

六氟化铀专用质谱计的改造

陈友宁

(兰州 151 信箱 21 分箱 兰州 730065)

[摘要]中央分析室自制的六氟化铀专用质谱计在测量低丰度(铀-235 丰度小于 1%)样品时,准确度较差(相对偏差 $\pm 1\%$)。造成误差的主要因素是本仪器存在着明显的二次电子和强峰拖尾。本文从质谱理论和实际测量两方面分析了这两种因素的起因及其解决途径,通过对专用质谱计接收器和高真空系统的改造,消除了以上造成误差的两种主要因素。通过指标测试,证明专用质谱计的改造达到了预期结果(相对偏差小于 $\pm 0.5\%$),改造是成功的。

关键词: 质谱计 二次电子 强峰拖尾

1 前言

同位素分析的常用方法是质谱法,该方法主要优点是再现性好,通过标准物质校正分析系统的系统误差,可得到高准确度的分析结果。我厂产品的主要质量指标之一,同位素丰度就是通过六氟化铀质谱计来进行分析监测的。中央分析室于 80 年代初自行试制了一台质谱计,通过实用化改造后,仪器用于铀-235 丰度大于 1% 的级联内部浓度取样分析,经过几年的样品测量运行,仪器状况良好,但是,在分析铀-235 丰度小于 1% 的同位素样品时,准确度较差(相对偏差 $\pm 1\%$),为发挥本仪器分辨能力强,记忆效应的优势,充分扩展其应用范围,提高其测试能力。我们开展了一系列技术改造和实验调试工作。由于质谱仪器价格昂贵,花不多的费用对旧仪器加以改造以满足生产和科研的需要,这是一件非常有意义的工作。

2 专用质谱计存在问题的分析

本质谱计在测量低丰度铀同位素样品时,通过对峰形的扫描和分析,可以知道本仪器存在着明显的二次电子和强峰拖尾,从而严重影响了分析测量的准确度。在测量低丰度样品时,二次电子是主要的影响因素;而在测量微量同位素,如铀-234 和铀-236 时,强峰拖尾则是主要的影响因素。

以下,就这两种现象产生的原因进行讨论和分析:

2.1 二次电子的起因与分析

经加速电压加速带有一定能量的离子到达接收器时,撞击屏蔽板、狭缝和收集极从而

产生了二次电子。离子撞击屏蔽板、狭缝产生杂散的二次电子溅射到收集极上,抵消了部分正离子的贡献,造成了分析误差。而离子撞击收集极也产生二次电子,当二次电子自收集极逃逸后,就相当于记录了正离子,这也造成了分析误差。

以上两种过程都对测量的准确度有较大影响。

2.2 强峰拖尾的起因与分析

所谓强峰拖尾,即强离子流对应的质谱峰,峰的两侧呈弥散展开,绵延至邻近质量数上,此种现象就称为强峰拖尾。

强峰拖尾会造成对相离弱峰的叠加,严重时甚至有湮没弱峰的危险。这对测量低丰度同位素样品非常不利。附图 1 显示了 $^{235}\text{UF}_5^+$ 峰拖尾对 $^{234}\text{UF}_5^+$ 、 $^{236}\text{UF}_5^+$ 的影响。

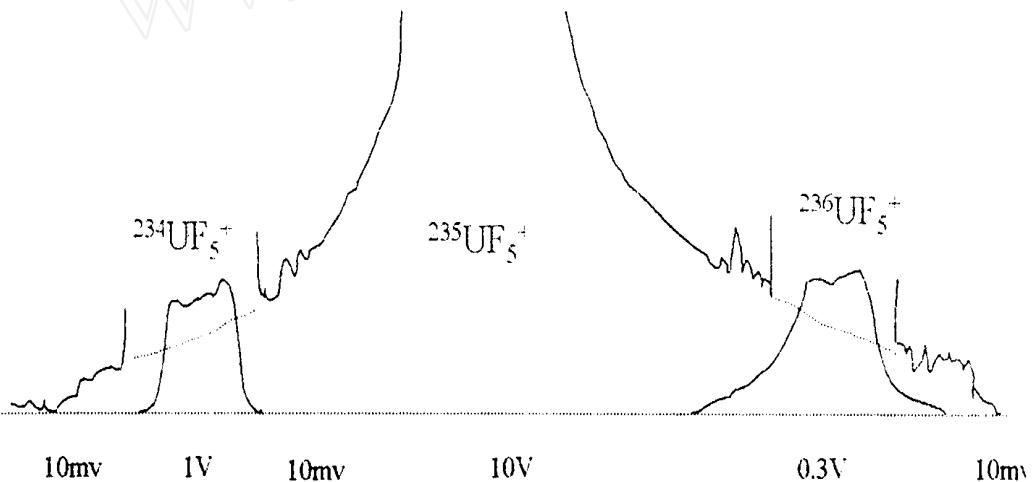


图 1 $^{235}\text{UF}_5^+$ 峰拖尾对 $^{234}\text{UF}_5^+$ 、 $^{236}\text{UF}_5^+$ 的影响

拖尾主要是因为强离子流与分析管道中残存气体分子碰撞后的散射、电荷交换,或与管道、电极、狭缝表面撞击散射产生的。

在拖尾的起因中,弹性散射是一个主要因素。为了看到这个过程中各参数的影响趋势,这里引用一个弹性散射的理论分析结果^[1]。如果强峰离子流强度为 I^+ , 质量为 M (即峰中心位置), 那么在距离峰中心 M 的位置上弹性散射的束流强度为 i^+ , 则它们之间的关系是:

$$i^+ = I^+ \sigma n y \left(\frac{M}{M}\right)^{1.69} C \quad (1)$$

式中

σ ——散射截面 (离子加速电压给定后为常数)

n ——单位体积中的中性气体分子数

y ——接收狭缝宽

c ——与场型参数有关的常数

3 两种问题的解决途径

3.1 解决二次电子影响测量准确度的途径

a) 采用深杯斜底形法拉第接收器: 本仪器原设计采用比较简单的平板式接收器, 测量样品时, 二次电子比较容易溅射到收集极。采用深杯形法拉第接收器, 二次电子难以进入杯内; 杯底采用斜面, 可以减少进入杯内的正离子因弹性碰撞而逃逸, 由正离子碰撞产生的二次电子也不易再弹出。

b) 采用二次电子抑制极: 在法拉第杯前加一个带负电位的二次电子抑制极, (其电位大约负 100 伏左右, 根据实验中具体情况而定)。抑制极可以排斥由法拉第杯发出的二次电子, 排斥从屏蔽板、狭缝溅射出来的二次电子进入拉第杯。

3.2 解决强峰拖尾影响测量准确度的途径:

a) 提高分析室真空: (1) 式中的 n 实际上表明了分析室真空的影响。随着真空的提高, 引起散射的靶数减少, 因而会使拖尾情况得到改善。分析室内真空由 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 提高到 $5 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 时, 拖尾的影响可降低几倍^[2]。在我们的实验中也证实了这一点。当真空在 10^{-6} Pa 量级以上时, 拖尾高度随真空的提高得到的改善已变得很微小, 说明在此真空范围内, 残存气体的影响已可忽略。

b) 缩小接收狭缝宽度: 随着接收缝宽的变窄, 落入接收器的散射粒子减少, 因而拖尾得到改善。但是, 接收缝宽是根据分辨本领及峰平顶要求而定的, 不能任意减小其宽度。在满足一定分辨和峰平顶的情况下, 应尽量缩小缝宽。

c) 减少进样量: 从 (1) 式中可知, 拖尾高度正比于主束强度。当主束强度小到一定程度时, 其拖尾影响即可忽略。当然, 在样品分析测量当中, 样品进样量应满足分析精度要求。

d) 串联质谱计: 对离子束采用两次以上的偏转, 以减少或消除引起拖尾的粒子, 从而有利于对弱峰进行检测。

e) 减速透镜: 它实际上是一种能量过滤器, 基本原理是: 在接收缝前设置一个与加速电场极性相反的静电减速场, 其数值稍低于加速电压。这样, 当具有不同能量的离子飘移至减速场时, 减速场只允许能量基本没有损失的离子通过, 而那些能量损失显著的离子则通不过减速区, 因而被过滤掉。此种原理的装置, MAT 公司目前已用于公司设计制造的质谱计上, 对克服强峰拖尾收效甚大^[3]。

4 改造方案的实施

质谱计改造的效果, 应以改造后, 仪器的性能指标是否能满足生产和科研的需要来衡量, 而不宜单纯追求高性能。

4.1 接收器的改造研究

3.1 中所涉及的改造方案内容, 均为离子接收器的结构改造。

完成的接收器具有以下特点:

a) 具有三个法拉第杯, 并加装二次电子倍增器。接收杯前采用入射限制狭缝和二次电子抑制极。法拉第杯、抑制极组装图见附图 2。狭缝 S1、S4 可在水平方向从外部调节。接收器整体可在垂直方向由外部调节, 以校正装配上的偏差。接收器结构示意图见附图 3。

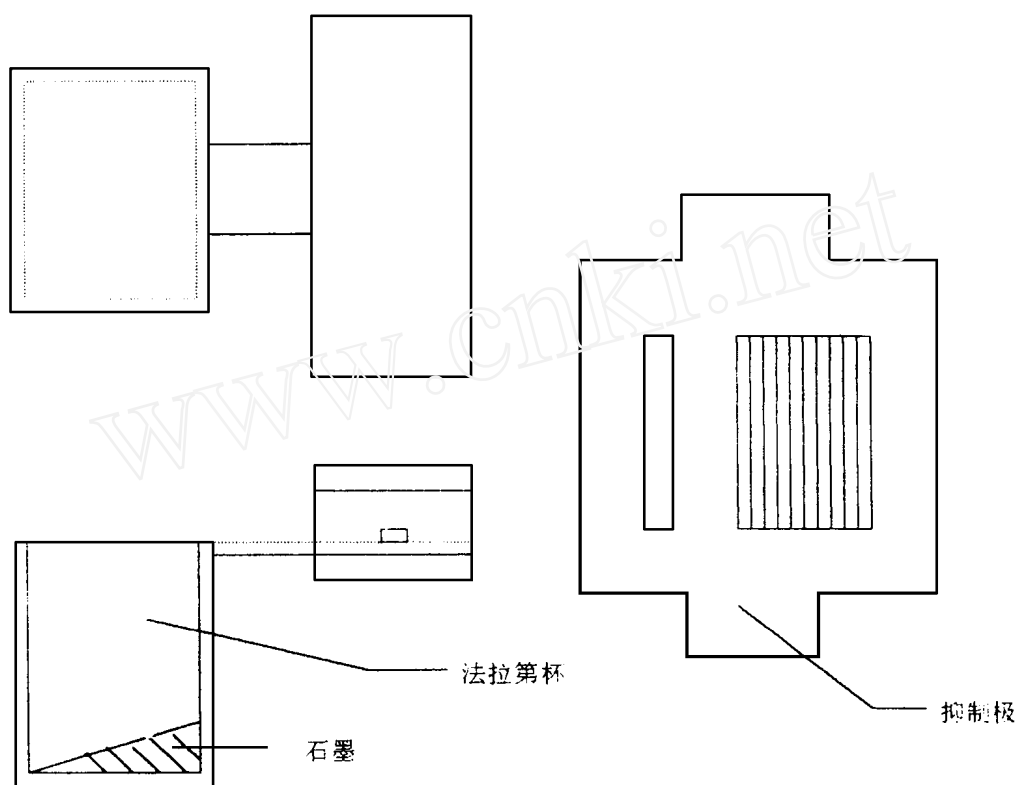


图 2 法拉第杯、抑制极组装图

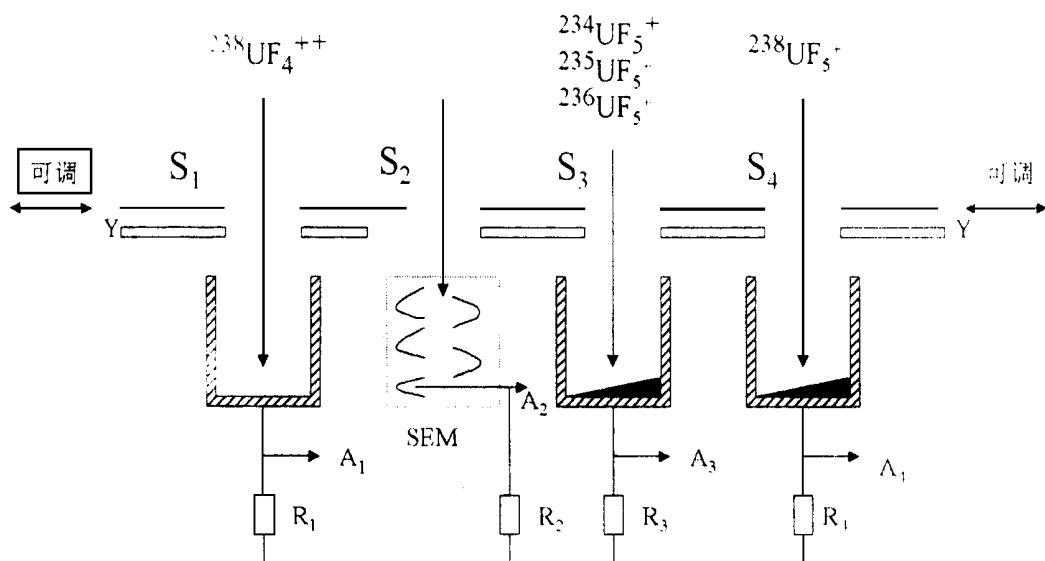


图 3 接收器结构示意图

S- 狭缝 R- 高阻 Y- 二次电子抑制极 SEM- 电子倍增器 A₁- A₄- 放大器

b) 通过调节狭缝 S4, 利用狭缝 S4、S3 进行铀-234 与铀-238, 铀-235 与铀-238, 及铀-236 与铀-238 铀同位素丰度比的测量。

c) 法拉第杯采用深杯斜底形, 底部镶有石墨块。

d) 二次电子倍增器用来微量铀同位素分析和卤代烃杂质分析。

e) 在接收器过渡法兰上加了轴向调节机构, 用于接收器在离子聚焦平面的调节, 以校正分析系统及机械偏差。结构示意图见附图 4。

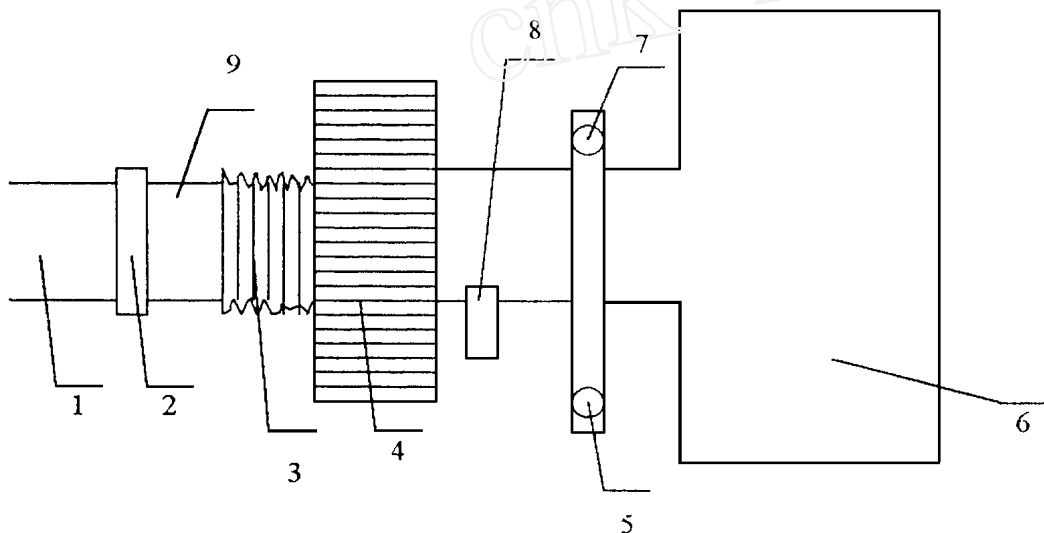


图4 接收器轴向调节示意图

1. 分析管; 2. 法兰; 3. 细纹波纹管; 4. 调节螺母; 5. 下支承套;
6. 接收器; 7. 上支承套; 8. 接管1; 9. 接管2

f) 狭缝 S1 参照 M_U-1201 质谱计而设计, 此接收器收集 UF_4^{++} 离子信号。将此信号作为参照, 用于自动化测量时自动稳峰。此项工作将为计算机自动测量打下硬件基础。

同时, 根据新接收器配套需要而设计了离子流放大器(包括电子倍增器高压供电和抑制栅供电)。该部件静电放大器采用进口 D310J 组件。噪声、稳定性均优于原电子管静电计放大器。

电子倍增器高压满足 $10^3 \sim 10^6$ 量级增益可调。

抑制栅电压为 -100V 和 -200V 两档切换。

4.2 高真空系统的改造研究

解决强峰拖尾, 采用 3.2 中 a)、b)、c) 三种方案已能满足我们的要求, 而方案 d)、e) 虽然能使仪器性能再有所提高, 但是所涉及的工作量非常大, 费用也很高, 由此, 我们未采纳方案 d)、e)。

良好的真空状态是质谱仪器工作不可缺少的条件, 为此, 我们进行了高真空系统的改造。本仪器原有两台水银扩散泵和两台钛离子泵。水银扩散泵抽气效率比钛离子泵低得多, 两泵组合使用, 形成差动抽气, 水银蒸气对钛离子泵造成污染, 使钛离子泵抽不到极限

真空,也影响钛离子泵使用寿命。

改造后,拆去两台水银扩散泵及储气瓶,改装一台涡轮分子泵和一台 70L/S 钛泵。为加快抽气速率,两个收样冷阱用 $\Phi 20$ 铜管连接。抽分析室和离子源室的真空由涡轮分子泵通过 $\Phi 50$ 高真空阀门 1 来控制。

改造后,真空度由 $5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 提高到 $5 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 。使用涡轮分子泵抽分析室和离子源室真空,30 分钟真空可达 $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 提高了抽气速度,大大缩短了仪器启动时间。并消除了水银对人体的危害。改造后的质谱计高真空系统图见附图 5。

3.2 中方案 b) 和 c) 的实施,可以在实验调试中进行。

5 指标测试

质谱计各部件性能指标最终需要由整机的性能状况来验证,调试过程中,发现两接收器接收峰不能同步,并发现在铀-235 和铀-238 两峰上分别出现了双头峰。我们对接收器狭缝及抑制栅做了部分改进,消除了上述问题。

调试后,对质谱计各项指标测试结果如下:

5.1 精密度: 用 GB-04220 国家一级铀同位素标样,测量贫料样品铀-235 与铀-238 比 R 的结果:

n	1	2	3	4	5	6
R (%)	0.3106	0.3106	0.3118	0.3118	0.3106	0.3118
$R_{\text{均}}(\%)$	0.3112					
s (%)	0.0006					
$s/R_{\text{均}}(\%)$	0.2					

5.2 准确度: 专用质谱计与 MAT-250UF 质谱计的比对

专用质谱计	MAT-250UF	偏差 (%)	相对偏差 (%)
0.310%	0.311%	- 0.001	- 0.3

由于 MAT-250UF 型质谱计测量使用天然铀标准,考虑其记忆误差,可认为两结果较好一致。

5.3 铀-234 的测量

专用质谱计对 C5 为 3.2% 的样品中铀-234 相对测量与 MAT-250UF 型质谱计比对:

\	专用质谱计	MAT-250UF	偏差 (%)	相对偏差 (%)
C4(%)	0.0293	0.0299	0.0006	2

6 结论

6.1 改造后的专用质谱计整个分析系统比较完善, 测量贫料样品准确度达到 -0.3% , 优于我们的预定值 $\pm 0.5\%$, 满足了贫料样品分析的要求, 达到了预期效果。

6.2 在本质谱计上对微量铀同位素铀-234、铀-236 分析的可行性进行了探索和研究。

7 遗留问题

7.1 由于外协工作完成的时间推迟, 影响了我们安装调试工作的进度, 整机的性能指标测试和实验不很充分, 有待于进一步完善测试条件, 并进行总结。

7.2 该质谱计电离效率较低, 调试中还发现离子束聚焦也不好。因此, 要提高整机的性能, 还需对离子源和进样系统作进一步的改造。

参 考 文 献

- 1 刘炳寰等. 质谱学方法与同位素分析, 科学出版社, 1983
- 2 标准物质研究, 内部资料, 1979
- 3 MAT 262 Ultrahigh Abundance Sensitivity Thermal Ionization Mass Spectrometer, 1995

Improvement of a Special-purpose Mass Spectrometer for UF₆

Chen Youning

(504 Factory, China National Nuclear Corp., Lanzhou 730065, China)

Received 1999-02-08

Abstract

The central laboratory developed a special-purpose Mass Spectrometer for UF₆. When the instrument was used to determine samples of lower abundance (²³⁵U abundance less than 1%), the accuracy is poor (relative bias 1%) due to the secondary electrons and strong peak tails of the instrument. Based on the mass spectrometry theory and practical measurements, this paper analyses the origins of the two factors and their solutions. Through modification of the collector and the high vacuum system, the two factors have been eliminated. Index measurements have proved that the modification has produced the expected results (relative bias 0.5%) and it is successful.

Key Words: mass spectrometer, secondary electrons, strong peak tails