

激光共振电离质谱法选择性电离铀钚混合物中的痕量钚

沈小攀, 李志明, 翟利华, 邓 虎, 徐 江, 韦冠一

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

摘要:利用实验室开发的激光共振电离质谱仪,初步建立了激光共振电离质谱测定钚同位素比值的方法。通过扫描测量钚原子的自电离态能级,获得了一种具有较大电离截面的三色三光子共振电离方案。对铀钚混合物模拟样品,钚元素相对于铀元素的选择性在 5×10^6 以上, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比值测量结果的相对标准偏差为 1.1%。结果表明,激光共振电离质谱技术能有效避免同量异位素干扰以及其他元素带来的强峰拖尾干扰。

关键词:激光共振电离质谱;钚;同量异位素干扰;元素选择性

中图分类号:O 657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2013)05-0269-05

doi:10.7538/zpxb.2013.34.05.0269

Selective Ionization of Trace Plutonium from Uranium-Plutonium Mixture by Laser Resonance Ionization Mass Spectrometry

SHEN Xiao-pan, LI Zhi-ming, ZHAI Li-hua, DENG Hu, XU Jiang, WEI Guan-yi

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

Abstract: Based on the laser resonance ionization mass spectrometer (LRIMS) developed in the laboratory, a preliminary method was established to determine plutonium isotope ratios. Through scanning the wavelength of ionizing laser, a three-color-three-photon resonance ionization scheme for plutonium with greater ionization section was obtained. A uranium-plutonium mixture was prepared to be used as a simulant sample, and the plutonium isotope ratio in the sample was determined. Results show that the relative standard deviation of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratio is 1.1%, and the element selectivity of plutonium to uranium is better than 5×10^6 . This work indicates that LRIMS can effectively avoid the isobaric interference and strong-peak-tail interference from other elements.

Key words: laser resonance ionization mass spectrometry(LRIMS); plutonium; isobaric interference; element selectivity

铀产品中痕量钚的同位素分析在核查、核保障与核取证等领域具有重要的应用^[1-2]。质谱法

是进行钚同位素分析的主要技术手段,包括热电离质谱(TIMS)^[3]、电感耦合等离子体质谱(ICP-

收稿日期:2013-04-23;修回日期:2013-05-20

基金项目:国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ250003)资助

作者简介:沈小攀(1986~),男(汉族),湖北钟祥人,硕士,从事无机和同位素质谱研究。E-mail: shenxiaopan@gmail.com

通信作者:李志明(1973~),男(汉族),湖北浠水人,研究员,从事无机和同位素质谱研究。E-mail: zhiming_li218@sina.com

MS)^[4]、加速器质谱(AMS)^[5]等。但在铀的同位素质谱分析中,通常会受到来自铀的谱线干扰,主要是²³⁸U对²³⁸Pu的同量异位素干扰,²³⁸U的强峰拖尾对²³⁹Pu和²⁴⁰Pu的干扰,并且在ICP-MS分析中还会存在铀氢复合离子²³⁸U¹H⁺对²³⁹Pu的干扰。而铀产品中的铀钚比通常在 $10^{10} \sim 10^{12}$ 量级,因此需要对样品进行仔细的化学分离以除去样品中的铀,才能对其中的超微量钚同位素进行分析。目前,化学分离方法对铀的去污因子可以达到 $10^6 \sim 10^8$ 量级^[6],但铀对钚的干扰仍较为严重,而且在获得高的铀去污系数的同时,钚的损失也是难以避免的,且复杂的化学处理有可能对样品引入新的干扰。实验室曾采用石墨探针直接进样装置(DSI)与ICP-MS联用技术,利用铀钚的热蒸发在线分离实现了强铀干扰下超微量钚的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu测量^[7],但依然无法克服²³⁸U对²³⁸Pu的同量异位素干扰。

激光共振电离质谱(laser resonance ionization mass spectrometry, LRIMS)是激光共振电离技术与质谱技术相结合所形成的一门新型质谱分析技术^[8]。LRIMS分析的基本过程是:样品通过某种方式原子化后,被激光选择性共振激发与电离,所产生的离子被拉出送入质量分析器中进行质谱分析。LRIMS技术兼具激光光谱技术和质谱技术两者的优点,具有高元素选择性和高灵敏度的特点^[9],其中元素选择性理论上可达 10^{18} 以上,能有效避免TIMS和ICP-MS等固有的同量异位素干扰。近年来,该技术不断发展,

并在地质、环境、天体物理等领域获得了较好的应用^[10-11]。

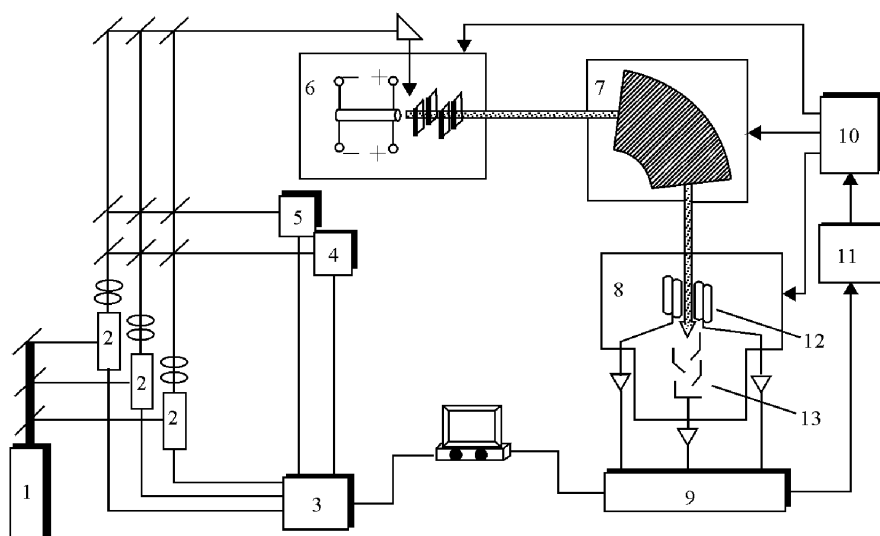
本工作利用实验室开发的激光共振电离质谱仪,实现了铀钚混合物模拟样品中痕量钚的三色三光子选择性共振激发和电离,元素选择性达到 5×10^6 以上,相当程度上避免了样品中大量铀对钚的干扰,并对其中钚的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比进行测量,初步建立铀干扰下痕量钚的激光共振电离质谱分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

实验室开发的LRIMS系统的结构示意图示于图1,主要包括激光器系统、原子化源、磁质量分析器、数据采集和处理系统。

激光器系统为铜蒸汽激光器泵浦的3台染料激光器,重复频率为10 kHz,脉宽为25 ns,线偏振,波长可调谐范围为550~800 nm,激光带宽约为10 GHz,三束激光经过“小角度合束”后引入激光与原子束的作用区。原子化源为电加热型腔式设计,热腔由0.03 mm厚的钽片卷制而成,长度10 mm,内径1 mm,外径1.4 mm;原子化源上安装有热离子抑制电极,当电极打开时,可以屏蔽热表面电离产生的离子,以避免其对激光离子的干扰。磁质量分析器的质量分辨率为500,丰度灵敏度为 2×10^6 。离子接收器包括一个二次电子倍增器(死时间为20 ns)和一组多通道法拉第杯,动态范围达9个数量级。



注:1. 铜蒸汽激光器;2. 染料激光器;3. 信号处理系统;4. 波长计;5. 功率计;6. 样品原子化源;
7. 质量分析器;8. 离子收集器;9. 离子流测量系统;10. 供给系统;11. 控制系统;12. 法拉第杯;13. 二次电子倍增器

图1 实验室开发的LRIMS仪器结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the LRIMS system developed in the laboratory

1.2 试剂

激光器染料(罗丹明-590、罗丹明-610、恶嗪-170);美国 Excton 公司产品;染料溶剂:无水乙醇(分析纯);超纯水(18.2 MΩ·cm):由美国 Millipore 公司 Milli-Q-Plus 装置制备。

1.3 铀钚混合物模拟样品的准备

配制含有 1 ng 钚和 10 μg 铀的混合溶液,其中,钚溶液为实验室工作标准,同位素丰度为 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} = 4.68\%$;铀溶液为 NIST SRM U950 天然铀标准。

制样时,混合溶液经红外灯烘烤浓缩后滴加在 0.7 mm 宽的钽带上,烘干、煅烧,然后将含有样品的部分剪下放入热腔尾部,并用碳棒堵住热腔的尾端,最后将准备好的热腔原子化源装入质谱仪中。

1.4 实验条件

1.4.1 激光器系统条件 铜蒸汽激光器输出功率为 50 W。3 台染料激光器的振荡级各分配 4 W 激光输入;第 2、3 台染料激光器的放大级各分配 16 W 激光输入,第 1 台染料激光器不使用放大级。第 1 台染料激光器使用罗丹明-590 与罗丹明-610 的混合溶液,混合比为 12 : 1,浓度为 0.4 g/L,输出的中心波长约为 586 nm,功率约为 150 mW;第 2 台使用恶嗪-170 溶液,浓度为 0.5 g/L,输出的中心波长约为 660 nm,功率约为 900 mW;第 3 台使用罗丹明-590 溶液,浓度为 0.4 g/L,输出的中心波长约为 575 nm,功率约为 600 mW。3 台染料激光器的输出光依次用于钚原子的三步激励过程。

1.4.2 质谱仪工作参数和分析条件 离子源抽真空至 5×10^{-5} Pa,在冷阱中加入液氮使真空度继续降低。预热磁场使磁场波动小于 0.01%,热腔温度缓慢加热到 1 700~2 500 °C,并利用混合样品中产生的 ^{238}U 热离子信号标定质量数与磁场数模转换(DAC)值的对应关系。

2 结果与讨论

2.1 钚的三色三光子共振电离路径

为提高激光共振电离离子源的元素选择性和电离效率,本研究采用三色三光子共振激发电离过程。根据激光器条件参数和分析目的,光电离路径的选择应遵循:1)每一步激发或电离使用的激光波长应在 550~800 nm 范围内;2)尽量选择电子总角动量递增($\Delta J=1$)的跃迁,使得钚原子超精细结构能级的所有磁简并能级均可以

被激励,以减轻激光诱导同位素选择性效应(laser-induced isotopic selectivity, LIIS)给同位素丰度分析带来的影响^[12];3)各能级的同位素位移尽量小。

通过查阅钚的光谱数据^[13],并参考 Nunne-mann 等^[14]的工作,最终选用钚的三色三光子共振电离路径,示于图 2。第 1 步吸收一个光子($\lambda_1 \sim 586.50$ nm)从基态 $5f^6 7s^2 7F_0$ 跃迁到低能级态 $5f^6 7s^2 7p^1 G_1$;第 2 步吸收一个光子($\lambda_2 \sim 665.57$ nm)从低能级态跃迁到高能级态 $5f^5 7s^2 7p, J=2$;第 3 步吸收一个光子从高能级态跃迁到自电离态, λ_3 需根据 2.2 节的结果选定一个最佳值。

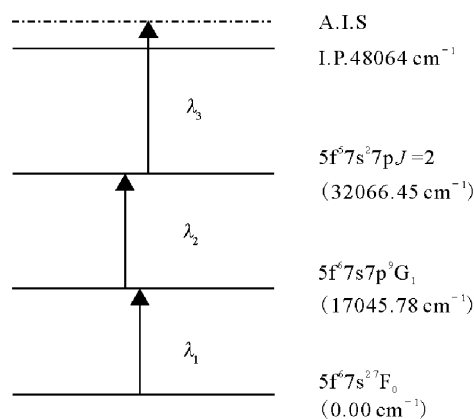


图 2 钚的三步三光子共振电离路径
Fig. 2 A three-color-three-photon resonance ionization scheme of plutonium

2.2 钚原子自电离态能级的扫描测量

自电离态是一种处于电离限之上的原子束缚态,处于自电离态的原子会迅速($\sim 10^{-13}$ s)自发电离为离子,原子的自电离态截面比直接光电离截面大 2~3 个量级^[8],因此将原子共振激励到自电离态将会获得更大的电离效率,对提高分析灵敏度具有重要作用。实验中,固定第 1 台、第 2 台染料激光器的波长,打开原子化源上的热离子抑制电极,在 572~580 nm 范围内扫描第 3 台染料激光器的波长,并同时记录 ^{239}Pu 的光离子信号强度,结果示于图 3。

从结果中获得的所选电离路径下,部分具有较大跃迁截面的钚原子自电离态能级列于表 1。当第 3 台染料激光器的波长设置在 $\lambda_3 = 576.88$ nm 时,能够获得最大的 ^{239}Pu 光离子信号强度。因此,在后续的实验,第 3 台染料激光器的波长设置为 576.88 nm。

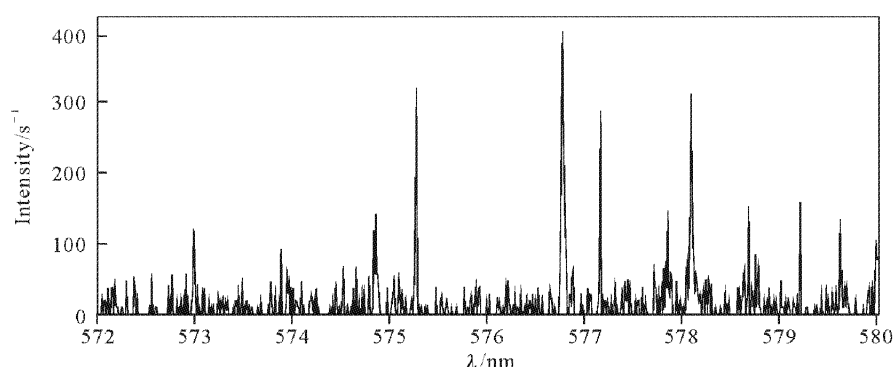
图 3 ^{239}Pu 离子计数率与第三步激励波长的关系Fig. 3 The relationship between ^{239}Pu ion intensity and the wavelength of the third exciting laser

表 1 钚原子的部分自电离态能级

Fig. 1 Part of the auto-ionization states of plutonium

λ_s/nm	自电离态能级/ cm^{-1}	λ_s/nm	自电离态能级/ cm^{-1}
573.10	49 510.59	577.96	49 363.90
574.95	49 454.46	578.24	49 355.52
575.36	49 442.07	578.76	49 339.99
576.88	49 396.28	579.32	49 323.29
577.28	49 384.28	579.72	49 311.39

2.3 钚对铀的元素选择性

元素选择性代表着 LRIMS 抗相邻元素同量异位素干扰及强峰拖尾干扰的能力。本研究中,钚对铀的元素选择性由钚离子与铀离子的比值乘以样品中铀原子与钚原子的比值近似获得。实验中,首先挡住激光,关闭原子化源的热离子抑制电极,扫描磁场,获得铀钚的热离子信号谱图,示于图 4。然后打开原子化源的热离子抑制电极,增大抑制电压,使 m/z 238 处的热离子信号强度降为零,放开激光,再次扫描磁场,获得铀钚的激光离子信号谱图,示于图 5。

在图 5 中, m/z 239 处的离子计数率约为 $2\,000\text{ s}^{-1}$, 且 m/z 238 处的离子计数率小于 3 s^{-1} 。在实验使用的钚溶液实验室标准中, ^{238}Pu 的丰度在万分之一以下,因此 m/z 238 处的离子信号可认为全部是由激光非共振电离产生的 $^{238}\text{U}^+$ 离子导致的。此外,考虑到样品中铀原子与钚原子的比为 10^4 ,可得到实验过程中钚元素对铀元素的选择性在 5×10^6 以上。受制于实验室激光器系统的条件,虽然获得的元素选择性与理论值还有较大的差距,但已经能够使用于强铀干扰下 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素比的测量。

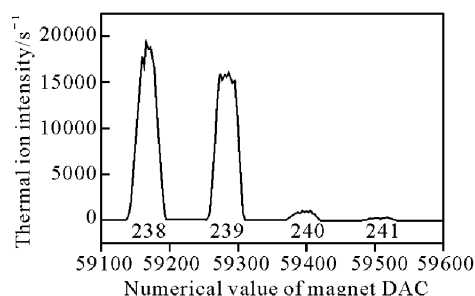


图 4 混合样品的热离子信号

Fig. 4 Thermal ion signal of the mixture sample

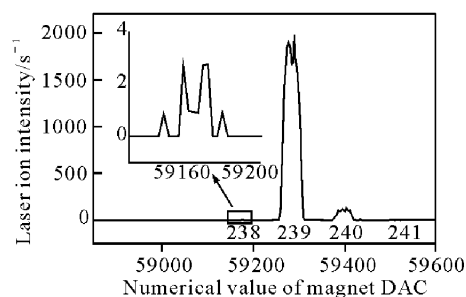


图 5 混合样品的激光离子信号

Fig. 5 Laser ion signal of the mixture sample

2.4 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素比的测量

采用跳磁场的方法,在相同光激励条件下,测量了铀钚混合物模拟样品中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素比,各 Block 的测量结果依次为: 4.51%、4.57%、4.61%、4.63%、4.50%、4.53%、4.60%;结果的平均值为 4.56%,相对标准偏差为 1.1%。

$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素比的测量结果与参考值的相对偏差为 2.6%,这主要是由激光诱导同位素选择性效应引起的。由于同一元素不同同位

素原子能级的同位素位移以及超精细结构分裂的存在,在相同共振激发电离条件下,它们会获得不同的激发/电离效率,最终导致同位素比测量结果与真值出现偏差。为了消除激光诱导同位素选择效应给同位素比值测量结果带来的影响,有文献报道可采用波长扫描法^[15]以及能量加宽技术^[16];但受制于实验室染料激光器的波长调谐精度和输出功率,目前无法采用这两种技术对激光诱导同位素选择效应进行校正。即便如此,从已经获得的结果来看,在强干扰条件下的同位素分析方面,LRIMS具有更好的抗干扰能力。

3 结论

本研究通过扫描测量部分钚原子的自电离态光谱,获得了一种新的三色三光子钚共振电离方案,其具有较大的电离截面。从铀钚混合物模拟样品中选择性电离了钚,并对其中的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比进行了测量,结果具有较好的一致性。LRIMS同位素分析技术能有效避免同量异位素干扰以及相邻元素带来的强峰拖尾干扰,具有广泛的应用前景。同时,激光诱导同位素选择性效应的校正方法将是后续工作中重点关注的问题。

参考文献:

- [1] COOLEY J N, KUHN E, DONOHUE D L. Proceedings of IAEA symposium on international safeguards, IAEA-SM-351/182 [R]. Vienna, Austria: IAEA, 13-17, Oct, 1997.
- [2] NISHIMURA H, MAGARA M, ODA T. Proceedings of IAEA symposium on international safeguards, IAEA-SM-351/98[R]. Vienna, Austria: IAEA, 18-22, Oct, 1997.
- [3] INKRET W C, EDURD D W, MILLER G, et al. Applications of thermal ionization mass spectrometry of the detection of ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu intakes[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 1998, 178: 113-120.
- [4] MAGARA M, HANZAWA Y, ESAKA F, et al. Development of analytical techniques for ultra trace amounts of nuclear materials in environmental samples using ICP-MS for safeguards[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2000, 53: 87-90.
- [5] OUGHTON D H, SKIPPERUD L, FIFIELD L K, et al. Accelerator mass spectrometry measurement of ²⁴⁰Pu, ²³⁹Pu isotope ratio in Novaya Zemlya and Kara Sea sediments[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2004, 61: 249-253.
- [6] 李力力, 李金英, 赵永刚, 等. 多接受电感耦合等离子体质谱法精确测量铀中痕量钚的同位素方法研究[J]. 质谱学报, 2009, 26(1): 6-10.
LI Lili, LI Jinying, ZHAO Yonggang, et al. Studies on the precise measurement of isotope of trace plutonium in uranium by MC-ICP-MS[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2009, 26(1): 6-10 (in Chinese).
- [7] 周国庆, 朱凤蓉, 李梅, 等. 石墨探针进样-电感耦合等离子质谱法测定强铀干扰下超微量²⁴⁰Pu/²³⁹Pu同位素比[J]. 分析化学, 2011, 39(11): 1 682-1 688.
ZHOU Guoqing, ZHU Fengrong, LI Mei, et al. Isotopic ratio of ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu measurements under interference of uranium by inductively coupled plasma-mass spectrometry with direct sampling insertion[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(11): 1 682-1 688 (in Chinese).
- [8] PAYNE M G, DENG L. Application of resonance ionization mass spectrometry[J]. Rev Sci Instrument, 1994, 65(8): 2 433-2 459.
- [9] LETOKHOV V S. Laser photoionization spectroscopy [M]. London: Academic Press INC, 1987.
- [10] CROWTHER S A, MOHAPATRA R K, TURNER G, et al. Characteristics and applications of relax, an ultrasensitive resonance ionization mass spectrometer for xenon[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2008, 23(7): 938-947.
- [11] SAVINA M R, JELLIN M J, TRIPA C E, et al. Analyzing individual presolar grains with CHARISMA[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(17): 3 215-3 225.
- [12] WUNDERLICH R K, WASSERBURG G J, HUTCHEON I D, et al. Laser-induced isotopic effects in Titanium resonance ionization[J]. Anal Chem, 1993, 65: 1 411-1 418.
- [13] BLAISE J. Term analysis of the spectrum of neutral Plutonium, Pu I[J]. Optical Society of America, 1986, 3(3): 403-518.
- [14] RIMKE H, HERRMANN G. Principle and analytical applications of resonance ionization mass spectrometry[J]. Mikrochim Acta[Wien], 1989, III: 223-230.
- [15] 李志明. 激光共振电离质谱同位素定量分析技术[D]. 西安: 西北核技术研究所, 2005.
- [16] STRASHNOV I, BLAGBURN D J, GILMOUR J D. Hyperfine structure induced isotopic effects in krypton resonance ionization mass spectrometry[J]. Optics Communication, 2009, 282(17): 3 487-3 492.