

同位素稀释质谱法测定核材料中的微量稀土

黄 达 峰

〔摘要〕 本文简述了核材料中微量稀土分析的重要性及同位素稀释质谱法 (IDMS) 测定稀土的原理、特点和优越性, 介绍了近二十年来国内外微量稀土常用的分析方法, 重点是 IDMS 的应用现况, 给出了测定灵敏度、误差和主要分析程序。本文还全面介绍核材料中微量稀土的分离富集方法, 并主要阐述了 IDMS 测定稀土的最佳条件、难点及其解决方法。

一 前 言

由于某些稀土元素的热中子吸收截面特别高, 当核材料和燃料中稀土含量超过允许水平, 稀土吸收热中子而使核武器和反应堆无法工作。所以, 稀土元素是核材料或燃料中重点控制的有害元素, 其允许相对含量在 $0.0n-0.1ppm$ 之间^{〔1〕}。

核材料和其它介质中微量稀土分析的重要性及其复杂性, 一直吸引许多学者为之进行广泛而深入的研究, 国内外已先后发表不少专著与综述^{〔2-5〕}。本文重点介绍 IDMS, 对其它分析方法只作简单的介绍, 以便相互比较。

二 微量稀土分析方法

微量稀土的分析方法很多, 为了便于了解各种方法的特点及动向, 现将每种方法不同时期有代表性的分析状况列于表 1。

表 1 稀 土 元 素 分 析 状 况

测 试 对 象	分析方法	取 样 量	灵敏度和误差	测定时间	参考文献
$UO_2(NO_3)_2$ 中的总稀土	比色法	5—6 克	$0.1-10ppm$	1969	〔6〕
铈及其化合物中的 Sm、Gd、Eu 等	光谱法	3 克	$0.0n-0.1\mu g$ 回收率 83—113%	1980	〔7〕
岩石中的 Yb	原子吸收法	0.3—0.5 克	6×10^{-12} 克/1% 吸收	1980	〔8〕
Pu 和 U 中的 Sm、 Gd、Eu	X 射线荧光法	100 毫克	$0.1\mu g$ 稀土/100 mg Pu $1\mu g$ 稀土加入回收的 误差为 $\pm 8\%$	1973	〔9〕

(续表 1)

测试对象	分析方法	取样量	灵敏度和误差	测定时间	参考文献
碱性辉长岩中的Sm、Gd、Eu等11个稀土元素	活化分析法	100毫克	0.03—100ppm 误差 $<\pm 10\%$	1978	[10]
环境样品中的15个稀土元素	火花源质谱法	0.5—1.0克	80 μg	1978	[11]
矿石中的Eu	脉冲极谱法	0.15—0.20克	60nM	1977	[12]
矿石中的Th和总稀土	离子选择性电极法	未见原文	0.1—0.5M 误差 $<1\%$	1975	[13]
Ho和Tm	亚化学计量同位素稀释法	微克级	0.4 $\mu\text{g}/5\text{ml}$ 溶液	1966	[14]
核燃料裂变产物 ^{233}U 、 ^{235}U 和 ^{239}Pu 中的Ce、Nd和Pm	质谱同位素稀释法	适量液体样品	1—5 μg 和0.1—1.0 μg 的Ce、Nd、Pm的误差分别 $<\pm 0.5\%$ 和 $<\pm 0.8\%$	1967	[15]

此外, 目前还有重量法^[16]、容量法^[17]、液体闪烁能谱法^[18]、探针离子荧光法^[19]、高效液相色谱法^[20]和四极质谱法^[21]等。

由表 1 可以看出, 活化分析、光谱法、X 射线荧光法和质谱法用得最多, 但要兼顾灵敏、准确两方面的优点, 则以 IDMS 最佳^[15]。

三 IDMS 测定核材料中的微量稀土

1. 方法原理、灵敏度及准确度

(1) 原理: IDMS 的原理、特点和在微量分析中的应用, 国内外均有不少报导^[22, 23]。它是根据样品加稀释剂后同位素比值的变化与样品中待测元素含量有关, 测出相应的同位素比值, 便可依照定量公式算出待测元素的含量。由同位素重量比的定义可得出如下的定量公式^[24]:

$$M_1 = \frac{1 + \alpha R_1}{1 + \alpha R_2} \cdot \frac{R_2 - R_3}{R_3 - R_1} M_2$$

$$A = \frac{M_1 - M_0}{W} \quad (\text{ppm})$$

式中: A 为待测元素在试样中的相对含量 (ppm), W 为取样量 (克或毫升), M_1 为 W 克或毫升样品中待测元素的绝对含量 (微克), M_2 为加入稀释剂量 (微克), M_0 为实验中多次测得的稀土空白值 (微克); R_1 、 R_2 和 R_3 分别为样品、稀释剂及样品加稀释剂混合物中待测元素两主要同位素之比, α 为原子个数与重量比之间的换算系数, 如对 $^{147}\text{Sm}/^{149}\text{Sm}$ 而

言, 其 $\alpha = \frac{147}{149} = 0.9866$ 。

R_1 、 R_2 经所用仪器多次测定为定值。 M_0 可通过多次实验求出其平均值。 W 及 M_2 均为已知量, 故在日常分析中只要测出 R_3 值便可求出 M_1 及 A 值。

(2) 灵敏度: IDMS是测定稀土最灵敏的方法之一。其灵敏度高达 $0.01\text{ppm}^{[25]}$, 这是由热电离质谱计本身固有的特点及IDMS的优点所决定的^[26]。

(3) 准确度: 准确度高是该方法分析微量稀土的最大优点。有人以 0.8% 的相对标准偏差测定了铀中 0.1 微克的Ce、Nd和Pm^[15]。准确度高的关键在于IDMS是通过测定同位素比来求出待测元素的含量, 当样品与稀释剂混匀达到平衡后, 同位素比就固定不变。不管分离富集过程中稀土的化学回收率高低, 对同位素比值的测定均无影响, 这就产生了化学处理过程中“不怕丢失”和不必进行严格定量分离的优点。从而避免了一般分析方法因分离过程中回收率不稳而引起的误差。

2. 应用情况

尽管IDMS测定稀土的灵敏度和准确度都很高, 但由于仪器昂贵, 操作条件难以控制, 因此测定核材料等介质中微量稀土的报导并不多见。表2给出了该法的一些应用结果。

由表2可以看出, IDMS测定ppb—ppm之间的微量稀土的误差绝大多数优于 $\pm 5\%$ 。该法主要用于地质标样和裂变产物中多稀土的联合测定。由于裂变产物放射性强度高, 不宜多取样, 因此IDMS便显示出独特的优点而受到广泛的重视。

3. 稀土元素的分离和富集

IDMS测定铀等核材料中的微量稀土时, 必须从大量铀中分离出ppb—ppm量级的稀土才能供质谱测定。主要的分离富集方法有以下几种:

(1) 离子交换法: 离子交换是分离富集稀土元素最有效的方法之一。已有文献全面介绍了树脂型号、柱参数、交换柱制备技术、淋洗剂浓度和用量等有价值的实验数据。值得借鉴的流程是用小型阳离子交换柱超负载吸附3克铀, 然后用 4.0NHCl 淋洗稀土, 最后再用小型阴离子交换柱除去稀土中残留的毫克量的铀^[7]。

其它如阴离子交换分离 UO_3 中的稀土^[34]和阴离子交换—反相分配色层联合分离U—Th—Pu中的稀土^[35]都很有实用价值。

(2) 萃取色层法: 该法具有选择性高、简便、快速等优点。有人用TFA— Cd_4 、三异辛胺—二甲苯和TTA—苯作萃取剂, 从铀等核材料中分离富集稀土元素均获得了满意的测定结果^[36, 37]。此外用液体阴离子交换剂(Versaticlo)和HDEHP萃取色层分离法, 从铀和裂变产物中分离富集稀土元素的效果也很好^[38]。

(3) 薄层色谱法: 该法是分离测定单一稀土元素快速、简便的有效手段。常用硅胶薄层板, 以异丙醚—四氢呋喃— HNO_3 为流动相来分离测定铀中的稀土。例如将1至5微克的U与0.1至0.5微克的13种稀土元素的混合物置于硅胶板上以 $10:7:1$ 的异丙醚—四氢呋喃— $65\%\text{HNO}_3$ 为展开剂, 使铀与La到Ho的10个稀土元素均获得了有效的分离^[39]。类似的报导是用 $1:9$ 的TBP:苯作流动相, 在硅胶薄层板上分离测定了高纯 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 中 0.1 至 10ppm 的稀土^[6]。

(4) 纸上色层法: 纸上色层法的特点是简便有效又不需要特殊的仪器设备; 缺点是多用于定性或半定量分析。有人用正戊醇:甲基异丁基酮:丁酮:硝酸 = $4:3:3:3$ 上行法层析4小时, 从5毫克U—Zr—Th—La混合液中分离了La, 测得La的回收率 $>98\%$ 。

表 II IDMS测定核材料等介质中的稀土

分析对象	测定元素	主要分析程序	灵敏度和误差	参考文献
^{235}U 的裂变产物	Ce、Nd、Pm、Sm	铀以过氧化物的形式沉淀,溶于硝酸后,直接涂带供质谱测定	未见原文	[26]
铀及其化合物	La、Sm	萃取法分离富集La和Sm,溶于0.1NHNO ₃ ,浓集后涂带测定	0.5ppm,误差为 $\pm 2-3\%$	[24]
^{235}U , ^{238}U 和 ^{239}Pu 的裂变产物	Ce、Nd和Pm	萃取离子交换三段连续色层分离富集稀土元素,浓集后涂带测定	0.1—1.0 μg 误差 $\pm 0.8\%$	[15]
岩石和无机物	Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Er、Yb、Lu	HCl+HClO ₄ 溶样,最终转化成20ml 0.5NHCl溶液通过阴离子交换柱,用bNHCl淋洗稀土。三带源测定	含量从0.34%到66.4% 误差 $< \pm 1\%$	[27]
铝合金	Eu	HCl溶样,加磺基水杨酸作掩蔽剂,TTA萃取稀土,1MHCl反萃取Eu,二甲酚溶液反萃取盐酸相中的稀土	2—20ppm 误差从 $\pm 1.3\%$ 到 $\pm 4\%$	[28]
USGS标准岩石	Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Tm、Yb及50%的La	HF溶样,两步离子交换法分离富集稀土元素	误差好于 $\pm 2\%$	[29]
地质标样	La、Ce、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu	HF-HNO ₃ 溶样,经两步离子交换分三组(Lu到Nd、Gd到Nd、Ce到La)分离富集稀土元素。	0.01ppm 误差 $< \pm 2\%$	[25]
标准岩石样品	Ce、Nd、Sm、Eu、Dy、Gd、Er和Y	未见原文	误差好于 $\pm 2\%$	[30]
^{148}Nd 燃烧指示剂	^{148}Nd	10.4MHNO ₃ 溶样,离子交换富集Nd	9.67×10^{15} ^{148}Nd 原子数/1克试样 误差 $\pm 1\%$	[31]
吉林陨石	Sm、Gd和Dy	将石墨粉与陨石按1:2的重量比压制成电极后进行测定	Sm 0.51ppm Gd 0.67ppm Dy 0.46ppm 误差 $\pm 10\%$	[32]
裂变产物	Nd	加压阳离子交换法分离富集Nd,最后用小型阳离子交换柱浓集Nd供质谱测定	Nd的回收率 $> 95\%$	[33]

(5) 其它方法:除上述方法外,还有同位素激光分离法^[21]、分级结晶法^[40]、高压离子交换法^[41]和高速液相色谱法^[42]等分离手段,由于本身的局限性和操作的复杂性,因此在分离核材料中的稀土时较少应用。

4. 质谱测定

要获得理想的测量结果,必须了解影响灵敏度和准确度的因素并采取相应措施,以满足核材料中微量稀土的分析要求。

(1) IDMS测定微量稀土的难点及其解决方法:

I. 需要特殊的分离富集手段 铀及其化合物中的某些稀土往往在ppb量级,要将如此痕量的稀土从大量铀中分离出来,必须具备选择性好、回收率高的富集方法,前面介绍的各种分离富集手段有可能解决这一难题。

II. 对质谱计的性能要求高 15个稀土元素从质量数136到176均有不同丰度的连续同位素谱图存在,而稀土的性质又很相似,电离发射条件的差别也不大,因此没有高分辨率的质谱计,就很难获得准确的同位素比值。往往采用前述分离富集方法,以获得单一的稀土元素加以解决。

III. 测定条件难以控制 在一定的电离发射条件下,很难控制各稀土元素以相同的测量精度按比例发射,其同位素比值的测量误差有时高达10%以上^[27]。两个稀土元素之间的质量数相差越大,扫描周期越长,这种误差越大。采用磁流或高压跳扫装置,实现从高质量数至低质量数的固定周期的自动跳扫记录质谱图,可使误差减小。

IV. 干扰复杂:在实际分析中,常常遇到一些复杂的干扰问题,在样品纯化过程中,存在大量杂质时会影响微量稀土的发射和分辨率而需要分离;轻稀土的一氧化物会干扰重稀土同位素比值的精确测定,可通过向离子源区引进 C_3H_8 或 H_2 等还原气体抑制一氧化物的产生,也可在分离时将轻重稀土分组收集再进行质谱测定^[25]。少量杂质元素,即使是同量异序的元素并不影响测定结果,可通过控制磁流强度和发射条件加以消除,或通过计算进行校正。

(2) 最佳测定条件的选择:

I. 稀释剂的选择和标定:最理想的情况是天然稀土和稀释剂均为纯同位素,这样既可提高测量灵敏度,又可减少分析误差。事实上纯稀释剂并不多见,则希望稀释剂与天然组分相比,丰度相差越大越好,有时为了避免稀土的相互干扰,它们之间的丰度差也不一定最大。

由于稀释剂常用稀土氧化物来制备,而氧化物的化学计量有时误差高达15%左右^[44]。因此要用化学法标定,求出氧化物中准确的稀土含量,再去配成一定浓度的稀释剂溶液,最后再用IDMS进行反标。

II. 合理选择 R_3 的比值:由定量公式可以看出,质谱测定 R_3 的精密度,对IDMS测定稀土的准确度至关重要。而选择合适的同位素比值又是减小 R_3 测量误差的关键。经过详细的定量研究发现,混合试样中同位素比满足 $R_3 = \sqrt{R_1 \cdot R_2}$ 时测量误差最小^[24],因此在分析试样之前可估算出欲测稀土元素的大致含量,加入适量已知丰度的稀释剂以满足上述要求。

III. 提高欲测元素的发射效率:首先要选择合适的发射物质来测定稀土的同位素比值,因为不同的发射物质,其电离形式、发射条件、干扰情况和发射效率都不一样,通常将稀土制备成硝酸盐供质谱测定。为了提高发射效率,碳化技术受到高度的重视,例如,在测Nd同位素比时,加0.3倍Nd量的蔗糖, NdO^+ 离子流很强, Nd^+ 离子流极弱;而当蔗糖量大于Nd量的四倍时就可获得很强的 Nd^+ 离子流^[45]。

IV. 仪器系统误差的校正:仪器有无系统误差是必须考虑的问题。最好的办法是用

NBS 标样直接定期校正,也可用经几家分别测定的同一样品进行比较,视其测定误差是否在仪器的分析精度范围之内,若超过则必须求出校正因子进行修正。

(5) 氧同位素的校正:这个问题有不少文献报导^[46]。作者曾以测定 $^{157}\text{GdO}^+ / ^{158}\text{GdO}^+$ 的同位素比作过校正,现仅将校正公式列出:

$$R_{\text{校}} = \frac{R}{1 - 0.00037R}$$

式中 R 为质谱测得的 $^{157}\text{GdO}^+ / ^{158}\text{GdO}^+$ 的比值; $R_{\text{校}}$ 为扣除 ^{17}O 的影响后 $^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}^+ / ^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ 的真实比值。

参 考 文 献

- (1) J. K. Brody et al., *An. al. Chem.*, 30, 1909 (1958).
- (2) S. Shuford et al., *Hanl. Phys. Chem. Pare, Earth.* 4, 471(1978).
- (3) 中国稀土学会第一次学术会议论文汇编, 1980.
- (4) 张涛, *分析化学*, 6, 730 (1981)
- (5) 第三次全国稀土分析论文报告会论文摘要汇编, 1982.
- (6) M. P. Volynets et al., *Zh. Andl. Khim.*, 24(10), 1477(1969).
- (7) 周锦帆, *分析化学*, 2, 148 (1980).
- (8) 信文瑞等, *分析化学*, 2, 144 (1980).
- (9) A. G. Miller, *U. S. A. E. C. Rep. ARH-SA-160*(1973).
- (10) E. I. Zaitsev et al., *Zh. Anal. Khim*, 33(8), 1558(1978).
- (11) S. Akiyoski et al., *Bunseki kugoku* 27, 169(1978).
- (12) E. Steeman et al., *Bull. Soc. Chim. Bely*, 86, 491(1977).
- (13) Chang Fu-Chung et al., *J. Chim. Chem. Soc. Taipei*, 22, 309(1975).
- (14) J. prósilová, *Talanta*, 13, 1567(1966).
- (15) S. F. Marsh, *Anal. Chem*, 39, 641(1967).
- (16) W. F. Hillebrand et al., *Appl. Inorg. Anal.*, N. Y. (1953).
- (17) K. L. Cheng, *Chemist-Analyst*, 47, 93(1958).
- (18) W. W. Meinke, *Science*, 121, 246(1955)
- (19) J. C. Wright et al., *Anal. Chem.* 50, 1147A(1978).
- (20) F. Schoebrechts et al., *J. Chromatogr*, 179, 69(1979)
- (21) N. N. Kalclov et al., *Appl. Opt.*, 17, 856(1978).
- (22) R. K. Webster, *Method in Geochem.*, Ed. A. A. Smales et al., N.Y. (1960)
- (23) 孟宪厚, 《质谱》, 2, 11 (1981).
- (24) O. L. Kosta, *Anal. Chem. Of Nucl. Materu'als*, 2nd. Panel Rep. Inter. Atom. Energy. Agency, Vienna, P48, (1960).
- (25) R. J. Pankhurst, *Proc. Anal. DTV Chem. Soc.*, 13, 122(1976)
- (26) J. A. Petruska et al., *Cand. J. Phys.*, 33, 693(1955).
- (27) C. C. Schnetsler et al., *And. Chem.*, 39, 1888(1967).
- (28) P. J. DE. Biever et al., *Anal. Chim. Acta*, 50, 526(1970)

- (29) P. J. Hooker et al., Chem. Geol., 16 189(1975).
- (30) S. Afrcan, J. Chem., 33, 30(1980).
- (31) 二机部一院一所质谱组, 核燃料燃耗分析中的 ^{148}Nd 方法 (中国质谱学会同位素年会报告) (1981)
- (32) 李炳林等, 《质谱》1, 42 (1981)
- (33) 施玉全等, 原子能科学技术, 2, 203 (1982).
- (34) F. F. Briks et al., Analyst, 39, 36(1964).
- (35) E. A. Hutt, Anal. Chem, 37, 533(1965).
- (36) F. L. Moore, Anal. Chem., 33, 748(1961).
- (37) 吉田等, 分析化学 (日) 10, 9, 954 (1961).
- (38) 莫樊煥等, 原子能科学技术, 2, 167(1982).
- (39) K. Jung et al., Z. Anal. Chem., 288, 28(1977).
- (40) R. C. Nickery, Ind, Chem, 29, 260(1953).
- (41) 林发等, 加压离子交换色层法分离La系元素, 第三次全国稀土分析论文报告会论文摘要汇编, B—3.
- (42) 甘尉棠, 轻稀土元素的高压液相色谱分离和催化伏安法测定。同 (41), B—5.
- (43) S. Shuford et al., Anal. Chem, 52, 214(1980).
- (44) S. S. Yamamura, Anal. Chem, 36, 2515(1964).
- (45) 核工业部一院一所质谱组, 铈和钕同位素丰度比的精密测定, 第二次全国质谱学会议资料选编, 原子能出版社
- (46) E. J. Spitger et al., ORNL—3528.

Determination of RE Trace in Nuclear Materials by Isotope Dilution Mass Spectrometry(IDMS)

Huang Dafeng

Abstract

In this paper, the importance of determination of RE trace in nuclear materials and the principle, characteristic and advantage of their determination by IDMS are described briefly. In addition, a review of the methods used at home and abroad for determination of RE trace in recent 20 years is presented. With some examples, the discussion is focused on the application of IDMS for RE determination in nuclear and other materials. Fundamental parameters, such as sensitivity, error and main analytical procedures are given. The methods of separation and concentration of RE trace in nuclear materials are discussed in detail. Emphasis is put on the optimum condition, the difficulty and the way of solving in connection with the application of IDMS for RE determination.