

文章编号:0253-9950(2007)04-0216-04

## $^{242}\text{Pu}$ 同位素稀释剂的标定

伊小伟,李冬梅,徐 江,施燕梅,李小侠,张海涛,党海军

西北核技术研究所,西安 710024

**摘要:**首先用  $^{238}\text{Pu}$  同位素稀释法标定了四水硫酸钚中  $^{239}\text{Pu}$  的比活度,再用该  $^{239}\text{Pu}$  溶液作稀释剂,对  $^{242}\text{Pu}$  稀释剂进行标定,得到  $^{242}\text{Pu}$  的比活度平均值为 1 304 Bq/g,相对合成标准不确定度为 1.4%。钚的同位素丰度比 ( $R(^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu})$ ) 为 0.002 26,相对合成标准不确定度为 4%; $R(^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu})$  为 0.017 2,相对合成标准不确定度为 1%。

**关键词:**  $^{242}\text{Pu}$  稀释剂; 标定; 同位素稀释法

中图分类号: O614.35 文献标识码: A

## Determination of the Specific Activity and Isotope Ratios of $^{242}\text{Pu}$ Spike Solution

YI Xiao-wei, LI Dong-mei, XU Jiang, SHI Yan-mei, LI Xiao-xia,  
ZHANG Hai-tao, DANG Hai-jun

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

**Abstract:** The  $^{242}\text{Pu}$  spike solution is usually employed to determine the specific activity of plutonium in environmental samples. A  $^{239}\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  solution, whose specific activity was determined by using  $^{238}\text{Pu}$  isotope dilution method, was in turn used as isotope dilute to determine the specific activity and isotope ratios of a  $^{242}\text{Pu}$  spike solution. The specific activity of  $^{242}\text{Pu}$  spike solution is 1 304 Bq/g, and the relative combined standard uncertainty is 1.4%.  $R(^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu})$  is 0.002 26, and the relative combined standard uncertainty is 4%;  $R(^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu})$  is 0.017 2, and the relative combined standard uncertainty is 1%. The method of the determination of  $^{242}\text{Pu}$  specific activity using  $^{239}\text{Pu}$  isotope dilution is proved feasible.

**Key words:**  $^{242}\text{Pu}$ ; spike determination; isotope dilution method

$^{242}\text{Pu}$  同位素稀释法是 ICP-MS 定量分析环境样品中超痕量钚的常用方法之一<sup>[1]</sup>。 $^{242}\text{Pu}$  稀释剂的准确标定是样品分析的重要基础<sup>[2-4]</sup>,通常国外引进的  $^{242}\text{Pu}$  为  $\text{PuO}_2$  粉末,经溶样再分装保存,使用前必须对其同位素组成和比活度进行标定。由于  $^{242}\text{Pu}$  稀释剂中含有钚的其它同位素,如  $^{238}\text{Pu}$ ,其含量虽然仅有 0.3%,但  $^{238}\text{Pu}$  的半衰期较短 ( $T_{1/2} = 87 \text{ a}$ ),而  $^{242}\text{Pu}$  的半衰期较长

( $T_{1/2} = 3.73 \times 10^5 \text{ a}$ ), $^{242}\text{Pu}$  稀释剂中的  $\alpha$  放射性活度绝大部分来自于  $^{238}\text{Pu}$  的贡献, $^{238}\text{Pu}$  的  $\alpha$  峰低能拖尾对  $^{242}\text{Pu}$  的  $\alpha$  峰计数率的贡献不可忽略。因此,不能通过  $\alpha$  能谱法直接得到  $^{242}\text{Pu}$  稀释剂的比活度。本工作拟采用  $^{238}\text{Pu}$  稀释法准确标定四水硫酸钚中  $^{239}\text{Pu}$  的比活度,再用  $^{239}\text{Pu}$  作为标定  $^{242}\text{Pu}$  的稀释剂,通过热电离质谱法 (TIMS) 测量同位素丰度比 ( $R(^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$ ) 而得到  $^{242}\text{Pu}$  稀

释剂的比活度。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

硝酸、双氧水, 优级纯, 西安试剂厂; 硝酸钠, 分析纯, 西安试剂厂; 四水硫酸铀, 铀丰度标准, 原中国核工业部八二一厂 1985 年 6 月制备。

VE-12 型  $2\pi\alpha$  栅网电离室, 中国原电子部 12 所研制; MAT-261 型热表面电离质谱计, 德国 Finnigan 公司; Plus 半导体  $\alpha$  谱仪; EGPC70-200-ER/P 型 HPG $\epsilon$  探测器, 法国 EM 公司。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 四水硫酸铀中  $^{239}\text{Pu}$  比活度的标定** 标定  $^{239}\text{Pu}$  前, 先用阴离子交换树脂分别将  $^{238}\text{Pu}$  稀释剂和四水硫酸铀纯化, 用  $\gamma$  谱仪检查对  $^{241}\text{Am}$  的去污情况。 $^{238}\text{Pu}$  稀释剂的标定通过制作玻璃片

$$a(^{239}\text{Pu}) = \frac{m(^{238}\text{Pu}) \times a(^{238}\text{Pu})}{(r'(^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}) - r(^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}))(1 + 3.675R(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})) \times m} \quad (1)$$

式中,  $a(^{239}\text{Pu})$ , 四水硫酸铀溶液中  $^{239}\text{Pu}$  的比活度, Bq/g;  $m(^{238}\text{Pu})$ ,  $^{238}\text{Pu}$  稀释剂的质量, g;  $a(^{238}\text{Pu})$ ,  $^{238}\text{Pu}$  稀释剂的比活度, Bq/g;  $m$ , 四水硫酸铀溶液的质量, g;  $r(^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu})$ , 四水硫酸铀中  $^{238}\text{Pu}$  和  $^{239+240}\text{Pu}$  的  $\alpha$  计数比;  $r'(^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu})$ , 加入  $^{238}\text{Pu}$  稀释剂后  $^{238}\text{Pu}$  和  $^{239+240}\text{Pu}$  的  $\alpha$  计数比;  $R(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$ , 四水硫酸铀中  $^{240}\text{Pu}$  和  $^{239}\text{Pu}$  的原子比。

**1.2.2  $^{242}\text{Pu}$  稀释剂的标定** 取一定量纯化后的四水硫酸铀和  $^{242}\text{Pu}$  稀释剂于烧杯中, 混合均匀后按照 1.2.1 节的方法制作质谱源, 测量  $^{242}\text{Pu}$  和  $^{239}\text{Pu}$  的同位素丰度比。 $^{242}\text{Pu}$  和  $^{239}\text{Pu}$  的质量比约为 5 : 1, 四水硫酸铀中的  $^{242}\text{Pu}$  和  $^{239}\text{Pu}$  的摩尔比为  $1.5 \times 10^{-4}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  稀释剂中的  $^{239}\text{Pu}$  和  $^{242}\text{Pu}$  的摩尔比为  $2 \times 10^{-3}$ , 两者对结果的影响小于 0.1%, 因此  $^{242}\text{Pu}$  稀释剂中  $^{242}\text{Pu}$  的比活度可按式 (2) 计算。

$$a(^{242}\text{Pu}) = \frac{1.465 \times m \times a(^{239}\text{Pu}) \times R(^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})}{2.296 \times m(^{242}\text{Pu})} \times \frac{242}{239} \quad (2)$$

式中,  $a(^{242}\text{Pu})$ , 稀释剂中  $^{242}\text{Pu}$  的比活度, Bq/g;  $m$ , 四水硫酸铀溶液的质量, g;  $a(^{239}\text{Pu})$ , 四水硫酸铀中  $^{239}\text{Pu}$  的比活度, Bq/g;  $R(^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$ ,  $^{242}\text{Pu}$  与  $^{239}\text{Pu}$  的同位素丰度比;  $m(^{242}\text{Pu})$ ,  $^{242}\text{Pu}$  稀释剂的质量, g。

源, 由  $2\pi\alpha$  栅网电离室测定  $^{238}\text{Pu}$  的比活度。 $^{239}\text{Pu}$  的标定分 3 个步骤: 先取适量纯化后的四水硫酸铀溶液置于小烧杯中, 在电热板上蒸干, 加入几滴浓硝酸破坏有机物, 用数滴 1 mol/L 硝酸溶解样品, 用毛细玻璃管分数次将其转移至质谱样品瓶中, 用红外灯将其体积烤至 10  $\mu\text{L}$  制作质谱源, 测量铀的同位素丰度比 ( $R(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$ ); 再取一定量纯化后的四水硫酸铀溶液置于小烧杯中, 少量浓硝酸破坏有机物, 蒸干, 加入 3 mL 浓硝酸及 1 mL 4 mol/L 硝酸钠溶液溶解, 再蒸干至析出硝酸钠晶体, 用电沉积法电镀制源, 测量  $^{238}\text{Pu}$  和  $^{239+240}\text{Pu}$  的  $\alpha$  计数比; 最后, 另取一定量的四水硫酸铀溶液与一定量已标定的  $^{238}\text{Pu}$  稀释剂混合均匀后在电热板上蒸干, 方法同上, 用电沉积法电镀制源, 测量  $^{238}\text{Pu}$  和  $^{239+240}\text{Pu}$  的  $\alpha$  计数比。则四水硫酸铀中  $^{239}\text{Pu}$  的比活度按式 (1) 计算。

另取  $^{242}\text{Pu}$  稀释剂原液按上述方法制源, 直接测量铀的同位素丰度比。

## 2 结果和讨论

### 2.1 $^{238}\text{Pu}$ 稀释剂的标定

$^{238}\text{Pu}$  稀释剂比活度的标定结果列入表 1。A 类不确定度为 0.3%, B 类不确定度为 0.6%, 相对合成标准不确定度为 0.7%。

表 1  $^{238}\text{Pu}$  稀释剂的标定结果

Table 1 Results of the determination of the specific activity of  $^{238}\text{Pu}$

No.	$m(^{238}\text{Pu})/\text{g}$	$a/$ (Bq · g <sup>-1</sup> )	$u_{\text{rA}}/\%$	$u_{\text{rB}}/\%$	$u_{\text{rc}}/\%$
1	0.029 64	795			
2	0.032 41	802			
3	0.032 51	798			
4	0.030 15	799	0.3	0.6	0.7
5	0.038 88	796			
6	0.061 18	799			
7	0.055 59	799			
8	0.059 18	797			

注 (Note): 括号中数值为平均值 (The datum in bracket is the average)

2.2 四水硫酸钚中<sup>239</sup>Pu 比活度的标定

四水硫酸钚中<sup>239</sup>Pu 比活度的标定结果列入

$$u_{rc}^2(a(^{239}\text{Pu})) = u_r^2(m(^{238}\text{Pu})) + u_r^2(a(^{238}\text{Pu})) + \frac{u^2(r(^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu})) + u^2(r(^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}))}{(r(^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}) - r(^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}))^2} + \frac{3.675^2}{(1/R(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}) + 3.675)^2} u_r^2(R(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})) + u_r^2(m) \quad (3)$$

其中,称量的相对不确定度小于 0.1%, $R(^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$ 的相对不确定度为 0.2%。从第三项可以看出,实验过程中严格控制<sup>238</sup>Pu 稀释剂与四水硫酸钚的加入量,使 $r(^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu})$ 远大于 $r(^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu})$ ,这样前者引入的相对合成标准不确定度不会被放大。因此,四水硫酸钚中<sup>239</sup>Pu 比活度的相对合成标准不确定度主要来源于<sup>238</sup>Pu 稀释剂标定的相对合成标准不确定度和 $r(^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu})$ 测量的相对合成标准不确定度,<sup>238</sup>Pu 稀释剂标定结果的相对合成标准不确定度为 0.7%, $r(^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu})$ 测量的相对合成标准不确定度为 1%。通过计算合成,得到四水硫酸钚中<sup>239</sup>Pu 比活度的相对合成标准不确定度为 1.3%。

表 2 四水硫酸钚中<sup>239</sup>Pu 比活度的标定结果

Table 2 Results of the determination of  $a(^{239}\text{Pu})$  in  $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

No.	$a(^{239}\text{Pu})/(\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1})$	$u_{rc}/\%$
1	1 739	
2	1 749	
3	1 762	
4	1 753	1.3
5	1 745	
6	1 758	
	(1 751)	

注(Note):括号中数值为平均值(The datum in bracket is the average)

2.3 <sup>242</sup>Pu 稀释剂的标定

由于<sup>242</sup>Pu 稀释剂的比活度较高,考虑到人员安全和对分析仪器的保护,将<sup>242</sup>Pu 稀释剂稀释一定倍数后再标定。<sup>242</sup>Pu 的比活度和钚的同位素丰度比的标定结果分别列入表 3,4。

用误差传递公式(4)可对 $a(^{242}\text{Pu})$ 的不确定度进行计算:

$$u_{rc}^2(a(^{242}\text{Pu})) = u_r^2(m(^{239}\text{Pu})) + u_r^2(a(^{239}\text{Pu})) + u_r^2(R(^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})) + u_r^2(m(^{242}\text{Pu})) \quad (4)$$

表 2。 $a(^{239}\text{Pu})$ 的不确定度可用式(3)进行计算。

称量引入的不确定度小于 0.1%, $R(^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu})$ 引入的不确定度为 0.2%。因此, $a(^{242}\text{Pu})$ 的相对合成标准不确定度主要来源于标定<sup>239</sup>Pu 比活度的相对合成标准不确定度。<sup>242</sup>Pu 稀释剂中虽含有一定量的<sup>239</sup>Pu,但仍可满足作为环境样品中<sup>239</sup>Pu 分析用稀释剂的要求。

表 3 <sup>242</sup>Pu 稀释剂中<sup>242</sup>Pu 比活度的标定结果

Table 3 Results of the determination of  $a(^{242}\text{Pu})$

No.	稀释倍数 (Dilution rate)	$a(^{242}\text{Pu})_{\text{mes}}/(\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1})$	$a(^{242}\text{Pu})_0/(\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1})$	$u_{rc}/\%$
1	82.7	15.58	1 288	
2	82.7	15.72	1 300	
3	82.7	15.76	1 303	
4	82.7	15.77	1 304	1.4
5	82.7	15.85	1 311	
6	82.7	15.84	1 310	
7	79.7	16.33	1 302	
8	79.7	16.44	1 310	
			(1 304)	

注(Note):括号中数值为平均值(The datum in bracket is the average)

表 4 <sup>242</sup>Pu 稀释剂中钚同位素丰度比的标定结果

Table 4 Results of the determination of isotope ratios in <sup>242</sup>Pu spike solution

No.	$R(^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu})$	$u_{rc}/\%$	No.	$R(^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu})$	$u_{rc}/\%$
1	0.002 25		1	0.017 1	
2	0.002 26		2	0.017 2	
3	0.002 28	4	3	0.017 2	1
4	0.002 25		4	0.017 1	
5	0.002 25		5	0.017 2	
6	0.002 26		6	0.017 2	
	(0.002 26)			(0.017 2)	

注(Note):括号中数值为平均值(The data in bracket are the average)

### 3 结 论

采用  $2\pi\alpha$  栅网电离室标定<sup>238</sup>Pu 的比活度, 由<sup>238</sup>Pu 同位素稀释法准确标定<sup>239</sup>Pu 溶液的比活度, 再把该<sup>239</sup>Pu 溶液作为准确标定<sup>242</sup>Pu 的稀释剂。得到<sup>242</sup>Pu 的比活度平均值为 1 304 Bq/g, 相对合成标准不确定度为 1.4%。丰度分析得  $R(^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu})$  为 0.002 26, 相对合成标准不确定度为 4%;  $R(^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu})$  为 0.017 2, 相对合成标准不确定度为 1%。<sup>242</sup>Pu 稀释剂中虽含有一定量的<sup>239</sup>Pu, 但仍可满足作为环境样品中<sup>239</sup>Pu 分析用稀释剂的要求。

#### 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): 1 291-1 295.

- [2] 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 Spectrum Ion Processes, 1986, 69:137-151.
- [3] 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 Spectrum Ion Processes, 1986, 71: 221-231.
- [4] 张海路, 肖吉群, 袁 莉, 等. 质谱同位素稀释法在钚量分析中的应用研究[J]. 原子能科学技术, 2003, 37(增刊): 166-168.