

土壤和植物中钼硼测定方法的比较

刘 鹏¹ , 吴建之² , 杨玉爱³

(1. 浙江师范大学生命与环境学院,浙江 金华 321004;2. 浙江大学分析测试中心,浙江 杭州 310023;
3. 浙江大学资源科学系,浙江 杭州 310029)

摘 要: 介绍并比较了土壤和植物中全钼、全硼及土壤中有效钼、有效硼的各种测试方法,分析了它们的优缺点,有利于选择适宜的钼、硼测定方法。

关键词: 钼测定; 硼测定; 土壤; 植物

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2001)03 – 0183 – 03

Comparison of Determination Methods for both Total and Effective Molybdenum, Boron in Soil and Plant

LIU Peng¹, WU Jian-zhi², YANG Yu-ai³

(1. College of Life and Environment Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004; 2. Analyzing and Testing Center, Zhejiang Normal University, Hangzhou 310023 China; 3. Department of Resource Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029 China)

Abstract: This paper compares various published determination methods for total and effective molybdenum boron in soil and plant, respectively. The advantages and shortcomings of these determination methods were evaluated. This study is favorable to selection of appropriate determination methods for the further research works. .

Keywords: determination of molybdenum; determination of boron; soil; plant

钼和硼都是植物的必需微量元素,也是土壤和植物体中含量最低的元素之一,其测定较为复杂,测试方法也较多,如何结合具体的实验条件,最大程度地提高钼、硼测定的精确性,选择最适宜的测定方法是钼、硼营养研究获得成功的重要保证,因而把钼、硼的各测定方法加以综述和比较对于土壤学和农业化学的研究工作具有一定的意义。由于土壤和植物中全钼、全硼的测定方法基本上相同,只是植物样品需要先经过灰化(干灰法),因此我们将土壤和植物中全钼、全硼的测定方法一起来讨论。

1 全钼的测定

目前,常用于土壤和植物中全钼测定的方法有原子吸收分光光度法、分光光度法(比色法)、等离子体发射光谱法(ICP)和极谱法。采用原子吸收分光光度法测钼,因钼的原子化所需的能量高,常用的空气 – 乙炔火焰测钼时往往只有部分钼被

收稿日期: 2000 – 07 – 26

基金项目:浙江省自然科学基金和浙江省分析测试基金资助项目

作者简介:刘 鹏(1965—),男,湖南冷水江市人,浙江师范大学生命与环境学院副教授,博士。从事植物营养学、植物生态学、植物区系和植物地理研究。

原子化,测定灵敏度较低,而且碱土金属对测定也有干扰,因而一般要用 N₂O – 乙炔高温火焰或石墨炉无焰原子化方法,才可确保灵敏度,但其过程较复杂,测定成本高,故现在该方法较少用于测钼。如能采用二硫酚 – MIBK 或 8 – 羟基喹啉 – MIBK 等试剂进行钼的萃取,可以较简单地避免原子吸收分光光度法测钼的干扰。分光光度法是测钼的经典方法,该方法测定的灵敏度较高,所需的仪器条件简单,但对显色条件要求非常严格,易产生干扰和误差,稳定性也较差。由于土壤和植物中钼的含量较低,一般需用试剂萃取后再比色。比色法中又有硫氰酸钾法(KCNS法)和二硫酚法,前者用 KCNS 与 Mo⁵⁺形成黄色络合物,后者用二硫酚与 Mo⁶⁺形成绿色络合物,络合物用有机溶剂萃取后再进行比色。两种方法中以硫氰酸钾法更常用。也有用二硫酚在酸性条件下形成难溶性络合物,再用乙酸异戊酯提取后进行比色。等离子体发射光谱法(ICP法)用于钼的测定,灵敏度高,准确性好,干扰少和线性范围广,且可进行溶液多元素的同时测定,工作效率较高,但仪器非常昂贵,试剂成本高,一般的实验室难以承受。极谱法为邓家祺等(1963)^[1]建立的用极谱催化波测钼的方法,灵敏度极高(最高可检测 6 × 10⁻⁵ mg · kg⁻¹的钼),稳定性好,设备要求也不高,试剂成本低,时至今

日,仍然是现有分析方法中最灵敏的方法。极谱法进行样品处理时有酸溶和碱溶两种方法,车骊和樊亚东(1993)^[2]认为酸溶法土壤试样组成复杂,干扰因素较多,消煮液需经分离后才能加底液测定,准确度较低,而碱溶法的试样中钼与大量的二、三价金属离子分离,熔融液经分离后可直接加底液测定,操作较为简便,可以被广泛采用。万耀星等(1988)^[3]认为对植物全钼测定采用干灰化后,用盐酸处理灰分制得的测试液,加底液后直接用催化极谱测定效果非常好。不过目前国内原用于测钼的进口极谱仪大多老化,而国产的极谱仪准确度与进口极谱仪相比仍有较大差距,影响了极谱法钼测定的运用。

此外,还有无机耦合反应化学发光法、催化光度法、离子色谱法及电弧发射光谱法、火焰发射光谱法和中子活化法等用于测定土壤植物、动物或水中的钼。

2 有效钼的测定

用于测定土壤和植物中全钼的方法同样可用于土壤中有有效钼的测定,两者并无本质区别,其不同之处在于土样的处理。目前常以一种试剂(溶液)将土壤中能被溶解或代换出来的钼作为有效态钼的含量。可用于土壤有效钼的提取剂,有热水、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵、 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 、Tamm 试剂等。也有用阴离子交换树脂作为提取剂。现最为广泛使用的试剂为 Tamm 试剂($\text{pH}3.3$ 的草酸-草酸铵溶液),该试剂具有弱酸性、还原性、阴离子代换作用和络合作用,缓冲容量大,钼的浸提量与生物反应的相关性好。Tamm 试剂浸提后,一般采用钼-苯羟乙酸-氯酸钠体系催化极谱法测定有效钼的含量,对草酸盐的干扰用均烧处理。 Fe 、 Mo 的干扰用强酸性阳离子交换树脂静置处理分离。戴自强(1986)^[4]认为以 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 来消化 Tamm 试剂的浸出液,然后再用硫酸-苯羟乙酸-氯酸钾体系的底液测钼, Fe 的干扰作用大大降低。万耀星等(1988)^[3]提出 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化的方法,在平行测定的结果中变异大,不易达到较高的精密度,建议用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 三酸一次消化,简化了步骤,对干扰物草酸盐的破坏更为彻底,且能保持消化后残留物处于湿润状态,不致于产生过度干燥的情况,很适用于批量分析。由于 Tamm 试剂能溶解相当数量的铁铝氧化物,得到的结果往往偏高,尤其在缺钼的酸性土壤中,不能较好地反映植物需钼的真实情况,因而有人在不断探索更好的浸提剂。朱端卫和刘雄德(1991)^[5]采用柠檬酸缓冲剂($\text{pH}3.3$, $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)作为浸提剂,再用示波极谱法测定的新方法,通过蔬菜地有效钼和多种蔬菜吸钼的相关性、钼肥效应及土壤对钼的固定的关系^[6]等实验,认为该方法是一种有效、实用的土壤有效钼测定的方法。

3 全硼的测定

与全钼测定相似,我们将土壤和植物中全硼的测定方法一起讨论。能用于硼测定的方法很多,有分光光度法(比色法)、原子吸收分光光度法(AAS)、电感耦合等离子原子发射光谱法(TCP-AES)、电化学分析法(选择电极测定)(Carison, 1968)、离子质谱法、极谱法、荧光法、火焰光度法、滴定法(普遍滴定、电位滴定、电量滴定)、旋光法、中子分析法及质子活化法等。其中不少方法操作简单,灵敏度高,准确性好,但因条件限制,如原子吸收分光光度法需用氧化亚氮加乙炔或加氢气火焰进行原子化;中子分析需用中子源;离子选择电极法需将样品硼氟化,再用四氟硼酸根离子选择性电极测定,对电极要求十分严格;ICP-AES、离子质谱法、荧光法、旋光法所需用的仪器较昂贵,测试费用高。目前,大多数的实验室最常规的方法是比色法(分光光度法),该方法所需的仪器条件简单,测定的灵敏度较高,被广泛使用。虽然在稳定性和重复性方面存在不少问题,但通过多年努力,该方法不断得到改进和完善。根据显色试剂,比色分析法可分为 4 类:①蒸干显色法,将含有硼酸的试液与显色剂在蒸干固时形成有色化合物,然后用有机溶剂溶解,再进行比色测定。姜黄素和醋酸介质姜黄素是最常用的试剂,其灵敏度高,特别适用于土壤和植物中硼的微量测定,只是其对操作条件要求很严,蒸发的温度和速度以及试剂的用量都会对分析结果有很大的影响,较难以把握。②浓硫酸溶液显色法,用浓硫酸作脱水剂,使硼以 B^{3+} 形态存在,然后与显色剂形成络合物。多为蒽醌(Anthraquinone)类显色剂,包括醌黄素(Quinalizarin)、胭脂红(Carime)、四羟蒽醌、二蒽醌胺^[7],该法可避免许多金属离子的干扰作用,但浓硫酸使操作不方便。③三元络合物萃取比色法,硼与负电性的配位体形成络阴离子,再与碱性染料阳离子组成离子缔合物,用有机溶剂萃取后进行测定。碱性染料常用次甲基蓝孔雀绿,萃取剂常用二氯乙烷、苯等。该法灵敏度极高,但因次甲基蓝本身有少许被萃取,空白值偏高。④水溶液显色法,硼与某些有机试剂在水溶液中显色。最常见的是甲亚胺法^[20],该法操作方便,范围广,可用于自动化分析,但灵敏度较低,干扰因素较多。尽管甲亚胺法缺点不少,目前仍被广泛使用,且不少人对该法不断改进,如加乙二胺四乙酸二钠消除铁铝等金属离子干扰^[4];加酸性高锰酸钾消除有机质干扰;用 2 cm 的比色皿进行比色可测定低硼样品中的硼;张新明(1996)^[8]讨论了甲亚胺法中所用缓冲溶液最适宜的 pH 值和组成成分,认为不同组成的缓冲液和同一缓冲液不同 pH 值对甲亚胺测硼的灵敏度有显著影响,因此,不同土壤和植物的硼测定要认真选择适宜的缓冲液和 pH 值。浙江大学资源科学系(原浙江农业大学土化系)微量元素分析实验室多年来一直对甲亚胺法进行改进,形成了一套系统、准确、稳定的甲亚胺

测硼法^[9],且成功研制了粉状甲亚胺试剂^[10],实验前将粉状甲亚胺试剂配成溶液即可使用。试验表明,我们所合成的粉状甲亚胺试剂与进口产品在吸光特性、测定范围、稳定时间、精密密度上完全一样,价格低,产率高,宜在发展中国家广泛推广。此外,由北京信通科学仪器公司研制的已获国家专利的新型分析仪器—离子质谱计 ST—IMS88^[11]已成功用于硼元素的分析,具有操作简单、灵敏度高(ppb 级)、干扰来源少、测量准确度和精密度高(在 0.2 mg·kg⁻¹ 以下的低浓度测量中,精密密度优于 3%)、分析速度快等优点,只是该测定中需硼稳定同位素,试剂购买和准备有一定的难度。

4 有效硼测定

目前用于土壤中有效硼测定的主要是姜黄比色法和甲亚胺比色法。不少研究都对上述两种方法测定土壤有效硼的各种环节进行了探讨和完善,以求更加简便、实用、准确和稳定。如在使用无硼仪器上,Gupta(1969)^[12]报道使用 Pyrex 玻璃效果好,但后人认为难于保证仪器无硼,且煮沸后快速冷却易损坏仪器;也有人^[13]提出用塑料离心管或塑料袋提取,但因它们电导率低,加热提取的量可能与玻璃仪直接加热煮沸不一致,且操作不便。王正银(1972)^[14]通过试验证实,用铝质易拉罐代替石英和塑料器皿,相对偏差小,精密度高,可考虑推广使用。在甲亚胺法测土壤有效硼时脱色方法上,有灼烧法、活性碳脱色法、H₂O₂ 脱色法、KMnO₄ 脱色法和扣除本底法,王治荣和王运华(1991)^[15]在进行比较分析后,认为扣除本底法明显优于 KMnO₄ 脱色法,具有较高的精密度和准确度,可消除来自土壤浸出液中很深的有机质颜色干扰。孙励敬等(1983)^[13]应用甲亚胺—H 流动注射分光光度法进行土壤有效硼的测定,发现该方法与姜黄法、电感耦合等离子发射光谱法测定结果相一致。董慕新等(1990)^[16]认为姜黄素法测土壤有效硼灵敏度和准确性都优于甲亚胺比色法,且对姜黄素法测土壤有效硼的提取液制备、凝聚剂的选择、显色的温度和时间进行了标准化。张新明(1996)^[18]建议使用 pH6.5±0.5 的磷酸氢二铵—磷酸缓冲溶液及 1% EDTA 作为甲亚胺—H 测定土壤有效硼(CaCl₂)的适宜条件。沈运河等(1995)^[17]根据农村土壤有效钼诊断的需要,建立了甲亚胺目视比色法(速测法),测定速度快,测定结果可靠,可在农村推广。另一方面,虽然土壤热水性硼(HWSB)50 多年来一直作为植物营养学中土壤有效硼的标准,至今仍被绝大多数人所接受,但也有不少人^[18]认为土壤 HWSB 并不能反映所有土壤的供硼能力,且热水性硼的沸腾时间和程度不易控制,认为干扰大,测定值误差大,作为土壤供硼能力的标准需重新讨论。Li 等(1991)^[18]认为 0.05 mol·L⁻¹HCl 提取的有效硼与土壤中生长植物的含硼量相关性最好。Lombin(1985)^[19]认为 10% NaAC+3% HAC 浸提有效硼最佳。Jin 等(1987)^[20]发现甘露醇提取的硼与植物有很好的相关

性。戴自强(1982)^[4]报道用 0.1% MgSO₄·7H₂O 代替热水作浸提液是可行的,且具有过滤速度快和滤液澄清透明的优点。此外,还有人认为可用硫酸、磷酸、甘露醇—CaCl₂+树脂、NH₄HCO₃—DTPA 作浸提剂。

参考文献:

[1] 邓家祺,等. 复旦大学学报(自然科学版),1964,**11**(2):197—202.

[2] 车 骊,樊亚东. 氢氧化钠熔融电极谱法测定土壤全钼[J]. 土壤肥料,1993,(5):47—48.

[3] 万耀星,刘雄德,李正艳. 土壤有效钼及植物全钼的示波极谱测定[J]. 土壤通报,1985,**19**(1):43—46.

[4] 戴自强. 应用甲亚胺测定土壤和植株中硼的研究[J]. 土壤通报,1982,(6):37—41.

[5] 朱端卫,刘雄德. 柠檬酸提取土壤有效钼新方法的研究[J]. 土壤学报,1991,**28**(3):339—343.

[6] 朱端卫. 蔬菜地土壤供钼临界值研究[J]. 土壤肥料,1998,(3):29—32.

[7] Berg K C and Troug E. Boron determination in soils and plants [J]. *Ind Eng Chem*, 1939, 11: 540.

[8] 张新明,Winkleman G E. 影响甲胺—H 测硼法灵敏度有关条件的研究[J]. 土壤通报,1996,**27**(2):95—96.

[9] 杨玉爱,谢振翅. “中国油料籽作物硼、锌营养调控”研究项目成果简介[J]. 土壤学报,1995,**32**(4):449—452.

[10] Wei Y Z and Zarcines B A. An improved procedure for the extraction of plant available soil boron[C]. In : Bell R W, and Rerkasem B eds: Boron in Soil and Plants. Kluwer Academic Publishers, 1997, 77—81.

[11] 黄庆文,林英钊. 一种测量微量硼的新方法[J]. 科学通报,1991,21: 1 626—1 629.

[12] Gupta U C. *Pro Soil Sci Soc Am*, 1969, 33: 929—932.

[13] 孙励敬,孙哲萍,李 琳,等. 土壤有效硼的甲亚胺—H 流动注射分光光度测定[J]. 土壤通报,1983,(5): 41—43.

[14] 王正银. 用铝质器皿提取紫色土有效硼的研究[J]. 土壤通报,1997,**23**(1): 45—47.

[15] 王治荣,王运华. 甲亚胺法测定土壤有效硼时脱色方法的研究[J]. 土壤肥料,1991,(2):42—44.

[16] 董慕新,李玉芳,朱克庄,等. 土壤有效硼测定方法标准化研究[J]. 土壤肥料,1990,(3): 30—32.

[17] 沈运河,赵 伟,孙玉文. 土壤有效硼速测方法的研究[J]. 安徽农业科学,**23**(4): 365—366.

[18] Li R and Gupta U C. Extraction of soil B for predicting its availability to plants[J]. *Commun Soil Sci Plant Anal*, 1991, 22: 10 003—10 012.

[19] Lombin G. Micronutrient soil tests for the semi—arid Savannah of Nigeria: boron and molybdenum[J]. *Soil Sci Plant Nutr*, 1985, 31: 1—11.

[20] Jin J Y, et al. Distribution and plant availability of soil boron fraction[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1987, 51: 1 228—1 231.