

质谱法标定²⁴²Pu 指示剂

李冬梅, 徐 江, 杜丽丽

西北核技术研究所, 陕西 西安 710024

摘要: 将高纯²⁴²Pu 浓度标准溶液与²³⁹Pu 混合, 质谱法测量 $R_{239/242}(A)$ 先标定四水硫酸铈中²³⁹Pu 的浓度; 再将四水硫酸铈与待标定的²⁴²Pu 指示剂混合, 测量 $R_{239/242}(A)$, 标定²⁴²Pu 指示剂的浓度。质谱测量还可标定得到²⁴²Pu 指示剂中的铈同位素丰度。采用两次同位素稀释质谱法标定²⁴²Pu 指示剂快捷简便, 可在 2 日内完成。测量精度高,²⁴²Pu 浓度的相对合成标准不确定度为 0.75%, 该指示剂可满足高精度分析工作的需求。

关键词: ²⁴²Pu 指示剂; ²³⁹Pu; 同位素稀释质谱法

中图分类号: O614.35 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2014)S0-0035-05

doi: 10.7538/hhx.2014.36.S0.0035

Calibration of ²⁴²Pu Tracer by Mass Spectrometry

LI Dong-mei, XU Jiang, DU Li-li

Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China

Abstract: ²⁴²Pu is commonly employed as tracer for determination of ²³⁹Pu in environmental samples. The ²³⁹Pu concentration in $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution was determined by isotope dilution-mass spectrometry (ID-MS) using a high pure ²⁴²Pu spike. Then the ²⁴²Pu tracer in our laboratory was calibrated by ID-MS using the calibrated ²³⁹Pu solution as spike. By measuring the atom ratio of ²³⁹Pu to ²⁴²Pu twice by ID-MS, the concentration and abundance of the ²⁴²Pu tracer in laboratory were finally calibrated. This method was proved to be efficient with high precision. The process could be finished within two days with an uncertainty of 0.75%. The calibrated ²⁴²Pu tracer in laboratory could meet the demand of high-precision analysis.

Key words: ²⁴²Pu tracer; ²³⁹Pu; isotope dilution-mass spectrometry

²⁴²Pu 同位素稀释质谱法是环境样品中铈定量分析的常用方法^[1-7]。由于实验室仅购买有少量的²⁴²Pu 标准溶液, 无法满足大量铈分析的需求, 因此将实验室购买的 PuO_2 固体粉末, 经过溶解成溶液分装, 使用前对其中的同位素组成和浓度进行标定, 再作为标准溶液, 用于常规的环境样品分析工作。根据购买指示剂时提供的样品含量清单可知, ²⁴²Pu 指示剂中含有铈的其它同位素,

如²³⁸Pu/²⁴²Pu 的质量比约为 0.3%, ²⁴⁰Pu/²⁴²Pu 的质量比约为 2%, ²⁴²Pu 指示剂中的 α 放射性活度绝大部分来自于²³⁸Pu 的贡献(约 75%), ²³⁸Pu 和²⁴⁰Pu α 峰的拖尾对²⁴²Pu α 峰计数率的贡献不可忽略。因此, 通过 α 能谱法直接确定²⁴²Pu 指示剂浓度的方法不确定度较大(约 5%), 不能满足某些高精度分析对数据不确定度的要求。本工作尝试用已知浓度的²³⁹Pu 和待标定的²⁴²Pu 混合,

通过质谱测量²³⁹Pu 和²⁴²Pu 的原子比 $R_{239/242}$ (A) 来确定²⁴²Pu 浓度。由于实验室没有²³⁹Pu 标准溶液,本工作曾采用栅网电离室测量²³⁸Pu,将²³⁸Pu 与²³⁹Pu 混合,通过半导体谱仪标定²³⁹Pu^[8],再将²³⁹Pu 与²⁴²Pu 混合,通过质谱测量 $R_{239/242}$ (A),确定了²⁴²Pu 指示剂的浓度。但这种标定方法周期较长,约 10~15 d 完成。

由于目前实验室购买了少量的高纯²⁴²Pu 标准溶液,本工作考虑用它对待用的²⁴²Pu 指示剂进行标定:首先使用美国国家标准技术研究所(NIST)的²⁴²Pu 标准溶液(IRMM085)与²³⁹Pu 溶液以一定比例混合,用多接收电感耦合等离子体质谱计(MC-ICP-MS)测量 $R_{239/242}$ (A) 得到²³⁹Pu 的浓度;然后将需要标定的²⁴²Pu 指示剂与已标定浓度的²³⁹Pu 溶液以合适比例混合,再通过 MC-ICP-MS 测量 $R_{239/242}$ (A),从而可以得到待标定²⁴²Pu 指示剂的浓度。

1 实验部分

1.1 试剂与器材

多接收电感耦合等离子体质谱计(MC-ICP-MS),英国 Nu Plasma MC-ICP-MS;RC-210P 型电子分析天平,德国 Sartorius 公司,精度 10^{-5} g,由陕西省计量科学研究院检定;γ 谱仪,EGPC70-200-ER/P 型 HPGe 探测器,法国 EM 公司;离子计数器,AF143,澳大利亚 ETP 公司。

强碱性阴离子交换树脂(Dowex1×2 树脂),粒径 72~150 μm, Sigma 试剂公司;²⁴²Pu 浓度标准溶液, IRMM085, 美国 NIST; 四水硫酸钚(²³⁹Pu), 中国核工业集团公司部级钚丰度标准,原中国核工业部八二一厂 1985 年制备;硝酸、亚硝酸钠为分析纯,西安试剂厂;超纯水, $18.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 美国 Millipore 纯水装置。

1.2 MC-ICP-MS 仪器标定

采用四水硫酸钚进行 MC-ICP-MS 仪器工作状态的检验。该钚丰度标样经化学流程去除²⁴¹Am 后,采用离子计数器跳峰测量模式测量钚丰度比 $R_{240/239}$ 、 $R_{241/239}$ 、 $R_{242/239}$, 比对测量结果和标称值(其中²⁴¹Pu 衰变对丰度影响较大,标称值需校正测量时间的影响),数值结果在不确定度范围内符合,证明仪器的工作状态正常,可以进行样品测试。

1.3 指示剂的纯化和标定

1.3.1 四水硫酸钚(²³⁹Pu)和²⁴²Pu 指示剂的纯

化 将约含 $1 \mu\text{g}$ ²³⁹Pu 或²⁴²Pu 的 0.1 g 溶液用 8 mol/L HNO₃ 调至 5 mL,置于 15 mL 离心管中,加入 100 mg NaNO₂ 在 90 °C 水浴中加热氧化 15 min,冷却至室温后,分 3 次上柱(φ5 mm × 80 mm, Dowex1 × 2 树脂,交换柱预先用 8 mL 8 mol/L HNO₃ 预平衡),控制流速每 6~8 s 滴 1 滴,用 8 mL 8 mol/L HNO₃ 分 3 次洗涤交换柱,然后用 6~9 mL 5.5 mol/L HNO₃ 分 3 次洗涤,最后用 10 mL 0.5 mol/L HNO₃ 解析至 25 mL 烧杯中。解析液由 γ 谱仪测量,检查对²⁴¹Am 的去污情况。满足要求的纯化液可用于指示剂的标定。上述工作可在 1 d 内完成。

1.3.2 四水硫酸钚(²³⁹Pu)的标定 取一定量纯化后的四水硫酸钚(²³⁹Pu)与 NIST 的²⁴²Pu 标准溶液以一定比例混合,MC-ICP-MS 测量 $R_{239/242}$ (A),由式(1)计算得到²³⁹Pu 的浓度。

$$\omega_{239} = \frac{m_{242} \omega_{242} R_{239/242}}{m_{239}} \times \frac{239}{242} \quad (1)$$

式中, ω_{242} 为每克指示剂中²⁴²Pu 的质量分数,ng/g; m_{239} 为加入的四水硫酸钚的质量,g; ω_{239} 为四水硫酸钚中²³⁹Pu 的质量分数,ng/g; $R_{242/239}$ 为测量得到的²⁴²Pu 和²³⁹Pu 的原子比; m_{242} 为加入的²⁴²Pu 同位素稀释剂的质量,g。

1.3.3 ²⁴²Pu 指示剂的标定 取一定量标定后的四水硫酸钚(²³⁹Pu)与纯化后待标定的²⁴²Pu 指示剂,混合均匀,送 MC-ICP-MS 测量 $R_{239/242}$ (A),由式(1)计算得到²⁴²Pu 的浓度。另取纯化后的²⁴²Pu 指示剂送 MC-ICP-MS 测量,可得到²⁴²Pu 指示剂中的丰度含量。标定工作可在 1 个工作日内完成。

2 结果与讨论

2.1 ²³⁹Pu 的标定结果

四水硫酸钚(²³⁹Pu)中钚丰度测量结果列于表 1,浓度标定结果列于表 2。

表 1 四水硫酸钚中钚丰度测量结果

Table 1 Calibrated abundance of Pu(SO₄)₂ · 4H₂O

同位素比 (Isotopic ratio)	测量结果 (Results)	标定值 (Standard values)
$R_{240/239}$ (A)	5.811×10^{-2}	5.807×10^{-2}
$R_{241/239}$ (A)	1.165×10^{-3}	1.160×10^{-3}
$R_{242/239}$ (A)	1.52×10^{-4}	1.48×10^{-4}

注(Notes): $n=6$

表2 四水硫酸钚中²³⁹Pu浓度标定结果
Table 2 Calibrated concentration of ²³⁹Pu from Pu(SO₄)₂ · 4H₂O

No.	²⁴² Pu 加入量 (Spiked ²⁴² Pu mass)/g	²³⁹ Pu 加入量 (Spiked ²³⁹ Pu mass)/g	$R_{239/242}$ (A)	²³⁹ Pu 浓度 (²³⁹ Pu concentration)/(ng · g ⁻¹)
1	0.219 51	0.570 79	5.546	19.94
2	0.194 35	0.584 50	6.410	19.92
3	0.221 15	0.622 45	6.000	19.92
4	0.224 17	0.631 41	6.001	19.91
5	0.215 33	0.632 55	6.257	19.91
6	0.221 73	0.633 77	6.089	19.91
平均值(Average)				19.92
$u_a/\%$				0.05
$u_b/\%$				0.53
$u_c/\%$				0.54

表1是6次测量结果的平均值。从表1可以看出,²³⁹Pu丰度测量结果与四水硫酸钚丰度标准溶液的标定值一致(²⁴¹Pu的衰变已校正),表明整个化学纯化及测量过程无沾污,MC-ICP-MS仪器工作状态正常,可进行后续的分析测量工作。

²³⁹Pu浓度的相对合成标准不确定度可由公式(2)计算,²⁴²Pu浓度的相对合成标准不确定度由公式(3)计算。实验中使用十万分之一天平,²³⁹Pu和²⁴²Pu称量引入的不确定度 $u(m(^{242}\text{Pu}))$ 、 $u(m(^{239}\text{Pu}))$ 均小于0.05%,计算时可忽略。

$$u_c^2(^{239}\text{Pu}) = u_a^2 + u_b^2 = u^2(m(^{242}\text{Pu})) + u^2(\omega(^{242}\text{Pu})) + u^2(m(^{239}\text{Pu})) + u^2(R_{239/242}) \quad (2)$$

$$u_c^2(^{242}\text{Pu}) = u_a^2 + u_b^2 = u^2(m(^{242}\text{Pu})) + u^2(\omega(^{239}\text{Pu})) + u^2(m(^{239}\text{Pu})) + u^2(R_{239/242}) \quad (3)$$

式中, u_a 、 u_b 和 u_c 分别表示A类不确定度、B类不确定度和相对合成标准不确定度。

从表2可以看出,²³⁹Pu浓度分析结果的A类不确定度,即相对标准偏差为0.05%;B类不确定度,包括 $R_{239/242}$ 测量的不确定度0.53%和²⁴²Pu浓度标准溶液的不确定度0.07%,B类合成不确定度为0.53%;因此,²³⁹Pu浓度分析的相对合成标准不确定度 $u_c(^{239}\text{Pu})$ 为0.54%。

2.2 ²⁴²Pu的标定结果

²⁴²Pu指示剂的丰度测量结果列于表3,浓度标定结果列于表4。丰度测量的不确定度包括A类不确定度,即6次测量结果的相对标准偏差;B类不确定度为同位素比测量的不确定度,²⁴²Pu溶液中 $R_{239/242}$ (A)、 $R_{241/242}$ (A)测量的B类不确定

度为3.70%, $R_{240/242}$ (A)为0.53%。分析结果的不确定度为A类和B类的合成不确定度。

表3 ²⁴²Pu指示剂丰度测量结果
Table 3 Measurement of isotope ratios in the ²⁴²Pu solution

No.	$R_{239/242}$ (A)	$R_{240/242}$ (A)	$R_{241/242}$ (A)
1	1.15	1.643	2.09
2	1.14	1.641	2.10
3	1.15	1.648	2.08
4	1.16	1.638	2.07
5	1.15	1.641	2.09
6	1.15	1.656	2.09
平均值(Average)	1.15×10^{-3}	1.644×10^{-2}	2.09×10^{-3}
$u_a/\%$	0.55	0.35	0.50
$u_b/\%$	3.70	0.53	3.70
$u_c/\%$	3.74	0.64	3.73

从表4数据可以看出,²⁴²Pu浓度分析的A类不确定度,即测量结果的相对标准偏差为0.05%;B类不确定度包括 $R_{239/242}$ 测量的不确定度0.53%和²³⁹Pu浓度测量的不确定度0.54%,B类合成不确定度为0.75%;²⁴²Pu浓度分析的相对合成标准不确定度为0.75%。

2.3 ²⁴²Pu和²³⁹Pu的混合比例

由于四水硫酸钚(²³⁹Pu)中含有少量²⁴²Pu,而²⁴²Pu指示剂中亦含有少量²³⁹Pu,因此使用²³⁹Pu同位素稀释法标定²⁴²Pu浓度的过程中,必须

表 4 ^{242}Pu 指示剂浓度标定结果
Table 4 Measurement of ^{242}Pu concentration in the ^{242}Pu solution

No.	^{242}Pu 加入量 (Spiked ^{242}Pu mass) /g	^{239}Pu 加入量 (Spiked ^{239}Pu mass)/g	$R_{239/242}$ (A)	^{242}Pu 浓度 (^{242}Pu concentration)/(ng·g ⁻¹)
1	0.129 09	0.584 52	1.488 1	61.37
2	0.162 45	0.737 92	1.491 4	61.43
3	0.129 53	0.592 24	1.501 9	61.40
4	0.143 31	0.657 12	1.505 2	61.44
5	0.134 49	0.603 14	1.472 1	61.44
6	0.148 93	0.596 53	1.316 1	61.38
平均值(Average)				61.41
$u_a/\%$				0.05
$u_b/\%$				0.75
$u_c/\%$				0.75

使加入的四水硫酸钚(^{239}Pu)和 ^{242}Pu 指示剂的比例合适,以减小四水硫酸钚中 ^{242}Pu 和 ^{242}Pu 指示剂中 ^{239}Pu 对 $R_{239/242}$ (A)测量结果的影响。四水硫酸钚(^{239}Pu)中 $R_{242/239}$ (A)为 1.5×10^{-4} , ^{242}Pu 指示剂中 $R_{239/242}$ (A)为 1.2×10^{-3} ,当四水硫酸钚(^{239}Pu)和 ^{242}Pu 指示剂的浓度混合比例为1~7时,四水硫酸钚中 ^{242}Pu 对 ^{242}Pu 指示剂的影响及 ^{242}Pu 指示剂中的 ^{239}Pu 对四水硫酸钚(^{239}Pu)的影响均小于0.1%,可忽略。

3 不确定度的评定

对 ^{242}Pu 指示剂的标定结果进行不确定度评定,可以看出,不确定度有两个来源:A类不确定度包括 ^{239}Pu 定量结果的实验标准偏差,为0.05%; ^{242}Pu 定量结果的实验标准偏差,为0.05%。B类不确定度包括 ^{242}Pu 浓度标准溶液

的不确定度,为0.07%。

四水硫酸钚中 ^{239}Pu 浓度的不确定度主要来源于 ^{242}Pu 浓度标准溶液的不确定度和 $R_{239/242}$ (A)测量的不确定度; ^{242}Pu 指示剂中浓度的不确定度则来源于 ^{239}Pu 溶液的不确定度和 $R_{239/242}$ (A)测量的不确定度。

^{242}Pu 指示剂中钚同位素丰度测量的不确定度来源包括:测量结果的实验标准偏差按A类不确定度评定;标样溶液(如国家部级标准四水硫酸钚丰度标准溶液)丰度比的相对不确定度,按B类不确定度评定,具体数值及不确定度评定结果列于表5。

4 样品分析

S1和S2是两个过72 μm 筛、经过均匀性检验的沾污土壤样品。标定后的 ^{242}Pu 用同位素稀释质谱法分析S1和S2样品中的 ^{239}Pu ,与 ^{238}Pu 同

表 5 ^{242}Pu 指示剂浓度及丰度不确定度评定
Table 5 Uncertainty of concentration and abundance of ^{242}Pu tracer

源项(Items)	$u_a/\%$	$u_b/\%$			$u_c/\%$
	s_r	^{242}Pu 浓度标准溶液 (^{242}Pu standard solution)	^{239}Pu 溶液 (^{239}Pu solution)	四水硫酸钚丰度标准溶液 ($\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ standard solution)	
^{239}Pu 浓度(^{239}Pu concentration)	0.05	0.07		0.53	0.54
^{242}Pu 浓度(^{242}Pu concentration)	0.05		0.54	0.53	0.75
$R_{239/242}$	0.55			3.70	3.74
$R_{240/242}$	0.35			0.53	0.64
$R_{241/242}$	0.50			3.70	3.73

位素稀释 α -质谱法分析得到的²³⁹Pu进行比较,结果列于表6。从表6可以看出,两种方法分析的土样中²³⁹Pu含量在方法的不确定度范围内完全

一致,说明本分析方法和数据完全可靠,因此质谱法标定的²⁴²Pu浓度和丰度的结果准确,标定方法可行。

表6 ²⁴²Pu质谱法和²³⁸Pu α -质谱法分析²³⁹Pu的比较

Table 6 Comparison of ²³⁹Pu concentration by ²⁴²Pu mass spectrometry with that by ²³⁸Pu α -mass spectrometry

No.	分析方法 (Methods)	²³⁹ Pu 含量 (²³⁹ Pu concentration)/ (pg · g ⁻¹)	两种方法结果的比值 (Ratios)
S1	²³⁸ Pu α -质谱法(²³⁸ Pu α -mass spectrometry)	30.5(4.5%)	100.4%
	²⁴² Pu 质谱法(²⁴² Pu mass spectrometry)	30.6(2.7%)	
S2	²³⁸ Pu α -质谱法(²³⁸ Pu α -mass spectrometry)	62.4(3.6%)	100.9%
	²⁴² Pu 质谱法(²⁴² Pu mass spectrometry)	62.9(2.0%)	

注(Note):括号内为分析结果的相对合成标准不确定度(The values in parentheses are the relative combined standard uncertainty of the analysis results)

5 结 论

利用两次同位素稀释质谱法,标定了由PuO₂固体粉末溶解得到的²⁴²Pu溶液,得到了²⁴²Pu指示剂的浓度和钚同位素丰度。用标定后的²⁴²Pu同位素稀释法分析土壤样品中的²³⁹Pu,所得结果与²³⁸Pu同位素稀释法在方法的不确定度范围内一致,证明了质谱法标定²⁴²Pu的可行性。同传统的标定方法相比,质谱法标定²⁴²Pu指示剂具有操作简便、快速准确、结果精度好的优点,且标定周期短,从试剂纯化到质谱测量,整个标定工作可在2日内完成,不确定度为0.75%。标定后的²⁴²Pu指示剂可满足高精度分析工作的需求。

参考文献:

- [1] 金玉仁,章连众,韩世钧,等. 萃取色层分离同位素稀释 ICP-MS 测定空气中费克量钚[J]. 化学学报, 2000, 58(10):1291-1295.
- [2] 金玉仁,张利兴,周国庆,等. 两地土壤中的钚含量及同位素组成分析[J]. 分析化学, 2004(10):1321-1324.

- [3] Aggarwal S K, Chourasiya G, Duggal R K, et al. Experimental evaluation of plutonium-239 spike for determining plutonium concentration by isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry[J]. Int J Mass Spectrom Ion Processes, 1986, 69: 137-151.
- [4] Aggarwal S K, Duggal R K, Radhika R, et al. Comparative study of plutonium-239, plutonium-240 and plutonium-242 spikes for determining plutonium concentration by isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry[J]. Int J Mass Spectrom Ion Processes, 1986, 71: 221-231.
- [5] 韩军,傅中华,毛欣根,等. 同位素稀释质谱法对环境样品中钚的定量分析[J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(1):61-64.
- [6] 吉艳琴,李金英. 痕量铈和钚的 ICP-MS 分析方法[J]. 核化学与放射化学, 2008, 30(2):103-107.
- [7] Choi M S, Lee D-S, Choi J-C, et al. ²³⁹⁺²⁴⁰Pu concentration and isotope ratio in aerosols during high dust (Yellow Sand) period, Korea[J]. Sci Total Environ, 2006, 370: 262-270.
- [8] 伊小伟,李冬梅,徐江,等. ²⁴²Pu 同位素稀释剂的标定[J]. 核化学与放射化学, 2007, 29(4):216-219.