

文章编号: 0254 - 5357(2010)04 - 0373 - 04

热表面电离质谱法测定贫化铀样品痕量铀同位素比值及含量

郝樊华, 刘雪梅*, 胡思得, 龙开明

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 选用磷酸为离子流发射剂, 热表面电离质谱法分析纳克量级贫化铀样品的铀同位素比值, 方法最大相对标准偏差 < 2.9%。以²³³U 为稀释剂, 采用同位素稀释法对铀的含量进行测定, 扩展不确定度为 2.4% ($K=2$)。研究表明, 在纳克量级的铀同位素比值测定中, 来自铼带等铀本底的干扰影响不容忽视, 需要进一步研究并扣除。

关键词: 铀; 同位素; 纳克量级; 贫化铀样品; 热表面电离质谱法

中图分类号: O657.63; O614.62; O615.2 **文献标识码:** B

Determination of Isotope Ratios and Concentration of Trace Uranium in Depleted Uranium Samples by Thermal Ionization Mass Spectrometry

HAO Fan-hua, LIU Xue-mei*, HU Si-de, LONG Kai-ming

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: With H_3PO_4 as the ionization intensifier, the isotope ratios of uranium in the depleted uranium samples with uranium concentration at nanogram-level were determined by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) with the precision of < 2.9% RSD. With ²³³U as the diluent, the concentration of uranium in the samples were also determined by isotope dilution mass spectrometry (IDMS) with the expanded uncertainty of 2.4%. The research results showed that in uranium isotope ratio determination for the samples with nanogram-level of uranium, uranium background interference from rhenium filament and other sources should not be ignored, which is needed for further study to remove the background interference.

Key words: uranium; isotope; nanogram-level; depleted uranium sample; thermal ionization mass spectrometry

铀材料是一种重要的裂变材料, 广泛应用于核反应堆和核电站等许多领域^[1]。随着很多核设施的退役, 对核设施周围环境样品分析, 进行源项调查工作以及周围环境中的核素迁移研究日益受到人们的关注^[2-3]。

铀的主要同位素是²³⁵U 和²³⁸U, 其中²³⁵U 的含量是科研工作者关注的焦点, 因为这决定着铀材料的浓缩度。国内外很多实验室围绕铀的同位素比值分析及含量测定已经进行了大量工作, 热表面电离质谱法 (TIMS) 精度高, 稳定性强, 已被广泛使

用^[3]; 但是采用 TIMS 法分析铀同位素电离效率较低, 样品用量较大 (铀的同位素分析多为微克量级), 对于某些铀含量非常低的样品已经不能满足需要, 发展痕量铀的同位素分析技术研究势在必行^[4-5]。进行痕量铀的 TIMS 同位素分析最大的困难是离子流幅度小, 且离子发射不稳定, 质谱数据采集困难, 数据分散性大, 精度较差。要解决离子流幅度小的问题, 比较可行的方法就是在质谱制样过程中加入离子流发射剂。

H_3PO_4 作为离子流发射剂在 Li 同位素分析中

收稿日期: 2009-08-26; 修订日期: 2009-12-15

作者简介: 郝樊华 (1963 -), 男, 四川绵阳人, 研究员, 从事原子核物理工作。

通讯作者: 刘雪梅 (1976 -), 女, 河北安平县人, 助理研究员, 从事同位素质谱分析工作。E-mail: scmylxmzj@sina.com。

应用较多^[6-9],它除了能减小Li的同位素分馏效应外,还能够大大提高Li的离子发射效率^[10-11]。其原理可能是H₃PO₄与Li结合,形成了较难蒸发的盐,减小了样品在蒸发过程的损失,在较高的温度下蒸发出来经过与电离带的多次碰撞电离,提高了电离效率。目前尚未发现H₃PO₄在铀同位素TIMS分析工作中用作离子流发射剂的报道。本实验室曾研究建立了双带、H₃PO₄作为发射剂的铀同位素分析方法,本文采用H₃PO₄作为离子流发射剂,建立了纳克量级铀的同位素分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

MAT 262 型热表面电离质谱仪(德国 Finnigan 公司);质谱涂样装置(德国 Finnigan 公司)。

²³³U 稀释剂标准(504 厂生产实验室标准,使用前标定浓度及其同位素组成),浓度为0.2555 μg/mL,不确定度1%。

1.2 实验原理

痕量铀的含量分析采用同位素稀释质谱法(Isotopic Dilution Mass Spectrometry, IDMS)。基本原理是:针对某一待测物质中的欲测元素,加入准确计量的该元素的稀释剂,稀释剂的化学形式与待测物质该元素的化学形式相同,同位素组成不同。经过准确计量的待测物质和稀释剂,一旦混合均匀达到化学平衡,同位素的组成即已恒定。用质谱法测量混合后的同位素丰度比,待测物质和稀释剂的同位素峰度比或已知,或用同样的方法测量^[12-13]。借助公式就可以计算待测物质中欲测元素的浓度或质量^[12]。本实验采用已确定浓度的²³³U 作为同位素稀释剂,²³⁸U 的含量按下式计算:

$$w_8 = \frac{238 \times w_{233}}{233 \times (R_{83} - R_{83}^0)} \times w_3 \quad (1)$$

式(1)中, w_8 —待测样品中²³⁸U 的含量; R_{83} —稀释剂与待测样品的混合样品中²³⁸U 与²³³U 的原子个数比; R_{83}^0 —²³³U 稀释剂中²³⁸U 与²³³U 的原子个数比; w_3 —²³³U 稀释剂的加入量。

1.3 涂样前处理

在涂样前需要对空白铱带进行处理,通过丙酮浸泡、HNO₃清洗后送入真空室除气,可以减少杂质、同质异位素和碳氢化合物的干扰。处理方法为:缓慢加大电流,保持离子源真空在10⁻⁵ Pa 以上,在5.5 A 电流下保持10 min。

1.4 磷酸发射剂的加载和铀样品涂样

已经除气的铱带装入专用的质谱涂样装置上,在0.8 A 电流下滴加约14 μg 的H₃PO₄,待完全干燥后电流升至1.0 A,滴加铀样品,再完全干燥后电流缓慢升至1.3 A,保持2.0 min,电流缓慢升至1.5 A,保持1.0 min,电流升至1.8 A,保持0.5 min,缓慢降至0 A。

1.5 质谱测量

用MAT 262 型热表面电离质谱仪测量,离子计数器接收、峰跳法测量²³⁵U 和²³⁸U 的原子个数之比;采用离子计数接收²³⁵U 和²³⁸U,法拉第杯接收²³³U,同时接收法测量²³⁵U 和²³³U、²³⁸U 和²³³U 的原子个数之比,离子源高压10 kV,分析室真空度达到10⁻⁶ Pa。

2 结果与讨论

2.1 磷酸离子流发射剂的作用

采用类似于全蒸发的数据采集方法^[14],比较H₃PO₄涂样和传统涂样的铀的质谱测量效率(质谱效率定义:接收到的离子个数与样品中的总离子数之比,包括了铀的电离效率和质谱仪接收效率)。研究发现,不加H₃PO₄条件下,在质谱测量初期存在一个铀离子流的爆发过程,时间很短,很难采集质谱数据。加入H₃PO₄后铀的质谱测量效率较不加H₃PO₄提高了近一个数量级,且铀离子流幅度稳定,有较长的数据获取时间(见表1)。这对于超微量分析是非常关键的。样品为U-010 标准,用量为50 ng(折合成铀原子个数为1.2524 × 10¹⁴)。

表1 磷酸离子流发射剂的作用

Table 1 The function of H₃PO₄ as the ionization intensifier

样品	测量时间 t/h	²³⁸ U 平均离子 流强度/cps	²³⁸ U 质谱 测量效率
56 μg H ₃ PO ₄ + 50 ng U	11.5	1.4 × 10 ⁶	4.5 × 10 ⁻⁴
56 μg H ₃ PO ₄ + 50 ng U	13.5	7.8 × 10 ⁵	3.7 × 10 ⁻⁴
28 μg H ₃ PO ₄ + 50 ng U	10.4	9.9 × 10 ⁵	3.0 × 10 ⁻⁴
28 μg H ₃ PO ₄ + 50 ng U	9.8	1.3 × 10 ⁶	3.6 × 10 ⁻⁴
14 μg H ₃ PO ₄ + 50 ng U	8.7	7.5 × 10 ⁵	1.7 × 10 ⁻⁴
14 μg H ₃ PO ₄ + 50 ng U	9.2	6.8 × 10 ⁵	1.8 × 10 ⁻⁴
50 ng U	2.6	2.3 × 10 ⁵	1.7 × 10 ⁻⁵
50 ng U	4.2	4.1 × 10 ⁵	4.8 × 10 ⁻⁵
50 ng U	3.6	4.0 × 10 ⁵	4.1 × 10 ⁻⁵
50 ng U	7.3	1.2 × 10 ⁵	2.5 × 10 ⁻⁵
50 ng U	3.9	1.2 × 10 ⁵	1.4 × 10 ⁻⁵

2.2 ²³³U 同位素稀释剂的丰度测定

在纳克量级铀的测定中,²³³U 同位素稀释剂中 ²³⁵U 和 ²³⁸U 的干扰是不容忽视的,必须对其进行测定,以便在数据处理过程中扣除。本实验²³³U 同位素稀释剂用量为 0.2555 μg,其他各同位素含量见表 2。

表 2 ²³³U 同位素稀释剂中各同位素含量

Table 2 The concentrations of uranium isotopes in ²³³U spike

铀同位素	与 ²³³ U 的同位素比值 ^①	相对标准偏差 RSD/%	同位素含量 m/ng
²³⁴ U	$R_{43} = 0.004838$	0.1	1.24
²³⁵ U	$R_{53} = 0.0000546$	3.0	0.0140
²³⁸ U	$R_{83} = 0.000362$	1.4	0.0929

① R_{43} 为 ²³⁴U 与 ²³³U 的原子个数之比,其余类同。

2.3 纳克量级铀样品铀同位素比值的测定

采用双带涂样,加入 H₃PO₄ 作为离子流发射剂,对已经化学分离的 13 个 ng 量级的铀样品进行同位素比值测定,每一个样品测定 10 个 block,每一个 block 有 11 个 scan,结果见表 3。

表 3 纳克量级铀样品的铀同位素比值测定

Table 3 Analytical results of uranium isotopic ratios in samples with nanogram uranium

样品编号	R_{58}	RSD/%	样品编号	R_{58}	RSD/%
1	0.004670	0.13	8	0.005859	0.78
2	0.005172	0.28	9	0.005686	1.6
3	0.005554	0.93	10	0.004716	0.39
4	0.004769	0.31	11	0.005193	1.3
5	0.005816	2.9	12	0.005206	1.1
6	0.006026	0.91	13	0.004926	0.8
7	0.006083	0.97			

2.4 纳克量级铀样品铀含量的测定

采用²³³U 稀释剂,加入量为 0.2555 μg,同位素稀释质谱法测定纳克量级铀样品中铀的含量;采用相同用量的²³³U 稀释剂对流程空白进行测定,直接扣除流程空白及²³³U 稀释剂中 U 的影响,结果见表 4。

2.5 铼带中铀本底的监测

热表面电离质谱法分析铀微粒的同位素比值一般采用双铼带结构,铼带中一般含有极少量的天然铀,会对较小的铀微粒分析产生干扰。经过真空除气后,对铼带中的天然铀本底进行监测,按照铀质谱分析条件测量不同时刻的²³⁸U 计数率。实验监测了 12 对铼带的²³⁸U 本底在 30 min 内的变化情况,发现铼带中的天然铀本底干扰不一样,部分铼带在

30 min 时的²³⁸U 本底计数率可减小至 10² s⁻¹ 左右,部分铼带的²³⁸U 本底计数率可达到 10³ s⁻¹ 左右,随着测量时间的延长,²³⁸U 本底缓慢减小(见图 1)。

表 4 纳克量级铀样品铀的含量测定

Table 4 Analytical results of uranium in samples with nanogram uranium

样品编号	R_{83}	²³⁸ U 含量 $m_{\text{raw}}^{\text{①}}$ /ng	RSD/%	扣除空白本底 ²³⁸ U 含量 m_{g} /ng
1	0.07812	20.41	0.17	19.61
2	0.04758	12.42	0.04	11.62
3	0.03594	9.380	0.22	8.58
4	0.06941	18.11	0.42	17.31
5	0.02785	7.268	0.10	6.46
6	0.02629	6.861	0.29	6.06
7	0.03991	10.42	0.10	9.62
8	0.02916	7.610	0.26	6.81
9	0.03173	8.280	0.60	7.48
10	0.06206	16.20	0.28	15.40
11	0.03525	9.200	0.31	8.40
12	0.03420	8.850	0.39	8.05
13	0.04215	11.00	0.21	10.20
空白本底	0.003078	0.803	8.00	-

① m_{raw} 为未经扣除空白本底的²³⁸U 含量。

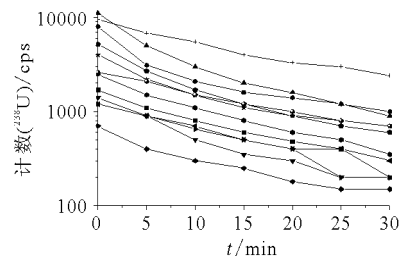


图 1 铼带中铀本底计数率随测量时间变化

Fig. 1 The time-dependent curves of uranium blank in the rhenium filament

2.6 不确定度评定

根据同位素稀释质谱法基本公式(1),测量样品中²³⁸U 含量的扩展不确定度 U_c 为 2.4% ($K=2$),其来源组成见表 5^[15]。

表 5 不确定度评定

Table 5 Evaluation of uncertainty

标准不确定度分量	来源	评定方法	不确定度
$u(R)$	U_1	质谱分析的随机误差	按 A 类评定 0.26%
	U_2	质谱分析的系统误差	按 B 类评定 0.5%
$u(m_{\text{溶}})$	样品称重	按 B 类评定	0.1%
$u(^{233}\text{U})$	U^{233} 浓度	按 B 类评定	1.0%
扩展不确定度 $U_c(K=2)$	2.4%		

3 结语

采用双带加磷酸的质谱测量方法,可以实现热电离质谱法对纳克量级的铀样品进行铀同位素比值的测定,精密度高。对流程空白及稀释剂中的铀进行监测和扣除,合成标准不确定度为 2.4% ($K=2$)。在纳克量级铀同位素丰度比值测定中,铀带中铀本底计数率达 $10^2 \sim 10^3$ cps,对纳克量级铀同位素分析的干扰较大,必须通过进一步研究,建立方法进行扣除。

4 参考文献

- [1] 陈波,龚建,郝樊华. 铀材料的识别[J]. 核技术, 1996,19(8):497-501.
- [2] 韩军,傅中华,贾宝亭,刘雪梅,毛欣根,孟繁本. 用内标技术测量环境样品中的铀[J]. 核化学与放射化学,2004,26(4):239-242.
- [3] Magara M, Hanzawa Y, Esaka F. Development of environmental sample analysis techniques for safeguards [R]. Japan: Japan Atomic Energy Research Institute, 1999:471-474.
- [4] 龙开明,付中华,毛欣根,邢丕峰,孟繁本,贾宝亭. 痕量铀、钚样品中同位素比值的测定[J]. 质谱学报, 1997,21(3-4):163-164.
- [5] Fassett J D, Kelly W R. Interlaboratory isotopic ratio measurement of nanogram quantities of uranium and plutonium on resin beads by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1984, 56:550-556.
- [6] 黄文,张青莲. 自贡锂的同位素丰度研究[J]. 质谱学报,1993,14(2):1-5.
- [7] 周涛,李金英,赵墨田. 校准质谱法测定锂同位素丰度[J]. 质谱学报,2000,21(3-4):185-187.
- [8] 孙爱德,肖应凯. 锂同位素质谱法测定及其样品制备研究进展[J]. 盐湖研究,2001,19(3):64-71.
- [9] 魏兴俭,赵忠刚,华永明. 加载技术在同位素质谱分析技术上的应用研究[R]. 北京:中国核情报所, 1998,4(1):23-32.
- [10] 刘雪梅,龙开明,贾宝亭,汤磊,杨天丽,刘钊. 热表面电离质谱法对锂同位素的测定[J]. 核化学与放射化学,2006,28(3):188-191.
- [11] 贾宝亭,龙开明,刘雪梅. 热电离质谱法分析锂同位素的技术研究[J]. 核科学技术与应用,2005,1(1):41-44.
- [12] 黄达峰,罗修泉,李喜斌,邓中国. 同位素质谱技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2006:271-272.
- [13] 赵墨田,曹永明,陈刚,姜山. 无机质谱概论[M]. 北京:化学工业出版社,2006:16-17.
- [14] 魏兴俭,徐新冕,张海路,华永明. 全蒸发技术在铀同位素丰度测量上的应用[J]. 质谱学报,2003, 22(1):7-14.
- [15] 李思华. 质谱同位素稀释法测定铀的一个误差估计公式[J]. 数学的实践与认识,1997,27(2):128-132.