

沸水提取-电感耦合等离子体发射光谱法 测定土壤中有效硼含量

曾林*

(湖南省矿产资源调查所地质实验测试中心, 郴州 423000)

摘要:为了解决土壤有效硼的含量分析测试工作效率低、易污染、不利于批量化分析操作的问题。通过沸水浴提取土壤中的有效硼,再利用电感耦合等离子体发射光谱仪测定其含量。实验表明,沸水浴提取的最佳时间为30 min,选择B 208.957 nm为上机测定波长,检出限为0.02 mg/kg,精密度、准确度良好。本次实验优化了前处理方法,实现了方法确认,为各类土壤有效硼含量的测定提供参考。

关键词:土壤;有效硼;沸水浴;电感耦合等离子体发射光谱法

0 引言

硼元素是植物生长所必需的微量元素之一^[1],它不仅能够增强植物对养分的吸收和利用能力,还对植物的生殖器官发育起着不可或缺的作用。大部分植物如果缺少硼元素就会出现生长点死亡、根系发育不良以及有时只开花不结实、生长期推迟等状况^[2],如果发现土壤中的硼含量异常,需要及时采取相应措施进行调整,以保障作物的正常生长和发育,合理补充硼元素是保障农业生产高效、稳定的关键措施之一^[3]。

土壤中的硼形态多样,主要有可溶态、吸附态、有机态和矿物态,可溶态硼又可分为水溶态硼和酸溶态硼,土壤中的有效态硼主要是水溶态硼,有效态硼含量与植物生长之间具有良好的相关关系^[4-5],因此测定土壤中有效硼的含量对于指导农业、林业正常生产具有重要意义^[6]。

目前土壤有效硼含量的测定方法主要有两种测定方法,即沸水提取-姜黄素分光光度法和沸水提取-电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)^[7-10],分光光度法存在前处理操作繁琐、实验流程长、检测结果误差较大且双样平行性较差等问题,而利用ICP-OES测定土壤样品中有效硼的含量相比分光光度法具有操作简便、灵敏度高、重现性好并且准确度高等优势,也符合现代仪器分析的发展方向^[11-13],因此本次实验采用ICP-OES法测定土壤中有效硼的含量。本文通过优化实验条件,建立了沸水提取-电

感耦合等离子体发射光谱法,检测土壤中有效硼的含量,为相关实验室检测土壤有效硼含量分析测试工作提供参考和技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器及主要试剂

①主要仪器设备:电子天平(上海光正医疗 YP-B20002)、水浴锅(树立仪器 DZKW-S-4)、电感耦合等离子体发射光谱仪(铂金埃尔默 Pekin Elmer Avio 200);②主要试剂:纯净水(实验室蒸馏水),硫酸镁(西陇化工,分析纯 1 g/L);③标准溶液:B标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心,浓度 $\rho=1000 \mu\text{g/mL}$);④有证标准物质:ASA-11、ASA-12、ASA-13、ASA-15、ASA-17[农业农村部环境质量监督检验测试中心津标(天津)计量检测有限公司]。

1.2 样品前处理

准确称取10.00 g过2 mm筛的风干土壤样品于50 mL离心管中,准确加入20 mL的硫酸镁(1 g/L)溶液,盖紧离心管盖子,用力摇动离心管,使样品分散与硫酸镁溶液充分混合。

然后将离心管置于不锈钢离心管架上,再将离心管架放入水已烧开水的水浴锅中,水浴锅中的水需要一直保持沸腾状态并且锅内水位高于离心管内溶液的液面。

待离心管内溶液温度到达100°C后开始计时(可多做一空白试验,在盖子上钻一个小孔插入温度计,用来监

* 通信作者:曾林,地质实验测试工程师、技术员,研究方向为地质实验测试。E-mail:zenglinhao@126.com

测离心管内溶液温度), 样品在沸水浴中保持 30 min 后把离心管架从水浴锅中取出。

稍冷后, 充分晃动离心管, 再打开离心管盖子, 趁热过滤, 一次性把离心管内溶液和沉淀物全部倒入垫好滤纸的塑料漏斗上, 滤液承接于 100 mL 塑料瓶中, 待溶液全部过滤完后, 弃去沉淀物, 保留滤液, 待上机测试^[14-17]。

1.3 标准溶液的配制

准确吸取 5.00 mL 硼标准样品于 500 mL 塑料容量瓶中, 用去离子水定容, 得到 10 $\mu\text{g/mL}$ 的硼标准使用液, 贮存于塑料瓶中。

分别吸取 10 $\mu\text{g/mL}$ 的硼标准使用液 0.00、0.50、1.00、2.00、5.00 mL 和 10.00 mL 于 100 mL 塑料容量瓶中, 加入 10 滴 100 g/L 的硫酸镁溶液, 用去离子水定容, 即得到浓度为 0.00、0.10、0.20、0.40、0.60 mg/L 和 1.00 mg/L 硼标准系列溶液。

表 2 沸水浴提取时间比对

标准物质编号	检测结果/(mg/kg)						
	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	35 min	40 min
ASA-11/(mg/kg)	0.11	0.13	0.15	0.16	0.18	0.18	0.18
标准值	0.18 \pm 0.02						
ASA-13/(mg/kg)	0.22	0.26	0.30	0.33	0.33	0.34	0.34
标准值	0.32 \pm 0.05						
ASA-15/(mg/kg)	0.60	0.68	0.76	0.77	0.77	0.77	0.77
标准值	0.75 \pm 0.05						

由表 2 测定结果可知, 含量低的样品需要更长的水浴时间才能把有效硼完全提取出来, 水浴时间为 30 min 各组样品的测定结果和标准值基本吻合, 而且水浴时间超过 30 min 的样品测定结果无明显增加, 说明 30 min 的沸水浴提取时间基本上能够把土壤样品中的有效硼完全提取出来, 故实验的提取时间设定为 30 min。

2.2 测定波长的选择

ICP-OES 测定 B 元素有多个测定波长, B 249.677 nm 和 B 208.957 nm 是最灵敏波长和次灵敏波长, 由于土壤有效硼含量很低, 配制的标准系列浓度很低, 其他波长测定出的强度偏低, 导致结果不准确, 故本次实验选取了四组有证标准物质分别测定 B 249.677 nm 和 B 208.957 nm 两个波长的结果, 测定结果见表 3。

由表 3 测定结果可知, B 208.957 nm 波长的测定结果

表 4 方法检出限及测定下限

平行测试结果/(mg/kg)							平均值/ (mg/kg)	标准偏差/ (mg/kg)	检出限/ (mg/kg)	测定下限/ (mg/kg)
空白试验 1	空白试验 2	空白试验 3	空白试验 4	空白试验 5	空白试验 6	空白试验 7				
0.006	0.005	0.005	0.003	0.004	0.003	0.007	0.005	0.0015	0.005	0.02

1.4 上机测试

在相同仪器条件下, 分别测试样品溶液的强度和标准系列溶液的强度, 以硼元素的质量浓度为横坐标, 测定强度为纵坐标, 建立标准曲线, 仪器参考条件见表 1。

表 1 电感耦合等离子体发射光谱仪工作参数

测定元素	测定波长/nm	雾化器压力/psi	辅助器流量/(L/min)	泵速/(r/min)	射频功率/W
B	208.957	28.0	0.5	110	1150

注: 1 psi=6894.76 Pa。

2 结果与分析

2.1 沸水浴提取时间

本次实验选取了三组含量从低到高的有证标准物质, 沸水浴提取时间分别从 10 min 开始逐渐增加到 40 min, 其他实验条件相同, 所测得的有效硼含量随浸提时间变化情况见表 2。

更准确可靠。B 249.677 nm 虽然灵敏度更高, 但是该波长受到样品中铁含量的干扰, 导致结果偏高, 故本次实验选定 B 208.957 nm 为有效硼的测定波长。

表 3 有效硼测定波长的选择

测定波长	检测结果/(mg/kg)			
	ASA-11	ASA-12	ASA-13	ASA-15
B 249.677 nm	0.19	0.36	0.36	0.81
B 208.957 nm	0.17	0.29	0.33	0.77
标准值	0.18 \pm 0.02	0.28 \pm 0.06	0.32 \pm 0.05	0.75 \pm 0.05

2.3 方法检出限及测定下限

按照与试样的测定相同的仪器工作条件和前处理操作步骤测定空白样品, 本次实验测定了七次空白样品的有效硼结果, 具体测定结果见表 4。

按照 3 倍标准偏差计算本实验的检出限, 4 倍检出限为测定下限。由表 4 的分析测定结果计算出本实验方法检出限为 0.005 mg/kg, 测定下限为 0.02 mg/kg。

2.4 方法精密度

本次实验选取了三组实际土壤样品, 分别测试了六次平行结果, 具体测定结果见表 5。

表 5 方法精密度测试结果

平行号	试样 1/ (mg/kg)	试样 2/ (mg/kg)	试样 3/ (mg/kg)
1	0.30	0.29	0.56
2	0.31	0.29	0.57
3	0.30	0.28	0.57
4	0.31	0.31	0.56
5	0.31	0.29	0.55
6	0.29	0.29	0.59
平均值	0.30	0.30	0.57
标准偏差	0.008	0.010	0.014
相对标准偏差 RSD/%	2.72	3.28	2.39

由表 5 可以看出, 3 组试样的 6 次分析测定结果相对标准偏差均 < 5.0%, 表明本实验的精密度良好。

2.5 方法准确度

本次实验选取了 ASA-12、ASA-13、ASA-17 三组有效硼含量不同的有证标准物质测试方法的准确度, 具体测试结果见表 6。

表 6 方法准确度测试结果

平行号	有效硼/(mg/kg)		
	ASA-12	ASA-13	ASA-17
1	0.29	0.316	0.787
2	0.30	0.317	0.823
3	0.29	0.322	0.827
4	0.29	0.320	0.815
5	0.30	0.321	0.817
6	0.30	0.320	0.830
平均值	0.30	0.319	0.817
标准值	0.28±0.06	0.32±0.05	0.78±0.08

由表 6 测试结果可知, 三组有证标准物质的六次平行测定结果均在标准值的不确定度以内, 表明本实验的准确度良好。

3 讨论与结论

本次实验在样品前处理的提取方法上进行了一定的改进, 使用塑料离心管水浴有效避免使用玻璃器皿带来的污染, 更加有利于大批量的样品分析, 降低了前处理的耗材

成本, 提高了工作效率。通过本次实验确定了使用塑料离心管的沸水浴的提取时间为 30 min, 有效硼使用 ICP-OES 测定的波长为 B 208.957 nm。测试结果表明, 本方法检出限低, 精密度和准确度均良好, 本次研究结论可为相关实验室开展土壤中有效硼含量的测定在方法选择、效率提升和质量保证上提供参考和技术支撑。

参考文献

- [1] 曹恭, 梁鸣早. 硼——平衡栽培体系中植物必需的微量元素[J]. 中国土壤与肥料, 2003, (4): 46-47.
- [2] 付文进, 范宏迪, 杨艳, 等. 土壤有效硼与棉花不同生育时期硼含量的相关分析[J]. 中国土壤与肥料, 2007, (1): 64-65.
- [3] 王运华. 施硼与作物增产[J]. 植物生理学报, 1997, (6): 472-473.
- [4] 刘鹏, 吴建之, 杨玉爱. 土壤中的硼及其植物效应的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2000, 19(2): 119-122.
- [5] 方仲根. 我国植胶区土壤中的微量元素 I. 硼[J]. 热带作物学报, 1981, 2(1): 57-69.
- [6] 向文明, 冉拥君, 宋大伦, 等. 湖北利川耕地土壤有效硼含量及分布特征[J]. 土壤科学, 2024, 12(3): 114-124.
- [7] 翁齐菲, 金碧. 土壤有效硼的测定方法研究[J]. 农村科学实验, 2024, (3): 178-180.
- [8] 张子健. 土壤有效硼的测定方法浅析[J]. 石油石化物资采购, 2024, (5): 215-217.
- [9] 占国艳, 潘政, 梁红芳, 等. 土壤中有效硼含量测定方法优化与对比[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 831-838.
- [10] 孙玉芳, 黄蓉, 王璐, 等. 土壤有效硼提取及测定方法比较[J]. 土壤, 2024, 56(4): 914-920.
- [11] 程素敏, 张岩, 陈艳梅, 等. ICP-AES测定土壤中的有效硼[J]. 广州化工, 2015, (19): 111-112, 159.
- [12] 李学莲, 梁慧贞. 青海某区域土壤中有效硼的测定[J]. 当代化工, 2017, 46(9): 1954-1956.
- [13] 谭昌玲, 杨宝红, 齐书洲, 等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤有效硼[J]. 中国土壤与肥料, 2024, (5): 222-226.
- [14] 陈秋生, 孟兆芳, 程奕, 等. 电感耦合等离子体质谱法直接测定土壤中有效硼的研究[J]. 现代仪器, 2008, 14(5): 66-68.
- [15] 王治荣. 姜黄素比色法测定土壤有效硼的条件研究[J]. 华中农业大学学报, 1989, 8(2): 138-143.
- [16] 王慧, 王峰. 土壤有效硼的测定方法及注意事项[J]. 现代农业科技, 2008, (16): 223-223.
- [17] 李金彦. 土壤有效硼的测定方法[J]. 农业科技与信息, 2010, (21): 46-46.