

同位素稀释电感耦合等离子体质谱法测定高纯石英中痕量硼

姚海云^{1,2}, 谭靖², 郭冬发², 崔建勇²,
罗明标¹, 武朝晖², 张彦辉²

(1. 东华理工学院应用化学系, 江西 抚州 344000;

2. 核工业北京地质研究院分析测试研究中心, 北京 100029)

摘要: 应用同位素稀释电感耦合等离子体质谱法(D-ICP-MS)测定地质标样(GSD-4和GSD-8)和高纯石英中的痕量硼。样品处理采用低温密封焖罐酸溶样技术,将样品与稀释剂充分混匀,硼损失较小。硼元素在碱性条件下主要以 $B(OH)_4^-$ 形式存在于溶液中,可被硼特效离子交换树脂所交换吸附,故能很好地与大部分基体元素分离,从而减少基体效应。测定结果表明:该方法测定痕量硼具有较高的准确度和精密度,且方法的检出限低,可达 51.7 ng/g ,是准确定量测定痕量硼的理想方法。

关键词: 质谱学; 痕量硼测定; 同位素稀释电感耦合等离子体质谱(D-ICP-MS); 高纯石英; 硼特效离子交换树脂

中图分类号: O 657.63; O 612.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2004)02-77-07

Determination of Boron in High Purity Quartz by Isotope Dilution-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

YAO Hai-yun^{1,2}, TAN Jing², GUO Dong-fa², CUI Jian-yong²,
LUO Ming-biao¹, WU Zhao-hui², ZHANG Yan-hui²

(1. Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China;

2. Center of Analysis, Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: The technology of the determination of boron in high purity quartz by isotope dilution ICP-MS was reported in this paper. In airproof vessel, sample was dissolved by acid at a proper temperature, so sample and spike mixing was well and the losing of boron was little. In the alkaline solution, boron was in the form of $B(OH)_4^-$ which can be absorbed by boron specific ion exchange resin, so boron was separated from the great mass of matrix and the matrix effect of ICP-MS was insignificant. The results of GSD-4, GSD-8 and high purity quartz indicate good accuracy and precision, and the detection limit was 51.7 ng/g . So D-ICP-MS was a perfect technique to determine trace boron.

Key words: mass spectrometry; determination of trace boron; isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (D-ICP-MS); high purity quartz; boron specific ion exchange resin

收稿日期: 2003-11-25; 修回日期: 2004-03-04

作者简介: 姚海云(1976~), 男(汉族), 江西新干人, 硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: yhaiyun2001@sina.com

高纯石英是半导体和光电子产业不可缺少的材料, 一般用来制造电子和光纤配套石英玻璃。在电子信息技术成为发展主流的今天, 高纯石英的应用很广。通常这些高新技术对石英原料的纯度要求甚高。如硼元素超标时, 对单晶硅质量的影响将是致命的; 在纯硅中掺入 1 ppm 的硼元素, 就可使其电阻率从 2.1×10^3 欧·厘米降低至零点几欧·厘米, 足见控制材料中硼含量的重要性^[1]。

目前硼的测定方法主要有分光光度法、荧光光度法、电化学分析法、ICP-AES 法和 ICP-MS 法。分光光度法一般不适用于测定硼含量较低的样品, 对石英中痕量硼的测定显然也是不适宜的; 荧光光度法因对 pH 和温度十分敏感, 且产生干扰的物质众多而较少被采用; 电化学分析法所使用的电极易受溶液中污染物质的影响, 其稳定性和重现性比分光光度法还差; ICP-AES 法可同时测定包括硼在内的多种痕量元素, 且检出限很低, 但该方法的不足之处在于其精密度相对较差, 操作比较繁琐, 分析速度慢^[2]; ICP-MS 法由于能简便、快速、准确地进行多元素的同时测定, 且检出限比 ICP-AES 低 1~2 数量级而受到重视^[3]。但是, ICP-MS 在分析这些样品时, 也可能碰到一些困难: 待测元素可能在样品处理过程中损失; 样品溶液成分复杂, 雾化器易被堵塞或采样锥易产生堆积引起信号的漂移。这些因素都可能大大影响 ICP-MS 分析的准确度和精密度。

同位素稀释(D)法是在试样处理前加入待测元素的富集同位素, 利用同位素比值的变化来定量测定待测元素浓度的方法。它可以有效消除样品处理过程中元素的损失和测定过程中基体效应、等离子体源的变化和信号漂移等因素对测量准确度的影响。在 D 法中, 通过测定不存在质谱干扰的同位素可极大地消除系统误差。因此在现有痕量分析技术中, D 法是可提供最精确浓度值的分析方法之一。在 ICP-MS 技术应用之前, 应用于 D 法的质谱技术主要有热电离质谱、电子轰击电离质谱、火花源质谱和等离子体质谱。而 ICP-MS 技术提供的高灵敏度、宽线性动态范围、分析速度快以及支持多元素的同时测定等优势是这些质谱技术无可比拟的^[4]。

本工作拟采用减压分离富集柱实现痕量硼与基体元素钠等的分离, 具有痕量硼的富集倍数

高、基体分离效果好, 且操作简便、能同时进行多柱分离以及能耗小等优点。

1 实验原理

同位素稀释法作为一种绝对分析法, 是目前比较公认的最准确的方法。同位素稀释法计算硼含量的公式如式(1)^[5]:

$$C_p = C_s \cdot \frac{M_p \cdot W_s}{M_s \cdot W_p} \cdot \frac{\left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_s - \left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_m}{\left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_p - \left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_m} \cdot \left[1 + \frac{\left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_p}{\left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_m} \right] \quad (1)$$

式(1)中, C_p 为试样中硼的含量($\mu\text{g/g}$); C_s 为稀释剂溶液中硼的含量($\mu\text{g/g}$); W_p 为试样称取量(g); W_s 为稀释剂溶液的加入量(g); M_p 为试样中硼的平均原子量; M_s 为稀释剂溶液中硼的平均原子量; $\left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_p$ 为试样硼同位素比值; $\left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_m$ 为混合硼同位素比值; $\left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_s$ 为硼稀释剂同位素比值。

当平行空白实验的本底超过试样中待测元素含量的 1% 时, 应对试样中的待测元素含量进行空白校正, 校正公式如式(2):

$$C_{pas} = \frac{C_p \times W_p - C_{BL}}{W_p} \quad (2)$$

式(2)中, C_{pas} 为经空白校正后的试样中硼的含量($\mu\text{g/g}$); C_p 为试样中硼的含量($\mu\text{g/g}$); C_{BL} 为全流程空白中硼的量(μg); W_p 为试样称取量(g)。

由式(2)经过微分得到最佳稀释比^[6], 如式(3):

$$\left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_{opt} = \sqrt{\left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_s \cdot \left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_p} \quad (3)$$

式(3)中, $\left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_{opt}$ 为混合样中最佳的同位素比值; $\left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_s$ 为硼稀释剂同位素比值; $\left[\frac{^{10}\text{B}}{^{11}\text{B}} \right]_p$ 为试样硼同位素比值。

当稀释比为最佳稀释比时, 由同位素稀释法方程求得的结果误差最小。但上述计算并没有考虑仪器的测量条件。在上述条件下, 同位素的测量精密度可能并非最佳, 而同位素比值接近 1 时, 同位素比值的测量精密度最高。我们认为应综合考虑上述两种情况, 稀释剂的加入量应足以使样品中的同位素比值发生明显的变化, 在满足测量精密度的情况下, 再考虑最佳稀释比, 通常

都应使得在加入稀释剂后两个同位素的强度比值接近 1, 从而可获得最佳的精度。

2 实验部分

2.1 主要仪器与材料

高分辨等离子体质谱仪: 美国 Finnigan MAT 公司产品, 包括 ICP 发生器 (27.1 MHz, 2 kW) 及常规进样系统、真空系统和电磁双聚焦质量分析器、电子倍增器及电子学单元、系统控制及数据采集处理系统。

减压分离富集柱装置结构 (示于图 1): 分离柱使用石英玻璃管加工而成, 减压室由有机玻璃加工而成, 外接一真空泵。分离柱柱径 4 mm, 柱长 100 mm, 石英筛板孔径 200~250 目; 硼特效

离子交换树脂: AMBERLITE IRA-743, 60~80 目。

实验所用器皿均为石英或聚四氟乙烯材料。

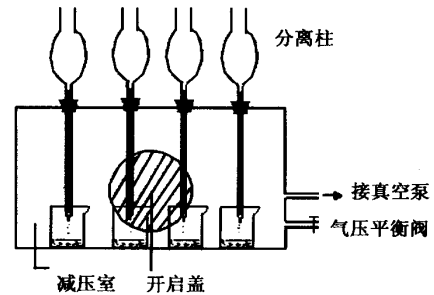


图 1 减压分离富集装置示意图

Fig 1 Sketch map of reduce-pressed instrument of separation and preconcentration

2.2 仪器测量条件

测量条件列于表 1。

表 1 仪器测量条件

Table 1 Parameters for measurement by HR-ICP-MS

参数	量值	参数	量值
ICP 入射功率	1 100 W	整形电压	125.50 V
冷却气流量	13.86 L/min	旋转四极杆 1	-1.40 V
辅助气流量	0.77 L/min	旋转四极杆 2	-0.76 V
载气流量	0.955 L/min	聚焦四极杆 1	-11.89 V
引出电压	-2 000.0 V	聚焦四极杆 2	-1.68 V
聚焦电压	-746.5 V	MATSUDA 板压	86.58 V
X-偏转电压	-0.20 V	SEM 偏转电压	-67.00 V
Y-偏转电压	10.77 V	SEM 高压	1 650.0 V

2.3 主要试剂

硝酸: 优级纯, 经亚沸蒸馏纯化; 氢氟酸: MOS 级; 盐酸: 优级纯, 经亚沸蒸馏纯化; 甘露醇: 1%; 水: 18.2 MΩ 超纯水; 硼同位素标准物质 IRMM-IRM-011: ¹⁰B 含量 19.824%, ¹¹B 含量 80.176%; 天然硼溶液: 10.615 μg 硼/g; 硼稀释剂物质: 固体粉末, 北京大学提供; 硼稀释剂溶液: 配制后经标定为 1.534 9 μg 硼/g 和 3.273 5 μg 硼/g; 其它试剂除说明外均为优级纯。

2.4 实验步骤

2.4.1 装柱 将硼特效离子交换树脂湿法装入色谱分离柱中, 柱床高 60 mm, 用超纯水和 1 mol/L 盐酸反复淋洗分离柱, 再用 3 mol/L 氨水

调节, 最后用超纯水洗至中性, 待用; 由于真空泵功率固定, 整个分离富集过程流速比较稳定, 均为 0.5~1 mL/min。

2.4.2 上柱、洗脱 将已调节为碱性的样品溶液注入色谱分离柱的储液槽中, 关闭气压平衡阀和开启盖, 连接并开启真空泵, 溶液自动从柱中流出, 全部溶液上柱完毕后, 按同样的方法依次用 3 mL 水、1 mL 3 mol/L 氨水、3 mL 水洗杂, 保持零空床体积, 过柱液和洗杂液弃去不用。再用 2 mL 1 mol/L 盐酸分 2 次洗脱树脂上吸附的硼, 全部承接于一塑料小烧杯中, 低温蒸至近干, 2% 硝酸提取, 供 ICP-MS 测定硼同位素比值。最后用超纯水和 1 mol/L 盐酸反复淋洗分离柱, 再

用 3 mol/L 氨水调节, 最后用超纯水洗至中性, 分离柱待用。

2.4.3 全流程空白的制备 于聚四氟乙烯坩埚(带盖)中, 准确加入硼稀释剂溶液(精确至 0.1 mg), 其它步骤与 2.4.4 项相同。

2.4.4 试样制备 准确称取若干份 0.05~1 g 左右试样, 置于聚四氟乙烯坩埚(带盖)中, 按稀释比约为 1 于试样中加入一定量的硼稀释剂溶液(精确至 0.1 mg)。在上述试样中各加入 2 mL 氢氟酸, 2 mL 硝酸或盐酸及 0.1~0.5 mL 1% 甘露醇(使甘露醇与硼的摩尔比大于 2)。低温(120~200)加热至试样完全溶解并使同位素均一化, 待蒸发至近干时加入 1 mL 6 mol/L 的盐酸继续加热。取出, 冷却后用氨水将溶液调至 pH 10~11, 离心分离沉淀, 取上层清液上柱, 再用 2 mL 1 mol/L 盐酸分 2 次洗脱树脂上吸附的硼, 分别承接于聚四氟乙烯小杯中, 低温蒸至近干, 2% 硝酸提取, 供 ICP-MS 测定硼同位素比值。

2.4.5 硼同位素比值测定 优化 ICP-MS 仪器工作参数后, 先测定 5 mL 空白溶液(2% HNO₃)中 ¹⁰B 和 ¹¹B 离子流计数强度。再向该空白中加入 0.1~0.5 mL 硼同位素标准溶液, 测定该溶液中 ¹⁰B 和 ¹¹B 离子流计数强度。该离子流强度减去空白中离子流计数强度, 得到硼同位素标准的 ¹⁰B/¹¹B 值(R_{10/11}标准测量值), 由已知的 ¹⁰B/¹¹B 参考值(R_{10/11}标准参考值)修正检测器的质量歧视效应, 得到校正系数(*f*):

$$f = R_{10/11\text{标准参考值}} / R_{10/11\text{标准测量值}} \quad (4)$$

用同样的方法测定样品溶液中 ¹⁰B 和 ¹¹B 离子流计数净强度, 得到 ¹⁰B/¹¹B 测量值(R_{10/11}样品测量), 用 *f* 校正测量值获得分析结果(R_{10/11}样品结果), 如式(5):

$$R_{10/11\text{样品结果}} = R_{10/11\text{样品测量}} \times f \quad (5)$$

同样方法可以测定硼稀释剂溶液中的 R_{10/11}稀释剂测量, 可得 R_{10/11}稀释剂结果值。

3 结果与讨论

3.1 质谱干扰

ICP-MS 测定硼同位素丰度比值过程中存在双电荷离子干扰、多原子离子峰干扰和背景质谱干扰等多种干扰。这些干扰会影响同位素的离子强度, 从而改变同位素的比值而影响 ICP-MS 分析结果的准确度。

双电荷离子干扰的具体表现为 ¹⁹F²⁺、²⁰Ne²⁺、²¹Ne²⁺ 干扰 ¹⁰B, ²¹Ne²⁺、²²Ne²⁺ 干扰 ¹¹B, 其中 F 的干扰可通过低温蒸发溶样过程中加入 HF 而消除, Ne 的干扰可通过尽量降低 ICP-MS 的入射功率, 减小 Ne 的电离机会来减弱或消除; 多原子离子峰干扰具体表现为 ⁹Be¹H 干扰 ¹⁰B, ¹⁰B¹H、⁹Be²H 干扰 ¹¹B, 可通过离子交换树脂将 Be 去除以消除; ¹²C 低质量尾部的质谱峰对 ¹¹B 有干扰, 但高分辨的 ICP-MS 则不存在这个问题^[7]。⁴⁰Ar⁴⁺ 质谱峰对 ¹⁰B 有干扰, 将这两个峰完全分开, 要求仪器的分辨率达到 448, 而实际工作中测定硼同位素比值的分辨率为 300。但从图 2 可以看出 ⁴⁰Ar⁴⁺ 和 ¹⁰B 峰只发生微弱的重叠, 采用 5% 的质量窗宽测定硼同位素, 可以消除 ⁴⁰Ar⁴⁺ 产生的背景干扰。

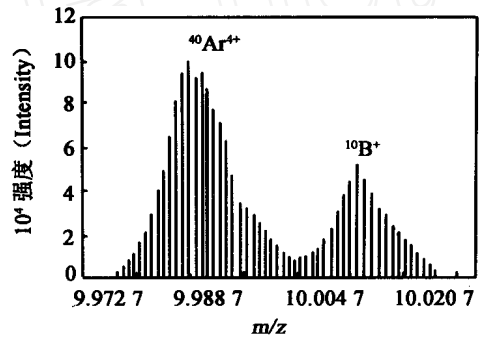


图 2 ⁴⁰Ar⁴⁺ 峰与 ¹⁰B⁺ 峰
轻微重叠的质谱图

Fig 2 Mass spectrum showing slight overlapping ⁴⁰Ar⁴⁺ peak onto ¹⁰B⁺ peak

3.2 ICP-MS 测定硼同位素比值的精密度和质量歧视校正系数

调节仪器测量参数, 按 2.4.5 项的方法进行测定, 空白为 2% HNO₃, RMM-IRM-011 硼同位素标准溶液浓度为 50 ng/mL, 结果列于表 2。

3.3 天然硼溶液和硼稀释剂溶液中同位素比值测定

在测定硼同位素标准溶液的同位素比值的同时, 进行天然硼溶液和硼稀释剂溶液中的同位素比值的测定, 利用 3.2 项得到的质量歧视校正系数 *f* 结合式(5) 计算这两种物质中硼同位素比值。可得天然硼溶液的同位素比值为 0.248 44, 硼稀释剂溶液的同位素比值为 999。

3.4 硼的淋洗曲线

取 1 mL 5 μg/mL 的天然硼溶液, 用氨水调至 pH 10~ 11, 上柱, 流速为 0.5~ 1 mL/min, 过柱液弃去不用, 然后用 5 mL 1 mol/L 盐酸分 5 次洗脱树脂上吸附的硼, 分别承接于聚四氟乙烯小杯中, 低温蒸至近干, 2% 硝酸提取, 最后用 ICP-MS 测定各杯子中溶液的硼浓度, 计算硼的量和各自的回收率。数据列于表 3, 淋洗曲线示于图 3。

表 2 硼同位素比值的精密度和质量歧视校正系数

Table 2 Correction coefficient of mass bias and precision of ratios of boron isotope

测量次数 No.	m (空白液中 B 的含量) / μg
1	0.233 52
2	0.233 28
3	0.235 13
4	0.235 38
5	0.233 79
6	0.234 57
7	0.235 06
8	0.234 17
9	0.234 26
10	0.234 82
平均值/μg	0.234 40
标准偏差	0.000 720 00
<i>s_r</i> /%	0.310 00
R _{10/11} 标准参考值	0.247 26
<i>f</i>	1.054 9

表 3 各淋洗段中硼的量和回收率

Table 3 Mass and recovery rate of boron in eluting solution

V (淋洗体积) / mL	0	1	2	3	4	5
m (各淋洗段中硼的量) / ng	0	3 616	908	464	304	156
回收率/%	0	72.3	18.2	9.3	6.1	3.1

图 3 中淋洗体积为 0 mL 表示为天然硼溶液过柱, 未经淋洗。从图 3 可以看出, 只需要 2 mL 1 mol/L 盐酸就可将树脂中残留的硼基本淋洗下来。由于硼在碱性条件下主要是以 B(OH)₄⁻ 形式存在, 因此可被硼特效离子交换树脂交换吸附, 能与大部分阳离子分开, 达到分

离的目的。

3.5 柱分离效果

为检验化学全流程的回收率以及消除非质谱干扰(主要是基体效应)的影响, 进行硼特效离子交换树脂对硼和各种金属阳离子的分离效果研究。取 Li, Na, K, Mg, Ca, B, Pb 标准溶液 2 份, 一份不上柱(即柱前), 另一份上柱(即柱后), 承接解吸液。定容至相同体积。ICP-MS 测定 Li, Na, Mg, Ca, B, Pb, 离子色谱测定 K, 实验结果列于表 4。

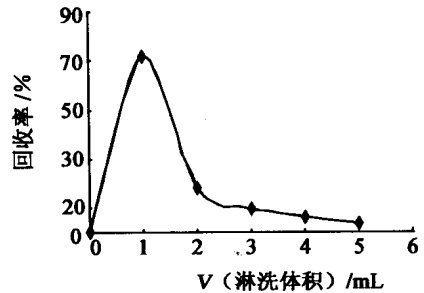


图 3 硼的淋洗曲线

Fig 3 Eluting curve of boron

表 4 硼特效离子交换树脂对几种共存元素的分离效果

Table 4 Separation effect of boron specific ion exchange resin on some elements

元素 Element	m (各元素总量) / μg		元素回收率/% Recovery rate
	分离前 Before separation	分离后 After separation	
Li	4.9	0.0	0.0
Be	47.6	1.2	2.6
Na	51.2	0.0	0.0
K	9.8	0.0	0.0
Mg	50.1	3.4	6.7
Ca	50.5	5.6	11.0
Pb	47.6	1.5	3.2
B	20.4	20.0	98.0

由表 4 可知, 绝大多数的阳离子都能被硼特效离子交换树脂去除, 消除了基体效应的影响, 且 98.0% 硼得到回收, 所以通过硼特效离子交换树脂可以去除溶液中绝大多数的金属阳离子, 有利于硼的准确测量。

3.6 甘露醇的加入与样品溶液蒸干情况对测定结果的影响

在聚四氟乙烯小杯中加入一定量的天然硼溶液和硼稀释剂溶液,甘露醇的加入与样品溶液蒸干情况列于表 5,其它步骤同 2.4.3 项。计算天然硼溶液的浓度,其与重量法配制的浓度值 ($10.615 \mu\text{g/g}$) 相比较而得出回收率。

表 5 甘露醇的加入与蒸干情况对测定结果的影响

Table 5 Effect of mannitol and evaporation on determination result

加入甘露醇情况 (70~80 °C)	蒸干情况	天然硼溶液中硼浓度测定值 ($\mu\text{g/g}$)	回收率/% Recovery rate
加	近干	10.686	100.6
不加	近干	10.578	99.7
加	蒸干	10.719	100.9
不加	蒸干	6.501	61.2

表 5 表明,加入甘露醇时,在温度 70~80 °C 下,蒸干与蒸至近干对硼的回收率都无显著的影响,而不加入甘露醇时,蒸干则对回收率有很大影响,说明甘露醇的加入在很大程度上能抑制硼同位素分馏,这主要是因为甘露醇能与硼酸根形成稳定的络合物,分子量大大增加,在低温时硼

的挥发被抑制,从而使得硼同位素分馏现象不明显。因此实验中都加入甘露醇,并只蒸至近干。

3.7 分析方法的检出限

本方法的检出限 (L_D) 为测定 10 份全流程空白溶液中硼的含量,与其 3 倍标准偏差 (3σ) 对应的浓度综合计算。以超纯水代替试样,按 2.4.3 项实验进行全流程空白测定,检出限以试样称取量为 0.5 g 计算,可得 $L_D = 0.0517 \mu\text{g/g}$ 。

3.8 GSD-4 和 GSD-8 标准物质中硼的测定

称取 GSD-4 和 GSD-8 标准物质各 6 份,并各带一份空白,按 2.4.3 和 2.4.4 项进行样品处理、分离和测定,结果列于表 6。

从表 6 可以看出,同位素稀释法测定的两标准物质中的硼浓度与参考值吻合得很好,且标准不确定度比推荐值的要小得多;另外从 ICP-MS 测定试样中 $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ 比值的情况来看,单份试样的重复测定结果相对误差均不超过 1%。这些都说明了同位素稀释法测定样品中的元素浓度具有较高的精密性。

3.9 高纯石英样品中硼的测定

称取高纯石英样品 SX-3 和 SD 各 5 份,并各带一份空白,按 2.4.3 和 2.4.4 项进行样品处理、分离和测定,结果列于表 7。

表 6 GSD-4 和 GSD-8 标准物质中硼的浓度

Table 6 Concentration of boron in reference material GSD-4 and GSD-8

样品 Sample	C_s /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	W_s/g	W_p/g	同位素比值			$\rho(\text{B})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
				$(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_p$	$(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_s$	$(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_m$	C_{psa}	\bar{C}_{psa}	参考值 ^[8] Reference
BL	1.534 9	2.008 1	0	0.248 43	999	151.99	0.0253		
GSD-8-1	1.534 9	2.017 1	0.399 3	0.248 43	999	2.811 00	3.85		
GSD-8-2	1.534 9	1.984 6	0.429 3	0.248 43	999	2.566 30	3.89		
GSD-8-3	1.534 9	1.982 7	0.427 8	0.248 43	999	3.005 22	3.65	3.81 ± 0.12	3.6 ± 0.8
GSD-8-4	1.534 9	2.006 0	0.451 7	0.248 43	999	2.604 66	3.83		
GSD-8-5	1.534 9	1.932 4	0.390 8	0.248 43	999	2.794 93	3.94		
GSD-8-6	1.534 9	1.985 8	0.406 6	0.248 43	999	2.989 36	3.68		
BL	1.534 9	2.005 1	0	0.248 43	999	133.78	0.029		
GSD-4-1	1.534 9	1.482 3	0.045 0	0.248 43	999	1.552 10	51.5		
GSD-4-2	1.534 9	1.502 2	0.049 0	0.248 43	999	1.430 48	52.5		
GSD-4-3	1.534 9	1.501 2	0.052 9	0.248 43	999	1.361 57	52.1	52.6 ± 0.9	52 ± 9.0
GSD-4-4	1.534 9	1.503 2	0.049 3	0.248 43	999	1.429 63	52.7		
GSD-4-5	1.534 9	1.478 4	0.043 8	0.248 43	999	1.518 74	54.2		
GSD-4-6	1.534 9	1.507 9	0.049 8	0.248 43	999	1.423 76	52.6		

表 7 高纯石英中硼的浓度

Table 7 Concentration of boron in high purity quartz

样品 Sample	C_s $/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	W_s/g	W_p/g	同位素比值			$\rho(\text{B})/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
				$(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_p$	$(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_s$	$(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_m$	$C_{p,sa}$	$\bar{C}_{p,sa}$	参考值 ^[8] Reference
SD-1	3.273 5	0.102 2	0.531 6	0.248 44	999	1.039 26	1.06		
SD-2	3.273 5	0.113 0	0.501 5	0.248 44	999	1.068 45	1.20		
SD-3	3.273 5	0.105 7	0.504 5	0.248 44	999	1.165 27	0.99	1.1 ± 0.1	0.080
SD-4	3.273 5	0.099 2	0.512 7	0.248 44	999	1.050 76	1.05		
SD-5	3.273 5	0.075 5	0.439 4	0.248 44	999	0.859 390	1.22		
BL	3.273 5	0.105 3	0	0.248 44	999	57.58 31	0.078 6		
SX-1	3.273 5	0.122 8	0.454 7	0.248 44	999	0.882 070	1.86		
SX-2	3.273 5	0.103 8	0.482 5	0.248 44	999	0.760 074	1.84	1.84 ± 0.07	0.323
SX-3	3.273 5	0.093 8	0.458 1	0.248 44	999	0.765 472	1.73		
SX-4	3.273 5	0.098 4	0.433 6	0.248 44	999	0.765 449	1.92		
SX-5	3.273 5	0.020 0	0.173 4	0.248 44	999	0.512 145	1.88		

ICP-MS 直接测定法是样品经酸溶后定容至一定刻度, 在 ICP-MS 上直接测定其中各元素的浓度。表 7 中可见, ICP-MS 直接测定值比同位素稀释法测定值小得多, 其主要原因是直接测定法样品处理时硼有很大一部分挥发, 虽然加入甘露醇抑制了硼同位素分馏, 但蒸发温度过高时硼挥发是难以避免的, 导致结果远小于同位素稀释法的测定结果。

4 结 论

D-ICP-MS 是定量测定痕量元素浓度的理想方法, 具有较高的准确度和精确度, 其优点是其他方法所无法比拟的, 体现在以下几点:

(1) 不需考虑硼在样品处理过程中的损失问题, 只要求样品与稀释剂充分混匀。为达到混合均匀的目的, 要求所加试剂必需纯化, 以降低本底; 加热溶样时, 应低温焖样, 以免在混匀之前因温度过高溶液从焖罐中“溢出”而损失;

(2) 样品分离纯化过程中不用考虑硼的 100% 回收, 浓度达到 ICP-MS 测定要求即可, 但需除去大部分基体 (特别是 Na^+), 以减少基体效应;

(3) 测定过程中不需用浓度准确的硼标准溶液校正测定的比值。

虽然同位素稀释法有很多优点, 但也存在其它质谱法同样的问题。譬如, ICP-MS 的记忆效应严重, 本研究在测定空白溶液之前用超纯水和 2% 的稀硝酸反复洗涤进样管数分钟, 直至获得

的信号强度很低为止, 以降低记忆效应。该处理的优点在于单份试样的重复相对误差均很小。

为了得到较好的硼同位素测定精度, 还有许多环节需改进, 如采用冷等离子体技术可减少氢峰对硼质谱峰的干扰, 采用膜去溶技术可减少溶剂干扰, 等等。这些技术都有待于今后进一步的研究。

参考文献:

- [1] 张士轩. 石英矿物纯化的研究[J]. 锦州师范学院学报, 2001, 22(4): 28~ 30
- [2] 李万春. ICP-AES 法同时测定石英砂中的痕量元素[J]. 分析实验室, 2002, 21(5): 83~ 85
- [3] 李金英, 郭冬发, 姚继军, 等. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 新进展[J]. 质谱学报, 2002, 23(3): 164~ 179
- [4] 杨朝勇, 庄峙厦, 谷 胜, 等. 同位素稀释法电感耦合等离子体质谱在痕量元素分析中的应用[J]. 分析测试学报, 2001, 20(2): 87~ 92
- [5] 李喜斌, 许荣华. 微量锆石年龄测定技术[M]. 内部资料, 1987.
- [6] Adams F, Gijbels R, Van Grieken R 主编 祝大昌译. 无机质谱法[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1993
- [7] Chang J Park. Determination of Boron in Steel by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry After Matrix Separation [J]. Bull Korean Chem Soc, 2002, 23(11): 1541~ 1545
- [8] 韩永志主编. 标准物质手册[M]. 北京: 中国计量出版社, 1998