

# 石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)法测定 石英玻璃中硼的研究<sup>\*</sup>

刘俊龙, 欧阳葆华

(荆州菲利华石英玻璃有限公司, 湖北 荆州 434001)

**摘要:** 试样经氢氟酸分解, 通过加入化学改进剂和多次注射浓缩样品及低温、长时间灰化的方法, 在硝酸介质中用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)测定石英玻璃中硼的含量。该方法解决了GFAAS法分析石英玻璃中硼灵敏度低和准确度低的问题。

**关键词:** 石英玻璃; 硼; 石墨炉原子吸收光谱法

中图分类号: TQ171.1<sup>+</sup>2 文献标识码: A 文章编号: 1000-2871(2003)05-0041-04

## Study on Determination of B in Silex Glass by GFAAS

*LIU Jun-long, OUYANG Bao-hua*

(Jingzhou Feilihua Quartz Glass Co., Ltd, Jingzhou 434001, China)

**Abstract:** The sample was decomposed by HF. By means of adding chemical modifier, multiple injections of condensed solution of sample, and cineration at low temperature for long time in a medium containing HNO<sub>3</sub>, the content of B in silex glass was determined by GFAAS. This method solves the problem of low sensitivity and low accuracy when B in silex glass is determined by GFAAS.

**Key words:** Silex glass ; B; GFAAS

### 1 前言

硼是石英玻璃的主要微量杂质元素之一, 硼的分凝系数接近 1, 就当前的技术而言还无法除掉。硼又是单晶硅中的受主杂质, 因此石英玻璃尤其是半导体用石英玻璃中一般要求硼的含量很低(小于 0.3 μg/g)。由于硼的原子化温度很高, 因此目前采用的分析方法主要有摄谱法和 ICP-AES 法。用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)来准确测定石英玻璃中的硼还鲜有报道。本文就用石墨炉原子吸收光谱法测定石英玻璃中的硼进行了研究。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂及标准溶液

标准物质为光谱纯试剂, 实验用水为电导率为 1 μS/cm 的去离子水和电导率小于 0.4 μS/cm 的亚沸高

---

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2003-03-11

纯水。

含甘露醇 0.5g/L 的甘露醇溶液。

基体改进剂为 1000mg/mL Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液。

标准贮备液含硼 0.5mg/mL,介质为 HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O=1 : 9。

标准工作溶液含硼 0.500μg/mL,0.020μg/mL,介质为 HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O=1 : 99。

2.2 样品溶液制备

2.2.1 样品制备 样品敲碎后,取粒度小于 5mm 的适量碎屑,用 1 : 1 盐酸煮沸洗约 10min,再用电导率为 1μS/cm 的去离子水和亚沸高纯水洗净,烘干。用玛瑙研钵研细至粒度小于 125μm,经 110℃ 烘干 2h 后保存在干燥器内备用。

2.2.2 溶液制备 称取制备好的样品 2g(精确至 0.0001g)于经 1 : 1 的盐酸或硝酸煮沸洗后用去离子水和亚沸高纯水洗净后烘干的铂坩埚中,平行 3 份。用于空白的铂坩埚除不加料外,采用与测定完全相同的分析步骤、试剂和用量,进行平行操作。向铂坩埚中加入 1mL 甘露醇溶液(作用有二:一是将试料润湿;二是可以防止石英玻璃中的部分硼与氢氟酸反应生成的 BF<sub>3</sub> 来不及水解部分挥发损失),再加入 10mL 氢氟酸。将铂坩埚置于低温石墨电炉上加热,待试料分解完全、铂坩埚内氢氟酸蒸发至干后冷却,加入 10mL 硝酸溶液溶解残渣,转入 25mL 容量瓶中,用硝酸溶液稀释至刻度,摇匀。

2.3 仪器及工作参数

仪器:双光束原子吸收分光光度计,石墨炉原子化系统及可编程自动进样器。

石墨管:热解涂层石墨管,11.2mΩ。

工作方式:背景扣除。

分析波长:249.7nm。

光谱带宽:0.2nm。

硼空心阴极灯电流:6.3mA。

氘灯电流:19mA。

积分时间:3.5s。

氩气:二次压力为 0.3MPa,冷却气 3L/min,其它阶段气流量见表 1。

冷却水:1.5~2L/min。

石墨炉工作参数见表 1。

表 1 石墨炉工作参数

| 步号 | 温度(℃) | 时间(s) | 气体流量(L/min) | 气体类型 | 读数命令 |
|----|-------|-------|-------------|------|------|
| 1  | 70    | 5     | 3.0         | 正常   |      |
| 2  | 100   | 60    | 3.0         | 正常   |      |
| 3  | 120   | 10    | 3.0         | 正常   |      |
| 4  | 400   | 10    | 3.0         | 正常   |      |
| 5  | 400   | 12    | 0           | 正常   |      |
| 6  | 3000  | 1.4   | 0           | 正常   | *    |
| 7  | 3000  | 2     | 0           | 正常   | *    |
| 8  | 3000  | 1     | 3.0         | 正常   |      |
| 9  | 100   | 13    | 3.0         | 正常   |      |
| 10 | 3000  | 2     | 3.0         | 正常   |      |
| 11 | 3000  | 2     | 3.0         | 正常   |      |

\* 表示原子化阶段,在此阶段,计算机对原子化情况进行记录并显示曲线峰高及积分结果和相应的浓度。

对于不同的分析方法测得溶液中硼的结果见表 2。表 3 为根据表 2 测得的结果换算成样品中的硼的含量。0.020 $\mu\text{g}/\text{mL}$  标样测得结果见表 4。

表 2 不同分析方法测定溶液中硼的结果 ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

| 注射次数 | 不加改进剂  |        |        |        | 加入 30 $\mu\text{L}$ 1000mg/L Ba(OH) <sub>2</sub> 改进剂 |               |               |               |
|------|--------|--------|--------|--------|------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
|      | 空白     | 1      | 2      | 3      | 空白                                                   | 1             | 2             | 3             |
| 1    | 0.2225 | 0.3031 | 0.2984 | 0.2870 | 0.0140                                               | 0.0307        | 0.0285        | 0.0277        |
| 5    | 0.2312 | 0.3221 | 0.3154 | 0.3091 | 0.0184                                               | 0.0751        | 0.0714        | 0.0696        |
| 10   | 0.2215 | 0.3520 | 0.3409 | 0.3284 | 0.0223                                               | <u>0.1165</u> | <u>0.1101</u> | <u>0.1078</u> |

注:每次进样的体积为 30 $\mu\text{L}$ ,表 4 同。

表 3 根据表 2 测定结果换算成样品中硼的含量 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )

| 注射次数 | 不加改进剂 |      |      | 加入 30 $\mu\text{L}$ 1000mg/L Ba(OH) <sub>2</sub> 改进剂 |             |             |
|------|-------|------|------|------------------------------------------------------|-------------|-------------|
|      | 1     | 2    | 3    | 1                                                    | 2           | 3           |
| 1    | 1.01  | 0.95 | 0.81 | 0.21                                                 | 0.18        | 0.17        |
| 5    | 0.23  | 0.21 | 0.19 | 0.14                                                 | 0.13        | 0.13        |
| 10   | 0.16  | 0.15 | 0.13 | <u>0.12</u>                                          | <u>0.11</u> | <u>0.11</u> |

表 4 标样测试结果 ( $\mu\text{g}/\text{g}$ )

| 注射次数 | 不加改进剂 |        |        | 加入 30 $\mu\text{L}$ 改进剂 |        |        |
|------|-------|--------|--------|-------------------------|--------|--------|
|      | 实际浓度  | 显示浓度   | 实测浓度   | 实际浓度                    | 显示浓度   | 实测浓度   |
| 1    | 0.020 | 0.2850 | 0.2850 | 0.020                   | 0.0354 | 0.0354 |
| 5    | 0.020 | 0.3244 | 0.0645 | 0.020                   | 0.1102 | 0.0220 |
| 10   | 0.020 | 0.3657 | 0.0366 | 0.020                   | 0.2132 | 0.0213 |

注:实际浓度即样品本身的浓度,如 0.020 $\mu\text{g}/\text{mL}$  硼标样的实际浓度为 0.020 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

显示浓度为注射 5 次,每次经干燥/灰化,仅在第 5 次才原子化,此时通过计算机处理后显示的浓度。

实测浓度值=(显示浓度-空白浓度) $\div$ 次数 $\times$ 稀释倍数,本工作取 2g 样品经氢氟酸分解,稀硝酸溶解在 25mL 容量瓶中定容,稀释倍数为 25 $\div$ 2=12.5,因此加改进剂后 1# 样品的实测浓度为(0.0751-0.0184) $\div$ 5 $\times$ 12.5=0.14( $\mu\text{g}/\text{g}$ )(见表 2)。

3.1 石墨炉工作参数对分析的影响

表 1 中步号 1~3 为干燥阶段,5 为灰化升温阶段,6 为灰化阶段,7 为原子化升温阶段,8 为原子化阶段,9~11 为挥发残留物质阶段。各阶段温度可由编制的温度-时间程序进行控制。这里,我们主要讨论的是灰化温度及时间对于硼的分析的影响。

硼的氧化物的熔点为 460 $^{\circ}\text{C}$ ,据文献报导,当温度超过 700 $^{\circ}\text{C}$ 时 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以其液态形式蒸发成气态形式。达到 1500 $^{\circ}\text{C}$ 时 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分子仍然稳定存在。这意味着石墨炉原子吸收测定时在较低的温度下就存在着大量的损失。因此,应选择一个合适的灰化温度和灰化时间,使得硼既不损失,又能让基体被充分除去。实验过程中发现,在 400 $^{\circ}\text{C}$ 灰化 12s 即可达到很好的效果。在硼被原子化后让石墨管降温后再升至高温,然后再让石墨管空烧一次,这样可以使前一试样所遗留的部分被充分挥发掉,用来消除石墨管记忆效应。

3.2 改进剂 Ba(OH)<sub>2</sub> 对分析的影响

通过表 2、表 3、表 4 我们可以看出改进剂对于硼的分析能产生很大的影响。由于硼有较高的特征值(是铜的 400 倍,铁的 500 倍),因此不加改进剂,即使采用多次注射进样干燥/灰化技术浓缩样液的方法,对于较低浓度的硼进行准确的分析几乎还是不可能。因为产生的吸收峰太低,积分曲线几乎完全来自干扰。改进剂的加入量应该使标样和样液都能达到最大的吸收峰。通过多次试验发现,30 $\mu\text{L}$  1000mg/L 的 Ba(OH)<sub>2</sub> 即可达到此要求。在这种条件下,30 $\mu\text{L}$  0.500 $\mu\text{g}/\text{mL}$  硼标样能产生峰高为 0.2443 的吸收峰,其绝对灵敏度达 0.54ng/1%。而且通过图 1~3 可以看出,改进剂几乎不产生吸收。这使得原子吸收分光光度计分析石玻璃与搪瓷 2003 年 31 卷 5 期

英玻璃中低浓度的硼成为可能。通过图 4~7, 我们可以看出, 加入改进剂后, 样液中的硼在原子化阶段可以产生明显的吸收峰。

### 3.3 进样量对分析的影响

这里, 我们讨论进样量对分析的影响有加入改进剂的前提条件, 因为没有改进剂时干扰相对显得极为严重, 测得硼的结果在一定范围内几乎完全反比于注射次数, 从表 3~4 可以发现这一点。考虑到一次注射进样体积过大后会引引起不易确定的长干燥时间, 并导致分析精度的降低, 我们选择每次注射进样的体积为  $30\mu\text{L}$ 。

从表 4 中我们可以看出, 一次注射进样与多次注射浓缩样品后测得的数值有较大的差别, 只是当硼的量达到  $5 \times 30 \times 10^{-6} \times 0.02 \times 10^{-6} \text{g} = 3 \times 10^{-12} \text{g}$  时才比较接近真实值。这是因为, 一次注射进样硼的量太小, 灰化时产生的吸收峰较低, 干扰相对比较严重, 图 6、图 7 可以证明这一点。因此, 我们可以认为, 表 2、表 3 中打“\_”的值才是可取的。当然, 石英玻璃内硼含量不等, 因此, 多次进样的次数肯定会有很大的差别。但只要在有改进剂的情况下, 采用多次注射进样干燥/灰化技术以浓缩样液来提高硼的量(在  $3 \times 10^{12} \text{g}$  左右或不小于  $3 \times 10^{-12} \text{g}$ ), 提高吸收峰, 减少相对干扰, 便可以得到比较准确的结果。



图 1 不加  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  时  $30\mu\text{L}$   $0.50\mu\text{g/mL}$  硼标样的积分曲线

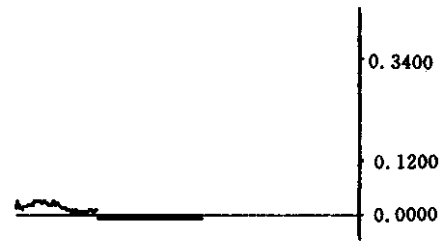


图 2  $30\mu\text{L}$   $1000\text{mg/L}$  的  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  的积分曲线

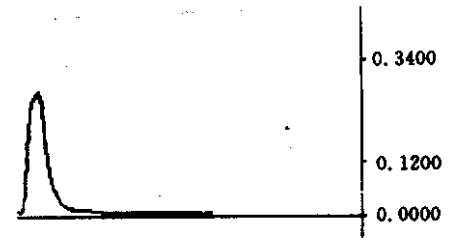


图 3 加  $30\mu\text{L}$   $1000\text{mg/L}$   $\text{Ba}(\text{OH})_2$  时  $30\mu\text{L}$   $0.50\mu\text{g/mL}$  硼标样的积分曲线

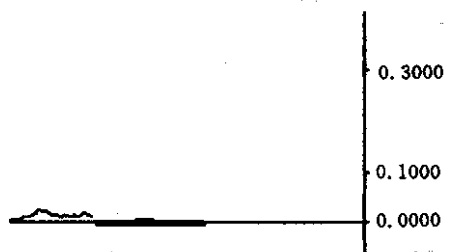


图 4 无  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 1 次进样(样品溶液)的积分曲线

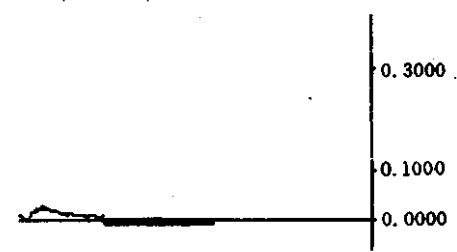


图 5 无  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 5 次进样(样品溶液)的积分曲线



图 6 加  $30\mu\text{L}$   $1000\text{mg/L}$  的  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 1 次进样(样品溶液)的积分曲线

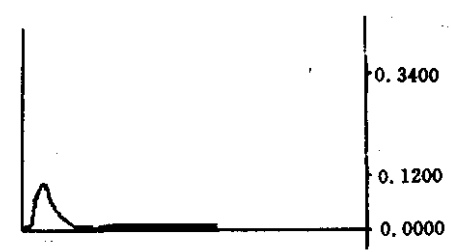


图 7 加  $30\mu\text{L}$   $1000\text{mg/L}$   $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , 5 次进样(样品溶液)的积分曲线

## 4 结论

综上所述, 对石墨炉原子化系统工作参数进行合适的设定, 在分析的过程中加入适当的化学改进剂以及采取多次注射进样干燥/灰化技术浓缩样液的方法, 完全可以实现 GFAAS 法对石英玻璃中硼的准确分析。

# 石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)法测定石英玻璃中硼的研究

作者: [刘俊龙](#), [欧阳葆华](#)  
作者单位: [荆州菲利华石英玻璃有限公司, 湖北, 荆州, 434001](#)  
刊名: [玻璃与搪瓷](#)   
英文刊名: [GLASS & ENAMEL](#)  
年, 卷(期): 2003, 31 (5)  
被引用次数: 3次

## 本文读者也读过(8条)

1. [刘永春](#) [石墨炉原子吸收法测硼的研究](#)[期刊论文]-[安庆师范学院学报\(自然科学版\)](#)2002, 8(2)
2. [龚琦](#), [陆建军](#), [彭剑](#), [韦小玲](#), [黄玉龙](#), [GONG Qi](#), [LU Jian-jun](#), [PENG Jian](#), [WEI Xiao-ling](#), [HUANG Yu-long](#) [钽涂层石墨炉原子吸收法测定柑桔中硼的研究](#)[期刊论文]-[广西大学学报\(自然科学版\)](#)2005, 30(4)
3. [夏艳琴](#), [刘政威](#), [肖思国](#), [丁庆磊](#), [张向华](#), [XIA Yan-qin](#), [LIU Zhen-wei](#), [XIAO Si-guo](#), [DING Qing-lei](#), [ZHANG Xiang-hua](#) [氟硼酸盐玻璃的上转换发光](#)[期刊论文]-[激光杂志](#)2006, 27(4)
4. [陈宝玖](#), [王海宇](#), [秦伟平](#), [许武](#), [黄世华](#), [CHEN Bao-jiu](#), [WANG Hai-yu](#), [QIN Wei-ping](#), [XU Wu](#), [HUANG Shi-hua](#) [Yb3+和Er3+共掺杂氟硼酸盐玻璃材料光学跃迁及红外到可见上转换](#)[期刊论文]-[发光学报](#)2000, 21(1)
5. [龚琦](#), [李兴扬](#), [陆建军](#), [韦小玲](#), [黄玉龙](#), [廖云安](#), [文辉忠](#), [袁爱萍](#) [石墨炉原子吸收法测定柑桔园土壤中有效硼](#)[期刊论文]-[广西大学学报\(自然科学版\)](#)2004, 29(4)
6. [徐桦](#), [邵俊](#) [氟代硼酸锂玻璃的分子动力学模拟](#)[期刊论文]-[物理化学学报](#)2002, 18(1)
7. [李志进](#), [陈奇](#), [王德强](#), [LI Zhi-jin](#), [CHEN Qi](#), [WANG De-qiang](#) [低介电常数NaF-ZnO-P2O5-B2O3玻璃的研究](#)[期刊论文]-[玻璃与搪瓷](#)2010, 38(5)
8. [王喜贵](#), [吴红英](#), [翁诗甫](#), [吴瑾光](#) [Tb掺杂 SiO2-B2O3-NaF玻璃的制备及发光性质](#)[期刊论文]-[物理化学学报](#)2003, 19(5)

## 引证文献(3条)

1. [龚琦](#), [陆建军](#), [彭剑](#), [韦小玲](#), [黄玉龙](#) [钽涂层石墨炉原子吸收法测定柑桔中硼的研究](#)[期刊论文]-[广西大学学报\(自然科学版\)](#)2005(04)
2. [龚琦](#), [李兴扬](#), [陆建军](#), [韦小玲](#), [黄玉龙](#), [廖云安](#), [文辉忠](#), [袁爱萍](#) [石墨炉原子吸收法测定柑桔园土壤中有效硼](#)[期刊论文]-[广西大学学报\(自然科学版\)](#)2004(04)
3. [陆建军](#) [广西出口柑桔及产地土壤中硼的原子吸收测定方法的研究](#)[学位论文]硕士2006

引用本文格式: [刘俊龙](#), [欧阳葆华](#) [石墨炉原子吸收光谱\(GFAAS\)法测定石英玻璃中硼的研究](#)[期刊论文]-[玻璃与搪瓷](#)2003(5)