

水浴振荡浸提-电感耦合等离子体光谱法测定 土壤有效硼条件优化

周建丞, 杨树俊, 邹 骏, 端爱玲, 韩张雄*

(江苏省环境地质调查大队, 江苏 南京 210012)

摘 要:为提高有效硼的分析效率与检测准确率,替代原采用微沸点精准计时、难以控制的前处理操作,本文采用沸水水浴后振荡浸提的方式提取土壤有效硼,使前处理过程实现流程化操作,确保精准可靠。通过电感耦合等离子体发射光谱法进行检测,以提升有效硼的检测效率与准确度。经优化水浴时间、振荡时间、谱线选择等条件,确定土壤有效硼的前处理方法为:常温水混合后,沸水水浴 10 min,振荡浸提 20 min,离心过滤后上机测定。该方法检出限为 0.005 mg/kg,方法精密度相对标准偏差(RSD)和正确度相对误差(RE)均小于 5%,能够满足土壤样品有效硼的分析要求。

关键词:有效硼;沸水水浴;振荡浸提;电感耦合等离子体光谱法

中图分类号:0657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-8143(2026)03-0024-05

Doi:10.3969/j.issn.1009-8143.2026.03.05

Optimization of Conditions for Determination of Available Boron in Soil by Water Bath Oscillation Extraction-Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

Zhou Jian-cheng, Yang Shu-jun, Zou Jun, Duan Ai-ling, Han Zhang-xiong*

(Jiangsu Provincial Environment Geological Survey Brigade, Nanjing, Jiangsu 210012, China)

Abstract:To improve the analysis efficiency and detection accuracy of available boron, replacing the original pretreatment operation involving precise timing at a micro-boiling point that was difficult to control, this study employed a boiling water bath followed by oscillation extraction to extract available boron from soil, achieving a standardized pretreatment process to ensure precision and reliability. Detection was performed using inductively coupled plasma emission spectrometry to enhance the efficiency and accuracy of available boron detection. After optimizing conditions such as water bath time, oscillation time, and spectral line selection, the pretreatment method for soil available boron was determined as follows: after mixing with water at room temperature, boiling water bath for 10 minutes, oscillation extraction for 20 minutes, centrifugation filtration, and then measurement. The detection limit of this method is 0.005 mg/kg, with relative standard deviation (RSD) and relative error (RE) for method precision and accuracy both below 5%, meeting the analytical requirements for available boron in soil samples.

Key words: available Boron; boiling water bath; oscillatory extraction; Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

有效硼是植物可从土壤中直接利用的硼元素形态,作为植物的有益元素,它能促进花粉萌发与花粉管伸长,参与细胞壁合成以增强果实结实度,

并有利于植物根系的生长与吸收^[1-3]。不过,硼元素过量也会抑制植物生长^[4]。作为第三次全国土壤普查的重要指标,有效硼含量对农业生产的指导尤为

收稿日期:2026-04-30

基金项目:江苏省2023年“双创人才”项目(NO.JSSCRC2023515);2025年江苏省局管地勘基金项目(NO.202474-15)。

第一作者简介:周建丞(1995—),男,本科/工程师,主要从事地质实验测试技术研究工作。E-mail:835350589@qq.com

*通信作者简介:韩张雄(1982—),男,博士/正高级工程师。E-mail:han10260@163.com

关键。准确、快速地测定土壤有效硼含量一直是研究热点。

目前相关研究主要集中在两个方向:一是提取过程的优化,二是检测仪器的更新。传统的提取方法为煮沸法,需严格控制煮沸时间,以确保有效硼充分释放并减少其挥发。但是煮沸过程需要准确判断土壤水溶液的微沸点,若在未达到微沸时开始计时,有效硼的检测含量会偏低;若在微沸后才计时,有效硼的检测含量则会偏高。实验中微沸点不易察觉,检测人员难以精准控制,容易在过了微沸点后才计时,进而导致检测结果出现偏差。为解决这一问题,科研工作者持续开展试验以优化浸提方式,从而省去微沸点计时环节。郭家泽等人^[5]直接向土壤中加入85℃的纯水,经85℃水浴6 min即可完成浸提,无需通过微沸点来精准计时,有效提升了实验的可操作性。但是预先加入一定温度的热水后,随着样品量的增加,水温会出现波动,导致检测结果的重现性较差。谭昌玲^[6]等则采用微波加热法进行提取,使整个提取过程更为便捷,且精准可控。但微波消解管细长,样品难以转移至50 mL离心管,因此还需进一步优化。传统的检测仪器为紫外可见分光光度计,显色过程耗时且需要手动操作^[7-9]。为了提高检测效率与准确率,电感耦合等离子体光谱仪和质谱仪凭借其低检出限与宽线性范围,被广泛应用于有效硼的检测^[10-12]。第三次全国土壤普查有效硼的检测仪器已更换为电感耦合等离子体光谱仪,这更加证明,电感耦合等离子体光谱仪是替代紫外可见分光光度计的更优选择。

本研究在既往相关研究的基础之上,运用常温纯水混合、热水水浴、振荡浸提以及电感耦合等离子体光谱仪测定等方法对有效硼含量展开检测。研究过程中省略了微沸点计时步骤,解决了热水加入不稳定的问题,同时简化了繁杂的显色流程,其目的在于提升有效硼检测的效率与精准度,实现样品的批量检测操作。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

电感耦合等离子体光谱仪:Avio 550型,珀金埃尔默仪器有限公司。

数显恒温水浴锅:HH-6型,江苏新春兰科学仪

器有限公司。

恒温振荡器:HZQ-X500型,上海一恒科学仪器有限公司。

离心机:RJ-TDL-50A型,无锡市瑞江分析仪器有限公司。

硼标准溶液(1 000 mg/L),国家有色金属及电子材料分析测试中心。

超纯水机,西格玛奥德里奇(无锡)生化科技有限公司。

土壤有效态成分分析标准物质ASA-22、ASA-23、ASA-24、ASA-25、ASA-26;津标(天津)计量检测有限公司。

1.2 样品前处理

称取10.00 g过2 mm筛的风干土壤样品置于50 mL聚乙烯离心管中,加入20 mL去离子水并充分混匀。将离心管置于预先加热至100℃的水浴锅中,精确计时进行水浴处理10 min后取出,随后将其置于振荡器上,以180 r/min的转速振荡20 min。振荡结束后,待样品冷却,进行离心后取上清液待测,或采用0.45 μm乙酸乙酯滤膜对样品进行过滤,所得滤液直接利用电感耦合等离子体光谱仪进行测定。并开展全流程空白试验。

本文开展了前处理条件优化实验,对水浴时间、震荡时间、净化方式开展了探讨。当对其中一种条件进行调节时,其余前处理条件与上述条件保持一致。

1.3 标准曲线绘制

采用胖肚移液管移取1 mL浓度为1 000 mg/L的硼标准溶液,置于100 mL塑料容量瓶中,以纯水定容至刻度,配制得到10 mg/L的硼标准使用溶液。分别移取0、0.5、1、2、5、10、20 mL硼标准使用溶液置于100 mL塑料容量瓶中,配制出浓度为0、0.05、0.1、0.2、0.5、1、2 mg/L的工作曲线溶液。

2 结果与讨论

2.1 谱线选择

采用ICP-OES对实际样品进行光谱扫描分析后发现,B 182.641 nm与B 249.678 nm谱线的背景干扰较为显著;虽然B 249.773 nm是硼元素最灵敏的谱线,但会受到Fe 249.782 nm谱线重叠带来的干扰,而Fe作为土壤中的主量元素,会造成正偏差。

通过光谱分辨率分析可知, B 208.893 nm 受到 Ta 等六种痕量元素的多重干扰, 不过这些元素的总量贡献率可忽略不计, 并且其灵敏度较低; B 208.959 nm 主要受 Co 等元素的干扰, Co、Mo 存在基质干扰的可能性, 但最大发射强度占比仅为 2.86%, 对硼测定准确度的影响较小。B 182.591 nm 没有明显干扰, 峰形呈对称状, 然而其灵敏度比其他候选谱线要低。综合考量各候选谱线的发射强度、干扰情况以及灵敏度等参数后, 确定 B 208.959 nm 为最佳分析谱线。

2.2 水浴时间优化

为保障样品操作的可重复性, 本研究采用直接添加常温纯水的方式, 旨在规避因加入特定温度的温水且样品量较大时, 因温差波动而引入的不确定性^[5]。实验选取 ASA-22、ASA-23、ASA-24 三种土壤标准物质, 添加纯水后进行 100°C 水浴浸提, 并探究了 6 min、8 min、10 min、12 min 不同水浴时长对浸提效果的影响, 结果如图 1 所示。随着水浴时长的增加, 浸提量呈逐渐上升趋势; 当浸提时长超过 10 min 后, 有效硼检测值呈现偏高倾向, 这是由于其他可交换态硼被释放所致^[5]。因此, 本研究确定 10 min 为水浴时长。

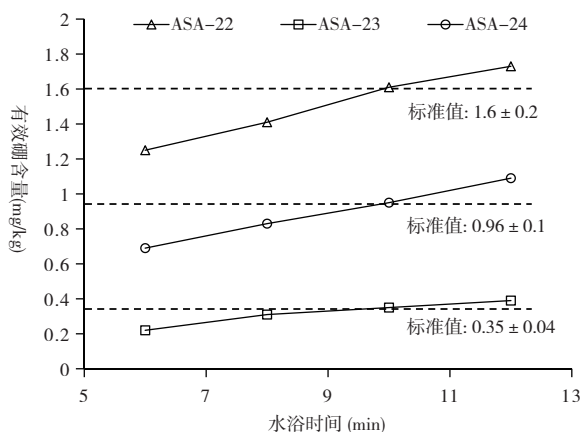


图 1 不同水浴时间有效硼的检测结果

Figure 1 Detection results of effective boron at different water bath times

2.3 振荡时间优化

自水浴锅取下样品后, 需开展振荡浸提操作, 以保障有效硼得以充分释放。采用“水浴后振荡”的方法, 既能够避免因水浴时长过长致使其他可交换态硼被释放, 又可确保有效硼充分释放, 进而精准掌控有效硼释放的最佳时机。选取 ASA-22、ASA-23、ASA-24 三种土壤标准物质, 探究振荡时

间分别为 5 min、10 min、15 min、20 min、25 min 时对有效硼释放的影响, 结果如图 2 所示。伴随振荡时间的延长, 有效硼释放量呈现缓慢增长态势。这说明, 100°C 水浴 10 min 处理后再通过振荡可促进土壤中有效硼完全溶解。当振荡时间达到 20 min 时, 有效硼含量不再增加, 故本研究选择 20 min 作为振荡浸提时间。

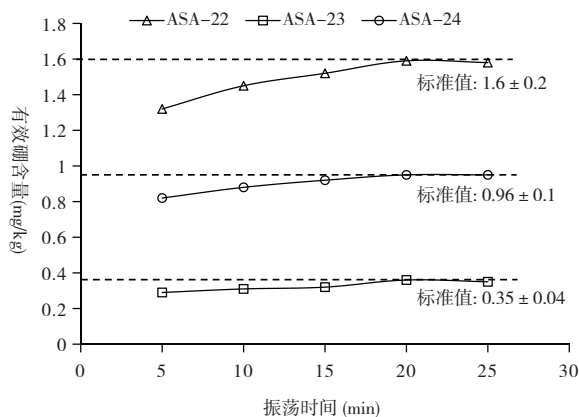


图 2 不同振荡时间有效硼的检测结果

Figure 2 Detection results of effective boron at different oscillation times

2.4 待测液净化方式优化

在硼元素检测过程中, 容易受到溶液中其他颗粒物或胶体的干扰, 所以净化方式会影响检测结果的精密度和准确度。选取 ASA-22、ASA-23、ASA-24 三种土壤标准物质, 探究定性滤纸、定量滤纸、乙酸乙酯滤膜、离心净化待测液对结果的影响, 结果如表 1 所示。定性滤纸和定量滤纸过滤后样品检测结果基本一致且均大于标准值, 而乙酸乙酯滤膜过滤和离心净化样品检测结果基本一致, 且均在标准值范围内。说明利用滤纸过滤净化时会有干扰物浸入待测溶液中, 利用乙酸乙酯滤膜过滤和离心取上清液测定时对硼检测干扰较小。综合考虑花费时间等因素, 本研究选择离心取上清液测定。

2.5 方法检出限

根据 HJ 168-2020 附录 A 中的方法, 对空白样品进行 7 次平行测定, 以计算方法检出限。

$$MDL = t_{(n-1, 0.99)} \cdot S$$

式中: MDL——方法检出限;

n ——样品的平行测定次数;

t ——自由度为 $n-1$ 、置信度为 99% 时的单侧 t 分布值 (当 $n=7$ 时, $t=3.143$);

S —— n 次平行测定的标准偏差。

表 1 不同净化条件对检测结果的影响 (n=4)

Table 1 The influence of different purification conditions on the detection results (n=4)

标准物质	标准值/ (mg/kg)	检测结果/(mg/kg)			
		定性滤纸	定量滤纸	乙酸乙酯滤膜	离心
ASA-22	1.6±0.2	1.96	1.92	1.65	1.58
ASA-23	0.96±0.1	1.15	1.09	0.98	1.02
ASA-24	0.35±0.04	0.41	0.40	0.33	0.36

检测数据见表 2。该方法检出限为 0.005 mg/kg, 小于 DD 2005-2003《生态地球化学评价样品分析技术要求(试行)》中对有效硼检出限的要求。

2.6 方法准确度

选取不同 pH 值的 5 种土壤标准物质, 针对每种物质分别开展 10 份样品的平行测定工作, 运用相对标准偏差对该方法的精密度予以表征, 具体结果详见表 3。在本次试验过程中, 各土壤标准物质的相对标准偏差均低于 5%。将 10 次测定所得平均值与标准值进行对比统计, 结果表明检测值均处于标准

值的不确定度区间内(表 4), 且相对误差小于 5%, 这说明该方法正确度符合土壤样品分析的要求。

3 结论

运用带盖 50 mL 聚乙烯离心管开展沸水水浴振荡浸提操作, 以获取土壤中的有效硼, 此方法取代了传统的石英冷凝回流装置, 有效解决了微沸点精准计时难以把控的问题。随后, 借助电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对有效硼进行测定, 实

表 2 方法检出限

Table 2 Detection limits of methods

样品 编号	有效硼测定值/(mg/kg)										
	1	2	3	4	5	6	7	<i>t</i> 值	标准偏差	检出限	测定下限
空白试样	0.008	0.012	0.011	0.009	0.010	0.011	0.012	3.143	0.001 5	0.005	0.02

表 3 方法精密度试验

Table 3 Method precision test

样品编号	有效硼测定值/(mg/kg)										平均值	标准偏差	RSD/%
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
ASA-22	1.62	1.61	1.62	1.61	1.69	1.71	1.62	1.66	1.57	1.58	1.63	0.045	2.75
ASA-23	0.32	0.33	0.32	0.34	0.36	0.35	0.33	0.32	0.35	0.36	0.34	0.016	4.79
ASA-24	0.95	0.96	0.94	0.99	0.96	0.91	0.92	0.93	0.91	0.99	0.95	0.030	3.12
ASA-25	0.23	0.22	0.23	0.25	0.25	0.25	0.24	0.24	0.25	0.23	0.24	0.011	4.60
ASA-26	0.49	0.49	0.47	0.52	0.52	0.47	0.51	0.46	0.52	0.52	0.50	0.024	4.84

表 4 方法正确度试验

Table 4 Method accuracy test

样品编号	测定平均值/(mg/kg)	标准值/(mg/kg)	相对误差/%
ASA-22	1.63	1.6±0.2	1.9
ASA-23	0.34	0.35±0.04	2.9
ASA-24	0.95	0.96±0.1	1.0
ASA-25	0.24	0.26±0.04	3.8
ASA-26	0.50	0.50±0.04	0.0

现了样品的快速且准确地测定。该方法具备操作流程化的特点,便于实验人员进行控制,同时具有较高的精密度和正确度,能够满足大规模地质调查项目的检测需求。

参考文献

- [1] 耿国涛,陆志峰,卢涌,等. 红壤地区直播油菜施硼对籽粒产量和品质的影响[J]. 土壤学报,2020,57(4):928-936.
- [2] 耿国涛,陆志峰,张洋洋,等. 硼肥用量对双低油菜籽产量和品质的影响[J]. 植物营养与肥料学报,2023,29(5):924-934.
- [3] 张晓博. 硼对植物营养与生长的影响[J]. 安徽农业科学,2010,38(22):11962-11963.
- [4] 张增强. 盐浴浸提-ICP测定土壤中的有效硼[J]. 农业与技术,2020,40(17):28-30.
- [5] 郭家泽,姚瑞,程江,等. 热水浴浸提-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有效硼[J]. 岩矿测试,2022,41(4):614-620.
- [6] 谭昌玲,杨宝红,齐书洲,等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤有效硼[J]. 中国土壤与肥料,2024,(5):222-226.
- [7] 杨金兰,刘兵华. 甲亚胺-H比色法和姜黄素比色法测定土壤中有效硼的对比研究[J]. 广东化工,2022,49(23):241-243.
- [8] 占国艳,潘政,梁红芳,等. 土壤中有效硼含量测定方法优化与对比[J]. 中国无机分析化学,2023,13(8):831-838.
- [9] 孙玉芳,黄蓉,王璐,等. 土壤有效硼提取及测定方法比较[J]. 土壤,2024,56(4):914-920.
- [10] 王琴儿,裴玲芳,胡妮,等. 电热板微沸-恒温沸水浴浸提电感耦合等离子体发射光谱法测定土壤中有效硼[J]. 四川地质学报,2024,44(S1):176-179.
- [11] 于聪灵,刘安,王立平,等. 沸水振荡浸提-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中有效硼[J]. 中国无机分析化学,2024,14(9):1306-1312.
- [12] 李林凌,席乐,龚力. 水浴浸提-电感耦合等离子体质谱法测定土壤有效硼[J]. 中国测试,2025,51(S1):116-120.