

甘露醇对石墨存在下 Cs_2BO_2^+ 离子 热电离质谱法测定硼同位素的影响

肖应凯¹, B·D·Vocke JR², 魏海珍¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. Analytical Chemical Division,
National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD20899, U.S.A)

摘要: 对石墨涂样检测 Cs_2BO_2^+ 离子条件下甘露醇对硼同位素测定的影响进行了研究, 结果表明在甘露醇存在下 $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ 比值明显高于只有石墨存在时的比值。硼-甘露醇络合物的形成可能改变了 Cs_2BO_2^+ -石墨方法的电离和蒸发条件。

关键词: 硼; 同位素测定; 甘露醇; 热电离

中图分类号: O657.6

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2000)03-0014-07

由 Spivack 和 Edmond^[1]、Namakumar 等^[2]采用 Cs_2BO_2^+ 离子方法实现了对硼同位素组成的高精度测定。这种方法被 Xiao 等^[3]通过在涂样过程中使用石墨悬浮液而加以改进, 现在这种改进的方法已经被广泛地应用于硼同位素地球化学研究中^[4,5,6]。最近, 在样品处理蒸发浓缩含硼溶液时通过加入甘露醇溶液来抑制硼的挥发和进一步减少同位素分馏, 这时甘露醇溶液将同含硼溶液一起涂到电离带上。以前的研究表明^[4,5,6]甘露醇的存在在实验精度范围内不影响硼同位素测定比值。可这是否正确呢?

该实验对基于 Cs_2BO_2^+ 离子热电离质谱法在石墨涂样条件下甘露醇对硼同位素测定的影响进行了详细的研究, 我们的实验结果表明甘露醇的存在对硼同位素测定有明显的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

NBS SRM 951 用于制备硼溶液, 硼含量大约为 1mg/mL, 用水配置 1.82%甘露醇溶液, 75.3mg的纯度为 99.994% Cs_2CO_3 制成 5mL 的水溶液, 其中 Cs 含量为 12.3mg/mL。在浓缩样品溶液时, 每毫克硼加入 1mL Cs_2CO_3 溶液, 使样品溶液中 B、Cs 摩尔比为 1:1。光谱纯的石墨用乙醇(4+1)的溶液制成 40mg/mL 的石墨悬浮液。

收稿日期: 2000-04-17

作者简介: 肖应凯(1941-), 男, 研究员, 博士生导师, 从事同位素化学与地球化学研究。

涂样:质谱测定方法和涂样技术与前所述完全相同^[3]。首先在 2.5A 下加热去气 30min 的单钽带上平铺 2.5 μL 含石墨 100 μg 的石墨悬浮液,在石墨未完全干之前加入适量的甘露醇溶液,随后将 B、Cs 摩尔比为 1:1 的硼溶液样品涂到带上。样品灯丝在 1.2A 下加热 5min,蒸干后装入质谱计中。

1.2 质谱测定过程

整个实验使用由 NBS 设计的偏转半径为 30cm, 90° 偏转扇形磁场质谱计。标准的分析过程如下所述:在 10min 内将去气的规格为 7.5mm $\times$ 0.75mm $\times$ 0.025mm 钽带带流升高到 0.9A。首先检测到¹³³Cs⁺ 离子流,并用其进行仪器聚焦。当¹³³Cs⁺ 离子流达到 $2 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{11}$ A 时,硼的质量数为 309 的离子流开始出现,然后缓慢升高加热带流至获得 $6 \times 10^{-2} \sim 10 \times 10^{-2}$ A 的¹³³Cs¹¹BO₂⁺ (309) 离子流。在带流缓慢升高时,起初观察到离子流信号缓慢衰减,随后再逐渐升高。在加热带流为 0.92~0.99A 时,信号强度通常在 $6 \times 10^{-12} \sim 11 \times 10^{-12}$ A 之间。

测定 309/308(分别对应于¹³³Cs¹¹BO₂⁺ 和¹³³Cs¹⁰BO₂⁺ 离子) 比值。每个样品测得 90 个(10 组 $\times$ 9 个) 比值,扫描中强度明显波动和比值迅速漂移的个别比例被剔除。最后结果为平均值,不确定度为 2 σ 。309/308 测定值减去 0.00078 以校正¹⁷O^[5],得到¹¹B/¹⁰B 比值。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的重现性

基于 Cs₂B₄O₇-石墨涂样技术的硼同位素测定方法 9 年以前在同一个实验室建立^[3]。为估测该方法的重现性,我们采用与前所述^[3]完全相同的过程来重复分析 SRM 951 的硼同位素比值。结果列于表 1。7 次单独涂样的¹¹B/¹⁰B 比值为 4.05044 ± 0.00014 ,这与以前所获得的数据 4.05037 ± 0.00014 ^[3]非常接近。表明它是一个简单可行的高精度测定硼同位素的方法。

2.2 甘露醇存在时 309/308 比值随时间的变化

近来一些研究人员在蒸发浓缩含硼溶液时加入甘露醇以抑制硼的挥发,这样就将甘露醇与样品一同涂到带上,进行同位素比值的测定。对有甘露醇存在(见图 1)与以前所报道无甘露醇的条件^[3](见图 2) 时 309/308 比值随时间的变化进行了比较,结果如图 1 所示,表明当有甘露醇时 309/308 比值随时间有微小的降低,但在 200min 内 309/308 比值降低并不明显。如图 2 在无甘露醇时没有观察到同位素分馏发生。

表 1 无甘露醇时测定的 SRM⁹⁵¹ 的硼同位素组成
Table 1 isotopic measurement of boron in the absence of mannitol

No	B 含量 (μg)	加热带流 ($\text{\AA}$)	309 离子流强度(10^{0-11}A)			B^{10}/B 比值 (2σ)
			起始	最高	最后	
1	0.5	0.884	0.77	0.98	0.87	4.05055 ± 0.00046
2	0.5	0.920	0.79	0.84	0.68	4.05053 ± 0.00040
3	0.5	0.974	0.60	0.82	0.82	4.05029 ± 0.00036
4	0.5	0.956	0.66	0.97	0.92	4.05035 ± 0.00033
5	1.0	0.964	0.61	1.08	0.42	4.05014 ± 0.00026
6	1.0	0.975	0.50	0.86	0.86	4.05052 ± 0.00033
7	1.0	0.967	0.59	0.64	0.64	4.05071 ± 0.00054
平均值		4.05044 ± 0.00014 (2σ)				
精度(%, 2σ)		0.0003				

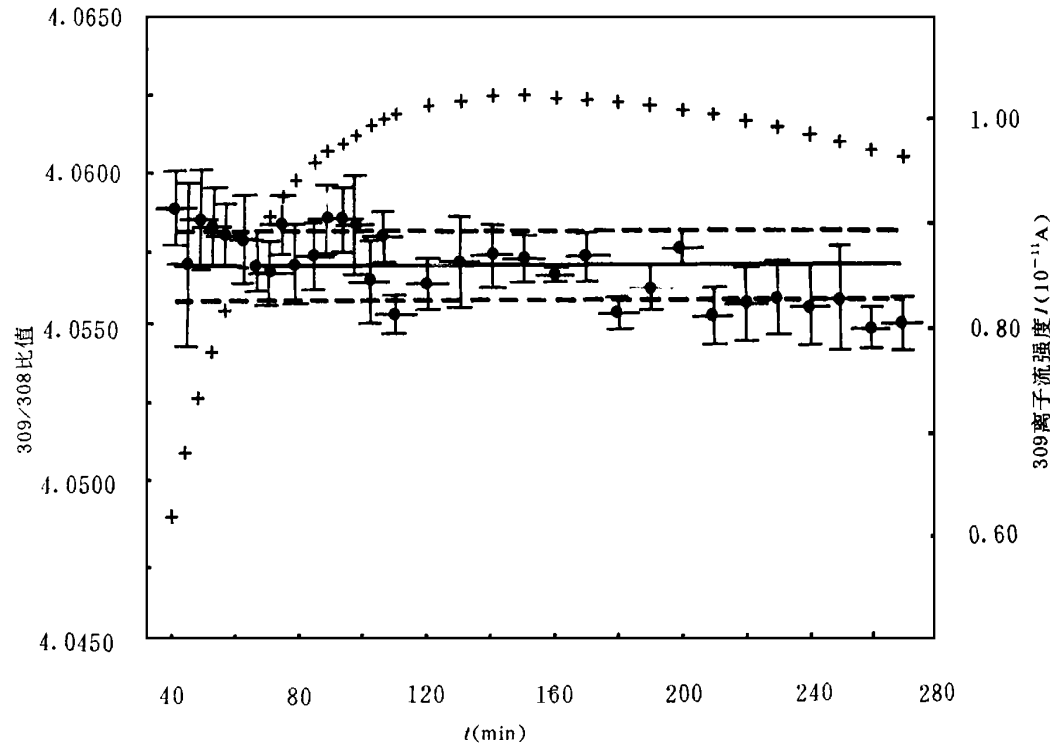


图 1 在甘露醇存在下 Cs_2BO_2^+ 离子 309/308 比值(·)和 m/z^{309} 离子流强度(+) 随时间的变化。 $R_{309/308}$ 平均值为 4.05700 ± 0.00110 (2σ)。

Fig.1 Ratio of Cs_2BO_2^+ ion 309/308 in the presence of mannitol and variation of m/z^{309} ion stream in resonance with time.

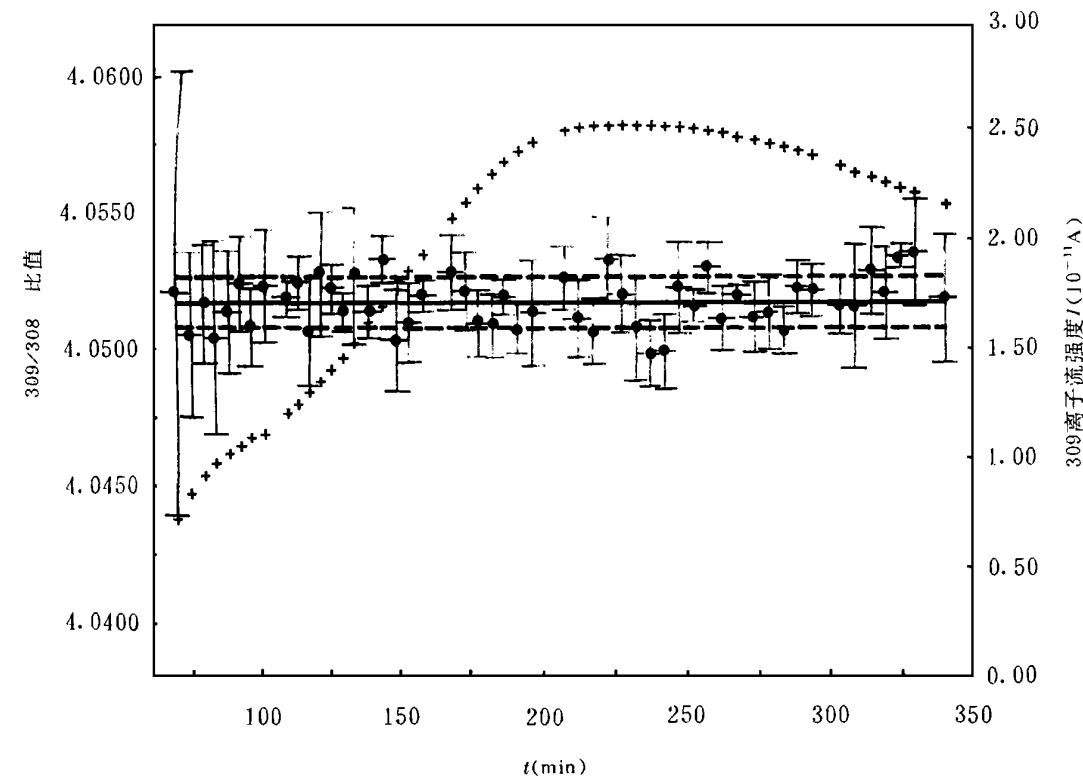


图 2 无甘露醇时 m/z 309 离子流强度(+)和 309/308 比值(·) 随时间的变化。 $R_{309/308}$ 为 $4.05170 \pm 0.00093(2\sigma)$ 。

Fig.2 Strength of m/z 309 ion stream in the absence of mannitol and variation ratio of 309/308 in correspondence with time.

2.3 甘露醇对¹¹B/¹⁰B 比值测定的影响

许多研究人员报道了甘露醇存在下基于 Cs₂B₄O₇-石墨涂样技术的¹¹B/¹⁰B 测定比值^[4,5,6,7],一些研究指出甘露醇的存在对¹¹B/¹⁰B 比值无影响,这与 Xiao 等^[3]获得的实验结果相比结论有所不同。不幸的是,这些研究都未同时发表有甘露醇和无甘露醇条件下的实验数据。本项研究得到了甘露醇存在下 SRM 951 硼同位素比值测定的详细结果,列于表 2。表 2 数据表明甘露醇存在时¹¹B/¹⁰B 的测定比值明显高于无甘露醇时的比值,硼的平均同位素比值偏移(δ^1B)定义为:

$$\delta^1B(\text{‰}) = \{[(^{11}B/^{10}B)_m - (^{11}B/^{10}B)] / (^{11}B/^{10}B) - 1\} \times 1000$$

式中, $(^{11}B/^{10}B)_m$ 和 $(^{11}B/^{10}B)$ 分别为 SRM 951 有甘露醇和无甘露醇时¹¹B/¹⁰B 的测定比值。平均 δ^1B 为 1.63‰。电离带上有甘露醇涂敷时看似增强了离子流的稳定性,但与仅涂石墨的情况相比测定精度有所降低。这可能是因为硼-甘露醇络合物的形成改变了离子源中硼化合物的蒸发和电离条件。而且,由甘露醇的存在引起同位素分馏的大小可能与硼/甘露醇摩尔比值的大小有关。当硼/甘露醇的比值小于 1 时,四硼酸铯(Cs₂B₄O₇)和硼-甘露醇络合物同时存在。同只涂石墨的条件相比,随着硼/甘露醇的比值增加,硼同位素分馏的大小发生了很大改变,同

时当硼/甘露醇大于 1 时,同位素分馏趋向于稳定。这种变化不可能是由于甘露醇中的微量杂质,因为从实验观察到硼同位素比值变化与甘露醇的加入量并无正相关性。

表 2 有甘露醇时测得的 SRM 951 的硼同位素组成

Table 2 Isotopic measurement of boron in the presence of mannitol

No	加入量(μg)			带流 (A)	309 离子流强度 (10^{-11}A)			测定结果	
	B	M ⁽²⁾	$m\text{B}/m\text{M}$		起始	最大	最后	$\text{B}/^{10}\text{B}$ (2 σ)	$\delta^1\text{B}^{(1)}$ (‰)
1	0.50	0.91	1 : 1	0.934	0.58	0.65	0.65	4.05469(34)	1.05
2	0.50	1.82	1 : 2	0.990	0.57	0.78	0.78	4.05576(46)	1.31
3	0.50	2.73	1 : 3	0.995	0.66	0.89	0.89	4.05753(40)	1.75
4	0.50	3.64	1 : 4	0.933	0.67	0.68	0.67	4.05586(34)	1.34
5	0.50	5.46	1 : 6	0.980	0.67	1.03	1.03	4.05642(45)	1.48
6	0.50	7.28	1 : 8	0.968	0.88	1.23	1.23	4.05622(42)	1.43
7	0.50	9.10	1 : 10	0.986	0.72	1.14	1.14	4.05619(28)	1.42
平均值(No2-7)								4.05633(52)	1.45
8	1.0	0.91	2 : 1	0.967	0.60	0.70	0.70	4.05511(40)	1.15
9	1.0	1.82	1 : 1	0.966	0.64	0.87	0.87	4.05822(49)	1.92
10	1.0	3.64	1 : 2	0.946	0.67	0.98	0.98	4.05852(78)	1.99
11	1.0	5.46	1 : 3	0.976	0.47	0.68	0.68	4.05808(69)	1.89
12	1.0	7.28	1 : 4	0.959	0.71	1.13	1.13	4.05688(52)	1.59
13	1.0	9.10	1 : 5	0.936	0.62	0.99	0.99	4.05710(37)	1.64
平均值(No9-13)								4.05776(65)	1.81
14	1.5	0.91	3 : 1	0.923	0.58	0.75	0.75	4.05264(78)	0.54
15	1.5	1.82	3 : 2	0.946	0.51	0.82	0.82	4.05562(21)	1.28
16	1.5	3.64	3 : 4	0.957	0.99	1.22	1.22	4.05791(101)	1.84
17	1.5	5.46	3 : 6	0.998	0.70	0.94	0.94	4.05670(46)	1.54
18	1.5	9.10	3 : 10	0.926	0.71	0.99	0.99	4.05643(30)	1.48
平均值(No16-18)								4.05701(91)	1.62

1. 甘露醇存在下硼同位素变化值 $\delta^1\text{B}$ (‰) 按下式计算得到:
$$\delta^1\text{B}(‰) = \{ [(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{m}} - (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})] / (^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) - 1 \} \times 1000$$
其中, $(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})_{\text{m}}$ 和 $(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$ 分别为 SRM 951 有甘露醇和无甘露醇时¹¹B/¹⁰B 的测定比值
2. 甘露醇溶液

3 结 论

采用 Cs₂B₄O₇-石墨方法对 SRM⁹⁵¹ 硼同位素¹¹B/¹⁰B 比值以前和最新的测定结果列于表 3。它表明与仅涂石墨的条件相比,甘露醇的存在使得¹¹B/¹⁰B 比值有明显的升高,这个结果说明加热带上甘露醇的存在改变了硼的同位素分馏。由此,我们推荐一种适当的样品处理方法:在制备硼样品过程可以将大于溶液硼含量五倍的甘露醇同时加入到样品和标准溶液中。

表 3 基于 Cs₂B₄O₇-石墨方法测得 SRM⁹⁵¹¹¹B/¹⁰B 的比值
Table 3 Ratio of SRM⁹⁵¹¹¹B/¹⁰B measured based on Cs₂B₄O₇-graphite method

作 者	加入 B 含量 (μg)	甘露醇/硼 (摩尔比)	¹¹ B/ ¹⁰ B 测定比值 (2 σ)	参考文献
Xiao	1.0	0	4.05037±0.00014	3
Ishikawa	1.0	>1	4.0513±0.0004	4
Leeman	1.0	1	4.05339±0.00040	5
Swihart	1.0	1	4.05595±0.00090	6
Ishikawa	?		4.0527±0.0003	7
Nakamura	0.1-1.0		4.0512±0.0004	8
This work	0.5-1.0	0	4.05044±0.00014	
1	0.5	2 : 1-10 : 1	4.05633±0.00052	
2	1.0	1 : 1-5 : 1	4.05776±0.00065	
3	1.5	4 : 3-10 : 3	4.05701±0.00091	

参考文献:

[1] Spivack A. J., and Edmond J. M. Determination of boron isotope ratios by thermal ionization mass spectrometry of the di-cesium metaborate cation [J]. Anal. Chem., 1986, 58;31-35.

[2] Ramakumar, K. L., Parab A. R., P. S., et al. Application of dicesium metaborate ion for the determination of boron by thermal ionization mass spectrometry[J]. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1985, 94;53-62.

[3] Xiao. Y. K., Beary E. S., and Fassett J. D. An improved method for the high-precision isotopic measurement of boron by thermal ionization mass spectrometry[J]. J. Int. Mass Spectom. Ion. Proc., 1988, 85;203-213.

[4] Ishikawa T., and Nakamura E. Suppression of boron volatilization from a hydrofluoric acid solution using a boron-mannitol complex[J]. Anal. Chem., 1990, 62;2612-2616.

[5] Leeman W. P., Vocke B. D., Beary E. S., et al. precise boron isotopic analysis of aqueous samples: Ion exchange extraction and mass spectrometry[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1991,35;3910-3970.

[6] Swihart G. H., McBay E. H., Smith D. H., et al. A boron isotopic study of a mineralogically zoned lacustrine borate deposit: the Kramer deposit[J]. California, U. S. A. Chem. Geol 1996,127;241-250.

[7] Ishikawa T., and Nakamura E. Boron isotope systematics of marine sediments[J]. Earth and planet. Sci. Lett., 1993, 117;567-580.

[8] Nakamura E., Ishikawa T., Brick J. L., et al Precise boron isotopic analysis of natural rock samples using a boron-mannitol complex[J]. Chemical Geology, 1994, 94.193-204.

Effect of Mannitol on Isotopic Measurement of Boron by Thermal -ionization Mass Spectrometry Based on Cs_2BO_2^+ Ion with Graphite Loading

XIAO Ying-kai¹, B·D·Vocke JR², WEI Hai-zhen¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of sciences, Xining 810008, China;
2. Analytical Chemical Division, National Institute of Standard and Technology,
Gaithersburg, MD20899, U.S.A)

Abstract: The effect of mannitol on isotopic measurement of boron based on Cs_2BO_2^+ ion with graphite loading has been studied. The result suggest the measured $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$ ratios in the presence of mannitol are significantly higher than in the loading graphite alone. The ionization and evaporation condition for Cs_2BO_2^+ -graphite method may be changed by the formation of mannitol-boron complex.

Key words: Boron; Isotope measurement; Mannitol; Thermal ionization

《化工科技》征订、征稿、发布广告启事

《化工科技》是国家级技术类期刊,主要报道全国化工领域重大科研成果和技术改造成果。重点报道化工企业急需的易于工业化的科研成果和对生产具有普遍指导意义的技术改造成果,对国家、省、市级的自然科学基金资助项目、国家教委博士后基金资助项目和各种科技攻关项目以及各种获奖项目优先报道。

《化工科技》还将以较大篇幅发布化工产品、化工设备、化工仪表、技术转让和人才供求广告。

《化工科技》在国内外影响很大,现已被美国 CA 等 10 多种国内外大型检索性期刊所收录,并为因特网首选的中国化工类上网期刊。欢迎订阅,欢迎投稿,欢迎发布广告。

本刊为双月刊,全年订价 80 元,可随时通过编辑部或在当地邮局订阅。联系地址:132021 吉林市遵义东路 27 号《化工科技》编辑部;电话:(0432) 3973377;传真:(0432) 3977065;电子信箱:hkgjen @ 990.net;副主编:张冷俗;责任编辑:胡秀丽、石明霞、王莹。