

# 热电离质谱法测铀的系统校准

陈茂林 华永明 游文彩 陈锦华 赵忠刚

**〔摘要〕**本文提出了一种用于热电离质谱法测铀同位素丰度的可靠的准确的系统校准方法。显著的系统误差主要来自分馏效应和测量电路（其中包括收集器）的非线性。其余的误差因素都被当作随机误差处理了。而系统误差可以藉助两个修正因子，即分馏效应修正因子和非线性修正因子加以修正。用上述方法，以NBS铀标准参照物为校准标准，在丰度比200:1到1:200的范围内，准确度好于0.3%。

## 一、引 言

实践已经证明，任何一种测量系统都会带来误差。这些误差不外乎随机的和系统的两种类型。这里，我们排除了大的过失误差，而小的未知的过失误差实际上已隐含在随机误差中了。

最近十年，由于质谱计制造工艺的进步和计算机的引用，随机误差的影响已被大大地减小。换言之，测量精度已空前提高。对铀测量而言，热电离型质谱计一般可达 $10^{-4}$ 甚至 $10^{-5}$ 的精度。对测量结果而言，由于精度的提高，准确度虽也有某种程度的改善，但测量值和证明值仍然会有千分之几的差别。这是由于系统误差的存在，限制了准确度的提高。

为了消除系统误差的影响，可以用内标准法或外标准法来校准，这里讨论的是外标准法。作者运用了两个修正因子：即分馏效应修正因子 $K_f$ 和非线性修正因子 $K_n$ 。

## 二、分馏效应修正因子 $K_f$ (fractionation correction factor)

同位素分馏效应早为很多实验工作者和科技工作者所观察和研究，直至70年代初H. Kanno提出了热离子源中同位素分馏的理论模型<sup>〔2〕</sup>，推导了理论计算公式。这个模型能够在一定程度上解释某些分馏现象，并能预言同位素比变化与样品消费量间的关系。近几年，还有一些科学工作者在完善和发展Kanno的理论模型<sup>〔3〕</sup>，<sup>〔4〕</sup>。

从实用的观点看，采用Kanno模型，已相当好地满足了实际需要。我们就是以此为出发点来考虑同位素分馏效应的。Kanno模型指出：在任一时刻气相中的轻同位素较灯丝上固相富集。随着蒸发的继续进行，轻同位素被优先地消耗，气相中含轻同位素的比例从某一时刻起，可以低于灯丝初始状态的值。Kanno还根据他推导的公式计算出理论的分馏曲线，如图

1985年11月22日收

1所示。并证明了：当被消耗的样品量近于总量的63%时，观测的和理论的比值相等。据

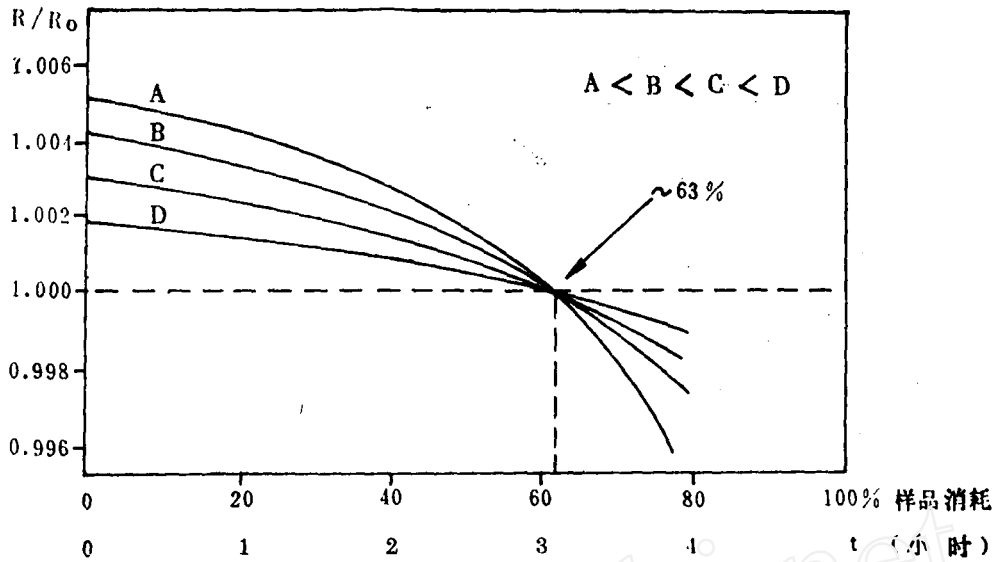


图1. 同位素分馏曲线A, B, C, D为不同类型的分子量

此，只要我们使用合适的样品量，可以维持足够长的观测时间，观测值就不致于下降到理论值之下。而且在一个不太长的观测区间内，分馏的理论曲线可以用近似直线来表示<sup>[5]</sup>，如图2所示。从图1也可以看出样品消耗量和观测时间是等效的。

至于怎样控制样品消耗量的进程，有很多文献论述了这个问题<sup>[1,2]</sup>，我们的实践也对此作出了回答。应该说影响因素是很多的，如离化带、样品带的温度，样品量，测量幅度，样品纯度、酸度，离子源压力，测量时间，仪器的灵敏度，收集器的类型，双带灯丝间的距离，以及灯丝的净化处理等等。对某一给定的设备，在其它条件不变的情况下，主要地

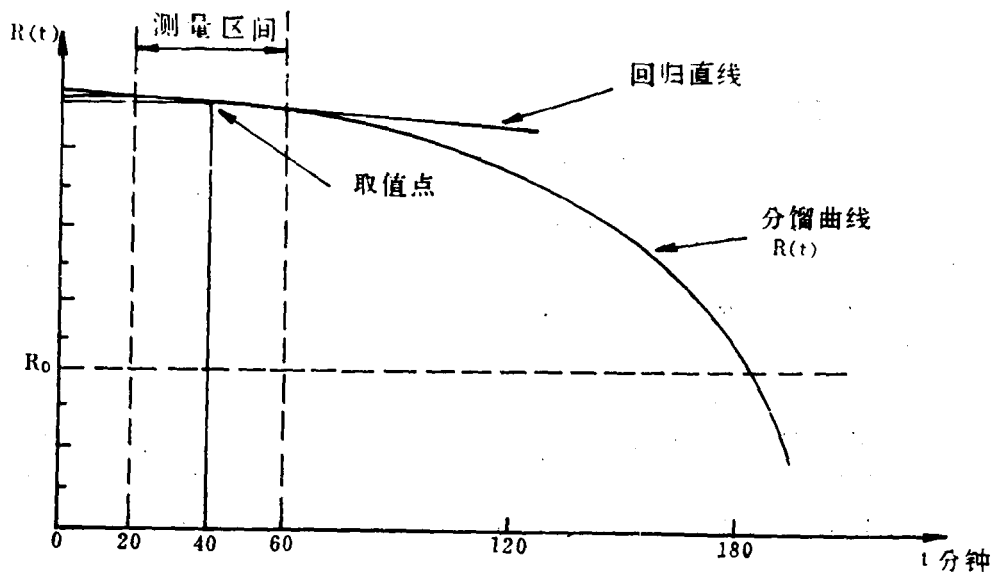


图2. 分馏曲线用回归直线近似的模型

应控制测量幅度(即离子流强度 I), 样品灯丝温度 T, 样品量 Q 和测量时间 t 这四个量<sup>[9]</sup>。

在上述前提下, 比值测量要采取等时性。首先用直线回归法, 求某一时间区间内的近似直线, 如图 2。通常测 10 个点的比值, 再由该 10 个点定出直线方程

$$R(t) = bt + a \tag{1}$$

的参数 a、b。然后, 所有被测样品都在同一时间 t (如第 40 分钟或 50 分钟) 取值。这样, 便克服了比值随时间变化的影响。该测量过程及计算均已编制出计算机程序, 打印结果如表 1 所示。

为了定量地求得同位素分馏效应的影响, 我们以 NBS—500 标样的测试为基准, 因为它的丰度比  $\approx 1$ , 被测的双峰始终等高, 不存在记录系统非线性的影响。同时, 我们进一步假设: 同位素分馏效应与丰度比无关, 这也是符合实际情况的。这样, 标准样品 NBS—500 被重复测定若干次, 求得测量的平均值  $\bar{R}_{m.500}$ , 它与 NBS—500 的理论值  $R_{T.500}$  之比, 即为分馏效应修正系数:

$$K_f = \frac{\bar{R}_{m.500}}{R_{T.500}} \tag{2}$$

表 1: 直线回归结果的计算机打印输出

LINEAR REGRESSION	
date:	84, 6.22.
sample No:	5.500000
T (分)	R
23.4	1.001198
25.7	1.000968
28.1	1.000681
30.5	1.000720
32.9	1.000350
35.2	1.000365
37.6	1.000285
40.0	1.000193
42.4	1.000155
44.8	0.999939
A =	1.002285
B =	-5.28e <sup>-5</sup>
Y =	-0.97
R(mean) =	1.000485
R(40) =	1.000172
R(50) =	0.999643

(表中, T—比值测量时间(分); R—U-235对U-238的比值; A—回归直线截距; B—回归直线斜率;  $\gamma$ —相关系数; R[40]—T为40分钟时的  $R_{58}$ 值;  $e^{-0.5} = 10^{-5}$ )

### 三、非线性修正因子 $K_n$ (non-linearity Correction factor)

记录系统的非线性影响,主要来自高阻的压电效应,放大器的响应时间,以及放大器和模数转换器本身的非线性等<sup>(1),(2),(5)</sup>。如果逐项考虑起来,是相当困难的。在一定的丰度范围内,我们采用相应的系列标准样品,进行“系统校准(System Calibration)”<sup>(2),(8)</sup>,并引进一个非线性修正因子 $K_n$ 。

方法的出发点仍然是以NBS—500标样为基准,前已述及,它的丰度比为1,不受系统非线性的影响。它的归一化值,即 $K_{f.500}$ ,全系分馏效应作用的结果。而其它标样的归一化值,如 $K_{f.930}$ ,  $K_{f.900}$ ,  $K_{f.100}$ ,  $K_{f.0.10}$ 等,则不仅是分馏效应的作用结果,而且还包含非线性因素的影响。所以,上述各标样的归一化值对NBS—500归一化值之比:

$$K_{n.930} = \frac{K_{f.930}}{K_{f.500}}$$

$$\vdots$$

$$K_{n.010} = \frac{K_{f.010}}{K_{f.500}} \quad (3)$$

即为该丰度下的非线性修正系数。

通常,被测样品的比值总是落在某两个标样比值的区间内或区间外,它的非线性修正系数,可进一步用插入或外推方法求得。但是值得指出的是:非线性修正系数与R比值的对数呈现直线关系,这时采用对数直线回归才比较接近,如图3所示。

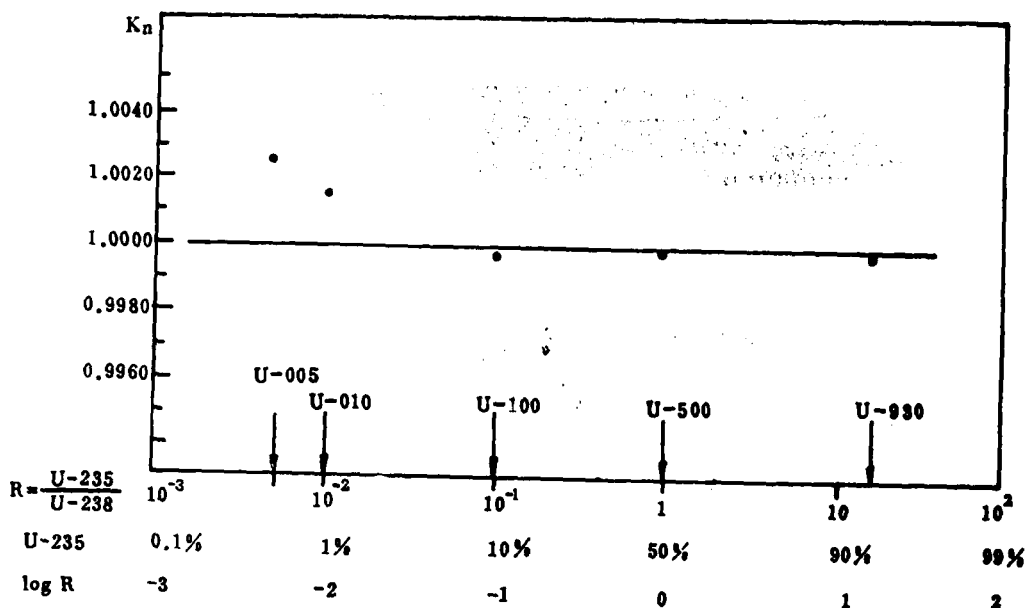


图3. 非线性系数 $K_n$ 与丰度比 $R_{58}$ 的关系

$$K_n = b \cdot \log R_{58} + a \quad (4)$$

只要有两个以上的R比值,便可确定这一关系。

如果被测值与某标样理论值非常接近或相等,问题将变得更加简单,可采用直接的“点校准”方法,不必再用 $K_f$ 和 $K_n$ ,而只用一个K修正因子:

$$K = \frac{\overline{R}_m}{R_T} \quad (5)$$

式中,  $\overline{R}_m$ 为标样或被测样的测量平均值;  $R_T$ 为标样或被测样的理论值或真值。

## 四、实验情况

表1为NBS-500标样一次取样的测量结果。由实测的十个点定出了回归线:

$$R_{58} = bt + a$$

的系数a, b<sup>[7]</sup>, 并给出了 $R_{30}$ 和 $R_{50}$ (即第30和50分钟时)的值。

表2为应用上述方法对NBS-500, -100, -010及被测样UTB-926, -936, -976各测六次以上的结果。

NBS-500, -100, -010的理论值分别为0.999698, 0.113595, 0.010140。

由式(2)可求出 $K_{f.500} = 1.000538$ ,  $K_{f.100} = 1.000308$ ,  $K_{f.010} = 1.002268$ 。

由式(3)可求出 $K_{n.100} = 0.999770$ ,  $K_{n.010} = 1.001729$ 。再按(4)式对数线性回归, 求出UTB-926, -936, -976处的非线性修正系数:  $K_{n.926} = 1.001129$ ,  $K_{n.936} = 1.000969$ ,  $K_{n.976} = 1.000627$ 。于是, 测量结果的修正值为:

$$R_{c.x} = \frac{\overline{R}_{m.x}}{K_{f.500} \cdot K_{n.x}} \quad (6)$$

式中,  $\overline{R}_{m.x}$ 是被测样品X的测量平均值;  $K_{f.500}$ 是分馏效应修正系数;  $K_{n.x}$ 为被测样品X处的非线性修正系数。

## 五、误差分析与讨论

按前述系统校准的方法, 采用NBS标样做校准标准, 现在估计其误差大小:

每一次取样都测量近十个点, 而每个点计算机都给出一个标准偏差 $S_i$ (反映测量精度), 故应用联合标准偏差 $S_{in}$ 表达样品测量的内标准偏差。

$$S_{in}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m S_i^2}{m} \quad (7)$$

式中, m为测量的点数

n次取样的测量结果, 可计算测量的外标准偏差:

$$S_{ex}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (X_i - \overline{X})^2}{(n-1)} \quad (8)$$

这样, 被测样品n次测量的总标准偏差:

$$S^2 = S_{ex}^2 + S_{in}^2 \quad (9)$$

这里应当指出：当丰度比在20到0.05范围内时， $S_{in}$ 的影响小于 $S_{ex}$ ；但当丰度比超出上述范围时， $S_{in}$ 比 $S_{ex}$ 的影响还要大，所以在总标准偏差中是不容易忽视的。

测量的相对随机总不确定度为：

$$r_{ac} = \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n} \cdot \bar{X}} \quad (10)$$

式中， $t_{\alpha}$ 为 $\alpha=0.05$ （95%置信度）时，斯图登特（Student）系数； $n$ 为取样次数； $S$ 为总标准偏差； $\bar{X}$ 为 $n$ 次取样的测量平均值。

下面还要考虑 $K_f$ 和 $K_n$ 修正所带进的误差影响。分馏效应修正系数 $K_f = \bar{R}_{m.500} / R_{T.500}$ ， $R_{T.500}$ 为NBS-500的理论值，它的误差是 $\pm 0.1\%$ ，与测量无关。因此， $K_f$ 修正所带来的误差影响为：

$$r_{K_f} = \left[ \left( \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n} \cdot \bar{X}} \right)^2 + r^2_{R_{T.500}} \right]^{1/2} \quad (11)$$

第一项为 $\bar{R}_{m.500}$ 测量的相对总随机不确定度。

非线性修正系数 $K_{n.x} = K_{f.x} / K_{f.500}$ ， $K_{f.x}$ 为除NBS-500外的其余标样的归一化值。

表2 用对数回归插人法修正UTB-926, 936, 976的测量值

样品号	标准样品	NBS-010				NBS-100	NBS-500
	被测样品		UTB-926	UTB-936	UTB-976		
1		0.010160	0.020410	0.031001	0.075381	0.113660	1.000668
2		0.010163	0.020387	0.030937	0.075303	0.113665	1.000308
3		0.010167	0.020396	0.030950	0.075382	0.113546	0.999674
4		0.010161	0.020469	0.030952	0.075356	0.113583	0.999955
5		0.010165	0.020436	0.030947	0.075430	0.113667	1.000657
6		0.010162	0.020435	0.030970	0.075386	0.113690	1.000610
7		0.010169	0.020408	0.030980	0.075419	0.113618	0.999925
8		0.010157	0.020449	0.030988			1.000094
9			0.020418	0.030947			
10			0.020415	0.030979			
$R_{58}$		0.010163	0.020422	0.030965	0.075380	0.113630	1.000236
外相对标准偏差 ( $S/\bar{X}$ )		0.038%	0.10%	0.069%	0.056%	0.045%	0.038%
$R_{58.T}$ (理论值)		0.010140				0.113595	0.999698
$K_{f.x}$		1.002268				1.000308	1.000538
$K_{n.x}$		1.001729	1.001129	1.000969	1.000627	0.999770	1
$R_{c.x}$ (修正值)			0.020388	0.030918	0.075292		

所以, 一般情况下, 分子与分母的误差近似相等而又不相关, 因此:

$$r_{K_n} \cong \sqrt{2} \cdot r_{K_f} \quad (12)$$

当丰度比在20到0.05范围以外时,  $K_{f,x}$  的误差应按(11)式计算后, 再求  $K_n$  的总误差。

综合上述分析, 故测量结果修正值的总误差表达式为:

$$r_{总}^2 = r_{R_{m,x}}^2 + r_{K_f}^2 + r_{K_n}^2 \quad (13)$$

本文所讨论的系统校准方法的观点是同ASTM标准分析方法的观点一致的<sup>[8]</sup>。但在具体修正方法上, 未见他们有更详细的说明, 我们是根据自己的实践总结提出的。其特点如下:

1. 仅用NBS-500标样独立求出分馏效应修正系数;
2. 以其它标准样品分别求出相应的非线性修正系数;
3. 指出了非线性修正系数  $K_n$  与丰度比的对数值呈直线关系;
4. 用直线回归法近似分馏曲线, 从测量的相关系统  $\gamma$  来看, 相关性是相当紧密的, 证明这种作法是可行的。同样, 非线性系数  $K_n$  与  $\log R$  的相关性也明显优于  $K_n$  与  $R$  的相关性。
5. 依据统计理论对误差的传递作了深入的分析, 结果是可靠的。

### 参 考 文 献

- [1] E. L. Garner et al., NBS Spec. Publ., 260-27, 1971.
- [2] L. J. Moore et al., Adv. in Mass Spectrom., Vol. 7A, 1978, P. 448.
- [3] Paul de Bièvre, Adv. in Mass Spectrom. Vol. 7A, 1978, P. 395.
- [4] K. Habfast, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 51 165-189 (1983)
- [5] K. Habfast et al., Finnigan MAT Application Note No. 43, 1980.
- [6] R. G. D. 斯蒂尔, J. H. 托里著, 杨纪珂, 孙长鸣译, “数理统计的原理和方法”, 科学出版社, 1979.
- [7] TID-7029 (2nd Ed.), 1972.
- [8] ASTM, C697-80a.
- [9] 杨树贵等, “质谱学杂志” Vol. 4, No. 1, 29 (1983)

## System Calibration on Determination of Uranium Isotope

Chen Maolin, Hua Yongming, You Wencai,

Chen Jinhua and Zhao Zhonggang

Received 22, Nov. 1985

### Abstract

This article puts forward a reliable accurate method of system calibration for thermal ionization mass spectrometry of uranium isotope.

First of all, the authors recognize that the significant systematic error results from fractionation effect and nonlinearity of measuring circuit including the collector. The residual error factors are treated as random errors. The systematic error could be corrected by means of two correction factors, i. e. fractionation correction factor and nonlinearity correction factor.

The described above method had been adopted with NBS SRMs as the calibration standards, the accuracy could be better than 0.3% in the abundance ratio range of 200:1 to 1:200.