

# 微波消解 - 分光光度法测定土壤中的全硼

徐玉宏, 张 静, 王静媛, 邓晓蓓 (阜阳市环境监测站, 安徽 阜阳 236033)

**摘 要:** 研究了分光光度法测定土壤中的全硼时样品的微波消解方法。建立了合理的分析步骤。进行了微波消解条件的选择及测定结果精密度、准确度实验。实验结果为:消解完全仅需 25min, 相对标准偏差 7.6%, 其方法的加标回收率为 98.4% ~ 112%。结果表明, 微波消解 - 分光光度法测定土壤中的全硼是一种快速、准确且低环境污染的方法。

**关键词:** 土壤; 微波消解; 分光光度法; 硼

**中图分类号:** X833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6002(2009)03-0043-03

## Determination of Total Boron in Soil by Microwave Digestion-Spectrophotometry

XU Yuhong, et al (Fuyang Environmental Monitoring Station, Fuyang 236033, China)

**Abstract:** Digestion of soil sample by heating with microwave was studied and in combination with spectrophotometric method for determination of total boron. The analysis approach was established. It was found that the sample was digested completely in 25min by microwave heating. Precision test was made on 2 sample of different brands, values of RSD's calculated from the results of 6 determinations for each sample were found less than 7.6%. To 0.3g of different soil samples, portions 50μg of boron were added for test of recovery, results obtained were in the range 98.4% ~ 112%. Microwave digestion-spectrophotometric method for determining total boron in soil is rapid, accurate and less environmental contamination method.

**Key words:** Soil; Microwave digestion; Spectrophotometry; Total boron

硼是在岩石、土壤和水中普遍存在的一种元素,是构成地壳的元素之一。土壤中大部分硼存在于土壤矿物(如电气石)的晶体结构中。我国土壤中全硼含量从痕迹至 500mg/kg,平均约为 64mg/kg。硼是植物生长发育必需的微量元素,缺硼和硼过量既会引起植物的糖、脂肪、蛋白质代谢紊乱,又使植物的细胞器官结构破坏,导致植物病态生长,对植物特别是棉花等农作物的产量影响很大。硼也是高等动物的必需元素,硼普遍存在于蔬果中,是维持骨质健康和钙、磷、镁正常代谢所需要的微量元素之一,对人体正常生理代谢有重要的影响。

硼同时也是土壤中的污染物之一。土壤中硼过剩会引起植物硼中毒,硼的中毒一般在干旱、半干旱地区较为常见。土壤性质会影响其临界中毒浓度,如酸性土 1.2mg/kg 的硼就使作物中毒,而石灰性土壤 2mg/kg 时,作物却不一定中毒<sup>[1]</sup>。硼是低毒类蓄积性毒物,人每天口服 100mg,可引起慢性中毒,肝、肾脏受到损伤,脑和肺出现水肿。

测定土壤中全硼对于防止土壤污染引起农作物、地下水、地面水的污染,保障农牧渔业生产和人体健康,具有及其重要的意义。

测定土壤中全硼一般用碳酸钠熔融进行前处理<sup>[2]</sup>,此方法需要铂金坩埚,一般实验室难以开展。微波消解 - 分光光度法测定土壤中的全硼,国内未见报道。本文以微波消解土壤样品,甲亚胺法<sup>[1,3]</sup>测定其中硼的含量得到满意的结果。本法具有待测元素损失少、对环境污染小、溶样速度快、操作简便等优点,实现了快速、准确测定土壤中硼的含量。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

#### 1.1.1 仪器设备

721 可见分光光度计:10mm 比色皿。MAS5 型 CEM 密闭微波消解系统(美国 CEM 公司):OMNI/XPI500 型消解罐。DKQ-3C 型智能控温电

收稿日期:2008-09-21

基金项目:科技部国家科技基础平台项目[2005]53 号

作者简介:徐玉宏(1968-),男,安徽界首人,高级工程师。

加热器:MAS5 型密闭微波消解系统配套产品。

### 1.1.2 试剂

乙酸铵缓冲溶液:取 231g 乙酸铵,稀释到 1000ml,再加入 67g EDTA,混匀,贮存于塑料瓶中,此溶液 pH 值为 6.7。

0.9%甲亚胺溶液:称取 0.9g 甲亚胺和 2g 抗坏血酸,于 100ml 水中,微热溶解。贮于塑料瓶中,最好当天配制,置冰箱中可以保存 7 天。

硼标准贮备液:称取 105 干燥 2h 的硼酸 0.5716g,溶于水中,定容至 1000ml,此溶液为 100 $\mu$ g/ml 的硼标准贮备液,储于塑料瓶中。使用时将其稀释至 5.0 $\mu$ g/ml 为硼标准使用液。

### 1.2 样品处理

称取过 100 目筛的土壤干样品约 0.3g(精确至 0.0002g)于微波消解罐中,加入 3ml 氢氟酸,9ml 硝酸,1.5ml 磷酸。加盖密封,放入密闭微波消解系统中,于 190 $^{\circ}$ 下,消解 15min。冷却后,取出。于智能控温电加热器上,170 $^{\circ}$ 下驱赶酸。加热至白烟冒尽,冷却后再加硝酸 1ml,加热至白烟冒尽。如此重复操作 3 次后冷却。加入 10ml 水,将消解罐壁上的酸液冲入试液中;用 (1+1) 的氨水溶液调节 pH 值至 6.5 左右。将消解罐中液体倾于中速定量滤纸上过滤,滤液收集在 50ml 塑料容量瓶中,每次用 5ml 水涮洗消解罐,涮洗 3 次,滤液倾入滤纸过滤。然后,每次用 5ml 水冲洗滤纸及残渣,冲洗 3 次。定容至标线,混匀。

在另一个微波消解罐中直接加入 3ml 氢氟酸,9ml 硝酸,1.5ml 磷酸,做空白实验,其余步骤与样品的试液制备、测定步骤相同。

### 1.3 测定

分别吸取 20.0ml 试样于 A、B 两只 50ml 比色管中,A 管加入 10ml 乙酸铵缓冲溶液,5.0ml 0.9%甲亚胺溶液;B 管作为色度校正管,只加入 10ml 乙酸铵缓冲溶液。加水至标线,摇匀。放置 1h,以水为参比,用 10mm 比色皿,于 420nm 处,测定溶液吸光度。

### 1.4 校准曲线的绘制

分别吸取 0、1.0、3.0、5.0、7.0、10.0、12.0、15.0ml 硼标准使用液,于 50ml 比色管中,加 10ml 乙酸铵缓冲溶液,加 5.0ml 甲亚胺溶液,混匀,加水至刻度,摇匀。放置 1h,于 420nm 处,测定溶液吸光度。

将测得的吸光度为纵坐标,对应的硼含量

( $\mu$ g) 为横坐标,绘制校准曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微波消解体系的选择

微波消解体系较多,使用的酸主要有  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 。其中  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HCl}$  的使用无限制, $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  会产生高温,使用时应该有严格的温控, $\text{H}_3\text{ClO}_4$  在密闭容器中使用有很大的危险性,禁止使用。

美国 EPA3052 中的微波消解方法适用于土壤中硼的测定。首先,试验了美国 EPA3052 中的消解体系,加入 3ml  $\text{HF}$ ,9ml  $\text{HNO}_3$  进行消解<sup>[4]</sup>,该体系能完全消解土壤样品,效果较好。但是,在赶酸过程中,硼有损失。而用分光光度法测定硼必须尽量赶除酸液,才有利于调节试液至近中性,因此,应加入磷酸以保护试样中的硼<sup>[5]</sup>。经过反复实验,采用加入 3ml 氢氟酸,9ml 硝酸,1.5ml 磷酸的体系进行消解。实验证明,方法的精密度和准确度较好。

### 2.2 微波消解条件的选择

EPA3052 中的微波消解方法中消解条件:在 5.5min 的时间内达到 180 $\pm$ 5 $^{\circ}$ ,保持 9.5min<sup>[6]</sup>。实验发现,在此条件下,升温太快,往往在 5.5min 达不到 180 $^{\circ}$ ,而且压力增速过快。经过反复实验,选择程序升温至 190 $^{\circ}$ ,保持 15min,效果最好,消解程序见表 1(MAS5 密闭微波消解系统中显示,消解罐为 12 个)。

表 1 微波消解温度控制程序

STAGE	POWER	RAMP	PSI	HOLD
	MAX	%		CONTROL
1	1600W	100	03:00	800 120 00:00
2	1600W	100	03:00	800 150 00:00
3	1600W	100	04:00	800 190 15:00

### 2.3 试样量的确定

土壤主要成分主要是水化程度不等的铁、铝、硅的氧化物和土壤有机物。因此,取样量的确定对于测定结果有较大影响。取样量过大,消解不完全,干扰大,测定难以进行;取样量过小,试样中硼含量低,误差较大。经过多次反复实验,选择称取 0.3g 土壤测定,效果令人满意。

### 2.4 重金属干扰的消除

试样中  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  对测定有影响,加入 EDTA

溶液可以抑制其干扰<sup>[1]</sup>。本方法选择在配制乙酸铵缓冲溶液时加入 EDTA ,能有效消除干扰。

2.5 色度的校正

微波消解后的试液中常常会带有淡黄色 ,引起测定误差。本文以取同样的试液只加入乙酸铵缓冲溶液作为色度校正管 ,以扣除其中的淡黄色试液的吸光度。结果表明 ,此方法可以有效消除色度对测定的干扰 ,提高监测结果的准确性。

2.6 方法检出限

按照《 < 环境监测分析方法与检测技术体系建设 > 项目分析方法检出限计算办法》中对比色法的规定 ,称取 0.3g 土壤 ,消解处理后定容至 50.0ml ,取 20.0ml 显色分析。校准曲线回归方程为  $E = 7.19 \times 10^{-3} x - 2.2 \times 10^{-4}$  ,则扣除空白值后的 0.010 吸光度所对应的硼含量为 1.4μg ,该方法检出限为

$$DL(B) (mg/kg) = \frac{1.4(\mu g) \times 2.5}{0.3(g)} = 12$$

如果取样量为 0.5g ,则该方法检出限可以降低至 7mg/kg。

2.7 方法精密度

使用本方法对两种土壤样品进行六次平行测定 ,计算六次结果的平均值 和相对标准偏差 RSD ,结果见表 2。

表 2 土壤样品平行测定结果

	测定结果 (mg/kg)						RSD (%)
	1	2	3	4	5	6	
土壤 1	65.6	71.1	62.0	63.3	75.6	71.1	7.6
土壤 2	54.9	56.9	61.5	60.2	52.3	62.5	7.0

2.8 方法准确度

在已经测定出含量为 21.0μg 的土样中加入

50.0μg 硼标准溶液 ,计算四次结果的加标回收率 ,结果见表 3。

表 3 土壤样品加标回收率的测定结果

	测定结果			
	1	2	3	4
原土样硼含量 (μg)	21.0	21.0	21.0	21.0
加标量 (μg)	50.0	50.0	50.0	50.0
测定的硼含量 (μg)	70.2	73.4	76.8	75.1
加标回收量 (μg)	49.2	52.4	55.8	54.1
加标回收率 (%)	98.4	105	112	108

3 结论

从实验结果来看 ,微波消解 - 甲亚胺分光光度法测定土壤中的硼 ,分析时间短 ,步骤简便 ,避免了样品中的硼元素的损失和污染 ,准确度与灵敏度达到了要求 ,同时避免了贵重设备铂金坩锅的使用 ,利于广泛推广。因此 ,微波消解 - 甲亚胺分光光度法可以应用于土壤中硼的测定。

参考文献 :

[ 1 ] 鲍士旦主编. 土壤农化分析 (第三版) [M]. 北京 :中国农业出版社 ,2005. 116 - 121.

[ 2 ] 刘光崧主编. 土壤理化性质分析与剖面描述 [M]. 北京 :中国标准出版社 ,1996. 53 - 56.

[ 3 ] GB7877 —87. 森林土壤有效硼的测定 [S].

[ 4 ] 但德忠主编. 分析测试中的现代微波制样技术 [M]. 成都 :四川大学出版社 ,2003. 29 - 49.

[ 5 ] 王春利 ,邢小茹 ,吴国平等. 宽甸土壤及部分农作物中硼的分布及污染分析 [J]. 中国环境监测 ,2003 ,19 (5) :4 - 7.

[ 6 ] EPA3052 , Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices [S].