

气溶胶直接进样电感耦合等离子体-质谱法快速测定 环境气溶胶中²³⁹Pu

栗永阳 李志明 董宏波 徐江 任向军 翟利华 周国庆
李梅 伊小伟 朱凤蓉*
(西北核技术研究所, 西安 710024)

摘 要 采用本实验室建立的气溶胶直接进样 ICP-MS 在线定量分析技术, 对取样钢瓶取得的某环境气溶胶样品进行直接进样快速分析。结果表明: 对 ²³⁹Pu 的检出限为 1.4×10^{-3} Bq/m³; 所测样品浓度在 $3.1 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2}$ Bq/m³ 之间, 比法规限值低一个量级以上。

关键词 钚; 气溶胶; 电感耦合等离子体-质谱; 在线分析

1 引 言

钚在不同温度下氧化产生的颗粒物粒径随温度而变化。钚丝爆炸一般产生 PM_{2.5} (粒径小于 2.5 μm) 的颗粒物^[1], 其粒度对于安全评估和环境保护具有重要意义。已有对化学炸药^[2]和纳米级铝粉^[3]在密闭空间爆炸后产生的气溶胶粒度谱及其随时间的变化进行连续测量的报道。本实验室开展的相关研究表明, 尽管粒度谱随具体实验条件有所不同, 但纳米级粒子数浓度都很高。由于碰撞团聚和沉降等原因, 粒子数浓度随时间的变化近似满足指数衰减规律, “半衰期”在 30~90 min 范围内。

为避免吸入钚气溶胶造成内照射危害, 含钚实验的尾气一般需经核级高效过滤器处理, 其中钚的浓度低于国家标准规定的限值时才能排放。我国的辐射防护规定^[4], ²³⁹PuO₂ 的导出空气浓度为 0.2 Bq/m³。目前, 广泛使用钚气溶胶 α 连续监测仪进行钚气溶胶的在线连续监测, 其原理是: 用滤膜在线收集气溶胶粒子, 其发射的 α 粒子用 α 探测器测量, 根据能谱判断粒子中核素成分和含量。但该类仪器存在以下缺点: 高氢本底下的氢子体干扰严重, 解谱算法较复杂; 粉尘对 α 粒子存在自吸收, 会降低分析灵敏度。特别是钚气溶胶 α 连续监测仪可能漏掉那些滤膜难以俘获的钚气溶胶粒子。

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 目前已广泛应用于无机元素或同位素检测。它具有分析速度快、检出限低、灵敏度高、动态范围宽等优点, 可进行多元素和同位素分析, 广泛应用于地质、环境、材料与核科学等领域。金玉仁^[5]和周国庆^[6]等使用大流量采样器和 ICP-MS 对大气气溶胶中的钚进行离线分析, 对 ²³⁹Pu 的检出限为 10^{-8} Bq/m³ 量级。吴剑峰等^[7]将逆流色谱与 ICP-MS 联用, 实现土壤样品中超痕量钚的检测。Nomizu 等^[8-10]用 ICP-MS 在线分析人工发生的单个粒子, 对粒子中 Pb 和 Zn 的检出限为 fg 级, 甚至更低。近年来, 随着 ICP-MS 在单粒子快速分析方面的进一步发展, 其应用逐渐拓展到环境胶体分析和免疫检测等领域。Degueldre 等^[11-14]采用 ICP-QMS 对含 Zr、Th 和 U 的胶体单粒子进行快速分析, 获得的质量探测下限约 10^{-14} 量级, 粒径探测下限约 10^{-8} 量级。有报道采用 ICP-MS 进行金纳米粒子 (Au-NP) 的直接检测技术, 可间接实现对被标记生物体的高灵敏快速检测^[15-17]。

为满足钚气溶胶快速、灵敏、准确分析的要求, 本实验室开展了以 ICP-MS 为分析平台的气溶胶实时监测技术研究。结果表明: ICP-MS 对气溶胶粒子数的计数效率接近 1; 对一定粒径范围内的粒子, ICP-MS 对粒子中所含原子的探测灵敏度与粒径无关; 用 ICP-MS 既可进行连续气溶胶粒子的在线分析, 也可进行每秒进样 10 个单粒子的快速分析^[18]。在此基础上, 本研究建立了气溶胶加入法, 对 ICP-MS 的灵敏度进行实时刻度, 解决了仪器灵敏度随环境气体成分和进样量变化带来的定量难题, 具备进行气

2010-01-06 收稿; 2010-04-06 接受

* E-mail: fengrongzhu@yahoo.com.cn

溶胶直接进样快速分析的能力^[19]。对人工发生的单分散天然铀粒子中的²³⁸U 总量进行在线定量分析, 测量值与计算值符合较好^[20]。本实验采用气溶胶直接进样 ICP-MS 快速分析技术对钢瓶取样器取得的某核环境气溶胶样品进行快速分析, 获得了气溶胶中的²³⁹Pu 浓度。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Element 型 ICP-MS (德国 Finnigan MAT 公司); Aridus 雾化去溶进样系统 (美国 CETAC 公司); PL203 型天平 (Mettler Toledo 公司); D07-12Z /ZM 型质量流量控制器 (七星华创公司); 气压传感器 (显示精度 0.1 kPa 康宇测控公司)。²⁴²Pu 标准溶液浓度为 2.67×10^{-12} (w/w)。

2.2 气溶胶直接进样 ICP-MS 定量分析的原理

图 1 中, 气溶胶取样钢瓶内为正压, 待测气溶胶的流量用质量流量控制器 (Mass flow controller MFC) 控制; 用 Aridus 雾化去溶进样系统雾化已知浓度的²⁴²Pu 溶液, 产生连续的纳米级²⁴²Pu 气溶胶, 加入的²⁴²Pu 气溶胶的性质和行为与待测气溶胶相似; 外加气溶胶与待测气溶胶混合均匀后一起引入 ICP-MS 分析。

单位时间内到达等离子体的²⁴²Pu 原子数为:

$$N_2 = Q_{up} C_2 \eta_a N_A / 242 \quad (1)$$

式中, Q_{up} 是 Aridus 的溶液提升速率, 用减重法准确测定; C_2 是²⁴²Pu 溶液中²⁴²Pu 的质量浓度 (配制值); η_a 是 Aridus 的气溶胶发生效率, 实验预先测定^[19]; N_A 是阿佛伽德罗常数。

由于待测样品为连续的纳米级气溶胶, 对应产生连续的离子信号, 故采用信号累积测量模式跳峰测量 m/z 238、239 和 242 处的离子计数率, 分别记为 I_8 , I_9 和 I_2 , $R_{9/2} = I_9 / I_2$, 则有:

$$R_{9/2} = k \frac{N_9}{N_2} \quad (2)$$

将式 (1) 代入 (2) 得

$$N_9 = \frac{Q_{up} C_2 N_A}{242 k} \eta_a R_{9/2} \quad (3)$$

式中, k 是²³⁹Pu 相对于²⁴²Pu 的质量歧视校正因子; N_9 是²³⁹Pu 原子进样速率, 单位为原子数/s。

由于待测气溶胶中²³⁹Pu 浓度极低, 测量结果受以下因素影响: 气溶胶载气引起的基体效应、²³⁸U 在质量数 239 处的干扰 (强峰拖尾和²³⁸U¹H 复合离子等)、²⁴²Pu 溶液引入的²³⁹Pu 和仪器管路本底。本研究综合考虑后三项干扰, 相对于加入的²⁴²Pu 气溶胶, 仪器的²⁴²Pu 本底可忽略, 则来自待测气溶胶的²³⁹Pu 原子进样速率为:

$$N_{9s} = \frac{Q_{up} C_2 N_A \eta_a}{242 k} (R_{9/2} - R_{9/20}) \quad (4)$$

式中, $R_{9/20}$ 是²⁴²Pu 溶液单独进样时测得的²³⁹Pu/²⁴²Pu 比值。

2.3 进样气体标准状况下体积分量的确定

取样钢瓶中待测气溶胶的载气主要含 N₂ 和少量 H₂, CO₂, CH₄ 等其它气体。为便于进样, 分析前向其中充入适量高纯氦气 (99.99%)。气溶胶直接进样分析时的流量用质量流量控制器调节, 读数需乘以气体质量流量转换系数才是标准状况下的体积流量。由于不同样品间的气体成分不尽相同, 难以

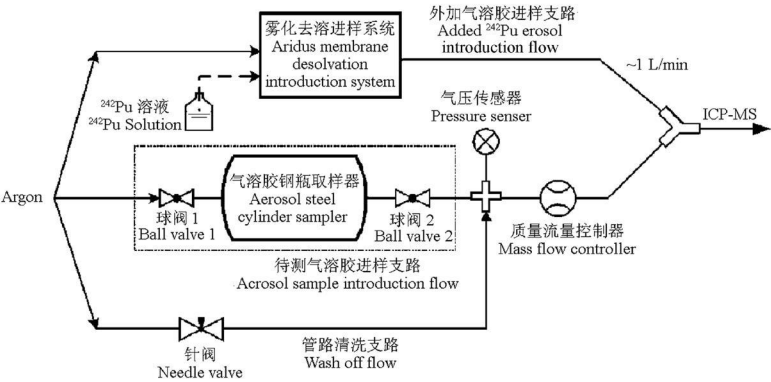


图 1 气溶胶直接进样 ICP-MS 快速分析的气路原理图
Fig 1 Schematic of direct introduction and online analysis of radioactive aerosols by ICP-MS

直接采用质量流量控制器手册给出的转换系数, 因而根据理想气体状态方程进行校正。

气溶胶取样钢瓶有效容积 V_0 为定值, 进样时若温度保持不变, 则有:

$$V_0 P' = m' RT M_{\text{gas}} \tag{5}$$

而

$$P_0 = \rho_0 RT M_{\text{gas}} \tag{6}$$

两式相除得标准状况下的体积流量:

$$Q_s = \frac{m'}{\rho_0} = \frac{V_0 P'}{P_0} \tag{7}$$

式 (7) 中, P' 是取样器气压随时间的变化速率, m' 是进样气溶胶的质量流量, P_0 为大气压, ρ_0 是标准状况下的气体密度。考虑实验前充入氩气引起的稀释, 得待测气溶胶中 ²³⁹Pu 的活度浓度为:

$$C_s = \frac{239A N_{q.s} D_R}{N_A Q_s}$$

将式 (4) 代入上式得

$$C_s = \frac{239D_R A Q_{up} C_2 \eta_a}{242k Q_s} (R_{9/2} - R_{9/20}) \tag{8}$$

式中, D_R 是稀释倍数, 等于充氩气之后与之前的气压值之比; A 是 ²³⁹Pu 的比活度 2.3×10^9 Bq/g

2.4 质量歧视效应与 ²³⁸U 在质量数 239 处产生的干扰

配制 1×10^{-9} (w/w) 的天然铀溶液, 替换图 1 中的 ²⁴²Pu 溶液进样, 测量不同进样条件 (Aridus 吹扫气流量和待测气溶胶进样流量) 下的 ²³⁵U/²³⁸U 和 ²³⁹Pu/²³⁸U 比值, 分别记为 $R_{5/8m}$ 和 $R_{9/8m}$ 。由 ²³⁵U/²³⁸U 丰度比测量值 $R_{5/8m}$ 与天然丰度比 $R_{5/8n}$ 的差异计算两者间的质量歧视因子 k , 该值用于 ²³⁹Pu/²⁴²Pu 间的质量歧视校正。研究表明, ²³⁸U 在质量数 239 处的干扰与其离子计数率满足线性关系, 通常情况下两者之比为 10^{-5} 量级^[6]。本实验 ²³⁸U 在质量数 239 处产生的干扰离子的比例为 $a = R_{9/8m}$ 。

2.5 环境气溶胶的直接进样分析

用 40 mL/min 氩气冲洗管路和仪器, 同时用 ²⁴²Pu 溶液发生外加气溶胶进样, 测量 m/z 238、239 和 242 处的离子计数率, 分别记为 I_8' 、 I_9' 和 I_2' , 有 $R_{9/20} = I_9'/I_2'$, 用于计算检出限。在待测气溶胶进样前, 向钢瓶内充入氩气使气压增至约 170 kPa。用质量流量控制器调节待测气溶胶的进样流量, 读数为 20 mL/min 时, 优化仪器工作参数, 使 ²⁴²Pu 离子计数率达到最大。记录此时 Aridus 的吹扫气流量 Q_{sweep} , 得到对应的气溶胶发生效率值。测量 m/z 238、239 和 242 处的离子计数率, 分别记为 I_8 、 I_9 和 I_2 。

记录不同时刻的气压传感器读数 P , 绘制气压-时间曲线并进行线性拟合, 将斜率值代入式 (5) 计算标准状况下的待测气溶胶的进样体积流量 Q_s 。用天平称 ²⁴²Pu 溶液进样前后的质量变化 Δm , 记录进样持续时间 t , 根据 $Q_{up} = \Delta m/t$ 计算溶液提升速率 Q_{up} 。

3 结果与讨论

3.1 质量歧视校正与 ²³⁸U 在 239 质量数处产生的干扰分析

表 1 数据显示, 天然铀溶液进样时, 不同条件下 ²³⁵U/²³⁸U 丰度比测量值 ($R_{5/8m}$) 偏离天然丰度比 ($R_{5/8n}$), 说明质量歧视效应与进样条件有关。气溶胶直接进样分析的条件与编号“4”相同, 数据处理时 ²³⁹Pu 与 ²⁴²Pu 间的质量歧视校正因子 k 取 0.985。 $R_{9/8m}$ 的大小反映 ²³⁸U 在质量数 239 处的干扰强弱。未待引入测气溶胶时, $R_{9/8m}$ 随吹扫气流量减小而增大,

表 1 天然铀溶液进样时不同条件下的 ²³⁵U/²³⁸U 和 ²³⁹Pu/²³⁸U 比值测量值
Table 1 Results of ²³⁵U/²³⁸U and ²³⁹Pu/²³⁸U ratios in natural uranium solutions under different introduction conditions

编号 No	Q_{sweep} (L/min)	Q_{MFC} (mL/min)	$R_{5/8m}$	$R_{9/8m}$	$(R_{5/8m}/R_{5/8n}) - 1$ (%)
1	4.3	0	7.178×10^{-3}	2.6×10^{-5}	-1.0
2	3.6	0	7.686×10^{-3}	3.7×10^{-5}	6.0
3	2.5	0	8.037×10^{-3}	8.3×10^{-5}	10.8
4	2.5	20	7.141×10^{-3}	7.8×10^{-5}	-1.5
5	3.6	20	7.667×10^{-3}	8.7×10^{-5}	5.7

Natural isotope abundance ratio of ²³⁵U/²³⁸U: $R_{5/8n} = 7.252 \times 10^{-3}$.

原因是 Aridus 对水蒸气的去溶效果减弱,造成等离子体中的 $^{238}\text{U} \ ^1\text{H}$ 复合离子增多。吹扫气流量保持不变,引入待测气溶胶后, $R_{9/8\text{m}}$ 基本稳定,说明引入待测气溶胶 (载气中有 H_2 、 CH_4 等含氢组分) 后,未造成 $^{238}\text{U} \ ^1\text{H}$ 复合离子显著增加。

实际检测时,雾化 ^{242}Pu 溶液发生外加气溶胶,溶液中的 ^{238}U 浓度比此处的天然铀浓度至少低 3 个量级,故 ^{238}U 在质量数 239 处产生的干扰小,其对待测 ^{239}Pu 信号的影响可忽略。

3 2 进样气体在标准状况下的体积流量

以 s2 样品为例,气溶胶直接进样时, MFC 读数固定为 20 mL/min 时,气压随时间线性下降 (图 2),斜率拟合值取平均值得 $P' = 0.0187 \text{ kPa/s}$ 将其与 $P_0 = 97.7 \text{ kPa}$ $V_0 = 2 \text{ L}$ 一起代入式 (7) 得 $Q_s = 23.0 \text{ mL/min}$, Q_s 比 MFC 读数高 15%,原因是实验前向取样器内充入氩气 (质量流量转换系数为 1.415),气压从 87 kPa 升高到 194 kPa。分析其它样品时,采用相同方法确定标准状况下的体积流量。

3 3 环境气溶胶样品中的 ^{239}Pu 浓度

由 ^{238}U 在质量数 239 处产生的干扰离子的比例系数,计算 $^{238}\text{U} \ ^1\text{H}$ 离子计数率列于表 2。其对质量数 239 处离子的贡献约为 10%,说明信号主要来自待测气溶胶中的 ^{239}Pu 。测量 $R_{9/20}$ (相当于实验本底) 的标准偏差 $\sigma = 6.6 \times 10^{-5}$,其他参数为: $Q_{\text{up}} = 0.104 \text{ g/min}$, $C_2 = 2.67 \times 10^{-12} \text{ g/g}$ $\eta_a = 25\%$, $k = 0.985$ $Q_s = 23.0 \text{ mL/min}$ 将 3σ 值代入式 (8) 中的 $(R_{9/2} - R_{9/20})$,得到检出限为 $1.4 \times 10^{-3} \text{ Bq/m}^3$ 。

表 2 中,由于气溶胶载气的原有组分和加入氩气量各不相同,实际的进样体积流量 Q_s 不同程度地偏离 MFC 读数。由式 (8) 计算出各气溶胶样品中 ^{239}Pu 的活度浓度 C_s 在 $3.1 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{ Bq/m}^3$ 之间,均显著高于检出限,但比限值 0.2 Bq/m^3 至少低一个量级。

实验表明,本实验建立的气溶胶直接进样 ICP-MS 在线定量分析技术适用于环境气溶胶的直接进样快速分析。

表 2 环境气溶胶样品的测试结果

Table 2 Measured results of environmental radioactive aerosol

编号 No	40 mL/min 氩气冲洗时的本底 Background under 40 mL/min argon wash flow				气溶胶样品直接进样时 Aerosol samples			
	$I_8'/(cps)$	$I_9'/(cps)$	$R_{9/20}$	$^{238}\text{U} \ ^1\text{H} / (cps)$	D_R	Q_s (mL/min)	$R_{9/2}$	C_s (Bq/m^3)
s1	2949.3	2.1	1.38×10^{-3}	0.23	1.93	22.3	2.11×10^{-3}	1.0×10^{-2}
s2	3001.3	2.0	1.36×10^{-3}	0.23	2.23	23.0	2.14×10^{-3}	1.2×10^{-2}
s3	2920.7	2.1	1.37×10^{-3}	0.23	1.00	19.2	2.85×10^{-3}	1.2×10^{-2}
s4	3056.6	2.0	1.34×10^{-3}	0.24	1.00	20.6	2.83×10^{-3}	1.1×10^{-2}
s5	2121.3	1.7	1.23×10^{-3}	0.17	2.58	21.7	1.39×10^{-3}	3.1×10^{-3}
s6	2810.2	1.9	1.25×10^{-3}	0.22	1.00	21.7	1.80×10^{-3}	4.0×10^{-3}
$\bar{R}_{9/20}$	1.32×10^{-3}							
σ	6.6×10^{-5} (RSD= 5.0%)							

注 (Note): 计算 $^{238}\text{U} \ ^1\text{H}$ 离子计数率时取比例系数 7.8×10^{-5} (Count rate of $^{238}\text{U} \ ^1\text{H}$ was calculated by using $R_{9/8\text{m}} = 7.8 \times 10^{-5}$ listed in Table 1)。

References

1 US Department of Energy. *Airborne Release Fractions Rates and Respirable Fractions for Nonreactor Nuclear Facilities* 1994 101~ 123
2 Stephens J.R. *Aerosol Sci Tech*, 2004 38(3): 236~ 246
3 Cheng M.D., Jenkins C.M. *J. Aerosol Sci*, 2005 36(1): 1~ 12

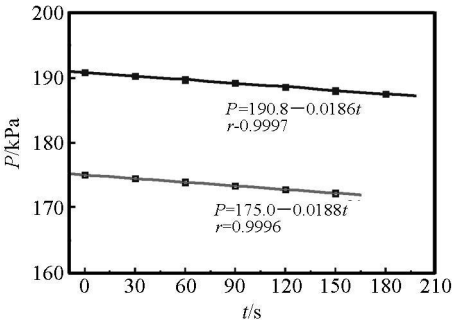


图 2 气溶胶进样时的气压下降曲线 (S2 样品)

Fig. 2 Aerosol pressure vs. time curve for sample 2 ($Q_{\text{MFC}} = 20 \text{ mL/min}$)

- 4 State Environmental Protection Administration. PRC (中华人民共和国国家环境保护局). GB 8703-88 Regulations for radioactive protection(辐射防护规定). Beijing(北京): 1988
- 5 JIN Yu-Ren(金玉仁), ZHANG Lian-Zhong(章连众), HAN Shi-Jun(韩世钧), ZHU Feng-Rong(朱凤蓉), BAI Jun-Feng(白峻峰), ZHOU Guo-Qing(周国庆), MA Feng(马 锋), Zhang Li-Xing(张利兴). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), **2000**, 58(10): 1291~1295
- 6 ZHOU Guo-Qing(周国庆), ZHU Feng-Rong(朱凤蓉), ZHANG Zi-Bin(张子斌), BAI Jun-Feng(白峻峰), JIN Yu-Ren(金玉仁), ZHANG Jia-Mei(张佳媚), DONG Hong-Bo(董宏波), LIM ei(李 梅), ZHAI Li-Hua(翟利华). *Journal of Chinese Spectrometry*(质谱学报), **2002**, 23(3): 151~155
- 7 WU Jian-Feng(吴剑峰), JIN Yu-Ren(金玉仁), ZHOU Guo-Qing(周国庆), ZHANG Li-Xing(张利兴). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2005**, 33(10): 1397~1400
- 8 Nomizu T, Kaneco S, Tanaka T, Yamamoto T, Kawaguchi H. *Anal. Sci.*, **1993**, 9(6): 843~846
- 9 Kaneco S, Nomizu T, Tanaka T, Mizutani N, Kawaguchi H. *Anal. Sci.*, **1995**, 11(5): 835~840
- 10 Nomizu T, Hayashi H, Hoshino N, Tanaka T, Kawaguchi H, Kitagawa Kaneco S. *J. Anal. At. Spectra*, **2002**, 17(6): 592~595
- 11 Deguehre C, Favarger P Y. *Colloid and Surface A*, **2003**, 217(1-3): 137~142
- 12 Deguehre C, Favarger P Y, Bitea C. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 518(1-2): 137~142
- 13 Deguehre C, Favarger P Y. *Talanta*, **2004**, 62(5): 1051~1054
- 14 Deguehre C, Favarger P Y, Rosse' R, Wold S. *Talanta*, **2006**, 68(3): 623~628
- 15 Deguehre C, Favarger P Y, Wold S. *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 555(2): 263~268
- 16 Scheffer A, Engelhard C, Sperling M, Buscher W. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, 390(1): 249~252
- 17 Hu SH, Liu R, Zhang SC, Huang Z, Xing Z, Zhang XR. *J. Am. Soc. Mass Spectra*, **2009**, 20(6): 1096~1103
- 18 SU Yong-Yang(栗永阳), LI Zhi-Ming(李志明), ZHOU Guo-Qing(周国庆), XU Jiang(徐 江), ZHAI Li-Hua(翟利华), HUANG Neng-Bin(黄能斌), ZENG Shi(曾 实), ZHU Feng-Rong(朱凤蓉). *Journal of Instrument Analysis*(分析测试学报), **2009**, 28(4): 436~439
- 19 Su Y Y, Li Z M, Dong H B, Zhou G Q, Zhai L H, Xu J, Huang N B, Zeng S, Zhu F R. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* (Accepted)
- 20 SU Yong-Yang(栗永阳), LI Zhi-Ming(李志明), ZHOU Guo-Qing(周国庆), ZHAI Li-Hua(翟利华), XU Jiang(徐 江), HUANG Neng-Bin(黄能斌), ZENG Shi(曾 实), ZHU Feng-Rong(朱凤蓉). *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术), **2010**, 44(3): 272~277

Fast Determination of Pu-239 Concentration in Environmental Radioactive Aerosols by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

SU Yong-Yang LI Zhi-Ming DONG Hong-Bo XU Jiang REN Xiang-Jun ZHAI Li-Hua
ZHOU Guo-Qing LIM ei YI Xiao-Wei ZHU Feng-Rong*
(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024)

Abstract A technique for direct introduction and on-line quantitative analysis of aerosol particle by ICP-MS has been developed. Fast determination of Pu-239 concentration in aerosols based on Pu-242 aerosol particle addition calibration method and sampled by steel cylinders samplers from nuclear environment has been conducted. Results show that detection limit for Pu-239 concentration is $1.4 \times 10^{-3} \text{ Bq/m}^3$. The concentrations in these aerosol samples are between 3.1×10^{-3} and $1.2 \times 10^{-2} \text{ Bq/m}^3$, all of which are at least one order of magnitude lower than the statutory tolerance.

Keywords Plutonium aerosol; Inductively coupled plasma mass spectrometry; On-line quantitative analysis

(Received 6 January 2010; accepted 6 April 2010)