

杜宝华, 盛迪波, 罗志翔, 等. 低压密闭消解 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的硼[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 690 - 698.

DU Bao - hua, SHENG Di - bo, LUO Zhi - xiang, et al. Determination of Boron in Geological Samples by ICP - OES with Low - pressure Closed Digestion[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 690 - 698.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201909250139】

低压密闭消解 - 电感耦合等离子体发射光谱法测定地质样品中的硼

杜宝华, 盛迪波, 罗志翔, 王全

(湖南省核工业中心实验室, 湖南 长沙 410100)

摘要: 采用酸溶 - 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - OES)测定地质样品中的全硼量, 关键环节在于如何防止样品消解过程中硼元素的损失, 降低测量过程中的基体干扰、光谱干扰和记忆效应。基于以上问题, 本文采用氢氟酸 - 硝酸 - 高氯酸 - 磷酸在低压密闭溶样罐中消解样品, 溶出的硼元素与少量磷酸充分络合, 防止硼的挥发损失; 以基体及主成分浓度与样品相类似的地质类固体标准物质绘制标准曲线做线性校准, 有效匹配和降低样品的基体干扰; 采用仪器自带的操作软件, 观察分析谱线附近是否存在其他元素的干扰, 来确定背景扣除最佳的位置及宽度, 降低 ICP - OES 测量中的光谱干扰; 以 10% 的王水作为进样系统的冲洗液, 有效消减测量过程中的记忆效应。当稀释因子为 200 时, 方法的检出限(3SD)为 1.2 $\mu\text{g/g}$, 定量限(10SD)为 4.0 $\mu\text{g/g}$; 用岩石、土壤及水系沉积物国家一级标准物质对精密度及准确度进行分析验证, 11 次测定相对标准偏差为 1.8% ~ 7.9%, 相对误差为 -3.6% ~ 6.3%; 以外检分析结果为参考, 对硼含量在定量限以上的样品测定, 相对误差为 -9.3% ~ 12.5%。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱法; 低压密闭消解; 标准物质校准; 地质样品; 硼; 记忆效应

要点:

- (1) 采用氢氟酸 - 硝酸 - 高氯酸 - 磷酸消解样品, 防止了硼的挥发损失。
- (2) 采用基体及主成分浓度与样品相类似的地质类固体标准物质绘制标准曲线, 有效降低基体干扰。
- (3) 采用仪器所具备的背景校正技术, 确定背景扣除最佳的位置及宽度, 降低测量中的光谱干扰。
- (4) 针对使用 ICP - OES 测定硼的光谱干扰及记忆效应, 优选了分析谱线和进样系统的冲洗液。

中图分类号: O613.81; O657.31

文献标识码: B

硼在自然界分布广泛, 在地壳中的含量较低, 克拉克值约为 0.001%^[1]。硼是区域化探、多目标地球化学调查、油气勘探等地质研究工作中重点关注的微量元素之一, 有着重要的地球化学应用。比如, 通过测定沉积岩、某种黏土矿物等相对的硼含量、硼与镓的比值等方法用来确定古盐度及客观地反映沉积环境。因此, 硼的准确测定对于认识、研究区域沉积环境具有重要的意义。

关于硼的分析方法较多, 酸碱中和容量法、光度法、电化学分析法、离子色谱法、原子吸收光谱法^[1-2]等经典分析方法, 存在样品前处理复杂且繁琐、各个环节难以把握以及检出限高等缺点, 难以满足现在地质工作研究要求。发射光谱法^[3-7]应用于分析岩石、土壤、水系沉积物等地球化学调查样品中的硼、锡、银占据重要位置, 方法研究取得良好进展。该方法空白值较低, 硼的检出限范围在 0.33 ~

收稿日期: 2019 - 09 - 25; 修回日期: 2020 - 01 - 01; 接受日期: 2020 - 06 - 02

作者简介: 杜宝华, 高级工程师, 从事地质实验测试、电感耦合等离子体质谱/发射光谱等应用技术研究。

E - mail: aabhdu@163.com。

1.1 $\mu\text{g/g}$ 之间,精密度小于10%,分析结果与参考值符合较好;但样品在装入石墨电极时需要称量与待测样品等量的缓冲剂,充分研磨混匀,其中研磨混合均匀程度以及实验人员装样技术差异对结果的影响较大,而且对于有机物含量较高的样品在激发时容易发生溅跳,测定结果不稳定,若样品需要同时测定银、锡元素,本法可作为首要选择。当前硼的测定方法逐渐被电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[8-21]及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10,12,22-28]所替代。例如,Lihareva等^[9]采用碳酸钠-氧化锌混合熔剂分解样品,ICP-OES测定电气石中的硼,方法检出限为4 $\mu\text{g/g}$,方法精密度为5.2%,分析结果与化学分析结果相吻合;Peng等^[10]建立了采用ICP-OES和ICP-MS测定岩盐中的硼含量的分析方法,两种方法的检出限分别为0.006mg/L和0.036mg/L,方法精密度小于4%。李冰等^[11]采用带有不锈钢外套的聚四氟乙烯坩埚置于185℃烘箱中溶样,ICP-OES内标法测定地质样品中的硼砷硫,其中硼的方法检出限为2.61 $\mu\text{g/g}$ (10SD,DF=100),标准物质的分析结果在认定值的允许误差值内;王佳翰等^[18]采用敞开消解方式,ICP-OES同时测定地球化学样品中的硫、磷、砷、硼,硼的检出限为7.0 $\mu\text{g/g}$,方法精密度为4.7%,硼元素的加标回收率在89%~97%之间;肖凡等^[19]采用密闭酸溶ICP-OES法测定地球化学调查样品中的硼,溶样后不赶酸,直接测定,方法检出限为0.8 $\mu\text{g/g}$,方法精密度为3.5%~9.9%,标准物质分析相对误差为-13%~8.4%。赵玲等^[23]和杨贤等^[25]分别采用氢氧化钠和氢氧化钾熔融样品,ICP-MS法测定地质化探样品中的硼,获得更低的检出限,分别为0.65 $\mu\text{g/g}$ 和0.52 $\mu\text{g/g}$,方法精密度小于10%。以上方法中,均未提及硼在测定过程中存在的“记忆效应”。高压密闭消解、微波消解对设备有较高的要求以及存在高压力的安全隐患,消解后绝大部分方法还需要进行转移赶酸,一次处理样品个数较少,不适宜大批量样品分析;敞口酸溶法对消解温度控制要求高,虽然加入甘露醇以防止硼的挥发,但硼的回收率并不稳定;密闭酸溶后,不蒸发酸直接定容测定,有效防止了样品在消解过程中的外界污染,但测定体系酸度较大,样品中的有机物消解不彻底,炬管上容易积炭和积灰会影响等离子体焰炬的稳定性,并且影响反射功率;碱熔融方法溶样较为彻底并能有效防止元素挥发,但需要加入大量的碱熔剂,预处理过程容易造成待测元素的污染以

及后续测试中雾化器的堵塞。

本文采用具有自带螺旋盖、良好密封性能的低压密闭消解罐,置于电热板上进行消解替代微波消解、高压密闭消解方式,以硝酸、氢氟酸、高氯酸、磷酸混合酸消解样品,同时以固体标准物质绘制标准曲线进行线性校准,实验研究了样品酸溶体系、分析谱线的选择及背景校正、测量过程中如何降低记忆效应等内容,建立了采用ICP-OES测定地质样品中硼的方法。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

iCAP6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国ThermoFisher公司,电荷注入式检测器,iTEVA操作软件)、高纯氩,纯度>99.999%,仪器主要工作参数见表1。

表1 ICP-OES 仪器工作条件

Table 1 Working conditions of the ICP-OES instrument

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
发射功率	1150W	辅助气流量	0.5L/min
重复测量次数	1次	冲洗时间	20s
分析泵速	50r/min	短波积分时间	15s
冲洗泵速	100r/min	长波积分时间	5s
泵稳定时间	5s	垂直观测高度	12mm
雾化器气体流量	0.5L/min		

1.2 设备及主要试剂

15mL 低压密闭消解溶样罐(材质为高纯可溶性聚四氟乙烯,自带螺旋盖,大约可承压413kPa)、20mL 塑料具塞比色管。

硝酸($\rho=1.42\text{g/mL}$)、氢氟酸($\rho=1.13\text{g/mL}$)、高氯酸($\rho=1.67\text{g/mL}$)、磷酸($\rho=1.69\text{g/mL}$)、盐酸($\rho=1.19\text{g/mL}$),以上试剂均为优级纯;超纯水(电阻率18.2M $\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.3 实验样品

校准样品的选择:在ICP光谱分析中,线性校准样品与待测样品的基体匹配是比较理想的,但在实际工作中难以实现。因此,采用固体标准物质进行线性校准,需要充分考虑标准物质的基体和具有一定浓度梯度及线性范围。按比例抽取部分待测样品,采取粉末压片法制样-X射线荧光光谱仪进行光谱分析,了解样品主成分含量,根据样品主成分含量,结合浓度梯度,选择GBW07103、GBW07423、GBW07305a、GBW07107、GBW07307a作为绘制标准

曲线的样品;选择 GBW07104、GBW07108、GBW07405、GBW07453、GBW07386、GBW07307、GBW07309、GBW07304a 共 8 个具有一定浓度梯度的国家一级标准物质用于所建方法精密度及准确度的验证,标准物质均购买于中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所。

实际测试样品:岩石碎屑,性质为页岩、泥岩,以及区域调查样品(土壤、水系沉积物)等。

1.4 实验方法

准确称取 0.1g(精确至 0.0001g)试样于 15mL 密闭消解溶样罐中,加少许去离子水润湿样品,加入混合酸(硝酸-氢氟酸-高氯酸-磷酸,2mL+3mL+0.5mL+0.5mL),盖上盖子,旋紧,轻轻摇动罐体,使样品分散均匀,放在高精度控温电热板上,温度调节至 140℃,低压(耐压 413kPa)密闭消解样品 4h 以上,关闭电热板电源,冷却后,开盖,用少许去离子水冲洗溶样罐盖,电热板温度调节至 180℃,赶酸至高氯酸冒烟至尽,剩余约 0.5mL 黏稠状,稍冷却后,加入 1.5mL 50% 盐酸,用少许去离子水冲洗溶样罐壁,继续加热至溶液清亮,冷却后,完全转移定容至 20mL 塑料比色管中,摇匀待测。

2 结果与讨论

2.1 酸溶体系的选择

地质样品中微量无机元素的测定,一般采用盐酸、硝酸、氢氟酸、高氯酸、硫酸中的某几种组成混合酸,以敞口消解、微波消解、密闭消解等方式处理样品。基于地质样品中的硼以化合物形式存在于造岩矿物中,采用酸溶法测定样品中的全硼量,需要加氢氟酸破坏硅酸盐矿物释放出矿物晶格中的硼元素,并且硼的卤化物具有沸点低、易挥发等特点,溶样体系中加入少量磷酸或甘露醇防止硼的挥发损失已达成共识^[11,15-16,18,20-22,24]。磷酸作为一种中强酸,增加样品消解能力,并且磷酸的沸点高,在最后蒸发赶酸阶段不宜蒸干,比加入甘露醇防止硼的挥发更具优势。因此,本文采用硝酸、氢氟酸、高氯酸、磷酸混合酸溶样体系进行低压密闭消解样品。

2.2 分析谱线的选择与背景校正

仪器 iTEVA 软件中自带元素谱线库,选择硼灵敏度较高的 4 条谱线:B 249.773nm、B 249.678nm、B 208.959nm、B 208.893nm,使用软件对所选待测元素波长附近的干扰元素进行观察(仪器的分辨率 $\Delta\lambda = 0.007\text{nm}$)。地质样品中 Fe 249.782nm 对 B 249.773nm 存在严重的背景干扰,如 Turner 等^[17]

采用 ICP-OES 测定土壤中的硼时,研究了铁对硼的干扰。B 249.678nm 受 Co 249.671nm 存在光谱干扰,采用 1mg/L 的钴单标溶液在 B 249.678nm 处扫描($DF = 200$,相当于样品中钴含量为 200 $\mu\text{g/g}$),发射强度与空白相当;B 249.678nm 虽然可以完全与 Fe 249.653nm 分辨,但在样品中作为主量元素含量高低差异性大,采用 200mg/L、400mg/L 的 Fe 单标液(相当于样品中铁含量分别为 4% 和 8%) 在 B 249.678nm 处进行扫描,发现在 B 249.678nm 处发射强度与空白相当,但在波长 249.653nm 产生较高的峰,数据处理时需要人为选择合适的左右背景扣除位置及扣除宽度(左、右各一个像素位),才能得到正确的结果,具体情况见图 1。Ni 208.896nm 和 Y 208.900nm 对 B 208.893nm 存在光谱干扰, Ta 208.960nm 与 Mo 208.952nm 对 B 208.959nm 处存在光谱干扰;分别采用 1mg/L 的单标溶液(相当于样品中干扰元素含量均为 200 $\mu\text{g/g}$) 在待测元素波长处进行扫描,发现 1mg/L 的 Mo 单标液在 B 208.959nm 处测定浓度为 0.0331mg/L(相当于样品中 Mo 含量为 200 $\mu\text{g/g}$ 时,产生 6.6 $\mu\text{g/g}$ 的 B),这与李冰等^[11]对 Mo 做的干扰实验,100 $\mu\text{g/g}$ 的 Mo 产生 3.2 $\mu\text{g/g}$ 的 B 相吻合。其余三种干扰元素因在相应波长处的灵敏度较差,扫描发射强度与空白相当,扫描结果分别见图 2 和图 3。一般地质样品 Ni、Ta、Mo、Y 元素含量较低,并且通过样品实际测试,硼的三条谱线 249.678nm、208.959nm、208.893nm 测试结果绝大部分相一致,分析时通常选择灵敏度较好的 208.959nm 谱线测量,这与 ICP-OES 法测定硼^[11,15-16,18-21] 分析谱线选择原则基本一致。基于在光谱分析中,同一干扰在待测元素不同波长处同时产生干扰的情况较少,因此,可以选择三条谱线同时进行分析,以确定样品中是否存在潜在的干扰及干扰程度,提高测量结果的准确度。

2.3 记忆效应的消减

ICP-OES 法与 ICP-MS 法在进样系统上相似,ICP-OES 法在测定硼元素时存在记忆效应,文献报道尚不多,而关于 ICP-MS 法测定硼元素过程中存在较为严重的记忆效应已有诸多的报道。姚海云等^[22]采用氨水-硝酸-水的清洗程序,以降低测定时产生的记忆效应;宋伟娇等^[24]对测定过程中存在的记忆效应做了冲洗液的选择实验,确定使用 2% 稀氨水,冲洗时间为 120s;同样 Al-Ammar 等^[26]通过在样品溶液中加入一定量的氨水,在短时间可以把硼信号降到空白水平。

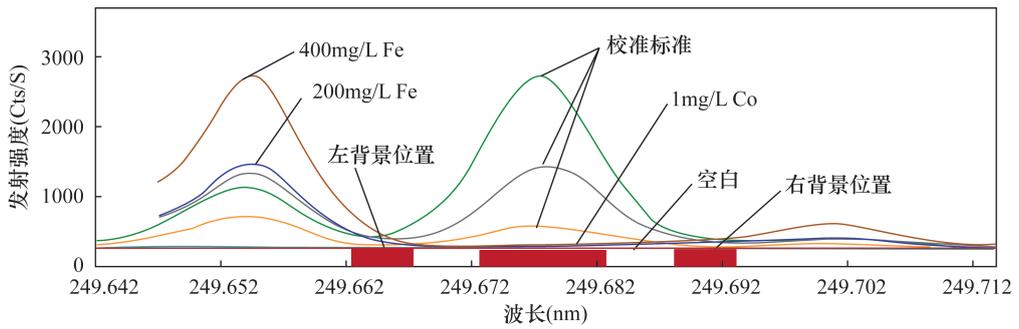


图 1 Fe 对 B 249.678nm 的背景干扰校正及 Co 对 B 249.678nm 的光谱干扰

Fig. 1 Background interference correction of Fe to B 249.678nm and spectral interference of Co to B 249.678nm

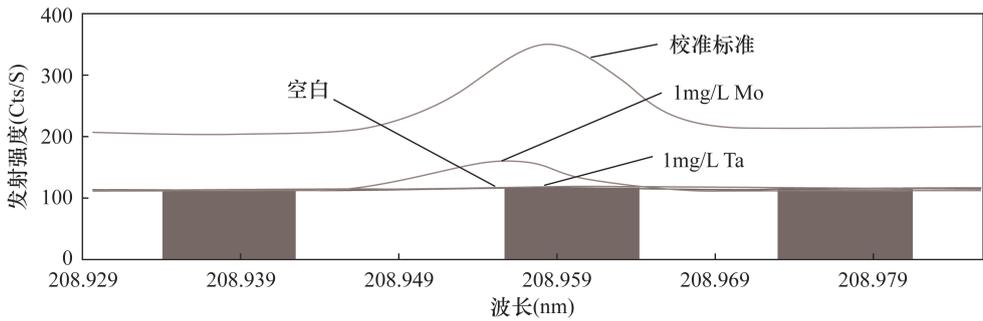


图 2 Mo 和 Ta 对 B 208.959nm 的光谱干扰

Fig. 2 Spectral interference of Mo and Ta to B 208.959nm

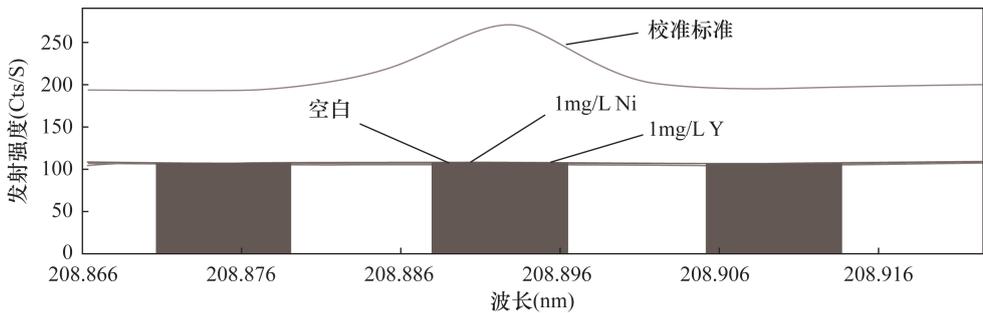


图 3 Ni 和 Y 对 B 208.893nm 的光谱干扰

Fig. 3 Spectral interference of Ni and Y to B 208.893nm

本文在前人研究成果的基础上,分别对 2% 稀氨水、10% 盐酸、10% 硝酸及 10% 王水进行试验, ICP - OES 测定结果见图 4。实验发现使用 2% 氨水冲洗时,残留在进样管中金属离子在稀氨水介质中慢慢沉淀造成雾化器的堵塞。使用 10% 盐酸、10% 硝酸冲洗时,两者效果相当。使用 10% 王水冲洗进样系统,降低记忆效应的效果良好,在批量分析中未见明显的记忆效应,在测定 10mg/L 的硼溶液后,只需冲洗 30s,发射强度可回到空白水平。而一般的地质样品中硼含量不高,处理后的溶液中硼浓度通常小于 1mg/L,记忆效应并不明显。因此,在能充分

满足检出限及准确度的情况下,可减少称样量。另外,测定完一批样品后,及时清洗或更换已清洗炬管,以降低硼在炬管上的记忆效应。

2.4 标准曲线的绘制

根据固体标准物质中硼元素含量的高低,并且尽可能包括地质样品的岩石、土壤、水系沉积物不同类型,以更好地与不同类型样品基体相匹配,所以实验选择具有一定梯度不同类型的固体标准物质 GBW07103、GBW07423、GBW07305a、GBW07107、GBW07307a,与样品完全相同的处理程序同批处理后,反算溶液中硼的浓度,以此作为标准溶液绘制标

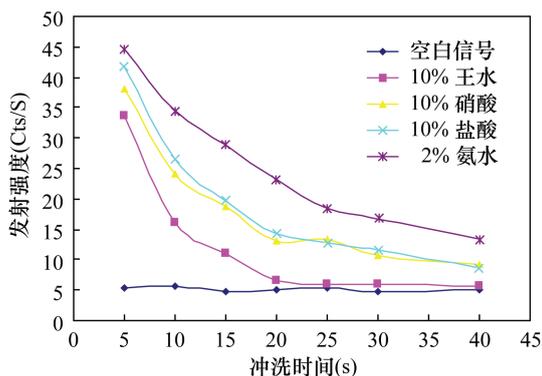


图4 不同冲洗溶液冲洗效果比较

Fig. 4 Comparison of washing effect of different washing solutions

准曲线(选取硼的三条谱线)。从表2可以看出,采用国家一级固体标准物质绘制标准曲线具有良好的线性关系,符合地质样品中硼含量的定量分析要求,该曲线具有一定的浓度梯度,具有较宽的线性范围。由于一般的地质样品中硼含量不高,可以满足绝大部分地质样品中硼的精确测定。

表2 固体标准物质绘制的标准曲线的回归方程及线性相关系数

Table 2 Regression equation and linear coefficient of standard curve drawn by solid reference material

硼元素分析谱线	回归方程	线性相关系数
B($\lambda = 249.678\text{nm}$)	$y = 1970.1x + 25.271$	$r = 0.9993$
B($\lambda = 208.893\text{nm}$)	$y = 506.95x + 12.634$	$r = 0.9998$
B($\lambda = 208.959\text{nm}$)	$y = 961.5x + 16.561$	$r = 0.9996$

2.5 方法检出限

方法检出限为全程序空白溶液11次测量值的标准偏差的3倍(3s)所对应的浓度,结合称样量及定容体积(称样量0.1g,定容体积20mL,稀释因子按 $DF = 200$ 计算),本方法硼($\lambda = 208.959\text{nm}$)的检出限为 $1.2\mu\text{g/g}$ 。检出限略高于赵志飞等^[16]和肖凡等^[19]的检出限($0.8\mu\text{g/g}$),其原因可能是稀释因子和采取的分析谱线不同而致。赵志飞等^[16]和肖凡等^[19]称样0.1g,定容10mL,稀释因子 $DF = 100$,而本文稀释因子 $DF = 200$;肖凡等^[19]采用B 249.678nm测定,实际测定中,B 249.678nm谱线的灵敏度要高于B 208.959nm谱线灵敏度。

2.6 方法精密度和准确度

按照本文建立的分析方法,分别对具有一定浓

度梯度的岩石、土壤、水系沉积物国家一级标准物质GBW07104、GBW07108、GBW07405、GBW07453、GBW07386、GBW07307、GBW07309、GBW07304a中的硼含量进行测定。由表3中的测试结果可见,方法精密度(RSD, $n = 11$)为1.8%~7.9%,相对误差为-3.6%~6.3%。

表3 方法精密度和准确度

Table 3 Precision and accuracy tests of the method

标准物质 编号	硼含量($\mu\text{g/g}$)						RSD 平均值 (%)	相对误差 (%)	
	认定值	11次分次测量值							
GBW07104	4.7 ± 0.8	4.9	5.1	4.5	4.2	4.1	4.4	4.6	7.9
		5.2	4.8	4.4	4.6	4.3			
GBW07108	16 ± 4	17	18	17	17	15	16	17	5.3
		17	16	17	18	16			
GBW07405	53 ± 6	56	54	57	56	55	57	56	1.8
		55	56	54	56	55			
GBW07453	83 ± 7	80	79	80	78	79	82	80	1.8
		79	81	82	81	78			
GBW07386	60 ± 3	59	58	59	61	60	58	59	2.1
		59	61	58	57	59			
GBW07307	143 ± 16	139	142	141	137	138	141	142	2.3
		142	148	145	140	144			
GBW07309	54 ± 6	52	54	51	52	55	51	53	2.8
		53	55	52	51	53			
GBW07304a	91 ± 5	88	92	87	89	86	89	89	2.4
		93	88	87	90	89			

2.7 样品分析

采用本方法对地质样品硼进行分析测试,与外检分析测试结果相比较,从测定结果表4可以看出硼含量达到定量限($4.0\mu\text{g/g}$)的样品,分析测试结果与外检分析测试结果比较接近,以外检分析结果

表4 地质样品分析

Table 4 Analytical results of geological samples

样品编号	硼含量($\mu\text{g/g}$)		相对误差 (%)
	本法分析结果	外检分析结果	
BZ-1	45.8	43.5	5.3
BZ-2	30.5	32.9	-7.3
BZ-3	37.7	35.8	5.3
BZ-4	12.5	11.2	11.6
BZ-5	4.5	4.0	12.5
BZ-6	322	314	2.5
BZ-7	61.3	58.8	4.3
BZ-8	16.5	18.2	-9.3
BZ-9	10.4	9.5	9.5
BZ-10	2.4	1.9	26.3

注:外检分析数据为发射光谱法测定结果。

作为参考,分析结果的相对误差为 $-9.3\% \sim 12.5\%$,因 ICP - OES 法测定硼灵敏度及空白等因素影响,对低于定量限硼的测定,准确性及再现性不稳定,需要进一步研究改进。

3 结论

采用低压密闭消解罐在电热板上直接消解,替代传统的高压、微波、碱熔融等消解方式,以硝酸 - 氢氟酸 - 高氯酸 - 磷酸混合酸消解样品后,开盖蒸发赶酸至高氯酸白烟冒尽以驱氢氟酸,盐酸提取定容,建立了应用 ICP - OES 测定地质样品中硼的方法。样品处理时加入少量磷酸,在溶样过程中稳定络合^[11]密闭消解过程中的硼,避免了在开盖驱氟时硼的损失;以基体及主成分浓度与样品相类似的地质类固体标准物质绘制标准曲线作线性校准,有效匹配和降低样品的基体干扰和非光谱干扰;选择合适的背景扣除位置及宽度,采用仪器所具备的背景校正技术给予扣除,有效地消除了测定过程中的光谱干扰;采用 10% 王水冲洗进样系统,有效降低了测定硼过程中的记忆效应。

实验中使用的密闭消解罐,体积小,操作简便,安全性和分析效率高,适用于岩石、土壤、水系沉积物等地质样品中硼含量的准确测定,已用于批量岩石、区域地质调查样品中硼的分析测试。样品处理得到的消解液也适用于除硼元素以外的铍、硫、镓等多元素测定。

4 参考文献

[1] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京:地质出版社,2011:376 - 381.
The editorial committee of *Rock and Mineral Analysis*. *Rock and mineral analysis (The fourth edition: Vol. II)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 376 - 381.

[2] 闫春燕,伊文涛,马培华,等. 微量硼的测定方法研究进展[J]. 理化检验(化学分册),2008,44(2): 197 - 201.
Yan C Y, Yi W T, Ma P H, et al. Recent progress of methods for determination of micro - amounts of boron [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2008, 44(2): 197 - 201.

[3] 曹成东,魏轶,刘江斌. 发射光谱法同时测定地球化学样品中微量银铍硼锡铋钼[J]. 岩矿测试,2010,29(4):458 - 460.
Cao C D, Wei Y, Liu J B. Simultaneous determination of

trace silver, beryllium, boron, tin, bismuth and molybdenum in geochemical samples by emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(4):458 - 460.

- [4] 郝志红,姚建贞,唐瑞玲,等. 直流电弧全谱直读原子发射光谱法(DC - Arc - AES)测定地球化学样品中痕量硼、钼、银、锡、铅的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析,2015,35(2):527 - 533.
Hao Z H, Yao J Z, Tang R L, et al. Study on the method for determination of trace boron, molybdenum, silver, tin and lead in geochemical samples by direct current arc full spectrum direct reading atomic emission spectrometry (DC - Arc - AES) [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(2): 527 - 533.
- [5] 郭颖超,张敏敏,姚福存,等. CCD - I 型平面光栅电弧直读发射光谱仪测定地球化学样品中银锡硼[J]. 黄金,2016,37(10):85 - 88.
Guo Y C, Zhang X M, Yao F C, et al. Determination of silver, tin and boron in geochemical samples by CCD - I plane grating electric arc direct reading emission spectrometer [J]. *Gold*, 2016, 37(10): 85 - 88.
- [6] 肖细炼,王亚夫,陈燕波,等. 交流电弧光电直读发射光谱法测定地球化学样品中银硼锡[J]. 冶金分析,2018,38(7):27 - 32.
Xiao X L, Wang Y F, Chen Y B, et al. Determination of silver, boron and tin in geochemical samples by alternating current arc optoelectronic direct reading emission spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(7): 27 - 32.
- [7] 孙慧莹,李少辉,朱少旋,等. 原子发射光谱法测定地球化学样品中银、锡、硼的含量[J]. 理化检验(化学分册),2019,55(10):1231 - 1234.
Sun H Y, Li X H, Zhu S X, et al. Determination of silver, tin and boron in geochemical samples by atomic emission spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(10): 1231 - 1234.
- [8] Zeibig G. Determination of total, leachable and mobile boron in sedimentary rocks by ICP - AES [J]. *Mikrochimica Acta*, 1989, 99(3): 389 - 397.
- [9] Lihareva N, Kosturkova P, Vakarelska T. Application of sodium carbonate - zinc oxide decomposition mixture on ICP - AES determination of boron in tourmaline [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 367(1):84 - 86.
- [10] Peng Z K, Liu Z N. Accurate determination of boron content in halite by ICP - OES and ICP - MS [J]. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2019:

- 1-5.
- [11] 李冰,马新荣,杨红霞,等. 封闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定地质样品中硼砷硫[J]. 岩矿测试,2003,22(4):241-247.
Li B, Ma X R, Yang H X, et al. Determination of boron, arsenic and sulfur in geological samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with sample treatment by pressurized decomposition[J]. Rock and Mineral Analysis, 2003, 22(4): 241-247.
- [12] Kataoka H, Okamoto Y, Tsukahara S, et al. Separate vaporisation of boric acid and inorganic boron from tungsten sample cuvette-tungsten boat furnace followed by the detection of boron species by inductively coupled plasma mass spectrometry and atomic emission spectrometry (ICP-MS and ICP-AES)[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 610(2): 179-185.
- [13] 顾继红,于媛君,王赫男,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高炉渣中硼[J]. 冶金分析, 2008, 28(6): 19-23.
Gu J H, Yu Y J, Wang H N, et al. Determination of boron in blast furnace slag by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(6): 19-23.
- [14] 武明丽. ICP-AES法测定土壤样品中的硼[J]. 山东化工, 2011, 40(7): 48-49.
Wu M L. Determination of boron in soil by ICP-AES [J]. Shandong Chemical Industry, 2011, 40(7): 48-49.
- [15] 辛文彩,林学辉,徐磊. ICP-AES测定海洋沉积物中的硼[J]. 现代仪器, 2011, 17(5): 91-92.
Xin W C, Lin X H, Xu L. Determination of boron in marine sediments by ICP-AES[J]. Modern Instruments, 2011, 17(5): 91-92.
- [16] 赵志飞,陈芝桂,唐兴敏,等. 全谱直读等离子体发射光谱法测定土壤中的硼[J]. 资源环境与工程, 2012, 26(6): 638-640.
Zhao Z F, Chen Z G, Tang X M, et al. Determination of boron in soil samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Resources Environment and Engineering, 2012, 26(6): 638-640.
- [17] Turner B L, Bielnicka A, Dalling J W, et al. Interference by iron in the determination of boron by ICP-OES in methlich-III extracts and total element digests of tropical forest soils [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2016, 47(21): 2378-2386.
- [18] 王佳翰,汤凯,龙军桥,等. 敞开消解-ICP-OES同时测定地球化学样品中硫、磷、砷、硼[J]. 化学试剂, 2018, 40(1): 53-56.
Wang J H, Tang K, Long J Q, et al. Simultaneous determination of sulfur, phosphorus, arsenic, and boron in geochemical samples by ICP-OES with open digestion [J]. Chemical Reagent, 2018, 40(1): 53-56.
- [19] 肖凡,张宁,姜云军,等. 密闭酸溶-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定地球化学调查样品中硼[J]. 冶金分析, 2018, 38(6): 50-54.
Xiao F, Zhang N, Jiang Y J, et al. Determination of boron in geochemical survey samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after acid dissolution in closed system [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(6): 50-54.
- [20] 张军. ICP-AES测定农用地土壤详查深层土中的硼[J]. 广州化工, 2019, 47(7): 110-111.
Zhang J. Determination of boron in deep soil of agricultural soil by ICP-AES [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(7): 110-111.
- [21] 魏双,王力强,郑智慷,等. 微波消解-电感耦合等离子体发射光谱仪测定土壤样品中的硼[J]. 地质调查与研究, 2019, 42(4): 256-258.
Wei S, Wang L Q, Zheng Z K, et al. Determination of Boron in soils by microwave digester and ICP-OES [J]. Geological Survey and Research, 2019, 42(4): 256-258.
- [22] 姚海云,鲁红仙,黎金标. 同位素稀释等离子体质谱法测定地质样品中痕量硼[J]. 分析测试学报, 2006, 25(1): 73-76.
Yao H Y, Lu H X, Li J B. Determination of trace boron in geological samples by isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2006, 25(1): 73-76.
- [23] 赵玲,冯永明,李胜生,等. 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.
Zhao L, Feng Y M, Li S S, et al. Determination of boron and tin in geochemical exploration samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with alkali fusion sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(4): 355-358.
- [24] 宋伟娇,代世峰,赵蕾,等. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定煤中的硼[J]. 岩矿测试, 2014, 33(3): 327-331.
Song W J, Dai S F, Zhao L, et al. Determination of boron in coal samples with microwave digestion by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(3): 327-331.
- [25] 杨贤,张洁,蔡金芳,等. 电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中硼[J]. 冶金分析, 2014, 34(6): 7-10.

Yang X,Zhang J,Cai J F,et al. Determination of boron in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Metallurgical Analysis,2014,34(6):7-10.

- [26] Al - Ammar A, Reitznerová E, Barnes R M. Improving boron isotope ratio measurement precision with quadrupole inductively coupled plasma - mass spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,2000,55(12):1861-1867.

[27] Menard G, Vlastélic I, Ionov D A, et al. 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.

- [28] Liu T, He T, Shi Q H, et al. Rapid determination of boron in 61 soil, sediment, and rock reference materials by ICP - MS [J]. Atomic Spectroscopy, 2019, 40 (2) : 55 - 62.

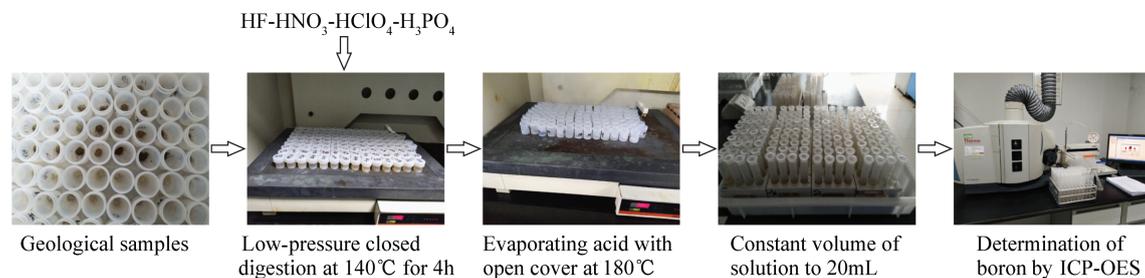
Determination of Boron in Geological Samples by ICP - OES with Low - pressure Closed Digestion

DU Bao - hua , SHENG Di - bo , LUO Zhi - xiang , WANG Quan

(Hunan Nuclear Central Laboratory, Changsha 410100, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Samples were digested by HF - HNO₃ - HClO₄ - H₃PO₄ to prevent the volatilization loss of boron.
- (2) The standard curve was calibrated using the geological solid standard material with the concentration of matrix and major components similar to the sample, to effectively reduce the matrix interference of the sample.
- (3) The background correction technology provided by the instrument was used to determine the optimal position and width of background deduction and reduce the spectral interference.
- (4) For the determination of the rinsing solution of the sample introduction system and spectral lines optimized to eliminate the spectral interference and memory effect of boron during ICP - OES analysis.



ABSTRACT

BACKGROUND: Total boron in geological samples is determined by inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy (ICP - OES) with acid digestion. The key steps are preventing the loss of boron during the sample digestion stage and reducing matrix interference, spectral interference and memory effect during measurement.

OBJECTIVES: To establish a method for the determination of boron in geological samples by ICP - OES with low - pressure closed digestion.

METHODS: Using HF - HNO₃ - HClO₄ - H₃PO₄ to digest samples in a low - pressure closed sample tank, the dissolved boron element is fully complexed with a small amount of phosphoric acid to prevent the volatilization loss of boron. The standard curve was calibrated using the geological solid standard material with similar concentration of matrix and major components to effectively match and reduce the matrix interference of the sample. The operating

software provided by the instrument was used to observe and analyze the interference of other elements near the spectral line and to determine the best position and width of background subtraction to reduce the spectral interference in the ICP - OES measurement. 10% Aqua regia was used as the rinsing liquid of the sample introduction system, which effectively reduced the memory effect during measurement.

RESULTS: When the dilution factor was 200, the detection limit (3SD) was $1.2\mu\text{g/g}$, and the quantitative limit (10SD) was $4.0\mu\text{g/g}$. The precision and accuracy were analyzed and verified by using the national first - class standard substances in rock, soil and river sediment, the relative standard deviations ($n = 11$) were from 1.8% to 7.9%, and the relative errors were from -3.6% to 6.3%. Compared with the results of external tests, the relative error of boron content above the quantitative limit ranged from -9.3% to 12.5%.

CONCLUSIONS: The method is suitable for the accurate measurement of boron above $4.0\mu\text{g/g}$ in geological samples.

KEY WORDS: inductively coupled plasma - optical emission spectrometry; low - pressure closed digestion; calibration of reference materials; geological samples; boron; memory effect

国家地质实验测试中心获批 15 种国家一级标准物质

2020年7月23—24日,在全国标准物质管理委员会组织召开的国家一级标准物质评审会上,中国地质调查局国家地质实验测试中心研制的15种标准物质,包括3种锂辉石、2种黝铜矿、2种南极岩石、4种土壤碳形态、4种沉积物中有机污染物成分分析标准物质全票通过评审,获批国家一级标准物质。

3种锂辉石成分分析标准物质,定值(参考)指标包括成矿元素和伴生元素等共计35项,氧化锂(含量1.30%~6.30%)和伴生元素铍形成良好的浓度梯度。该系列标准物质将满足锂矿石中多种元素分析测试质量监控需求,为相关矿产品的开发利用以及锂矿品位和储量评价提供有力的技术支撑和技术储备。

2种黝铜矿成分分析标准物质,定值(参考)指标共计57项,满足黝铜矿成矿元素、伴生元素、造岩元素分析测试质量监控需求。其中的一种高品位标准物质中铜含量为20.6%,另一种低品位标准物质中铜含量为1.73%,适用于不同黝铜矿品位评价需求,为寻找黝铜矿资源和储量评估提供技术支持。

2种南极岩石成分分析标准物质,采集自西南极南设得兰群岛乔治王岛菲尔德斯半岛,基体分别为玄武岩和凝灰岩。该系列标准物质定值指标26项,不仅适用于玄武岩和凝灰岩等岩矿分析中仪器校准、方法确认和质量控制等环节,还为我国在极地环境、极地海洋地质等领域的研究提供岩石标准物质支撑。

4种土壤碳形态标准物质,定值指标包括总碳、有机碳和重组有机碳3项,总碳、有机碳含量呈良好浓度梯度。该系列标准物质适用于土壤碳形态分析中仪器校准、分析方法确认和评价、测量过程质量控制、技术能力考核及分析结果仲裁等技术工作。

4种沉积物中有机污染物成分分析标准物质,包括:2种沉积物中多环芳烃成分分析标准物质,1种沉积物中多环芳烃、有机氯农药和多氯联苯成分分析标准物质,以及1种沉积物中多环芳烃和有机氯农药成分分析标准物质。该系列标准物质针对我国沉积物环境污染特征及实际样品检测质量控制的需求,定值化合物种类多、含量范围宽、研制技术先进,能够满足地质、农业、环境等领域调查、监测和分析质量控制的需求。

上述5个系列国家一级标准物质补充完善了现有地质分析标准物质体系,填补了相关研究领域国内空白,可有效提升相关样品分析质量水平,为我国战略新兴矿产资源调查和生态地质调查评价提供重要支撑。

(国家地质实验测试中心供稿)