

微波消解—电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的硼

叶亚能 刘涛 高梦迪 付莉萍

陕西煤田地质工程科技有限公司

DOI: 10.12238/ems.v6i6.8057

[摘要] 本文介绍了采用密闭微波消解土壤样品, ICP-MS 法测定土壤中硼的分析方法, 结果表明该方法具有较低的检出限, 较高的准确度和精密度, 符合土壤检测质量控制要求, 通过测定实际土壤样品并与标准方法比对, 结果符合要求。通过空白试验, 得出此方法的检出限为 $0.6 \mu\text{g/g}$, 通过测定 5 个国家标准物质, 得出此方法的相对标准偏差 RSD 为 $1.6\%\sim 4.5\%$, 相对误差 RE 为 $-5.1\%\sim 6.9\%$ 。本方法快速简便, 能满足科研及生产中硼的测量要求, 尤其适合大批量土壤样品的检测。

[关键词] 土壤; 硼; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱

Determination of Boron in Soil by Microwave Digestion Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Ye Yaneng, Liu Tao, Gao Mengdi, Fu Liping

Shaanxi Coalfield Geological Engineering Technology Co., Ltd

[Abstract] This article introduces an analytical method for determining boron in soil by ICP-MS using closed microwave digestion of soil samples. The results show that this method has a low detection limit, high accuracy and precision, and meets the quality control requirements of soil testing. By measuring actual soil samples and comparing them with standard methods, the results meet the requirements. Through blank experiments, the detection limit of this method was found to be $0.6 \mu\text{g/g}$. By measuring 5 national standard substances, the relative standard deviation (RSD) of this method was found to be $1.6\%\sim 4.5\%$, and the relative error (RE) was found to be $-5.1\%\sim 6.9\%$. This method is fast and simple, and can meet the measurement requirements of boron in scientific research and production, especially suitable for the detection of large-scale soil samples.

[Keywords] soil; Boron; Microwave digestion; Inductively coupled plasma mass spectrometry

硼在自然界中分布较为广泛, 在地壳中的丰度约为 0.001%。硼是动植物生长发育过程中所必需的重要微量元素之一。土壤中大多数硼难以被植物直接吸收利用, 只有少部分即有效硼能被植物直接利用。土壤缺硼的阈值为 0.35mg/kg (水溶性有效硼)^[1]。因此土壤中硼的检测在农业方面有着重要意义。土壤中硼的检测方法有平面光栅电弧发射光谱法^[2-3]、原子吸收法^[4]、碱熔—姜黄素和甲亚胺分光光度比色法、电感耦合等离子体发射光谱法^[5]。比色法一般前处理方法采用碱熔, 交流电弧发射光谱法前处理需要经过研磨、装电极、内标法摄谱等步骤, 以上方法过程中需要大量繁琐的手工操作且相当耗时, 所用化学试剂种类多且用量大, 产生废液多, 检测结果受检测人员技术水平影响较大且效率不高。近年来随着大型仪器的普及, 电感耦合等离子体发射光谱法越来越多的应用在土壤和岩石等地质样品硼的检测中^[6-9], 前处理主要以酸溶碱熔为主。电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的硼研究报道较少且没有标准方法, 电感耦合等离子体质谱法测定硼含量有明显优势, 试样和化学试剂用量少, 检测快速方便。本文建立了一种采用密闭微波消解土壤样品, ICP-MS 法测定土壤中硼的分析方法, 本方法前处理简单易操作, 测定快捷且准确度高。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

电感耦合等离子体质谱 (美国热电型号 iCAP Qc); 电子天平 (赛多利斯) 感量 0.0001g ; 美国 CEM 微波消解仪 (型号 MARS6); 电热消解仪 (北京东航科仪型号 EHD-40); 亚沸蒸馏超纯酸制备系统 (北京莱伯泰科型号 SD-2000)。

硝酸、氢氟酸均亚沸蒸馏提纯, 实验用水为超纯水 (电阻率 $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 实验方法

1.2.1 ICP-MS 仪器参数优化

用 mg/mL 的 Ba、Bi、Ce、Co、In、Li、U 标准调谐液进行测定, 选择同位素 7Li 、 59Co 、 115In 、 238U 对仪器进行调谐, 使仪器参数达到最优状态, 条件优化后主要参数如下: RF 功率: 1550W ; 冷却气流量 14L/min , 辅助气流量 0.8L/min , 雾化器流量 1.15L/min , 扫描次数 30; 双电荷 (Ba^{2+}/Ba) 为 2.5%, 氧化物 (CeO/Ce) 为 2.2%。

1.2.2 标准溶液的配制及工作曲线的绘制

准确移取 0、0.5、2.5、5.0、15、25mL 浓度为 $1\mu\text{g/mL}$ 硼标准中间液至 100mL 容量瓶中, 加入 5%硝酸溶液, 用水定容至刻度, 制得硼系列标准溶液, 此系列标准溶液范围为 $0\sim$

250ng/mL。以铊为内标，标准模式下，通过三通进样，绘制标准工作曲线。得到一次线性方程为 $y=14363x+789$ ，相关系数 $R^2=1.0000$ ，线性良好符合土壤中硼测定的要求。

1.2.3 实验步骤

准确称取 0.1g（精确至 0.0002g）风干土壤样品（过 100 目筛）于聚四氟乙烯微波消解管中，加 6mL 硝酸，3mL 氢氟酸，加酸过程中将管内壁样品冲入管底，摇晃均匀，静置 1h，观察是否有反应剧烈有气泡冒出。拧紧盖子，置于微波消解仪中按表 1 的程序进行消解。消解完成冷却后，取出，拧下盖子，将消解管置于电热消解仪上赶酸，温度设置为 160℃，蒸至近干，趁热加入 25%硝酸溶液 10mL 溶解至澄清，冷却后定容至 100mL 容量瓶中，摇匀，同时做空白实验。静置后 ICP-MS 测定。

表 1 微波消解程序

步骤	爬升时间/min	温度/℃	功率/W	保持时间/min
1	10	150	800	10
2	10	190	1000	20

2 结果与讨论

2.1 消解方式

本文分别采用敞开式电热板加热酸溶与微波消解酸溶两种方法。（1）敞开酸溶加硝酸和氢氟酸情况下，样品溶解不完全；敞开加硝酸氢氟酸高氯酸情况下，消解液中硼形成 BCl_3 在高温下挥发损失，土壤标准样品回收率太低，已完全不能满足质量控制要求。（2）微波消解再经过赶酸处理得到的

结果均在土壤标准样品不确定度内，符合质控要求。因此本文采用微波消解前处理。

2.2 同位素的选择

硼有 10B 和 11B 两个同位素，在测试时同时测定两个同位素，从结果可看出未有明显区别且符合质控要求，且从信号强度比值来看基本符合两同位素丰度比例。在 ICP-MS 法分析中，主要有质谱干扰和基体效应干扰。基体干扰通过稀释及内标校正来消除，通过本文前处理得到的溶液 TDS<1‰。对于低质量数的硼，不存在氧化物氯化物等多原子质谱干扰，11B 质谱干扰主要来自 $^{23}Na^{2+}$ 的双电荷干扰，但 Na 的二次电离能为 4562kJ/mol，很难形成二价钠离子，所以对 11B 的质谱干扰可以忽略不计，本文采用 11B 同位素测定。

2.3 方法检出限

连续测定 11 次空白样品，所得三倍标准偏差及为该分析方法的方法检出限（MDL），定量检测下限取三倍方法检出限。测定得到土壤中硼的检出限为 0.6 $\mu g/g$ ，测定下限为 1.8 $\mu g/g$ 。

2.4 方法准确度与精密度

采用本方法测定 5 个土壤标准样品及 2 个实际样品，其中每个样品平行测定 6 次，相对误差为测定平均值与标准值的误差绝对值，最大相对误差指 6 次测定值中与标准值差值最大值的误差绝对值。实际样品测试方法为第三次全国土壤普查规定的方法结果见表 2。经验证，测定结果均在推荐值的不确定度范围内，方法精密度<10%，符合规范要求。

表 2 标准样品准确度与精密度结果

样品名称	标准值 $\mu g/g$	测定值 $\mu g/g$	相对误差%	最大相对误差%	相对标准偏差%
GSS-8	54±4	57.2	3.5	5.6	1.6
GSS-17	24±3	22.8	5.1	9.2	3.4
GSS-20	143±38	155	6.9	9.7	2.7
GSS-22	52±7	53.2	2.2	7.2	4.5
GSS-24	83±7	81.3	2.0	6.5	3.1
实际样品 1	63	60.6	3.8	/	2.7
实际样品 2	65	62.9	3.2	/	3.3

3 结论

本文建立了一种采用密闭微波消解土壤样品，ICP-MS 法测定土壤中硼的分析方法。通过测试土壤标准样品，其结果均在不确定度内。实际样品测定结果与第三次全国土壤普查规定的方法测定结果偏差符合要求。与规定方法相比，该方法操作简单，流程时间短，可靠性高，结果准确，适合批量生产。

[参考文献]

[1]齐文启，曹杰山，陈亚蕾. 硼的土壤环境背景值研究[J]. 干旱环境监测. 1991, 5（3）：140-144.
[2]郝志红，姚建贞，唐瑞玲，等. 直流电弧全谱直读原子发射光谱法（DC-Arc-AES）测定地球化学样品中痕量硼、钼、银、锡、铅的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析. 2015（2）：527-533.
[3]肖细炼，王亚夫，陈燕波，等. 交流电弧光电直读发射光谱法测定地球化学样品中银硼锡[J]. 冶金分析, 2018, 38（7）：27-32.
[4]陆建军，龚琦，韦小玲，等. 新铜试剂-铜（I）- 四

氟合硼离子缔合萃取- 火焰原子吸收光谱法间接测定柑桔园土壤中全硼[J]. 分析科学学报, 2007,（3）：315-318.
[5]全国农业技术推广服务中心. 土壤分析技术规范（第二版）[M]. 中国农业出版社. 2006：149-157.
[6]肖凡，张宁，姜云军，等. 密闭酸溶- 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地球化学调查样品中硼[J]. 冶金分析, 2018,（6）：50-54.
[7]李冰，马新荣，杨红霞，等. 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.
[8]张军. ICP-AES 测定农用地土壤详查深层土中的硼[J]. 广州华工 2019, 47（7）：110-111.
[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（5）：690-698.
[10]胡圣虹，林守麟，刘勇胜，高山. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21（3）：368-372.