszych glebach uprawnych Wysoczyzny Kujawskiej. Roczn. WSR Poznań, R. 31, 1967, 239—245.
- [8] Wendt R. H., Fassel V. A.: Induction-coupled plasma spectrometric excitation source. Anal. Chem. 37, 1965, 920—922.
- [9] Winge R. K., Peterson V. I., Fassel V. A.: Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, prominent lines. Appl. Spectroscopy 33, 1979, 206—219.

Г. ДОМБКОВСКА-НАСКРЕНТ

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
В АРГОНОВОЙ ПЛАЗМЕ (ICP) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ И СЛЕДОВЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВЕ**

Кафедра почвоведения Сельскохозяйственно-технической академии в Быдгоще

Резюме

Проводился общий анализ выбранных почв, их материнской породы и выделенной илстой фракции по новому методу атомной эмиссионной спектроскопии в аргонной плазме (ICP). В работе определяется содержание основных и следовых элементов, а также формулируются условия анализа и приводятся параметры прибора. Точность метода проверяли на основании анализа стандартов с известным химическим составом.

H. DĄBKOWSKA-NASKRĘT

THE APPLICATION OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC
EMISSION SPECTROMETRY (ICP) FOR THE DETERMINATION OF MAJOR
AND TRACE ELEMENTS IN SOIL

Department of Soil Science, Agricultural-Technical University of Bydgoszcz

S u m m a r y

Total analysis of selected soils, their parent materials and isolated clay fraction was carried out by the new method — inductively coupled plasma — atomic emission spectrometry (ICP). The content of major and trace elements was determined, analytical conditions and operating parameters were given. The accuracy of the method was checked on the basis of standard samples analysis, with known chemical composition.

Dr Halina Dąbkowska-Naskręt
Katedra Gleboznawstwa ATR
Bydgoszcz, ul. Bernardyńska 8

Wpłynęło do redakcji 1985.02.20

