

# ICP-MS 在核工业中的应用

赵海宇

(清华大学工程物理系 北京 100084)

ICP-MS 是 70 年代初出现的将电感耦合等离子体 (ICP) 和质谱 (MS) 技术完美结合起来的一种新的分析技术。它是源于继 ICP-AES 技术快速发展之后而产生的对下一代多元素分析仪器系统的需求<sup>[1]</sup>。从问世到现在, 在短短的二十几年时间, ICP-MS 已经迅速发展成为具有广阔应用前景的分析技术。

ICP-MS 技术是将待测样在  $10^5\text{Pa}$  下放入 ICP 炬管, 在  $7000\sim 8000\text{K}$  下待测样被快速蒸发, 原子化并电离成离子。然后由高性能的质量分离器按  $m/z$  比值将不同的离子分开, 把多种离子的信号强度记录下来, 进行元素的检测 and 同位素分析<sup>[2]</sup>。它具有如下特点:

(1) 灵敏度高: ICP-MS 仪器的灵敏度一般比 ICP-AES 法高 1~2 个数量级; (2) 灵活的测定方式: 即跳峰方式和扫描方式。当同位素跨越的质量范围很宽时, 或者只分析少数几个元素, 选择跳峰方式; 如果需要测定所有的元素则应该选择扫描方式; (3) 图谱简单、易识别: ICP-MS 仪器产生的几乎完全是单电荷离子, 测得的质谱图十分简单; (4) 分析元素范围宽、速度快: 在元素周期表中, 除碳、氢、氧等极少数元素外, 大多数元素都能用 ICP-MS 仪进行测定; (5) 动态线性范围宽; (6) 高分辨能力和分析精度<sup>[2]</sup>; (7) 样品制备工作量小; (8) 可以同时分析多个元素; (9) 检测限低。

目前, 核工业的最重要部分是核燃料工业和核反应堆工业。ICP-MS 在核燃料、核材料的痕量杂质分析方面, 显示出了一定的优势。这里以铀、硼和锂为例, 介绍 ICP-MS 在核工业中的应用。

## ● 铀

不论是在核电站反应堆中的应用, 还是核武器的制造, 铀都是非常重要的一种元素。铀的天然同位素有三种,  $^{234}\text{U}$  (0.06%)、 $^{235}\text{U}$  (0.72%) 和  $^{238}\text{U}$  (99.28%)。

用 ICP-AES 以及发射光谱法分析铀时会受到光学光谱复杂以及干扰影响严重的限制。而使用 ICP-MS 则可以避免, 因为铀基体几乎不产生质谱干扰问题。用 ICP-MS 测量同位素比值的应用领域之一是测定铀同位素比值。使用该方法, 测定的  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值  $< 0.01$ , 用几个  $\mu\text{g}$  的铀在几分钟内完成, 精密度和准确度均好于 0.2%。Kopajtic Zlatan、Rollin Stefan 等人使用 ICP-MS 测定 U 的检测限可达  $100\mu\text{g/g}$ <sup>[3]</sup>。

如果在铀中含有钛、钒、钼等杂质时, 这会对铀同位素分离工艺产生严重的干扰和破坏。所以需要将杂质含量限制在  $10^{-6}$  以下。采用 ICP-MS 法, 不需要复杂的制样过程, 所得谱线的主峰除个别存在交叉干扰以外, 都不与其它杂质峰产生重叠干扰。所以 ICP-MS 法以成为分析六氟化铀中杂质的一种简单、快捷的分析方法<sup>[4]</sup>。

## ● 硼

在天然硼中主要含有两种稳定同位素,  $^{10}\text{B}$  (20%) 和  $^{11}\text{B}$  (80%)。 $^{10}\text{B}$  有对中子的吸收特性, 其吸收截面为 3873 靶, 而  $^{11}\text{B}$  的这种特性却很小, 只有 0.005 靶。为

为了使核反应堆稳定、安全的运行,需要用  $^{10}\text{B}$  作为中子吸收剂,制成反应堆的控制棒等。在压水堆电站中,控制反应堆的热功率方法之一是在一回路循环水中通入中子吸收剂——硼酸,通过调节硼水浓度达到均匀控制中子通量密度的目的。

对于二氧化铀粉末和芯块中杂质元素的测定方法,虽然国家公布了使用 ICP-AES 法进行测定的标准,但对于其中硼的测定,ICP-AES 法检出限很难满足核材料分析的要求。ICP-MS 法则具有较低的测定下限,可快速扫描测定包括硼在内的多种杂质元素。

Wanner B. 和 Richner P. 等人使用  $\text{NH}_4\text{F}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NH}_4\text{Br}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液和气态卤化烃  $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{HCl}$  作为改良剂 (modifiers), 用 ICP-MS 测定硼和铀时,灵敏度得到了提高,可获得硼的绝对探测极限为  $2\sim 6\text{pg}$ , 铀为  $10\text{pg}$  [5]。Moreton Jennifer A. 和 Delves H. Trevor 检测出  $<1\ \mu\text{g/l}$  的硼,  $<0.1\ \mu\text{g/l}$  的  $^{10}\text{B}$  [6]。

#### ● 锂

锂是最轻的金属。它燃烧的速度快,温度高,常用作飞机、火箭和潜艇的燃料。锂同位素是制造氢弹的必备原料。锂具有两个同位素,  $^6\text{Li}$  (7.52%) 和  $^7\text{Li}$  (92.48%)。由于两个同位素之间相对质量差很大,所以存在质量偏倚问题。测得的数据必须用天然锂标准或用  $^6\text{Li}$  稀释的系列标准予以校正。

Gregoire D. Conrad 和 Acheson Barbara M. 等人使用 ICP-MS 测定矿物中的锂同位素比,达到相对精度为千分之 0.8。该方法可成功地应用于含锂为  $300\ \mu\text{g/g}$  矿物的检测中 [7]。

## Application of ICP-MS in Nuclear Industry

Zhao Haiyu

(Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

### Abstract

The review of ICP-MS is done in this paper, including its origin, and characteristics. Then its application in nuclear industry is described in detail, especially three kinds of isotope elements, lithium, boron and uranium.