

# 改良全蒸发技术测量铀同位素比

张继龙<sup>1</sup>, 纪建臣<sup>1</sup>, 骆无瑕<sup>1</sup>, 刘勇<sup>2</sup>, 王岚<sup>1</sup>,  
武朝辉<sup>1</sup>, 黎春<sup>1</sup>, 高雪梅<sup>1</sup>, 韩叶良<sup>1</sup>

(1. 国家核安保技术中心, 北京 102401; 2. 中国核动力研究设计院, 四川 成都 610213)

**摘要:**全蒸发热表面电离质谱(TE-TIMS)是测定铀主同位素比( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ )最经典的方法,但受限于强峰拖尾等因素影响,次同位素比( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ )的测量精密密度不高,存在偏差。本工作研究目标动态加热程序、动态和静态相结合接收程序、强峰拖尾校正、不同接收器效率校正、质量歧视校正等,建立了改良全蒸发-热表面电离质谱技术(MTE-TIMS)高精度测定铀同位素比的方法,通过测试标准物质验证方法的准确性和可靠性。结果表明:采用MTE-TIMS法测量 $^{235}\text{U}$ 丰度为2%的铀样品,其 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的方法精密密度分别为0.024%、0.06%和0.19%,测量值与参考值的偏差分别为0.025%、0.19%和0.38%。

**关键词:**改良全蒸发(MTE);铀同位素;动态法;热表面电离质谱(TIMS);全蒸发(TE)

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2023)01-0105-08

doi:10.7538/zpxb.2022.0093

## Modified Total Evaporation Method for Highly Precise Measurement of Uranium Isotopes Ratio

ZHANG Ji-long<sup>1</sup>, JI Jian-chen<sup>1</sup>, LUO Wu-xia<sup>1</sup>, LIU Yong<sup>2</sup>, WANG Lan<sup>1</sup>,  
WU Zhao-hui<sup>1</sup>, LI Chun<sup>1</sup>, GAO Xue-mei<sup>1</sup>, HAN Ye-liang<sup>1</sup>

(1. State Nuclear Security Technology Center, Beijing 102401, China;

2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

**Abstract:** Thermal ionization mass spectrometry (TIMS) is a well-established instrumental technique for accurately analyzing isotopes of elements with low first ionization potential. However, the measurement accuracy is affected due to the existence of the mass fractionation effect. Generally, applying the external standard method or total evaporation method is the most common way to correct the mass fractionation effect. Total evaporation (TE) technology is the most conventional method for uranium major isotope ratio measurement ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) using TIMS. However, due to the strong peak tailing of the major isotopes and other factors, the measurement precision and accuracy of minor isotope ratios ( $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ) are relatively low. In this study, the modified total evaporation (MTE) method for highly precise measurement of uranium isotopes ratios by TIMS was developed based on the research of dynamic heating procedures, dynamic and static receiving procedures, peak tailing correction, efficiency calibration of collectors and mass discrimination calibration. The accuracy and reliability of the MTE method were verified with different reference materials. The experiment

results showed that the yield of uranium oxide should be monitored and the related parameters should be precisely controlled to reduce the yield of uranium oxidation during measurement. This action could guarantee the effectiveness of the MTE measurement and improve the uranium samples utilization. The initial strength of  $^{187}\text{Re}^+$  played an important role in the ionization efficiency of uranium and the yield of uranium oxide. The optimal signal of  $^{187}\text{Re}^+$  should be set in the range of 0.17-0.22 V. When uranium samples with 2%  $^{235}\text{U}$  isotopic abundance were measured by the MTE method using TIMS, the measurement precisions of  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  were 0.024%, 0.06%, and 0.19%, and the bias between the measured value and reference value were 0.025%, 0.19%, and 0.38%, respectively. Compared to the TE method, the MTE method showed the same precision for the  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratio measurement. As for the MTE measurement of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios, the major uranium isotopes ( $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$ ) were used as an internal standard to overcome the mass fractionation effect. When the tailing effects were eliminated, the measurement precisions of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  ratios were improved by 5 to 10 times. As for sample amount, the TE method generally requires the uranium amount of less than 1  $\mu\text{g}$ , while 5  $\mu\text{g}$  is required for the MTE method.

**Key words:** modified total evaporation (MTE); uranium isotope; dynamic method; thermal ionization mass spectrometry (TIMS); total evaporation (TE)

在 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量中,全蒸发技术(TE)<sup>[1-3]</sup>有效地克服了样品在蒸发过程中的质量分馏效应,但次同位素 $^{234}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}$ 测量受 $^{235}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 拖尾的影响,无法得到准确结果。同时,在TE测量中,当开始数据采集后,程序不能中断进行峰位居中和离子流聚焦等参数调节。但在此期间,随着灯丝温度上升,离子源光学参数可能会发生变化,造成部分铀离子损失,使 $^{234}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}$ 测量误差偏大。此外,电子倍增器和法拉第杯之间的效率差异无法用质谱仪器自带的内部校正程序来获取。为此,2001年新不伦瑞克国家实验室(NBL)提出了改良全蒸发技术(MTE)用于测量铀同位素<sup>[4]</sup>,但因灯丝加温程序没有集成到质谱仪中,并且TIMS制样过程中带来的样品间差异性导致该方法操作复杂、繁琐,分析样品时故障率高达20%~30%。2003年,欧盟委员会联合研究中心标准物质与测量研究院(IRMM/JRC)将“动态目标强度概念”引入到灯丝加温程序中,改进了灯丝加热模式和测量的鲁棒性,但该方法仍存在一定问题。后来,由IRMM/JRC主导,联合NBL、国际原子能机构核保障分析服务办公室(SGAS/IAEA)、欧盟委员会联合研究中心超铀元素研究所

(ITU/JRC)等实验室历经4年时间共同开发和改进了MTE,于2011年首次进行报道<sup>[5]</sup>。之后,MTE被用作铀同位素标准物质定值和关键铀样品的同位素分析。

MTE技术较复杂,国际上仅有少数几个实验室掌握且使用,在国内尚无实验室进行相关报道。本工作拟研究建立MTE测量铀同位素比的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

Triton Plus型热电离质谱仪:美国Thermo Fisher公司产品,配有9个法拉第杯接收器(FC)、1个带有能量过滤器(RPQ)的二次电子倍增器(SEM),配置8个 $10^{11}\ \Omega$ 和2个 $10^{12}\ \Omega$ 高阻放大器,可与FC灵活搭配使用。

### 1.2 主要材料与试剂

Re带:纯度大于99.99%,厚0.04 mm。

铀样品(80001-02/U-PELLET):IAEA2017年核材料分析比对样品, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=1.9645\times 10^{-2}\pm 2.5\times 10^{-6}$  ( $k=2$ ), $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=1.708\times 10^{-4}\pm 8.0\times 10^{-7}$  ( $k=2$ ), $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}=2.58\times 10^{-5}\pm 1.0\times 10^{-6}$  ( $k=2$ )。

铀同位素丰度标准物质 (IRMM 184): IRMM 产品,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=7.262\ 3\times 10^{-3}\pm 2.2\times 10^{-6}$  ( $k=2$ ),  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=5.313\ 8\times 10^{-5}\pm 3.2\times 10^{-8}$  ( $k=2$ )。

铀同位素丰度标准物质 (CRM U030A): NBL 产品,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=3.316\ 7\times 10^{-2}\pm 2.7\times 10^{-5}$  ( $k=2$ ),  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=2.866\ 0\times 10^{-4}\pm 6.2\times 10^{-7}$  ( $k=2$ ),  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}=6.180\times 10^{-6}\pm 6.2\times 10^{-8}$  ( $k=2$ )。

铀同位素丰度标准物质 (CRM U100): NBL 产品,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=1.136\ 0\times 10^{-1}\pm 1.2\times 10^{-4}$  ( $k=2$ ),  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=7.536\times 10^{-4}\pm 2.2\times 10^{-6}$  ( $k=2$ ),  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}=4.225\times 10^{-4}\pm 1.1\times 10^{-6}$  ( $k=2$ )。

硝酸 (MOS 级, 经实验室 2 次亚沸蒸馏)、盐酸 (分析纯): 北京化学试剂研究所产品; 水: Mill-Q 超纯水, 电阻率  $>18.2\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

### 1.3 实验方法及条件

**1.3.1 Re 带预处理** 1) 剪带: 按约 1.8 cm 长度将 Re 带剪开。2) 清洗<sup>[6]</sup>: 将 Re 带浸泡在 5 mol/L 盐酸溶液中, 加热沸腾并保持 20 min, 取出后用去离子水漂洗多次, 再浸泡在去离子水中加热沸腾并保持 10 min, 最后在 105 °C 烘箱中烘干。3) 焊带: 利用焊带装置将清洗过的灯丝点焊到灯丝支架上。4) 除气: 将焊好的灯丝放入除气装置中, 设置去气程序; 当真空度达

到  $5\times 10^{-5}\ \text{Pa}$  后, 以 3 A/min 将灯丝电流升至 3.5 A; 保持 30 min 后, 将灯丝电流降至 0 A, 保持真空大于 4 h; 待灯丝冷却至室温后泄掉真空, 取出灯丝置于大气环境中保存备用。

**1.3.2 点样** 将 5  $\mu\text{g}$  铀样品以硝酸盐溶液形式点于样品带上, 在烘烤装置上以 0.3 A 加热电流将样品烤干, 加大电流至样品变为黑色后保持 10 s, 关闭加热电流。MTE 样品铀点样量均为 5  $\mu\text{g}$ , TE 样品铀点样量均为 1  $\mu\text{g}$ 。

**1.3.3 MTE 测量方法** MTE 测量程序由准备阶段、灯丝加热、动态接收、数据采集和动态目标加热 5 部分组成。

准备阶段: 1) 针对 FC, 用仪器自带程序做增益 (gain) 校正和基线 (baseline) 测量, 获取 FC 最佳工作参数; 2) 针对 SEM, 对其坪电压和暗电流进行测量, 获取 SEM 最佳工作参数; 3) 设置的动态接收程序列于表 1<sup>[7]</sup>, 并据此完成套杯操作。

加热阶段: 调节电离带加热电流, 当  $^{187}\text{Re}^+$  信号超过 30 mV 后进行峰位居中、光学参数聚焦; 继续调节电离带加热电流, 使  $^{187}\text{Re}^+$  信号达到一定的起始设置值 (0.1~0.25 V); 调节样品带加热电流, 当  $^{238}\text{U}^+$  信号超过 30 mV 后进行峰位居中、光学参数聚焦和灯丝位置聚焦; 继续调节样品带加热电流, 使  $^{238}\text{U}^+$  信号达到一定的起始设置值 (1~3 V)。

表 1 MTE 测量铀同位素动态接收程序

Table 1 Dynamic receiving procedure of uranium isotope measured by MTE

循环 Cycle	法拉第杯	法拉第杯	中心杯	法拉第杯	法拉第杯	法拉第杯	法拉第杯	积分时间 Integration time/s	停顿时间 Idle time/s
	L2	L1	法拉第杯/ 二次电子倍增器	H1	H2	H3	H4		
	FC L2	FC L1	C FC/SEM	FC H1	FC H2	FC H3	FC H4		
S1	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$		$^{238}\text{U}$		$^{238}\text{U}^{16}\text{O}$	0.13	2
S2	$^{234}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}^*$		$^{238}\text{U}$		$^{238}\text{U}^{16}\text{O}$	16.8	12
S3			$^{234}\text{U}^*$	$^{235}\text{U}$	$^{236}\text{U}$	$^{237}\text{U}$		8.39	8
S4	233.7	234.7	235.7*		237.7			8.39	8
S5	234.4	235.4	236.4*		238.4			8.39	8

注: 1) \* 代表离子信号由 SEM 接收, 其他离子信号由 FC 接收;

2) 此表适用于  $^{235}\text{U}$  富集度小于 5% 的铀样品, 当  $^{235}\text{U}$  富集度大于 5% 时, 所有铀离子的信号应改为由 FC 接收;

3) 积分时间为测量时间; 停顿时间为跳峰后放大电路恢复时间, 不采集数据;

4) 测量  $^{238}\text{U}^{16}\text{O}$  的目的是监测铀的氧化物产率

动态接收和数据采集:依据表 1 设置的动态接收程序,获取相应的测量数据。从 S1 到 S5 为 1 个循环(cycle),每 5 个循环为 1 组(block)。每 1 组完成测量后,对样品带加热电流执行动态目标加热程序,并执行峰位居中、光学参数聚焦和灯丝位置聚焦等操作。

动态目标加热:样品带加热电流由当前铀离子流强度、铀目标离子流强度以及当前样品带加热电流构成的二次函数(式 1)决定<sup>[5]</sup>,并由加热程序控制,实现动态目标铀的信号控制,以确保在一定时间内蒸发掉所有样品,完成数据采集,实现 TE 测量 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的模拟过程。

$$I_{i+1} = I_i + \left[ a \cdot \left( \frac{|T_i - M_i|}{T_i} \right)^2 + b \cdot \left( \frac{|T_i - M_i|}{T_i} \right) \right] \quad (1)$$

式中: $I_{i+1}$ 是第  $i+1$  组时样品带加热电流; $I_i$ 是第  $i$  组时当前样品带加热电流; $M_i$ 是第  $i$  组时铀信号实际强度; $T_i$ 是第  $i$  组时铀信号目标强度; $a$ 、 $b$ 为常数。

**1.3.4 数据校正及处理<sup>[5]</sup>** 质量歧视选择线性校正公式,示于式(2):

$$R_{\text{corr}} = R_{\text{meas}} \times [1 + (M_j - M_i) \cdot C] \quad (2)$$

式中, $C$ 为质量歧视因子, $R_{\text{corr}}$ 为 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 或 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的质量歧视校正值, $R_{\text{meas}}$ 为 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 或 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的测量值; $M_i$ 、 $M_j$ 为同位素的摩尔质量。质量歧视因子  $C$  由式(3)得到:

$$C = \frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{\left( \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{cert}}}{\left( \frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{meas}}} \right] \quad (3)$$

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 校正值得由拖尾校正和质量歧视校正后得到,示于式(4)。其中, $C$ 由每个循环中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量值及其参考值求得,并用于同一循环中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 质量歧视校正。

$$\left( \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{corr}} = (1 + 4 \cdot C) \left[ \left( \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{meas}} - \frac{1}{2} \left( \frac{233.7}{238} + \frac{234.4}{238} \right) \right] \quad (4)$$

$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 校正值得除对拖尾和质量歧视进行校正外,若 $^{236}\text{U}$ 是由 SEM 接收,还需校正 SEM/FC 的效率。其中, $C$ 由每个循环中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量值及其参考值(或用 MTE 最终 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量值)求得,并用于同一循环中 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 质量歧

视校正。

$$\left( \frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{corr}} = (1 + 2 \cdot C) \times \frac{1}{G} \times \left[ \left( \frac{^{236}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{meas}} - \frac{1}{2} \left( \frac{235.7}{238} + \frac{236.4}{238} \right) \right] \quad (5)$$

$$G = \frac{\left( \frac{^{234}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right)_{S3}}{\left( \frac{^{234}\text{U}}{^{235}\text{U}} \right)_{S2}} \times \frac{\left( \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{S2}}{\left( \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{S2} - \frac{1}{2} \left( \frac{233.7}{238} + \frac{234.4}{238} \right)} \quad (6)$$

式中, $G$ 是 SEM/FC 效率差的校正因子; $S2$ 和  $S3$ 分别是序列 2 和 3 中相应铀同位素测量值; $233.7/238$ 是序列 4 中 L2 杯测到的信号和序列 2 中 H2 杯测到的 $^{238}\text{U}$ 信号之比; $234.4/238$ 是序列 5 中 L2 杯测到的信号和序列 2 中 H2 杯测到的 $^{238}\text{U}$ 信号之比。

$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量遵循 TE 原理,将所有序列 2 中 $^{235}\text{U}$ 信号强度积分之和除以所有序列 2 中 $^{238}\text{U}$ 信号强度积分之和。

**1.3.5 数据评价** 测量结果偏差(Bias)由式(7)求得:

$$\text{Bias}(\%) = \frac{Z - \text{cert}}{\text{cert}} \times 100 \quad (7)$$

式中, $Z$ 是测量值; $\text{cert}$ 是有证标准物质参考值,用于评价方法。

式(8)用于确定分析方法是否存在统计显著偏差,如果  $En$  绝对值小于 1,则认为该方法的测量结果与参考值之差在合理预期内<sup>[8-9]</sup>。

$$En = \frac{z - \text{cert}}{2 \times \sqrt{s^2 + u_{\text{cert}}^2}} \quad (8)$$

式中, $s$ 是多次测量的标准偏差, $u_{\text{cert}}$ 是有证标准物质参考值的不确定度(包含因子  $k=1$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蒸发带加热电流、 $^{238}\text{U}$ 离子信号和 MTE 测量 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

动态目标加热依据式(1)和相应的逻辑进行判断,以确定下一组灯丝加热电流,确保在一定时间范围内蒸发掉所有的铀样品,并采集到足够数量的 $^{235}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}$ 全蒸发数据。MTE 测量 80001-02/U-PELLET 2 个平行样品(1 号样、2 号样)时的动态目标加热电流、 $^{238}\text{U}$ 信号强度、 $\text{UO}/\text{U}$ 以及 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 积分和之比的全过程分别示于图 1,图 2。可能是因为制样的问题,

使得2个样品呈现出较大的不同,2号样可能制样失败。1号样的 $UO/U$ 小于20%,样品带蒸发电流(EVA)保持在2 A以下。而2号样的 $UO/U$ 在50%左右,高点甚至达到90%,氧化物产率过高导致该样品 $^{238}U$ 信号波动较大,且大部分数据低于10 V。为维持一定强度的 $^{238}U$ 信号,需要增大EVA,在测量中期,EVA就已经超过2 A,较高的蒸发带电流加速了样品的蒸发速率。因此,测量过程中监测U氧化物产率,控制相关参数将U氧化物产率降低,可保证MTE测量的有效性,提升U样品的利用效率。

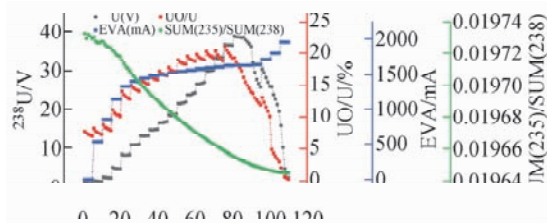


图1 1号样 MTE 样品加热过程

Fig. 1 MTE heating process of sample 1

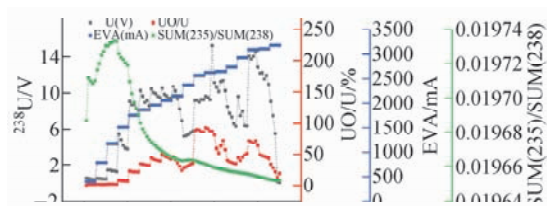


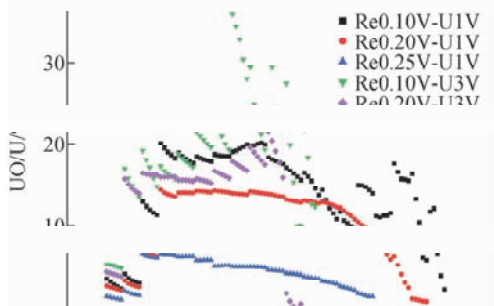
图2 2号样 MTE 样品加热过程

Fig. 2 MTE heating process of sample 2

TE技术期望样品被全部蒸发、电离,并被接收器接收,但这个假设并不成立。因为TIMS的电离效率和传输效率不高于0.5%,且在整个样品的蒸发过程中不稳定,因此,TE测量结果与真实值存在一定程度的偏差。对MTE而言,为提高 $^{234}U/^{238}U$ 和 $^{236}U/^{238}U$ 的测量精度,需执行一些附加操作使测量被中断,这些中断会引起数据丢失,类似于全蒸发技术未实现样品全接收。因此,有规律的中断对MTE测量 $^{235}U/^{238}U$ 没有明显影响,但前提是获取一定数量的有效数据。

## 2.2 U、Re 起始信号设置对铀氧化物产率和 U 电离效率的影响

MTE测量过程中,不同U和Re起始信号设置对铀氧化物产率的影响示于图3。随着蒸发电流的增大,氧化物产率增大,在测量后期,氧化物产率呈下降趋势,这与汤书婷等<sup>[10]</sup>的研究成果相吻合。在 $^{187}Re^+$ 起始信号保持相同的条件下, $^{238}U^+$ 起始强度越高,则 $UO/U$ 比越高;在 $^{238}U^+$ 起始信号保持相同的条件下, $^{187}Re^+$ 起始强度设置越高,则 $UO/U$ 比越低。



注:Re0.10V-U1V指 $^{187}Re^+$ 起始信号强度为0.10 V,

总铀离子起始信号强度为1 V,其他类似

图3 U、Re 起始信号设置对UO/U的影响

Fig. 3 Effect of U and Re initiation signal setting on UO/U

不同U、Re起始信号设置对铀电离效率的影响列于表2。在相同的涂样量下,当 $^{238}U^+$ 起始强度保持一致时(1 V),不同 $^{187}Re^+$ 起始信号会对U的电离效率有明显影响, $^{187}Re^+$ 起始信号从0.10 V升到0.25 V后,铀的电离效率从0.054%提高到0.1%。与此同时,当 $^{187}Re^+$ 起始信号保持一致时(0.1 V),不同 $^{238}U^+$ 起始强度设置也会对铀的电离效率有明显影响, $^{238}U^+$ 起始强度设置越高,铀的电离效率越低。因此,为提高铀的电离效率,需要降低 $^{238}U^+$ 起始信号强度,提高 $Re^+$ 起始信号强度。

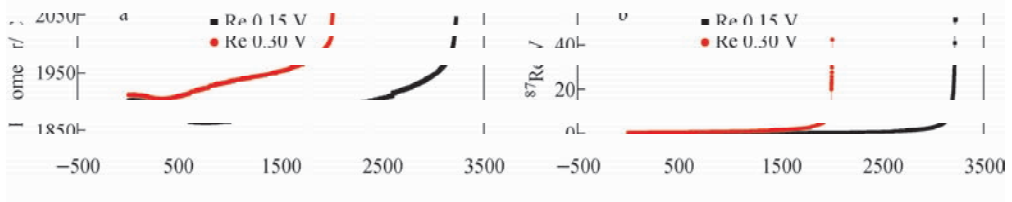
持续提升电离带的加热电流,Re的蒸发速率变大,电离带消耗加速,持续时间变短。起始信号强度在0.15 V和0.30 V条件下, $^{187}Re$ 离子信号强度及灯丝温度变化情况示于图4。 $^{187}Re^+$ 从起始强度0.15 V升高至10 V时持续

表 2 U、Re 起始信号设置对铀电离效率的影响

Table 2 Effect of U and Re initial signal setting on uranium ionization efficiency

次数 No.	$^{187}\text{Re}^+$ 起始信号强度 $^{187}\text{Re}^+$ initiation signal/V	$^{238}\text{U}^+$ 起始信号强度 $^{238}\text{U}^+$ initiation signal/V	U 电离效率 U ionization efficiency/%	温度 Temperature/ $^{\circ}\text{C}$
1	0.10	1	0.054	1780
2	0.15	1	0.058	1794
3	0.20	1	0.081	1802
4	0.25	1	0.098	1810
5	0.10	3	0.031	
6	0.20	3	0.039	

注:铀的电离效率由接收器接收到的所有铀离子信号总和(以原子数目计)除以铀的涂样量(以铀原子数计),其中因调节离子光学参数、峰居中以及灯丝位置聚焦等动作引起的信号中断部分,通过下一组中第1个循环的铀离子信号总和乘以中断时间估算得到



注:1 循环积分测量时间约为 5 s

图 4 起始强度在 0.15 V 和 0.30 V 下,  $^{187}\text{Re}$  信号强度 (a) 及灯丝温度 (b) 的变化Fig. 4 Variation of  $^{187}\text{Re}$  signal intensity (a) and filament temperature (b) under initial intensity of 0.15 V and 0.30 V

了 4.7 h, 之后呈指数快速上升;  $^{187}\text{Re}^+$  从起始强度 0.30 V 升高至 10 V 时持续了 2.7 h。一般情况下, 点样量为  $5\ \mu\text{g}$  铀样品, MTE 测量用时在 2~4 h 之间, 若  $^{187}\text{Re}^+$  起始信号强度设置过高, 电离带会提前烧断, 无法完成全蒸发。因此,  $^{187}\text{Re}^+$  起始信号强度设置在 0.17~0.22 V 范围内最佳。

### 2.3 铀同位素比测量结果

调节电离带加热电流, 当  $^{187}\text{Re}^+$  信号超过 30 mV 后进行峰位居中、光学参数聚焦; 继续调节电离带加热电流, 使  $^{187}\text{Re}^+$  信号达到 0.17 V。调节样品带加热电流, 当  $\text{U}^+$  信号超过 30 mV 后进行峰位居中、光学参数聚焦和灯丝位置聚焦; 继续调节样品带加热电流, 使  $\text{U}^+$  信号达到 1 V 后运行 MTE 程序。对 IRMM184、80001-02/U-PELLET、CRM U030A 以及 CRM U100 等 4 个不同来源的铀同位素标准物质进行测量, 每个样品测 3 个平行样。各样品的测量值、相对标准偏差 (RSD)、Bias、En 结果分别列于表 3~6, 铀同位素比测量结果均与参考值在不确定度范围内一致。

表 3 IRMM184 测量结果

Table 3 Measurement results of IRMM184

IRMM184	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
标准值	$5.3138 \times 10^{-5}$	$7.2623 \times 10^{-3}$
$U_{\text{corr}}$	$3.2 \times 10^{-8}$	$2.2 \times 10^{-6}$
测量值	$5.3124 \times 10^{-5}$	$7.2616 \times 10^{-3}$
RSD/%	0.137	0.015
Bias/%	-0.026	-0.010
En	-0.09	-0.03

表 4 80001-02/U-PELLET 测量结果

Table 4 Measurement results of 80001-02/U-PELLET

80001-02/ U-PELLET	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
标准值	$1.7080 \times 10^{-4}$	$1.9645 \times 10^{-2}$	$2.5800 \times 10^{-5}$
$U_{\text{corr}}$	$8.0 \times 10^{-7}$	$7.5 \times 10^{-6}$	$1.0 \times 10^{-6}$
测量值	$1.7112 \times 10^{-4}$	$1.9649 \times 10^{-2}$	$2.5887 \times 10^{-5}$
RSD/%	0.10	0.02	0.27
Bias/%	0.19	0.02	0.34
En	0.37	0.36	0.09

表 5 CRM U030A 测量结果

Table 5 Measurement results of CRM U030A

CRM U030A	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
标准值	$2.8660 \times 10^{-4}$	$3.1367 \times 10^{-2}$	$6.1800 \times 10^{-6}$
$U_{\text{corr}}$	$6.2 \times 10^{-7}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$5.2 \times 10^{-8}$
测量值	$2.8717 \times 10^{-4}$	$3.1378 \times 10^{-2}$	$6.1319 \times 10^{-6}$
RSD/%	0.01	0.007	0.07
Bias/%	0.20	0.03	-0.78
En	0.91	0.63	-0.91

表 6 CRM U100 测量结果

Table 6 Measurement results of CRM U100

CRM U100	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
标准值	$7.5360 \times 10^{-4}$	$1.1360 \times 10^{-1}$	$4.2250 \times 10^{-4}$
$U_{\text{corr}}$	$2.2 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-6}$
测量值	$7.5483 \times 10^{-4}$	$1.1362 \times 10^{-1}$	$4.2339 \times 10^{-4}$
RSD/%	0.01	0.022	0.05
Bias/%	0.16	0.02	0.21
En	0.56	0.15	0.75

表 7 MTE 和 TE 测量铀同位素的比较

Table 7 Comparison of uranium isotopes measured by MTE and TE

序号 No.	MTE			TE		
	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$
1	$1.7108 \times 10^{-4}$	$1.9643 \times 10^{-2}$	$2.5934 \times 10^{-5}$	$1.7180 \times 10^{-4}$	$1.9642 \times 10^{-2}$	$2.7120 \times 10^{-5}$
2	$1.7115 \times 10^{-4}$	$1.9653 \times 10^{-2}$	$2.5950 \times 10^{-5}$	$1.7130 \times 10^{-4}$	$1.9652 \times 10^{-2}$	$2.6590 \times 10^{-5}$
3	$1.7121 \times 10^{-4}$	$1.9654 \times 10^{-2}$	$2.5924 \times 10^{-5}$	$1.7140 \times 10^{-4}$	$1.9649 \times 10^{-2}$	$2.6840 \times 10^{-5}$
4	$1.7106 \times 10^{-4}$	$1.9643 \times 10^{-2}$	$2.5837 \times 10^{-5}$	$1.7200 \times 10^{-4}$	$1.9646 \times 10^{-2}$	$2.6830 \times 10^{-5}$
5	$1.7100 \times 10^{-4}$	$1.9648 \times 10^{-2}$	$2.5815 \times 10^{-5}$	$1.7150 \times 10^{-4}$	$1.9646 \times 10^{-2}$	$2.7210 \times 10^{-5}$
6	$1.7114 \times 10^{-4}$	$1.9651 \times 10^{-2}$	$2.5896 \times 10^{-5}$	$1.7170 \times 10^{-4}$	$1.9647 \times 10^{-2}$	$2.6320 \times 10^{-5}$
7	$1.7129 \times 10^{-4}$	$1.9647 \times 10^{-2}$	$2.5941 \times 10^{-5}$	$1.7180 \times 10^{-4}$	$1.9647 \times 10^{-2}$	$2.6900 \times 10^{-5}$
8	$1.7107 \times 10^{-4}$	$1.9650 \times 10^{-2}$	$2.5954 \times 10^{-5}$	$1.7170 \times 10^{-4}$	$1.9652 \times 10^{-2}$	$2.7380 \times 10^{-5}$
9	$1.7119 \times 10^{-4}$	$1.9650 \times 10^{-2}$	$2.5933 \times 10^{-5}$	$1.7150 \times 10^{-4}$	$1.9645 \times 10^{-2}$	$2.6710 \times 10^{-5}$
10	$1.7095 \times 10^{-4}$	$1.9659 \times 10^{-2}$	$2.5822 \times 10^{-5}$	$1.7170 \times 10^{-4}$	$1.9643 \times 10^{-2}$	$2.7120 \times 10^{-5}$
11	$1.7114 \times 10^{-4}$	$1.9654 \times 10^{-2}$	$2.5888 \times 10^{-5}$	$1.7220 \times 10^{-4}$	$1.9647 \times 10^{-2}$	$2.6200 \times 10^{-5}$
12	$1.7119 \times 10^{-4}$	$1.9648 \times 10^{-2}$	$2.5890 \times 10^{-5}$	$1.7170 \times 10^{-4}$	$1.9649 \times 10^{-2}$	$2.6840 \times 10^{-5}$
平均值	$1.7112 \times 10^{-4}$	$1.9650 \times 10^{-2}$	$2.5899 \times 10^{-5}$	$1.7169 \times 10^{-4}$	$1.9647 \times 10^{-2}$	$2.6838 \times 10^{-5}$
RSD/%	0.06	0.024	0.19	0.15	0.016	1.3
Bias/%	0.19	0.025	0.38	0.52	0.011	4.0
En	0.79	0.83	0.20	1.89	0.43	1.70

注: MTE 和 TE 中铀的目标信号强度均设置为 15 V; TE 方法<sup>[3]</sup>中铀起始信号强度设置为 50 mV, 电离带<sup>187</sup>Re<sup>+</sup>信号强度与 MTE 保持相同(0.17 V), 积分测量时间为 1 s/cycle

## 2.4 MTE 的方法精密度以及与 TE 的比较

比较 MTE 和 TE 测量铀同位素的情况列于表 7。对于<sup>235</sup>U 富集度为 2% 的铀样品(80001-02/U-PELLET), 通过 12 次测量,<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U、<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U 和 <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U 的 MTE 测量相对标准偏差分别为 0.024%、0.06% 和 0.19%。

对于<sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U 测量来说, TE 稍占优势, 这可能与数据采集数量有关, TE 测量完成 1 个循环需要 1~5 s, 整个测量用时在 10~30 min 之间, 一般会采集超过 1 000 个数据; 而 MTE 完成 1 个循环需要 80 s, 整个测量用时需要 2~4 h, 一般会采集到约 60~120 个数据。因此, MTE 更依赖于质谱的过程控制和更高的电离效率, 以获取足够多的有效数据。对于<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U 和 <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U 而言, MTE 采用主同位素(<sup>235</sup>U 和 <sup>238</sup>U) 进行内标校正, 有效克服了质量分馏的影响, 进而在扣除拖尾影响后, MTE 的方法精密度和准确度比 TE 提高了 1 个量级。在点样量方面, TE 一般需要不大于 1 μg 的点样量, 而 MTE 则需要约 5 μg 的点样量。

### 3 结论

本研究建立了 MTE 高精度测量铀同位素比的方法,利用 TE 技术有效地克服了质量分馏效应对测量结果的影响,能够准确测定铀的主同位素比 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 。同时,采用峰拖尾校正技术、SEM 和 FC 效率差校正技术,以及近实时铀质量歧视校正技术等,并结合峰位居中、离子流聚焦以及离群数据剔除等方式,在次同位素 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量中体现出精密度高和准确性好的特点。针对 $^{235}\text{U}$ 丰度为 2% 的铀样品,MTE-TIMS 法测量 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的方法精密度分别为 0.024%、0.06% 和 0.19%,测量值与参考值的偏差分别为 0.025%、0.19% 和 0.38%。

**致谢:**感谢美国橡树岭国家实验室 Hexel Cole R 博士和美国洛斯阿拉莫斯国家实验室 Mathew Kattathu Joseph 博士给予的指导和帮助。

### 参考文献:

[1] MATHEW K J, O'CONNOR G, HASOZBEK A, KRAIEM M. Total evaporation method for uranium isotope-amount ratio measurements[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(6): 866-876.

[2] 魏兴俭,徐新冕,张海路,华永明. 全蒸发技术在铀同位素丰度测量上的应用[J]. *质谱学报*, 2001, 22(1): 7-14.

WEI Xingjian, XU Xinmian, ZHANG Hailu, HUA Yongming. The application of total sample evaporation technique in mass spectrometric measurement of uranium isotopes[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2001, 22(1): 7-14(in Chinese).

[3] 张继龙,黎春,王岚,武朝辉,HEXEL C,周志波,杨丽芳,李多宏,谭西早. 热电离质谱法测定国际比对氧化铀芯块中的铀同位素比值[J]. *铀矿地质*, 2019, 35(1): 38-43.

ZHANG Jilong, LI Chun, WANG Lan, WU Zhaohui, HEXEL C, ZHOU Zhibo, YANG Lifang, LI Duohong, TAN Xizao. Thermal ionization mass spectrometry measurement of uranium isotopic ratios in uranium oxide fuel pellet in IAEA 2017 nuclear material round robin[J].

*Uranium Geology*, 2019, 35(1): 38-43(in Chinese).

- [4] RICHTER S, GOLDBERG S A. Improved techniques for high accuracy isotope ratio measurements of nuclear materials using thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 229: 181-197.
- [5] RICHTER S, KÜHN H, AREGBE Y, HEDBERG M, HORTA-DOMENECH J, MAYER K, ZULEGER E, BÜRGER S, BOULYGA S, KÖPF A, POTHS J, MATHEW K. Improvements in routine uranium isotope ratio measurements using the modified total evaporation method for multi-collector thermal ionization mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(5): 550-564.
- [6] EJ/T 973—2016 二氧化铀粉末和芯块中铀同位素丰度的测定-热电离质谱法[S]. 北京:核工业标准化研究所,2017.
- [7] MATHEW K J, ESSEX R M, HASOZBEK A, ORLOWICZ G, SORIANO M. Uranium isotope-amount ratios in certified reference material 116-A uranium (enriched) metal assay and isotopic standard[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 369: 48-58.
- [8] JJF 1117—2010 计量比对[S]. 北京:中国质检出版社,2010.
- [9] 常青,梁健同. 怎样理解 En 值的含义与具体使用[J]. *中国计量*, 2015, 9: 125-126.
- CHANG Qing, LIANG Jiantong. How to understand the meaning and specific use of En value [J]. *China Metrology*, 2015, 9: 125-126(in Chinese).
- [10] 汤书婷,闫峻,王晓明,曾远,朱健铭,崔建勇. 热电离质谱法测定铀同位素过程中铯灯丝氧化对目标铀离子形成的影响[J]. *质谱学报*, 2018, 39(5): 552-558.
- TANG Shuting, YAN Jun, WANG Xiaoming, ZENG Yuan, ZHU Jianming, CUI Jianyong. Effect of oxidation of rhenium filament on the formation of uranium ion during determination of uranium isotopic ratios by TIMS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2018, 39(5): 552-558(in Chinese).

(收稿日期:2022-05-31;修回日期:2022-10-21)