

碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中全硼

陈家舒, 熊 雄, 段锦梅, 陈颖麟, 江家俊, 朱红惠

(广东省科学院微生物研究所, 广东省微生物分析检测中心, 华南应用微生物国家重点实验室,

农业农村部农业微生物组学与精准应用重点实验室, 农业农村部农业微生物组学重点实验室,

广东省菌种保藏与应用重点实验室, 广东 广州 510070)

摘要: 本研究使用碳酸钠高温碱熔消解试样, 通过优化熔融温度、熔融时间、酸溶解条件等实验条件, 建立了碱熔-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中全硼。实验表明, 向样品中加入 2.0 g Na_2CO_3 于 950 °C 碱熔 20 min 后, 使用 HCl 水溶液(1:1, V/V)溶解熔块的效果最好。碱熔法可以有效避免硼在 HF 中易挥发损失的问题。使用有证标准物质和实际样品对方法进行验证, 结果表明, 该方法测定全硼含量在 0~100 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围内的线性关系良好, 线性相关系数为 0.999 5, 方法检出限为 0.20 mg/kg, 定量限为 0.65 mg/kg, 方法精密度(RSD, $n=6$)为 1.92%~3.79%, 相对误差(RE)为-0.32%~3.69%。实际样品测定的相对标准偏差(RSD, $n=6$)为 0.99%~1.82%。相比于电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法, 本方法的数据稳定性更好、工作效率更高, 适用于土壤中全硼的测定。

关键词: 碱熔; 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS); 土壤; 全硼

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2025)00-0001-09

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0128

CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0128

Determination of Total Boron in Soil by Alkaline Fusion-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

CHEN Jia-shu, XIONG Xiong, DUAN Jin-mei, CHEN Ying-lin, JIANG Jia-jun, ZHU Hong-hui

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Microbial Culture Collection and Application, Key Laboratory of Agricultural Microbiome (MARA), Key Laboratory of Agricultural Microbiomics and Precision Application (MARA), State Key Laboratory of Applied Microbiology Southern China, Guangdong Detection Center of Microbiology, Institute of Microbiology, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510070, China)

Abstract: The traditional methods of boron determination mainly include spectrophotometry, titration and electrochemical method, etc. These methods are complicated, time-consuming and easy to be affected by external environmental factors. With the development of analytical technology, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) has gradually become the preferred method for the determination of trace and ultra-trace elements in environmental samples due to its advantages of simple operation, high sensitivity and high selectivity. For ICP-MS analysis, it is very important to choose a appropriate pretreatment method. The commonly used acid hydrolysis method is not only time-consuming, but also has high operational safety risk and environmental pollution, and boron is easy to volatilize in hydrofluoric acid environment, which leads to loss of the analyte. Alkali melting

method is very effective for the decomposition and dissolution of insoluble substances. By melting the soil sample with alkaline flux, the boron element in the sample was completely released, and the melt was dissolved with acid, and then analyzed by ICP-MS. This method can effectively avoid the volatilization loss of boron element in the traditional acid solution method, and improve the accuracy and reliability of the determination. In this study, a method of alkali melting and ICP-MS was established for the determination of total boron in soil. The accuracy and reliability of the method were ensured by optimizing the experimental conditions, such as melting temperature, melting time and acid dissolution conditions. The results showed that after adding 2.0 g Na_2CO_3 , soil samples were heated at 950 °C for 20 min, and then hydrochloric acid solution (1:1, *V/V*) was used to dissolve the frit, affording the best dissolution effect. With the proposed pretreatment, the linear relationship of total boron concentration in the range of 0-100 $\mu\text{g/L}$ is good, and the linear correlation coefficient is 0.999 5. The limit of detection and the limit of quantification are 0.20, 0.65 mg/kg, respectively. The precision (RSD, $n=6$) is 1.92%-3.79%, with the relative error (RE) ranging from -0.32% to 3.69%, and the relative standard deviation (RSD, $n=6$) of the actual sample is 0.99%-1.82%. Compared with inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES), the data stability of this method is better, the working efficiency is higher.

Key words: alkaline fusion; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); soil; total boron

硼作为植物生长的必需微量元素^[1],其在土壤中的含量直接影响植物的生长发育和产量^[2],含量过低会导致植物发生缺硼症状,如生长停滞、叶片畸形等^[3];过高则可能引起硼中毒,表现为叶片边缘焦枯、植株生长受阻^[4]。因此,准确测定土壤中全硼含量对于农业生产和环境保护至关重要。

传统的硼测定方法主要有分光光度法^[5-6]、滴定法^[7]和电化学法^[8-9]等,这些方法在一定程度上能够满足测定需求。如, Sarkar 等^[10]选用甲亚胺-H、胭脂红、姜黄素和喹那西林 4 种显色剂,通过分光光度法测定硼,取得了较好的结果,但实验过程需配制大量试剂,操作复杂、费时费力; Zheng 等^[11]发现示波极谱法测定土壤中硼存在较大的局限性,易受外部环境因素的影响,温度、湿度、电磁干扰等因素均可能导致仪器故障或测量误差。近年来,随着分析技术的发展,电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法因其操作简便、灵敏度高和选择性好等优点,已成为环境样品中微量和超痕量元素测定的首选方法^[12]。在使用 ICP-MS 分析时,选择合适的前处理方式至关重要,常用的酸解法^[13-15]不仅耗时长、操作安全风险高、环境污染大,而且硼在氢氟酸环境中易挥发,进而导致测定结果偏低^[16]。碱熔法通过

将土壤样品与碱性熔剂(如 Na_2CO_3 、 NaOH 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等)熔融^[17],使样品中的硼元素完全释放出来,用酸溶解熔融物后进行 ICP-MS 分析^[18]。这种方法能够有效避免传统酸溶法中硼元素的挥发损失问题,提高测定结果的准确性和可靠性。黄娇等^[19-21]在碱熔基础上使用阳离子树脂交换分离土壤中过多的钠盐,以降低基体干扰,通过 ICP-MS 上机测定全硼,操作繁琐,容易导致交叉污染。

本研究建立碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中全硼,通过优化实验条件,如熔融温度、熔融时间、酸溶解条件等,确保方法的准确性和可靠性。希望为土壤中全硼含量的监测提供科学依据,为农业生产和环境保护提供技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

7850 ICP-MS-高基质进样系统(UHMI):美国安捷伦科技有限公司产品,仪器工作条件列于表 1;电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)仪:钢研纳克检测技术股份有限公司产品,仪器工作条件列于表 2; Sartorius BSA224S 型电子天平:德国赛多利斯科学仪器有限公司产品; FO511C 型马弗炉:雅马拓科技贸易(上海)有限公司产品;

表 1 ICP-MS 工作参数
Table 1 Operating parameters of ICP-MS

仪器参数 Instrument parameter	数值 Value
反射功率/W	1550
载气流速/(L/min)	1.05
冷却气流速/(L/min)	15.0
辅助气流速/(L/min)	1.0
雾化气流速/(L/min)	0.86
采样深度/mm	8.0
采样锥孔径/mm	1.1
截取锥孔径/mm	0.9
扫描方式	跳峰
扫描次数/次	50

表 2 ICP-OES 工作参数
Table 2 Operating parameters of ICP-OES

仪器参数 Instrument parameter	数值 Value
功率/W	1200
等离子体气流速/(L/min)	12.0
雾化流速/(L/min)	0.6
辅助气流速/(L/min)	0.2
进样速率/(mL/min)	1.0
积分时间/s	10
稳定时间/s	20
测定重复次数/次	3

超纯水装置：上海乐枫生物科技有限公司产品；30 mL 铂坩埚：天津银硼发展金属制品有限公司产品。

1.2 材料与试剂

土壤成分分析标准物质 GBW07450、GBW07453，泛滥平原沉积物成分分析标准物质 GBW07385、GBW07386、GBW07387，土壤和水系沉积物成分分析标准物质 GBW07405a；均由中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所提供。

硼标准溶液（国家标准样品编号：GSB 04-1716-2004，1 000 mg/L）：国家有色金属及电子材料分析测试中心产品；Li、Tb、Y、Sc、Bi、In 6 种元素等 ICP-MS 混合内标（10 mg/L）：上海安谱实验科技股份有限公司产品；无水 Na₂CO₃（分析纯）、H₂SO₄（优级纯）、HCl（优级纯）：广州化学试剂厂产品；实验用水：电阻率大于 18.2 MΩ·cm。

1.3 试样制备

称取 0.25 g（精确至 0.000 1 g）通过 0.149 mm 孔径尼龙筛的风干试样，置于铂坩埚中，与 2.0 g 无水 Na₂CO₃^[22]充分混匀，盖上坩埚盖，放入高温电炉中升温至 950℃，保持 20 min 后，将坩埚取出，冷却后加入 10 mL HCl 水溶液（1:1，V/V），低温加热至熔块溶解，冷却后转移至 100 mL 容量瓶中定容，混匀，过 0.22 μm 水系微孔滤膜，待 ICP-OES 和 ICP-MS 测定。同时做空白试验。

1.4 硼标准系列溶液的配制

取 5.00 mL 1 000 mg/L 标准溶液于 50 mL 石英容量瓶中，用超纯水定容至刻度，配制成 100 mg/L 硼标准溶液；再取 5.00 mL 100 mg/L 硼标准溶液于 50 mL 石英容量瓶中，用超纯水定容至刻度，即得 10 mg/L 硼标准溶液；分别吸取 0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、4.00、5.00 mL 10 mg/L 硼标准溶液于 50 mL 石英容量瓶中，用超纯水定容，即得 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0 mg/L 硼标准系列溶液，供 ICP-OES 分析。依次操作，配制 0、1、2、5、10、50、100 μg/L 硼标准系列溶液，供 ICP-MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 碱熔温度

目前，针对全硼常用的碱熔温度和时间有 700℃-15 min、1 000℃-30 min 和 1 100℃-20 min^[23-25]，在 700~1 100℃ 范围内，硼均能被完全消解。综合考虑，本实验选取 850、900、950℃ 分别碱熔 10、20 和 30 min 来确定最佳实验条件，结果示于图 1。

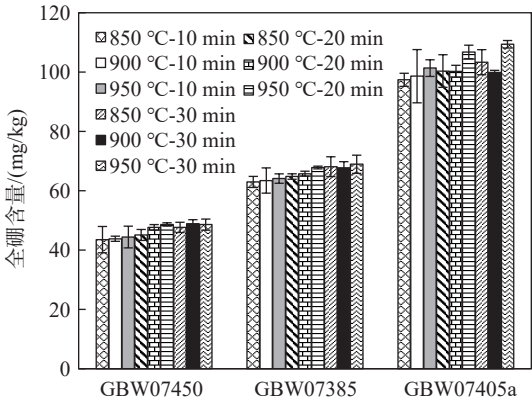


图 1 不同碱熔温度和时间的全硼测定结果

Fig. 1 Results of total boron determination at different alkali melting temperatures and time

GBW07450、GBW07385、GBW07405a 标准土壤样品于 850、900、950 °C 碱熔 10 min 的测定结果偏低, 相对误差(RE)在-9.82%~-5.73%之间, 碱熔时间不足导致消解不完全, 结果偏低; 将碱熔时间延长至 20 min 和 30 min, 结果更接近标准值, RE 在-7.56%~1.79%之间; 其中, 950 °C 碱熔 20 min 的 RE 在-1.13%~1.34%之间, 误差最小。因此, 选择 950 °C 碱熔 20 min 作为本实验的前处理条件。

2.2 溶解体系

样品在高温碱熔后, 要实现全部熔块溶解并完全转移出来存在一定的难度。周国兴等^[26]通过加入热水来溶解, 但难以将熔块完全溶解, 转移后的滤液仍存在大颗粒的滤渣。为优化前处理条件, 得到澄清滤液, 本实验使用 2 mol/L H₂SO₄、2 mol/L HCl 和 HCl 水溶液(1:1, V/V)溶解熔块, 结果示于图 2。可见, 加入 2 mol/L H₂SO₄ 的 3 个标准土壤样品的全硼含量偏低, RE 在-12.31%~-4.18%之间, 相对标准偏差(RSD, $n=6$) 在 6.82%~8.47%之间, 且滤液粘稠, 可能是 H₂SO₄ 密度较高导致的; 加入 2 mol/L HCl 的 RE 在-7.62%~-2.81%之间, RSD 在 4.32%~6.06%之间, 滤液中有少量小颗粒滤渣; 加入 HCl 水溶液(1:1, V/V)的 RE 在 1.67%~3.01%之间, RSD 在 1.92%~2.83%之间, 误差最小, 滤液相对澄清。故本实验选取 HCl 水溶液(1:1, V/V)溶解熔块。

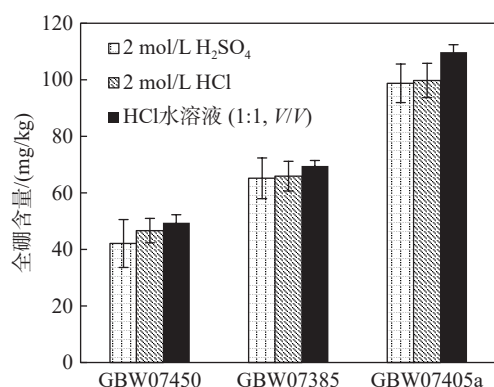


图 2 不同酸体系的全硼测定结果

Fig. 2 Results of total boron determination in different acid systems

2.3 测试模式

2.3.1 ICP-MS 测试模式的选择 ICP-MS 常用的测试模式有标准模式(STD)和动能歧视模式(KED)。

KED 模式下, 多原子离子的碰撞截面比待测离子大, 在与惰性气体(He)碰撞过程中损失更多的动能, 通过在碰撞反应池设置合适的能量壁垒, 可使干扰离子不易通过反应池出口, 达到消除多原子离子干扰的目的^[27]。但是, 硼的相对原子质量远小于 80, 初始离子动能很小, 在碰撞反应能量损失后更不易通过反应池出口, KED 模式会导致硼的灵敏度严重降低。因此, 本实验选择 STD 模式分析硼。

2.3.2 ICP-MS 干扰消除 溶解态总固体量(TDS)大于 0.1%的基体易对仪器造成损坏, 前处理时加入的 Na₂CO₃ 是钠盐干扰的主要来源, TDS 约为 2.4%。而本实验使用的 ICP-MS 配置了超高基质进样系统, 将氩气引入雾化室和矩管之间, 增大气体流量, 降低气溶胶密度, 可在不稀释的情况下直接分析 TDS 高达 25% 的样品。另外, 也可以通过稀释法来减少 TDS 的引入, 从而消除干扰。

2.3.3 ICP-MS 同位素和内标 质谱干扰包括同量异位素干扰, 选择合适的质量数对分析结果至关重要^[28]。硼有¹⁰B 和¹¹B 2 个较稳定的同位素^[29], 其中¹¹B 的丰度最高, 为 80.1%, 因此选择¹¹B 作为分析同位素。内标法是 ICP-MS 校正非质谱干扰的有效手段, 本实验选择⁶Li 作为内标监测并校正信号的漂移情况, 消除分析误差和仪器漂移等因素对测试结果的影响。

2.3.4 ICP-OES 波长的选择 电感耦合等离子体光谱法一般选择信号强、干扰小、信背比高的谱线^[30]。本实验选择 B 249.678 nm、B 249.773 nm、B 208.959 nm 和 B 208.893 nm 4 种不同波长对 1.00 mg/L 硼标准溶液进行测定。结果表明, B 249.678 nm 和 B 249.773 nm 波长下的强度最高, 分别为 1 754 和 1 702; B 208.959 nm 和 B 208.893 nm 波长下的强度仅有 962 和 670; 其中, B 249.773 nm 受 Fe 249.782 谱线重叠^[31], 且土壤中 Fe 含量较高, 干扰严重^[32]。因此, 选择 B 249.678 nm 作为硼的分析波长。

2.4 线性方程、检出限和定量限

在已优化的实验条件下, 分别使用 ICP-MS 和 ICP-OES 测定硼标准溶液, 以硼的强度为纵坐标, 质量浓度为横坐标绘制标准曲线, 线性范围分别为 0~100 μg/L 和 0~1.00 mg/L, 线性回归方程分别为 $y=285.2845x+490.0167$ 和 $y=1652.2x+17.3$, 相关系数 r 分别为 0.9995 和 0.9994。

分别使用 ICP-MS 和 ICP-OES 分析 11 份全程空白样品, 以检测结果的 3 倍和 10 倍标准偏差作为方法检出限(以 0.25 g 样品定容至 100 mL 计算)和定量限。ICP-MS 和 ICP-OES 的方法检出限分别为 0.20、2.22 mg/kg, 定量限分别为 0.65、7.38 mg/kg。ICP-MS 的检出限更低, 具有更高的灵敏度和选择性。

2.5 精密度和准确度

选取土壤成分分析标准物质 GBW07450 和 GBW07453、泛滥平原沉积物成分分析标准物质

GBW07385、GBW07386 和 GBW07387、土壤和水系沉积物成分分析标准物质 GBW07405a 作为待测样品, 按照优化后的前处理方法处理后, 分别用 ICP-MS 和 ICP-OES 上机测定 6 次, 计算测定结果的 RSD 和 RE(以烘干基计, 6 个标准物质样品水分系数分别为: GBW07450_{水分}=0.8%、GBW07453_{水分}=0.6%、GBW07385_{水分}=0.7%、GBW07386_{水分}=0.5%、GBW07387_{水分}=0.6%、GBW07405a_{水分}=0.6%), 用于验证精密度和准确度, 结果列于表 3。

表 3 方法的精密度和准确度

Table 3 Precision and accuracy of the method

编号 No.	ICP-MS						ICP-OES					
	GBW 07450	GBW 07453	GBW 07385	GBW 07386	GBW 07387	GBW 07405a	GBW 07450	GBW 07453	GBW 07385	GBW 07386	GBW 07387	GBW 07405a
1	50.90	87.54	71.12	65.04	59.39	111.43	51.04	78.24	73.62	65.44	54.45	119.70
2	47.92	84.51	69.02	60.49	55.89	108.65	45.27	86.80	67.66	66.51	60.12	108.77
3	48.85	83.57	70.60	65.46	61.05	107.41	44.13	77.32	72.79	67.16	56.40	117.46
4	50.11	88.01	68.76	63.27	56.70	114.07	46.46	82.26	62.96	63.62	58.56	108.33
5	51.83	85.58	71.88	64.85	55.43	107.92	47.22	81.07	69.81	63.30	55.21	109.36
6	49.45	82.86	68.80	61.27	58.43	113.33	46.07	78.40	68.10	63.53	57.54	111.54
平均值	49.84	85.35	70.03	63.40	57.81	110.47	46.70	80.68	69.16	64.93	57.05	112.53
RSD/%	2.83	2.46	1.92	3.31	3.79	2.60	5.08	4.38	5.62	2.58	3.72	4.32
标准值及其不确定度	48±6	83±7	68±3	62±3	58±2	108±8	48±6	83±7	68±3	62±3	58±2	108±8
RE/%	3.69	2.75	2.90	2.20	-0.32	2.24	-2.79	-2.87	1.67	4.51	-1.67	4.02

注: 精密度、准确度单位为 mg/kg

结果表明, ICP-MS 和 ICP-OES 测定 6 个样品的 RSD 分别为 1.92%~3.79% 和 2.58%~5.62%, RE 分别为 -0.32%~3.69% 和 -2.87%~4.51%, 2 种方法的测定结果无显著性差异 ($p < 0.05$)。由于 ICP-MS 检测系统特性以及先进的电子控制和数据处理技术, 其 RSD 小于 ICP-OES, 重复性更好, 数据更稳定。

2.6 实际样品测定

本实验选择 5 个通过 0.149 mm 孔径筛的风干土壤样品, 每个样品平行测定 6 次, 计算其平均值和 RSD(以烘干基计, 5 个土壤水分系数分别为: A_{水分}=1.2%、B_{水分}=1.4%、C_{水分}=1.0%、D_{水分}=1.5%、E_{水分}=1.2%), 同时做空白试验, 平行测定 2 次, 以验证方法的实用性和分析结果的可靠性, 列于表 4。

空白试验结果如下: ICP-MS 的机读浓度 C_{01} =

0.413 ng/L, C_{02} =0.421 ng/L, 平均值 C_0 =0.417 ng/L, 以定容 100 mL、称样量 0.25 g 计, 空白硼含量为 0.17 mg/kg, 低于检出限; ICP-OES 的机读浓度 C_{01} =0.003 7 ng/L, C_{02} =-0.009 8 ng/L, 平均值 C_0 =-0.006 1 ng/L, 空白硼含量小于检出限。鉴于硼的记忆效应较强, 可能会出现空白硼含量高于检出限的情况, 实验前用低浓度盐酸溶液浸泡并清洗铂坩埚, 并且坩埚尽可能专用, 可以有效避免此类情况的出现。ICP-MS 测定硼元素时, 由低浓度到高浓度产生的记忆效应小, 对结果影响较小^[33]; 由高浓度到低浓度测定时, 仪器的记忆效应较强。针对此问题, 本研究使用 5% 硝酸作为管路清洗液, 并延长进样系统清洗时间来消除干扰, 对 1、5、10、50、100、500 ng/L 硼标准溶液进行测定, 每次测定之后冲洗进样管 1 min(需根据仪器状态、管路长度等条件选择不同仪器的清

表4 硼标准溶液测定后的硼残留量(清洗1 min后)

Table 4 Boron residue determined by boron standard solution (after 1 min cleaning)

标准溶液浓度 Standard solution concentration/($\mu\text{g/L}$)	硼残留量 Boron residue/($\mu\text{g/L}$)	方法允许硼残留量 Method allows boron residue/($\mu\text{g/L}$)	备注 Remark
1	<0.207	0.5	小于检出限
5	<0.207	0.5	小于检出限
10	<0.207	0.5	小于检出限
50	0.385	0.5	小于检出限
100	0.480	0.5	小于检出限
500	0.891	0.5	大于检出限

洗时间),每个浓度点之间测定1次空白值,以此监测仪器的硼本底值,结果列于表4。可见,ICP-MS在测定1~10 $\mu\text{g/L}$ 硼标准溶液后,仪器的硼残留量小于0.207 $\mu\text{g/L}$,以定容100 mL、称样量0.25 g计,空白试样硼含量小于0.08 mg/kg;在测定50~100 $\mu\text{g/L}$ 硼标准溶液后,仪器的硼残留量分别为0.385和0.480 $\mu\text{g/L}$,硼含量分别为0.15和0.19 mg/kg,均小于方法检出限0.20 mg/kg,表明在测定土壤样品硼含量时,控制试样溶液浓度在0~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内,可减少因硼的记忆效应而引入的误差;在测定500 $\mu\text{g/L}$ 硼标准溶液后,仪器的硼残留量为0.891 $\mu\text{g/L}$,硼含量为0.36 mg/kg,大于检出限,表明在测定超出标准曲线范围的样

品后,需对仪器清洗后才能继续测定。鉴于在测定过程中样品硼含量的不确定性,在连续进样分析时,每分析20个样品,测定1次标准曲线中间浓度点和空白值,确认仪器标准曲线是否发生显著变化,以减少仪器产生的误差。

实际样品测定结果列于表5,ICP-MS和ICP-OES的测定结果无显著性差异($p<0.05$),RSD分别为0.99%~1.82%和1.65%~3.64%。2种方法均适用于测定土壤中全硼含量;ICP-OES对低硼样品的RSD较高;ICP-MS有更好的数据稳定性,但仪器成本和运行成本较高,对操作人员的技术要求高。因此,需根据实际情况选择合适的方法。

表5 实际样品测定结果

Table 5 Determination results of actual samples

编号 No.	ICP-MS					ICP-OES				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
1	26.51	37.90	114.16	159.59	76.35	26.05	40.33	112.68	151.16	77.56
2	26.78	39.29	113.27	156.42	76.14	26.01	41.51	114.65	151.66	76.98
3	26.75	38.14	114.66	157.45	78.31	27.55	38.41	115.21	152.26	76.41
4	27.05	37.97	112.49	156.17	78.29	26.01	41.92	110.22	154.55	77.10
5	26.44	39.25	112.60	152.19	76.99	24.61	39.52	113.13	148.96	74.45
6	27.08	39.31	117.65	157.23	76.93	25.63	40.60	109.94	146.13	74.95
平均值	26.77	38.64	114.14	156.51	77.17	25.67	39.82	111.51	148.52	75.33
RSD/%	0.99	1.82	1.68	1.56	1.21	3.64	3.19	1.95	1.93	1.65

注:平行测定6次,单位为mg/kg

3 结论

本研究建立了基于碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定土壤中全硼含量。以 Na_2CO_3 作为熔剂,采用高温碱熔消解土壤样品,使用HCl溶解熔块,并通过ICP-MS测定全硼含量。为验证方

法的有效性,将其与ICP-OES进行对比。结果表明,碱熔法能够彻底消解土壤样品,有效避免硼元素在消解过程中的挥发损失问题。用有证标准物质和实际样品验证方法可行性,该方法灵敏度高、线性范围宽、分析重复性好、准确度高。

相比于 ICP-OES, 该方法稳定性能更佳、工作效率更高、应用范围更广, 可以为土壤分析提供一种可靠的技术手段, 具有广泛的应用前景。

参考文献:

- [1] QU M, HUANG X, GARCÍA-CAPARRÓS P, SHABALA L, FUGLSANG A T, YU M, SHABALA S. Understanding the role of boron in plant adaptation to soil salinity[J]. *Physiologia Plantarum*, 2024, 176(3): e14358.
- [2] 寇娇娇, 王道丽, 杨秋莲. 浅述硼对植物生长发育的重要性[J]. 河南农业, 2020(22): 18.
KOU Jiaojiao, WANG Daoli, YANG Qiulian. On the importance of boron to plant growth and development[J]. *Agriculture of Henan*, 2020(22): 18(in Chinese).
- [3] 乔秀平. 浅谈土壤微量元素硼的作用与含量分布[J]. 现代农村科技, 2017(6): 63-64.
QIAO Xiuping. Discussion on the role and content distribution of trace element boron in soil[J]. *Modern Rural Science and Technology*, 2017(6): 63-64(in Chinese).
- [4] KOHLI S K, KAUR H, KHANNA K, HANDA N, BHARDWAJ R, RINKLEBE J, AHMAD P. Boron in plants: uptake, deficiency and biological potential[J]. *Plant Growth Regulation*, 2023, 100(2): 267-282.
- [5] 马博. 《紫外分光光度法测定硼》检测方法验证[J]. 化工设计通讯, 2021, 47(6): 186-187.
MA Bo. Verification of the detection method of "ultraviolet spectrophotometric determination of boron" [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2021, 47(6): 186-187(in Chinese).
- [6] 王翠翠, 刘小骐, 李艳苹. 改良甲亚胺-H 光度法快速测定硼的不确定度评定[J]. 盐科学与化工, 2022, 51(3): 31-34.
WANG Cuicui, LIU Xiaoqi, LI Yanping. Evaluation of uncertainty in rapid determination of boron by improved methylenimine-H spectrophotometry[J]. *Journal of Salt Science and Chemical Industry*, 2022, 51(3): 31-34(in Chinese).
- [7] 赵志刚, 韦雪梅, 赵华丽, 聂海英. 酸碱滴定法测定硼粉中硼[J]. 化学分析计量, 2023, 32(12): 37-42.
ZHAO Zhigang, WEI Xuemei, ZHAO Huali, NIE Haiying. Determination of boron in boron powder by acid-base titration[J]. *Chemical Analysis and Metrology*, 2023, 32(12): 37-42(in Chinese).
- [8] 刘雅甜, 李甜, 栗生辰, 胡璇, 苗歆悦. 电位滴定法测定硼化锆中硼含量[J]. 山东化工, 2024, 53(7): 125-128.
LIU Yatian, LI Tian, LI Shengchen, HU Xuan, MIAO Xinyue. Determination of boron content in zirconium boride by potentiometric titration method[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2024, 53(7): 125-128(in Chinese).
- [9] 赵志刚, 韦雪梅, 赵华丽. 高氯酸消解电位滴定法测定硼粉纯度[J]. 化学分析计量, 2022, 31(6): 46-49.
ZHAO Zhigang, WEI Xuemei, ZHAO Huali. Determination of the purity of boron powder by potentiometric titration after sample digested by perchloric[J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2022, 31(6): 46-49(in Chinese).
- [10] SARKAR D, ALI SHEIKH A, BATABYAL K, MANDAL B. Boron estimation in soil, plant, and water samples using spectrophotometric methods[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2014, 45(11): 1 538-1 550.
- [11] ZHENG K. Oscillopolarographic determination of trace amount of boron in soil, water and plant samples[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1990, 39(1): 75-79.
- [12] 白彬, 吴子仁, 段雨薇. 电感耦合等离子体质谱法在土壤环境监测中的应用及进展[J]. 化工设计通讯, 2023, 49(5): 152-154.
BAI Bin, WU Ziren, DUAN Yuwei. Application and progress of inductively coupled plasma mass spectrometry in soil environmental monitoring[J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2023, 49(5): 152-154 (in Chinese).
- [13] 肖凡, 张宁, 姜云军, 郭秀平, 王趁荣, 刘璐. 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, 38(6): 50-54.
XIAO Fan, ZHANG Ning, JIANG Yunjun, GUO Xiuping, WANG Chenrong, LIU Lu. Determination of boron in geochemical survey sample by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after acid dissolution in closed system[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(6): 50-54(in Chinese).
- [14] 成勇. 微波消解样品-电感耦合等离子体质谱法测定高纯金属硅中痕量硼[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(1): 82-84.
CHENG Yong. Determination of trace amount of B in high purity Si by ICP-MS using microwave assisted dissolution[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B (Chemical Analysis))*, 2009, 45(1): 82-84(in Chinese).
- [15] 陆萍. 土壤中重金属检测样品前处理技术的应用[J]. 化学工程与装备, 2023(2): 228-230.
LU Ping. Application of pretreatment technology for heavy metal detection samples in soil[J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2023(2): 228-230(in Chinese).

- [16] 刘向磊, 孙文军, 任彧仲, 文田耀, 时志路, 任超. 微波消解-混合模式电感耦合等离子体质谱法测定土壤或沉积物中银、锡、硼[J]. 质谱学报, 2022, 43(4): 522-531.
LIU Xianglei, SUN Wenjun, REN Yuzhong, WEN Tianyao, SHI Zhilu, REN Chao. Determination of silver, tin and boron in soil or sediment samples with microwave digestion by mixed mode inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2022, 43(4): 522-531(in Chinese).
- [17] 高晨, 李志鸿. 碱熔法前处理在地矿及环境样品中无机元素分析测试的研究进展[J]. 环境科学导刊, 2022, 41(3): 86-91, 96.
GAO Chen, LI Zhihong. Research progress of alkali fusion in the detection of inorganic pollutants[J]. Environmental Science Survey, 2022, 41(3): 86-91, 96(in Chinese).
- [18] 赵玲, 冯永明, 李胜生, 时晓露, 王金云. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法测定化探样品中硼和锡[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 355-358.
ZHAO Ling, FENG Yongming, LI Shengsheng, SHI Xiaolu, WANG Jinyun. Determination of boron and tin in geochemical exploration samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry with alkali fusion sample preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(4): 355-358(in Chinese).
- [19] 黄娇. 碱熔阳离子树脂交换-电感耦合等离子体质谱法同时测定土壤样品中硼锆锡碘钨[J]. 化学与粘合, 2021, 43(4): 313-315.
HUANG Jiao. Simultaneous determination of boron, germanium, tin, iodine and tungsten in soil samples by alkali fusion cation resin exchange-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chemistry and Adhesion, 2021, 43(4): 313-315(in Chinese).
- [20] 金倩, 李晓敬, 陈庆芝, 孙孟华, 王文娟, 张雪梅. 碱熔-强酸性阳离子交换树脂分离-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中硼锆钼锡碘钨[J]. 冶金分析, 2020, 40(7): 52-59.
JIN Qian, LI Xiaojing, CHEN Qingzhi, SUN Menghua, WANG Wenjuan, ZHANG Xuemei. Determination of boron, germanium, molybdenum, tin, iodine and tungsten in geological samples by alkaline fusion-strong acid cation exchange resin separation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(7): 52-59(in Chinese).
- [21] 张晓敏, 郭颖超, 刘卫, 姚福存. 离子交换树脂分离—电感耦合等离子体质谱法测定土壤中的碘硼锆锡钼磷钨钼[J]. 黄金, 2019, 40(7): 82-85.
ZHANG Xiaomin, GUO Yingchao, LIU Wei, YAO Fucun. Determination of iodine, boron, germanium, tin, arsenic, phosphorus, molybdenum and tantalum in soil samples by cationic exchange resin separation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Gold, 2019, 40(7): 82-85(in Chinese).
- [22] 李璐明. ICP-AES 法对土壤中全硼含量的测定[J]. 石油和化工设备, 2023, 26(8): 47-49.
LI Luming. Determination of total boron content in soil by ICP-AES[J]. Petro & Chemical Equipment, 2023, 26(8): 47-49(in Chinese).
- [23] 曹宁宁, 张兆鑫, 李佳昊, 卢婷婷, 苏方方, 张凯, 石勇丽. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法同时测定土壤中 4 种金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(5): 593-599.
CAO Ningning, ZHANG Zhaoxin, LI Jiahao, LU Tingting, SU Fangfang, ZHANG Kai, SHI Yongli. Simultaneous determination of four metal elements in soil by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) with alkali melting[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(5): 593-599(in Chinese).
- [24] 栾日坚, 李艳香, 张娟, 张玉强, 马明, 李兆燕. 碱熔-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)直接测定高纯稀土荧光粉中微量杂质元素[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(2): 24-28.
LUAN Rijian, LI Yanxiang, ZHANG Juan, ZHANG Yuqiang, MA Ming, LI Zhaoyan. Direct determination of trace impurity elements in high purity rare earth phosphor powder by alkali fusion-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(2): 24-28(in Chinese).
- [25] 李献华, 刘颖, 涂湘林, 胡光黔, 曾文. 硅酸盐岩石化学组成的 ICP-AES 和 ICP-MS 准确测定: 酸溶与碱熔分解样品方法的对比[J]. 地球化学, 2002, 31(3): 289-294.
LI Xianhua, LIU Ying, TU Xianglin, HU Guangqian, ZENG Wen. Precise determination of chemical compositions in silicate rocks using ICP-AES and ICP-MS: a comparative study of sample digestion techniques of alkali fusion and acid dissolution[J]. Geochimica, 2002, 31(3): 289-294(in Chinese).
- [26] 周国兴, 刘玺祥, 崔德松. 碱熔 ICP-MS 法测定岩石样品中稀土等 28 种金属元素[J]. 质谱学报, 2010, 31(2): 120-124.
ZHOU Guoxing, LIU Xixiang, CUI Desong. Determination of 28 elements including rare earth elements by ICP-

- MS in alkali melted rock sample[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(2): 120-124(in Chinese).
- [27] 张安丰, 杨博为, 王永鑫, 庞文品, 毛珂, 金修齐. 动能歧视(KED)-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定贵州沉积型稀土矿中 16 种稀土元素[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(5): 575-585.
- ZHANG Anfeng, YANG Bowei, WANG Yongxin, PANG Wenpin, MAO Ke, JIN Xiuqi. Determination of 16 rare earth elements in sedimentary rare earth ores in Guizhou Province by inductively coupled plasma mass spectrometry with kinetic energy discrimination (KED)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(5): 575-585(in Chinese).
- [28] 刘金龙, 何汉江, 冯慧琳, 张霞, 王艳超. 阳离子树脂交换分离-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定地质石膏样品中硼[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 883-887.
- LIU Jinlong, HE Hanjiang, FENG Huilin, ZHANG Xia, WANG Yanchao. Determination of boron in geological gypsum samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with cationic resin exchange separation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 883-887(in Chinese).
- [29] 林秋婷, 陈晨, 刘海洋. 硼的地球化学性质及其在俯冲带的循环与成矿初探[J]. 岩石学报, 2020, 36(1): 5-12.
- LIN Qiuting, CHEN Chen, LIU Haiyang. Boron prospecting based on boron cycling in subduction zone[J]. Acta Petrologica Sinica, 2020, 36(1): 5-12(in Chinese).
- [30] 蒿艳飞, 陈璐, 辜洋建, 李云龙, 毕建玲, 高玉花. 石墨消解-电感耦合等离子体光谱法测定土壤中全硼[J]. 化学分析计量, 2023, 32(6): 57-60.
- HAO Yanfei, CHEN Lu, GU Yangjian, LI Yunlong, BI Jianling, GAO Yuhua. Determination of total boron in soil by graphite digestion-inductively coupled plasma spectrometry[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2023, 32(6): 57-60(in Chinese).
- [31] 易田芳, 向勇, 蒋建军, 彭礼枚. 四酸微波消解-电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定土壤和沉积物中全硼含量[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(6): 576-581.
- YI Tianfang, XIANG Yong, JIANG Jianjun, PENG Limei. Determination of total boron in soil and deposit by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy with four acids-microwave digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(6): 576-581(in Chinese).
- [32] 张征莲, 唐碧玉, 古行乾, 施意华, 李姿梦. 乙醇增敏-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定土壤中的全硼[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(12): 1 402-1 407.
- ZHANG Zhenglian, TANG Biyu, GU Xingqian, SHI Yihua, LI Zimeng. Determination of boron in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ethanol sensitization[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(12): 1 402-1 407(in Chinese).
- [33] 李梅英. 电感耦合等离子质谱法测定水中硼元素消除记忆效应[J]. 城市建设理论研究, 2017(11): 274-275.
- LI Meiyong. Determination of Hg in surface water by ICP-MS and elimination of its memory effect[J]. Urban Construction Theory Research, 2017(11): 274-275(in Chinese).

(收稿日期: 2024-07-22; 修回日期: 2024-10-18)