

一种测量微量硼的新方法

黄庆文 林英钊

(北京信通科学仪器公司, 北京 100080)

关键词 离子质谱计、微量元素硼、稳定同位素示踪

一、引言

微量元素硼对农作物,特别是油菜、甜菜、棉花、果树和花生的生长有重要作用,在这方面国内外已有许多研究报告^[1,2]。用于硼元素分析的仪器和方法虽然不少,但都不很理想。原子吸收分光光度计分析硼有困难,一般需用氧化亚氮加乙炔或加氢气火焰进行原子化^[3];中子活化分析要求有中子源,氟硼酸根离子选择电极法对电极要求较高,ICP和ICP-MS测量费用较高,都难以推广。姜黄素比色法、H-酸比色法是目前较常用的硼分析方法,前者由中国农业科学院起草已作为土壤有效硼测量方法的国家标准正式颁布^[4]。但是,姜黄素比色法样品处理、操作要求严格,重复性较差、误差较大。按国家标准,浓度在0.2ppm以下,测量值最大允许误差0.02—0.03ppm。由北京信通科学仪器公司研制的已获国家专利的新型分析仪器——离子质谱计ST-IMS88^[5]除成功地用于农业样品的全氮和¹⁵N丰度测量外^[6],在微量硼的浓度分析和同位素丰度测量方面也表现出极其优异的性能。本文介绍该仪器分析硼的原理,并对硼标准溶液、已知浓度对比样品、国际标准数据样品和一批低浓度实际样品进行了分析。事实表明,ST-IMS88离子质谱计进行硼元素分析具有操作简便、灵敏度高(ppb级)、测量准确度和精密度高(在0.2ppm以下的低浓度测量中,精密度优于3%)等优点,为农业及其它部门硼稳定同位素示踪研究开辟了一条新的途径,这是目前国内外尚未深入研究的领域。

二、分析测量原理

离子质谱计的分析过程如下:滴1—2 μ l的样品液在钽材料做成的靶上,吹干水分。在离子源真空中,用一束低能量密度的中性原子束轰击,离子脱离靶表面,并被高压电场加速(见图1),进入质谱分析器后,按质荷比 $M\left(M = \frac{m}{e}, m\text{为离子质量}, e\text{为离子电荷}\right)$ 分离和聚焦。高灵敏度的离子检测器把测量结果送入计算机处理,算出浓度和同位素丰度。

硼元素一般以硼酸根的形式存在,但硼酸根中共价键较弱,在一定能量的氩原子束(Ar⁰)的轰击下,一般生成碎片离子,有质荷比为10和11的正离子¹⁰B⁺、¹¹B⁺及质荷比为27、28和43、44的负离子(BOH)⁻、(OBOH)⁻。正离子B⁺的强度更大,实际测量中选用正离子(¹⁰B⁺、¹¹B⁺)谱峰进行测量,见图2。

硼元素分析中,即使很复杂的基体,如从植物或土壤中提取的样品,测量中的干扰也很简

本文1991年3月10日收到。

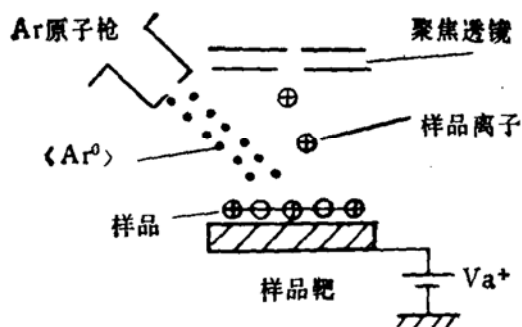


图1 离子源原理示意图

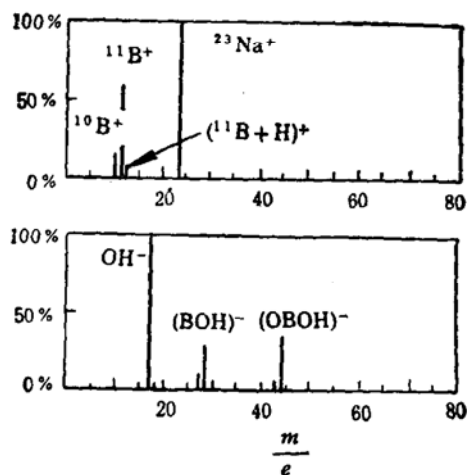


图2 Na, B, O, 的正负离子谱图

单,只有复合离子 ($^{10}\text{B} + \text{H}$) 与 $^{11}\text{B}^+$ 重叠带来的误差,其影响量通常在1%以下,对同位素 ^{10}B 和 ^{11}B 的谱峰来说,其它质量的离子都不会产生重叠干扰。图2中质荷比为12的峰是 ($^{11}\text{B} + \text{H}$) $^+$ 产生的,其强度相当于 ^{11}B 峰的0.6%,当样品靶加热到100—200℃时,复合离子的强度会减小。由于仪器的计算机自动校准,使干扰的影响减到更小。以上硼元素的质谱特点,使样品制备十分简单,不必经复杂的预处理便可分析。硼分析过程中,离子流强度十分稳定,衰减缓慢,进样0.1μg的硼酸钠,连续测量30min后,离子流强度仅衰减50%。硼的浓度测量采用同位素稀释法^[7],它被公认为有限的几种绝对测量方法之一^[8]。在一定体积的样品液中加入一定量的称为稀释剂的硼浓缩同位素,混合以后,测出混合液中硼同位素丰度,便可准确地求出样品的浓度。

对具有两个同位素的硼元素分析来说,同位素稀释法的公式是

$$X = Y \frac{(B - C)[AM_1 + (1 - A)M_2]}{(C - A)[BM_1 + (1 - B)M_2]}$$

式中X是样品中被测元素的量,Y是稀释剂中被测元素的量, M_1 是第一种同位素的质量, M_2 是第二种同位素的质量,A是样品中质量为 M_1 的同位素之丰度,B是稀释剂中质量为 M_1 的同位素之丰度,C是混合液中质量为 M_1 的同位素之丰度。

三、测量结果

1. 国际标准样品,硼同位素丰度测量 样品硼酸 (H_3BO_3) 是欧洲共同体核测试中央局制备的国际标准样品,编号CBNM-IRM-011, ^{11}B 的标准丰度 $80.176 \pm 0.020\%$,配制溶液浓度0.1mg/ml,每次进样1μl。表1是独立进样11次, ^{11}B 同位素丰度的测量结果。

表1 ^{11}B 同位素丰度的测量结果

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
结果	0.8017	0.8023	0.8016	0.8020	0.7988	0.8003	0.8002	0.8008	0.7994	0.8009	0.8007

^{11}B 同位素丰度11次测量平均值=0.8008, RSD = 0.14%, 相对误差 $\eta = 0.12\%$ 。

2. 硼标准溶液浓度和已知浓度参考样品的测量结果 硼标准溶液由中国农业科学院分析室配制,酸性土壤和石灰性土壤样品中有效硼含量为中国农业科学院等三家单位用姜黄素

表2 0.600 ppm 标准硼溶液, 11次独立进样测量结果*

次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
结果	0.602	0.600	0.600	0.602	0.603	0.601	0.604	0.600	0.603	0.599	0.608

* 平均浓度 $c = 0.602\text{ppm}$, $RSD = 0.42\%$, 相对误差 $\eta = 0.33\%$.

比色法测量结果的平均值, 美国果树叶样品是美国国家标准局提供的标样。以上样品由中国农业科学院分析室按常规处理后提供溶液。

表3 标准样品及参考样品的测量结果

样 品	标准溶液	标准溶液	标准溶液	酸性土	石灰性土	美国果树叶
标称值 (ppm)	0.200	0.600	1.00	0.12	0.60	33±3
测量值 (ppm)	0.205	0.602	1.01	0.122	0.574	31.6
偏差	+2.5%	+0.33%	+1.0%	+1.7%	-4.3%	-4.2%

3. 一批低浓度硼样品的精确测量 我们用离子质谱计 ST-IMS88 为华中农业大学精确测量了一批低浓度(0.2ppm 以下)的硼溶液的浓度。测定样品的目的是为了研究在一定硼浓度的水培液中, 不同浓度的磷肥水平对油菜吸收硼的影响。该研究以前用姜黄素比色法测量过, 没有得出结论, 原因是姜黄素法测量误差太大。表4中, 横向表示不同含磷量的水培液中硼的含量, 同一磷浓度下的两栏表示两个重复; 纵向表示不同的时间水培液中硼的含量。从横向看, 不同的磷含量对硼的吸收没什么影响; 从纵向看, 由于油菜在生长过程中吸收硼, 水培液中硼的含量随时间的增加而减少。

表4 低浓度硼样品的测量(单位: ppm)

时间 \ 含量		不同磷浓度的影响					
		$c^* = 17.5\text{ppm}$		$c^* = 35\text{ppm}$		$c^* = 140\text{ppm}$	
不同时间的 影响	1h	0.179	0.174	0.168	0.160	0.172	0.174
	2h	0.171	0.167	0.169	0.166	0.168	0.170
	4h	0.165	0.166	0.166	0.163	0.157	0.164
	6h	0.161	0.160	0.163	0.161	0.161	0.166
	8h	0.159	0.160	0.160	0.160	0.156	0.159

* c 为水培液中磷的浓度。

四、讨 论

以上大量实际应用分析结果表明, 离子质谱计作为微量硼浓度和同位素丰度测量仪器具有良好的性能和独特的优点, 可归纳如下:

(1) 由于定量分析中采用国内外公认的绝对测量方法之一——质谱同位素稀释法, 并由于硼测量中干扰来源少, 计算机多次采集取平均值, 使得结果具有很高精密度和准确度。即使在样液浓度低于 0.2ppm 时, 测量误差也保证在 1—3%。

(2) 仪器既可测量硼含量又可测量硼同位素丰度。

(3) 仪器操作简便, 分析速度快。植物或土壤样品按常规的硼提取法制备, 加入已知浓度和丰度的硼同位素, 仪器自动校准, 不必象一般光谱分析那样制作标准曲线。每次从进样到计

算机采集数据并给出最后结果只要 3min.

(4) 测量灵敏度高,一般分析溶液的硼浓度可达 ppb 级.

(5) 由于经典的同位素质谱计难以分析微量的硼,又没有合适的硼放射性同位素可以利用,农业研究中重要的微量元素硼的吸收机理及硼肥的利用效率至今在国内外尚未深入研究.离子质谱计为这一领域提供了一种方便的、可靠的、有力的分析手段.硼同位素的价格比较便宜,使得硼同位素示踪研究可普遍使用.

致谢: 硼标准溶液和已知参考样品由中国农业科学院副研究员董慕新同志提供;硼同位素标样由北京大学顾镇南副教授提供;华中农业大学刘武定教授提供了一套油菜水培液样品;本文写作过程中,承蒙中国农业科学院副研究员南春波同志提出宝贵意见,在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Eaton, P. M., *Plant Physiology*, 69(1914), 6: 237—277.
- [2] 王运华、刘武定、皮美美,中国科学院微量元素学术交流会汇刊,科学出版社,1980, 108—113.
- [3] 南京农学院主编,土壤农化分析,农业出版社,1980, 214.
- [4] 中国农业科学院分析测试中心,土壤有效硼测定方法(中华人民共和国国家标准),1989.
- [5] 黄庆文,实用新型专利通报,4(1988), 30: 78.
- [6] 黄庆文等,科学通报,34(1989), 16: 1236.
- [7] 刘丙寰等,质谱学方法与同位素分析,科学出版社,1983, 193.
- [8] 赵墨田,质谱学报,10(1989), 2:1.