

铀同位素丰度精确测量的若干问题

赵墨田 李恩林

(北京原子能研究所)

(摘要) 本文叙述了用MAT-260质谱计测量铀同位素丰度比 $R\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)$ 时影响离化和传输效率的因素,测量了用样量在 $10\mu\text{g}$, $1\mu\text{g}$, $0.2\mu\text{g}$ 时的分馏效应和聚焦透镜对测量结果的影响,用标样NBS-010校正了仪器并绘出了刻度曲线,测量天然和中间丰度的铀样品的准确度优于 0.15% 。

众所周知,使用一定的样品量,获得束流大、峰形好、稳定性高的离子流,是精确测量的必要条件。寻求仪器系统误差的来源,设法减小和消除其影响,是精确测量的重要途径。本工作用Varian MAT-260质谱计,通过对铀同位素丰度测量条件的选择,得到较好的测量结果。

一、实 验

离子源高压为10千伏,采用双带表面电离,法拉第筒接收离子;样品形式为硝酸铀酰($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$);测量金属离子(U^+);用计算机控制获取数据。

1. 离化和传输效率

样品带和电离带相对几何位置与距离的改变,对样品的离化和离子的传输效率有显著影响。为此两带应平行和其表面相互对准,间距比仪器原结构稍近较好,这样使样品带上蒸发的原子或分子落在离化区域内的几率最大。当两带的距离增加时,减小了落在电离带上样品蒸发的发射张角,而且使离化温度也有所下降,所以使电离效率降低。

调节离子源有关供电参量,特别是透镜电压使离子流最大。为了减小离子在分析管道内的散射,测量要在较好真空状态下进行。

2. 离子流的稳定性和峰顶平坦度

影响精确测量的基本因素是离子流的稳定性和峰顶平坦度。在确保仪器供电稳定的情况下,应保证带插件和离子源弹簧压片之间的良好接触,特别是长时间使用后,因机械转动和样品溅射污染,易使接触不良,引起带加热电流不稳。另外真空度的变化,也会使离子发射不稳,为此,应保持源内压力稳定。

为了获得好的峰形,要注意源内真空,避免屏蔽盒和透镜的污染,带的焊接要规格化,

1983年8月26日收

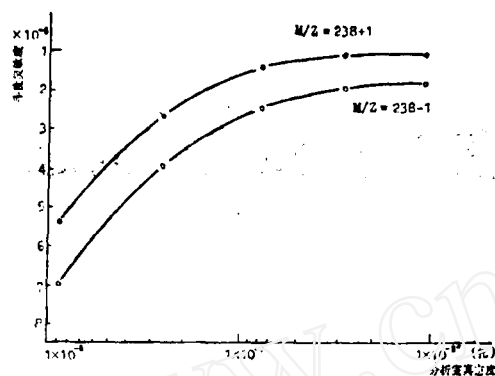


图1 丰度灵敏度随分析室真空度的变化

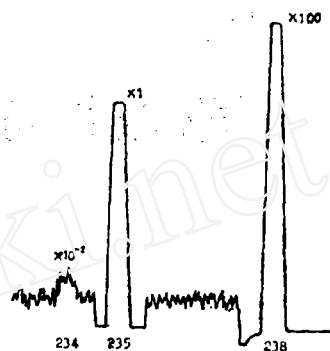


图2 天然铀同位素谱峰

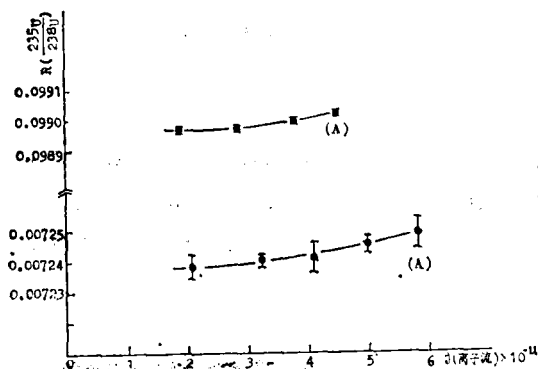


图3 测量值R随聚焦透镜电压的变化

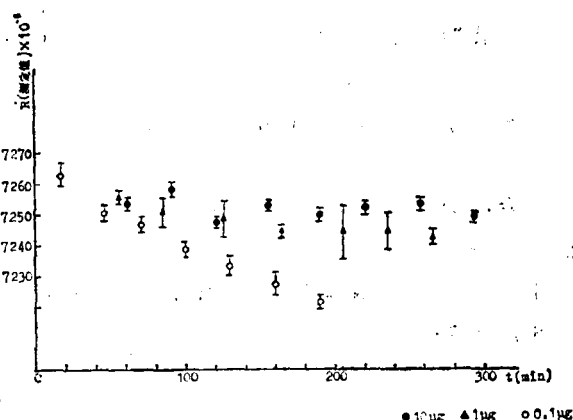


图4 不同分析用样量时R值随测量时间的变化

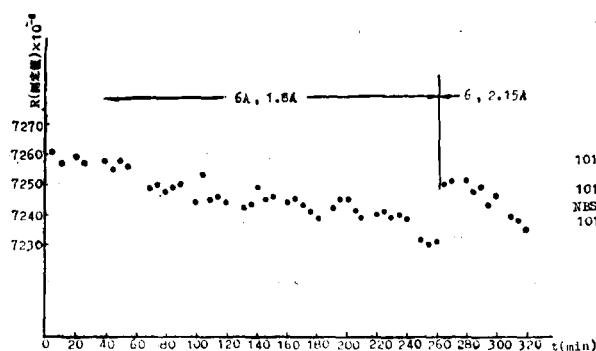
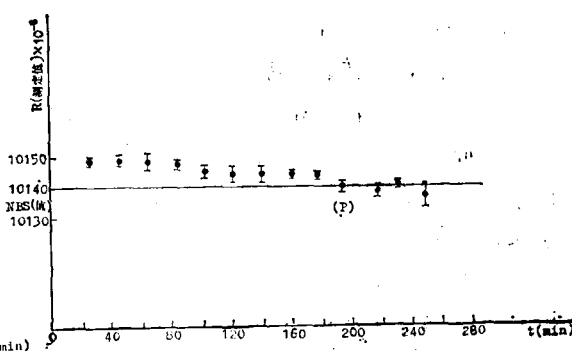


图5 测量值R随样品带加热电流的变化

图6 测量NBS的U₀₁₀样品时, R随测量时间的变化

样品要纯净, 合理选用离子源的透镜电压, 如按上述规程进行, 获取好的峰形并不困难, 见图2。

3. 静电透镜电压的选择

实验多次证实, 当聚焦透镜(透镜1)的电压变化, 使离子流的大小有明显变化时, 测量结果发生改变(见图3)。因此, 对高精度的分析, 不能为了获取较好的峰形, 而随意改变静电透镜的电压。我们采用标准样品进行实验, 当聚焦透镜的电压处于使离子流达到最大

值的状态时,测量结果最接近标准值。测量值随聚焦透镜电压变化的原因还待进一步探讨。

4. 获取数据时机的选择

由于不同质量的原子或分子受热蒸发时的分馏,测量值R随测量时间而变化^(1,2,3,4)。延长测量时间,R值逐渐减小,减小的速率是用样量和蒸发温度的函数(见图4)。当R值减小到一定程度后,样品带温度上升,R值有增加的趋势(见图5)。

为了求得精确的测量结果,应根据经验选择获取数据的时机,而且在测量过程中,保持样品带加热电流的恒定。图6是用NBS的U010样品得到的仪器刻度曲线。可以看出,用1 μ g的样品,样品带加热40—60分钟所获数据高出真值(NBS值)0.1%—0.15%,90—120分钟高出0.1%以内。

二、测量结果

1. 单次测量的内部精度

对四种不同丰度的铀样品进行测量,结果表明,内部精度不但取决于离子流强度,而且随丰度比的大小而变化,见表1。

表1. 对四种铀样品测量时,仪器所能达到的最好内部精度

丰度比 $R\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)$	1.001796	0.099050	0.007243	0.0040472
相对标准偏差 (%)	0.0055	0.009	0.0322	0.077

注:每10个R为一组数据,每个样品取五组数据,从每组算出平均值和相对偏差,表内所列结果为五组的平均值。

表2. 天然铀 $R\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)$ 测量结果

测量结果 涂样次数	测量组数	1	2	3	4	5	平均值
一		0.007230	0.007243	0.007246	0.007247	0.007246	0.007242
二		0.007259	0.007257	0.007257	0.007257	0.007260	0.007258
三		0.007251	0.007252	0.007248	0.007252	0.007253	0.007251
四		0.007255	0.007249	0.007246	0.007249	0.007253	0.007246
五		0.007248	0.007246	0.007242	0.007249	0.007246	0.007246
总平均结果							0.007249 $\pm$ 5.9×10^{-6}

2. 外部精度

外部精度取决于电离和样品带的制备、涂样和装配、样品的烘烤和出气、带的升温 and 测量程序等因素多次重复的一致性。表2,3给出天然和中间两种样品的测量结果。每个样品重复分析五次,每次取五组数据,算出五次分析的平均值和误差。

表3. 中间丰度铀 $R\left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)$ 测量结果

测量结果 涂样次数	测量组数	1	2	3	4	5	平均值
一		1.002866	1.003249	1.003247	1.003464	1.003479	1.003221
二		1.003465	1.003750	1.003793	1.003753	1.003791	1.003710
三		1.002959	1.003541	1.003591	1.003785	1.003792	1.003534
四		1.003567	1.003675	1.003403	1.004076	1.002879	1.003409
五		1.004168	1.003870	1.004124	1.004076	1.004265	1.004101
总 平 均 结 果							1.003595 $\pm$ 3.3 $\times 10^{-4}$

三、结 束 语

综上所述, 用Varian MAT-260质谱计进行铀同位素丰度的精确测量时, 如能严格控制测量条件, 并用NBS的铀样校正仪器, 对天然铀测量准确度可达到0.15%。

参 考 文 献

1. L. F. Moore, et al., Adv. Mass. Spectrom., 7, 448 (1978)
2. K. Habfast, et al., Varian MAT GmbH, Bremen, FR Germarg 1981
3. 刘炳寰, 《质谱》, 1, 9, 1980
4. 林筱云, 质谱学会同位素质谱年会资料, 1981

Some Questions about Precise Measurement of Isotope Abundance of Uranium

Zhao Motian Li Silin

(Beijing Institute of Atomic Energy)

Received 26, March, 1984

Abstract

The factors effecting ionization and transmission in measuring isotope abundance ratio ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) of uranium by MAT-260 mass spectrometer are described. The fractional effect and the influence of focusing potential was measured for 10 μg , 1 μg , 0.2 μg sample. The instrument was calibrated by the standard sample NBS-010 and the curve of calibration was made. The precision is better than 0.15% for natual and middle abundance uranium.