

热电离质谱法精密测定天然铀样品中的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

崔建勇, 刘宇昂, 朱明燕, 郭冬发

(核工业北京地质研究院 北京 100029)

Precise Measurement of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Ratio with Thermal Ionization Mass Spectrometry for Natural Samples

CUI Jian-yong, LIU Yu-ang, ZHU Ming-yan, GUO Dong-fa

(Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio for natural samples was determined by dynamic multi collection mode associating Faraday cup collectors with a secondary electron multiplier (ETP) using thermal ionization mass spectrometry (TIMS). For precise isotope analysis, a gain coefficient between Faraday cups and ETP was precisely measured. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio was simultaneously corrected online using the gain factors. The results show that the analytical precision by dynamic multi collection mode is better than that by static multi collection mode. The analytical precision of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio by dynamic multi collection mode is improved to 0.47% from 2.19%.

Key Words: TIMS; dynamic multi collection; $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-16-03

在铀系定年法中,过去最传统的方法是通过采用 α 计数法来测定样品中铀 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的活度,然而,相对较大的样品量和长的计数时间限制了此方法的测量精度。近 10 年来,热电离质谱仪(TIMS)直接测定天然铀同位素比值的方法^[1],逐步代替了传统的 α 计数法。与传统的 α 计数法相比,TIMS 有明显的优点: 较高的测量精密度(提高了 2~3 倍); 较小的样品用量(从 5 g 左右降到 1 g 左右); 分析速度快。本工作对 TIMS 测定天然铀样品中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值的测量方法进行了探讨,采用法拉第杯和离子计数检测器相结合的接收方法,比较动态多接收在线校正增益系数与静态多接收离线校正增益系数的两种测量与校正方法,精确测定天然铀样品中的 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值。

1 实验部分

1.1 主要仪器装置与材料

热表面电离质谱仪, GV ISOPROBE-T。U₃O₈ 标准物质 (GBW04205); 硝酸、盐酸均为经亚沸蒸馏纯化的优级纯; 18.2 M Ω 超纯水。

1.2 点样方式

采用三带技术测定微克级的天然铀(活度比约为 1)。中间电离带采用高纯铯带,内侧与外侧蒸发带均采用钽带,微克级的天然铀点在外侧钽带的中央。

1.3 铀同位素的测量方式

天然铀样品中 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值的测量分别采用动态多接收和静态多接收两种模式,其 ETP 和法拉

第杯的排列顺序分别列于表 1、表 2。

表 1 动态多接收的 ETP 和法拉第杯的排列顺序（测天然铀样品）

Table 1 ETP and Faraday cup arrangement in dynamic multi collection mode for natural uranium sample					
	ETP	H1	H2	H3	H4
Sequence 1	234	235	236		238
Sequence 2	235	236		238	

表 2 静态多接收的 ETP 和法拉第杯的排列顺序（测天然铀样品）

Table 2 ETP and Faraday cup arrangement in static multi collection mode for natural uranium sample					
	ETP	H1	H2	H3	H4
Sequence 1	234	235	236		238

动态多接收模式，即天然铀样品中 ^{234}U 和 ^{235}U 离子流用 ETP 离子计数检测测量， ^{235}U 和 ^{238}U 离子流用法拉第杯检测器测量。采用 ^{235}U 离子流在线监测增益系数。

静态多接收模式，即天然铀样品中 ^{234}U 离子流用 ETP 离子计数检测测量， ^{235}U 和 ^{238}U 离子流用法拉第杯检测器测量。用铀标准 U050 外标法离线校正增益系数。测量铀标准 U050 时，EPT 和法拉第杯的排列顺序分别列于表 3。

表 3 静态多接收的 ETP 和法拉第杯的排列顺序（测铀标准 U050）

Table 3 ETP and Faraday cup arrangement in static multi collection mode for U050 reference material						
	ETP	Ax	H1	H2	H3	H4
Sequence 1		234	235	236		238
Sequence 2	234		235	236		238

同位素分馏校正通过将 $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的测量值正规化到天然值（137.88）来完成。

2 结果与讨论

2.1 增益系数的稳定性

在使用法拉第杯和倍增器相结合的方法中，必须考虑 Faraday-ETP 的增益，线性范围内增益不受离子流强度变化的影响。为检查增益系数的稳定性，本研究首先采用动态多接收法，分别用法拉第杯和 EPT 检测 ^{235}U 的离子流，用法拉第杯检测 ^{238}U 的离子流，通过所测得的 $(^{235}\text{U}_{\text{H1}}/^{238}\text{U}_{\text{H4}})$ 与 $(^{235}\text{U}_{\text{ETP}}/^{238}\text{U}_{\text{H3}})$ 值来比较计算增益系数 $f_{\text{动}}$ ，结果示于图 1。其中，增益系数 $f_{\text{动}} = (^{235}\text{U}_{\text{H1}}/^{238}\text{U}_{\text{H4}}) / (^{235}\text{U}_{\text{ETP}}/^{238}\text{U}_{\text{H3}})$ 。

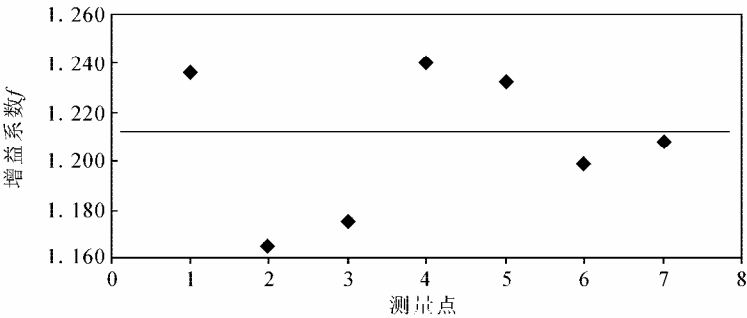


图 1 Faraday-ETP 的增益系数 f 的稳定性（动态多接收模式）

Fig.1 Stability of Faraday-ETP gain coefficient in dynamic multi collection mode

从图 1 可以看出，增益系数在测量中出现不规则的波动，其波动幅度为 2.74%，即每个测量点的增益系数均不相同，处于不稳定状态。

2.2 两种多接收法测量精密度的比较

采用静态多接收时，每个测量点的增益系数 $f_{静}$ 均采用铀标准 U050 中铀同位素比值获得，即 $(f_{静})_{sample}=(f_{静})_{U050}=(^{234}U_{Ax}/^{238}U_{H4})/(^{234}U_{EPT}/^{238}U_{H4})$ 。但由于增益系数不稳定，用同一个增益系数静态校正不同测量的增益，将产生很大的测量误差。动态多接收方式则可以在线校正每一个测量的增益，实现 $^{234}U/^{238}U$ 的精密测量。

采用这两种多接收方法分别测得 6 组天然铀样品中的 $^{234}U/^{238}U$ ，结果列于表 4。显然，动态多接收在线校正法明显好于静态多接收离线校正法。

表 4 两种多接收法对 $^{234}U/^{238}U$ 测量结果比较
Table 4 Comparison of static and dynamic multi collection modes for $^{234}U/^{238}U$

	静态多接收离线校正法	动态多接收在线校正法
单次测量结果	0.000 051 7 , 0.000 050 9 , 0.000 052 3 , 0.000 053 1 , 0.000 053 6 , 0.000 051 4 ,	0.000 054 49 , 0.000 054 27 , 0.000 054 72 , 0.000 054 75 , 0.000 054 27 , 0.000 054 13 ,
平均值	0.000 052 0	0.000 054 44
RSD%	2.34	0.47

3 结论

Faraday-ETP 的增益是不稳定的，对测量的精密度影响很大。采用动态多接收在线增益校正的方法能有效地克服增益系数不稳定带来的测量误差。测量精密度从静态法的 2.34%提高到动态法的 0.47%，可以满足天然铀中 $^{234}U/^{238}U$ 的精密准确测量。

参考文献：

[1] YOKOYAMA T, MAKISHIMA A, NAKAMURA E. Precise analysis of $^{234}U/^{238}U$ ratio using UO_2^+ ion with thermal ionization mass spectrometry for natural samples[J]. Chem Geol, 2001, 181 (1): 1-12.