

激光共振电离质谱及其在核技术中的应用

沈小攀, 王文亮, 翟利华, 邓 虎, 韦冠一,
徐 江, 袁祥龙, 汪 伟, 方 随, 李志明

(西北核技术研究院, 陕西 西安 710024)

摘要: 激光共振电离质谱是激光共振电离技术和质谱技术相结合的一种新型质谱分析技术, 具有高元素选择性和高灵敏度的特点, 能有效克服商业质谱仪存在的同量异位素干扰难题。为满足复杂基体干扰下超痕量核素分析测量的需求, 实验室研制了一台基于磁-电双聚焦质量分析器的激光共振电离质谱仪。该装置的质量分析器采用正向 Nier-Johnson 型双聚焦结构, 由柱形静电分析器和扇形磁质量分析器组成。本文介绍了仪器质量分析器的结构和理论参数, 并对其进行理论仿真与实验测试。结果表明, 该仪器实现了方向和能量双方向聚焦, 具有较小的高阶像差, 仪器的水平方向放大率为 0.78, 质量色散达到 500 mm, 当源狭缝宽度 0.25 mm、探测器入口狭缝宽度 0.65 mm 时, 质量分辨率(10%峰谷)达到 580 左右, 接近质量分辨率的理论极限 605。最后, 介绍了本实验室利用该仪器开展的分析测量工作, 展示了该装置在强同量异位素干扰下超痕量核素测量方面的部分应用情况。

关键词: 激光共振电离质谱(RIMS); 双聚焦; 像差; 核技术

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2019)05-0477-08

doi: 10.7538/zpxb.2019.0098

Resonance Ionization Mass Spectrometry and Its Application in Nuclear Technology

SHEN Xiao-pan, WANG Wen-liang, ZHAI Li-hua, DENG Hu, WEI Guan-yi,

XU Jiang, YUAN Xiang-long, WANG Wei, FANG Sui, LI Zhi-ming

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract: Resonance ionization mass spectrometry is a new mass spectrometry technology formed by the combination of resonance ionization technology and mass spectrometry technology, which has the characteristics of element selectivity and high sensitivity, and can effectively overcome the problem of isobaric interference faced by commercial mass spectrometer. In order to meet the application requirement of ultra-trace nuclide analysis and measurement under complex matrix interference, a laser resonance ionization mass spectrometer based on magnetic-electric double focusing mass analyzer was developed in the laboratory. A forward Nier-Johnson double focusing structure, which was consisted

收稿日期: 2019-07-19; 修回日期: 2019-07-25

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ250003)资助

作者简介: 沈小攀(1986—), 男(汉族), 湖北钟祥人, 助理研究员, 从事质谱仪器技术研究。E-mail: shenxiaopan@nint.ac.cn

通信作者: 李志明(1973—), 男(汉族), 湖北浠水人, 研究员, 从事质谱学方法研究。E-mail: lizhiming@nint.ac.cn

of a cylindrical electrostatic analyzer and a sector magnetic mass analyzer was adopted for the mass analyzer. Firstly, the structure and theoretical parameters of the mass analyzer were introduced. Secondly, the results of theoretical simulation and experimental test were given. It showed that the instrument had achieved bidirectional focusing of direction and energy, and had small higher order aberration. The horizontal magnification and mass dispersion of the instrument were 0.78 and 500 mm, respectively. When the width of the source slit was 0.25 mm and the width of the detector entrance slit was 0.65 mm, the mass resolution (10% valley) reached about 580, which was close to the theoretical limit of mass resolution. Finally, the analysis and measurement work carried out by the laboratory on the instrument was introduced, and some applications of the device in ultra-trace radionuclide measurement under strong isotope interference were shown.

Key words: resonance ionization mass spectrometry (RIMS); double focusing; aberration; nuclear technology

质谱法作为元素定量和同位素比值测量最准确的分析方法,广泛应用于核燃料循环工业中。自质谱技术诞生以来,同量异位素、复合离子以及基体效应等问题一直困扰着从事质谱分析及应用研究的科技工作者,因此,有必要寻求一种能够有效克服复杂背景干扰的高灵敏质谱分析技术。

随着对激光与原子相互作用过程认识的深入和可调谐激光器技术的发展,Hurst等^[1-2]和Letokhov等^[3]于20世纪70年代初建立了激光共振电离光谱技术(resonance ionization spectroscopy, RIS),利用可调谐激光选择性电离特定的原子,成为具有元素选择性的特殊电离技术。鉴于激光共振电离技术的优势,20世纪70年代末,Beekman等^[4]提出了激光共振电离光谱和质谱相结合的概念,建立了激光共振电离质谱技术(resonance ionization mass spectrometry, RIMS)。该技术兼备激光光谱技术和质谱技术的优点,同时具有较高的元素选择性和灵敏度的特点,能有效克服热表面电离质谱(TIMS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等固有的同量异位素和复合离子干扰难题。鉴于RIMS在复杂基体干扰下超痕量核素分析方面的优势,国外许多从事核技术研究的科研机构(如德国Mainz大学^[5-6]、英国Manchester大学^[7]、欧洲核子研究组织(CERN)^[8]、日本原子能研究所^[9]、美国阿贡国家实验室^[10-11]等)依据自身应用需求,开发出多种类型

的RIMS装置,并应用于核环境、核取证、核物理、核安全、天体物理等领域,是复杂基体干扰下超痕量核素分析的有效方法。

文献^[5-11]中报道的RIMS装置大多采用反射式飞行时间质量分析器,离子探测器采用微通道板,其优势在于结构简单、易实现高分辨,可获得全质量范围的图谱。但由于其动态范围仅为4~5数量级,信噪比低,不利于低丰度同位素的准确测量。为克服这一缺点,实验室基于磁-电双聚焦质量分析器研制了一台具备多离子接收功能的RIMS仪器,以期满足强同量异位素干扰下超痕量长寿命核素的测量。本文首先对RIMS仪器中使用的磁-电双聚焦质量分析器的结构参数进行详细介绍,然后对该仪器在强同量异位素干扰下,超痕量长寿命核素测量方面的部分应用情况进行简单介绍。

1 结构及参数

RIMS分析的基本过程是:样品通过某种方式原子化后,被激光选择性共振激发与电离,产生的离子送入质量分析器进行质谱分析。RIMS装置主要由可调谐激光器、原子化源、质量分析器、数据采集和处理等部分组成。实验室研制的RIMS装置中,可调谐激光器采用自行研制的10 kHz重复频率Nd:YAG激光器(532 nm)泵浦的染料激光器,原子化源采用电加热带式或腔式结构,文献之中已有论述^[12-14]。下面重点介绍磁-电双聚焦质量分析器部分。

1.1 离子光学理论

假设离子相对于参考轨迹的初始坐标(像空间) Z_i 可由式(1)表示^[15]:

$$Z_i = \begin{pmatrix} x_i \\ a_i \\ y_i \\ b_i \\ \delta_i \\ \gamma_i \end{pmatrix} \tag{1}$$

其中, x_i 和 a_i 为离子水平方向的初始位置和斜率, y_i 和 b_i 为离子垂直方向的初始位置和斜率, δ_i 为相对能量发散, γ_i 为相对质量发散。离子经过自由飞行以及电磁透镜作用后,终点处相对于参考轨迹坐标 Z_f 可以表示成初始坐标 Z_i 的函数,示于式(2):

$$Z_f = M(Z_i) \tag{2}$$

对式(2)进行泰勒展开,可得到终点处水平位置 x_f 的泰勒展开表达式,示于式(3):

$$\begin{aligned} x_f = & (x|x)x_i + (x|a)a_i + (x|\delta)\delta_i + \\ & (x|\gamma)\gamma_i + (x|xx)x_i^2 + (x|xa)x_ia_i + \\ & (x|aa)a_i^2 + (x|yy)y_i^2 + (x|yb)y_ib_i + \\ & (x|bb)b_i^2 + \cdots \end{aligned} \tag{3}$$

式(3)的前4项为离子光学的一阶系数, $(x|x)$ 为放大率, $(x|a)$ 为方向聚焦系数, $(x|\delta)$ 为能量色散系数, $(x|\gamma)$ 为质量色散系数;后几项为主要的二阶像差,对于高分辨质谱应尽量消除这些系数;其他二阶及更高阶的像差对 x_f 的影响很小,可忽略。对于磁电双聚焦质量分析器,当满足能量和方向聚焦条件时,即 $(x|a)$ 和 $(x|\delta)$ 均等于0,质量分辨能力(resolution power, RP)可由式(4)计算得到^[16]:

$$RP = \frac{(x|\gamma)}{(x|x) \cdot S_s + \Delta} \tag{4}$$

其中, S_s 为源狭缝宽度, Δ 为二阶及更高阶像差之和。因此,在进行高分辨质谱设计时,除尽量消除高阶像差之外,还可根据情况提高质量色散,减小水平方向放大率。为使质量扫描过程中获得平顶峰,接收器入口狭缝的宽度一般为像宽的3~4倍,若接收器入口狭缝宽度为 S_c ,则系统10%峰谷的质量分辨率(mass resolution, MR)可由式(5)近似计算得到:

$$MR_{10\%} = \frac{(x|\gamma)}{S_c + ((x|x) \cdot S_s + \Delta) \cdot 0.9} \tag{5}$$

1.2 结构及理论参数

磁-电双聚焦质量分析器采用正向 Nier-Johnson 型双聚焦结构^[16],由静电分析器(ESA)和扇形磁质量分析器组成。静电分析器采用柱面结构,以方便加工和组装。磁分析器入口和出口处的极靴设计成圆弧形,使质量聚焦平面旋转至与参考轨迹垂直^[17],以方便离子探测器的布局,并减小二阶像差。这两种分析器的结构尺寸列于表1。

表 1 柱面静电分析器和扇形磁质量分析器尺寸
Table 1 Dimensions of cylindrical electrostatic analyzer and sector magnetic mass analyzer

参数 Parameters	静电分析器 ESA	磁分析器 Magnetic analyzer
偏转角/度	65	90
偏转半径/mm	360	250
电极间距/mm	22	—
磁极间距/mm	—	12
入射漂移距离/mm	646.40	250
入射倾角/度	—	0
入口半径/mm	—	160.99 ¹⁾
出射漂移距离/mm	90.50	500
出射倾角/度	—	26.57
出口半径/mm	—	−139.75 ²⁾

注:—表示无此参数;1)正值表示外凸;2)负值表示内凹

根据离子光学像差理论^[18],分别计算了静电分析器、磁分析器以及磁-电组合分析器的一阶和主要的二阶参数,结果列于表2。

从表2可知:1)静电分析器的能量色散为250 mm,磁分析器的能量色散为500 mm,而磁分析器的放大率为−2,在焦平面处两者的能量色散刚好抵消^[16],能够满足能量聚焦的条件;2)静电分析器的放大率为−0.39,磁分析器的放大率为−2,因此总的放大率为0.78,相对于源狭缝,焦平面处成一个缩小的像,有利于实现更高的分辨率;3)磁、电分析器组合后,主要的二阶像差系数中有4项等于0,且另外两项系数也较小,在低分辨条件时,对像差的贡献可忽略。

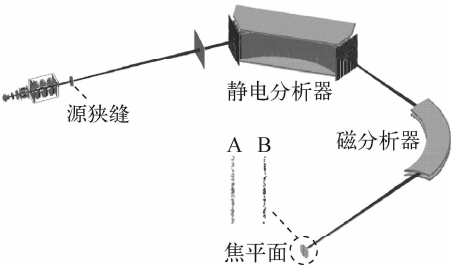
表 2 静电分析器、磁分析器和磁-电组合分析器的一阶、二阶参数
Table 2 First and second order parameters of electrostatic analyzer,
magnetic analyzer and their combination analyzer

参数 ¹⁾ Parameters		静电分析器 ESA	磁分析器 Magnetic analyzer	磁电组合分析器 E-M analyzer
一阶系数	$\langle x x\rangle$	-0.39	-2	0.78
	$\langle x a\rangle/(\text{m/rad})$	0	0	0
	$\langle x \delta\rangle/\text{mm}$	250	500	0
	$\langle x \gamma\rangle/\text{mm}$	0	500	500
二阶像差因子	$\langle x xx\rangle/\text{m}^{-1}$	-3.9	2.2	1.1
	$\langle x xa\rangle/\text{rad}^{-1}$	-5.4	1.6	0
	$\langle x aa\rangle/(\text{m/rad}^{-2})$	-2.0	-0.61	-0.08
	$\langle x yy\rangle/\text{m}^{-1}$	0	0	0
	$\langle x yb\rangle/\text{rad}^{-1}$	0	0	0
	$\langle x bb\rangle/(\text{m/rad}^{-2})$	-0.25	-0.5	0

注:1) 计算时,假设电、磁场均为理想边界

1.3 软件模拟

为验证 1.2 节中给出的理论参数,利用离子光学仿真软件 SIMION 8.1 (Scientific Instrument Services 公司产品)^[19]对上述磁-电双聚焦质量分析器的结构参数进行仿真模拟。源狭缝的宽度为 0.25 mm,高度为 5 mm,质荷比为 m/z 151、153,其中 m/z 153 的总能量为 8 000 eV,而 m/z 151 的总能量一部分为 7 980 eV,另一部分为 8 000 eV。为符合实际装配,静电分析器前后均放置地屏蔽板,仿真结果示于图 1。



注:A. m/z 151,总能量为 7 980 eV 和 8 000 eV;
B. m/z 153,总能量为 8 000 eV

图 1 磁-电双聚焦质量分析器的离子轨迹模拟
Fig. 1 Ion trajectory simulation
of double-focus mass analyzer

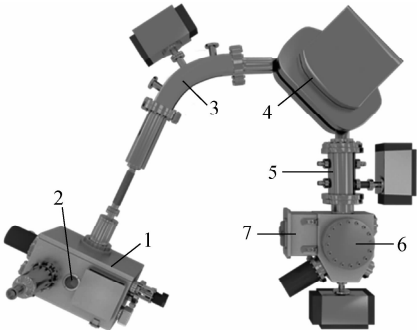
从图 1 可知,不同质量的离子均聚焦良好,表明焦平面与参考轨迹垂直;相同质量、不同能

量的离子在焦平面处位置重合,表明能够满足能量聚焦条件。值得注意的是,离子束并未出现弯曲现象,验证了表 2 中的 $\langle x|yy\rangle$ 项等于 0 是正确的^[18]。

2 参数测试

2.1 仪器

基于上述离子光学结构参数,实验室研制了一台基于磁-电双聚焦质量分析器的激光共振电离质谱仪,其结构外观(俯视)示于图 2。
仪器的源狭缝宽度为 0.25 mm,探测器入口狭缝宽度为 0.65 mm。离子探测器由固



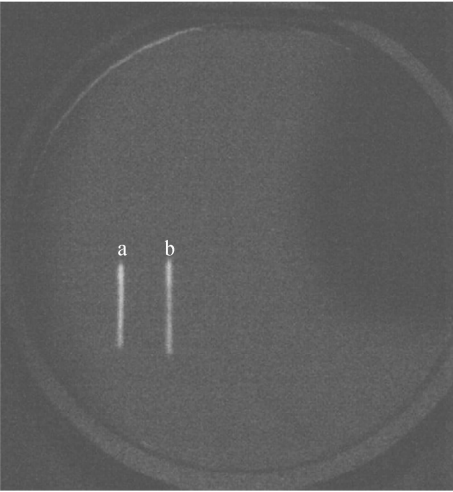
注:1. 离子源腔;2. 激光束石英窗口;3. 静电分析器;
4. 磁分析器;5. 双四极变焦透镜;6. 探测器腔;
7. 法拉第杯前放室

图 2 磁-电双聚焦质谱仪结构外观(俯视)图
Fig. 2 Structure and appearance
of double-focus mass spectrometer (overlooking)

定位置的法拉第杯和二次电子倍增器组成,其中法拉第杯的最大通道数为8个,倍增器的最大通道数为4个。为实现不同质量离子束的同时接收探测,在磁分析器和探测器之间安装有双四极 Zoom 透镜^[20],以实现探测器平面上离子束间距的缩放。法拉第杯前置放大器的高阻为 $10^{11} \Omega$,法拉第杯前放室的温度控制在 $(40 \pm 0.01) ^\circ\text{C}$,以减少实验室环境的影响。

2.2 测试结果

2.2.1 离子束成像测试 通过离子束成像使离子束的实际状态肉眼可见,可直观判断离子光学学的效果,如聚焦、弯曲、倾斜等。为此,将实验室自行研制的离子成像装置安装于质谱仪的焦平面处,对¹⁵¹Eu和¹⁵³Eu离子束进行成像显示,实拍照片示于图3。实验过程中,透镜加速高压为8000V。



注:a. ¹⁵¹Eu离子束;b. ¹⁵³Eu离子束
图3 离子束成像照片
Fig. 3 Photo of ion beam imaging

结果表明,离子束成像清晰,未出现弯曲、倾斜等现象,与理论计算及模拟预测一致。但受限于成像装置功能,该方法无法对系统的质量分辨等参数进行测试。

2.2.2 谱峰测试 测试实验时,拆下离子成像装置,将多通道离子探测器安装在焦平面处,探测对象仍是¹⁵¹Eu和¹⁵³Eu离子。为测试能量聚焦特性,在其他条件不变的情况下,分别在加速高压7980V和8000V时扫描¹⁵¹Eu离子的质

谱峰,结果示于图4。两次扫描的质谱峰基本重合,验证了质谱仪的能量聚焦特性。

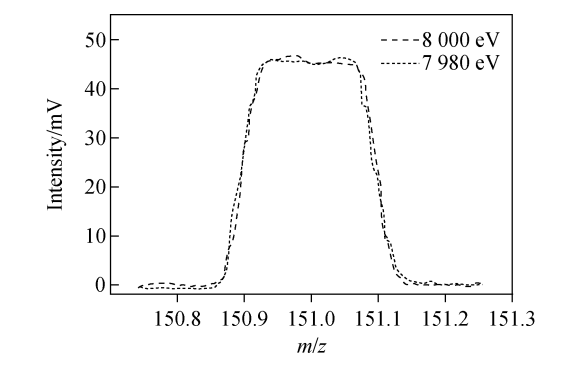


图4 能量聚焦测试结果
Fig. 4 Results of energy focusing test

同时,由5%质谱峰宽可计算得到质谱仪的质量分辨率实测值约为580。在忽略高阶像差时,将源狭缝宽度0.25mm和探测器入口狭缝宽度0.65mm代入式(5),可计算得到质量分辨率的理论极限约为605。质量分辨率实测值接近理论极限,表明离子光学系统的高阶像差对离子束成像造成的影响较小。

3 分析应用

3.1 同位素稀释法测量¹⁷³Lu、¹⁷⁴Lu的绝对量

¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu是放射性核素,通常用 γ 谱仪测量其放射性强度, γ 绝对强度的不确定度是定量不确定度的主要来源。为准确测定¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu的 γ 绝对强度,需要对放射性源中的¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu进行准确定量。

在串列加速器上通过辐照高纯镱靶制备了¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu同位素,反应通道为¹⁷³Yb(p,n)¹⁷³Lu、¹⁷⁴Yb(p,n)¹⁷⁴Lu。而辐照生产的样品经化学分离后,天然核素¹⁷³Yb和¹⁷⁴Yb的含量仍然比¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu高2~3个量级。借助实验室研制的RIMS装置,采用¹⁷⁶Lu作为同位素稀释剂,对样品中¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu的绝对量进行准确测定^[21]。测量过程中固定第一步、第三步激光波长,通过扫描第二步激光波长以克服能级的同位素位移和超精细结构对测量结果的影响。最终¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu的RIMS同位素稀释法定量的相对不确定度为 $\pm 1\%$,并获得了¹⁷³Lu和¹⁷⁴Lu的 γ 绝对强度。

3.2 强铀干扰下钷的同位素分析

铀产品中痕量钷的同位素分析在核查、核保障及核取证等领域具有重要作用,钷同位素的丰度信息($^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 、 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 等)可以指示产品的生产过程、工艺及用途。常规的质谱分析方法(如TIMS、ICP-MS)在进行钷同位素分析时,会受到 ^{238}U 对 ^{238}Pu 的同量异位素干扰,以及复合离子 $^{238}\text{UH}^+$ 对 ^{239}Pu 的干扰。铀产品中的铀钷比通常在 $10^{10}\sim 10^{12}$ 量级,需要对样品进行仔细的化学分离,除去样品中的铀,才能对其中的超痕量钷同位素进行分析。目前,化学分离法对铀的去污因子可以达到 $10^6\sim 10^8$ 量级^[22],但铀对钷的干扰仍较严重。

基于研制的RIMS装置,研究了强铀干扰下的钷同位素分析技术,通过钷的共振电离光谱实验获得了一条具有较大电离截面的三色三光子共振电离路径^[23]。钷的化学性质较活泼,为提高钷的检出效率,制备了具有金属钛包覆层的钷源^[24]。实验结果表明,RIMS方法对铀干扰的抑制能力达到 10^8 以上,且对钷的检出效率达到 2.5×10^{-4} ,是强铀干扰下超痕量钷同位素分析的有效方法。

3.3 乏燃料中 $^{121\text{m}}\text{Sn}$ 、 ^{126}Sn 的分析

锡是一种重要的核裂变产物,核裂变过程中会生成23种锡同位素,其中寿命较长的是 $^{121\text{m}}\text{Sn}$ (55 a)和 ^{126}Sn ($2.3\times 10^5\sim 2.5\times 10^5$ a),在乏燃料元件的后处理中需要考虑 $^{121\text{m}}\text{Sn}$ 和 ^{126}Sn 的含量及其长期剂量的贡献,与此同时, $^{121\text{m}}\text{Sn}/^{126}\text{Sn}$ 还在一定程度上反映了中子谱的硬度。常规质谱在对 $^{121\text{m}}\text{Sn}$ 和 ^{126}Sn 进行分析时,容易受到同量异位素带来的谱峰干扰(如 ^{121}Sb 对 $^{121\text{m}}\text{Sn}$ 、 ^{126}Te 对 ^{126}Sn)。

基于研制的RIMS装置,通过测量锡的共振电离光谱,确认了锡的一条三色三光子共振电离路径^[13];通过将样品与氧化石墨烯混合制样,有效提高了锡样品的电热原子化效率,锡的检出效率达到 3×10^{-5} 以上^[13]。该方法对碲、锑干扰的抑制能力达到 10^8 以上,已被应用于乏燃料中超痕量 $^{121\text{m}}\text{Sn}$ 和 ^{126}Sn 的测量^[25]。

4 结论

为满足强同量异位素干扰下超痕量长寿命核素的测量需求,本实验室研制了一台基于磁-

电双聚焦质量分析器的RIMS仪器。理论和实验研究均表明,该分析器实现了方向和能量双向聚焦,并具有较小的高阶像差。通过介绍其在长寿命核素分析方面所开展的工作,展示了该RIMS仪器在强基体干扰下超痕量核素测量方面的应用情况。

参考文献:

- [1] HURST G S, PAYNE M G, NAYFEH M H, JUDISH J P, WAGNER E B. Saturated two-photon resonance ionization of He ($^2\text{S}_1$) [J]. Chemical Physics Letters, 1975, 75 (3): 468-472.
- [2] HURST G S, PAYNE M G, KRAMER S D, YOUNG J P. Resonance ionization spectroscopy and one-atom detection [J]. Reviews of Modern Physics, 1979, 51 (4): 767-819.
- [3] AMBARTZUMIAN R V, LETOKHOV V S. Selective two-step (STS) photoionization of atoms and photodissociation of molecules by laser radiation [J]. Applied Optics, 1972, 11 (2): 354.
- [4] BEEKMAN D W, CALLCOTT T A, KRAMER S D, ARAKAWA E T, HURST G S, NUSSBAUM E. Resonance ionization source for mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry & Ion Physics, 1980, 34 (1/2): 89-97.
- [5] SCHÖNBERG P, MOKRY C, RUNKE J, SCHÖNENBACH D, STÖBENER N, THÖRPOSPIECH P, TRAUTMANN N, REICH T. Application of resonance ionization mass spectrometry for ultra-trace analysis of technetium [J]. Analytical Chemistry, 2017, 89 (17): 9 077-9 082.
- [6] LAATIAOUI M, LAUTH W, BACKE H, BLOCK M, ACKERMANN D, CHEAL B, CHHETRI P, DÜLLMANN C E, van D P, EVEN J, FERRER R, GIACOPPO F, GÖTZ S, HEBBERBER F P, HUYSE M, KALEJA O, KHUYAGBAATAR J, KUNZ P, LAUTENSCHÄGER F, MISTRY A K, RAEDER S, RAMIREZ E M, WALTHER T, WRAITH C, YAKUSHEV A. Atom-at-a-time laser resonance ionization spectroscopy of nobelium [J]. Nature, 2016, 538 (7 626): 495-498.

- [7] CROWTHER S A, MOHAPATRA R K, TURNER G, BLAGBURN D J, GILMOUR J D. Characteristics and applications of RELAX, an ultrasensitive resonance ionization mass spectrometer for xenon[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(7): 938-947.
- [8] COCOLIOS T E, AL SURADI H H, BILLOWES J, BUDINČEVIĆ I, de GROOTE R P, de SCHEPPER S, FEDOSSEEV V N, FLANAGAN K T, FRANCHOO S, GARCIA RUIZ R F, HEYLEN H, LE BLANC F, LYNCH K M, MARSH B A, MASON P J R, NEYENS G, PAPUGA J, PROCTER T J, RAJABALI M M, ROSSEL R E, ROTHE S, SIMPSON G S, SMITH A J, STRASHNOV I, STROKE H H, VERNEY D, WALKER P M, WENDT K D A, WOOD R T. The collinear resonance ionization spectroscopy (CRIS) experimental setup at CERN-ISOLDE[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2013, 317: 565-569.
- [9] IWATA Y, ITO C, HARANO H, LGUCHI T. Performance evaluation of a resonance ionization mass spectrometer developed for the FFDL system of fast reactors[J]. *Journal of Nuclear Science & Technology*, 2014, 51(4): 465-475.
- [10] SAVINA M R, PELLIN M J, TRIPA C E, VERYOVKIN I V, CALAWAY W F, DAVIS A M. Analyzing individual presolar grains with CHARISMA[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(17): 3 215-3 225.
- [11] STEPHAN T, TRAPPITSCH R, DAVIS A M, PELLIN M J, ROST D, SAVINA M, YOKOCHI R, LIU N. CHILI-the Chicago Instrument for Laser Ionization-a new tool for isotope measurements in cosmochemistry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2016, 407: 1-15.
- [12] 王文亮, 李志明, 沈小攀, 徐江, 翟利华, 邓虎, 韦冠一. 用于原子能级结构研究的激光共振电离光谱系统[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(12): 3 653-3 657.
- WANG Wenliang, LI Zhiming, SHEN Xiaopan, XU Jiang, ZHAI Lihua, DENG Hu, WEI Guanyi. A laser resonance ionization spectroscopy apparatus for study on atomic energy level[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(12): 3 653-3 657(in Chinese).
- [13] 沈小攀, 李志明, 王文亮, 翟利华, 邓虎, 徐江, 韦冠一, 汪伟. 激光共振电离质谱法测量锡的同位素比[J]. *分析化学*, 2017, 45(3): 342-347.
- SHEN Xiaopan, LI Zhiming, WANG Wenliang, ZHAI Lihua, DENG Hu, XU Jiang, WEI Guanyi, WANG Wei. Measurement of tin isotope ratios by laser resonance ionization mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(3): 342-347(in Chinese).
- [14] SHEN X P, WANG W L, ZHAI L H, DENG H, XU J, YUAN X L, WEI G Y, WANG W, FANG S, SU Y Y, LI Z M. New spectroscopic data on high-lying excited even-parity levels of atomic neodymium[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 145: 96-98.
- [15] TAYA S, HIROSE H, TSUYAMA H, MATSUDA H. Second-order image aberration correction of double-focusing mass spectrometers by electrostatic hexapole lens[J]. *Nuclear Instruments and Methods*, 1978, 152(2/3): 407-414.
- [16] 季欧. 质谱分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [17] BHATIA R K, KUMAR Y, REDDY K P, YADAV V K, RAVISANKAR E, SAHA T K, NATARAJU V, HANDU V K. Rotation of focal plane of magnetic analyzer in an isotope ratio mass spectrometer using curved shims[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 313: 36-40.
- [18] 西门纪业. 电子和离子光学原理及像差导论[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [19] MANURA D, DAHL D. Simion manual[M]. USA: Scientific Instrument Services, Inc, 2008.
- [20] CHEN Y C, ZHAI L H, DENG H, YUAN X L, LI Z M, ZHANG Q M. The design of electrostatic quadrupole zoom lens for fixed multi-collector system at mass spectrometer[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2016, 408: 1-8.
- [21] 李志明, 任向军, 邓虎, 徐江, 翟利华, 王长海, 张子斌, 朱凤蓉. ^{173}Lu 和 ^{174}Lu 的 LRIMS 同位素稀释法定量[J]. *质谱学报*, 2007, 28(增刊): 90-91.
- LI Zhiming, REN Xiangjun, DENG Hu, XU Jiang, ZHAI Lihua, WANG Changhai, ZHANG Zibin, ZHU Fengrong. Determination of ^{173}Lu and ^{174}Lu by isotope dilution-LRIMS[J]. *Journal*

- of Chinese Mass Spectrometry Society, 2007, 28 (Suppl): 90-91(in Chinese).
- [22] 李力力, 李金英, 赵永刚, 常志远, 张继龙, 王同兴. 多接受电感耦合等离子体质谱法精确测量铀中痕量钚的同位素方法研究[J]. 质谱学报, 2009, 26(1): 6-10.
- LI Lili, LI Jinying, ZHAO Yonggang, CHANG Zhiyuan, ZHANG Jilong, WANG Tongxing. Studies on the precise measurement of isotope of trace plutonium in uranium by MC-ICP-MS[J]. Chinese Mass Spectrometry Society, 2009, 26 (1): 6-10(in Chinese).
- [23] 沈小攀, 李志明, 翟利华, 邓虎, 徐江, 韦冠一. 激光共振电离质谱法选择性电离铀钚混合物中的痕量钚[J]. 质谱学报, 2013, 34(5): 269-273.
- SHEN Xiaopan, LI Zhiming, ZHAI Lihua, DENG Hu, XU Jiang, WEI Guanyi. Selective ionization of trace plutonium from uranium-plutonium mixture by laser resonance ionization mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(5): 269-273(in Chinese).
- [24] 杨金铃, 丁有钱, 孙晓伟, 黄昆, 张生栋, 沈小攀, 李志明, 徐江. 激光共振电离质谱用钚源的制备及探测效率测定[J]. 原子能科学技术, 2018, 52(8): 1 353-1 358.
- YANG Jinling, DING Youqian, SUN Xiaoyi, HUANG Kun, ZHANG Shengdong, SHEN Xiaopan, LI Zhiming, XU Jiang. Preparation of Pu source for laser resonance ionization mass spectrometer and determination of detection efficiency [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2018, 52(8): 1 353-1 358(in Chinese).
- [25] WANG W L, SHEN X P, ZHAI L H, DENG H, LI Z M. Removal of isobaric interferences by laser resonance ionization mass spectrometry for determination of $^{126}\text{Sn}/^{121\text{m}}\text{Sn}$ ratio[C]. International Mass Spectrometry Conference, 2018.