

校准曲线的不同配制方式对测定土壤全硼适用性研究

苏晓红, 樊新颖*

(中国冶金地质总局地球物理勘查院测试中心, 保定 071000)

摘要: 目的 建立碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤全硼的方法, 以满足第三次全国土壤普查的质控要求。**方法** 本试验采用碱熔法对样品进行前处理, 通过优化实验条件, 筛选最优曲线配制方法, 利用电感耦合等离子体发射光谱法对三种不同含量的标准物质进行测定。**结果** 用实验用水配制的校准曲线线性方程和相关系数为 $y=1171.470x+12.981$ ($r^2=1.000$), 采用国家标准物质进行正确度检验, 相对误差为13%~33%; 用基体匹配液配制曲线线性方程和相关系数为 $y=818.529x+10.124$ ($r^2=0.999$), 采用国家标准物质进行正确度检验, 相对误差为1.9%~7.7%。**结论** 用基体匹配液配制校准曲线可以消除碱熔造成的基体干扰作用, 获得较为满意的结果。**关键词**: 碱熔; 基体匹配液; 硼; 校准曲线

Research on the applicability of different preparation methods of calibration curves for the determination of total boron in soil

SU Xiao-Hong, FAN Xin-Ying*

(Test Center of Geophysical Exploration Academy of China Metallurgical Geology Bureau, Baoding 071000, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of total boron in soil by alkali fusion-inductively coupled plasma emission spectrometry to meet the quality control requirements of the third national soil census. **Methods** In this experiment, the alkali fusion method was used for sample pretreatment. By optimizing experimental conditions and screening the optimal curve preparation method, three standard substances with different contents were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Results** The linear equation and correlation coefficient of the calibration curve prepared with experimental water are $y = 1171.470x + 12.981$ ($r^2 = 1.000$). The accuracy test was carried out with national standard substances, and the relative error is 13%~33%. The linear equation and correlation coefficient of the curve prepared with matrix matching solution are $y = 818.529x + 10.124$ ($r^2 = 0.999$). The accuracy test was carried out with national standard substances, and the relative error is 1.9%~7.7%. **Conclusion** This shows that preparing the calibration curve with matrix matching solution can eliminate the matrix interference caused by alkali fusion and obtain satisfactory results.

KEY WORDS: alkali fusion; base matching fluid; boron; calibration curve

0 引言

硼是植物正常生长发育过程中不可缺少的微量元素之一, 能够促进植物生长茂盛和生殖器官的正常发育, 尤其对根用作物和块茎作物的产量及品质有着十分重要的影响^[1]。土壤缺硼会严重影响农作物的产量和品质, 尤其会造成油菜花而不实, 棉花蒂而不花。但是过量的硼对作物生长是有害的, 可能导致作物减产甚至死亡, 通常在干旱、半干旱地区土壤中硼的含量较高, 硼中毒现象较为常见^[2]。因土壤中硼的适宜量和过剩中毒的浓度区间范围很窄^[3], 同时土壤全硼是我国第三次全国土壤普查耕地园地剖面样品内业检测指标之一, 因此准确掌握土

壤硼含量和分布情况, 充分发挥土壤硼素潜力, 为农业理论研究、科学管理提供重要依据, 助力国家“三普”工作具有十分重要的意义。

目前用于测定土壤全硼的方法有很多, 主要以分光光度法和电感耦合等离子体发射光谱法为主, 分光光度法通常采用姜黄素比色法、甲亚胺比色法^[4]、亚甲蓝光度法^[5]。常规分析方法存在操作复杂, 分析效率低, 干扰因素多, 重现性差, 不适合低含量样品的测定, 也无法满足大批量样品检测等问题, 而电感耦合等离子体发射光谱法具有稳定性高、线性范围宽、抗干扰能力强等优点, 更适合硼的测定^[6]。土壤中大部分硼存在于土壤矿物(如电气石)的晶体结构中^[3], 这使其化学成分的测定有一定困难^[7], 通过碳酸钠高温熔融土壤样品进行前处理,

* 通信作者: 樊新颖, 高级工程师, 研究方向为环境检测。E-mail: bdmkfy@163.com

* Corresponding author: FAN Xin-Ying, Senior Engineer, Test Center of Geophysical Exploration Academy of China Metallurgical Geology Bureau, Baoding 071000, China. E-mail: bdmkfy@163.com

可以破坏土壤矿物晶格，将土壤中的硼全部分解出来^[8]，不过碱熔法因为要加入碱熔试剂，碱熔试剂中含有的盐容易造成熔融过程背景值高，有可能对仪器分析造成干扰，导致结果不准确^[9]。而且土壤基体复杂，在实际分析过程中各类干扰元素如铁、铝等可能共同存在，因此，如何消除碱熔试剂造成的干扰作用，获得更为准确的测定结果就是本实验的研究目的。

校准曲线是描述待测物质浓度或量与相应的测量仪器响应量或其他指示量之间的定量关系的曲线^[10]，影响电感耦合等离子体发射光谱法对硼元素定量分析的准确度和精密度，是检测结果质量保证的关键因素。校准曲线的不同配制方式可能导致校准曲线与实际样品的匹配程度不同。如果配制方式合理，能更好地模拟实际样品的组成和性质，从而提高测定结果的准确性。例如，采用基体匹配的配制方式，可以减少基体效应的影响，使测定结果更接近真实值。本实验分别采用实验用水和基体匹配液进行定容配制校准曲线，以国家有证标准物质为检测样品，采用碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法，通过对比两种校准曲线配制方法，获得满意的结果，为精确测定土壤中全硼含量提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 仪器设备

电感耦合等离子体发射光谱仪 [iCAP 7400 Duo 型，赛默飞世尔(上海)仪器有限公司];耐高盐的雾化器;分析天平 [万分之一,ME204E 型,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司];马弗炉 (CT1461-35 型,最高温度可达到 1000°C, 巩义市予华仪器有限责任公司);铂坩埚 (30 mL);一般实验室常用仪器和设备避免使用含硼器皿。

1.2 试剂材料

国家标准物质: GBW07449 (中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所,新疆鄯善盐碱土 GSS-20); GBW(E)070380 (天津市地质矿产测试中心,河北潮土 DSS-2); GBW(E)070383 (天津市地质矿产测试中心,贵州黄壤 DSS-5)。

实验所用试剂:实验用水(屈臣氏桶装水 4.5 L);无水碳酸钠(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);硫酸(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);硼标准溶液(1000 μg/mL,北京北方伟业计量技术研究院)。

基体匹配液:称取 20.0 g 无水碳酸钠至烧杯中,用水润湿后加入 100 mL 2 mol/L 的硫酸溶液溶解,待溶液冷却后用水定容至 1 L。

1.3 实验方法

1.3.1 试样前处理过程

将通过 100 目孔径尼龙筛的风干土壤样品 0.25 g (精确至 0.0001 g) 与 2.0 g 无水碳酸钠充分混匀,平铺于铂坩埚中,盖上坩埚盖放入马弗炉中,逐步升温至 950°C,保持 20 min 后关闭马弗炉,待炉温冷却至 400°C 左右时将坩埚取出,稍冷却后加入热水,用塑料棒捣碎熔块,无损失转移至 250 mL 塑料烧杯中,加入 10 mL 2 mol/L 的稀硫酸溶液使熔块完全溶解,然后转移至 100 mL 容量瓶中定容,摇匀,静置澄清。澄清后即可直接上机测定。测定时要做全程空白试验。

1.3.2 空白试样的制备

除不加样品外,其余操作均按照与试样的制备 1.3.1 相同的步骤进行。

1.3.3 校准曲线的建立

配制浓度为 0.0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 μg/mL 硼标准系列溶液。分别用实验用水和基体匹配液定容,按照由低浓

度到高浓度依次进样,测定发射强度。以标准系列溶液质量浓度为横坐标,发射强度为纵坐标,建立校准曲线,对比不同曲线配制方式的响应信号值。

1.3.4 试样测定与空白试验

按照与校准曲线建立 1.3.3 相同的仪器分析条件进行试样与空白试样的检测。

2 结果与分析

2.1 校准曲线的响应信号

用实验用水配制的校准曲线一般线性较好,稳定性高,但对于存在干扰因素的方法可能并不是很好的选择。用基体匹配液配制的校准曲线与待测液介质一致,能很大程度消除样品前处理过程引入的干扰因素。本研究分别采用实验用水和基体匹配液进行定容配制校准曲线,两种方式曲线的相关性均达到 0.999,但用水配制的校准曲线信号值要明显高于基体匹配液配制的曲线,如表 1~2。这说明样品前处理使用的碱性溶剂会对仪器响应值产生一定的影响。因此,要想获得更为准确的数据,必须确保试样基体与校准曲线基体的一致性。

表 1 以实验用水制备校准曲线的响应值

Table 1 The response values of calibration curve by experimental water to preparation

曲线浓度点 (μg/mL)	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
响应强度 (cps)	13.34	129.75	244.53	488.68	723.41	950.02	1213.67
曲线方程	$y=1171.470x+12.981 (r^2=1.000)$						

表 2 以基体匹配液制备校准曲线的响应值

Table 2 The response values of calibration curve by base matching fluid to preparation

曲线浓度点 (μg/mL)	0.0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
响应强度 (cps)	10.12	90.29	171.72	337.23	514.66	651.04	826.44
曲线方程	$y=818.529x+10.124 (r^2=0.999)$						

2.2 校准曲线的验证

采用基体匹配液配制校准曲线,是为了保证标准溶液的背景环境与待测试样背景环境一致,消除因基体不同而造成的干扰。本实验选取 3 个不同含量水平,不同土壤类型的标准土壤样品对校准曲线进行验证,验证结果如表 3。

通过对不同含量范围标准物质的测定数据可以看出,用水定容的校准曲线对土壤全硼进行定量测定精密度范围为 0.9%~2.3%,测定结果仅标样 GSS-20 在标准值范围内,其他两组样品结果均低于标准值范围,相对误差范围为 13%~33%。用基体匹配液定容的校准曲线对土壤全硼进行定量测定精密度范围为 1.0%~2.8%,测定结果均在标准值范围内,相对误差范围为 1.9%~7.7%。《第三次全国土壤普查全程质量控制技术规范(修订版)》中要求,无机检测项目含量范围为 10~100 mg/kg 时,相对误差 <20%;含量范围为 100~1000 mg/kg 时,相对误差 <15%。两种曲线测定结果精密度均合格,用实验用水定容配制的校准曲线测定结果正确度不满足要求,而用基体匹配液配制校准曲线可以保持标准系列和样品背景条件一致,很大程度消除干扰作用,正确度满足标准物质要求。

表 3 不同曲线测定结果汇总表
Table 3 Summary table of different curve measurement results

标准物质编号	标准值 (mg/kg)	用水定容曲线			基体匹配液定容曲线				
		结果(mg/kg)	平均值 (mg/kg)	RSD (%)	相对误差(%)	结果(mg/kg)	平均值 (mg/kg)	RSD(%)	相对误差(%)
DSS-2	44±7	28.6	29.5	2.3	33	40.6	41.2	2.4	6.3
		29.8				42.3			
		30.0				42.3			
		28.7				40.3			
		30.2				42.3			
		29.8				42.5			
GSS-20	143±38	124	125	0.9	13	147	154	2.8	7.7
		126				151			
		124				158			
		124				158			
		126				153			
		126				154			
DSS-5	208±24	147	145	2.1	30	206	204	1.0	1.9
		140				207			
		147				203			
		147				204			
		142				207			
		146				202			

3 讨论与结论

在本次关于土壤全硼含量测定的实验中,我们采用了不同的方法来配制校准曲线,并对其效果进行了深入的分析 and 比较。首先,在实验方法上,我们将土壤样品与 2 g 无水碳酸钠充分混合后进行高温熔融,再用 10 mL 2 mol/L 的稀硫酸溶解并定容至 100 mL 得到待测液。对于基体匹配液的配制,则参照待测液的介质,将 20.0 g 无水碳酸钠溶解于 100 mL 2 mol/L 的硫酸溶液中,冷却后定容至 1 L。无水碳酸钠作为碱熔试剂,在实验中发挥了关键作用,它能够有效破坏土壤晶格,使土壤中的硼完全分解出来,为后续的准确测定创造了条件。通过对比利用实验用水和基体匹配液配制校准曲线进行全硼定量分析,我们发现了显著的差异。用水配制的校准曲线虽然相关性很好,但用标准物质进行验证后发现该曲线的正确度不满足要求,这说明用水配制的校准曲线存在一定的局限性,它只适用于样品简单或共存元素无干扰的情况。而用基体匹配液配制的曲线相关性和正确度都满足要求。这是因为利用电感耦合等离子体发射光谱法进行样品检测时,不同的基体成分对分析信号的响应是不同的。当校准曲线的基体和实际样品基体不一致时,干扰基体成分会影响硼元素的信号响应。然而,基体匹配液通过模拟土壤基体,使得在测量过程中硼元素以及干扰元素的信号响应模式与实际样品相同。这样,在分析硼元素的信号时,就可以更准确地从复杂的信号中提取出与硼含量相关的信息,有效地掩蔽了由于基体差异导致的信号干扰。此外,基体匹配液还有助于提高校准曲线的稳定性。在第三次全国土壤普查中,样品量大是一个突出的问题。采用基体匹配液配制校准曲线的方法可以更有效地进行质量控制,确保分析结果在不同批次的样品分析中具有较好的一致性和稳定性。

本次实验明确了在土壤全硼含量测定中,利用基体匹配液配制校准曲线是一种更为准确可靠的方法。该方法能够有效消

除土壤基体复杂带来的干扰,提高分析结果的准确性和稳定性,为第三次全国土壤普查以及土壤科学研究和实际应用提供了有力的技术支持。

参考文献

- [1] 方宏树,何媛媛,鲁海妍.过氧化钠熔融ICP-OES法测定地矿样品中的硼[J].化学工程师,2023,37(01):24-28.
- [2] 刘向磊,孙文军,任彧仲,等.微波消解-混合模式电感耦合等离子体质谱法测定土壤或沉积物中银、锡、硼[J].质谱学报,2022,43(04):522-531.
- [3] 鲍士旦.土壤农化分析(第三版)[M].北京:中国农业出版社,2000.
- [4] 全国农业技术推广服务中心.土壤分析技术规范(第二版)[M].北京:中国农业出版社,2006.
- [5] 中国环境监测总站.土壤元素的近代分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1992.
- [6] 吕康,李优琴,倪晓璐,等.超级微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定土壤中 18 种元素[J].中国无机分析化学,2023,13(02):123-128.
- [7] 张琦,曹磊,陆丽君.电气石中硼含量检测方法的研究进展及展望[J].福建分析测试综述与进展,2021,30(03):18-21.
- [8] 占国艳,陈淑贤,梁耀辉,等.不同消解方式测定土壤中的全硼含量对比[J].中国无机分析化学,2024,14(11):1544-1553.
- [9] 杜宝华,盛迪波,罗志翔,等.低压密闭消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的硼[J].岩矿测试,2020,39(05):690-698.
- [10] 中国环境监测总站.环境水质监测质量保证手册(第 2 版)[M].北京:化学工业出版社,2020:228.

作者简介

苏晓红, 硕士, 高级工程师, 研究方向为土壤检测。
樊新颖, 高级工程师, 研究方向为环境检测。