

简报

浓缩硼同位素的化学提纯与质谱分析

傅淑纯 刘凤英 刘永福

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 硼同位素, 化学提纯, 质谱分析。

一、引言

在核燃料循环中, 准确地测定硼同位素丰度及确定核燃料产品中硼含量具有重要意义。

关于硼的化学提纯方法有蒸馏法、萃取法, 离子交换法, 汞阴极电解法等, 其中蒸馏法^[1,2]能使硼与其他杂质元素分离比较完全, 而且, 操作简便、重复性好、适应范围广。本工作用蒸馏法提纯浓缩硼元素获得了比较满意的结果。

关于硼同位素丰度的质谱分析, 早期工作^[3-6]中大多采用气体样品 (BF_3 , BCl_3 等), 用电子碰撞电离质谱分析法。由于 BF_3 , BCl_3 等样品在系统中形成严重的“记忆效应”, 而且样品用量大、清洁系统困难, 因此, 近期工作^[7-9]中人们多采用固体样品(硼砂)用热表面电离质谱法。该法“记忆效应”小; 样品用量少; 操作简单。

为了提高微量固体硼同位素质谱分析灵敏度和稳定离子流, 采用了甘露醇作为稳定剂, 它和待测样品(硼砂)混合涂样; 严格控制工作温度以及采用“舟”形载样带, 使样品集中于“舟”内。实验结果是满意的。

二、实验部分

1. 样品提取与提纯

(1) **样品提取** 由电磁法分离的浓缩硼收集在石墨接收器内。因为在石墨的灼烧温度下硼已呈熔融状态, 且有部分氧化硼挥发损失。所以不宜用通常的灼烧方式, 而采用了浓硝酸浸泡。过滤后的残渣用浓硝酸在回流下煮沸、溶解, 使硼与石墨分离。

(2) **样品提纯** 用蒸馏法提纯样品是基于硼酸与甲醇 (B.P. 64.7°C) 生成硼酸甲酯 (B.P. 65°C) 与甲醇蒸气一起被蒸出, 收集在盐酸溶液中, 流出液经加热回流水解成硼酸。

操作程序: 将提取的硼酸碱化后蒸干, 用60ml甲醇溶解并转移至蒸馏器内, 加几滴醋酸使溶液呈酸性, 水浴加热蒸馏, 用盐酸收集馏出物, 馏出物加热回流水解成硼酸, 在恒温水浴锅内蒸至近干, 置于保干器内, 用浓硫酸干燥至恒重。得到同位素产品硼酸。

纯化后的硼酸加过量的氢氧化钠或碳酸钠, 转化成硼砂供质谱分析。

1987年9月8日收到。

2. 质谱分析

仪器 分析工作使用的仪器是 MAT-260型质谱计, 采用双带式热表面电离源, 离子加速电压为 10kV, 法拉第筒或电子倍增器作为离子探测器, 磁场扫描获取质谱, 计算机程序控制获取数据。

带处理 带材料为铍, 厚 0.04mm, 宽 0.7mm。将点焊好的带插件置于烘烤系统中, 在真空度好于 8×10^{-5} Pa 时, 样品带和电离带分别通以 3A 和 5.5A 电流, 历时 10min 进行烘烤清洁处理, 这样本底 $^{88}\text{Sr}^+$ 峰减少到对本工作可以忽略。

样品 将定量硼砂放入聚四氟乙烯容器内, 用无硼水溶解, 再加入甘露醇 (~100倍) 混合配制成每毫升含硼量为 1 毫克的混合溶液。

滴样 用微量滴管吸取微升样品溶液, 小心滴在样品带中央处。样品带通以电流在空气中慢速升温自动烘烤。样品加热电流不大于 1.4A。此时, 样品在带上呈乳白胶状体并与带粘结牢固。

测量 样品带和电离带组装完好后, 装入主机离子源内, 在高真空条件下, 先在预热位置以 3A 电流通过电离带, 利用其辐射热再次烘烤样品 10min。而后, 将带移至测量位置, 电离带通以电流并缓慢增至 ~3.7A。此时, 将样品带的电流增至 ~0.4A, 即得到可测量的离子流强度, 并获取质谱。

利用质量数为 88 的 $[\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2]^+$ 峰和质量数为 89 的 $[\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2]^+$ 峰测取数据。

对高浓度硼, 由于同位素丰度相差很大, 采用磁场扫谱方式更为有利。

三、结果与讨论

1. 硼的回收率

用本工作拟定的工艺流程提纯硼样品, 其回收率好于 98%, 结果列于表 1。

表 1 蒸馏法提纯硼样品回收率的实验结果

样品称量, mg	回收量, mg	回收率, %	损失量, mg
71.0	70.3	99.0	0.12
92.8	91.6	98.7	0.21
96.4	94.2	98.0	0.39
105.9	105.4	99.4	0.09
190.9	190.1	99.5	0.14
230.7	228.1	98.9	0.46

实验表明: (1) 蒸馏球部容积为 200ml, 管径不得小于 7mm, 这样可使硼较快地全部蒸出。(2) 硼在中性或酸性溶液中蒸干时, 必须严格控制温度在 $75 \pm 5^\circ\text{C}$ 。如果超过 80°C 或延长加热时间, 都会造成硼的损失。

2. 关于分析灵敏度和稳定离子流问题
为了减少样品用量, 提高质谱分析灵敏度和稳定离子流, 采取了如下措施:

(1) 在微量硼砂样品中, 加过量的甘露醇 (~100倍);

(2) 在硼酸中, 加过量的氢氧化钠或碳酸钠 (~20倍);

(3) 滴样时, 严格控制样品烘干温度 (加热电流不应超过 1.4A);

(4) 测量时, 样品带加热电流和电离带加热电流分别为 ~0.7A 和 ~3.7A;

(5) 采用“舟”形载样带, 使样品集中于“舟”内, 可得到充分利用。实验结果是令

人满意的。

表2和表3分别列出了微克量级(0.5~1.0 μ g)的浓缩硼-10和浓缩硼-11样品质谱分析结果。图1是浓缩硼质谱;图2是硼同位素丰度比测量值的分布。

表2 浓缩硼-10同位素丰度测量结果

序 号	C_{11} $^{11}\text{B}/(^{11}\text{B}+^{10}\text{B})$	C_{10} $^{10}\text{B}/(^{11}\text{B}+^{10}\text{B})$
1	0.00189	0.99811
2	0.00182	0.99818
3	0.00189	0.99811
4	0.00189	0.99811
5	0.00189	0.99811
6	0.00181	0.99819
7	0.00183	0.99817
8	0.00183	0.99817
9	0.00181	0.99819
10	0.00183	0.99817
11	0.00183	0.99817
12	0.00184	0.99816
平均值	0.00185 ± 0.00003	0.99815 ± 0.00003

表3 浓缩硼-11同位素丰度测量结果

序 号	C_{11} $^{11}\text{B}/(^{11}\text{B}+^{10}\text{B})$	C_{10} $^{10}\text{B}/(^{11}\text{B}+^{10}\text{B})$
1	0.99914	0.00086
2	0.99911	0.00089
3	0.99912	0.00088
4	0.99910	0.00090
5	0.99915	0.00085
6	0.99912	0.00088
7	0.99915	0.00085
8	0.99914	0.00086
9	0.99913	0.00087
10	0.99912	0.00088
11	0.99914	0.00086
12	0.99911	0.00089
平均值	0.99913 ± 0.00002	0.00087 ± 0.00001

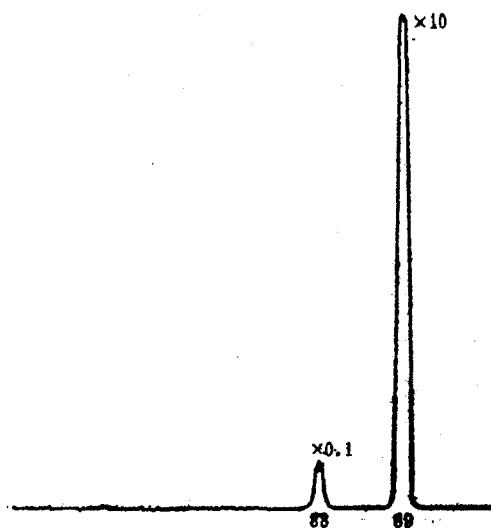


图1 浓缩硼质谱[Na_2BO_2] $^+$

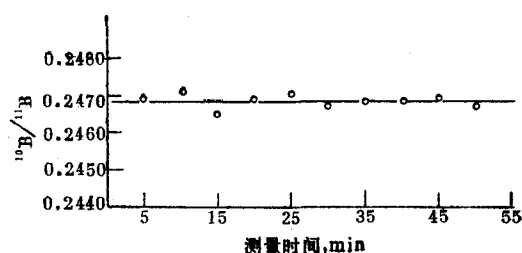


图2 硼同位素丰度比测量值分布

由图2可以看出,在测量时间范围内,离子流是稳定的,测量精度是好的。对天然硼同位素丰度比测量精度好于0.2%。

3. 方法的可靠性

用本工作确定的条件,曾对IRM-011标准硼样品进行了质谱分析,其结果列于表4。

表4 IRM-011硼同位素丰度比($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$)

IRM-011	0.2473 ± 0.0003
本工作测量结果	0.2467 ± 0.0004

由表4可以看出,本工作测量结果与IRM-011标准硼给出值在0.2%内符合。

4. 关于氧同位素的校正

硼同位素质谱分析时,是利用质量数为88的 $[\text{Na}_2^{10}\text{BO}_2]^+$ 峰及质量数为89的 $[\text{Na}_2^{11}\text{BO}_2]^+$ 峰测取数据。因此,必须考虑氧同位素的影响。在质量数88处的质谱峰是由 $[\text{Na}_2^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{16}\text{O}]^+$ 形成的,在质量数89处的质谱峰是由 $[\text{Na}^{11}\text{B}^{16}\text{O}^{16}\text{O}]^+$ 和 $[\text{Na}^{10}\text{B}^{16}\text{O}^{17}\text{O}]^+$ 形成,氧有三个稳定同位素 ^{16}O , ^{17}O 和 ^{18}O ,其丰度分别为99.763%, 0.037%和0.200%^[10]。若在质量数为88处的质谱峰高是 h_{88} , 质量数为89处的质谱峰高是 h_{89} , 则按下式对氧同位素影响进行校正。 ^{11}B 对 ^{10}B 的同位素丰度比用 R 表示, 则有 $R = (h_{89}/h_{88}) - 0.00074$ 。

参 考 文 献

- [1] Erdey, L., Gravimetric Analysis, Part III, Pergamon Press, London (1965) .
- [2] Weaver, B., ORNL-1952.
- [3] Melton, C.E. et al., *Anal. Chem.*, **28**, 1049 (1956) .
- [4] Bently, P.G., *J. Sci. Instrum.*, **37**, 323 (1960) .
- [5] 刘永福等, 原子能科学技术, (5), 381(1964) .
- [6] 刘 琦等, 原子能科学技术, (5), 509(1964) .
- [7] 源生礼亮等, 质量分析, **19** (2), 134 (1971) .
- [8] 野村雅夫等, 质量分析, **21** (4), 277 (1973) .
- [9] Ramakumar, K.L. et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **94**, 53(1985) .
- [10] DeBievre, P., *International J. MS and Ion Processes*, **65**, 211(1985) .

CHEMICAL PURIFICATION AND MASS SPECTROMETRY OF THE ENRICHED BORON ISOTOPES

FU SHUCHUN LIU FENGYING LIU YONGFU

(Institute of Atomic Energy, P.O. Box 275, Beijing)

ABSTRACT

A method is described for the chemical purification and mass spectrometry of the enriched ^{10}B and ^{11}B that are separated by the electromagnetic method, and some measures are taken for increasing the analytical sensitivity and the stabilization of the ion beam in the isotope mass spectrometry of micro amount of solid boron.

Key words Boron isotope, Chemical purification, Mass spectrometry.