

电感耦合等离子体发射光谱法 测定土壤中的硼

赵振*

(福建省煤田地质局 121 地质队 化验测试中心, 福建 龙岩 364000)

摘要: 矿山开采过程中对周边土壤质量有明显影响, 矿山周边土地复用过程中有益元素硼的含量必须明确. 硼对作物生理过程有重要作用, 测定土壤中硼的含量方法很多, 但都比较繁琐, 效率不高. 目前, 利用电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤硼是研究热点. 本文采用 4 种复合酸进行样品前处理, 采用电感耦合等离子体发射光谱进行硼的测定. 对测定结果进行比对和分析, 并对影响测定效果的因素(前处理时间)进行详细分析. 给出了实验中的注意事项和结论.

关键词: 矿山土壤; 硼; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: TD167 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-9102(2017)04-0057-04

Boron Determined with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry in Soil

ZHAO Zhen

(Analysis and Test Center, Fujian Provincial 121 Team of Coal and Geology Bureau, Longyan 364000, China)

Abstract: Mining process has obvious effect on the surrounding soil. Boron is one of beneficial elements in surrounding soil of mine hills. It must be determined in mine repaired. Boron plays an important role in crop physiological processes. There are many methods in detecting soil's boron. But they are complicated and ineffective. Currently, the method of inductively coupled plasma spectrometry is a heated research topic in detecting boron. This paper uses four kinds of acids to digest the sample, and detect it. The data have been compared and analyzed. In addition, the factors of pre-treatment time are analyzed. Finally, this paper suggests some experimental precautions and draws the conclusion.

Key words: mine soil; boron; inductively coupled plasma spectrometry

土壤是人类赖以生存和短时间内不可再生的资源. 大规模的矿山开发对矿山土壤及其周边土地质量产生剧烈的影响. 矿山土地复用是有计划地整治因采矿而破坏的土地, 使它适于农林牧副渔或其他用途, 而使采矿与土地保护和利用相结合. 以农、林、牧为使用目的的复用工程, 需研究矿山土壤的性质、肥沃程度、适宜种植的植物品种和土壤改良的可能性等^[1]. 因此, 复用工程方案的制定中土壤有益元素硼的研究也是必要项目.

硼对作物生理过程有明显作用, 硼能促进碳水化合物的运转, 使作物生长正常, 提高结实率和坐果率. 硼对受精过程有特殊作用, 能刺激花粉的萌发和花粉管的伸长, 使授粉能顺利进行. 硼在植物体内能调节有机酸的形成和运转. 硼还能增强作物的抗旱、抗病能力和促进作物早熟的作用. 目前, 针对土壤中硼的测定方法, 比较成熟的有比色分光光度法、分子荧光光谱法、电化学分析法及更为先进的电感耦合等离子体

发射光谱法(ICP-AES)、质谱法(ICP-MS)等^[2]。

电感耦合等离子体光谱法是现在比较先进的分析方法,相对于传统的分析方法,具有明显的优势:一是样品前处理简单,主要以无机酸处理土壤样品,在电热板或者微波环境下进行消解,转化为待测溶液^[3];二是 ICP 检出限低,对于土壤样品可以测定微克级的含量;三是 ICP 测定硼抗干扰能力强,由于谱线的灵敏度较高,可以准确与干扰元素区分开来^[4];四是 ICP 测定大量样品时比较稳定,速度快,在手动进样的条件下,25 s 可以测定一个样品。

1 主要试剂及设备

HF, HCl, HNO₃, H₃PO₄ 均为优级纯。

离子水(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

硼标准溶液(GSB04-1716-2004, 国家标准物质研究中心产品)。

高纯氩气(质量分数 $W > 99.99\%$)。

塑料比色管(带刻度、无硼器皿)。

聚四氟乙坩埚(5 mol/L 硝酸煮沸,用去离子水冲洗干净)。

AP46A-50 型控温电热板。

ICP-AES Optima 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪。

2 标准曲线配置

硼标准溶液浓度为 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$,通过逐级稀释得到硼的储备液 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$,移取硼储备液分别为 2, 4, 8, 12, 16 mL,稀释到 100 mL 塑料聚酯容量瓶中,则配置的硼曲线系列浓度为 0.2, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。硼的标准曲线线性相关系数大于 0.999。

3 土壤样品前处理

称取 0.200 0 g 试样置于聚四氟乙坩埚中,用少量水润湿,加入 5 mL 盐酸、3 mL 硝酸、10 mL 氢氟酸及 0.5 mL 磷酸,浸泡 0.5 h,盖上坩埚盖,在电热板上低温(约 130 $^{\circ}\text{C}$)加热溶解 2 h,取下坩埚盖,升温至 160 $^{\circ}\text{C}$,继续蒸至近湿盐状(或者小于 0.5 mL 液体),取下,加 10 mL(1+1)盐酸,加热溶解盐类,取下,用少量去离子水冲洗杯壁,转入塑料比色管中并定容到 20 mL 刻度,摇匀,静置过夜,测定上层清液^[5]。随样品同时做 2 个以上的空白试验。在选定的仪器工作条件下进行 ICP-AES 测定。

4 ICP-AES 参数设定

在测定土壤中硼的实验中,采用美国 PE 公司的 ICP 光谱仪 Optima 8000,进行过多次测试并进行条件筛选,最终形成如表 1 的参数设定条件。

表 1 ICP-AES Optima 8000 测定参数设定

Gas Flows/(L/min)			RF Power/W	Pump Flow Rate/(mL/min)	进样时间/s	波长/nm
Plasma	Auxiliary	Nebulizer	1 300	1.5	20	208.889
15	0.2	0.8				

4.1 数据与分析

在实验中选择了国家标准物质土壤标准物质作为研究对象,所选择的土壤标准物质涵盖土壤中硼的含量分布范围,从 24~143 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

本台 ICP-AES 中 B 的 208.889 nm 波长所对应的仪器检出限为 0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$,按照取样量和定容体积换算成样品含量为 0.125 $\mu\text{g}/\text{g}$,能够满足土壤中硼的测定要求。通过 B 的测定值和认定值比对,所选取的 8

个土壤标准物质测定值的相对偏差都在 10% 以内(表 2), 满足区域地球化学普查样品(50% 以内)和农业地质调查样品(30% 以内)的质量要求。

表 2 土壤标准物质测定结果分析

土壤标准物质	测定值/($\mu\text{g/g}$)	认定值/($\mu\text{g/g}$)	相对标准偏差/%
GBW07404	95	97	2.65
GBW07446	28	24	7.69
GBW07447	57	62	4.20
GBW07448	53	51	1.92
GBW07449	152	143	3.05
GBW07450	45	48	4.00
GBW07452	81	77	2.53
GBW07453	85	83	1.19

4.2 加热时间与样品测定效果分析

在样品前处理过程中, 关键的部分是加热时间的控制, 在 130 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 聚四氟乙烯加盖溶解样品, 分别设定时间为 30, 60, 90, 120, 150, 180 min, 测定效果与时间关系如图 1 所示。

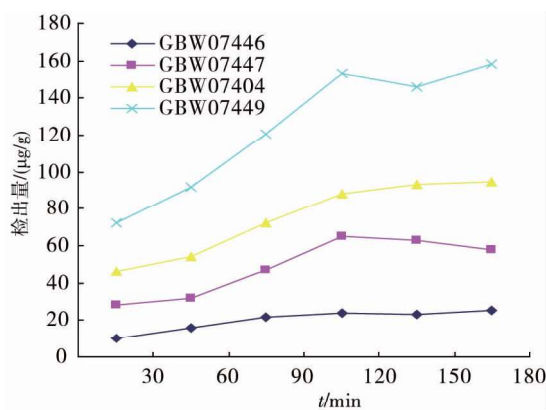


图 1 加热时间与测定效果

分析图 1, 在样品溶解时间 30~120 min 这段时间内, B 并没有完全溶解出来, 甚至只有一半含量溶出。原因之一: 土壤中硅酸盐中包含一部分 B, 溶解时间过短, 氢氟酸没有能够破坏硅酸盐晶格结构, 没能释放出这部分 B^[6]。原因之二: 土壤中通常含有相当量有机质, 硝酸氧化有机质比较缓慢, 需要加盖加热缓慢氧化, 如果大量的有机质没能氧化掉, 有机质形成的黑色胶状物会包裹大量的 B, 阻止 B 释放到溶液中^[7]。加热溶解时间超过 120 min 之后, B 基本上完全溶解出来, 从仪器测试结果来看, 排除随机误差影响, 120~150 min 溶解效果相当。所以选择 120 min 作为加热溶解时间, 能够保证 B 前处理稳定可靠^[8]。

5 注意事项和结论

5.1 注意事项

在样品前处理工程中, 加入了磷酸作为溶解酸之一, 磷酸以及磷酸溶液具有一定的粘性, 会残留在管道和雾化器里^[9]。每次测定 B 完成之后安排 5% 硝酸溶液作为清洗液, 清洗时间不少于 30 min, 清除磷酸残留, 防止对仪器测试磷元素产生干扰。在盐酸存在的溶解体系中, 会生成挥发性化合物, 降低温度可以抑制它的挥发损失。所以在前处理过程中, 控制温度在 160 $^{\circ}\text{C}$ 以内^[10]。

5.2 结论

样品用密闭聚四氟乙烯坩埚湿法消解, 消解液包括盐酸、硝酸、氢氟酸和磷酸。浸泡 0.5 h, 密闭升温, 在电热板上低温(约 130 $^{\circ}\text{C}$)加热溶解 2 h, 取下坩埚盖, 升温至 160 $^{\circ}\text{C}$, 继续蒸至近湿盐状(或者小于

0.5 mL液体),稀盐酸环境下加热溶解盐类,定容到20 mL塑料容器.静置过夜,测定上层清液.测定结果满足区域地球化学普查样品(50%以内)和农业地质调查样品(30%以内)的质量要求。

参考文献:

- [1] 莫爱,周耀治,杨建军.矿山废弃地土壤基质改良研究的现状、问题及对策[J].地球环境学报,2014(4):292-300.
- [2] 赵庆令,李清彩,蒲军.电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤样品中砷硼铈碘铊硫锑钨钼等13种元素[J].岩矿测试,2010,29(4):455-457.
- [3] 朱端卫.土壤和植物中硼测定方法概述[J].土壤通报,1995(3):142-143.
- [4] 张廷忠,杨希胜.电感耦合等离子体发射光谱法快速测定土壤中的硼与硫[J].甘肃冶金,2012,34(3):105-107.
- [5] Zhu J, Zou D W, Zhang M H. Simultaneous Determination of Available Sulfur and Boron in Soil by ICP-AES[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2013, 32(9):108-111.
- [6] Jiang J, Zhang H M, Li R Y. Determination of Boron in Food by ICP-OES[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2012(2):121-126.
- [7] Yoshikuni N, Seki Y, Iwatsubo K. Determination of Boron in River-Water by ICP-AES Coupled with Anion-Exchange Preconcentration[J]. Bunseki Kagaku, 2001,50(3):203-208.
- [8] 崔爱端,金斯琴高娃.ICP-AES法测定氟化稀土中的硼量[J].稀土,2011,32(1):72-74.
- [9] 武明丽.ICP-AES法测定土壤样品中的硼[J].山东化工,2011,40(7):48-49.
- [10] 辛文彩,林学辉,徐磊.ICP-AES测定海洋沉积物中的硼[J].现代仪器与医疗,2011(5):91-92.