

# 热表面电离质谱法测量钚同位素

徐宗浩, 徐江, 李志明, 翟利华, 王长海,

邓虎, 任向军, 黄能斌, 朱凤蓉

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

## The Isotopic Ratios Measurement of Plutonium by TIMS

XU Zong-hao, XU Jiang, LI Zhi-ming, ZHAI Li-hua, WANG Chang-hai, DENG Hu,  
REN Xiang-jun, HUANG Neng-bin, ZHU Feng-rong  
(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

**Abstract:** The plutonium isotopic abundance ratio was analyzed by thermal ionization mass spectrometry (TIMS) with the ion counting technique. The ion counting system was developed and applied by our lab team on the MAT261. It is verified with the certificated isotopic reference material. Using  $3 \times 10^{-9}$  g of plutonium, the combined standard uncertainty of ratio of  $^{240}\text{Pu}$  to  $^{239}\text{Pu}$  plutonium isotopes in 3 ng is 0.070%.

**Key words:** plutonium; TIMS; isotopic abundance ratio; uncertainty

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-09-02

钚作为主要的核燃料, 在核科学、核能工程、环境保护等诸多方面具有非常重要的作用。在核材料生产和控制、核环境安全、军控核查等领域, 钚同位素丰度的分析是一项重要工作。通过钚同位素丰度比分析可以判断后处理设施的生产性质, 判断环境中钚的来源, 判断钚生产的年龄<sup>[1-2]</sup>。钚同位素的分析可采用无损  $\gamma$  谱仪的方法<sup>[2]</sup>, 但质谱分析方法具有高灵敏、准确的特征, 被广泛用于钚同位丰度分析。电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)<sup>[3-4]</sup>、热表面电离质谱 (TIMS)<sup>[5]</sup>和多接收器电感耦合等离子体质谱 (MC-ICP-MS)<sup>[6]</sup>都曾应用于钚同位素丰度测量。本工作介绍了应用二次电子倍增器离子计数模式接收的 TIMS 测量钚同位素丰度比的技术。

### 1 实验仪器

MAT261 型热表面电离质谱计: 德国 Finnigan-MAT 公司产品; 该质谱计的探测系统配有 6 个法拉弟杯和 1 个电子倍增器。

原有电子倍增器接收器仅可用模拟法测量离子流强度, 在后续的产品 MAT262 型 TIMS 之后改成计数模式。本实验室多年应用研究表明, 电子倍增器模拟信号存在比较明显的质量歧视和强度歧视 (即在同一加速电压下, 对强离子流和弱离子流电子倍增器模拟信号的增益不一致), 限制了弱信号的准确测量。通过硬件更换和软件配套改造, 本实验室已实现了 MAT261 型 TIMS 的电子倍增器通道双模式接收, 经过不同铀丰度标样检验测量, 取得了较为满意的结果。铀丰度标样测量表明, 电子倍增器计数模式接收不仅可大幅减小质量歧视和强度偏离的影响, 还减低了仪器检测限, 基于 TIMS 的低本底干扰和信号的稳定性, 将可用于痕量分析。

使用双带离子源, 电离带用铯带, 蒸发带用钽带, 带在使用前均用 4.5 A 电流预烧 20 min。每个样品涂样量约为 3 ng, 测量采用跳峰模式, 接收器为二次电子倍增器计数模式。

## 2 测量结果和不确定度评定

### 2.1 标样分析

为检验仪器分析状态,校正系统偏差,样品分析前采用相同分析方法测量 IRMM 钷丰度标样 (IRMM-290/F1,  $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸基质)。测量时间为 2008 年 4 月,考虑钷同位素衰变对丰度比的影响 (IRMM-290/F1 标样丰度 1995 年定值,到 2008 年  $R_{29}$  丰度校正因子为 1.000 35),则 IRMM-290/F1 标样标称值  $10.057 4 \pm 0.001 1$  应校正为  $10.060 9 \pm 0.001 1$ 。由于校正因子很小,忽略了  $^{239}\text{Pu}$  和  $^{242}\text{Pu}$  半衰期的不确定度影响,认为校正因子的不确定度可以忽略。IRMM-290/F1 标样进行了 7 次涂样分析,分析结果列于表 1。

IRMM 标样测量结果与标称值偏差为 0.05%,实验标准偏差按 A 类不确定度计算为 0.060%,于标称值在不确定度范围内符合。

### 2.2 样品分析

将溶液样品分 6 次分别编号,每个钷丰度样品分别进行了 6~7 次涂样分析,测量结果列于表 2,其中  $u_A$  为平均值的相对实验标准偏差。

表 1 IRMM 钷标测量结果

样品号	$R_{242/239}$
1	$1.005 18 \times 10$
2	$1.006 32 \times 10$
3	$1.007 43 \times 10$
4	$1.008 02 \times 10$
5	$1.004 41 \times 10$
6	$1.008 90 \times 10$
7	$1.005 89 \times 10$
平均值	$1.006 59 \times 10$
$u_A/\%$	$6.0 \times 10^{-2}$

表 2 钷丰度测量结果

样品号	$R_{240/239}$	$u_A/\%$
1	$1.842 2 \times 10^{-1}$	0.049
2	$1.842 2 \times 10^{-1}$	0.042
3	$1.843 1 \times 10^{-1}$	0.026
4	$1.846 1 \times 10^{-1}$	0.031
5	$1.843 8 \times 10^{-1}$	0.032
6	$1.844 7 \times 10^{-1}$	0.055
平均值	$1.843 7 \times 10^{-1}$	
$u_A/\%$	$3.3 \times 10^{-2}$	

### 2.3 不确定度评估

钷丰度测量结果取 6 组测量结果的平均值。采用离子计数法测量,测量结果的主要不确定度来源于标样的不确定度以及测量的不确定度。

按 6 组测量结果平均值的实验标准偏差按 A 类相对不确定度计算为 0.033%;B 类标准不确定度主要来源于 IRMM-290/F1 标样的不确定度。包括标称值的相对不确定度 0.011%和本次标样测量的实验相对标准不确定度 0.060%两个来源,即 B 类相对不确定度为 0.061%。合成标准不确定度包括 A 类标准不确定度和 B 类标准不确定度,计算得钷丰度测量结果的相对合成标准不确定度为 0.070%。

## 3 结果与讨论

应用二次电子倍增器离子计数模式接收的 TIMS 测量技术,测量了纳克级钷同位素丰度,基本消除了强度歧视和二次电子倍增器质量歧视等因素影响,测量结果具有高精度 (实验标准偏差达到 0.033%) 和高准确性 (合成不确定度为 0.070%)。

IRMM-290/F1 标样测量结果与标称值偏差为 0.05%,在不确定度范围内符合。如果在相同测量条件下,质量分馏和二次电子倍增器的质量歧视效应对  $R_{242/239}$  测量结果的影响应该大于对丰度比  $R_{240/239}$  的影响,但量化较难,而且标样测量结果偏差很小,这里不应用标样 IRMM-290/F1 的  $R_{29}$  测量结果校正仪器系统偏差,但在钷丰度样品  $R_{09}$  的测量结果不确定度评定时,将 IRMM-290/F1 标样测量的不确定度计入钷丰度测量的不确定度中。

(下转第 12 页)

这里,  $R_x$ 、 $R_0$  都是定值,  $R_{65m} = \frac{^{176}C}{^{175}C}$  和  $R_{45m} = \frac{^{174}C}{^{175}C}$  均可以通过仪器测量得到, 它们是一种

简单的线性关系, 则在测量过程中不断测定  $R_{65m}$  和  $R_{45m}$  的值, 通过线性拟合后, 截距即为所求的  $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$  的值。

## 2 实验

系统原理图示于图 2, 采用不锈钢外壳, 由绝缘、耐热的聚四氟乙烯材料作为衬底引出导电性能好的紫铜电极, 外接最大电流为 20 A 的可调稳流电源, 用 TIMS 上常用的合金带脚作为支架固定到电极上, 铯带点焊到支架上。仪器用双聚焦型 ICP-MS (ELEMENT, Finnigan-MAT), 仪器的测量条件略。样品是由天然同位素组成的镱、镱单元素标准溶液, 配制成镱的浓度为 1 ppm、镱的浓度为 10 ppm (2% 硝酸体系) 的混合标准溶液, 在铯带上滴加 1  $\mu\text{L}$  此混合溶液。实验中缓慢增加带电流, 当电流增至 4.5 A 时开始获取  $m/z$  174、175、176 的数据。

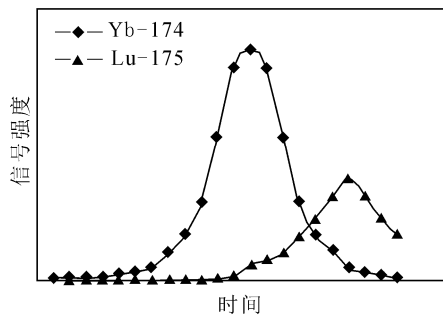


图 1 镱镱热蒸发行为示意图

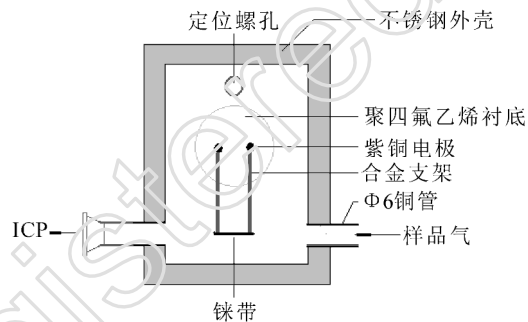


图 2 金属原子化器原理图

## 3 结果与讨论

在不断增加带电流过程中, 用获取的镱和镱信号测定  $R_{65m}$  和  $R_{45m}$  的值。由式 (2) 拟合的结果为:  $Y=0.39078X+0.026606$ , 则所求得  $^{176}\text{Lu}/^{175}\text{Lu}$  的比值是 0.026606, 与标准参考值 (0.02658) 的相对标准偏差为 0.1%, 结果令人满意。

\*\*\*\*\*

(上接第 10 页)

### 参考文献:

- [1] ZHANG H T, ZHU F R, et al. Age determination of plutonium material by alpha spectrometry and thermal ionization mass spectrometry[J]. Radiochim Acta, 2008, 96: 327-331.
- [2] 刘素萍, 龚建, 郝樊华, 等. 密封容器中钚材料同位素丰度和年龄的测量[J]. 核技术, 2006, 29(3): 229-233.
- [3] 周国庆, 朱凤蓉, 等. 大气气溶胶中超痕量钚的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析[J]. 质谱学报, 2002, 23(3): 151-155.
- [4] 吉艳琴, 李金英, 罗上庚, 等. 放射化学分离结合 ICP-MS 法测量土壤样品中钚的研究[J]. 辐射防护, 2008, 28(12): 72-78.
- [5] 杨天丽, 龙开明, 等. 皮克量级钚同位素丰度比的 TIMS 分析[J]. 质谱学报, 2005, 26(Suppl): 65-66.
- [6] 张继龙, 王同兴, 等. 多接收电感耦合等离子体质谱法测量痕量钚同位素[J]. 质谱学报, 2005, 26(Suppl): 81-82.