

森林土壤有效硼的测定方法研究

潘淑春

(成都综合岩矿测试中心,四川成都 610081)

摘要: 本文通过单因素试验,利用稳定度、精度和变异系数作为评价指标,优化土壤样品浸提液中硼含量测定方法。基于硼在弱酸性水溶液中易与甲亚胺生成黄色络合物,在420 nm具有特征波长,在0~10 mg·10 ml⁻¹测定范围内符合朗伯-比尔定律,灵敏度为0.0013 mg·cm⁻²;同时,浸提液可直接利用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)进行测定,其检出限为0.0041,变异系数为3.49%。通过与国家土壤有效态一级标准物质测试相比较,ICP-AES、比色法变异系数分别为4.24%、20.82%。测定结果ICP-AES优于比色法结果。

关键词: 土壤;有效态;甲亚胺;比色法;等离子体发射光谱;变异系数

中图分类号: S714.8 文献标识码: A 文章编号: 1003-5508(2015)03-0106-04

A Study of the Method for the Determination of Available Boron in Forest Soil

PAN Shu-chun

(Chengdu Analytical & Testing Center for Rocks and Mineral, Chengdu 610081, China)

Abstract: In this paper, studies were mainly made of the soil sample by boiling water extraction for 5 minutes for the purpose of determination of boron content. The method was used to form a yellow complex by boron and azomethine in weak acidic solution in order to make a colorimetric determination, in the range of 0~10 mg·10 ml⁻¹ by use of the Lambert-Beer law determination method, and the sensitivity was 0.0013 mg·cm⁻². The extraction was directly determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), the detection limit was 0.0041, and the variation coefficient was 3.49%. Comparing the test of soil effective state of national standard substances, methods of coefficient of variation were 4.24% and 20.84%. The test results of the ICP-AES were better than those of the colorimetric method.

Key words: Soil; available; Azomethine; Colorimetric technique; Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Coefficient of variation

我国是一个长期依赖于农业资源与环境农业大国。土壤质量是决定农作物生长与产量的关键。土壤作为植物生长的营养库,承担养分运移作用,对作物生长、结果的影响远远超过预期。土壤有效态的研究,于20世纪后期开始出现,并且日益受到广泛关注。

元素在土壤中存在形态主要有以下4种:水溶

态、交换态、难溶态以及有机结合态,其中能被植物吸收利用的称为有效态。这种速效养分多呈离子态,极易随水流失,而土壤胶体具有交换吸收作用,使部分养分贮存于土壤中,当植物吸收某些可溶性养分后,土壤胶体吸附的养分又被重新交换转入溶液中供植物使用,土壤的酸碱性在一定程度上影响这种供给能力。因此,研究土壤成分运动以及对植

收稿日期: 2015-04-29

基金项目: 四川省成都市经济区生态地球化学调查基金项目资助(基[2008]01-16-06,项目编码1212010511202)。

作者简介: 潘淑春(1963-),女,本科,高级工程师,长期从事分析化学测试及应用技术研究。E-mail: plate0411@qq.com。

物的可给性,对农业的可持续性发展有着十分重要的意义。

国内测定森林土壤有效硼的方法主要有以下几种:直接电位法、石墨炉原子吸收光谱法、甲亚胺分光光度法、铍试剂Ⅲ分光光度法等化学分析方法。我国林业行业标准(LY/T1258-1999)^[1]和全国农业技术推广服务中心编《土壤分析技术规范》采用甲亚胺-H酸比色法,姜黄素比色法测定有效硼的含量^[2],但在实际大批量操作过程中,上述测定方法存在可操作性差、耗时、稳定性差等缺点:其中姜黄素比色法在蒸干时的蒸干程度较难掌握,不利于批量测试。面对四川省成都市经济区生态地球化学调查中大批量土壤有效态的测试任务,找出一个简便、快捷、稳定性好、适合批量测试的测定方法是十分迫切的。

本文对辽宁开源、河南安阳、四川简阳、湖北黄梅、江西鹰潭、广州花县6个采样林地的土壤有效态标准物质,参照相关林业、农业行业标准方法,考察了煮沸浸提时间、滤液放置时间、过滤方式、不同称样量等因素对浸提结果的影响;对比了电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)法及甲亚胺分光光度法测定有效硼,证实了ICP-AES测定土壤中的有效硼,优于甲亚胺分光光度法。

1 实验部分

1.1 仪器设备及工作条件

(1) 722N 分光光度计。将灵敏度开关置于1档,选择开关置于T,在420 nm波长下开启仪器电源开关预热20 min,打开样品室上盖,调节0旋钮,使数字显示为00.0,调节%在样品架内放入空白溶液和待测溶液,将空白液置于测量位置,盖上样品室盖,调节100%旋钮使数字显示为100.0。

(2) iCAP-6300型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国Thermo Elemental公司) 射频发生器:输出功率150 W,频率27.12 MHz,反射功率<5 W。蠕动泵转速100 r·min⁻¹工作气体为氩气,冷却气流量(Ar)1.4 L·min⁻¹辅助气流量(Ar)0.5 L·min⁻¹积分时间8 s,观测高度15 mm。

1.2 标准溶液和主要试剂

(1) 0.9 g·L⁻¹甲亚胺溶液:称取0.9 g甲亚胺和2 g抗坏血酸,加100 mL纯水,微热溶解(分析时

当天配制)。若无固体甲亚胺试剂,可分别配制1% H酸溶液及0.04%水杨醛溶液使用。

(2) 10 g·L⁻¹ H酸溶液:在室温下溶解1 g 1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸氢钠于100 mL无离子水中,然后加入2 g抗坏血酸,使之溶解。若混浊可过滤后使用。溶液pH2.5,此液需当天配制。

(3) 0.4 mol·L⁻¹水杨醛溶液:每100 mL 1+4乙醇中加入水杨醛0.04 mL。

(4) 0.5 mol·L⁻¹氯化钙溶液:5.55 g氯化钙(分析纯)加水100 mL溶解。

(5) 缓冲溶液:取乙酸铵231 g溶于水中,稀释到1 L,再加入67 g EDTA,此溶液pH6.7。

(6) 硼标准溶液。

1) 称取0.5720 g经40℃干燥过的基准硼酸(H₃BO₃),用水溶解后,转入1000 mL容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含100 μg硼。

2) 移取5.00 mL硼标准溶液于500 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液每毫升含1 μg硼。

3) 标准系列:准确吸取硼标准溶液0.00 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL,分别置于洗净的100 mL无硼容量瓶中,稀释至刻度。

1.3 样品分析步骤

称取10.00 g风干并通过2.0 mm尼龙筛的土样于150 mL无硼锥形瓶中,按土水比1:2,加入20 mL已煮沸的纯水,连接冷凝管,于已升温至160℃的电热板上煮沸5 min,取下,加入4滴0.5 mol·L⁻¹ CaCl₂溶液,将其过滤,用塑料管承接,此液用于测定有效硼。

取1 mL 1 g·L⁻¹ H酸溶液于10 mL干净无硼比色管中,加2 mL水杨醛溶液,摇匀。再加入3 mL缓冲溶液,立即加入4 mL待测液,摇匀后放置1 h,在(420~430) nm波长处,用1 cm比色皿,用试剂空白溶液调吸收值到零,测显色液的吸光度。

工作曲线的绘制:取标准系列溶液0.2 μg·mL⁻¹、0.4 μg·mL⁻¹、0.6 μg·mL⁻¹、0.8 μg·mL⁻¹、1.0 μg·mL⁻¹、2.0 μg·mL⁻¹、4.0 μg·mL⁻¹于不同试管中,按上述样品显色方法显色,测定吸光度。以吸光度为纵坐标,以标准系列溶液含量为横坐标,绘制工作曲线。整个分析过程应用无硼玻璃或塑料器皿,以免污染。

结果计算

有效硼的质量分数以($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)表示,按式(1)

计算:

$$\omega(B) = \frac{m_1 \times D}{m \times 10^3} \times 1000 \quad (1)$$

式中: $\omega(B)$ ——土壤有效硼的质量分数,单位为毫克每千克($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);

m_1 ——由校准曲线查得显色液中硼的含量,单位为微克(μg);

m ——试样质量,单位为克(g);

10^3 和1000——换算系数;

D ——分取倍数 $20/4$ 。

2 结果与讨论

2.1 煮沸时间实验

称取 10.00 g 标准物质,按实验方法煮沸 3 min、5 min、7 min、10 min 进行浸提,将其干过滤,吸取浸提液显色,在(420~430) nm 波长下,测定溶液的吸光度,利用 iCAP-6300(美国热电公司) ICP-AES 直接测定浸提液中硼含量,结果如表 1 所示。

表 1 煮沸时间实验
Tab. 1 Boiling Time Test

样品编号	土壤类别	标准值(10^{-6})	方法	煮沸 3 min	煮沸 5 min	煮沸 7 min	煮沸 10 min
GBW07412	辽宁开源 棕壤	0.52	比色法	0.47	0.49	0.54	0.50
			ICP-AES	0.48	0.51	0.50	0.49
GBW07413	河南安阳 潮土	0.60	比色法	0.52	0.57	0.62	0.44
			ICP-AES	0.52	0.64	0.55	0.51
GBW07414	四川简阳 紫色土	0.34	比色法	0.44	0.36	0.40	0.38
			ICP-AES	0.30	0.33	0.32	0.29
GBW07415	湖北黄梅 水稻土	0.27	比色法	0.40	0.30	0.28	0.31
			ICP-AES	0.27	0.21	0.26	0.24
GBW07416	江西鹰潭 红壤	0.34	比色法	0.20	0.33	0.31	0.47
			ICP-AES	0.18	0.34	0.33	0.41
GBW07417	广州花县 赤红壤	0.28	比色法	0.25	0.28	0.47	0.21
			ICP-AES	0.19	0.29	0.24	0.22

通过表 1 实验数据可知:煮沸时间在(3~7) min 对比色法和等离子体发射光谱法均没有影响,因此选煮沸 5 min 浸提。

2.2 称样量实验

选取标准物质 GBW07412,分别称取 5.00 g、10.00 g、20.00 g 于 3 个三角瓶中,分别加入 10 mL、20 mL、40 mL 水,按测定方法浸提,显色,比色,滤液在 ICP-AES 上测定,得到结果见表 2。

表 2 称样量实验
Tab. 2 Sample Weight Test

样品编号	GBW07412	GBW07412	GBW07412
称样量(g)	5.00	10.00	20.00
标准值(10^{-6})	0.52 ± 0.14	0.52 ± 0.14	0.52 ± 0.14
比色法(10^{-6})	0.54	0.49	0.48
ICP-AES 法(10^{-6})	0.54	0.53	0.50

由表 2 结果可知:当水土比固定为 2:1 浸提,称样量对测定结果几乎无影响,介于土样中有效硼的含量以及所需溶液量,称取 10.00 g 样品测定。

2.3 过滤方式实验

分别称取标准样品 10.00 g 于 4 个三角瓶中,

按测定方法浸提,冷却后转入塑料管中,放置 24 h,显色、比色和放置 24 h 后直接于等离子体发射光谱测定,结果见表 3。

表 3 过滤方式实验(比色法)

Tab. 3 Filter Test(Colorimetric Method)

样品编号	样品编号	GBW07413	GBW07414	GBW07415
标准值(10^{-6})		0.52 ± 0.14	0.6 ± 0.12	0.34 ± 0.17
比色法结果(10^{-6})		1.41	0.58	0.53
ICP-AES 结果(10^{-6})		0.46	0.59	0.31

由表 3 实验结果可知:未过滤仅放置过夜的浸提液比色法测定值偏离真实值,其原因是溶液澄清度不够。而过滤与否对等离子体发射光谱法测定结果的影响可忽略不计。

2.4 滤液放置时间实验

按测定方法浸提,干过滤,塑料管承接,放置 48 h、放置 72 h 显色、比色测定和将滤液直接用等离子体发射光谱仪测定其结果见表 4。

从表 4 实验结果可知:试样虽经浸提过滤并澄清一段时间后,再进行显色测定,但结果仍然不稳,而等离子体发射光谱仪测定的结果均较好,较稳。

2.5 方法检出限

根据试验方法,对比色法空白进行 11 次测定和

将空白于等离子体发射光谱仪测定 11 次其结果见表 5。

表 4 滤液稳定性实验
Tab. 4 Stability Test of Landfill Leachate

样品编号	GBW07412	GBW07413	GBW07414	GBW07415	GBW07416	GBW07417	
放置 48h 测定结果(10 ⁻⁶)	比色法	0.70	0.91	0.60	0.52	0.45	0.48
	ICP - AES	0.53	0.62	0.31	0.29	0.35	0.30
放置 72 h 测定结果(10 ⁻⁶)	比色法	0.54	0.77	0.47	0.28	0.31	0.47
	ICP - AES	0.51	0.64	0.31	0.26	0.38	0.29
标准值(10 ⁻⁶)		0.52 ± 0.14	0.60 ± 0.12	0.34 ± 0.17	0.27 ± 0.12	0.34 ± 0.14	0.28 ± 0.11

表 5 方法检出限
Tab. 5 Detection Limit of the Method

方法	测量值(10 ⁻⁶)						测量平均值 (10 ⁻⁶)	标准偏差 (%)	检出限 (10 ⁻⁶)	检测限 (10 ⁻⁶)
比色法	0.0125	0.0125	0.0316	-0.0486	0.0125	0.0316	0.0072	0.0296	0.0888	0.1184
	-0.0486	0.0316	0.0000	0.0125	0.0316					
ICP - AES 法	0.0390	0.0408	0.0410	0.0423	0.0419	0.0402	0.0401	0.0014	0.0041	0.0054
	0.0379	0.0392	0.0408	0.0382	0.0403					

由表 5 试验结果可知,比色法的检出限为 0.0888(10⁻⁶),等离子体发射光谱法的检出限为 0.0051 μg/mL。等离子体发射光谱法明显比甲亚胺比色法好,检出限和检测限均比比色法更低。

2.6 方法精密度实验

(1) 甲亚胺测定硼:按实验方法,对同一样品进行测定,计算测定的平均结果和变异系数,结果见表 6。

表 6 方法精密度
Tab. 6 Precision of the Method Determination Boron by Azomethine

样品	测量值 (10 ⁻⁶)				测量平均值 (10 ⁻⁶)	变异系数 (%)
GBW07414	0.47	0.44	0.36	0.47	0.35	20.84
	0.26	0.26	0.31	0.36		
	0.29	0.34	0.32			

从表 6 精密度试验结果可知,本方法适用于土壤有效硼的测定。

(2) ICP - AES 测定硼:按实验方法,对同一样品进行测定,计算测定的平均结果和变异系数,结果见表 7。

从表 7 精密度试验结果可知,本方法完全适用于土壤有效硼的测定。

表 7 方法精密度

Tab. 7 Precision of the Method Determination Boron by ICP - AES

样品	测量值((10 ⁻⁶))				测量平均值 (10 ⁻⁶)	变异系数 (%)
GBW07414	0.33	0.34	0.36	0.32	0.33	4.24
	0.33	0.31	0.32	0.32		
	0.33	0.35	0.34			

3 结论

(1) 从各单因素试验结果可知:煮沸时间、称样量(水土比 = 2:1)对土壤中比色法和 ICP - AES 测定有效硼没有影响;但过滤方式和滤液放置时间对比色法影响较大。

(2) 通过稳定性试验、方法检出限、精度试验可知:在批量测定土壤中的有效硼时,电感耦合等离子体发射光谱法具有简便、快捷、稳定性强,该方法优于甲亚胺分光光度法。

参考文献:

[1] 国家林业局. 中华人民共和国林业行业标准(森林土壤分析方法) [S]1 版. 北京: 中国标准出版社 2000: 235 ~ 236.
[2] 全国农业技术推广服务中心编. 土壤分析技术规范[M]. 2 版. 北京: 中国农业出版社 2006: 153 ~ 157.