

DOI: 10.13595/j.cnki.issn1000-0720.2019.111502

电感耦合等离子体发射光谱法测定铍盐中痕量硼

唐晓星, 马继飞, 刘忠英, 李玉兰, 钱渊*

(中国科学院微观界面物理与探测重点实验室, 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要:建立了 ICP-OES 法测定铍盐中痕量硼的分析方法。铍盐样品采用 HNO_3 超声溶解后, 直接测定。经硼全谱分析, B 249.773 nm 和 B 249.677 nm 受铍干扰严重, 无法使用。B 182.641 nm 和 B 208.959 nm 可用于高纯铍盐中 B 含量的分析, 但 B 182.641 nm 不能用于硫含量高的铍盐样品。B 182.641 nm 和 B 208.959 nm 的检出限分别为 0.12 mg/kg 和 0.17 mg/kg, 相对标准偏差小于 2.8%, 满足核纯级铍盐中痕量硼的分析需求。采用铍盐实际样品对比了标准加入法和外标法的测量差异, 结果显示, 使用 HNO_3 (1+19) 基体的外标校正溶液, 测量结果明显低于标准加入法, 相对偏差在 -7.5% ~ -40% 之间, 不建议使用。

关键词: 电感耦合等离子体发射光谱; 铍盐; 硼

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2020)08-0910-04

Determination of boron at trace level in beryllium salts by inductively coupled plasma optical emission spectrometry

TANG Xiaoxing, MA Jifei, LIU Zhongying, LI Yulan, QIAN Yuan* (Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract: A method for determination of boron at trace level in beryllium salts was proposed. Beryllium salts were measured directly after resolved by diluting nitric acid to decrease the pollution of beryllium. Through analysis of boron spectrum, B 249.773 nm and B 249.677 nm cannot be used because of spectral interference by beryllium. B 182.641 nm and B 208.959 nm can be used to analyze high pure beryllium salt. But B 182.641 nm cannot be used to analyze beryllium salt containing high concentration of sulfur. The detection limits of B 182.641 nm and B 208.959 nm were 0.12 mg/kg and 0.17 mg/kg. And the relative standard deviation (RSD) was less than 2.8%. Besides, the results of the comparison between standard addition method and external standard method showed that results of the boron using external standard method of 5% nitric acid matrix relative deviation between -7.5% and -40%, were significantly lower than those using standard addition method. So external standard method was not recommended.

Keywords: inductively coupled plasma optical emission spectrometry; beryllium matrix samples; boron

随着核电技术的发展, 铍盐成为第四代反应堆型-熔盐堆的首选熔盐, 因其具有良好的物理化学性质, 被用作燃料溶解剂和导热剂^[1-5]。作为堆芯燃料的溶解剂, 其杂质含量, 特别是对中子俘获截面较大元素含量的控制, 成为反应堆能否达到临界的关键因素。

硼具有很大的中子俘获截面, 因此, 铍盐中硼

的准确测定十分重要。目前, 硼的测定方法有分光光度法、电化学、原子光谱法、质谱法和中子活化法等^[6-8]。ICP-OES 和 ICP-MS 已经成为痕量元素定量分析的主流技术^[9-16]。尽管 ICP-MS 具有更高的灵敏度, 然而, 高含量铍的拖尾峰会对硼的测量产生严重干扰, 导致检出限偏高, 难以达到核反应堆对硼的控制要求 ($B \leq 1 \text{ mg/kg}$)。本文选用

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 中国科学院战略先导专项项目(XDA02020400)资助

作者简介: 唐晓星, 女(1985-), 博士, 副研究员。研究方向: 现代质谱及光谱分析, tangxiaoxing@sinap.ac.cn

* 通信作者: 钱渊, 男, 博士, 研究员。研究方向: 环境分析, qianyuan@sinap.ac.cn

ICP-OES 为测试手段,通过对硼不同谱线的选择,有效避免了铍对硼的光谱干扰,同时对基体效应进行考察,建立了标准加入法对铍盐中痕量硼的分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ARCOS SOP ICP-OES(德国 Spectro 公司) 配备 Burgene 雾化器和耐 HF 旋流雾室; B5510E 型超声波仪(美国 Branson 公司)。

B,Be 单元素标准储备液(1.0 g/L); HNO₃(UPS 级,苏州晶瑞公司); 纯水(>18.2MΩ·cm)。

所有容器均为 PP 或 PET 材质,防止硼污染。

1.2 实验方法

1.2.1 样品溶解 依次称取约 1 g(精确至

0.0001 g) 铍盐样品于 100 mL PET 透明瓶中,加入稀 HNO₃溶液 45 mL 左右,经超声波超声 4 h 溶解后,定量至 50 g,根据 HNO₃浓度,将质量换算成体积。

1.2.2 校正溶液及 Be 基体溶液的制备 使用 Be, B 单元素标准储备液及溶解的 Be(OH)₂, (NH₄)₂BeF₄和 Li₂BeF₄溶液,制备不同基体的 B 标准溶液(表 1)。

1.3 样品测定

使用仪器自带调试液(2 mg/L As-Mn-Pb 混标溶液)对仪器进行调试,选择其背景等效浓度低,背景强度高的工作条件,工作参数见表 2。之后,依次对校正溶液及样品进行测定,所有测试完成后,使用仪器自带软件和 EXCELL 进行数据处理。

表 1 校正溶液浓度及使用方法

Table 1 Concentration and application of calibration solution

Serial No.	Solution for external standard method	Standard addition method			Investigation solution for beryllium effecton	
	HNO ₃ (1+19) matrix	Be(OH) ₂	(NH ₄) ₂ BeF ₄	Li ₂ BeF ₄	Preparation from Be standard solution	
	B/(μg/L)	B/(μg/L)	B/(μg/L)	B/(μg/L)	B/(μg/L)	Be/(mg/L)
1	0	0	0	0	20	0
2	20	20	20	10	20	1
3	60	40	40	20	20	50
4	100	80	80	40	20	100
5	140	120	120	60	20	500

表 2 ICP-OES 仪器最佳工作参数

Table 2 Optimized operation parameters for ICP-OES

RF Power/W	1405
Coolant Flow/(L/min)	14.0
Auxiliary Flow/(L/min)	1.40
Nebulizer Flow/(L/min)	0.75
Sample uptake rate/(mL/min)	2.0
Measure time/s	28
Preflush time/s	45
Element and Lines	B 249.773 , 249.677 ,208.959 , 182.641 nm Be 249.473 nm S 182.625 nm

2 结果与讨论

2.1 溶样酸度选择

为避免引起过多的 Be 污染^[17],使用稀酸在 PET 瓶中直接溶解并定量。称取 1 g Be(OH)₂,

(NH₄)₂BeF₄, Li₂BeF₄, 分别加入 HNO₃(1+19) 溶液 45 mL 左右,超声 4 h,观察溶解情况,如不溶解,补加 1 mL 浓 HNO₃,继续超声 4 h,如仍有不溶物,重复补加步骤,直至所有样品全部溶解。结果发现 Be(OH)₂在 HNO₃(1+19) 溶液中溶解不完全,补加 2 mL 后,样品全部溶解,目视无不溶物;而 (NH₄)₂BeF₄和 Li₂BeF₄在 HNO₃(1+19) 溶液中全部溶解。因此,Be(OH)₂选择 HNO₃(1+10) 溶液,(NH₄)₂BeF₄和 Li₂BeF₄选择 HNO₃(1+19) 溶液进行溶解。

2.2 铍效应

使用 Be 和 B 单元素标准储备液,按照 1.2.2 节配制了不同铍浓度的硼溶液,并使用 ICP-OES 对硼含量进行分析。通过全谱谱图对硼进行定性分析,确定硼在该浓度范围内,249.773, 249.677, 208.959, 182.641 nm 4 条谱线有明显的信号峰。之后,通过 HNO₃(1+19) 溶液配制的硼校正溶液

进行外标定量,以确定 4 条谱线能否作为定量线。硼的定量分析结果见图 1。结果表明,使用 182.641 nm 和 208.959 nm 处的两条谱线,硼的测量结果不随 Be 浓度的增加而增大,且与真值基本一致。而 249.773 nm 和 249.677 nm 两条谱线,会受到严重的干扰,249.677 nm 的测定值随铍浓度的增大而增大,而 249.773 nm 的测定值与铍浓度呈不规则变化。为进一步确认 249.773 nm 和 249.677 nm 谱线产生的干扰情况,对谱图进行检查,发现,Be 249.473 nm 的谱线虽与 249.773 nm 和 249.677 nm 距离较远,但由于 Be 的高浓度和高灵敏度,其形成的拖尾会严重干扰 249.773 nm 和 249.677 nm 谱线的测量。

2.3 样品分析

为进一步考察 B182.641 和 B 208.959 nm 两条谱线是否适用于实际样品的分析,对 Be(OH)₂, (NH₄)₂BeF₄, Li₂BeF₄ 3 种铍盐进行分析,使用标准加入法对硼进行定量,具体配制方法见 1.2.2 节,结果见表 3。结果表明,B 含量在 0~120 μg/L 范围,校正曲线的相关系数均在 0.99 以上,且 B 208.959 nm 的相关系数明显优于 B 182.641 nm 的。对比 3 种铍盐中硼的分析结果,发现,(NH₄)₂BeF₄和 Li₂BeF₄熔盐,两条谱线分析结果基本一致,而对于 Be(OH)₂,有明显差别。经其它杂

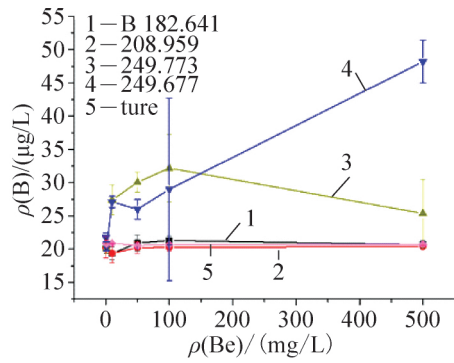


图 1 铍基体对硼测定的影响

Fig. 1 Effects Be on B determination

质分析,发现,Be(OH)₂样品中硫含量高达 3.6%,而 S 182.625 nm 谱线与 B 182.641 nm 比较接近,大量硫的拖尾干扰了硼的准确测定。

2.4 外标法分析的可行性

外标法相在定量分析中被广泛使用。实验采用 HNO₃(1+19) 配制外标校正溶液,对 3 种铍盐进行了定量分析,Be(OH)₂选择 B 208.959 nm 作为分析线,(NH₄)₂BeF₄和 Li₂BeF₄熔盐选择 B 182.641 和 B 208.959 nm 作为分析线,得到的分析结果与标准加入法比较,确认外标法是否可用。结果显示(表 4),外标法测定结果均低于标准加入法的测量结果,其相对偏差在 -7.5% ~ -40% 之间。在对测量结果准确度要求较高的情况下,不建议使用。

表 3 实际样品标准加入法分析结果

Table 3 Determination results by standard addition method

Beryllium salts	Calibration equation		Correlation coefficient		Linear range / (μg/L)	Found/(mg/kg)	
	B182.641	B208.959	B182.641	B208.959		B 182.641	B 208.959
Be(OH) ₂	y = 31.42x + 1034	y = 26.39x + 571.0	0.996	0.997	0 - 120	84.3	55.4
(NH ₄) ₂ BeF ₄	y = 32.92x + 680.4	y = 28.7x + 600.2	0.998	0.9996	0 - 120	0.951	0.963
Li ₂ BeF ₄	y = 26.20x + 278.2	y = 22.25x + 234.0	0.9993	0.9999	0 - 60	0.732	0.724

表 4 铍盐外标法分析结果

Table 4 Determination results by external standard method

Beryllium salts	Found (B 182.641 nm)	Relative deviation /%	Found (B 208.959 nm)	Relative deviation /%
	/(mg/kg)		/(mg/kg)	
Be(OH) ₂	-	-	48.0	-13
(NH ₄) ₂ BeF ₄	0.837	-12	0.891	-7.5
Li ₂ BeF ₄	0.437	-40	0.433	-40

2.5 检出限和精密度

测定硼含量为 20 μg/L 的铍基体溶液平行样 5 个,并重复测定了 HNO₃(1+19) 空白溶液 10 次,分别计算方法的检出限和相对标准偏差,结果显

示,B 182.641 nm 和 B 208.959 nm 的检出限分别为 3.4 μg/L 和 2.3 μg/L,相对标准偏差为 2.5% 和 2.2%。按 1 g 取样量,定容至 50 mL 计算,实际样品的检出限分别为 0.12 mg/kg 和 0.17 mg/kg,

满足铍盐中痕量硼的分析。

4 结论

采用 ICP-OES 建立了铍盐中痕量硼的定量分析方法。采用稀 HNO_3 直接溶解定容,可避免高浓

度铍的转移,减少铍污染。通过对铍干扰、实际样品、校正方法、检出限和精密度的分析,确定了使用标准加入法,可满足核级铍盐中痕量硼的定量分析,为铍盐质量控制提供技术保障。

参考文献

- [1] Zhang Y T, Qing Y J, Wu D Z, Xie Z Q. Trans China Weld Inst 2011, 22(6): 92.
张友寿,秦有钧,吴东周,谢志强. 焊接学报, 2011, 22(6): 92.
- [2] Cheng Q H. Rare Metals & Cemented Carbides, 2004, 32(3): 49.
成泉辉. 稀有金属与硬质合金, 2004, 32(3): 49.
- [3] Williams D F, Toth L M, Clarno K T. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high - temperature reactor(AHTR) [R]. Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 2006.
- [4] Williams D F. Assessment of candidate molten salt coolants for the NGNP/NHI heat - transfer loop [R]. Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 2006.
- [5] Zheng G, Kelleher B, Cao G, Anderson M, Allen T, Sridharan K. J Nucl Mater 2015, 461: 143.
- [6] Yang H Y, Li H M, Meng R Y. J Salt Lake Res, 2005, 13(4): 58.
杨海云,李海民,孟瑞英. 盐湖研究, 2005, 13(4): 58.
- [7] Bai P, Zhu L W, Li X F, Liu Y. Hebei J Ind Sci Technol 2006, 23(3): 185.
白 鹏,朱良伟,李晓峰,刘 杨. 河北工业科技, 2006, 23(3): 185.
- [8] Sah R N, Brown P H. Microchem J, 1997, 56: 285.
- [9] Xu G R, Qu J G, Chang Y, Tang A L. Chinese J Anal Chem 2016, 44(2): 273.
徐桂茹,瞿建国,常 燕,唐爱玲. 分析化学, 2016, 44(2): 273.
- [10] Xu W, Li Y Z, Duan T C, Chen H T. Chinese J Anal Chem 2015, 43(9): 1350.
徐 伟,李育珍,段太成,陈杭亭. 分析化学, 2015, 43(9): 1350.
- [11] Hu S H, Wang X J, Ge W, Li A R, Jin L L, Wang X H. Chinese J Anal Chem, 2004, 32(9): 1139.
胡圣虹,王秀季,葛 文,李爱荣,靳兰兰,王晓红. 分析化学, 2004, 32(9): 1139.
- [12] Cao S Q, Chen H T, Zeng X J. Chinese J Anal Chem, 1999, 27(5): 504.
曹淑琴,陈杭亭,曾宪津. 分析化学, 1999, 27(5): 504.
- [13] Henk J Van de Wiel. Determination of elements by ICP - AES and ICP - MS [R]. Bilthoven, The Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), 2004.
- [14] Menard G, Vlastélic I, Ionov D. A, Rose-Koga E F, Piro J L, Pin C. Chem Geol 2013, 354: 139.
- [15] Peng X J, Sun G X, Qian Y, Li Y L, Ma J F. Chin J Anal Lab, 2017, 36(4), 432.
彭修静,孙国新,钱 渊,李玉兰,马继飞. 分析试验室, 2017, 36(4), 432.
- [16] Mo S M, Wang C H, Qiu C D, LI N, Pan Y H. Chin J Anal Lab, 2019, 38(9), 1106.
墨淑敏,王长华,邱长丹,李 娜,潘元海. 分析试验室, 2019, 38(9), 1106.
- [17] Yin L L, Tian Q, Shao X Z, Shen B M, Su X, Ji YQ. Nucl Sci Tech 2016 27: 61.