

# 用质谱法准确测定铀同位素的浓缩比

汤汉森

(江苏石油化工学院 常州 213016)

**[摘要]**本文详细讨论用质谱法准确测定UF<sub>6</sub>样品对浓缩比的方法。除采用分子束进样装置外,还可兼用氟气钝化处理的方法进一步减小记忆效应。指出二次电子、大峰拖尾及杂质峰形成等都会产生类似于记忆效应的系统误差。文中叙述如何检测和估算及减小这些误差。还叙述了样品净化与操作条件对测量值的影响及测量的随机误差。最后得出在精密质谱计上按本文所述方法进行测量,可使浓缩比约10%的样品对的总相对误差小于0.4%,并给出用标准对进行检验与校正的方法。

**关键词:**质谱法 测定 铀同位素 浓缩比

鉴定分离铀同位素的各类分离机的分离能力依赖于准确测定分离机(或分离机组)出口的精料样品与贫料样品的浓缩比。为了便于计算分离能力及讨论测量误差,将精样与贫样的浓缩比定义为:

$$\beta = \frac{\Delta D}{\bar{D}} = \frac{2(D_+ + D_-)}{D_+ - D_-} \quad (1)$$

式(1)中  $D = C_5/C_6$  为<sup>235</sup>U丰度  $C_5$  与<sup>238</sup>U丰度  $C_6$  的比值; $D_+$ 与 $D_-$ 分别为精样与贫样的D值; $\bar{D}$ 为精样与贫样的平均丰度比; $\Delta D$ 为精样与贫样的丰度比差值。通常样品对的D值约为0.7%左右,如果D值愈大,则浓缩比测量的精度愈高,所以本文中一般只讨论低D值( $D \leq 1\%$ )的情况。由于<sup>234</sup>U及<sup>236</sup>U的丰度值很小,在测量浓缩比时可不予考虑。本文叙述如何用MAT-250UF质谱计准确测出样品对的浓缩比值,所作讨论也同样适用于其它质谱计。

## 1 测量方法与仪器要求

浓缩比的测定是将UF<sub>6</sub>样品通入气体质谱计(包括UF<sub>6</sub>专用质谱计)中作双束法相对测量的,即在同一时间记录<sup>235</sup>UF<sub>6</sub><sup>+</sup>离子流  $I_5$  经放大器  $A_5$  后的输出电压  $V_5$  与<sup>238</sup>UF<sub>6</sub><sup>+</sup>离子流  $I_6$  经放大器  $A_6$  后的输出电压  $V_6$ , 并由此得到二者的比值  $D'$ ,  $D'$ 是指与丰度比成正比的测量值,即:

1993年11月11日收

$$D' = \frac{V_5}{V_8} = \frac{I_5 R_5}{I_8 R_8} = K \frac{I_5}{I_8} = \left( K \frac{C_5}{C_8} = KD \right) \quad (2)$$

式(2)中  $R_5$  与  $R_8$  分别是放大器  $A_5$  与  $A_8$  的输入高阻值, 放大器  $A_5$  与  $A_8$  均为 100% 负反馈连接,  $R_5/R_8$  为一恒定常数  $K$ , 括弧内等式表示在无误差的理想条件下成立。式(2)可分别用于精样与贫样, 得出  $D'_+$  与  $D'_-$ , 由此得到浓缩比的测量值  $\beta$ :

$$\beta = \frac{\Delta D'}{D'} = \frac{2(D'_+/D'_- - 1)}{D'_+/D'_- + 1} \quad (3)$$

用于测量浓缩比的质谱计应有较高的技术指标。以 MAT-250UF 质谱计为例, 其分辨本领大于 500(10% 谷峰比); 质量数为 333 的离子峰在质量数 331 处的拖尾小于其本身的  $10^{-5}$ (丰度灵敏度); 测量天然铀样品单组  $D'$  值的外精密密度(重现性)在 95% 可信度时优于 0.02% 等。此外, 还要求  $^{235}\text{UF}_6^+$  与  $^{238}\text{UF}_6^+$  离子束的间距与对应接收狭缝的中心距相等。考虑到事实上这两个间距总有微小差别, 故使  $^{238}\text{UF}_6^+$  的接收狭缝比正常的  $^{235}\text{UF}_6^+$  接收缝更宽些, 以满足全接收要求。为了得到准确的浓缩比测量值  $\beta$ , 除上述仪器要求外, 还必需采取多种措施减小每项误差。

## 2 误差及其减小措施

### 2.1 记忆误差

由于  $\text{UF}_6$  是腐蚀性气体, 进样后会有部份铀化合物沉积在离子源的电离盒表面, 在下次进样时, 它将与进入的  $\text{UF}_6$  分子交换而产生“记忆效应”。为简单起见, 假设记忆结果是使精样与贫样的离子流中均包含  $m/2$  的另一种样品成份。并以  $C_{5+}$ 、 $C_{8+}$ 、 $C_{5-}$ 、 $C_{8-}$ ,  $\Delta C_5 = C_{5+} - C_{5-}$ ,  $\bar{C}_5 = \frac{1}{2}(C_{5+} + C_{5-})$  代表样品中的丰度值及丰度函数;  $C'_{5+}$ 、 $C'_{8+}$ 、 $C'_{5-}$ 、 $C'_{8-}$ ,  $\Delta C'_5 = C'_{5+} - C'_{5-}$ ,  $\bar{C}'_5 = \frac{1}{2}(C'_{5+} + C'_{5-})$  代表离子流中的丰度值及丰度函数, 测量值由此决定。可得:

$$\begin{aligned} \Delta C'_5 &= (1 - m)\Delta C_5 \\ \bar{C}'_5 &= \bar{C}_5 \\ \frac{\Delta C'_5}{\bar{C}'_5} &= (1 - m) \frac{\Delta C_5}{\bar{C}_5} \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\frac{\Delta C'_8}{\bar{C}'_8} = (1 - m) \frac{\Delta C_8}{\bar{C}_8} \quad (4b)$$

在  $m \ll 1$  及  $\Delta C_5/\bar{C}_5$  不大的条件下, 由(4a)及(4b)近似可得:

$$\beta = (1 - m)\beta \quad (5)$$

$$\text{即} \quad m = 1 - \frac{\beta'}{\beta} \quad (5')$$

$m$  称为记忆因子, 它是描写记忆效应及由此产生记忆误差大小的量值。在国外文献中<sup>(1)</sup>, 常用  $(1+m) = (D_+/D_- - 1)/(D'_+/D'_- - 1)$  来定义记忆因子, 它只能在  $(D^+/D^- - 1)$

较小时成立。

大量实验证明,在用一般的扩散型离子源作  $UF_6$  测量时,记忆因子大约为 10%,且不稳定,故可表达为  $m = (10 \pm 10)\%$ <sup>[1,2]</sup>。记忆效应不仅造成了  $\beta$  值的系统偏低,而且也加大了测量数据的离散程度。这是因为记忆因子不仅与进样量、进样时间等操作条件有关,也使质谱计的指标变坏,这些都造成了测量数据的离散。

为了降低记忆效应,现在用于  $UF_6$  分析的质谱计,包括各种商品质谱计,均采用了分子束进样装置。在布鲁热<sup>[3]</sup>设计的分子束进样装置中, $UF_6$  气体通过由金箔叠成的平行小管而成分子束, $UF_6$  分子束通过了离子源的电离区直接冷冻到加液氮的冷指上。这样一来由于减少了  $UF_6$  分子与电离盒碰撞的几率,使记忆因子  $m$  降至 0.3% 左右。而且冷指的存在也改善了在进样测量时离子源区的真空度,提高了质谱计的各项性能指标。MAT 公司生产的各种型号的  $UF_6$  专用质谱计均采用了此种分子束进样装置,效果很好。也有一些质谱计采用其他形式的分子束装置,其记忆效应一般在 (1—3)% 之间<sup>[4]</sup>。

另一种减小记忆效应的途径是对离子源进行“钝化”处理。当  $UF_6$  进入已钝化处理过的离子源时,与吸附在离子源表面的铀分子交换的几率明显减少,从而减小了记忆因子。钝化处理的方法是:将已进过  $UF_6$  样品的离子源破空(即通入干燥空气),维持一小时以上。然后重新抽空与加热除气,接着在切断离子源供电条件下通进氟气 10—30 分钟,氟气进样量应大于正常测量状态时的进样量。待仪器冷却后即可。这种处理方法用于扩散型离子源时,能使记忆因子降至 2—3%,测量数据的离散程度缩小 3—5 倍,并延长离子源的使用寿命。表 1 给出早期用扩散型离子源的苏制 MI-1305 型质谱计经钝化处理进行测量并作校正后所得的  $\beta$  测量值与七十年代用  $CH_4/UF_6$  质谱计测量结果之对比。表 1 说明大部分样品对的测量结果差别甚小。

表 1  $\beta$  测量值之对比

样品序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
钝化后的 MI-1305 质谱计 测量值( $\beta$ )	11.34	10.53	10.88	10.66	10.44	10.34	10.13	9.97	9.74
$CH_4/UF_6$ 质谱计 测量值( $\beta$ )	11.28	10.52	10.87	10.68	10.44	10.35	10.16	9.93	9.84

如果把这种钝化处理方法用于分子束进样装置的质谱计上,将会进一步减少记忆因子和测量数据的离散程度,改善丰度灵敏度,产生极好的效果。

第三种方法是在 MAT-250 $UF_6$  一类具有高稳定性能的质谱计上,增加进样时间,连续记录几组  $D_+$  值( $D_-$  也同样),例如记录六组  $D_+$  值,舍去前三组,仅取后三组的  $D_+$  值,并平均之,用来计算  $\beta$  值。这种方法一般只用于标准对的标定,在丰度分析中用于标准样品的标定。这样的程序所得的记忆因子自然小于一般交叉程序所得的记忆因子。表 2 给出以天然铀为贫样( $D_- = 0.7252\%$ )<sup>[5]</sup> 与另一  $D_+ = 5.730\%$  的标样作为精样时用二种方法测量得的  $D_+/D_-$  的数据对比。 $D_+/D_-$  的标定值为 7.901,因为  $D_+/D_-$  过大,故在表 2 中未列出对应的  $\beta$  和  $m$  值。

表 2  $D_+/D_-$  测量值对比

测量程序	$R' = D_+/D_-$
交叉进样	7.886
进样后记录六组取后三组平均	7.894

## 2.2 似记忆误差

考虑  $D < 1\%$  的样品对, 如  $^{238}\text{UF}_5^+$  离子流  $I_8$  在测量时打出的二次电子进入  $^{235}\text{UF}_5^+$  离子流  $I_5$  的接收器, 或  $I_8$  的拖尾(包括杂散离子)进入  $I_5$  的接收器, 或离子源中  $\text{UF}_6$  与有机物作用而产生了质量数为 330 的杂质离子等, 都会使浓缩比的测量值  $\beta$  产生系统偏离。其造成的误差类似于记忆效应, 故统称为“似记忆效应”, 由此产生的误差称为“似记忆误差”。

2.2.1 如果  $I_8$  产生的二次电子进入  $I_5$  接收器后产生的电子流为  $-\Delta_1 I_8$ , 这样, 实际测得  $I'_5 = I_5 - \Delta_1 I_8$ , 并且对精样与贫样均成立, 由此浓缩比  $\beta$  偏离为  $\beta'$ 。这里不考虑其它误差, 故有:  $I_5/I_8 = C_5/C_8 = D$ , 计算  $\beta'$  为:

$$\begin{aligned} \beta' &= \frac{2(I_{5+}/I_{8+} - I'_{5-}/I_{8-})}{(I_{5+}/I_{8+} + I'_{5-}/I_{8-})} = \frac{2(I_{5+}/I_{8+} - I_{5-}/I_{8-})}{(I_{5+}/I_{8+} + I_{5-}/I_{8-} - 2\Delta_1)} \\ &= \beta \frac{1}{1 - \Delta_1/\beta} \approx \beta \left( 1 + \frac{\Delta_1}{\beta} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

比较式(6)与式(5), 可得二次电子产生的似记忆因子  $m' = -\Delta_1/\beta$ , 负值代表二次电子使浓缩比的测量值加大。

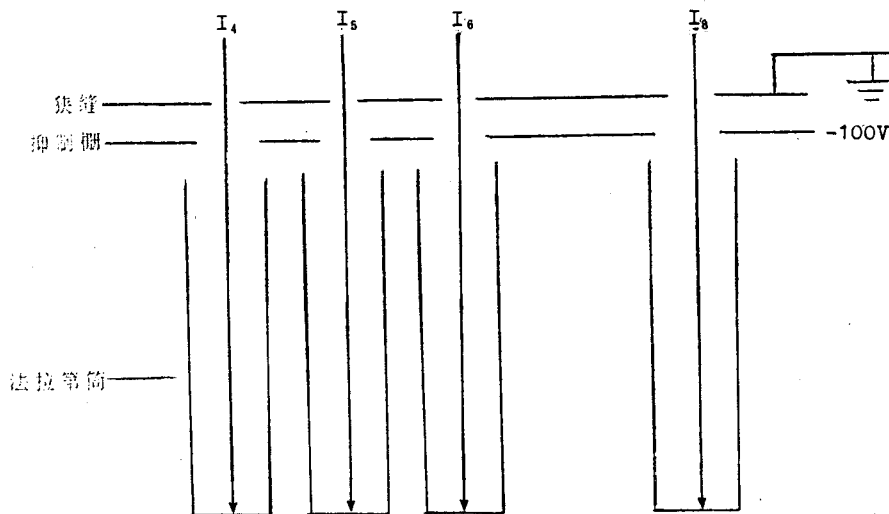


图 1 四接收器示意图

克服二次电子最好的方法是用四接收器, 分别接收  $^{234}\text{UF}_5^+$  ( $I_4$ )、 $^{235}\text{UF}_5^+$  ( $I_5$ )、 $^{236}\text{UF}_5^+$  ( $I_6$ ) 及  $^{238}\text{UF}_5^+$  ( $I_8$ ) 的离子流, 如图 1 所示。在测量时, 所有离子均进入各自的法拉第筒, 由

于抑制栅负电压作用,二次电子是很难逸出的,更不可能进入别的接收器。质谱峰扫描也证实了这一点:当大峰进入任一狭缝时,别的接收器是没有负信号输出的。因此当使用四接收器并确保装配使用正常时,这项误差可以忽略不计。由此不推荐使用单缝双接收器。

2.2.2  $I_0$  在  $I_s$  处的拖尾为  $\Delta_2 I_0$ ,  $\Delta_2$  为丰度灵敏度,它小于或等于  $I_0$  在  $I_0$  处的丰度灵敏度。类似以上讨论,拖尾引起的似记忆因子  $m_2'$  等于  $\Delta_2 / \bar{D}$ ,它使测量值  $\beta$  偏低。如调整仪器使  $\Delta_2 \leq 7 \times 10^{-4}$ ,当  $\bar{D} \sim 0.7\%$  时,则可得  $m_2' \leq 0.1\%$ 。要指出的是丰度灵敏度很容易因离子源被沾污、真空度下降、仪器失调等许多因素而变坏,应当经常检测。钝化处理有利于提高这项指标,并使之保持不变。

2.2.3  $UF_6$  与离子源表面的沾污物作用会产生卤代烃离子,它们的质量数 330 的离子同样对浓缩比  $\beta$  产生似记忆效应,并使  $\beta$  值偏低。在质量数为 69、47、31、27 等处的质量峰代表卤代烃的特征质谱峰<sup>[6]</sup>。带分子束进样系统及冷指的质谱计的卤代烃离子峰比扩散型离子源小得多。但在离子源清洗后初进纯净的  $UF_6$  样品时,仍然避免不了卤代烃的离子峰出现,随着  $UF_6$  进样时间的增加,卤代烃离子峰将逐渐减小。图 2(a)是将纯净  $UF_6$  样

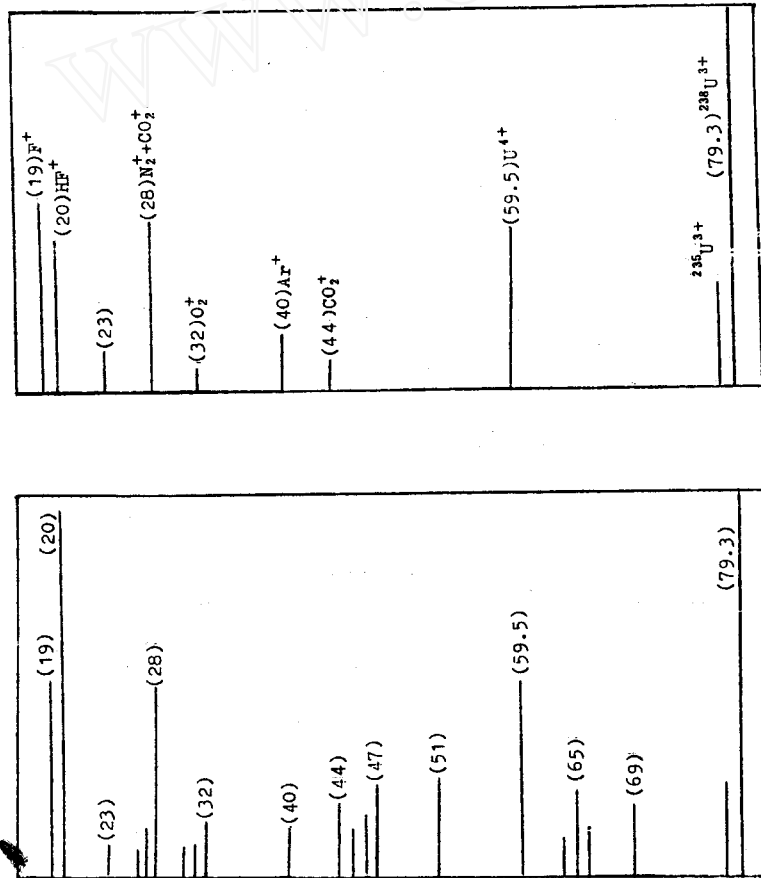


图 2  $UF_6$  样品轻质量数处质谱图

$^{238}UF_6^+$  峰值:90 伏,纵向满标 0.1 伏; $C_s \sim 1\%$

(a)纯净  $UF_6$ 。 (b)含杂质的  $UF_6$ 。

品已进样较长时间的 MAT-250UF 质谱计进行扫描得到的轻质量数处的质谱图,在该图中,已见不到卤代烃离子峰。如果在质谱图中出现卤代烃离子峰,实验表明:各种卤代烃离子在质量数为 330 处的峰值,至少比较质量数处的特征峰值低 2—3 个数量级。这样,可以通过检测与估算,来确保此项误差很小而可忽略不计。

### 2.3 样品中杂质造成的误差

样品中的杂质分二类,一类是样品中含有的空气及 HF 等轻杂质,另一类是卤代烃,后者直接给出质量数 330 离子,干扰测量结果。

样品中的轻杂质可将样品处于  $-40^{\circ}\text{C}$  左右的冷冻液中进行抽空而去除。它虽可用质谱图监测,但常采用更简单的方法,即测量  $\text{UF}_6$  离子流  $I$  与分子束前压强  $PR$  的比值 ( $I/PR$ )。表 3 给出在样品中特意加入轻杂质后,测量数据发生的偏离值。表中  $D'$  值是用标样测得的结果。由表 3 可知,当轻杂质的分压约 20% 时,对测量结果的影响约 0.1%。按线性推算,在测量中如能保证轻杂质分压小于 1%,则造成  $D'$  值的相对误差将小于 0.005%。

表 3 轻杂质对测量数据的影响

序号	$I/PR$	$D' = (C_s/C_s)$	相对偏离
1	75.6	2.1436	0.08%
	108.9	2.1453	
2	97.9	0.6583	0.09%
	114.0	0.6589	
3	85.7	0.6516	0.11%
	100.9	0.6523	

上节讨论了  $\text{UF}_6$  在离子源中产生卤代烃离子对测量结果的影响,如  $\text{UF}_6$  样品本身就含有卤代烃杂质,当然也直接给测量结果带入误差。图 2(b) 示出带有卤代烃杂质的  $\text{UF}_6$  样品的轻质量数质谱图。对这类样品也可用去掉轻杂质的方法净化,最后得到如图 2(a) 所示的纯净  $\text{UF}_6$  的质谱图。如遇很难净化的样品,可先将取样器放在  $100^{\circ}\text{C}$  的沸水中浸泡数分钟,使取样器中的  $\text{UF}_6$  样品液化,待冷却后再按正常方法净化,效果较好。当精样与贫样的轻质量数质谱图都与纯净的  $\text{UF}_6$  的质谱图无可觉察差异时,卤代烃杂质对测量值的干扰已极小,可忽略不计。

### 2.4 操作条件变化造成的误差

操作条件主要是指进样量与进样时间。用同一天然铀样品在不同进样量条件下测量其  $D'$  值。进样量分别取  $V_s$  为 6.3 伏与 7.3 伏,测得  $D'$  值的相对偏离约 0.1%。实际进样量与额定值的相差一般不超过 0.1 伏,因而给  $D'$  带入的相对误差不超过 0.01%。而且进样量变化带有随机性,对  $D'$  的平均值引入的系统误差可予忽略。

进样时间不同造成  $D'$  值的不同可从原始数据表 4 中估算。在表 4 中每隔一序号相隔 3 秒钟,看不出测量数据随进样时间的漂移,因而在正常的时间控制下,这项误差也可忽略。

### 2.5 随机误差

随机误差主要来自  $A_5$  放大器的高阻  $R_5$  的噪音及影响测量值因素的波动,可由一批测量数据求得。表4是  $C_5 \sim 0.64\%$  的贫样的一次进样中的一组数据(用 MAT-250UF 质谱计测量,数据均由打印机自动打出的)。表5是对同一样品对测得的12个  $R' = D'_+/D'_-$  的测量值,由此算出  $R'$  的平均值  $\bar{R}' = 1.058270$  与单个测量值的标准偏差  $S = 0.000057$ 。由于  $\beta = 2(R' - 1)/(R' + 1)$ ,在  $\beta$  小于10%条件下, $\beta$  的相对随机误差约为  $R'$  的相对随机误差除以  $(R' - 1)$ 。

表4 进样中的一组数据(摘要)

数组:1			
进样压强(mbar):0.063			
I/PR(v/mbar) 128.9			
比值 序号	234/238	235/238	236/238
1	0.000446	0.064183	0.001151
2	0.00447	0.064179	0.001147
3	0.000432	0.064184	0.001154
4	0.000442	0.064187	0.001146
5	0.000435	0.064178	0.001145
6	0.000441	0.064186	0.001142
7	0.000443	0.064180	0.001149
平均	0.000442	0.064182	0.001148
标准偏差	0.000004	0.000004	0.000004
相对标准偏差(%)	0.95	0.0055	0.35

\* “238”的输入高阻约为其它输入高阻的0.1倍。

表5 I-15/I-14 样品对12个  $D'_+/D'_-$  值

$R' = D'_+/D'_-$ : 1.058325; 1.058249; 1.058219; 1.058241	
1.058207; 1.058259; 1.058389; 1.058316	
1.058262; 1.058299; 1.058186; 1.058287	
$\bar{R}' = 1.058270$	标准偏差(单个值) $S = 0.000057$

### 3 结论

#### 3.1 样品对的 $\beta$ 值与测量总误差

由于记忆效应与似记忆效应给  $\beta$  的相对误差与  $\beta$  值近似无关,而随机相对误差等与  $\beta$  值近似成反比,因而通常用来鉴定分离机分离能力的样品对的  $\beta$  值约在5%至10%之间。对于  $\beta$  值约10%的样品对,在 MAT-250UF 一类精密质谱计上按本文所述作测量时,可使记忆误差小于0.2%,大峰拖尾误差小于0.1%,而其它系统误差均被减小到可忽略,多次重复测量完全可使随机相对误差小于0.1%。这样, $\beta$  的总相对误差可小于0.4%,优于

美国提出的总相对误差不超过 1% 的要求<sup>(7)</sup>。

### 3.2 检验与校正

为了保证日常测量的可靠性,可准备好一对已标定  $\beta$  值的标准作检验用。标准对可以这样制备:用天然铀样品作为贫料;用天然铀与另一高浓铀同位素标样配制成精样。配制时用  $U_3O_8$  进行,然后再氟化成  $UF_6$ <sup>(8)</sup>。标准对的  $\beta$  值( $\beta$  标)可以由标样的丰度值、称量数据及氧铀比测定值计算得出;还可兼用质谱法共同标定。

由于系统误差主要来自记忆效应与似记忆效应,可以用标准对的测量值  $\beta_{\text{标}}$  对样品对的测量值  $\beta$  进行校正,校正值  $\beta_{\text{校}}$  为:

$$\beta_{\text{校}} = \frac{\beta}{\beta_{\text{标}}} \times \beta_{\text{标}} \quad (7)$$

### 参 考 文 献

- 1 1976 Annual Book of ASTM Standards Part 45 C-761. Isotopic Analysis by Single Standard Mass-spectrometer Method, 1976. 407.
- 2 Mcknight J A, Roffins J. J Sci Instru, 1961, 38(1): 109
- 3 Brunnee C. A New Mass-spectrometer for Precision Measurement of the  $^{235}U/^{238}U$  Isotopic Ratio of  $UF_6$ . Advances in Mass-spectrometry, 1963, 2:230.
- 4 沈守成. ZHT-1301 型质谱计气体离子源的改进. 见:《金属铀分析》编辑组. 金属铀分析. 北京:原子能出版社,1973. 16.
- 5 Paul De Bievre, Marc Gallet. Isotopic Abundances and Atomic Weight of the Elements. J Phys chem Ref Data, 1984, 13(3):809.
- 6 1976 Annual Book of ASTM Standards Part 45 c-761. Determination of Hydrocarbons, Chloro-carbons, and Partially Substituted halohydrocarbons, 1976. 411.
- 7 Kaffman G F, Lanf J, Martin W E. Secondorder Refocusing 15-inch Mass Spectrometer for Ultra-precise Isotopic Ratio Measurements of Uranium hexafluoride Samples; USAEC Report GAT-655. Piketon, Ohio; Good Year Atomic Corp, 1971. 65.
- 8 Rodden J. Selected Measurement Methods for plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle. USAEC Rept TID-7029. Tennessee; Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, 1972. 10.

## Accurate Measurement of the Concentrative Ratio of Uranium Isotopes by Mass Spectrometry

Tang Hansen

(Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Received 1993-11-11

### Abstract

In this paper it is discussed in detail how to accurately measure the concentrative ratio of  $UF_6$  sample-pair with mass-spectrometric analysis. In order to lessen memory effect, the method of passivative treatment with fluorine can also be used in addition to the usage of molecular beam inlet system. Indicated in this paper are system deviations similar to memory effect due to secondary electron, tail of peak and formation of impure ions, and it is described how to measure, estimate and reduce these deviations. It is also discussed the effect of sample purification and operating conditions and the random deviation of measurement. At last it is seen that with precision mass-spectrometer and the method mentioned above, the total relative deviation of measurement of sample-pair with about 10% concentrative ratio could be less than 0.4%. It is also given the method of examination and rectification with standard-pair.

Key Words: mass spectrometry, measurement, uranium isotope, concentrative ratio.