

同位素稀释-热电离质谱法测定乏燃料中裂变产物¹²¹Sn 和¹²⁶Sn

梁帮宏, 张劲松, 李已才, 陈云明, 张 炯, 杜文鹤

(中国核动力研究设计院, 四川 成都 610005)

摘要:乏燃料样品基体复杂、具有放射性, 裂变产物锡含量低, 难以准确测定。本研究以天然锡(Sn)标准溶液为稀释剂, 采用同位素稀释-热电离质谱法测定乏燃料元件中¹²¹Sn 和¹²⁶Sn 裂变产物的含量。热电离质谱测量时采用硅胶-锡-磷酸涂样, 优化选择电离带升温速率和温度保持时间, 利用阻滞电位四极杆(RPQ)跳峰对 13 个质量数信号进行数据采集, 有效扣除了 Te、Sb、CaPO₃⁺ 多个同量异位素的干扰, 获得了 ng/g 级 Sn 的含量及同位素丰度测量数据。乏燃料元件中¹²¹Sn 和¹²⁶Sn 的质量浓度分别为 5.5、230.5 ng/g, 测量不确定度分别为 4.2% 和 1.4% ($k=2$)。

关键词:锡; 裂变产物; 乏燃料元件; 同位素稀释-热电离质谱法(ID-TIMS)

中图分类号:O 657.63 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2012)06-0349-05

Determination of the Fission Products ¹²¹Sn and ¹²⁶Sn in Spent Fuel by Isotope Dilution-Thermal Ionization Mass Spectrometry

LIANG Bang-hong, ZHANG Jin-song, LI Yi-cai, CHEN Yun-ming, ZHANG Ge, DU Wen-he
(Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610005, China)

Abstract: The spent fuel was radioactivity. Its matrix was complicated and the content of tin was low. So measurement of tin in spent fuel was difficult. ¹²¹Sn and ¹²⁶Sn in spent nuclear fuel element were determined by isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry(ID-TIMS) using natural standard tin solution as spike. The sample loading techniques of silica gel-tin-phosphate was employed. Ionization filaments heating rate and temperature holding time was optimized. Thirteen signals are collected by retarding potential quadrupole (RPQ), which effectively eliminating isobaric interferences of Te, Sb and CaPO₃⁺. The content and isotopic abundance of ng/g level of Sn is obtained. The mass concentration of ¹²¹Sn and ¹²⁶Sn in spent fuel are 5.5 ng/g and 230.5 ng/g, measurement uncertainty are 4.2% and 1.4% ($k=2$), respectively.

Key words: tin; fission products; spent fuel; isotope dilution-thermal ionization mass spectrometry(ID-TIMS)

收稿日期:2012-06-28;修回日期:2012-10-20

作者简介:梁帮宏(1983~),男(羌族),四川北川人,从事核燃料元件辐照后放化分析及质谱分析。E-mail: wdlbh@163.com

核裂变中共生成 23 种锡的放射性同位素,除 ^{121}Sn 和 ^{126}Sn 外,其他锡的同位素寿命都很短^[1], ^{121}Sn 半衰期为 55 a, ^{126}Sn 半衰期为 $2.3 \times 10^5 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ a}^{[2-3]}$,因此在乏燃料元件的后处理中要考虑 ^{121}Sn 、 ^{126}Sn 含量和长期剂量贡献。

裂变产物锡含量的分析一般采用放化法和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)。但放化法测量的灵敏度较低,对低含量的裂变产物 Sn 测量误差较大。ICP-MS 法有较高的灵敏度,在裂变产物中 Sn 的测量上已有应用。张生栋等^[3-5]采用放化法和多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICP-MS)对 ^{126}Sn 进行了测量。

同位素稀释-热电离质谱法将化学称重和热电离质谱测量的高精度双重优点结合,灵敏度高、准确性好,适合于低含量锡的测量。Sn 的电离电位较高(7.3 eV),热电离质谱法测量时电离效率低,存在多种同量异位素干扰。此外,乏燃料元件中的裂变产物锡含量低,同位素稀释-热电离质谱法对锡的含量测量存在较高难度。Oberli 等^[2]采用热电离质谱法对裂变产物锡同位素比进行了测量。

针对乏燃料元件中锡含量测量的放射性强、含量低、干扰多等特点,本研究优化了热电离质谱涂样和升温测量方式,对多种同量异位素干扰进行排除,获得了乏燃料元件中 ^{121}Sn 和 ^{126}Sn 的实测数据。

1 实验部分

1.1 仪器

MAT 262 热电离质谱仪:90°扇形磁场,分辨本领大于 500,德国 Finnigan MAT 公司产品;AG245 电子天平(量感 0.01 mg);电热板。

1.2 材料与试剂

Sn 国家标准物质(浓度为 1 000 mg/L):由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供;待测裂变产物锡溶液:乏燃料元件经切割、溶解后分离出待测锡样品;铼带:18 mm×0.7 mm×0.04 mm,使用前经烧带装置于 10^{-3} Pa 除气;硅胶、磷酸、硝酸:分析纯;去离子水:电阻率>18 MΩ·cm。

1.3 热电离质谱测量方法

1.3.1 样品加载 用微量移液器滴 1 μL 硅胶悬浊液在铼带上,以 1.5 A 电流烘干,然后在硅胶印痕上滴适量 Sn 样品,再以 1.5 A 电流烘

干,最后滴 1 μL 浓度为 1:2 的磷酸溶液,以 2 A 电流烘干,保持 15 s,当黑烟减少或铼带变红时立即停止电流。

1.3.2 升温测量 铼带升温时,电离带以 800 mA/min 升至 4 500 mA,同时样品带以 150 mA/min 升至 1 000 mA;稳定 2 min,以 300 mA/min 将电离带升至 5 000 mA,同时样品带以 150 mA/min 升至 1 200 mA;此时碲(Te)离子流出现,并随电流升高而增强。为了减少 Te 对 Sn 测量的干扰,保持电流数分钟以消耗 Te;然后以 200 mA/min 将电离带升至 5 300 mA,以 150 mA/min 将样品带升至 2 100 mA;此时 Sn 离子流出现并逐渐增强,而 Te 离子流先升高后下降。对质荷比 130 处进行检测,确保 ^{130}Te 信号极小时对 Sn 进行数据采集,以减小 Te 对 Sn 的同量异位素干扰。整个升温过程中,未出现 Sb 离子峰。为了扣除多个同量异位素干扰,待测质量数为 112、114、115、116、117、118、119、120、121、122、123、124、126。其中, ^{118}Sn 无同量异位素干扰,作为同位素比值的分母。由于裂变产物 Sn 含量低,法拉第杯无法检测,所有质量数均采用 RPQ 跳峰测量。天然锡经稀释后测量,如果天然锡离子流强度仍过高,可微调转盘使其信号小于 10 mV,然后采用 RPQ 测量,以保证与裂变产物 Sn 采用同样的测量条件,便于质量歧视效应的修正计算。

1.4 计算方法

天然 ^{118}Sn 和 ^{122}Sn 丰度分别为 24.30%和 4.60%,而乏燃料元件样品中 ^{118}Sn 和 ^{122}Sn 丰度接近,因此选择 $^{118}\text{Sn}/^{122}\text{Sn}$ 作为同位素稀释质谱法的主同位素比,计算 ^{122}Sn 在乏燃料元件中的含量。根据同位素稀释质谱法原理,可推出混合溶液中 ^{122}Sn 浓度计算公式:

$$C_{122} = m_b \cdot b_{122} \cdot \frac{C(R'_{118/122} - R'_{118/122})}{m_a(R'_{118/122} - R_{118/122})} \quad (1)$$

式(1)中: C_{122} 为混合样品中裂变产物 ^{122}Sn 的浓度, mol/g; C 为稀释剂溶液(天然锡标准溶液)中 Sn 的浓度, mol/g; m_b 为混合样品中稀释剂的质量, g; m_a 为混合溶液中裂变产物 Sn 溶液的质量, g; b_{122} 为稀释剂中 ^{122}Sn 的丰度, %; $R_{118/122}$ 为裂变产物中 $^{118}\text{Sn}/^{122}\text{Sn}$ 的值; $R'_{118/122}$ 为稀释剂中 $^{118}\text{Sn}/^{122}\text{Sn}$ 的值; $R''_{118/122}$ 为混合样品中 $^{118}\text{Sn}/^{122}\text{Sn}$ 的值。

计算出 ^{122}Sn 浓度后,可由裂变产物中

¹²¹Sn/¹²²Sn 及 ¹²⁶Sn/¹²²Sn 的值计算出¹²¹Sn 与 ¹²⁶Sn 的浓度。

2 结果与讨论

2.1 最佳稀释比计算

为了使同位素稀释质谱法以最小误差传递给测量结果,需要满足以下最佳稀释比的计算公式^[6]:

$$R'_{122/118} = \sqrt{R_{122/118} \cdot R'_{122/118}} \quad (2)$$

由实验数据可知, $R'_{122/118} = 0.19$, $R_{122/118} = 1.08$, 则 $R'_{122/118} = 0.45$ 。混合溶液中,¹²²Sn 与 ¹¹⁸Sn 是由稀释剂与待测裂变产物 Sn 溶液两部分构成的,因此 2 个同位素满足以下关系式:

$$0.45 = \frac{x \cdot a_{122} + y \cdot b_{122}}{x \cdot a_{118} + y \cdot b_{118}} \quad (3)$$

式(3)中: x 为混合溶液中裂变产物 Sn 的摩尔含量, mol; y 为混合溶液中稀释剂 Sn 的摩尔含量, mol; a_{122} 为裂变产物中¹²²Sn 的丰度, %; a_{118} 为裂变产物中¹¹⁸Sn 的丰度, %; b_{122} 为稀释剂中¹²²Sn 的丰度, %; b_{118} 为稀释剂中¹¹⁸Sn 的丰度, %。

初步测定裂变产物 Sn 浓度约为 0.65 mg/L, ¹¹⁸Sn、¹²²Sn 的丰度分别为 8.5% 和

9.1%; 稀释剂为天然 Sn 标准溶液, 浓度为 1 000 mg/L, ¹¹⁸Sn、¹²²Sn 的丰度分别为 24.3% 和 4.60%。由公式(2)和(3)计算可知, 实验时, 将 1 g 裂变产物 Sn 溶液与 0.55 mg 天然锡标准溶液混合, 即可满足最佳稀释比条件。为减少称量误差, 先将天然锡标准溶液稀释 100 倍, 再进行称量和混合。

2.2 质量歧视效应修正

由质量歧视效应引起的丰度比测量偏差以天然 Sn 标准溶液中¹²²Sn/¹¹⁸Sn 测量值为基准进行修正, 修正系数计算公式^[7]为:

$$F_{i/j} = \frac{1}{1 + BC_i^j} \quad (4)$$

其中: $B = \frac{R_M/R_S - 1}{C_{118}^{122}}$; $C_i^j = 2 \cdot \frac{m_j - m_i}{m_j + m_i}$; $F_{i/j}$ 为 i 与 j 同位素比的修正系数; R_M 、 R_S 分别表示 ¹²²Sn/¹¹⁸Sn 同位素比的测量值和标准值; m_i 、 m_j 分别表示 i 与 j 的质量数。

天然 Sn 中 $R_S = 0.1912$ ^[8], 测量值 $R_M = 0.1895$, 经式(4)计算得到各丰度比的修正系数, 列于表 1。

表 1 Sn 同位素比修正系数
Table 1 Correcting factors of tin isotopes

丰度比	112/118	114/118	115/118	116/118	117/118	119/118
修正系数	0.986 6	0.991 1	0.993 3	0.995 6	0.997 8	1.002 2
丰度比	120/118	121/118	122/118	123/118	124/118	126/118
修正系数	1.004 4	1.006 6	1.008 7	1.010 9	1.013 1	1.017 4

2.3 Sb、Te 干扰的排除

裂变产物中同时存在 Sb、Te、Sn 的同位素, 而 Sb、Te 与 Sn 存在多个同量异位素干扰。

经实验验证, 在 Sn 同位素测量条件下, 未发现 Sb 信号干扰。Te 的电离温度比 Sn 低, Te 信号出现后保持温度数分钟, 以消耗 Te, 待 Te 信号较小时再升至 Sn 的测量温度。¹³⁰Te 是天然 Te 丰度最大的同位素, 在对裂变产物溶液的分析中, 质量数 130 处也会产生较强信号, 通过 ¹³⁰Te 信号强度可以初步判断 Te 对 Sn 同位素的影响程度。测量时先检测¹³⁰Te 信号强度, 使其信号远小于¹¹⁸Sn 时再采集数据, 此时测量值基本可忽略 Te 对 Sn 的影响。

2.4 CaPO₃⁺ 干扰的排除

CaPO₃⁺ 中的不同 Ca 同位素与 PO₃⁻ 将形成质量数为 119、121、122、123、127 的基团, 部分质量数将干扰 Sn 的测量, 质量数 119 处的干扰尤其严重, 若不扣除将无法准确测量 Sn 同位素丰度。检测与 Sn 无干扰的质量数为 123 处的信号, 以此扣除 CaPO₃⁺ 影响。经实验验证, 质量数 123 与 127 处信号之比 $R_{123/127}$ 约等于天然钙⁴⁴Ca 与⁴⁸Ca 的丰度比 $R_{44/48}$, 可判定存在 CaPO₃⁺ 干扰。由天然钙同位素丰度比可推导出 CaPO₃⁺ 干扰扣除公式:

$$R'_{119/118} = R_{119/118} - 46.47R_{123/127} \quad (5)$$

式(5)中: $R'_{119/118}$ 为扣除 CaPO₃⁺ 干扰后¹¹⁹Sn

与¹¹⁸Sn 的丰度比; $R_{119/118}$ 为质量数 119 与 118 的离子流强度比; $R_{123/118}$ 为质量数 123 与 118 的离子流强度比。同理,可计算出扣除干扰后¹²¹Sn、¹²²Sn 与¹¹⁸Sn 的丰度比。

2.5 测量结果

样品经热电离质谱测量同位素丰度比,测量数据乘以表 1 中对应的修正系数以修正质量歧视效应,按照 2.4 扣除 CaPO_3^+ 干扰后,得到各样品 Sn 同位素丰度比数据,列于表 2。

由表 2 可知,主同位素比 121/118、122/118、126/118 三次测量数据较为吻合,

119/118 受⁴⁰CaPO₃⁺ 干扰较为严重。天然¹¹⁸Sn/¹²²Sn 测量值 0.189 5,混合溶液中¹¹⁸Sn/¹²²Sn 测量值为 0.452 0,按 1.4 计算方法可求出¹²¹Sn、¹²⁶Sn 的摩尔浓度分别为 4.54×10^{-11} 、 1.83×10^{-9} mol/g,质量浓度分别为 5.5、230.5 ng/g。

2.6 不确定度评定

测量过程中的不确定度来源及计算列于表 3,¹²¹Sn、¹²⁶Sn 浓度相对不确定度分别为 4.2% 和 1.4% ($k=2$)。

表 2 裂变产物 Sn 同位素比测量值
Table 2 Isotope ratios of tin in fission products

样品号	112/118	114/118	115/118	116/118	117/118	119/118
1	0.012 1	0.010 3	0.068 3	0.380 9	0.922 2	0.337 5
2	0.012 0	0.009 8	0.071 8	0.383 4	0.933 5	0.273 7
3	0.012 2	0.009 9	0.071 6	0.380 1	0.928 4	0.219 9
平均值	0.012 1	0.010 0	0.070 6	0.381 5	0.928 0	0.277 0
样品号	120/118	121/118	122/118	123/118	124/118	126/118
1	1.164 7	0.089 6	1.086 3	0.026 8	1.840 2	3.662 6
2	1.180 1	0.092 0	1.081 9	0.031 1	1.850 1	3.692 3
3	1.168 6	0.092 7	1.079 5	0.033 5	1.847 2	3.693 5
平均值	1.171 1	0.091 4	1.082 5	0.030 5	1.845 8	3.682 8

表 3 不确定度来源及计算
Table 3 Uncertainty sources and calculating

不确定度来源		¹²¹ Sn 相对不确定度/%	¹²⁶ Sn 相对不确定度/%
u ₁	天然 Sn 稀释剂丰度比测量不确定度	0.20	0.20
u ₂	裂变产物 Sn 丰度比测量不确定度*	2.0	0.50
u ₃	混合 Sn 溶液丰度比测量不确定度	0.30	0.30
u ₄	称量引入的不确定度	0.050	0.050
u ₅	天然 Sn 标准溶液浓度不确定度	0.35	0.35
合成不确定度 u_c		2.1	0.71
扩展不确定度 $U(k=2)$		4.2	1.4

注: * 丰度比测量不确定度采用极差法计算: $s(x)=(x_{\max}-x_{\min})/d_n$,3 次测量时的 $d_n=1.69^{[9]}$

3 结论

本研究通过同位素稀释-热电离质谱法测量了乏燃料元件中的裂变产物¹²¹Sn 和¹²⁶Sn,质量浓度分别为 5.5、230.5 ng/g,测量数据可为 Sn

同位素半衰期及裂变产额研究提供支持,该方法对其他裂变产物分析具有参考价值。

(下转第 369 页)