

文章编号: 0254 - 5357(2014)03 - 0327 - 05

微波消解 - 电感耦合等离子体质谱法测定煤中的硼

宋伟娇^{1,2}, 代世峰^{1,2}, 赵蕾^{1,2*}, 李霄^{1,2}, 王佩佩^{1,2}, 李甜³, 王西勃^{1,2}

(1. 煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 中国矿业大学(北京), 北京 100083;

2. 中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083;

3. 重庆地质矿产研究院, 重庆 400042)

摘要: 煤中硼的准确测定对于研究成煤的沉积环境具有重要意义。微波消解 - 电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)可以有效地测定煤中的大部分微量元素,但由于硼易挥发等特殊的物理化学性质,致使硼的测定过程较为繁琐,测试结果不够准确。本文对微波消解 ICP - MS 测定煤中硼含量的分析方法进行了改进。样品中加入磷酸、硝酸和氢氟酸,用微波消解仪消解完全,置于电热板加热赶酸完毕后用硝酸提取。硼的卤化物易挥发,磷酸的加入使硼与磷酸结合生成难挥发的稳定络合物,起到了固硼的作用。ICP - MS 测定中采用铍作为内标,通过在线加入的方式有效地补偿了基体效应产生的影响;用稀氨水冲洗进样系统,很好地降低了硼的记忆效应;选择高分辨率模式来测定,避免了¹²C 和⁴⁰Ar⁴⁺等质谱峰的干扰。方法的仪器检出限(0.22 ng/mL)和方法检出限(0.34 ng/mL)较低,方法精密度(RSD)小于0.6%,灵敏度高,且测定标准样品的准确度良好。该方法简单快速,适用于批量分析煤样中硼的含量。

关键词: 煤; 硼; 微波消解; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: TQ533.1; O613.81; O657.63

文献标识码: B

硼的含量作为古盐度的指示剂已被广泛应用于煤和沉积岩的地球化学研究中。Goodarzi 等^[1]指出煤中硼的含量可以用来指示泥炭沼泽受海水的影响程度,当受淡水影响时,煤中硼的含量小于 50 μg/g;受微咸水影响时,硼含量为 50 ~ 110 μg/g;受半咸水影响时,硼含量大于 110 μg/g。因此,煤中硼的测定对于研究成煤的沉积环境具有重要意义。

目前,我国尚无制定测定煤中硼含量的国家标准方法,美国材料与试验协会(ASTM)也无相应的标准方法。很多学者运用分光光度法、荧光光度法、原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法等方法测定微量硼,都各有不足。电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)应用于硼含量的测定具有明显的技术优势,但应用于测定煤中硼含量的研究不多。姚海云等^[2]采用低温压力酸溶,同位素稀释 ICP - MS 测定高纯石英中的微量硼,硼的损失较少,但样品前处理繁琐;赵玲等^[3]采用碱熔 ICP - MS 测定化探样品中的硼,中和氢氧化钠

所用王水的酸度会影响到硼的计数,不易掌控;邵鑫等^[4]采用密闭溶样 ICP - MS 测定地质样品中的微量硼,但未涉及硼严重的记忆效应问题。

微波消解处理样品,具有空白值低、污染少、速度快等优点。运用微波消解 ICP - MS 技术可以有效地测定煤中的大部分微量元素。但由于硼易挥发等特殊的物理化学性质,致使 ICP - MS 测定硼的过程较为繁琐,分析结果不够稳定^[2-4]。分析中存在的难题主要包括:①由于 BCl₃ 和 BF₃ 易挥发,样品前处理中硼易损失;②因硼的质量数和碳相近,基体中碳元素和其他元素易产生干扰;③实验进行时残留在仪器中的硼背景值难于冲洗,记忆效应影响较强^[5]。本文就这些问题进行了探讨分析。

1 实验部分

1.1 仪器与装置

X - Series II 电感耦合等离子体质谱仪(美国

收稿日期: 2013 - 06 - 04; 接受日期: 2013 - 11 - 24

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2014CB238900); 国家自然科学基金资助项目(41272182, 41302128)

作者简介: 宋伟娇, 硕士研究生, 矿产普查与勘探专业。E-mail: songweijiao0927@163.com。

通讯作者: 赵蕾, 讲师, 主要从事煤矿物学和煤地球化学研究。E-mail: lei.zhao@y7mail.com。

ThermoFisher 公司)。

UltraCLAVE IV 微波消解仪(意大利 Milestone 公司)。

酸纯化系统(意大利 Milestone 公司)和酸清洗系统(意大利 Milestone 公司)。

Milli-Q element A10 超纯水系统(电阻率 18.2 MΩ·cm)。

1.2 标准溶液和主要试剂

100 μg/mL 的铍混合标准溶液(美国 Inorganic Ventures 公司);1000 μg/mL 硼单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心)。

65% 塑料瓶装的硝酸(优级纯),85% 磷酸(优级纯),98% 硫酸(分析纯),40% 氢氟酸(MOS 级)。

1.3 样品处理

实验所需容器(10 mL PTFE 消解管、15 mL PFA 消解罐和 100 mL PFA 容量瓶)使用前先在 5% 硝酸(优级纯)溶液中浸泡过夜,之后用酸清洗系统清洗 2 h(360℃),再用超纯水反复冲洗 3~5 次,置于通风橱内晾干备用。

1.3.1 称量样品

样品为美国国家标准与技术研究院样品 NIST 1632c、NIST 2682b 和 NIST 2685b。

将样品破碎至 200 目,准确称量约 50 mg(精确至 0.1 mg),小心转移至 10 mL 的 PTFE 消解管,转移过程中尽量避免样品挂壁。

1.3.2 样品加酸

在称好样品的消解管中依次加入 0.5 mL 磷酸、3 mL 硝酸和 1 mL 氢氟酸。加酸过程中应尽量将挂壁样品冲至消解管底部,待加酸完毕后盖上消解管盖子准备消解(测定每批样品时要同步做两个样品空白和一个标准样品)。

1.3.3 微波消解

向微波消解仪聚四氟乙烯反应罐中加入 330 mL 超纯水、30 mL 双氧水和 2 mL 硫酸,按表 1 中的参数进行消解。

表 1 微波消解程序参数

Table 1 Working parameters of the microwave digestion

步骤	时间(min)	温度(℃)	压强(bar)	功率(W)
1	12	60	100	1000
2	20	125	100	1000
3	8	160	130	1000
4	15	240	160	1200
5	60	240	160	1000
6	60	冷却至室温	—	—

1.3.4 赶酸定容

将消解好的样品转移至 15 mL 的 PFA 消解罐中,用塑料滴定管把消解管和盖子冲洗 3~4 遍,其溶液也一同转移至消解罐中。将消解罐放在电热板(180℃)上加热,当溶液加热至剩下约黄豆粒大小时,往消解罐中加入 5 mL 50% 的硝酸,盖上盖,继续加热 4 h 进行提取,完毕后从电热板上取下消解罐,静置至室温。将提取后的溶液转移至 100 mL PFA 容量瓶中,同样需将消解罐和盖子用洗液瓶冲洗 3~4 遍,其溶液也转移至容量瓶中,将溶液定容,摇匀待测。

由此可见,从称样加酸到消解定容,样品前处理过程简单而快速,大大节省了实验时间。

2 结果与讨论

2.1 样品酸溶体系

针对样品前处理过程中硼易损失的特点,采取磷酸→硝酸→氢氟酸和硝酸→氢氟酸两种加酸体系进行试验。选择标准样品 NIST 1632c、NIST 2682b 和 NIST 2685b,用不同加酸体系处理,待 ICP-MS 仪器条件达到最佳化时,以铍作为内标,采用高分辨率模式测定硼的含量,分析结果列于表 2。

表 2 样品中加磷酸与不加磷酸测得的数据

Table 2 Analytical results of B in samples by acid digestion with H₃PO₄ and without H₃PO₄

标准样品	硼标准值 (μg/g)	加磷酸		不加磷酸	
		硼测定值 (μg/g)	RSD (%)	硼测定值 (μg/g)	RSD (%)
NIST 1632c	62 ± 2	54.90	0.34	—	3.43
NIST 2682b	39	35.55	0.35	17.82	2.35
NIST 2685b	109	100.44	0.47	3.61	8.88

注:“—”表示未达到检出限。

由表 2 可知,不加磷酸消解的样品测得的硼含量远远小于其标准值,且相对标准偏差(RSD)较大,而加入磷酸消解的样品测得的硼含量满足实验要求。其原因在于不加磷酸的条件下,硼会形成 BF₃ 或 BCl₃ 并在赶酸阶段挥发造成损失,而加入磷酸后,硼与磷酸结合生成难挥发的稳定络合物,起到了固硼作用^[6-7]。

2.2 ICP-MS 分析条件优化

2.2.1 仪器参数的最佳化

ICP-MS 测定元素含量的准确性由其结果的灵敏度和准确度所体现,而灵敏度和准确度主要受仪

器工作参数的影响。因此在进行测定之前,首先要用调试标准溶液调整仪器参数,使仪器工作达到最佳状态。主要需要调整离子透镜和等离子体两部分的参数^[8]。在 ICP-MS 分析中,射频功率、雾化气流量、辅助气流量、采样深度等仪器工作参数都会影响测定的准确度、灵敏度和检出限。此外,离子透镜的参数及峰位的校准对测定结果的影响也很重要^[9]。本实验采用 1 ng/mL 的 Be、Co、In、U、Rh 混合标准溶液,对仪器工作参数遵循响应值高和稳定性好的实验原则优化了测试条件,得出仪器的最佳工作参数见表 3。

表 3 ICP-MS 工作参数

Table 3 Main operation parameters for the ICP-MS instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
射频功率	1400 W	雾化器温度	3°C
雾化气流速	0.93 L/min	蠕动泵转速	30 r/min
辅助气流速	0.8 L/min	测量方式	Peak jump
冷却气流速	13.5 L/min	测量通道	3
采样深度	150 step	驻留时间	10 ms
四极杆偏压	-4.8 V	重复次数	3
六极杆偏压	-2.1 V	提取时间	60 s
接口部分	Xt	冲洗时间	120 s

2.2.2 同位素的选择

在 ICP-MS 分析中,制约着分析准确度、灵敏度的主要因素是基体效应和多原子离子的干扰。基体效应是一种非线性干扰,其动态漂移程度随质量数的不同而有所差异^[10]。因此,选择合适的质量数对于获得准确的结果至关重要。自然界的硼存在两种稳定同位素,即¹⁰B 和¹¹B。¹²C 质谱峰可能会与¹¹B 峰发生叠加而干扰硼的测定^[2,5],为了避免此种现象的发生,本实验选取了¹⁰B 来测定样品中全硼的含量。

2.2.3 内标的选择

由基体误差产生的基体效应常常存在于 ICP-MS 分析中,而内标法可有效地补偿基体效应产生的影响,除此之外,内标元素还可以有效地监控和校正分析信号的短期漂移和长期漂移。当内标元素与被测元素的电离电势及质量数尽可能相近时,它们的电离及质谱行为特征才更加相似,其行为才能更加准确地反映被测元素的行为^[5]。关于以铍为内标测定硼含量已有较多的研究^[11]。因此,本实验选择铍作为测定硼元素的内标,并采用在线加入方式。

2.2.4 分辨率的选择

分辨率是区分相邻质谱峰的能力($M/\Delta M$),可

以通过改变狭缝的大小来调整分辨率。随着分辨率的提高,离子的传输效率降低,灵敏度也随之降低。但分辨率不够高则测量的准确度会受到相邻峰拖尾重叠的干扰。X-Series II 质谱仪可以通过分辨率的选择避免谱线干扰或在软件中自动扣除干扰,避免了多原子离子干扰对测定结果的影响^[12-15],使得 ICP-MS 分析快速方便的优势更加体现出来。由于样品中碳含量较高,¹²C 低质量尾部和⁴⁰Ar⁴⁺的质谱峰对¹⁰B 有干扰^[2,16],所以需用高分辨率来去除其谱线造成的干扰。以标准样品 NIST 2685b 为例,得到高分辨率和普通分辨率测定结果的相对标准偏差分别为 1.1% 和 1.4%,由此表明应用 ICP-MS 测定硼含量时采用高分辨率模式较好。

2.2.5 冲洗液的选择

由于硼在测定过程中易产生较强的记忆效应,所以选择合适的冲洗液可以有效地避免进样过程中样品的交叉污染,确保测定结果的准确性。用超纯水、2% 硝酸、2% 硝酸+2% 甘露醇和 2% 稀氨水进行冲洗试验,发现用 2% 稀氨水洗至的空白值最低,且所用时间最短(如图 1 所示)。也有学者研究用 ICP-MS 测定时加入氨水可有效地消除硼的记忆效应问题^[17-18]。所以,本文选用 2% 氨水作为冲洗液,冲洗 120 s 即可,遇到个别浓度大的溶液时可适当延长冲洗时间。

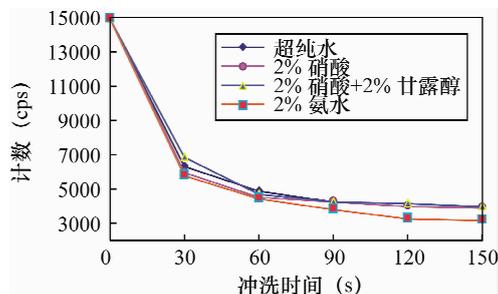


图 1 各种溶液冲洗背景值效果的对比

Fig. 1 Comparison of background values with various washing solutions

2.3 仪器检出限和方法检出限

仪器检出限是连续 11 次测定样品空白(只加入 2% 硝酸的溶液)所得的 3 倍标准偏差对应的浓度值。方法检出限是连续 11 次测定煤样空白所得的 3 倍标准偏差对应的样品含量。设定仪器参数,在其达到最佳化的条件下,对 2% 硝酸空白溶液进行测定,得到仪器的检出限为 0.22 ng/mL;同理,测定煤样的空白溶液,得到测定硼元素的方法检出限

为 0.34 ng/mL,与 Menard 等^[19]用 ICP-MS 测定地质样品中硼的检出限 (<0.5 ng/mL) 相当,但显著小于赵玲等^[3]用 ICP-MS 测定硼的检出限 (650 ng/mL)。因此,用微波消解 ICP-MS 测定煤中的硼含量具有极高的灵敏度。

2.4 方法准确度

邵鑫等^[4]利用密闭溶样 ICP-MS 方法测定地质样品中硼含量的相对误差为 13.1%~16.0%,均在误差允许限内。而运用本文的微波消解 ICP-MS 方法测定煤标准样品 NIST 1632c、NIST 2682b 和 NIST 2685b,硼的测定值接近于标准值,相对误差小于 12%,精密度(RSD)均小于 0.6%(表4)。因此,用本方法测定煤样中硼元素的含量具有良好的准确度。

表4 方法的精密度和准确度

Table 4 Precision and accuracy tests of the method

煤标准样品	硼含量(μg/g)		相对误差 (%)	RSD (%)
	标准值	测定值		
NIST 1632c	62 ± 2	55	11.29	0.3
NIST 2682b	39	36	7.69	0.4
NIST 2685b	109	100	8.25	0.5

3 结语

研究表明,用 ICP-MS 可以测定煤中的微量硼,鉴于硼的特殊物理化学性质,本文在 ICP-MS 测定硼的常规方法基础上进行了改进。样品消解时在加入硝酸和氢氟酸之前加入了磷酸,目的是防止卤化硼的挥发,避免硼的损失。采用微波消解仪消解样品,加快了反应进程,保证了较低的空白值。ICP-MS 测试中采用氨水作为冲洗液,使测试过程中硼的强记忆效应得以降低;以铍作为内标,采用高分辨率模式可以获得良好的准确度以及较低的检出限。本方法样品前处理操作简单、快速、准确,适用于批量测定煤中硼元素的含量。

需要说明的是,玻璃和玛瑙中可能含有硼元素,在整个实验过程要避免使用这类仪器,以免带来污染。

4 参考文献

[1] Goodarzi F, Swaine D J. The influence of geological factors on the concentration of boron in Australian and Canadian coals [J]. *Chemical Geology*, 1994, 118(1-4):301-318.
[2] 姚海云,谭靖,郭冬发,崔建勇,罗明标,武朝晖,张彦辉. 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[J]. *质谱学报*, 2004, 25(2):77-83.
[3] 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.
[4] 邵鑫,李小丹,朱园园,杨梅. 密闭溶样-电感耦合等离子体-质谱法测定地质样品中的微量硼[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(5):3256-3259.
[5] Makishima A, Nakamura E, Nakano T. Determination of boron in silicate samples by direct aspiration of sample HF solutions into ICP-MS [J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69:3754-3759.
[6] 曾宪津,缪秀珍,黄本立. 土壤和沉积物中全硼量与其他微量元素及常量元素的 ICP-AES 同时测定[J]. *分析化学*, 1987, 15(12):1106-1109.
[7] 陈超子,杨京蓉,田晓姬. ICP-AES 同时测定土壤和沉积物中全硼与其它微量及常量元素[J]. *光谱实验室*, 1995, 12(5):19-25.
[8] 彭荣飞,甘平胜,黄聪. ICP-MS 直接测定儿童全血中 Pd、Cd、Cu、Zn、Mn、Fe 和 Ca [J]. *中国卫生检验杂志*, 2006, 16(11):1303-1304.
[9] 陈雪,刘焯,陈占生. 电感耦合等离子体质谱法同时测定化探样品中 12 种元素[J]. *黄金*, 2010, 31(10):60-62.
[10] 胡圣虹,林守麟,刘勇胜,高山. 等离子体质谱法测定地质样品中痕量稀土元素的基体效应及多原子离子干扰的校正研究[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(3):368-372.
[11] Al-Ammar A S, Reitznerova E, Barnes R M. Feasibility of using beryllium as internal reference to reduce non-spectroscopic carbon species matrix effect in the inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) determination of boron in biological samples [J]. *Spectrochimica Acta: Part B*, 1999, 54:1813-1820.
[12] 马英军,刘丛强,漆亮,黄荣贵,彭建华. 微波密闭消解-等离子体质谱法测定岩石样品中的稀土元素[J]. *岩矿测试*, 1999, 18(3):189-192.
[13] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51:503-507.
[14] 靳新娣,朱和平. 岩石中 43 种元素的高分辨等离子质谱测定[J]. *分析化学*, 2000, 28(5):563-567.
[15] Qi L, Gregoire D C. Determination of trace elements in twenty six Chinese geochemistry reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Geostandards Newsletter*, 2000, 24(1):51-63.
[16] Farhat A, Ahmad F, Arafat H. Analytical techniques for boron quantification supporting desalination processes: A review [J]. *Desalination*, 2013, 310:

9-17.

- [17] Al-Ammar A S, Gupta R K, Barnes R M. Elimination of boron memory effect in inductively coupled plasma-mass spectrometry by addition of ammonia [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1999, 54: 1077-1084.
- [18] 黄光明, 窦银萍, 张静梅, 张培新, 高孝礼. 电感耦合等离子体质谱法同时测定地下水中硼溴碘[J]. 岩矿

测试, 2008, 27(1):25-28.

- [19] Menard G, Vlastélic I, Ionov D A, Rose-Koga E F, Piro J L, Pin C. Precise and accurate determination of boron concentration in silicate rocks by direct isotope dilution ICP-MS: Insights into the B budget of the mantle and B behavior in magmatic systems [J]. *Chemical Geology*, 2013, 354:139-149.

Determination of Boron in Coal Samples with Microwave Digestion by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

SONG Wei-jiao^{1,2}, DAI Shi-feng^{1,2}, ZHAO Lei^{1,2*}, LI Xiao^{1,2}, WANG Pei-pei^{1,2}, LI Tian³, WANG Xi-bo^{1,2}

1. State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;
2. College of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;
3. Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China)

Abstract: Accurate determination of boron in coal is significant to the understanding of the original peat-forming environment. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) is a reliable technique to determine most trace elements in coal samples. However, the procedure for the determination of boron is complex and the results are inaccurate, due to the special chemical and physical properties of boron, such as high volatility. In this study attempts to determine boron in coal samples using an improved procedure of ICP-MS technique with microwave digestion are made. Samples were digested in a microwave oven with H₃PO₄, HNO₃ and HF, and then were heated to remove acid on the heating plate. Due to the high volatility of halogenides of boron, phosphoric acid was added to chelate the boron which minimizes boron volatilization during heating. Beryllium was added online as the internal standard, which compensated for matrix effects. Diluted ammonium hydroxide solution was used as the wash solution, which significantly reduced the memory effect of boron. Measurement was taken under high resolution mode, in order to minimize spectral interference from ¹²C and ⁴⁰Ar⁴⁺. The instrument detection limit was 0.22 ng/mL, and the method detection limit was 0.34 ng/mL with high sensitivity and accuracy, verified by standard materials. The results show that this method is a simple and rapid procedure, and can be used for routine determination of boron for batch coal samples.

Key words: coal sample; boron; microwave digestion; Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry