

质谱同位素稀释法 在钚量分析中的应用研究

张海路, 肖吉群, 袁莉

(中国工程物理研究院, 四川绵阳 621900)

摘要: 叙述了用质谱同位素稀释法(IDMS)测定钚量的分析技术。实验采用 ^{242}Pu 作为稀释剂, 对不同含量钚废液中的钚进行了同位素稀释法应用分析。在95%的置信水平下, 用本方法分析高、低含量钚时, 相对扩展不确定度分别为0.5%和5%。

关键词: 钚; 废液; 质谱; 同位素稀释

中图分类号: O657.63; TL273

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2003)S0-0166-03

Study on Application in Plutonium Content Analysis by Isotope Dilution Mass Spectrometry

ZHANG Hai-lu, XIAO Ji-qun, YUAN Li

(China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919-71, Mianyang 621900, China)

Abstract: A analytical method for determination of plutonium content by isotope dilution mass spectrometry is introduced. Plutonium in waste liquid with different plutonium content are measured by using ^{242}Pu as spike. The results show that the relative expanded uncertainty for this method is 0.5% for higher plutonium content, and 5% for lower plutonium content at 95% confidence level, respectively.

Key words: plutonium; waste liquid; mass spectrometry; isotope dilution

钚是一种重要的核材料, 在钚燃料的循环、处理以及废物处置等过程中, 钚的分析是一项重要的工作, 其中, 质谱分析以其特有的同位素分析能力在测定钚同位素组分中占有重要地位。质谱同位素稀释法是一种灵敏度高、准确性好的绝对测量方法, 它不需进行样品的定量分离, 在环境科学^[1]、地质学^[2]、核科学^[3~4]以及标准物质^[5]研制等工作中已有很多应用。国内有关采用同位素稀释质谱法进行钚的分析研

究的报道较少, 原因之一是缺少合适的同位素稀释剂, 而在钚同位素丰度高灵敏度测定的研究工作^[6]中, 主要是以提高钚离子的发射效率为目标。质谱同位素稀释法所使用的同位素稀释剂主要是 ^{242}Pu , 也可用 ^{239}Pu 及 ^{240}Pu 作稀释剂^[7~8]。本工作将以 ^{242}Pu 作为稀释剂, 研究质谱同位素稀释法测定钚的分析技术, 并对一些含钚废液进行钚量的应用分析。

收稿日期: 2003-01-22; 修回日期: 2003-03-18

作者简介: 张海路(1965—), 男, 上海人, 工程师, 分析化学专业

1 方法原理

质谱同位素稀释法是一种把同位素稀释技术与质谱技术结合起来的定量分析方法,将一定已知量的稀释剂加入到待分析样品中,通过测定稀释剂加入前后试样中某种同位素丰度的变化,由加入的稀释剂的量来计算待分析样品的量。在钷量分析中,若取待分析样品中的钷量为 Y ,往待分析样品中加入的稀释剂中的钷量为 X ,两者充分混合均匀后,混合试样中同位素 ^{239}Pu 与 ^{242}Pu 的比值 R_{92} 为:

$$R_{92} = \frac{\frac{Y}{M}C_9 + \frac{X}{M'}C_9'}{\frac{Y}{M}C_2 + \frac{X}{M'}C_2'} \quad (1)$$

式中: Y 为样品中的钷量, g ; M 为样品中钷的平均相对原子质量; C_9 为样品中 ^{239}Pu 丰度, $\%$; C_2 为样品中 ^{242}Pu 丰度, $\%$; X 为稀释剂中的钷量, g ; M' 为稀释剂中钷的平均相对原子质量; C_9' 为稀释剂中 ^{239}Pu 丰度, $\%$; C_2' 为稀释剂中 ^{242}Pu 丰度, $\%$ 。

由式(1)可导出待测样品中的钷量为:

$$Y = X \frac{M}{M'} \left(\frac{C_9' - C_2' R_{92}}{C_2 R_{92} - C_9} \right) \quad (2)$$

另外,在同位素稀释质谱法分析中,稀释剂加入的量并非任意,而应选择最优化的稀释条件,即满足下式的测定误差为最小^[9],即有:

$$R_{ik} = \sqrt{A_{ik} B_{ik}} \quad (3)$$

式中: R_{ik} 为稀释剂加入后混合物中同位素 i 与同位素 k 的丰度比值; A_{ik} 为稀释剂中同位素 i 与同位素 k 的丰度比值; B_{ik} 为待分析样品中同位素 i 与同位素 k 的丰度比值。

实验中完全满足式(3)较为困难。董灵英^[10]通过误差传递关系对上式进行误差推导后提出,在进行同位素稀释质谱法分析时,稀释剂用量不一定非满足式(3),在 R_{ik} 值为最佳稀释比 $1/4 \sim 4$ 范围内,分析误差无明显差异。

在用质谱同位素稀释法进行钷量分析时,需准确知道 ^{242}Pu 稀释剂的量以及同位素丰度,同时还需通过质谱和 α 谱法确定待测样品中钷的同位素丰度。此后,只需将样品和稀释剂准确称量并均匀混合,质谱测定加入稀释剂后混合试样中钷同位素丰度比 R_{92} ,即可由式(2)求出待测样品中的钷量。

2 仪器及试剂

实验仪器:Finnigan MAT-260型固体同位素热表面电离质谱计,离子流检测使用法拉第接收器及电子倍增器。

试剂: HNO_3 溶液,8 mol/L,分析纯;四水硫酸钷标准物质 $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (钷同位素和钷含量标准); ^{242}Pu 稀释剂溶液。

3 结果与讨论

3.1 ^{242}Pu 稀释剂浓度标定

以标准物质四水硫酸钷作标定物,用质谱同位素稀释法标定稀释剂溶液中的 ^{242}Pu 量。

取一定量四水硫酸钷,加入8 mol/L HNO_3 溶液,电热板上加热溶解完全后,定容成 ^{239}Pu 标准溶液,钷含量为 $0.483 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

分别称取一定量 ^{239}Pu 标准溶液和 ^{242}Pu 稀释剂溶液于烧杯中,混合均匀后测定混合溶液的 R_{92} 。5次测量计算得到 ^{242}Pu 稀释剂溶液中的钷含量平均值 $\bar{x} = 0.0591 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,相对标准不确定度 $\frac{s}{\bar{x}\sqrt{n}} = 0.1\%$ 。另取适量 ^{242}Pu 稀释剂用于分析同位素丰度,分析结果列于表1。

表1 ^{242}Pu 稀释剂同位素丰度测定结果

Table 1 Determination result of ^{242}Pu spike isotope abundance

Pu 同位素	丰度	
	$\bar{x} \pm s(n=5)/\%$	标称值/ $\%$
^{238}Pu	0.30 ± 0.01	0.30
^{239}Pu	0.21 ± 0.00	0.12
^{240}Pu	1.68 ± 0.01	1.66
^{241}Pu	0.16 ± 0.01	0.26
^{242}Pu	97.06 ± 0.02	97.07
^{244}Pu	0.58 ± 0.01	0.59

3.2 钷废液中的钷量分析

对钷分析过程中产生的各种废液,中、低放射性废水等用质谱同位素稀释法进行钷量分析。分析结果列于表2、3。

表2 废液中钚含量的测定结果
Table 2 Plutonium content in waste liquid

废液	$\bar{x}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	相对标准不确定度/%
1	0.370	0.16
2	3.459	0.1
3	1.889	0.1

注: $n=5$

表3 中、低放废液中钚含量的测定结果
Table 3 Plutonium content in medial-
and high-level waste liquid

废液	$\bar{x}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	相对标准不确定度/%
1	53.21	0.18
2	37.69	0.18
3	5.68	1.6
4	0.070	2.5

注: $n=5$

3.3 ^{239}Pu 标准溶液反标定

为验证本方法的正确性,用 ^{242}Pu 稀释剂对 ^{239}Pu 标准溶液钚含量平行验证4次,得到 ^{239}Pu 标准溶液中钚含量 $\bar{x}=0.4809 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,与标称值 $0.4827 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 在0.5%内符合。由此可见, ^{242}Pu 稀释剂含量的标定准确。

3.4 误差分析

本实验中,分析误差主要来源如下:1) 四水硫酸钚标准中钚含量的相对不确定度为0.1%;

2) ^{242}Pu 稀释剂中Pu含量测量的相对不确定度为0.1%;

3) 对钚含量大于 $30 \mu\text{g}/\text{g}$ 的被分析样品,被测样品钚含量测定的相对标准不确定度为0.2%,对钚含量约 $70 \text{ ng}/\text{g}$ 的被分析样品,相对标准不确定度为2.5%。

按文献[11]描述的误差传递关系计算,在95%置信水平和自由度 $\nu=4$ 情况下,本分析方法的相对扩展不确定度分别为0.5%(常量钚)和5%(微量和痕量钚)。

4 结论

用 ^{242}Pu 作稀释剂可较好地将质谱同位素稀释法用于含钚废物中的钚量分析。本实验方法对钚含量大于 $30 \mu\text{g}/\text{g}$ 和约 $70 \text{ ng}/\text{g}$ 的被分

析样品,其相对扩展不确定度分别为0.5%和5%。另外,随着时间的推移,由于钚同位素的衰变,四水硫酸钚标准物质的同位素丰度和含量随之发生变化,对此应加以校正。

参考文献:

- [1] 王军,赵墨田. 同位素稀释质谱法测定酸雨标准物质中微量钾和镁[J]. 质谱学报,1995,16(2):10~13.
- [2] Shiibomatsu HM, Iyer SS. Application of Two-tracer Isotope Dilution Mass Spectrometry in the Determination of Uranium in Geological Sample [J]. Analytical Chimica Acta, 1990, 228: 333~335.
- [3] Lucas M. Use of an Internal Standard Consisting of a Mixture of the Isotopes ^{233}U and ^{236}U to Improve the Accuracy of Isotopic Analyses and Isotope Dilution Determinations; IAEA-SM-260/26 [R]. Vienna:IAEA, 1983.
- [4] 陈茂林,杨树贵,陈锦华,等. 一种用 ^{233}U 作单内标的同位素稀释法可准确测定铀样中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 丰度比[R]. 四川:中国工程物理研究院,1986.
- [5] 赵墨田. 表面电离质谱法在标准物质分析中的应用[J]. 质谱学报,1989,10(2):1~7.
- [6] 陈茂林. 热电离质谱法树脂珠技术的新方法[J]. 质谱学报,1989,10(1):1~6.
- [7] Aggarwal SK, Duggal RK, Radhika R. Comparative Study of Plutonium-239, Plutonium-240 and Plutonium-242 Spike for Determining Plutonium Concentration by Isotope Dilution-thermal Ionization Mass Spectrometry[J]. International Journal Mass Spectrometry and Ion Processes, 1986, 71: 221~231.
- [8] Aggarwal SK, Chourasiya G, Duggal RK, et al. Experimental Evaluation of Plutonium-239 Spike for Determining Plutonium Concentration by Isotope Dilution-thermal Ionization Mass Spectrometry[J]. Int J Mass Spectrom Ion Phys, 1986, 69: 137~152.
- [9] 罗文宗,张文青. 钚的分析化学[M]. 北京:原子能出版社,1991. 287~288.
- [10] 董灵英. 核纯铀和铀化合物中微量和超微量杂质元素分析的新技术[M]. 北京:原子能出版社,1996. 224~227.
- [11] 叶德培. 测量不确定度[M]. 北京:国防工业出版社,1996. 19~23.