

# 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱仪 测定土壤样品中的硼

魏双<sup>1,2</sup>,王力强<sup>1,2</sup>,郑智慷<sup>1,2</sup>,张楠<sup>1,2</sup>,曾江萍<sup>1,2</sup>

(1.中国地质调查局天津地质调查中心实验室,天津 300170; 2.华北地质科技创新中心,天津 300170)

**摘要:** 本文采用微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)对土壤样品中硼含量的测定进行了实验。对微波消解样品前处理条件和测定时的仪器参数进行了优化,最终确定了以HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>体系,逐级升温的方式来消解土壤样品。该方法对硼元素的检出限为0.093 μg/g。经标准物质验证,其准确度、精密度均达到行业标准的要求,适用于土壤样品中硼的测定。

**关键词:** 微波消解;电感耦合等离子体发射光谱法;硼;土壤样品

**中图分类号:** 0657.31

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-4135(2019)04-0256-04

硼是植物正常生长发育不可缺少的微量元素之一,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,尤其对根用作物和块茎作物(如甜菜、萝卜、马铃薯等)的产量及品质有着十分重要的影响<sup>[1]</sup>。硼的分析方法主要有酸碱中和容量法、光度法、电化学分析法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法<sup>[2-5]</sup>、电感耦合等离子体质谱法<sup>[6]</sup>等。以往经典容量法其原理是将样品中的硼转变为硼酸形式,通过酸碱中和来进行滴定,流程繁琐,已很少采用<sup>[7]</sup>。现有的各类光度法<sup>[8,9]</sup>都是以有机试剂为显色剂,如姜黄素法、葱醌法、甲亚胺-H酸法、次甲基兰法,考虑到有机试剂对实验人员的伤害等问题,大批量生产不是很适合。此外,还有关于核反应分析法(NRA)测硼已有很多报道,但往往仅具有理论价值,对于实际样品测定并不适用。

土壤样品中硼与硅稳定结合,全硼量测定的主要困难在于样品的分解<sup>[10]</sup>。熔融法能有效分解地质样品,但大量溶剂的存在给仪器测定带来基体干扰等问题<sup>[11]</sup>,影响检出限,有时需要分离基体和碱金属盐<sup>[12]</sup>。采用酸溶方法,硼会在最后驱赶HF时形成BF<sub>3</sub>挥发损失<sup>[13]</sup>,在一些酸溶法测定硼的报道中,加入甘露糖醇<sup>[14,15]</sup>或H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>[16,17]</sup>,可有效避免硼的挥发损失。

在对比了敞口酸溶与高压密闭酸溶后,本文最

终采用微波消解进行样品的前处理,敞口酸溶方法的用酸量大,高压密闭酸溶的处理时间过长,微波消解则克服了上述传统样品前处理的缺点,所需样品量少,一次性消解样品数量多,消解时间短,而且整个过程在密闭体系下进行,可有效防止样品的污染及挥发性组分的损失<sup>[18-20]</sup>。经过试验后,本文选择在溶样体系中加入磷酸,以防止硼的损失。微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)具有较高的灵敏度与较宽的线性范围,能够满足各种硼含量的样品分析要求。二者相结合,可以很好地解决土壤中硼的测定问题。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及工作参数

实验所用仪器为Mars6高通量密闭微波消解仪器(美国CEM公司);Elix 5型超纯水系统(电阻率18.0 MΩ·cm,美国密理博公司);Optima 8300电感耦合等离子体光谱仪(美国PerkinElmer公司)。ICP-OES工作参数见表1。

### 1.2 试剂

实验试剂采用硝酸(微电子级)、氢氟酸(微电子级)、盐酸(微电子级)、磷酸(优级纯)和硼标准储备液。该储备液为国家标准物质研究中心产品,为0.1 g/L硼水溶液。

收稿日期:2019-03-22

资助项目:中国地质调查局地质调查项目“二连-松辽盆地砂岩型铀矿调查(DD20190121)”

作者简介:魏双(1989-),男,工程师,毕业于天津大学,现主要从事化学分析工作,E-mail:ws.198909@163.com。

表1 ICP-OES工作参数  
Tab.1 Working parameters of the ICP-OES

| 项目      | 参数          |
|---------|-------------|
| 功率      | 1 300 W     |
| 进样速率    | 1.00 mL/min |
| 等离子体气流量 | 12.0 L/min  |
| 辅助气流量   | 0.20 L/min  |
| 雾化流量    | 0.70 L/min  |

硼标准溶液的制备:用标准储备溶液配制浓度为10、50、100 mg/L的硼标准工作溶液,与样品溶液介质匹配,即标准溶液中磷酸浓度为1%,硝酸浓度为2.5%,并保存在塑料聚酯瓶中。

### 1.3 实验步骤

称取经105℃烘干的土壤样品0.200 0 g于微波消解罐中,加入少量水润湿样品,再加入3 mL硝酸、3 mL氢氟酸、1 mL磷酸,拧紧消解罐后放入微波消解仪中进行消解。冷却后,打开消解罐,将溶液移入100 mL聚四氟乙烯烧杯中,将烧杯置于170℃电热板上蒸至溶液剩1 mL左右时,加入2 mL硝酸,再次蒸至剩余1 mL左右,再加入5 mL(1+1)盐酸,冷却后,将溶液转移至100 mL容量瓶,超纯水定容后,ICP-OES上机待测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件的选择

#### 2.1.1 溶样体系

微波消解体系较多,使用的酸主要有HNO<sub>3</sub>、HF、HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>。其中HNO<sub>3</sub>、HF、HCl的使用无限制,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>会产生高温,使用时应该有严格的温控,HClO<sub>4</sub>在密闭容器中使用有很大的危险性,禁止使用。

首先,试验了HF-HNO<sub>3</sub>体系,该体系可以完全消解土壤样品。然后对酸的用量进行试验,分别试验了5 mL、3 mL、1 mL的用酸量,实验结果表明,加入3 mL HF,3 mL HNO<sub>3</sub>就足以完全消解土壤样品,1 mL消解后仍有少量残渣,5 mL则是酸过量。但是,在赶酸过程中,硼有损失,因此加入H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>与硼形成稳定的络合物,避免形成气态的BF<sub>3</sub>,使硼保留在溶液中,样品溶液可直接用ICP-OES测定硼。经过反复实验,采用加入3 mL氢氟酸,3 mL硝酸,1 mL磷酸的体系进行消解。实验证明,此体系不仅可以使土壤样品完全消解,加入磷酸的量亦足够防止硼的损失,分析结果显示该方法的精密度和准确度较好。

#### 2.1.2 溶样时间与温度

微波消解条件优化后的程序见表2。本文对12个土壤样品分别采用两种程序进行消解,通过对比发现个别样品在程序1的条件下,仍有少许残渣,而在程序2的条件下则完全溶解。

#### 2.1.3 谱线选择

对本仪器中的B 208.957、B 249.677、B 249.772 nm谱线进行了初步考察。B 249.772 nm灵敏度最高,但存在Fe 249.782 nm和Sn 249.772 nm以及Co 249.750 nm的谱线重叠干扰,即使采取了干扰校正,该谱线实际达到的方法检出限并不比其它谱线优越;B 249.677 nm与Fe 249.653 nm相差0.025 nm可以分辨,但存在Co 249.671 nm的重叠干扰;B 208.957 nm受Mo 208.952 nm干扰,但影响较小,相当于100 μg/g Mo产生3.2 μg/g的B,当Mo含量高而B含量比较低的样品可采用其它谱线测定,而且硼208.957 nm检出限较好,确定为常用分析线。

表2 微波消解程序

Tab.2 Procedure of the microwave digestion

| 步骤    | 程序1          |            |              | 程序2          |            |              |
|-------|--------------|------------|--------------|--------------|------------|--------------|
|       | 升温时间/<br>min | 升至温<br>度/℃ | 保温时间/<br>min | 升温时间/<br>min | 升至温<br>度/℃ | 保温时间/<br>min |
| step1 | 5            | 120        | 10           | 5            | 120        | 5            |
| step2 | 5            | 150        | 10           | 5            | 150        | 5            |
| step3 | -            | -          | -            | 5            | 170        | 10           |

### 2.2 方法检出限及测定下限

对采用本方法处理的空白溶液,在本文的仪器条件下连续测定12次,以标准偏差的3倍和10倍分别计算了方法检出限和方法测定下限<sup>[10]</sup>,检出限为0.093 μg/g,测定下限为0.31 μg/g,满足土壤样品中硼元素的检出限和测定下限要求。

### 2.3 方法的准确度及精密度

采用本方法处理国家一级标准物质GBW07401、GBW07402、GBW07403、GBW07404、GBW07405、GBW07406、GBW07407、GBW07408,每个样品测定10次。由表3可知,测定结果与标准值相符,方法的相对偏差为2.15%~5.94%,加标回收率为95.5%~106%,实验结果满足行业标准的技术要求。

## 3 结论

本文建立了利用微波消解仪,采用HNO<sub>3</sub>-HF-

表3 土壤样品测试结果

Tab.3 Test results of the soil reference materials

|          | 标准值/( $\mu\text{g/g}$ ) | 测定平均值/( $\mu\text{g/g}$ ) | 相对偏差/% | RSD/% | 加标量/( $\mu\text{g/g}$ ) | 实测值/( $\mu\text{g/g}$ ) | 回收率/% |
|----------|-------------------------|---------------------------|--------|-------|-------------------------|-------------------------|-------|
| GBW07401 | 50 $\pm$ 4              | 52.2                      | 2.15   | 6.75  | 50                      | 103                     | 106   |
| GBW07402 | 36 $\pm$ 4              | 38.3                      | 3.10   | 3.56  | 20                      | 55.2                    | 96    |
| GBW07403 | 23 $\pm$ 4              | 25.9                      | 5.93   | 5.34  | 20                      | 43.7                    | 103.5 |
| GBW07404 | 97 $\pm$ 13             | 103.4                     | 3.19   | 2.45  | 50                      | 150                     | 106   |
| GBW07405 | 53 $\pm$ 8              | 59.4                      | 5.69   | 3.54  | 50                      | 101                     | 96    |
| GBW07406 | 57 $\pm$ 7              | 64.2                      | 5.94   | 4.68  | 50                      | 106                     | 98    |
| GBW07407 | (10.5)                  | 9.7                       | 3.96   | 8.42  | 20                      | 29.6                    | 95.5  |
| GBW07408 | 54 $\pm$ 5              | 55.1                      | 3.65   | 5.34  | 50                      | 105                     | 102   |

注:测试单位为中国地质调查局天津地质调查中心实验室

$\text{H}_3\text{PO}_4$ 体系溶样,ICP-OES法测定土壤样品中硼的方法。结果表明,此体系可以完全消解土壤样品,通过加入少量 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 可避免硼元素的挥发损失,与其他方法相比,此种方法操作简单,效率更高。方法经国家一级标准物质验证,硼的测定准确度可以满足土壤样品中硼分析要求。

#### 参考文献:

- [1] 李坤,张湘晖,陈万明. ICP-AES快速测定土壤中的有效硼[J]. 光谱实验室,2009,2(2):226-228.
- [2] 项征,ICP-AES法测定硼化无灰中硼元素含量[J]. 渤海大学学报,2004,25(2):112-114.
- [3] 汪静玲,钟汉鹏. ICP-AES法测定腐竹中硼的研究[J]. 光谱实验室,1998,15(4):79-83.
- [4] 魏玉芝,周伟,李文婧,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定食品中硼的方法研究[J]. 食品与发酵工业,2006,32(9):130-133.
- [5] Sun Da Hai, Waters J K, Mawhinney T P. Microwave digestion and ultrasonic nebulization for determination of Boron in animal tissues by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with internal standardization and addition of mannitol [J]. Journal of AOAC International, 1997, 80(1): 20-24.
- [6] 杨红霞,马新荣,李冰,等. 电感耦合等离子体光谱/质谱法测定环境样品中的硼[J]. 岩矿测试,2004,23(4):273-277.
- [7] 刘睿,张蓓,王敏娟. 容量法快速测定硼铁中硼[J]. 辽宁化工,2002,10:456-457.
- [8] Wimmer M A, Goldbach H E. A miniaturized curcumin method for the determination of Boron in solutions and biological samples[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 1992, 162(1): 15-18.
- [9] 王艳泽,施燕之,张学凯,等. 土壤中有效硼的分析进展[J]. 冶金分析,2007,27(6):36-40.
- [10] 李冰,马新荣,杨红霞. 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定地质样品中硼砷硫[J]. 岩矿测试,2003,22(4):241-247.
- [11] Gregoire D C. Determination of Boron isotope ratios in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Anal Chem. 1987, 59(20):2479-2484.
- [12] Walsh J N. Determination of Boron at trace levels in rocks by inductively coupled plasma spectrometry[J]. Analyst, 1985, 110(8):959-962.
- [13] Zarcinas B A, Cartwright B. Acid dissolution of soils and rocks for the determination of Boron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Analyst, 1987, 112(8):1107-1112.
- [14] Chen J S, Lin H M, Yang M H. Spectrophotometric determination of trace and ultratrace levels of Boron in silicon and chlorosilane samples [J]. Fresenius' J Anal Chem. 1991, 340(6):357-362.
- [15] Nakamura E, Ishikawa T, Birck J L, et al. Precise Boron isotopic analysis of natural rock samples using a boron-mannitol complex [J]. Chem Geol, 1992, 94(3):193-204.
- [16] Xu L, Rao Z. Determination of Boron in soils by sequential scanning ICP-AES using side line indexing method[J]. Fresenius' J Anal Chem, 1986, 325:534-538.
- [17] 曾宪津,缪秀珍,黄本立. 土壤和沉积物中全硼量与其他微量及常量元素的ICP-AES同时测定[J]. 分析化学, 1987, 15(12):1106-1109.
- [18] 孙德忠,安子怡,许春雪,等. 四种前处理方法对电感耦合等离子体质谱测定植物样品中27种微量元素的影响[J]. 岩矿测试,2012,31(6):961-966.
- [19] 沈宇,张尼,高小红,等. 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定地球化学样品中钒铬镍锗砷[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5):649-654.
- [20] Pereira J S F, Picoloto R S, Pereira L S F, et al. High-efficiency microwave-assisted digestion combined to in situ ultraviolet radiation for the determination of rare earth elements by ultrasonic nebulization ICPMS in crude oils [J]. Anal Chem. 2013, 85(22):11034-11040.