

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

周国庆, 朱凤蓉, 张子斌, 白峻峰, 金玉仁,
张佳媚, 董宏波, 李 梅, 翟利华

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

摘要: 本文通过采用膜去溶进样系统与 ICP-MS 联用技术和同位素稀释质谱法定量分析了大气气溶胶样品中 fg 量级的钚。方法对大气中²³⁹Pu 的定量限达到了 $5.7 \times 10^{-8} \text{ Bq/m}^3$ 。膜去溶系统的使用提高了样品的利用效率, 并有效降低了复合离子²³⁸U¹H⁺对²³⁹Pu 测定的影响, 使仪器的分析灵敏度(相对)提高了近一个数量级, 对²³⁹Pu 的检出限达到了 0.4 fg/mL。

关键词: 大气气溶胶; 钚; ICP-MS

中图分类号: O 657.63; O 614.35⁺3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2002)03-0151-05

钚是一种人工放射性核素, 现在已经知道的有 16 种钚的同位素。其中, 最重要和最有价值的同位素是²³⁹Pu, 它是优质的核燃料, 可用于核武器和核动力。自本世纪四十年代以来, 由于核武器试验、核事故或其他的核事件造成环境中存在少量的钚。钚是公认的极毒核素之一, 散布在环境中可通过各种途径进入人体而造成危害。为了评估环境状况, 特别是为了评价操作钚人员所受的照射剂量以及给出核企业周围环境的防护评价, 环境和生物样品中钚的测定有重要意义。

质谱法在环境中钚的分析应用得很广泛, 如热电离质谱(TMS)技术^[1,2]、共振电离质谱(RMS)技术^[3,4]等, 特别是八十年代发展起来的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)技术已经在超痕量的钚分析中显示了独特的优越性^[5-10]。但这些工作大多是对水样和土样进行的, 对大气气溶胶中超痕量钚的分析还未见文献报道。本文建

立了大气气溶胶中超痕量钚的 ICP-MS 分析方法。

1 原理和方法

大气气溶胶中钚的含量很低, 目前一般在 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ Bq/m}^3$, 若换算成²³⁹Pu 的质量浓度则为 $10^{-17} \sim 10^{-18} \text{ g/m}^3$, 直接分析如此少量的钚几乎是不可能的, 需要对样品进行预富集。

1.1 气溶胶样品预富集

本工作用抽气过滤法富集大气气溶胶。将纤维滤材放在滤材架上, 用抽气泵抽气, 使空气通过纤维滤材, 空气中的悬浮颗粒被收集在滤材上。通过一段时间取样的积累, 滤材上富集较多的气溶胶粒子, 分析滤材上所感兴趣的物质, 并根据抽气所用的时间及空气的流量可知道通过滤材的空气体积, 可计算该物质在空气中的浓度。本研究采用 121FT 型大流量采样器采集实验室环境中的大气气溶胶样品。滤材选用北京合

收稿日期: 2002-07-29

作者简介: 周国庆(1973~), 男(汉族), 山东潍坊人, 硕士, 助理研究员, 核技术质谱

成纤维研究所研制的 NF-1 型聚丙烯滤材, 采样器流量固定为 $80 \text{ m}^3/\text{h}$, 每个样品的采样时间为 12 h。由此可以富集 960 m^3 大气中的气溶胶。

1.2 样品的化学处理

相对于钷而言, 气溶胶样品中的铀的量则要大得多, 其浓度为钷的 10^6 倍左右。天然铀的主要同位素是 ^{238}U , 环境样品中的钷主要是 ^{239}Pu 。在 ICP-MS 分析时, 等离子体中 ^{238}U 可能与氢离子结合后形成质量数为 239 的 U-H 复合离子, 而对 ^{239}Pu 的测定形成干扰。有文献曾报道^[11] ICP-MS 分析中 $^{238}\text{U} \text{H}^+ / ^{238}\text{U}^+$ 为 10^{-5} 量级, 所以在气溶胶样品超痕量钷的分析中, UH⁺ 对 ^{239}Pu 可能有至少 10 倍以上的干扰。如果直接从测量结果中扣除, 会产生很大的不确定度, 因此, 必须对气溶胶样品进行化学处理以除去常量基体并实现铀和钷的分离。

用白金坩埚对滤材样品进行处理, 加入 ^{242}Pu 稀释剂后在马弗炉中灰化完全, 溶样后过 TNOA 流程以实现其中的铀钷分离。收集到的样品浓缩至约 0.8 mL , 送质谱分析。

1.3 同位素稀释法定量

本工作采用同位素稀释法进行钷的定量分析。在化学流程前向样品中加入 ^{242}Pu 作为同位素稀释剂, 这样可以不必考虑样品在化学流程中

的损失, 同位素稀释剂同时起到了内标的作用。这样, 样品中 ^{239}Pu 的量可以由下式得到:

$$^{239}\text{Pu}_s = ^{242}\text{Pu}_d \times (R_{239/242m} - R_{239/242d}) \times \frac{239}{242} \quad (1)$$

其中: $^{239}\text{Pu}_s$: 样品中 ^{239}Pu 的重量;

$^{242}\text{Pu}_d$: 加入稀释剂中的 ^{242}Pu 重量;

$R_{239/242m}$: 样品加入稀释剂后 $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ 原子数比的测量值;

$R_{239/242d}$: 稀释剂中 $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ 的原子数比

2 实验与结果

2.1 主要仪器与试剂

用于本研究的是 HR-ICP-MS (ELEMENT, Finnigan MAT, Germany), 配有膜去溶微量进样系统 (Aridus, CETAC, USA)。所用试剂均为优级纯。

2.2 膜去溶系统对仪器分析性能的改进

通常 ICP-MS 仪器所配的是 Meinhard 型气动雾化系统, 其雾化效率很低, 通常只有百分之几, 且雾滴的粒径不均匀, 大多数样品都作为废液排出, 样品的利用效率太低。本文通过调研和实验研究了几种不同进样雾化系统的性能, 结果见表 1。

表 1 几种雾化系统的性能比较

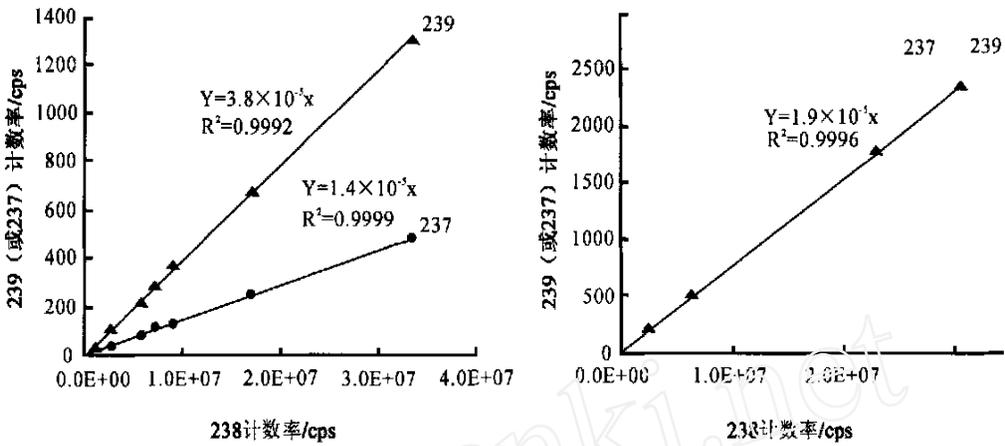
Table 1 Performance of different nebulizing systems

进样雾化系统	仪器响应 ($10 \text{ ng/mL } ^{238}\text{U}$)	样品提升率/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	绝对灵敏度*
Meinhard 气动雾化器	$\sim 1 \times 10^6 \text{ cps}$	~ 0.8	3.0×10^{-6}
MCN-100 微量雾化器	$\sim 8 \times 10^5 \text{ cps}$	~ 0.05	3.8×10^{-5}
超声雾化器 UT5000+	$\sim 8 \times 10^6 \text{ cps}$	~ 2	9.5×10^{-6}
Aridus 膜去溶进样系统	$\sim 6 \times 10^6 \text{ cps}$	~ 0.05	2.9×10^{-4}

[注]: 绝对灵敏度为探测到的 ^{238}U 离子的计数率与每秒钟所耗的 ^{238}U 原子数之比。

由此可以看出: 相对于 Meinhard 雾化器, 使用膜去溶进样系统时, 仪器对铀的灵敏度提高了两个量级, 样品的总用量小, 这可以使样品尽量浓缩 (富集), 也有利于提高仪器响应而降低由于计数统计学带来的不确定度, 这对环境样品中超痕量的钷的分析来说, 无疑是非常有利的。

膜去溶系统的另一个优点是实现了去溶剂, 使氧化物和氢化物的产率低, 可减小由于复合离子带来的谱线干扰。图 1 是分别用 Meinhard 系统和膜去溶系统时得到的 ^{238}U 强峰对质量数为 237 和 239 处的干扰强度。



(a) 用 Meinhard 雾化器时的结果 (b) 用膜去溶系统时的结果

图 1 ^{238}U 强峰对 ^{239}Pu 的干扰强度

Fig 1 Interference intensity of ^{239}Pu produced by strong ^{238}U

(a) Results measured with Meinhard nebulizer;

(b) Results measured with membrane desolving system

用 Meinhard 雾化器时, 得到:

$$\frac{^{237}\text{C}}{^{238}\text{C}} = 1.4 \times 10^{-5} (1.9\%);$$

$$\frac{^{239}\text{C}}{^{238}\text{C}} = 3.9 \times 10^{-5} (1.1\%)$$

而用膜去溶系统得到的结果为:

$$\frac{^{237}\text{C}}{^{238}\text{C}} = 1.9 \times 10^{-5} (1.6\%);$$

$$\frac{^{239}\text{C}}{^{238}\text{C}} = 1.9 \times 10^{-5} (1.8\%)$$

其中: ^{237}C 、 ^{238}C 、 ^{239}C 分别为在质量数为 237、238、239 处的离子计数率。

由以上的结果可以得到以下结论:

(1) 无论是拖尾还是复合离子, 干扰强度与 ^{238}U 的强度是简单的线性关系, 这对结果的校正至关重要;

(2) 由于丰度灵敏度的影响, 强峰在低质量端的拖尾应大于高质量端, 而在用 Meinhard 雾化器时, ^{238}U 对 237 处的干扰小于对 239 处的干扰, 这充分说明在 239 处除了有 ^{238}U 的拖尾外, 确实还有 U-H 复合离子的形成;

(3) 通过两种进样雾化系统的比较, 说明膜去溶进样系统的去溶效果很好, 明显减小了 ^{238}U 强峰对 239 处的干扰, 这对 ^{239}Pu 的分析是非常有利的。

从实验中还得到这样的经验: ^{238}U 对 ^{239}Pu 的干扰系数与实验条件有很大的关系, 如气流量

等。因此, 在每一次 Pu 的分析前都需要测定这个干扰系数。

2.3 分析结果的校正方法

将空白本底和由于 ^{238}U 强峰拖尾和 U-H 复合离子产生的干扰一并计入本底, 用直接扣除法对分析结果进行校正。则有:

$$R_{239/242} = \frac{^{239}\text{C} - ^{239}\text{C}_b - k_U ^{238}\text{C}_U}{^{242}\text{C} - ^{242}\text{C}_b} \quad (2)$$

其中: $R_{239/242}$: ^{239}Pu 和 ^{242}Pu 的比值;

^{239}C : 仪器获得的 239 质量数处的计数;

^{242}C : 仪器获得的 242 质量数处的计数;

C_b : 仪器测得的各质量数空白本底值;

$^{238}\text{C}_U$: 仪器同时获得的 ^{238}U 的计数;

k_U : ^{238}U 在 239 质量数处产生离子的比例系数(包括 U-H 复合离子和强峰拖尾)

考虑到质谱测量 $^{239}\text{C}/^{242}\text{C}$ 相对比值的不确定度比测 ^{239}C 和 ^{242}C 的不确定度小, 在实际计算时采用下式:

$$R_{239/242} = R'_{239/242m} \times \frac{1 - \frac{^{239}\text{C}_b}{^{239}\text{C}} - \frac{k_U ^{238}\text{C}_U}{^{239}\text{C}}}{1 - \frac{^{242}\text{C}_b}{^{242}\text{C}}} \quad (3)$$

其中, $R'_{239/242m}$ 为实测的 239 与 242 质量数处离子计数率的比值。

由式(3)得到的 $R_{239/242}$ 的不确定度比由(2)式得到的小得多。

通过测定已知同位素丰度的标准样品来得

到质量歧视校正系数。

$$k = R^{std} / R^{std}_{meas} \quad (4)$$

其中: R^{std} : 本实验室已知丰度钚标样中 $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ 的值;

R^{std}_{meas} : 用 ICP-MS 测量该标准样品所得的同位素比

将经过本底校正和质量歧视校正后得到的 $R_{239/242}$ 的值代入 (1) 式可计算出样品中 ^{239}Pu 的量, 然后根据采样体积 (960 m^3) 换算为大气气溶胶中 ^{239}Pu 的浓度。

2.4 实验结果

由于钚的剧毒性, 条件实验用天然铀来做。实验前用 1 ng/mL 的天然铀标准溶液优化仪器分析条件, 得到仪器对铀的计数率为 $8 \times 10^5\text{ cps}$ 。

用 $18\text{ M}\Omega$ 的超纯水测定 239 amu 处的本底值小于 0.1 cps , 并由本底分析的不确定度得到仪器对 ^{239}Pu 的检出限为 0.4 fg/mL 。

分析空白流程样品, 以结果的平均值加上 3 倍的标准偏差作为方法对钚的检出限, 结果见表 2。

由此得到方法对样品中 ^{239}Pu 的检出限为 $1.0 \times 10^{-5}\text{ ng}$, 定量限为 $2.4 \times 10^{-5}\text{ ng}$ 。

表 2 流程本底数据

样品号	$^{239}\text{Pu}/\text{ng}$	样品号	$^{239}\text{Pu}/\text{ng}$
LCB-1	7.87E-06	LCB-7	4.47E-06
LCB-2	4.88E-06	LCB-8	5.23E-06
LCB-3	4.41E-06	LCB-9	5.81E-06
LCB-4	9.94E-06	LCB-10	4.81E-06
LCB-5	4.06E-06	LCB-11	3.45E-06
LCB-6	5.25E-06	LCB-12	3.72E-06
平均值(RSD)		$5.33 \times 10^{-6}\text{ ng}$ (35%)	

滤材取样的空气流量为 960 m^3 时, 换算到气溶胶中的 ^{239}Pu 放射性活度的检出限则为 $2.6 \times 10^{-8}\text{ Bq/m}^3$, 定量限为 $5.7 \times 10^{-8}\text{ Bq/m}^3$ 。

实际气溶胶样品的分析结果见表 3。

3 结论

使用膜去溶系统后, 使仪器的灵敏度提高了数倍, 对 ^{239}Pu 的检出限达到了 0.4 fg/mL ; 本方法对大气气溶胶中的 ^{239}Pu 的检出限为 $2.6 \times 10^{-8}\text{ Bq/m}^3$ 。

本工作所建立的方法也可以应用于其他环境样品(如水样和土样等)中痕量钚的分析。

表 3 实验室大气气溶胶样品的分析结果

Table 3 Analysis results of atmospheric aerosol sample in the laboratory

样品号	^{239}Pu 的浓度/ $(\text{Bq} \cdot \text{M}^{-3})$	RSD/% *	样品号	^{239}Pu 的浓度/ $(\text{Bq} \cdot \text{M}^{-3})$	RSD/%
S1	3.0×10^{-8}	21	S9	5.1×10^{-8}	11
S2	4.9×10^{-8}	14	S10	6.3×10^{-8}	48
S3	4.6×10^{-8}	8	S11	6.9×10^{-8}	25
S4	7.2×10^{-8}	10	S12	1.0×10^{-7}	12
S5	7.8×10^{-7}	7	S13	5.2×10^{-8}	17
S6	1.6×10^{-7}	27	S14	4.7×10^{-8}	28
S7	4.3×10^{-8}	5.2	S15	1.2×10^{-7}	24
S8	2.7×10^{-8}	9.2	S16	7.1×10^{-8}	19

[注]: 相对标准偏差, 没有计入由于采样引入的不确定度。

参考文献:

[1] Inkret W C, et al Applications of Thermal Ionization Mass Spectrometry to the Detection of ^{239}Pu and ^{240}Pu Intakes Int J Mass Spectrom Ion Processes, 1998, 178: 113~ 120

[2] McCarthy W. Mass-Spectrometric Analysis of

Plutonium in Soils Near Sellafield J. Environ Radioactivity, 1990, 12: 1~ 12

[3] Erdmann N. Resonance Ionization Mass Spectroscopy for Trace Determination of Plutonium in Environmental Samples Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1997, 359:

- 378~ 381
- [4] Nunnemann M, et al Trace Analysis of Plutonium in Environmental Samples by Resonance Ionization Mass Spectroscopy (RMS). *J. Alloys and Compounds*, 1998, 271~ 273: 45~ 48
- [5] Stefan Stürup, et al High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Trace Determination of Plutonium Isotope Ratios in Environmental Samples *J. Anal At Spectrom.*, 1998, 13: 1321~ 1326
- [6] Jerome S M, et al Metrology of Plutonium for Environmental Measurements *Int Appl Radiat Isot*, 1995, 46(11): 1145~ 1150
- [7] Kim C K, et al Application of a High Resolution ICP-MS to the Measurement of Long-Lived Radionuclides *J. Anal At Spectrom.*, 1991, 6: 205~ 209
- [8] Remo Chiappini, et al Development of a High-Sensitivity Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Actinide Measurement in the Femtogram Range *J. Anal At Spectrom.*, 1996, 11: 497~ 503
- [9] Becker J S, et al Advances in Mass Spectrometry. Proceedings of the 14th International Mass Spectrometry Conference, Tampere, Finland, 1997 (25~ 29, August), 687~ 695
- [10] Erogha A E, et al Determination of Plutonium in Seawater using Co-Precipitation and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Ultrasonic Nebulisation *Spectrochimica Acta Part B*, 1998, 53: 1221~ 1233
- [11] Rodushkin I, et al Determination of Plutonium Concentrations and Isotope Ratios in Environmental Samples with a Double-Focusing Sector Field ICP-MS *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 1999, 423: 472~ 479

Determination of Ultra-trace Plutonium in Atmospheric Aerosols by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

ZHOU Guo-qing, ZHU Feng-rong, ZHANG Zi-bin,
BA I Jun-feng, JIN Yu-ren,
ZHANG Jia-mei, DONG Hong-bo, LI Mei, ZHANG Li-hua
(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract A double-focused ICP-MS coupled with a membrane desolvating sample introduction system is used for the determination of ultra-trace plutonium in atmospheric aerosols. ^{242}Pu is used as spike for the isotope dilution analysis. The detection limit of ^{239}Pu obtained is 0.4 fg/mL. The matrix effect was minimized by matrix separation using extraction chromatography. The limit of determination for plutonium in atmospheric aerosols obtained is $5.7 \times 10^{-8} \text{ Bq/m}^3$.

Key Words: atmospheric aerosols; plutonium; ICP-MS