

高分辨等离子体质谱法测定 地质样品中微量硼的方法研究

武朝辉 郭冬发 崔建勇 宋佳宁 章来平
(核工业北京地质研究院, 北京 100029)

硼是重要的造岩元素之一, 快速准确测定地质样品中的微量硼, 对地球化学研究具有重要意义。尽管本实验室开发的等离子体发射光谱法测定岩石中痕量硼的方法已成为核行业铀矿地质分析测试标准方法, 但由于测定硼的基体效应大, 溶矿方法不够理想, 使得矿样中微量硼测定存在溶矿时硼的挥发损失和基体干扰等困难。近 10 年来, 快速发展起来的 ICP-MS 技术对解决样品中微量硼的测定具有干扰少, 检出限低的优点, 已应用于核材料中硼的测定。本文研究比较了地质样品分解方法和分离条件, 优化了高分辨等离子体质谱 (HR-ICP-MS) 测定硼的技术条件, 测定了地质标样中微量硼, 测定结果与推荐值吻合良好。

1 样品分解与分离

1.1 混酸溶矿阴离子交换分离法 (方法 1)

称取样品 0.1 克放入 25mL 聚四氟乙烯坩埚中, 先用少量水润湿, 加入 1mL 硝酸 1mL 盐酸 1mL 氢氟酸和几滴高氯酸, 再加入 1mL 甘露醇, 盖上坩埚盖, 放在电热板上加热溶解 2 小时, 待样品分解后, 拿下坩埚盖并用少量水冲洗, 蒸发至约 1mL 浓稠状态, 取下, 用约 20mL 沸水提取至 50mL 的石英烧杯中, 并洗净坩埚, 向烧杯中加入两滴酚酞, 用 (1+1) 氨水中和至酚酞变红, 冷却, 用水转到 50mL 的石英容量瓶中, 定容摇匀, 立刻干过滤于塑料瓶中, 准确移取 2mL 注入已经平衡好的强碱性阴离子柱, 进行分离富集后供 HR-ICP-MS 测量。

1.2 混酸溶矿沉淀分离法 (方法 2)

称取 0.050 克样品放入 25mL 聚四氟乙烯坩埚中, 先用少量水润湿, 加入 1mL 硝酸 1mL 磷酸 1mL 盐酸 1mL 氢氟酸, 再加入 1mL 甘露醇, 盖上坩埚盖, 放在电热板上加热溶解 2 小时, 待样品分解后, 拿下坩埚盖并用少量水冲洗, 蒸发至约 1mL 浓稠状态, 取下, 用约 20mL 沸水提取至 50mL 的石英烧杯中, 并洗净坩埚, 向烧杯中加入两滴酚酞, 用 (1+1) 氨水中和至酚酞变红, 冷却, 用水转到 50mL 的石英容量瓶中, 定容摇匀, 立刻干过滤于塑料瓶中, 滤液供 HR-ICP-MS 测量。

2 HR-ICP-MS 仪器与参数优化

HR-ICP-MS 仪器参考文献, 选择测量的质量范围 10.973—11.046, 磁质量数 11.009, 分辨率 300, 冷却气 12.91 L/min 辅助气 0.73 L/min, 载气 0.993 L/min, 功率 1307W。

3 结果与讨论

3.1 溶矿方法和条件 溶矿时加入甘露醇的量, 至少要大于在样品中的硼含量的两倍。实验表明, 浓缩蒸干后硼的结果偏低。蒸发浓缩硼溶液时不能完全蒸干, 溶液至少应保留 1mL。

3.2 混酸溶矿阴离子交换分离法的回收率 实验结果表明, pH=10 时, 硼的回收率最佳。当样品中硼的含量在 10-110 μg 范围时, 回收率达到 97%-102%。

3.3 混酸溶矿沉淀分离法的回收率 实验测定结果表明, 加入磷酸的作用主要是用来消除阳离子的干扰, 因为大多数阳离子的磷酸盐都在碱性条件下沉淀, 从而达到消除基体的干扰, 回收率为 98%-105%。

3.4 加入掩蔽剂甘露醇后的回收率 方法 1 测量结果表明, 加入甘露醇后, 对溶液在阴离子柱上的分离富集无明显影响, 其硼的回收率为 102%, 说明加入甘露醇后对硼的吸附上柱无影响。

3.5 干扰实验 1000 倍硼的氯化钠, 硝酸钾, 氯化钙和氯化镁不影响方法 1 硼的分离富集效果, 硼的回收率 98%-105%。

3.6 介质的影响 在 HR-ICP-MS 测定中, 样品溶液为氨的弱碱性介质, 实验中要注意保持标准溶液与样品溶液酸度和介质的一致性。

3.7 两种溶样方法的质量评价

用两种方法分别对同一个样品 (推荐值为 53 $\mu\text{g}/\text{g}$) 进行 7 次独立测定, 方法 1 的相对标准偏差 (RSD%) 为 1.94%, 方法 2 的相对标准偏差 (RSD%) 为 4.82%。应用方法 1 和方法 2 测定地球化学标准样品中的硼, 结果见表 1。以上数据表明, 方法 1 的分析质量略优于方法 2。测量检出限为 0.19ng/mL。

Table 1 Results for national reference standard materials

推荐值($\mu\text{g}/\text{g}$)	样品编号	方法 1 结果($\mu\text{g}/\text{g}$)	方法 2 结果($\mu\text{g}/\text{g}$)
53	GBW07405	52.4	58.0
24	GBW07103	20.7	26.0
154	GBW07107	147	133
51	GBW07305	52.3	53.2
16	GBW07108	19	15.7
10.8	GBW07302	13.0	11.2

Determination of Trace Boron in Geological Samples by HR- ICP-MS

Wu Zhaohui, Guo Dongfa, Cui Jianyong, Sun Jianning, Zhang Laiping

(Beijing Research Institute of Uranium Ore Processing, Beijing 100029)