

S&TR

CAEP - Report -
EMS - 0010 (1994)

Science and Technology Report

一种用 ^{233}U 作单内标的同位素稀释质谱法

The Isotope Dilution Mass Spectrometry With
 ^{233}U as a Single Internal Standard

科技報告



China Academy of Engineering Physics

中国工程物理研究院

中国工程物理研究院科技系列报告

科技系列报告编辑部编辑

强激光与粒子束杂志社出版发行

(成都市 511 信箱 5 分箱, 610003)

中物院曙光印刷厂印刷

☆

开本 787×1092 1/16 · 印张 1/2

1994 年 12 月 第一版 · 1994 年 12 月 第一次印刷

(绵) 新登字 2272 每册定价: 1.50 元



陈茂林: 57 岁, 中国工程物理研究院材料研究所研究员, 质谱分析, 1963 年毕业于清华大学电子工程系。

Chen Maolin: 57 old years, professor of the Institute for materials, CAEP, Analysis of Mass Spectrometry, Graduated from Department of Electronics Engineering, Tsinghua University in 1963.

一种用 ^{233}U 作单内标的同位素 稀释质谱法

陈茂林 杨树贵 陈锦华 赵忠刚

(中国工程物理研究院, 成都 538 信箱, 610007)

摘 要 为研制我国铀同位素标准物质, 发展了一种用 ^{233}U 作单内标的同位素稀释法。它是一种以化学计量法为基准的绝对测量法。首先将 ^{233}U 和被测铀样用相同的化学程序纯化、灼烧成化学组成近乎相同的 U_3O_8 。然后再以重量法为基准配成混合物, 以 R_{36} 为内参照标准, 准确地测定了 R_{58} 。测量过程中, 运用迭代运算, 使该法变得更为准确、可靠。 R_{58} 值的测量总不确定度可达 0.15%, 对低丰度铀样更优越。测量和运算已程序化, 在 MAT-260 型质谱计上, 可以一次完成测量并得到准确的结果, 其测量的外精度可达到 $\leq 0.02\%$ 。

关键词 ^{233}U 单内标 同位素稀释质谱法 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 丰度比 迭代法

1 引 言

同位素稀释法是将同位素组成已知的或单一核素的稀释剂 (或称标记样品, Spike) 准确定量地加入到被测样品中, 如果被测样品同位素组成也是已知, 则可求物质总量; 反之, 若被测样品物质总量已知, 也可求被测样品丰度组成或丰度比。在铀样品的分析中, 我们可以用稀释法测定含铀量, 也可以准确地测定其丰度比^[1, 2]。我们这里要讨论的正是后者。

在铀样品中, 通常含有 3 ~ 4 种同位素组分, 即 ^{235}U 、 ^{238}U 、 ^{234}U , 或者还含有 ^{236}U , 其中 ^{235}U 和 ^{238}U 是主同位素组分, 故 $R_{58} = ^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值是人们最关心的。通常, 要通过铀标准物质校正质谱仪器的系统误差, 才能得到准确可靠的 R_{58} 值, 称谓外标法。

M Lucs^[3] 和 E L Callis^[4] 以及 R Hagemann^[5] 等人在同位素稀释法的基础上, 用双标记技术 (a double spiking technique, ^{233}U and ^{236}U) 高精度地测定了铀同位素比, 称为双内标法, 以区别使用标准物质的外标法。当然, $R_{36} = ^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ (通常是 1:1) 的准确标定, 还要依赖于用 NBS-500 标准与双标记溶液混合的办法来准确测定, 不过这还是内标法。

我们在这里提出的方法是使用 ^{233}U 的单内标法, 该法避免了使用难以获得的

纯 ^{236}U 核素,但仍保留了内标法的优点。其特点是用相同化学方法处理被测样品和内标物 ^{233}U ,再用化学计量法定量地加以混合。借助于理论计算的被测样中最丰富的同位素组分(如 ^{238}U)同高浓缩的 ^{233}U 之原子比 $R_{38} = ^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$,作为内参照标准,分别测量混合样中的 R_{38} 和 R_{58} 。由于同位素之间有质量的差别,具有不同的质量分馏效应,为此我们建立了两比值间的内部联系。我们把被测样中真实存在的 R_{58} 作为未知数,求出一个计算公式。这个公式是复杂的,难以直接求解,但我们用迭代法逐次逼近真值。借助于编好的计算机程序,可以迅速地得到一个准确结果。

2 计算公式的推导

正如引言中所指出的,我们是以混合样中理论计算的 R_{38t} 为内参照标准的,它的计算如下:

$$R_{38t} = \frac{C_{33} \cdot M_3}{C_{38} \cdot M_3 + C_{88} \cdot M_8} \quad (1)$$

式中, M_3 为标记物 ^{233}U 的摩尔数; M_8 为被测铀样的摩尔数,并假设该样品以 ^{238}U 为高丰度组分; C_{33} 为标记物中 ^{233}U 组分的丰度; C_{38} 为标记物中 ^{238}U 组分的丰度; C_{88} 为被测铀样中 ^{238}U 组分的丰度。

我们希望标记物是纯净的 ^{233}U ,实际上是难以达到的,总包含有少量的 ^{234}U 、 ^{238}U 和 ^{235}U ,当然 ^{233}U 的丰度越高越好。同样,被测铀样中,除 ^{238}U 和 ^{235}U 外,还含有少量的 ^{234}U 和 ^{236}U (这里先假定 ^{234}U 和 ^{236}U 对 ^{238}U 的比值已被测准,暂作常数处理)。因此在被测铀样中, ^{238}U 的丰度应为:

$$C_{88} = \frac{1}{1 + R_{48} + R_{68} + R_{58}} = \frac{1}{a + R_x} \quad (2)$$

令: $a = 1 + R_{48} + R_{68}$, $C_{33} = b$, $C_{38} = c$, $d = M_8/M_3$, $R_x = R_{58}$ 。其中 R_x 即为我们寻求的实际存在的 R_{58} 值。将 (2) 式和上述字母代入 (1) 式,得

$$R_{38t} = \frac{b \cdot R_x + e}{C \cdot R_x + f} \quad (3)$$

其中 $e = ab$, $f = ac + d$ 。

由质量分馏效应可知,质量分馏因子 B

$$B = \frac{M}{\Delta M_1} \left(\frac{R_{38m}}{R_{38t}} - 1 \right) = \frac{M}{\Delta M_2} \left(\frac{R_{58m}}{R_{58t}} - 1 \right) \quad (4)$$

上述等式是在假设质量分馏效应与相对质量差以及时间成线性关系,并且与丰度大小无关的前提下成立。这个假设一般说是正确的。尽管分馏曲线是一根曲线,但在不太长的一段区间上总是可以看作直线。

在式 (4) 中, R_{38m} 表示混合样中 R_{38} 的测量平均值; R_{38t} 表示混合样中的 R_{38} 的理论计算值; R_{58m} 表示混合样中 R_{58} 的测量平均值; R_{58t} 表示混合样中 R_{58} 的

实际存在值。而 $M=238$, $\Delta M_1=5$, $\Delta M_2=3$ 。对 (4) 式略加整理:

$$R_{58t} = \frac{5 \cdot R_{58m} \cdot R_{38t}}{2 \cdot R_{38t} + 3 \cdot R_{38m}} \quad (5)$$

R_{58t} 同 R_x 又有如下关系:

$$R_x = R_{58t} \left[1 + \frac{c}{b} (R_x + a) \right] - \frac{i}{b} (R_x + a) \quad (6)$$

式中: $i=C_{35}$ 为标记物中 ^{235}U 的丰度。联合式 (3)、(5)、(6), 解得:

$$R_x = \frac{5 \cdot R_{58m} (bR_x + e) (c/dR_x + g)}{2 (bR_x + e) + 3 \cdot R_{38m} (cR_x + f)} - \frac{i}{b} R_x - \frac{ai}{d} \quad (7)$$

又令 $g=1+ab/d$, 将 (7) 式归纳整理, 并用简单的字母代替常数, 得:

$$R_x = \frac{A \cdot R_x^2 + B \cdot R_x + C}{D \cdot R_x + E} - F R_x - G \quad (8)$$

这是一个 $x=\varphi(x)$ 的表达形式。

要直接求解方程 (8) 是比较复杂的, 这里我们运用迭代法逐步逼近这个方程的真实解。但是用迭代法求解方程, 必须证明函数 $\varphi(x)$ 的一系列近似解是收敛的, 方程才有解。在 $R_x[0, 1]$ 的区间上, 我们已用微商法检验了 $\varphi(x)$ 的收敛性和收敛速度, 这里就不详述了。但是要特别指出的是由于使用了迭代法, 对 R_x 的起始精度就不要求那么严格了, 而且总是趋向于方程的解。这是一个非常突出的优点。而且, 这种繁复的迭代运算, 在编成了计算机程序后, 一劳永逸, 一旦测量完毕, 即刻取得。

3 实验和结果

对于稀释剂 ^{233}U 的丰度组成要尽可能准确测知, 而且希望 ^{233}U 组分的丰度越高越好。我们所用稀释剂 $C_{33}=99.1056\%$ 。

被测样品中的 ^{234}U 和 ^{236}U 组分也分别用稀释法准确测得了。这样就可作为常数处理了, 而且对总误差的贡献也很小。

表 1 同CBNM的比对结果

样品号	R_{58}			$\Delta R_{58}/R_{58}$	
	China	CBNM	China/CBNM	China	CBNM
UTB-004	0.0039369	0.0039345	1.00061	0.15%	0.13%
UTB-200	0.251136	0.251184	0.999809	0.15%	0.10%

在测量混合样时, 同时测量 R_{38m} 和 R_{58m} , 要设法消除它们之间的时差。另外, 配制混合样时, 应使 $R_{38} \approx R_{58}$, 以消除可能存在的系统非线性影响。

我们运用该法分别准确测量了一个高浓铀和一个贫化铀基体样品, 然后又利用这两个基体样品配制了一个系列的 8 种中间标准物质。因为这是一种

绝对测量法, 特别适用于标准物质的研制工作。

为了检验我们这个系列标准物质的准确性和可靠性, 也是为了检验这个单内标法是否达到了预期的 0.15% 的准确度, 我们向欧共体核测量中心局 (简称 CBNM) 选送了两个样品: 一个是贫化铀基本样品, 另一个是配制的 $C_5=20\%$ 的样品, 以进行测试比对^[6]。结果见表 1。

另外, 我们作了自检, 对配制的 UTB-010、020、030 样品除计算配制值外, 又用单内标法进行了独立测量。两者的结果列于表 2。

表 2 三个样品的自检结果

样 品 号	R_{38}		计算配制值与单内 标法测量值之比
	计算配制值	单内标法测量值	
UTB-010	0.010101	0.010101	1.000000
UTB-020	0.020409	0.020403	0.999804
UTB-030	0.030944	0.030966	0.999290

这两个结果足以说明了单内标法的可靠性。

4 讨论和结论

(1) 外标法要求严格控制标样和被测样的分析条件, 使其尽可能相同, 而实际上难以做到。内标则大大降低了控制实验条件的要求。由于内标法的标准和被测样同处一个混合物中, 一旦混合均匀, 既不担心化学处理过程的丢失, 也几乎不受实验条件变化的影响, 这是最大的优点。因此分析的精度非常高, 几乎要比外标法好一个数量级。例如, 我们对丰度为 1%、2%、3% 三个样品的分析, 外精度均小于 0.02%。国外报导的双内标法精度小于 0.01%^[7]。

(2) 由于该法运用了迭代法, 大大降低了对被测样中起始的 R_{38} 值的准确要求, 这正是我们的难点所在。在没有外标准情况下, 难以提供好的准确度。

(3) 该方法的准确度主要受摩尔比的误差所限。例如, 目前我们的摩尔比准确度只能达到 0.1% 左右, 因而该方法的总不确定度也就只能 $\leq 0.15\%$, 而不可能好于 0.1%。如果摩尔比的误差能够再小一些, ^{235}U 的丰度再高一些, 而且对稀释剂和被测样品中的次要同位素组分测得更准一些, 则总不确定度可望进一步减小。当然也包含要求进一步提高 R_{38} 和 R_{58} 的测量精度。

参考文献

- 1 Paul De Bièvre. Isotope Dilution Mass Spectrometry, CBNM-MS-R-30-85, 1986
- 2 Beyrich W, et al. Isotope Dilution Mass Spectrometry. Nuclear Technology, 1986, 75, 01.

- 3 Lucas M. et al. Use of an Internal Standard Consisting of a Mixture of the Isotopes ^{235}U and ^{236}U to Improve the Accuracy of Isotopic Analyses and Isotope Dilution Determinations of Uranium, IAEA-SM-260/26
- 4 Callis E L. High Precision ($\leq 0.01\%$) Uranium Isotope Ratio Measurements by Thermal Ionization Mass Spectrometry Utilizing a Double Spiking Technique, Argonne National Laboratory.
- 5 Hagemann R. et al. Preparation and Calibration of a Double Internal Standard for Very Precise Uranium and Plutonium Mass Spectrometric Analysis, CEA-CEN FAR-SEA-BPN 6-92265, FONTE NAY-AUX-ROSES CEDEX (FRANCE)
- 6 CBNM CEC-JRC, Certificate of Isotope Composition, Geel, 1989

THE ISOTOPE DILUTION MASS SPECTROMETRY WITH ^{233}U AS A SINGLE INTERNAL STANDARD

Chen Maolin, Yang Shugui, Chen Jinhua, Zhao Zhonggang
(China Academy of Engineering Physics, Chengdu 610003)

ABSTRACT The isotope dilution mass spectrometry with ^{233}U as a single internal standard has been developed. It can be used to determine the abundant ratio precisely in the uranium sample. It is an absolute measurement method based on gravimetry. The ^{233}U and measured uranium sample are gravimetrically mixed. Then, the R_{38} ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) and R_{38} ($^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$) in the mixture are simultaneously measured, and the R_{38} is taken as internal reference standard. By using the iteration operation the R_{38} can gradually reach to its true value. The total uncertainty of the method for measuring R_{38} is 0.15%. In addition, it has many advantages, such as, the measured external precision can be better than 0.02%.

KEY WORD ^{233}U , single internal standard, isotope dilution mass spectrometry, abundant ratio, iteration.

This series of science and technology reports is published by China Academy of Engineering Physics (CAEP) and issued worldwide to expand domestic and international exchanges of science and technology. Permission is granted to quote from the reports for nonprofit use. Contributors include those from CAEP and those who do research in CAEP. Reports in this series are divided into 7 catalogues:

MCSP— Mechanics and Condensed State Physics

NPPP— Nuclear Physics and Plasma Physics

EMS— Engineering and Material Science

EPE— Electronics and Photoelectronics

CCE— Chemistry and Chemical Engineering

CCM— Computer and Computational Mathematics

OT— Other.

Available to the public from the High Power Laser and Particle Beams Magazine Corporation, P.O.Box 511-5, Chengdu, China, 610003