

涂样量对纳克级硼同位素测定的影响

张崇耿 肖应凯 王庆忠 魏海珍 孙爱德
(中国科学院青海盐湖研究所 西宁 810008)

[摘要]在石墨存在下,用正热电离质谱法,使用 C_2BO_2^+ 离子测定了含 100、50、20 ng 和 10 ng B 的 NIST SRM 951 硼酸标样中的硼同位素的组成。结果表明,随着涂样量的减少,硼同位素丰度测定比值 ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$) 和测定精度有所下降。本文也给出了 VG-354 正热电离质谱测定纳克级硼同位素组成的最佳条件。结果表明,当涂样量大于 100 ng B 时,硼同位素丰度比的测量精度最佳,10 ng B 是正热电离质谱法使用法拉第杯检测硼同位素组成的最低限量。本研究为开展低硼含量的海洋微体古生物,古土壤,河水等地质样品中的硼同位素组成质谱测定提供了依据。

关键词: 硼 涂样量 同位素丰度比值 正热电离

80 年代以来,硼同位素地球化学研究取得了快速的发展,主要是由于建立了硼同位素比值的高精度测量方法。硼同位素的测定方法主要有正热电离质谱法和负热电离质谱法。负热电离质谱法可以分析含纳克级硼的地质样品^[1],而且样品可不经分离、纯化,直接进行硼同位素测定,但该方法的平均精度为 $\pm 1\% \sim 2\%$ ^[2] 和 $\pm 0.5\%$ ^[3] (2σ),而且在有机杂质如残留离子交换树脂、甘露醇^[4] 和硝酸根^[5] 的存在下,易于产生 CNO^- 离子 ($m/z = 42$),造成同量异位素的干扰。正热电离质谱法由 Spivack 和 Edmond^[6] 以及 Ramakumer 等^[7] 建立,后经 Xiao^[8] 使用石墨涂样技术使测定精度大大提高,该法测定的 C_2BO_2^+ 离子具有高的质量数 ($m/z = 308$ 和 309),从而使分馏效应可以忽略。在 $1\ \mu\text{g B}$ 的涂样量时,取得了好的结果^[6-7,9-11],低于 $1\ \mu\text{g B}$ 的涂样量的报道国内外还少见^[12,4,8]。本文比较系统地研究了不同硼涂样量对 NIST SRM 951 硼酸标准样品的硼同位素组成的测定精度和比值的影响,为用正热电离质谱法测定样品量少、硼含量低 (ng 级) 的地质样品中的硼同位素比值的质谱测定提供了依据。

1 实验部分

1.1 仪器

采用英制 VG-354 正热电离质谱仪,离子的轨道半径为 27 cm,色散相当于 54 cm,偏

2001 - 09 - 25 收

第一作者简介:张崇耿,男,高级工程师,中国科学院青海盐湖研究所博士生,电话:(0971) 6301684

转磁场 90° , 装有五个间距可调的法拉第接受器和一个光电转换的 Daly 检测器。

1.2 试剂

本实验所用水全部为去离子水, 再经过亚沸蒸馏; 盐酸: 优级纯; 甘露醇: 分析纯; Cs_2CO_3 : 纯度 99.994%; 石墨悬浮液: 由光谱纯石墨与乙醇(80%) / 水(20%) (v/v) 混合而成。

1.3 质谱测定过程

将石墨悬浮液涂于带上, 再加入 Cs_2CO_3 溶液和样品溶液, 采用 Xiao^[8] 等改进的测定 Cs_2BO_2^+ 的正热电离质谱法进行测定。涂样时先将适量的石墨悬浮液集中涂于带表面, 1.2 A 的电流下干燥, 再在 0.5 A 的电流下蒸至近干。质谱测定时采用单峰跳扫的方法分别测量质量数为 309 ($^{133}\text{Cs}_2^{11}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$) 和 308 ($^{133}\text{Cs}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}_2^+$) 的离子流强度 I_{309} 和 I_{308} , 得到 I_{309} 和 I_{308} 的比值 $R_{309/308}$, 必要时可进行 ^{17}O 校正得到 ^{11}B 和 ^{10}B 两种同位素的丰度比值 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 。 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = R_{309/308} - 0.00078$

2 结果与讨论

2.1 空白

所用的实验容器全部为聚乙烯材料或石英, 而且依次用 1:1 的盐酸溶液和低硼水煮沸两次后使用。去硼水的硼含量经同位素稀释法测定为小于 0.4 ng B/mL, 所有操作均在超净化实验室中进行。

2.2 最佳测定条件

涂样时, 石墨悬浮液最好集中涂在钽带表面一点处, 而且涂于钽带表面的石墨量也不宜太多。石墨悬浮液分散涂于带表面, 出峰快, 但是离子流发射时间短; 石墨量越多, 发射离子流强度越弱, 两种情况均不利于质谱的测定。再者, 涂样时, 加热电流最好先在 1.2 A 的电流下干燥, 然后电流降到 0.5 A 蒸至近干时待用。自然凉干或 1.2 A 的电流一直蒸干, 均不利于质谱的测定。最后, 离子流强度设定值也应根据涂样量的多少来确定, 具体情况如表 1 所示。

表 1 不同涂样量时离子流强度设定值

涂样量 (ng)	离子流强度设定值 (A)
100	1.5×10^{-12}
50	8.0×10^{-13}
20	1.0×10^{-13}
10	1.0×10^{-13}

2.3 涂样量对硼同位素测定比值和测定精度的影响

本实验分别取含 100 ng、50 ng、20 ng 和 10 ng B 的 NIST SRM 951 硼酸标样, 在实验确定的最佳条件下, 进行了硼同位素比值的测定和精度的计算, 结果如表 2。从表 2 可以看

出,随着涂样量的减少,硼同位素的测定比值有所下降并且精度也变差,在 100 ng B 涂样量时,测定精度最好,而 10 ng B 的测定精度最差。图 1、图 2、图 3、图 4 分别表明涂样量为 100 ng、50 ng、20 ng、10 ng B 时测定的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值和精度,图中标出了每次测量的精度范围和每种涂样量下的平均值及其不确定度,更直观地表明了以上观点。

表 2 涂样量对硼同位素测定比值和测定精度的影响

涂样量 (ng B)	测量的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值	平均值	标准 偏差	相对标准 偏差 (%)
100	4.05120 \pm 0.007 % ; 4.05309 \pm 0.007 %	4.05398	0.00198	0.049
	4.05142 \pm 0.009 % ; 4.05696 \pm 0.008 %			
	4.05588 \pm 0.009 % ; 4.05531 \pm 0.006 %			
50	4.04610 \pm 0.011 % ; 4.04467 \pm 0.012 %	4.04327	0.00205	0.051
	4.04050 \pm 0.008 % ; 4.04221 \pm 0.010 %			
	4.04558 \pm 0.009 % ; 4.04055 \pm 0.013 %			
20	4.03573 \pm 0.067 % ; 4.03440 \pm 0.069 %	4.03707	0.00260	0.064
	4.03682 \pm 0.057 % ; 4.03482 \pm 0.079 %			
	4.03751 \pm 0.056 % ; 4.04311 \pm 0.053 %			
10	4.02396 \pm 0.081 % ; 4.04974 \pm 0.084 %	4.03718	0.01004	0.249
	4.03851 \pm 0.081 % ; 4.03562 \pm 0.042 %			
	4.05209 \pm 0.083 % ; 4.02316 \pm 0.072 %			

注: $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值均未经过 ^{17}O 校正。

2.4 有孔虫中硼同位素组成的测定

实验中取 ODP 某钻孔中有孔虫 50 mg、40 mg,在确定的最佳质谱操作条件下进行硼同位素的测定,从表 3 测定的结果可以看出,所确定的质谱操作条件可以实际应用。

表 3 有孔虫中硼同位素的组成

有孔虫的重量	测定的 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值	平均 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值
50mg	4.11481 \pm 0.030 %	4.1130 \pm 0.0012
	4.11124 \pm 0.036 %	
40mg	4.11202 \pm 0.022 %	4.1120 \pm 0.0001
	4.11203 \pm 0.031 %	

2.5 结论

本文探讨了涂样量对纳克级硼含量的 NIST SRM 951 硼酸标样中的硼同位素测定的影响,给出了测定纳克级硼含量样品的最佳操作条件,为低硼含量(纳克级)的地质样品的

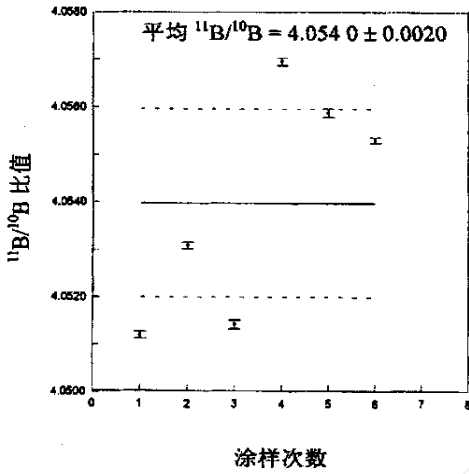


图 1 100ng B 涂样量时硼同位素测定比值和测定精度

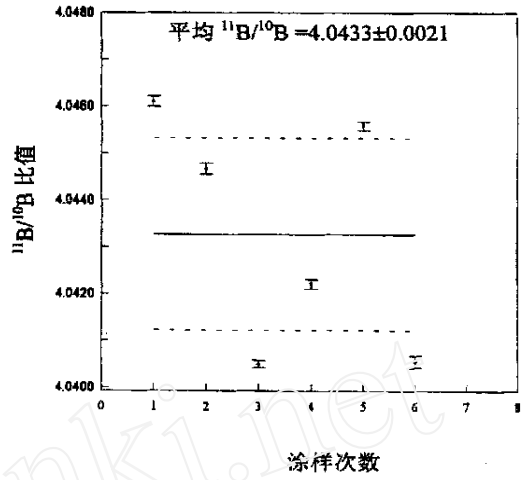


图 2 50ng B 涂样量时硼同位素测定比值和测定精度

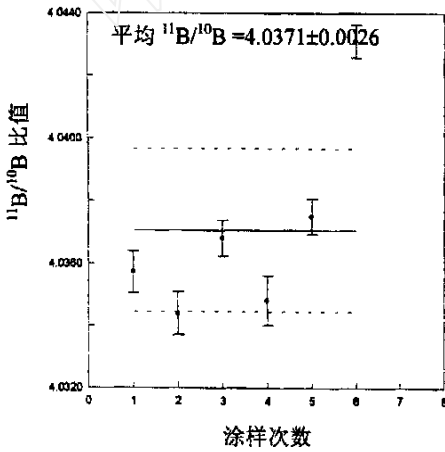


图 3 20ng B 涂样量时硼同位素测定比值和测定精度

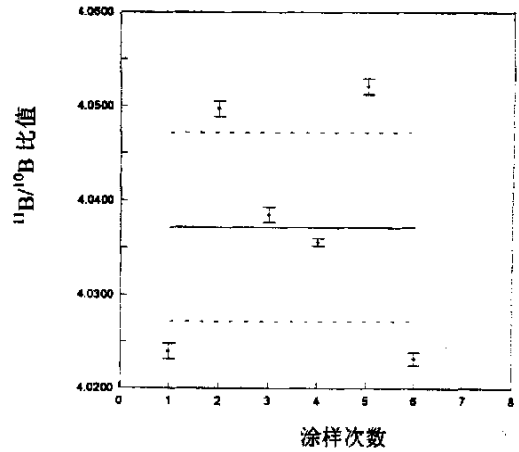


图 4 10ng B 涂样量时硼同位素测定比值和测定精度

硼同位素丰度比值的测定奠定了基础。

参 考 文 献

- 1 Hemming N G, Hanson G N. [J]. Geochim. Cosmochim. Acta 1992, 56, 537
- 2 Vengosh A, Chivas A R, McCulloch M T. [J]. Chem. Geol 1989, 79, 333
- 3 Zuleger E, Erzinger J. Finnigan MAT Application Flash Report 1991, 78
- 4 Nakano T, Nakamura E. [J]. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 1998, 176, 13
- 5 Liu W G, Peng Z C, Xiao Y K, Zhang Z F, Wang Z R. [J]. Nuclear Science and Techniques 2000, 11 (2) : 79

- 6 Spivack A J , Edmond J M. [J]. Anal Chem 1986 , 58 , 31
- 7 Ramakumer KL *et al.* [J]. J Radioanal Nucl chem 1985 , 94 , 53
- 8 Xiao Y K , Beary E S , Fassett J D. [J]. Int. J. Mass Spec. Ion Processes 1988 , 85 , 203
- 9 Nakamura E , Ishikawa T , Birck J L , Allegre C J. [J]. Chem Geol 1992 , 94 , 193
- 10 Leeman Jr. W P , Vocke R D , Beary E S , Paulsen P J. [J]. Geochim. Cosmochim. Acta 1991 , 550 , 3901
- 11 Zuleger E. Finnigan MAT Application Flash Report 1997 , 12
- 12 Tonarini S , Pennisi M , Leeman W P. [J]. Chem Geol 1997 , 142 , 129

The Effect of Sample Size on the Measurement of Isotopic Composition of Nano - gram Boron

Zhang Chonggeng , Xiao Yingkai , Wang Qingzhong , Wei Haizhen , Sun Aide

(Qinghai Institute of Salt Lakes , Chinese Academy of Sciences , Xining 810008 , China)

Received 2001 - 09 - 25

Abstract

The boron isotopic composition of NIST 951 boric acid has been determined by positive thermal ionization mass spectrometry based on the measurement of the Cs_2BO_2^+ ion with coating graphite on the filament substrate. In the meantime , the effect of the loading quantity ranging from 100 ng to 10 ng B on the boron isotopic ratios and precision has also been compared. The results show that the best precision is acquired by loading more than 100 ng B and the lowest detection limit is 10 ng B loaded using a Faraday cup detector. This method is helpful for the determination of isotopic composition of lower content boron (nano - gram level) in the geological samples.

Key Words : boron , sample size , boron isotopic abundance ratio , the positive thermal ionization