

铀同位素丰度的精确测定*

杨树贵 陈茂林 游文采 华永明
(西南特种材料研究所)

【摘要】本报告介绍用MAT-260型质谱计测定铀同位素丰度,着重探讨了影响数据精确度的因素,并采用美国国家标准局(NBS)样品对测得的数据进行校正,以保证其较高的准确度。在此基础上对天然铀,堆后料和 ^{235}U 丰度为50%左右的样品进行了多次测定,结果表明: R_{58} (^{235}U 对 ^{238}U 的丰度比)值的测定精密度优于 $\pm 0.06\%$,准确度为 $\pm 0.2\%$ 。

一、引言

铀同位素丰度的精确测定,在核燃料生产过程中是很有意义的,如核反应堆的燃耗、铀同位素分离的科学研究和生产都离不开铀同位素的精密测定。美国国家标准局制备了18种铀同位素标准^[1],准确度为 $\pm 0.1\%$ 。刘桂文等同志用CH4/UF型质谱计测定了他们制备的十种同位素基准样品,准确度为 $\pm 0.5\%$ 。随着计算机技术在质谱分析中的应用,精度提高到了一个新的水平。MAT-260质谱计尽管其离子源是热表面电离型的,也给出了较高的测量精度。例如用一根灯丝, R_{58} 接近于1的样品,其精密度可达 0.007% , $R_{58} \approx 1/100$ 时,精度仍可达 0.05% 。但是,如果在测量过程中,有些因素不加以控制,在MAT-260上对同一样品不同灯丝会得到偏离较大的结果。我们注意了分馏效应对测量的影响,并用NBS样品进行校正,得到较好的测量结果。

二、方法

1. 仪器:

MAT-260型质谱计其主要性能如下:

分辨本领(缝对 $0.2/0.6\text{mm}$) = 500,

灵敏度 ≥ 1 离子/1000原子(铀),

丰度灵敏度 $\leq 2 \times 10^{-6}$,

峰平坦度 $\leq 5 \times 10^{-4}$,

峰跳跃稳定度 $\leq 2.5 \times 10^{-4}$,

系统稳定度 $\leq 1 \times 10^{-4}$,

本机由HP-9825A计算机在线分析,对灯丝、电流、本底、漂移、扫描和峰跳跃等进行控制,并进行数拆处理。

2. 样品处理:

* 1982年12月15日收

对纯净的金属铀或铀的氧化物,用6—8 N的硝酸溶解,蒸干后用5%的硝酸配制成浓度为2mgU/ml的硝酸铀酰溶液。样品不纯净时,要进行纯化处理。可采用乙醚萃取—水反萃取—过氧化氢沉淀的方法提纯样品。最后将干燥的过氧化铀在850℃温度下再灼烧成八氧化三铀,然后再配制成所需要的硝酸铀酰溶液。若样品很少时,可用TBP反相层法分离杂质,再配成所需要的溶液。

3. 涂样:

离子带用铈带,样品(蒸发)带用铈或钨带均可,我们采用的是钨带,要求均称平整、清洁、边缘平滑无毛刺。涂带前,要将灯丝在离子源内加热十分钟,目的在于除气和进一步的清洁处理。加热电流为4~5 A。测量的精度与涂样关系很大,因此滴样时要尽量使样品集中在带的中部。涂样量为4μgU。钨带作样品带时,烘烤电流为1.5A。水份蒸干后以0.5A/分的速率加热到3 A。

烘烤后,要在离子源内加热除气。加热电流是:离子带5 A,样品带1.5 A,加热十分钟。

4. 测量:

当离子源的真空好于 6×10^{-11} mbar时,就可以进行测量。整个测量过程是由计算机控制的。测量时,总离子流强度 3×10^{-11} 左右。积分时间、时间间隔等参量随同位素丰度的不同而进行适当选择。

5. 数据处理:

每根带测3~5组数据,取其平均值作为这个样品的同位素丰度比值的测量值 R_m 。每组数据由计算机给出,它是按狄克逊判据进行处理的,我们给定的偏差极限是1.3倍均方根偏差。

对测得的 R_m 进行质量歧视效应的校正,

$$R_T = \frac{1}{1 + CB} \cdot R_m$$

便得到真值 R_T ; 式中 $\frac{1}{1 + CB}$ 称为校正因子。在我们的测量条件下,一般介于0.997到

0.998之间。 C 是二同位素的相对质量差 $C = \frac{\Delta M}{M}$,对 R_{58} 来说, $C = \frac{3}{235}$ 。质量歧视因

子 B 需对标准样品进行测量求得。我们选用NBS样品作为标准,即:

$$B = \frac{1}{C} (R_{NBS\ m} / R_{NBS}^{-1})$$

$R_{NBS\ m}$ 是对标准样品的测量值, R_{NBS} 是美国国家标准局给出的值。

三、结果与讨论

按上述方法,我们对天然铀, U^{235} 为50%的样品及一批堆后料样品的 R_{58} 值进行了多次的测量。结果列于下表:

表内每行数据是用一根灯丝测得的结果,最后一栏是对各灯丝测得数据的平均值和相对标准偏差。亦按狄克逊判据处理数据,没有坏值剔除。由各已知的相对标准偏差,可求多次

天然铀、50%丰度样品和堆后料 R_{58} 值的测试结果

样品编号	天然铀样品	$C_5 = 50\%$ 样品	堆后料 R_{58}	
	R_{58}	R_{58}	1* 样品	6* 样品
1	0.007251	1.06464	0.006616	0.006529
2	0.007249	1.06457	0.006615	0.006527
3	0.007254	1.06447	0.006620	0.006536
4	0.007245	1.06500	0.006619	0.006535
5	0.007247	1.06490	0.006612	0.006536
6	0.007253	1.06437	0.006619	0.006534
7	0.007250	1.06441	0.006619	0.006537
8	0.007247	1.06407	0.006621	0.006535
9	0.007252			
10	0.007251			
平均值	0.007250	1.06455	0.006618	0.006534
相对标准偏差	0.04%	0.028%	0.055%	0.055%

测量的平均值的最大随机误差，按斯图登特法，应表示为：

$$T = \bar{X} \pm t \frac{S}{\sqrt{n}}$$

当 n 不小于8次，取95%的置信度时， t 值不大于2.4。大约产生 $<0.05\%$ 的相对随机误差。

又考虑到用NBS标样对系统误差进行了校正，同时也引入了一次测量误差，故总表达式应表示为：

$$R_T = \frac{R_{NBS}}{R_{NBSm}} \cdot R_m$$

- R_T 被测的真值，
- R_m 被测的实际测量值，
- R_{NBS} NBS标样的理论值，
- R_{NBSm} NBS标样的实测值。

R_T 的相对随机误差应为 R_{NBS} ， R_{NBSm} ，和 R_m 的相对随机误差的均方根值^[4]。由于NBS标样的相对误差为0.1%，而 R_{NBSm} 和 R_m 是以基本相同的条件进行测量，所以产生的相对随机误差大致相等，为0.05%。故我们测得的 R_{58} 值在0.2%的相对误差范围内是可信的。

不同质量的分子在蒸发、凝聚、扩散等物理过程中，总要有分馏效应发生。热表面电离离子源是靠样品分子从热灯丝蒸发时伴随的朗密尔效应而产生离子的。因此，作这种测量时，要充分注意分馏效应对测量的影响。由于轻质量数的同位素分子优先蒸发，这样，剩在带上的轻同位素得到了贫化。因此，测量开始时，轻质量数同位素的丰度要高于实际值，随

着蒸发量的增加要不断降低。当带上消耗的样品占样品总量的63%左右时,达到真值(即这时 $B=0$),继续测量就要产生负偏差(即 $B<0$)。

为了准确地消除分馏效应对测量结果的影响,必须进行校正。为此,要求全部测量过程处在分馏曲线的缓慢阶段上,样品消耗量约为总量的1/3左右。如果样品量消耗到一半,数据变化就比较快了。因此,样品消耗过半后,不宜再进行测量。要保证做到每次测量都在分馏曲线的大致相同的阶段,需要控制很多因素。对此,据我们的实践讨论如下:

1. 样品要求纯净,待测样品与标准样品酸度要一致,按NBS的资料,以5%硝酸为好。条件允许时,待测样品与标准样品都经过相同的化学处理过程。

涂样的均匀与集中,烘干过程的准确控制,都会极大地影响发射效率。

2. 总离子流强度一般控制在 8×10^{-11} A左右。为了能在一个半小时的时间内测完数据,同时,使测量阶段处在分馏曲线的平稳阶段,涂样量以4 μ g为宜。

3. 要保证灯丝加工的一致性、清洁度、准确的机械成型和定位。特别是组装灯丝插件时,样品带和离化带的平行度和距离都要仔细调整。

4. 离化带的温度控制在2060 $^{\circ}$ C左右,一般以 3.5×10^{-12} A的 ^{197}Re 离子流强度为准,也可用光学高温计观测。这时又可以观察带在高温下的变形。

尽管这样,从表中给出的数据可以看到,带之间数据的起伏仍是影响结果精确度的主要因素。鉴于这个原因,我们求B值时,一般均取NBS样品的多次测量的平均结果来进行计算。

四、结 论

综上所述,在MAT-260质谱计上,采用NBS样品作标准来校正质量歧视效应,对 R_{58} (或 R_{85}),在1/150到1的铀同位素丰度范围内,可以精确测定。 R_{58} (或 R_{85})的单次测量的精度为 $\pm 0.06\%$,准确度为 $\pm 0.2\%$ 。

参 考 文 献

1. GARNER, E. L, et alii "Standard reference materials: Uranium Isotopic Standard Reference Materials. Washington, D. C, National Bureau of Standards April 1971

(2) TID 7029

(3) Uranium Isotopic Ratios by Thermal Ionization Mass Spectrometry, IAEA—SM—231/122

(4) 何国伟: "误差分析方法", 国防工业出版社, 1978. 11。

(5) 李惕碛: "实验的数学处理", 科学出版社, 1980。

A Precise and Accurate Determination for Uranium Isotope Abundance

Yang Shugui, Chen Maolin, You Wencai and Hua Yongmin

Abstract

Some problems of determining uranium isotope abundance by MAT-260 mass spectrometer, especially, the influence factors on precision and accuracy are discussed. NBS standard samples are used for calibrating the acquired data. On this base, natural uranium, uranium of isotope abundance 50% as well as depleted materials are determined for many times. Measured precision of R_{58} (abundance ratio of ^{235}U to ^{238}U) is better than $\pm 0.06\%$, accuracy within $\pm 0.2\%$.

欢迎订阅《质谱》杂志

读者注意:

本刊从1983年起定为季刊。读者欲订阅本刊, 请与《质谱》杂志编辑部联系。

自1982年起每期定价1.00元(包括邮费)