

高丰度氚同位素的质谱分析

刘 琦

邓中国

(北京铀矿地质研究所) (中国原子能科学研究院)

〔摘要〕本文介绍了用改进后的ZhT-1301型质谱计分析高丰度氚(T)同位素,对99%以上高丰度氚同位素,测量准确度达到 $\pm 0.04\%$ 。

氚(T)是氢的超重同位素,在国防工业和可控热核反应中,均作为重要的核燃料受到重视。目前生产T主要是在反应堆中辐照 ^6Li 而获得,价格十分昂贵。用地下核爆炸方式也可得到T,且较便宜。上述方法生产的T气中均混有大量的氮、氧、氦等杂质,必须经处理后,才能获得纯净的高丰度的T。

T是活泼的放射性气体。在质谱分析中,由于记忆效应和H-T相对质量差较大引起的分馏效应以及其它因素,给准确测定带来困难^{〔1,2〕},目前有关这方面的报导不多,仅有一些关于H-T交换反应平衡常数的测定和理论上的探讨^{〔3-5〕}。McInteer曾测定了中等丰度的H-D-T三元混合体系,准确度为0.5%^{〔6〕}。本文根据T的特性,改进了ZhT-1301型质谱计,用改进后的仪器测定丰度为99%以上的T同位素,准确度为 $\pm 0.04\%$ 。

仪 器 的 改 进

为满足实验工作要求,对ZhT-1301型质谱计作了如下改进:

1. 进样系统

根据本实验室对记忆效应的一系列实验探讨^{〔7,8〕},研制了新的单阀门进样系统(图1),其主要特点是取消了原有仪器上复杂的双路进样系统,代之以无管道式单阀进样装置,成功地克服了记忆效应,并减少了实验样品用量。分析完后还可回收剩余样品。

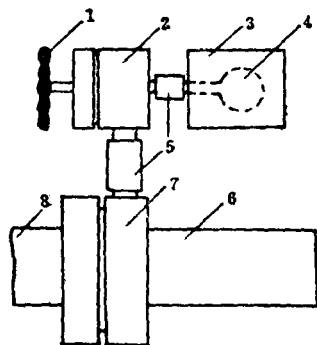


图1 单阀门进样系统

1—手轮, 2—针阀, 3—防护罩, 4—样品瓶
5—螺帽, 6—离子源, 7—法兰盘, 8—分析室

1984年11月24日收

2. 离子源出口狭缝

改用0.5毫米宽的出口缝, 可以提高仪器灵敏度, 减少进样量, 并有利于减轻记忆效应。

3. 双离子束流接收器

研制了一个专用于氢同位素体系的双离子束流接收器, 包括喇叭形分析室接口(图2), 分析D和T不同丰度的接收缝板(图3)^[7-10]。

4. 离子源小磁铁

由于氢的同位素相对质量差很大, 为消除由小磁铁引入的质量分枝效应, 工作时去掉离子源小磁铁。

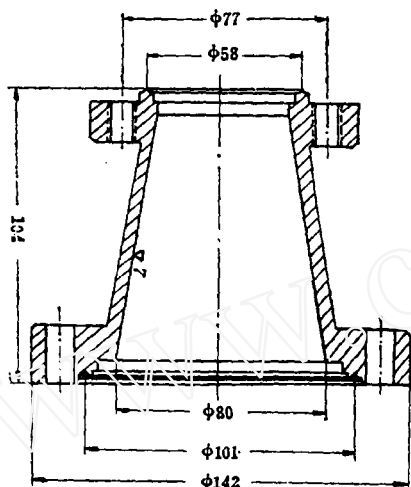


图2 喇叭形分析室接口

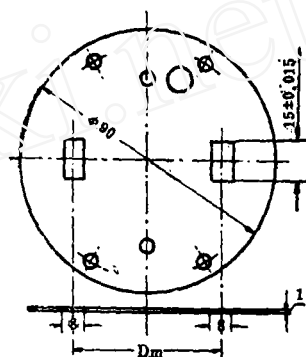


图3 双束接收狭缝

5. 安全防护装置

每当仪器前级真空系统暴露大气时, 残余T气逸入实验室, 为此, 整台仪器的分析系统置于一个大安全套内, 并配20托负压排风系统。机械泵出口直接通入高空排放系统。样品瓶也加安全罩。

实 验 与 计 算

1. 取样

图1所示单阀门进样装置兼作取样器用。先将样品瓶预抽真空, 然后连同阀门一起取下, 接入气体分离柱取样口, 充入T气, 放置24小时, 再用铀粉吸出瓶中样品, 重新充入“新鲜”样品。取样后立即将取样器接到离子源。虽然分析时样品消耗极少, 但为了保持进样压力稳定, 取样量较多, 分析完后可回收。

2. 去气

由于取样器在大气中运送样品, 阀门内表面吸附一定量的水蒸汽, 在取样器与仪器相接后, 需用微火(煤气)加热阀门外壳并抽真空, 直到离子源高真空开始上升。在离子源暴露大气前一小时, 在安全套内放入 P_2O_5 干燥剂。

3. 测量条件

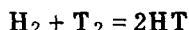
在进样分析前, 先预测HT和 T_2 的本底, 一般要求质量数为(4)的质谱峰小于2毫伏。

当本底大于 2 毫伏时, 需长时间抽真空或用大剂量分析样品冲洗离子源。工作时离子源真空度好于 1×10^{-7} 托。

进样量控制以 T_2 的质谱峰为准, 其离子源输出达到 30~35 伏为宜 (放大器输入高阻为 4.7×10^{11} 欧)。测量工作条件: 阴极发射电流 0.4 毫安, 加速电压 4 千伏, 进样后 30 分钟使同位素交换达到平衡再测取数据。

4. 计算公式

H_2 - T_2 之间交换反应式为:



T 百分浓度公式为:

$$T\% = \frac{[T_2] + \frac{1}{2}[HT]}{[H_2] + [HT] + [T_2]} \times 100$$

对于高浓度 T 而言, H 以 HT 形式存在于混合气体中, $[H_2] \rightarrow 0$, 令 $R = [T_2]/[HT]$, 则

$$T\% = \frac{2R+1}{2(R+1)} \times 100$$

当 $T\% > 99\%$ 时, $R > 50$, 得标准计算式:

$$T\% = \frac{2R}{2R+1} \times 100$$

从测得的 R 值, 用查表法求得 T 值。对于中等丰度的 T, 将用另一组计算公式^[11]。

讨 论

由于 T 气具有 β 衰变特性, 无法制备永久性稳定的标准样品。为得到准确数据, 必须对系统误差进行校准。误差计算公式为:

$$\frac{\Delta T}{T}\% = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{100}{R+1}$$

式中 $\Delta R = \Delta R_1 + \Delta R_2 + \dots$, 是各种系统误差的总和。

导致系统误差主要有以下几个因素:

1. 分馏效应

分馏效应是导致误差的重要因素之一。用纯分子流进样系统校准方法, 测得高浓度 D 样品数据的分馏系数为 -3.8% , 按线性关系推导, 得到高丰度 T 的分馏系数 $\Delta R_1 = -5.5\%$ 。由于分馏作用, 使测得的 R 值偏高, 所以分馏校准系数为负值^[1]。

2. 阴极灯丝热效应

在多年氢同位素分析工作中, 发现 R 测量值随阴极灯丝发射电流 i_e 的增加而降低。对于高浓度 D 为线性关系, 浓度愈高, R 值降低速率愈大 (见图 4)。实际上不可能直接测得 R 真值, 只能借助外推曲线, 其在纵坐标轴上的交点 R_0 可认为真值。表 1 列出不同丰度样品的 R 测量值与 R_0 之间的相对差。从表 1 看出阴极灯丝热效应系数的校正值为 $\sim 30.8\%$ 。此种效应使测量值 R 偏低, 所以校正值为正值^[12]。

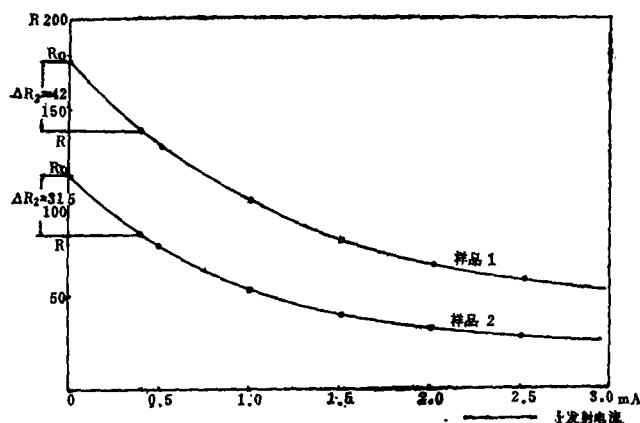


图4 阴极灯丝热效应曲线

表1 阴极灯丝热效应系数校正值

样品号	R 测量值	E_c	ΔR_2	$\Delta R_2/R\%$
1	138.0	180.0	42.0	30.4
2	100.0	131.5	31.5	31.5
3	83.5	110.0	26.5	31.6
4	72.0	94.0	22.0	30.6
5	60.0	78.0	18.0	30.0
平均值				30.8 ± 0.8

当增加阴极电流时,随着温度升高加速了H-T间的同位素交换速率,导致HT成份增加而使R值下降。H-D样品的 $R \sim i_c$ 关系为线性,而H-T样品的 $R \sim i_c$ 关系为曲线,这是因T比D具有较大的同位素交换反应速率所致。

3. 记忆效应

记忆效应也是引起测量误差的一个重要因素。用ZhT-1301型仪器原有进样系统测量90%以上含量的H-T样品,只获得80%左右的平衡数据,以后数值不再上升。分段测试进样系统各部位对记忆效应的影响,发现进样系统的高真空部份(从离子源到进样定量阀)是记忆效应的主要部位,其次是低真空部份、阀门和离子源。为此,设计了一套完全没有进样管道的系统(图1),有效地克服了记忆效应的干扰。

为进一步探讨记忆效应的干扰机制,又进行了一些实验,改变实验条件测定记忆效应,得到如图5所示的曲线组。从图5看到,尽管使用单阀门进样系统,在进样开始一段时间,仍有明显的记忆效应干扰,只有当单阀门系统内表面的H-T交换达到平衡后,才能测得较为可靠的数据。图5中两组变化方向相反的数据,代表两种实验条件下的记忆效应。从曲线1和2看出R值随时间t衰减,这是使用新加工的针阀和新样品瓶的实验结果,由于阀门金属材料 and 样品瓶表面均有H原子存在,当充入高丰度T气后,开始测量时得到较高的R值,当大

量H原子以HT形式从容器内表面解吸后,使系统内的HT增加,因而R下降。这组曲线基本上符合气体吸附-解吸规律,可以用对数式 $R = Ae^{-\beta t}$ 表示曲线变化趋势,式中A为常数, β 为H-T同位素交换反应速率,t为时间。克服这种记忆效应的主要措施是先把高丰度样品充入进样系统(取样器),放置几天,待内部交换平衡后抽除样品,再充入待分析的样品。

图5中的另一组曲线(3和4),开始表现为R值随时间t上升,然后达到平衡。在平衡前的一段时间内,出现明显的记忆效应,它主要来自针阀和离子源另件表面吸附的H原子本底干扰,这是由于更换样品时系统暴露大气带入水蒸汽所致,虽经加热处理,仍不能除去氢原子的干扰。对于这部份记忆效应,只有进样后,在H-T之间发生同位素交换反应达到平衡时,可认为H的干扰略而不计。实际上,由于这部份真空系统是“开放”的,交换反应后的样品,不断地被扩散泵抽除,新的T样品不断进入离子源,所以本底T成份不断增高,最后达到平衡。此记忆效应可用 $R = B(1 - e^{-\beta t})$ 表示,式中B为常数。

实验中应注意到,只有消除曲线1—2部份的记忆效应后,才能得到曲线3—4。在获得上升趋势的3—4曲线后,才能测得接近真值的R平衡数据。进样30分钟后正式测取数据。

记忆效应的干扰,还表现在R值随进样量的增大而增大,当进样量小于某一定值时,不足以“压倒”HT的干扰,当进样量增加到足够大时,才能测得平衡的R值,实验中是用 (T_2) 的谱峰高度监测进样量的。

图6是以峰高表示的进样量与R值的关系曲线,图中每一点是进样30分钟后测得的平衡数据。为进一步讨论此组曲线,引用记忆因子关系式^[2]:

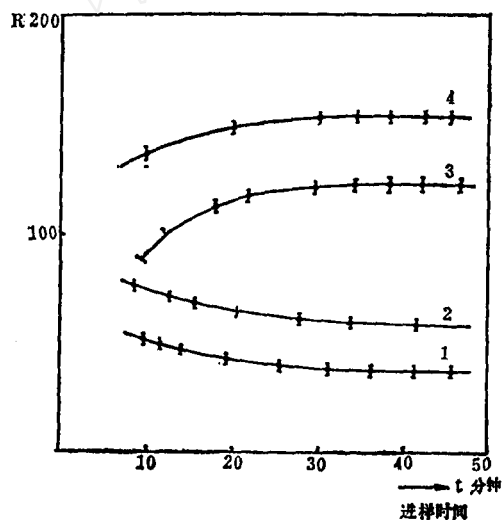


图5 记忆效应曲线

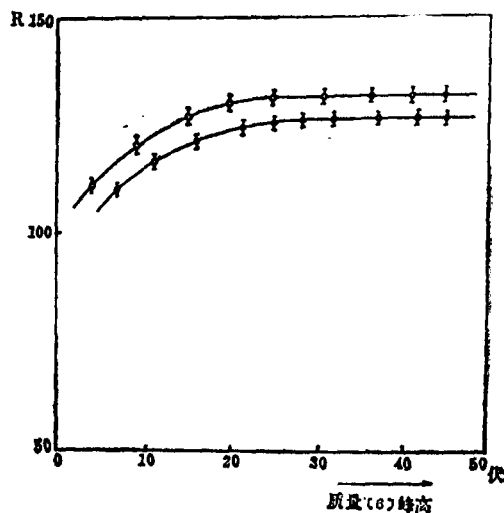


图6 R值与峰高的关系

$$K = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$$

式中 N_1 和 N_2 分别为真空系统中,参加同位素交换反应的本底和样品中的T同位素克分子量。当真空度达到极限值后,本底 N_1 不再下降,此时为减小记忆因子K值,必须增加样品量 N_2 值。从图6看到,当峰高小于30伏之前,R值明显受记忆效应干扰,而当峰高增大到30伏

后, R 值达到平衡。另一方面, 考虑到过大的进样量, 可能增加下次分析的记忆效应, 所以在实验中选择35伏的峰高〔T₂〕作为常规实验条件。为减少下次分析时的记忆效应, 每次实验后, 须加大阴极发射电流, 对离子源另件和阴极自身进行加热处理, 实验表明这种处理是非常必要的。

4. 质量分歧效应

为减少质量分歧效应, 将离子源小磁铁取去, 在此条件下, 对离子源有关参量的影响进行了测试(图7)。大幅度改变拉出和聚焦电压参数值, 只对离子流强度有很大影响, R 值仍然保持稳定, 这表明取下小磁铁后, 离子源基本上消除了质量分歧效应。有小磁铁时, R

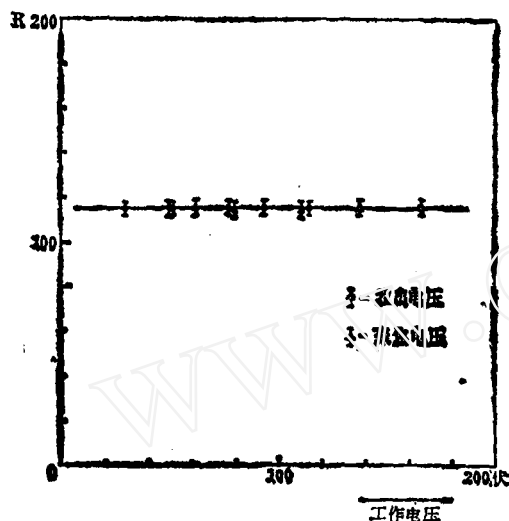


图7 R 值与拉出和聚焦电压的关系

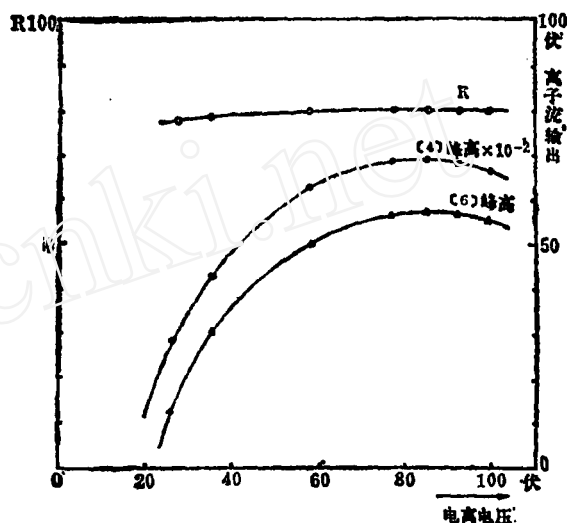


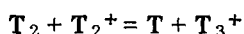
图8 R 值与电离电压的关系

值则明显受上述电参数的影响^{〔1〕}。图8是R值与电离电压变化的关系曲线。图中左纵坐标是R函数值, 右是峰高变化, 曲线表明当电离电压对应最大峰值时, R具有稳定的线性。

以上实验表明, 在选定最佳实验条件下, 离子源电参数对实验数据的影响可略。

5. 三原子离子

在离子源内发生分子-离子碰撞反应而生成三原子离子, 例如:



在实验中已检到, 但很小可略去。三原子离子产额与离子源中的气压平方成正比, 所以尽量减小离子源气压(包括样品压力)是减少三原子离子的重要措施。加宽离子源出口狭缝, 不仅提高了仪器灵敏度, 也减少了三原子离子。T₃⁺峰高控制在几毫伏以下即可。除T₃⁺以外, 还有(HTT)⁺和(DTT)⁺成份, 其量更小可略。

6. 微量D

本实验样品含D, 从扫描谱线估算出D的含量小于1×10⁻⁴, 所以〔DT〕成份可略。对于含D量较高的样品, 例如H-D-T三元混合样品分析, 需用一组比较复杂的公式计算^{〔1〕}。

综合各项误差因素, 应对分馏效应和阴极灯丝热效应引入的系统误差进行校准。从以上讨论中, 可给出二者的总和校正值为+25.3%。所以, 按本文给出的实验方法和仪器设备, 分析高丰度T同位素样品的数据表达式为:

$$R_0 = R(1 + 0.253)$$

或 $R_0 = 1.253R$

其它因素引入的误差, 包括测量系统误差及实验误差, 均按统计方法计入准确度误差。

按误差传递关系, 当实测误差 σ 为 $\pm 1\%$ 时, 以百分浓度表示的 $\Delta T/T\%$ 标准偏差(内精度)在 10^{-4} 水平。实验测得T丰度为99.714%的样品, 给出测量准确度为 $\pm 0.04\%$ 。

本工作承蒙戴传曾教授指导, [廖少华]、屈成厚同志协助机械设计安装, 毛世奇同志提供高纯样品, 王世镛同志参加仪器装调, 在此一并致谢。

参 考 文 献

1. 刘琦, 刘永福, 王文杰和李正义, 原子能科学技术, 9, 803 (1965).
2. 刘琦, 刘永福, 同上, 5, 509 (1964)
3. H. C. Mattrow, et al., AECU-1901
4. H. C. Mattrow, et al., J. Chem. Phys., 20, 926 (1952)
5. K. W. Foster, MLM-1099.
6. B. B. McInteer, et al., LA-2086.
7. 刘琦, 王文杰, 分析仪器, 6, 47 (1982)
8. 刘琦, 分析仪器, 5, 72 (1982).
9. 刘琦, 分析仪器, 2, 77 (1983).
10. 刘琦, 第二次全国质谱学会资料选编, 第44页, 原子能出版社, 1982年,
11. 刘琦, 第三次全国质谱学会论文摘要集, 第116页, 广州, 1982年
12. 刘琦, 邓中国, 同上, 第18页.
13. 刘琦, 分析仪器, 3, 79 (1983).

Mass Spectral Analysis of High Abundance Tritium Isotope

Liu Qi

(Beijing Uranium Geology Research Institute)

Deng Zhongguo

(Chinese Academy of Atomic Energy Sciences)

Received 24, Nov. 1984

Abstract

Mass spectral analysis of high abundance tritium isotope by a modified type ZhT-1301 mass spectrometer has been described in the present paper. The measured accuracy is $\pm 0.04\%$ for the abundance over 99%.