

# 同位素稀释-火花源质谱法测定 $U_3O_8$ 标样中8个微量元素

李炳林 王美雁 陆柏龄 吴杰

(中国原子能科学研究院, 北京)

建立了同位素稀释-火花源质谱法(ID-SSMS)测定 $U_3O_8$ 中微量元素的分析方法。本方法具有灵敏、直接、多元素同时测定及绝对测量等特点。工作中对测量线对、最佳稀释条件和导电介质等的选择进行了研究。方法经分析 IAEA SR-54  $U_3O_8$  杂质标样得到了验证, 为我国核工业研制的  $U_3O_8$  杂质标样中 Mo, Cu, Fe, Ca, Pb, Ba, K 和 Zn 八个微量元素提供了定值分析数据, 测定值与整体中位值相符情况良好。相对均方偏差平均为 11%。

关键词 ID-SSMS,  $U_3O_8$  标样, 微量元素。

## 一、前言

同位素稀释-火花源质谱法具有灵敏度高、样品处理简单和多元素测定能力强等特点。此外, 本方法还具有绝对测量的性质, 这特别适用于标准样品中微量元素的定值。该方法在美国国家标准局已被确认为“肯定的”方法而被广泛应用于各种标样中微量元素的定值<sup>[1-3]</sup>。

火花源质谱法六十年代后期开始被应用于核燃料和堆材料中微量元素的测定<sup>[4]</sup>。七十年代初美国 ASTM 已将 SSMS 法测定 U, Pu 物质中杂质的方法列为标准分析方法<sup>[5,6]</sup>。SSMS 法在美国橡树岭实验室和法国原子能委员会研究中心中被广泛应用。ID-SSMS 应用于  $U_3O_8$  标样中微量元素的分析目前尚未见报道。

本实验室曾研究了将同位素稀释-火花源质谱法应用于各种物质中微量元素的测定, 并为国内许多单位研制的多种标准样品中微量元素提供了定值分析数据<sup>[7-9]</sup>。1980 年又曾根据  $UF_6$  产品中微量元素的测定要求, 建立了  $UF_6$  中 11 个微量元素的测定方法<sup>[10]</sup>。该工作是将  $UF_6$  先转化成  $U_3O_8$ , 而后对其进行测定。此工作中除 Zn, Sr 和 Pb 三元素采用同位素稀释法外其它均是用内标法测定的。1985 年开始根据核工业总公司内几个单位合作研制的  $U_3O_8$  杂质标样中所需测定元素的要求, 建立了同位素稀释法测定 Mo, Pb, Cu, Fe, Ca, K, Zn 和 Ba 8 个微量元素的分析方法。

## 二、实验部分

### 1. 最佳稀释条件的选择

同位素稀释-火花源质谱法的基本原理是向待测样品中加入已知量与欲分析元素天然同位素丰度不同的该元素的同位素稀释剂, 利用质谱方法测出样品中变化了的同位素丰度

比, 即可求出该元素在样品中的含量。它的计算公式为:

$$C = \frac{B_{ik} - R_{ik}}{R_{ik} - A_{ik}} \cdot \frac{b_k}{a_k} \cdot k \cdot \frac{m}{M}$$

式中  $C$  为样品中欲测元素的相对含量;  $A_{ik} = a_i/a_k$ ;  $B_{ik} = b_i/b_k$ ;  $R_{ik} = r_i/r_k$ ;  $a_i$ ,  $a_k$  为所测谱线同位素的天然丰度;  $b_i$ ,  $b_k$  为稀释剂中该两同位素的丰度;  $r_i$ ,  $r_k$  为样品中加入稀释剂后欲测元素的同位素丰度;  $k$  为天然同位素原子量与稀释剂原子量的比值,  $m$  为稀释剂的加入量;  $M$  为样品重量。

由上述公式进行数学分析可知: 在一定的稀释条件下, 由丰度比测量误差至最终的含量误差间的传递系数为最小 (即  $R_{ik}$  要求等于  $\sqrt{A_{ik} \cdot B_{ik}}$ )。在采用感光板作为检测手段时, 欲测元素在最后样品中的同位素丰度比  $R_{ik}$  应取 1 与  $\sqrt{A_{ik} \cdot B_{ik}}$  之间的折衷值, 此时最后结果将具有较好的准确度与精度。表 1 中给出了本工作选用的最佳稀释条件。

表 1 最佳稀释条件的选择

Table 1 Selection of the optimum dilution condition

元素及测量线对	$^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$	$^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$	$^{54}\text{Fe}/^{56}\text{Fe}$	$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	$^{67}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$	$^{95}\text{Mo}/^{98}\text{Mo}$	$^{136}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$	$^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$
$\sqrt{A_{ik} \cdot B_{ik}}$ 值	0.83	1.49	0.52	0.16	0.64	0.05	0.80	1.5
$R_{ik}$ 值	~1	~1	~1	~0.3	~0.8	~0.15	1	1.5

## 2. 测量谱线的选择

火花源质谱法分析结果的准确性在相当大的程度上取决于选择无干扰的质谱测量线。 $\text{U}_3\text{O}_8$  样品的质谱相对土壤、生物等样品来说是比较简单的, 但仍然要注意一些碳氢化合物、氧化物分子离子谱线和同质异核元素离子谱线对欲测元素质谱线的干扰。例如在  $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$  测量线对附近可能会出现  $^{12}\text{C}_5^{1}\text{H}_3$  和  $^{12}\text{C}_5^{1}\text{H}_5$  有机线。因此在选择作为测量线对的质谱线时, 首先排除一切可能产生的干扰。其次用质谱的方法测量所选两个同位素的丰度比观察其是否符合天然丰度比。最后在有可能的条件下采用它的二次或三次离子线作为核对, 工作中曾对采用  $^{63}\text{Cu}^{2+}/^{65}\text{Cu}^{2+}$  和  $^{63}\text{Cu}^{+}/^{65}\text{Cu}^{+}$  及  $^{39}\text{K}^{2+}/^{41}\text{K}^{2+}$  和  $^{39}\text{K}^{+}/^{41}\text{K}^{+}$  作为测量线所获得的分析值是否一致作了比较。根据上述这些研究, 本工作选用了表 1 中所列出的线对作为测量线对。

## 3. 样品制备

取 500 毫克  $\text{U}_3\text{O}_8$  样品, 根据最佳稀释条件, 在白金坩锅中向样品中加入一定量的同位素稀释剂溶液, 用红外灯在低于  $80^\circ\text{C}$  下烤干。然后加入 250 mg 高纯银粉作为导电介质, 在玛瑙研钵中研磨半小时混匀。最后将此样品在聚乙烯模芯中压制成两根  $\phi 3 \times 17 \text{ mm}$  的电极, 用高纯钽片切去电极的顶部, 以排除不锈钢模具对电极顶端可能产生的铁元素沾污。

## 4. 质谱测量

工作中采用科学院科学仪器厂生产的 ZHP-Z 型火花源双聚焦质谱仪。主缝宽度为 60

$\mu\text{m}$ , 分辨率  $M/\Delta M \approx 2000$ 。选用的火花参数: 火花高压为 30 kV, 脉冲频率为 300 周, 脉冲宽度为 80  $\mu\text{s}$ 。曝光量为  $1 \times 10^{-10}$  至  $3 \times 10^{-8}\text{C}$  左右。Ilford Q-2 板作为离子检测手段。用测微光度计测量谱线峰高的 P 值  $\left[ P = \frac{1}{2}(S + W), S = \lg \frac{1}{T}, W = \lg \left( \frac{1}{T} - 1 \right) \right]$ , 用锡的十个同位素质谱线来制作乳剂特性曲线, 利用它来计算所测谱线相当的离子流强度, 然后即可求得变化了的同位素丰度比  $R_{ik}$ 。

### 三、结果和讨论

为检验所建分析方法的可靠性, 曾对国际原子能机构 (IAEA) 研制的  $\text{U}_3\text{O}_8$  标准样品 (SR-54) 中若干微量元素进行了测定, 测定值与该标样发表的中位值相符情况良好 (表 2)。另外还通过 1985 年的  $\text{U}_3\text{O}_8$  小样与其它分析方法进行了分析数据的比对, 本方法测定值与中位值也良好地相符 (表 3)。在此基础上我们于 1987 年采用所建的同位素稀释-火花源质谱法为核工业内几个单位联合研制的  $\text{U}_3\text{O}_8$  杂质标样中 Cu, Zn, Fe, Ca, Ba, Pb, K 和 Mo 八个微量元素提供了定值分析数据。本方法测定值与中位值相符情况良好 (表 4)。各元素的相对均方偏差平均为  $\pm 12\%$ 。

表 2 SR-54  $\text{U}_3\text{O}_8$  标样分析结果 ( $\mu\text{g/g}$ )

Table 2 Analytical results of SR-54  $\text{U}_3\text{O}_8$  standard sample ( $\mu\text{g/g}$ )

元 素	Cu	Fe	Mo
本方法测定值	4.1	78.7	16.8
中位值	4.981	71.887	12.8

表 3  $\text{U}_3\text{O}_8$  小样分析结果 ( $\mu\text{g/g}$ )

Table 3 Analytical results of  $\text{U}_3\text{O}_8$  checking standard sample ( $\mu\text{g/g}$ )

元 素	Cu	Fe	Ca	K	Mo
本方法测定值	4.0	76.7	92.2	21.3	19.0
中位值	5.14	61.7	91.7	19.0	23.6

表 4  $\text{U}_3\text{O}_8$  标准样品分析结果 ( $\mu\text{g/g}$ )

Table 4 Results of  $\text{U}_3\text{O}_8$  standard sample ( $\mu\text{g/g}$ )

元 素	Cu	Fe	Ca	K*	Mo	Ba	Pb	Zn
本方法测定值	4.2	84.9	94.0		30.5	0.92	0.76	1.2
中位值	3.26	78.48	94.0	16.83	29.14	0.86	0.74	1.65
均方偏差%	9	10	5.4		15	12	10.5	25

\* 由于当时曾应用本仪器刚做过茶叶、茶叶标准样品的定值工作, 该两标样中 K 的含量分别为 1.97% 和 0.863%, 因此仪器的记忆效应必将使  $\mu\text{g/g}$  量级 K 的分析结果偏高, 故本表中未列出 K 的分析值。

由于目前国内所能获得的银粉纯度尚不够高(99.995%),而且其纯度质量尚不稳定,工作中发现它含有一定量的Cu, Fe, Ca, K和Zn。这不但增加了需要扣除银粉中这些元素含量的空白值实验,同时也将影响分析结果的稳定性。因此我们又进一步试验了采用高纯石墨粉(纯度为99.9999%)作为导电介质来分析 $U_3O_8$ 标样中这8个元素。分析结果表明,采用高纯石墨粉作为导电介质来分析这8个元素是可行的,并且显示出它具有较好的稳定性。结果列于表5。

表5 高纯石墨粉作为导电介质时 $U_3O_8$ 中微量元素的测定值( $\mu g/g$ )  
Table 5 Analytical results of  $U_3O_8$  standard sample for the graphite as conducting medium( $\mu g/g$ )

元 素	K	Fe	Cu	Zn	Ba	Mo	Ca	Pb
本方法测定值	15.6	30.9	2.9	1.8	0.93	29.7	74.6	0.63
相对均方偏差/%	8.3	8.3	13	12	5.0	7.4	8.4	

\* Pb因数据较少,未计算均方偏差。

### 参 考 文 献

- [1]Paulsen, P. J., in Mavrodineanu, R. Editor, Procedures Used at the National Bureau of Standards to Determine Selected Trace Elements in Biological and Botanical Materials, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1977, pp 33-48.
- [2]Paulsen, P. J. et al., *Spectrochim. Acta*, 24 B, 535 (1969).
- [3]Paulsen, P. J. et al., *Appl. Spectrosc.*, 30, 42 (1976).
- [4]Swift, P. et al., *Nuclear Energy* 1968, March/April, 46-52.
- [5]1972 Annual Book of ASTM Standards, part 45, C 696.
- [6]1972 Annual Book of ASTM Standards, part 45, C 697.
- [7]李炳林等, *质谱*, 7, 42 (1981)。
- [8]Li Binglin et al., *Mass spectroscopy (Japan)* 33, 389, 1985.
- [9]Li Binglin et al., in *Proceeding of Beijing conference and Exhibition on Instrumental Analysis*, 18-21 November, 1985, p. 1850.
- [10]李炳林等, *原子能科学技术*, 17, 510 (1983)。

## DETERMINATION OF EIGHT TRACE ELEMENTS IN $U_3O_8$ STANDARD REFERENCE MATERIAL BY ISOTOPE DILUTION SPARK SOURCE MASS SPECTROMETRY

LI BINGLIN WANG MEIYAN LU BAILING WU JIE

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

### ABSTRACT

An isotope dilution spark source mass spectrometric method (ID-SSMS) is developed for the certification of trace elements in  $U_3O_8$  standard reference material. The advantages of this method are:(a) high sensitivity and simple sample prepa-

ration; (b) simultaneous determination of many elements; and (c) measurements independent of calibration standard and providing results of precise absolute analysis. A detailed study is performed for selections of the interferencelines, the optimum dilution condition and the conducting medium. In applying this method for the certification of the trace elements Mo, Cu, Fe, Ca, Pb, Ba, K and Zn in domestic  $U_3O_8$  standard reference material, the determined concentrations in the sample are in good agreement with the medium values. The average of all relative standard deviations is  $\pm 11\%$ .

**Key words** ID-SSMS,  $U_3O_8$  standard reference material, Trace elements.

www.cnki.net