

使用 ICP-MS/MS 测定 UO_2^+ 子离子 以减小铀氢化物离子干扰并实现痕量 ^{236}U 同位素分析

应用简报
环境、核能

作者

Naoki Sugiyama
安捷伦科技公司，日本东京



前言

铀 236 是一种可长期存在的放射性同位素，主要由天然存在的痕量同位素 ^{235}U (丰度 0.72%) 通过热中子俘获形成。该过程导致 ^{236}U 相对于主同位素 ^{238}U 的天然丰度 ($^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$) 处于 10^{-14} - 10^{-13} 的范围内。 ^{236}U 还可形成于核燃料或核武器的铀浓缩过程中，也是核反应堆中浓缩铀燃料消耗时产生的废弃物。乏核燃料中的 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值高达 10^{-3} ，而环境中的背景水平也随全球性沉降效应升高至 10^{-7} - 10^{-8} [1]。因此， $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比可用作追踪浓缩铀燃料、乏核燃料和核废料的意外泄漏，并考察核技术对环境及人类健康影响的一种灵敏的方法。所以，用于准确测定全球性沉降物的仪器必须能够对 $< 10^{-9}$ 水平的 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比进行分析。



Agilent Technologies

加速质谱 (AMS) 通常用于 U 同位素研究, 因为它的高灵敏度可使 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的检测限达到 10^{-13} [2]。由于 ICP-MS 比 AMS 应用更广泛且样品前处理更简单, 因此大量分析人员对 ICP-MS 在 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 分析中的应用进行了研究 [3, 4, 5]。ICP-MS 在此应用中的主要难题在于氢化物离子 $^{235}\text{UH}^+$ 对 $^{236}\text{U}^+$ 的干扰, 以及 $^{235}\text{U}^+$ 和 $^{238}\text{U}^+$ 峰拖尾对 m/z 236 处的影响。氢化物叠加和峰拖尾现象在经过浓缩的样品中更加严重, 因为这些样品中含有更高比例的 ^{235}U 。

Tanimizu 等人证明, 在 Agilent 8800 ICP-MS/MS 上使用 O_2 作为反应池气体并通过膜脱溶剂系统进样能够有效避免 $^{235}\text{UH}^+$ 的干扰 [6]。相对与 U^+ 的反应难易程度而言, O_2 反应气体更不易与 UH^+ 发生反应, 因此形成 UOH^+ 子离子的比例远少于 UO^+ , 从而可在不受 $^{235}\text{UOH}^+$ 显著影响的同时通过 $^{236}\text{UO}^+$ 形式对 ^{236}U 进行测定。

MS/MS 运行显著提高了丰度灵敏度 (AS) 性能, 因此峰拖尾的问题也可通过 ICP-MS/MS 得到缓解。AS 是衡量相邻峰 ($M - 1$ 和 $M + 1$ 处) 对目标分析物质量数影响的指标。安捷伦 ICP-MS/MS 串联质谱配置的 AS 是两个四极杆丰度灵敏度的乘积 ($Q1 \text{ AS} \times Q2 \text{ AS}$), 因此 MS/MS 模式下的总 $\text{AS} \ll 10^{-10}$ 。它比传统四极杆 ICP-MS 或扇形磁场 ICP-MS 可获得的 AS 高出多个数量级, 且峰拖尾的影响减少使其能够测定 10^{-10} 量级的 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值 [6]。

使用安捷伦的第二代 ICP-MS/MS 即 Agilent 8900 串联四极杆 ICP-MS 进行分析, 因为它具有高灵敏度和扩展的质量数范围, 能够测定以氧化物 (UO^+) 和二氧化物 (UO_2^+) 反应离子形式存在的铀。本研究通过铀的二氧化物离子 UO_2^+ 对铀进行测定, 因为采用 O_2 作为反应池气体能够使 U^+ 高效转化为 UO_2^+ (转化率接近 100%)。为了使该方法获得成功, 必须采用具有 MS/MS 功能的 ICP-MS/MS 来控制反应过程和形成的子离子。该应用超出了传统四极杆 ICP-MS (ICP-QMS) 的范围, 因为传统 ICP-QMS 缺少碰撞/反应池 (CRC) 之前的质量选择步骤。例如, 当 ^{236}U 作为目标分析物时, ICP-QMS 无法在 $^{235}\text{U}^+$ 进入 CRC 之前将其排除, 因此 $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$ (m/z 268 处) 将与

$^{235}\text{U}^{17}\text{O}^{16}\text{O}^+$ 发生严重的重叠。而 ICP-MS/MS 的第一个四极杆 ($Q1$) 能够控制进入反应池的离子质量数, 因此同位素子离子间不会发生叠加。这使得使用 UO^+ 或 UO_2^+ 进行同位素分析测定的方法实现了可控性与一致性。

实验部分

仪器

使用 Agilent 8900 ICP-MS/MS (#100, 高级应用配置) 进行所有测量, 该仪器配有带 2.5 mm 中心管的标准石英炬管以及标准 \times 透镜。采用自动吸取 PFA 雾化器 (部件号 G3139-65100) 输送样品, 相比于标准玻璃同心雾化器和蠕动泵, 它能够提供更出色的冲洗效果。为最大限度提高灵敏度而对等离子体条件进行了优化, 采用略高于常规的总载气流速, 并使 CeO^+/Ce^+ 为 1.8%。这些等离子体条件不会显著提高 UH^+ 的浓度, 因为氢化物离子的形成与载气流速无关。仪器运行条件见表 1。

表 1. ICP-MS/MS 运行条件

参数	单位	值
RF 功率	W	1550
取样深度	mm	8.0
载气流速	L/min	0.8
尾吹气流速	L/min	0.30
提取透镜 1	V	-15
提取透镜 2	V	-250
Omega 透镜	V	12
Omega 偏置透镜	V	-180
八极杆偏压	V	0
KED	V	-10
采集模式		MS/MS
等待时间偏移	ms	10

试剂

用去离子水稀释 SPEX 多元素标准品 XSTC-331 (SPEX CertiPrep, Metuchen, NJ, USA) 来配制适当浓度的铀溶液。所有样品、空白和清洗溶液中均加入高纯度 TAMAPURE 100 HNO_3 (Tama Kagaku, Saitama, Japan), 加标浓度为 1%。

结果与讨论

UO⁺ 和 UO₂⁺ 的形成与 O₂ 反应池气体流速间的关系

本研究对 O₂ 反应池气体流速与 UO⁺ 和 UO₂⁺ 的形成率之间的关系进行了研究。将含有 10 ppb 铀（将 XSTC-331 稀释 1000 倍）的溶液进样至 ICP-MS/MS。通过 (Q1→Q2) = (238→238)、(238→254) 和 (238→270) 的三个质量对测定 ²³⁸U⁺、²³⁸U¹⁶O⁺ 和 ²³⁸U¹⁶O¹⁶O⁺ 的信号，并将这些信号对 O₂ 反应池气体流速作图。八极杆偏压 (Octp 偏压) 经过优化后可提供最强的 UO₂⁺ 信号 (0 V)。

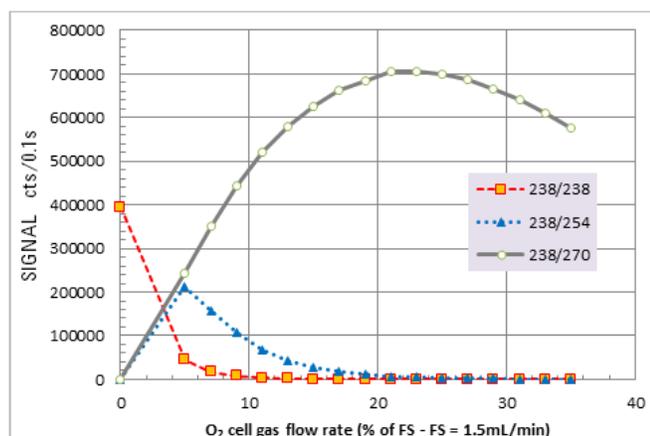


图 1. U⁺ (238 → 238)、UO⁺ (238 → 254) 和 UO₂⁺ (238 → 270) 与 O₂ 反应池气体流速之间的关系

图 1 表明 UO⁺ 的形成率在 O₂ 流速为量程的 5%（相当于 O₂ 流速为 0.074 mL/min）时达到最大，这与 Tanimizu 的结果高度一致 [6]。在流速大于 0.075 mL/min 时，UO⁺ 的形成率减小，而 UO₂⁺ 的形成率增大，并在 O₂ 流速为量程的 22% (0.33 mL/min) 时达到最大。这表明 UO⁺ 通过链式反应转化为 UO₂⁺。在 22% 的流速下，UO₂⁺ 的最高响应

远超过流速为 0%（即无气体模式）时 U⁺ 的响应。8900 针对实现 UO₂⁺ 子离子的最高灵敏度进行了优化，这可以解释 UO₂⁺ 的灵敏度明显高于 U⁺ 灵敏度的原因。

子离子的选择对氢化物离子形成率的影响

在 U⁺ 与每种铀氧化物子离子的最佳 O₂ 流速下测定氢化物形成率：²³⁸UH⁺/²³⁸U⁺、²³⁸UOH⁺/²³⁸UO⁺ 和 ²³⁸UO₂H⁺/²³⁸UO₂⁺。

将含有 50 ppb U（将 XSTC-331 稀释 200 倍）的样品作为测试溶液进样以测定氢化物形成率。进行十次重复测定，其中分析物和氢化物离子的积分时间分别为 1 s 和 10 s。表 2 总结的结果表明测定 UO⁺ 使氢化物比值降低了 20 倍左右，而测定 UO₂⁺ 则使结果降低了三个数量级以上，从而使氢化物比值降至 10⁻⁸ 量级。该结果说明，通过 ²³⁶UO₂⁺ 子离子的形式测定 ²³⁶U 能够使 ²³⁵U 氢化物对 ²³⁶U 的干扰降低约三个数量级。

铀检测限

使用 UO₂⁺ 方法对 U 的检测限 (DL) 进行估计。进样空白溶液并采用 10 s 的积分时间测定分别对应于 ²³⁶U⁺ → ²³⁶UO₂⁺、²³⁸U⁺ → ²³⁸UO₂⁺ 和 ²³⁸UH⁺ → ²³⁸UO₂H⁺ 的三个质量对 (236→268、238→270 和 239→271) 的信号。表 3 所列的结果基于 10 次重复测定得出。如表中所示，每个目标质量对均获得了极低的背景响应。使用表 2 中 ²³⁸UO₂⁺ 的灵敏度和表 3 中质量对 238→270 的背景，根据相当于背景标准偏差三倍的浓度来计算 U 的检测限。计算得到铀的检测限为 0.34 ppq (fg/g)。

表 2. 通过测定 U⁺、UO⁺ 和 UO₂⁺ 形式的铀所获得的 UH⁺/U⁺ 比值

	O ₂ 反应池气体流速	U ⁺ 分析			UH ⁺ 分析			UH ⁺ /U ⁺
		U ⁺ 的质量对	响应	RSD	UH ⁺ 的质量对	响应	RSD	
	%	Q1/Q2	cps	%	Q1/Q2	cps	%	
以 U ⁺ 形式	0	238/238	24168974	2.8	239/239	1578.5	0.6	6.53E-05
以 UO ⁺ 形式	5	238/254	14152816	4.2	239/255	48.9	4.3	3.46E-06
以 UO ₂ ⁺ 形式	22	238/270	40527770	2.0	239/271	2.3	20.8	5.68E-08

表 3. 使用 UO_2^+ 方法和 0.33 mL/min 的 O_2 反应池气体流速进行 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 分析所用的质量对的背景信号和 SD, $n = 10$

236→268		238→270		239→271	
响应 (cps)	SD cps	响应 (cps)	SD cps	响应 (cps)	SD cps
0.15	0.14	0.18	0.09	0.09	0.09

结论

本研究表明, 在 MS/MS 模式下以 O_2 作为反应池气体运行的 Agilent 8900 ICP-MS/MS 适用于以反应离子 UO_2^+ 形式测定 U。该方法成功减少了氢化物离子的影响 (即 ^{235}UH 对 ^{236}U 的叠加), 与 U^+ 的直接原位质量测定相比, 该方法中氢化物离子的形成率降低了三个数量级。在 MS/MS 模式下采用 O_2 作为反应池气体时, 无需使用脱溶剂系统即可得到 10^{-8} 量级的 $\text{UO}_2\text{H}^+/\text{UO}_2^+$ 比值, 这表明该方法可成功减少 $^{235}\text{UH}^+$ 对 $^{236}\text{U}^+$ 的干扰, 甚至适用于含有浓缩 U 的样品。该方法有可能实现 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比的快速痕量分析, 从而可在核物质意外释放到环境中后提供关于全球性沉降物的重要信息。

鉴于典型的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值为 7×10^{-3} , 本文结果说明该方法能够大大减小 ^{235}UH 对 ^{236}U 的干扰, 从而实现 10^{-10} 的 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的测定。8900 ICP-MS/MS 的超低仪器背景噪音水平和高灵敏度可使铀的检测限达到 0.34 fg/g。

根据之前的研究, 如果将 Agilent 8900 ICP-MS/MS 与使用膜脱溶剂系统的进样系统结合使用, 预期将获得更低的铀检测限, 并实现对 ^{236}U 丰度更低样品的 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的测定。

参考文献

1. A. Sakaguchi, K. Kawai, P. Steiner, F. Quinto, et al, *Science of the Total Environment*, 2009, 407, 4238
2. F. Quinto, P. Steier, G. Wallner, A. Wallner et al, *Applied Radiation and Isotopes*, 2009, 67, 1775
3. S. F. Boulyga and J. S. Becker, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2001, 370, 612
4. S. F. Boulyga, U. Klötzli and T. Prohaska, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006, 21, 1427
5. J. G. Arnason, C. N. Pellegrini and P. J. Parsons, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2015, 30, 126
6. M. Tanimizu, N. Sugiyama, E. Ponzevera and G. Bayon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, 28, 1372

查找当地的安捷伦客户中心:

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线:

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们:

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价:

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

安捷伦不对本文可能存在的错误或由于提供、展示或使用本文所造成的间接损失承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更, 恕不另行通知。

© 安捷伦科技 (中国) 有限公司, 2016

2016 年 3 月 1 日出版
出版号: 5991-6553CHCN



Agilent Technologies