

热表面电离质谱法测定钚氧化物中的钚同位素组成

高月华, 蒋军清, 马精德, 汪南杰

中核四〇四有限公司 第三分公司, 甘肃 兰州 732850

摘要: 采用热表面电离质谱法对钚氧化物中钚同位素丰度进行了测定。通过对钚氧化物样品预处理、离子源和分析器的真空控制、法拉第杯接收效率检测、测量过程中的信号强度大小控制、信号强度稳定性控制以及测量时间的控制等条件进行优化, 确定了最佳预处理条件和测量条件, 实现了钚氧化物中钚同位素组分的准确测定。在选定的条件下, 测定了钚标准样品中的钚同位素丰度, 主同位素²³⁹Pu 和²⁴²Pu 测量精密度(s_r)均优于 0.05% ($n=6$)。

关键词: 预处理; 热表面电离质谱法; 钚氧化物; 钚同位素丰度

中图分类号: O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2015)04-0220-05

doi: 10.7538/hhx.2015.37.04.0220

Measurement of Plutonium Isotopic Compositions in Plutonium Oxide by Thermal Ionization Mass Spectroscopy

GAO Yue-hua, JIANG Jun-qing, MA Jing-de, WANG Nan-jie

The Third Filial Company of 404 Company Limited,
China National Nuclear Corporation, Lanzhou 732850, China

Abstract: The study of the measurement of the plutonium isotopes abundance in the plutonium oxide using the thermal ionization mass spectroscopy (TIMS) is performed in the paper. The conditions such as pretreatment of the plutonium oxide sample, vacuum control of the ion source and analyzer, check of the receiving efficiency of the Faraday cups, the extent control of the signal intensity, the stability control of the signal intensity, the control of the measuring time and so on are optimized. The optimal conditions of pretreatment and measurement are determined, at which the accurate determination of plutonium isotopes components in the plutonium oxide is achieved. Under the selected condition, the plutonium isotopes abundance in the plutonium standard is obtained. Results show that the measuring precisions of the main isotopes ²³⁹Pu and ²⁴²Pu are better than 0.05% ($n=6$).

Key words: pretreatment; thermal ionization mass spectroscopy; plutonium oxide; plutonium isotopes abundance

钷氧化物是后处理厂主要产品,钷氧化物的质量多参照美国国家标准局颁布的标准规格来控制,其中钷氧化物同位素组成是钷产品标准的一项重要指标^[1-2]。钷产品分为超级钷(²⁴⁰Pu 质量分数少于3%)、武器级钷(²⁴⁰Pu 质量分数小于7%)、燃料级钷(²⁴⁰Pu 质量分数7%~19%)和反应堆级钷(²⁴⁰Pu 质量分数大于19%)。后处理厂钷氧化物的级别须通过测定钷氧化物钷同位素组成进行确定^[3]。本工作主要针对钷标准进行样品的预处理、仪器测量参数控制等研究,确定最佳条件,以实现钷氧化物中钷同位素丰度的准确测定。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

Isoprobe-T 热表面电离质谱仪,英国 GV 仪器公司。仪器配有 9 个法拉第杯(Faraday cup)、4 个离子计数器(multiplier)和 1 个电子倍增器(ETP electron multiplier)。质量分辨率(10% valley)>450,质量范围为 3~310,离子加速电压为 8 kV;涂样装置,英国 GV 仪器公司;自动取样器,0.1~3 μL,北京市海玉工贸有限公司化学试剂分公司。

1.2 试剂和材料

钷同位素标准物质(IRMM-290b), $N(^{242}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu})=1.000\ 730$,欧洲标准局;铀同位素标准物质(NBS U500), $N(^{235}\text{U})/N(^{238}\text{U})=0.999\ 698$,美国标准局;纯硝酸,优级纯,成都禹道商贸有限公司;氢氟酸,分析纯,衢州市轩逸化工有限公司;盐酸,分析纯,广州科伦化玻仪器有限公司;乙醇,分析纯,东莞市环丰化工有限公司;铼带,英国 GV 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备^[4-6] 在手套箱中,称取钷同位素标准物质约 3~5 mg 于聚四氟乙烯坩埚中,在坩埚中加入 2 mL 8 mol/L 硝酸和一滴 0.05 mol/L 氢氟酸,加热溶解,溶液反复溶解 3 次,并蒸至近干,再用 1 mol/L HNO₃ 溶解干渣,并配成含钷 0.5 g/L 的溶液。

1.3.2 涂样 将金属带(包括电离带和样品带)放入 1 mol/L 盐酸中浸泡 1~2 h,再用水漂洗,然后用乙醇脱水,并在干净的气氛中干燥,将电离带和样品带制成灯丝组件后,放入除气装置中,在 10⁻⁴ Pa 以下的真空中,加 5.6 A 电流保持 20 min,对电离带和样品带除气,冷却后取出。

将样品带带脚装在涂样装置上,加 0.5 A 电流。用自动取样器取 1~2 μL 钷样品溶液(钷绝对量不超过 0.2 μg),分 3~5 滴滴在样品带中央。待样品完全干后,将电流缓慢增至 1.5 A,保持 10 s 后迅速降为 0。

1.3.3 测量^[7] 将样品带带脚装盘,固定好后装入仪器,在离子源真空度≤5.0×10⁻⁶ Pa、分析器真空度≤5.0×10⁻⁷ Pa 条件下,进行样品测量。

1.4 结果计算

计算机程序根据下列计算公式自动给出计算结果:

$$R_{89} = N(^{238}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu})$$

$$R_{99} = 1 = N(^{239}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu})$$

$$R_{09} = N(^{240}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu})$$

$$R_{19} = N(^{241}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu})$$

$$R_{29} = N(^{242}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu})$$

$$A_i = \frac{100R_{i9}}{1 + R_{89} + R_{09} + R_{19} + R_{29}} \quad (1)$$

$$\omega_i =$$

$$\frac{100M_i R_{i9}}{M_{239} + M_{238}R_{89} + M_{240}R_{09} + M_{241}R_{19} + M_{242}R_{29}} \quad (2)$$

其中: R ,同位素丰度比; A_i ,给定同位素 i 的原子百分数,%; ω_i ,给定同位素 i 的质量分数,%; M_i ,给定同位素 i 的相对原子质量。

2 结果与讨论

2.1 测量前的条件控制

2.1.1 离子源和分析器的真空控制 离子源真空度,既影响离子源中离子束的强度,又影响测量过程中分析器的真空度。离子源和分析器真空度又间接影响样品测量结果的准确度。在不同真空度下对 U500 标准样品进行了测量,研究了真空度好坏对测量结果的影响,结果列于表 1。由表 1 可知:低真空下²³⁴U/²³⁸U、²³⁵U/²³⁸U 和²³⁶U/²³⁸U 同位素丰度比 3 次测量平均值的相对误差均大于高真空下测量平均值的相对误差。从真空度对同位素丰度比测量的影响大小来看,同位素丰度越小的,低真空度和高真空度下测量的相对误差都较大。因此,对钷样品中钷同位素丰度进行测量时,为获得较准确的测量结果,必须首先保证离子源真空度和分析器真空度达到一定数值(离子源真空度≤1×10⁻⁶ Pa,分析器真空度≤1×10⁻⁷ Pa)。

表 1 不同真空度下同位素丰度比测量值与标称值的比较
Table 1 Comparison of measuring value and nominal value
of isotopes abundance ratio under different vacuum

$N(^{234}\text{U})/N(^{238}\text{U})$			$N(^{235}\text{U})/N(^{238}\text{U})$			$N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U})$		
标称值 (Nominal value)	低真空 (Low vacuum)	高真空 (High vacuum)	标称值 (Nominal value)	低真空 (Low vacuum)	高真空 (High vacuum)	标称值 (Nominal value)	低真空 (Low vacuum)	高真空 (High vacuum)
0.010 422	0.010 465 ($n=3$)	0.010 431 ($n=3$)	0.999 698	1.002 348 ($n=3$)	1.000 053 ($n=3$)	0.001 519	0.001 530 ($n=3$)	0.001 529 ($n=3$)
	0.413%	0.086%		0.265%	0.036%		0.724%	0.658%

注(Note):最后一行数据为相对误差(The last row of data are the relative error);低真空(Low vacuum): 1×10^{-5} Pa \geq 离子源真空度(Ion source vacuum) $\geq 1 \times 10^{-6}$ Pa, 1×10^{-6} Pa \geq 分析器真空度(Analyser vacuum) $\geq 1 \times 10^{-7}$ Pa;高真空(High vacuum):离子源真空度(Ion source vacuum) $\leq 1 \times 10^{-6}$ Pa,分析器真空度(Analyser vacuum) $\leq 1 \times 10^{-7}$ Pa

2.1.2 法拉第杯接收效率检测 在研究过程中采用多个法拉第杯接收器同时接收不同的钚同位素离子流,由于各个接收器对信号的响应有差异,而引起测量的系统偏差。在高压(HT)为 0,离子源与分析器间隔离阀关闭情况下,对 9 个法拉第杯进行 20 个循环(每个法拉第杯测量 20 组数据)的接收效率检测,并对每个法拉第杯所测得的 20 组数据进行相对标准偏差(s_r)计算,其结果示于图 1。由图 1 可知:9 个法拉第杯上 20 组测量数据所计算的相对标准偏差均不大于 0.000 5%,说明此种情况下各接收器对钚信号响应差异所引起的系统偏差可忽略不计,法拉第杯检测器接收效率能满足测量需求。如果 20 组测量数据所计算的相对标准偏差有大于 0.000 5%的情况,可以选择合适的同位素标准物质(一般选择 U500),通过套峰调节法拉第杯接收器位置,使法拉第杯的接收效率达到最

佳,以减小测量所引起的系统偏差。

2.2 测量时条件控制

2.2.1 信号强度大小控制 对钚同位素标准物质 IRMM-290b($N(^{242}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu}) = 1.000 730$)在中心通道 ^{239}Pu 信号强度分别为 5、50、100、150、250 mV 下的同位素丰度进行了测量,每种信号强度下测量 9 组数据,由不同 ^{239}Pu 信号强度对 $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 和 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素丰度比作图,结果示于图 2、图 3。由图 2、图 3 可以看出:当 ^{239}Pu 信号强度从 5 mV 逐渐增加到 100 mV 时, $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 和 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素丰度比测量数据逐渐集中,测量的精密度逐渐变好;当 ^{239}Pu 信号强度不小于 100 mV 时, $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 和 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素丰度比测量数据变化较小,测量的精密度提高不大。其中由图 2 还可以看出,250 mV 情况下所测得的 $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素丰度比值为 1.000 856 6,其值最接近于标准值 1.000 730,测量的相对误差最小。因此为满足测量精密度和准确度的需求,在对钚样品中钚同位素丰度进行测量时,必须保

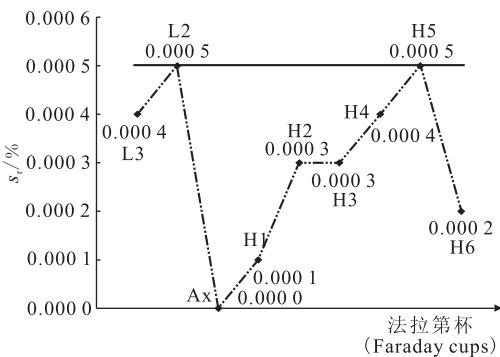


图 1 法拉第杯接收效率检测

Fig. 1 Detection of the receiving efficiency of the Faraday cups

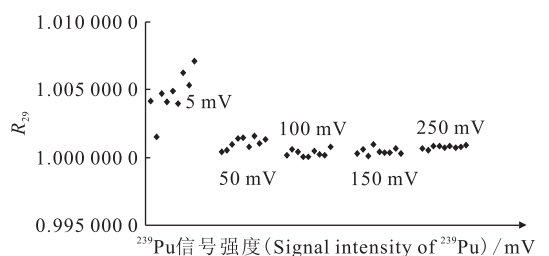


图 2 不同 ^{239}Pu 信号强度下 $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素丰度比变化

Fig. 2 Variation of $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopes abundance ratio under different signal intensities of ^{239}Pu

证中心通道的²³⁹Pu 信号强度达到 100 mV 以上, 才能保证同位素丰度测量结果的精密度和准确度。

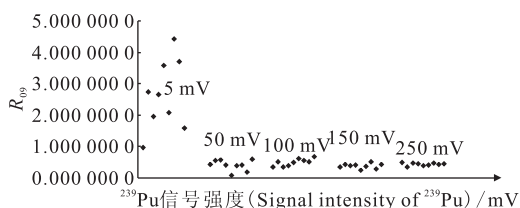
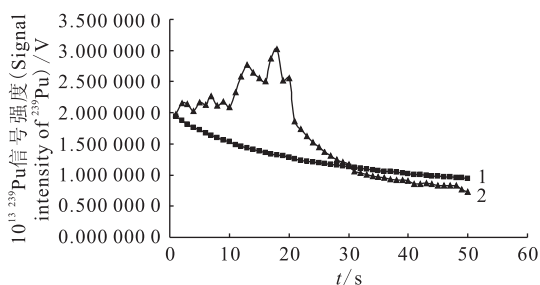


图 3 不同²³⁹Pu 信号强度下²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 同位素丰度比变化

Fig. 3 Variation of ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu isotopes abundance ratio under different signal intensities of ²³⁹Pu

2.2.2 信号强度稳定性控制 对钷同位素标准物质 IRMM-290b($N(^{242}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu})=1.000\ 730$) 在中心通道²³⁹Pu 信号强度稳定性不同情况下的主要同位素丰度进行了测量, 两种²³⁹Pu 信号强度稳定性不同情况下仪器对²⁴²Pu/²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 同位素丰度比分别测量了 50 组数据, 并自动计算出²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 和²⁴²Pu 的原子百分比, 并分别给出了测量数据的相对标准偏差。中心通道²³⁹Pu 信号强度随时间的变化示于图 4。两种不同²³⁹Pu 信号强度下主同位素丰度测量的相对标准偏差列于表 2。由图 4 可以看出: 曲线 1 中²³⁹Pu 的信号强度逐渐减小, 但变化比较缓慢和均匀; 曲线 2 中²³⁹Pu 的信号强度先增加后减小, 在 30 s 以前变化比较快, 30 s 以后变化逐渐趋于缓慢, 但是和曲线 1 相比, 变化速度稍快。由表 2 可以看出: 曲线 1 下的²³⁹Pu 信号强度所测得的²⁴⁰Pu、²⁴²Pu、²³⁹Pu 的原子百分比的相对标准偏差分别为



1——信号强度 1(Signal intensity 1),
2——信号强度 2(Signal intensity 2)

图 4 两种²³⁹Pu 信号强度随时间变化图

Fig. 4 Variation of two signal intensities of ²³⁹Pu with the time

1.240 1%、0.161 3% 和 0.174 2% ($n=50$)。其值均小于曲线 2 下的²³⁹Pu 信号强度所测得的²⁴⁰Pu、²⁴²Pu、²³⁹Pu 的原子百分比的相对标准偏差。说明中心通道²³⁹Pu 信号越稳定, 所测得的结果精密度越好。

表 2 两种²³⁹Pu 信号强度下

主同位素丰度测量的相对标准偏差比较

Table 2 Comparison of the relative standard deviation of the main isotopes abundance measured under the two signal intensities of ²³⁹Pu

同位素 (Isotopes)	$s_r/\%$	
	曲线 1(Curve 1)	曲线 2(Curve 2)
²⁴⁰ Pu	1.240 1	1.419 3
²⁴² Pu	0.161 3	0.617 0
²³⁹ Pu	0.174 2	0.665 6

注(Note): $n=50$

2.2.3 测量时间控制 同位素丰度在测量过程中存在分馏效应, 质量较轻的²³⁹Pu 优先蒸发, 剩余样品中²³⁹Pu 贫化,²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 的同位素丰度比值在不同的测量时间段内也不同。为消除测量过程中分馏效应对同位素丰度测量的影响, 对钷同位素标准物质 IRMM-290b($N(^{242}\text{Pu})/N(^{239}\text{Pu})=1.000\ 730$) 进行了测量, 研究了测量时间对²⁴²Pu/²³⁹Pu 同位素丰度比值的影响, 结果示于图 5。由图 5 可以看出: 随着测量时间的增加,²⁴²Pu/²³⁹Pu 同位素丰度比值逐渐增加, 主要是由于²³⁹Pu 优先蒸发, 造成初始阶段²³⁹Pu 含量大,²⁴²Pu/²³⁹Pu 同位素丰度比值小; 之后²³⁹Pu 含量逐渐减小,²⁴²Pu/²³⁹Pu 同位素丰度比值逐渐增加。直至 350 s 以后, 该比值逐步趋于稳定, 此时即是数据采集的最佳时间。所以对实际样品进行测量时, 必须根据所涂载的钷标样严格控制测样过程中的每步操作

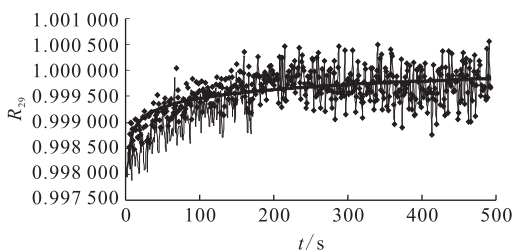


图 5 ²⁴²Pu/²³⁹Pu 同位素丰度比随测量时间的变化

Fig. 5 Variation of ²⁴²Pu/²³⁹Pu isotopes abundance ratio with the time

时间。包括电离带和样品带的加电流时间控制、电离带和样品带的信号调节时间控制、数据采集时间控制。把数据采集时间控制在 $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素丰度比值稳定的时间内进行,以减小分馏效应对同位素丰度测量的影响。

2.3 铀标准样品测量

将铀标准样品按 1.3 节的实验方法进行预处理、涂样,在法拉第杯的接收效率满足测量需求,分析器真空度 $\leq 5.0 \times 10^{-7}$ Pa、离子源真空度 $\leq 5.0 \times 10^{-6}$ Pa 条件下进行样品测量。调节峰中心的位置以及中心通道 ^{239}Pu 的信号强度在 300 mV 左右、并严格控制样品的测量时间等条件对该铀标准样品进行测量,样品同位素丰度测量值及其相对标准偏差列于表 3。

表 3 样品同位素丰度测量值及其相对标准偏差
Table 3 Measuring value of the isotopes abundance of the sample and the corresponding relative standard deviation

^{239}Pu	^{240}Pu	^{242}Pu
49.694%	0.02518%	50.345%
49.696%	0.02567%	50.358%
49.641%	0.02427%	50.304%
49.651%	0.02450%	50.350%
49.650%	0.02495%	50.364%
49.685%	-	50.360%
49.670% ¹⁾	0.02492% ¹⁾	50.347% ¹⁾
0.0499% ²⁾	2.0000% ²⁾	0.0439% ²⁾

注(Notes): 1) 平均值(Average value)

2) 相对标准偏差(Relative standard deviation)

由表 3 可以看出,该铀标准样品主要组成为 ^{239}Pu 和 ^{242}Pu ,其质量百分比分别为 49.670%和 50.347%。由测定结果可以看出,主同位素

^{239}Pu 和 ^{242}Pu 测量精密度(s_r)均优于 0.05% ($n=6$)。 ^{240}Pu 质量百分比为 0.02492%,其测量精密度(s_r)为 2.0000% ($n=6$)。

3 结论

实验结果表明,Isoprobe-T 热表面电离质谱法可以用来精确测量铀样品的同位素组成。测量条件控制要求:离子源真空度 $\leq 1 \times 10^{-6}$ Pa,分析器真空度 $\leq 1 \times 10^{-7}$ Pa;法拉第杯接收效率的 $s_r \leq 0.0005%$ ($n=20$);测量时中心通道的 ^{239}Pu 信号强度达到 100 mV 以上并保持一定稳定性;数据采集时间为 350 s。按上述控制条件对铀标准样品进行测量,主同位素 ^{239}Pu 和 ^{242}Pu 测量精密度(s_r)均优于 0.05% ($n=6$)。

参考文献:

- [1] 赵墨田,曹永明,陈刚,等.无机质谱概论[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [2] 周华编著.质谱学及其在无机分析中的应用[M].北京:科学出版社,1986.
- [3] 赵墨田,王军,逯海. JJF 1120-2004 热电离同位素质谱计校准规范[Z].北京:中国计量出版社,2004.
- [4] 胡晓丹,丁戈龙,刘文彬.核级二氧化铀粉末和芯块的化学、质谱和光谱化学分析方法, ASTM C697-98 [C]//核分析技术译文集.北京:原子能出版社,2008:593-644.
- [5] 刘青,陈庆云译.核级混合铀钚氧化物的化学、质谱和光谱化学分析方法, ASTM C698-98 [C]//核分析技术译文集.北京:原子能出版社,2008:747-798.
- [6] EJ/T973-95 二氧化铀粉末和芯块中铀同位素丰度的热电离质谱法测定[Z].北京:中国核工业总公司,1995.
- [7] 蒋军清,高月华,汪南杰,等. TIMS 测定模拟 1AF 料液中铀钚同位素组分[J].核化学与放射化学,2012,34(5):305-309.