

RPQ-IC 检测系统测量低丰度铀同位素

张 舸, 邓 辉, 张春华

(中国核动力研究设计院一所, 四川 成都 610005)

摘要: 介绍了采用 Finnigan MAT 262 热电离质谱计检测 NBS U 010 浓缩²³³U 硝酸溶液 (IRMM -040a)。采用阻滞电位四极杆 (RPQ) -IC 装置测量低丰度铀²³⁴U、²³⁵U、²³⁶U 的同位素丰度比, 并与 Faraday (法拉第杯) 检测的数据进行比较。采用偏转法对 RPQ 产额进行了校正。实验表明: 所得结果在误差范围内, RPQ-IC 测量结果比 RPQ-FAR 测量结果偏高 0.14%; RPQ-IC 测量低丰度铀同位素的内精度比法拉第杯测量结果高, 外精度比 FAR 杯测量结果也高; RPQ 产额变化比较大, 但只要注意产额校正, 可以得到满意的结果。

关键词: 质谱学; 低丰度铀同位素测量; 阻滞电位四极杆 (RPQ); 产额校正

中图分类号: O 657. 63; O 641. 62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2004)03-160-03

Determination of Low Abundance Uranium Isotope by RPQ-IC Collector System

ZHANG Ge, DENG Hui, ZHANG Chun-hua

(Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610005, China)

Abstract: The samples including NBS U 010, concentrated nitric acid solution of ²³³U (IRMM -040a) were determined by Finnigan MAT 262 thermal ionization mass spectrometry. The isotopic ratios in low abundance uranium included ²³⁴U, ²³⁵U, ²³⁶U were determined by RPQ-IC collector system. The results were compared with data obtained from Faraday cup. The calibration of RPQ yields by deflexion was described. The result shows that the determination datum is in the range of error, the result obtained from RPQ-IC is 0.14% higher than that from Faraday cup, the inner precision and outer precision from the determination of isotopic ratios of low abundance uranium by RPQ-IC collector system are higher than from Faraday cup. The change of RPQ yields is very significant.

Key words: mass spectrometry; determination of low abundance uranium isotope; retarding potential quadrupole (RPQ); yields calibration

Finnigan MAT 262 热电离质谱计安装了第二代阻滞电位四极杆 (RPQ II), 其丰度灵敏度为 10^{-8} (²³⁸U \pm amu), 暗电流噪音 0.22 计数/分^[1-3]。本工作拟用此种仪器检测 NBS U 010、IRMM -040a 及部分铀样品中的低丰度²³⁴U、²³⁵U、²³⁶U 的同位素丰度比, 并与法拉第杯检测的数据进行比较。为了获得满意的结果, 实验中采用了相应的解决措施。

1 实验部分

1.1 主要仪器

Finnigan MAT 262- RPQ 热电离质谱仪: 美国 Finnigan 产品, 90 扇形质量分析器, 分辨率 > 500, 安装五个法拉第杯接收器和高丰度灵敏度的 RPQ 离子计数器。

1.2 铼带

德国进口和国产的两种铼带。进口铼带插件

收稿日期: 2003-01-16; 修回日期: 2003-09-12

作者简介: 张舸 (1969~), 女 (汉族), 广东五华人, 工程师, 同位素质谱专业, E-mail: zg4016@163.com



的铼带尺寸为 $18\text{ mm} \times 0.7\text{ mm} \times 0.035\text{ mm}$, 国产铼带尺寸为 $18\text{ mm} \times 0.7\text{ mm} \times 0.04\text{ mm}$ 。

1.3 除气

铼带在除气装置上烧带除气。烧带条件: 2A 烧带约 20 min, 4A 约 20 min, 5.5A 约 30 min (国产带稍微高一点)。烧带过程保持真空度不低于 $5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。

1.4 铀样品及试剂

NBS U 010; IRMM - 040a (浓缩 ^{235}U 硝酸溶液); 部分铀样品; 去离子水及优级纯试剂。

2 结果与讨论

2.1 RPQ-SEM 产额校正

RPQ 产额是 SEM 计数率与 RPQ 传输率之积。标准实验时离子计数与 $1.0 \times 10^{11}\text{ }\Omega$ 的 FAR 接收器的转换率为 $6.5 \times 10^7\text{ cps/V}$, 相对产额 (实测值与标准值之比) 为 104.5%。经一段时间使用后, 由于 SEM 的效率下降, 导致 RPQ 相对产额随之下降。在一年半时间里, RPQ 产额从 104.5% 下降至 33.0%。结果列于表 1。

表 1 RPQ-SEM 产额变化
Table 1 Yields change of RPQ-SEM

时间 time	产额/(cps · V ⁻¹) yield	η (实测值/理论值)/% found/calculated	U (FAR4) /V	RPQ-SEM/(cps · V ⁻¹)	m/z
2000 09 07	6.5×10^7	104.5	0.007 0	452 475	187
2000 10 31	6.4×10^7	102.7	0.005 4	349 579	187
2001 05 10	6.1×10^7	97.4	0.006 4	405 054	40
2001 09 10	4.3×10^7	68.6	0.003 5	149 447	142
2001 10 11	2.8×10^7	44.1	0.006 3	173 131	187
2001 10 22	2.1×10^7	33.0	0.006 4	132 249	187
2001 10 23	6.4×10^7	102.8	0.007 8	503 815	187
2001 10 29	6.2×10^7	99.7	0.001 9	1 205 889	238
2001 12 21	5.7×10^7	91.3	0.009 6	536 264	238
2001 12 24	2.7×10^7	43.5	0.003 1	85 361	238
2001 12 24	2.3×10^7	36.9	0.008 4	192 767	238
2002 01 07	6.6×10^7	105.9	0.003 7	247 304	238
2002 01 10	6.5×10^7	103.6	0.006 0	389 257	187
2002 01 31	6.3×10^7	101.3	0.004 8	305 956	238
2002 03 28	6.6×10^7	105.0	0.008 1	534 485	187
2002 04 03	6.6×10^7	106.1	0.010 1	669 711	238
2002 05 10	6.6×10^7	106.0	0.007 7	502 175	238
2002 05 24	6.6×10^7	105.8	0.004 2	299 547	238

从表 1 可以看出, 要获得比较准确的测量值, 需要对 RPQ-IC 作经常性的产额校正。RPQ 产额校正有两种方法: 一种是标准样品法, 另一种是离子流偏转法。本实验采用偏转法, 即先用 FAR 杯找出离子流, 控制信号电压 8~9 mV, 然后切换到 RPQ-IC 通道, 利用 FAR 与 RPQ 测出的数据, 仪器自动地完成产额校正。此方法比标准样品法简单, 根据实际需要可随时校正。但需要注意的是, SEM 高压提高得越快, 其寿命越短; 而且到了一定程度后, SEM 效率随电压增加的提高不再是线性关系, 这时则需要更换 SEM。我们认为最妥善的办法是, 在不影响测量要求条件的情况下, 采用适度的 SEM 高压, 尽量延长 SEM 的寿命。

2.2 FAR 杯接收与 RPQ 离子计数器接收的结果比较

在测量条件(涂样量, 升温程序, 数据处理程

序等)基本相同的情况下, NBS U 010 测量结果列于表 2。

NBS U 010 标准值为 $R_{236/235} = 0.006 785$, RPQ-IC 测量平均值: $R_{236/235}(\text{RPQ}/\text{RPQ}) = 0.006 809 3$, 比标准值高 0.36%; FAR 杯测量平均值: $R_{236/235}(\text{RPQ}/\text{FAR}) = 0.006 799 7$, 比标准值高 0.22%。比较 RPQ-IC 与 FAR 杯测量结果, 相差 0.14%。

从表 2 可以看出, RPQ-IC 测量值比标准值偏高; RPQ-IC 测量结果比 RPQ-FAR 测量结果高 0.14%, 其原因可能是 RPQ-IC 跳峰接收模式引起的, 也可能是由于倍增器的歧视效应等引起的; 而 FAR-RPQ 是同时接收模式, 其测量结果更接近标准值。

2.3 RPQ-IC 测量低丰度铀同位素内精度(1S)比较

5 个铀样品中, ^{234}U 用 RPQ-IC 测量, 计数

率为 $(1.0 \sim 7.0) \times 10^4$ cps, ^{236}U 用 FAR 杯测量, 信号强度为 $4 \sim 7$ mV; ^{238}U 用 FAR 杯测量, 信号强度为 $1 \sim 2$ V。结果列于表 3。

从表 3 可以看出, ^{234}U 测量信号强度相当于 $0.16 \sim 1.12$ mV, 用 RPQ-IC 测量结果的内精度比法拉第杯测量结果的内精度高, 这是因为 RPQ 作用的结果。RPQ 如同一个非常灵敏的能量和方向过滤系统, 将非正常飞行方向和非正常能量的散射粒子排斥掉, 只允许正常方向和能量为 (100 ± 2) eV 的粒子通过。

表 2 NBS U010 的测量结果
Table 2 Measurement results of
NBS U010 standard sample

编号 No.	R _{236/235} (RPQ/RPQ)	R _{236/235} (RPQ/FAR)
1	0.006 809 4	0.006 804 7
2	0.006 824 4	0.006 814 6
3	0.006 804 0	0.006 814 6
4	0.006 804 0	0.006 785 0
5	0.006 804 6	0.006 794 9
6	0.006 785 6	
平均值 average	0.006 809 3	0.006 799 7

表 3 低丰度铀同位素样品测量结果

Table 3 Measurement results of low-abundance uranium isotope ratio

样品编号 No.	R _{234/238}	内精度/%	数据个数	R _{236/238}	内精度/%	数据个数
		inter	datum amount		inter	datum amount
1	0.000 827 821	0.04	9	0.005 134 5	0.29	10
2	0.000 824 84	0.09	18	0.005 176 2	0.11	20
3	0.000 835 71	0.07	25	0.004 396 6	0.31	30
4	0.000 798 47	0.06	18	0.006 426 0	0.15	19
5	0.000 820 24	0.08	25	0.005 278 1	0.21	30

2.4 RPQ-IC 测量低丰度铀同位素的外精度 (IS) 比较

对 IRMM-040a 样品, ^{235}U 和 ^{236}U 用 RPQ-IC 测量, 其信号强度为 $370.0 \sim 190.000$ cps, 相当于 $0.06 \sim 3$ mV; ^{233}U 、 ^{234}U 和 ^{238}U 用 FAR 杯测量, 其信号强度为 $2 \sim 12$ mV。共六次进样, 结果列于表 4。

表 4 IRMM-040a 的测量结果
Table 4 Measurement results of
IRMM-040a standard sample

样品编号 No.	FAR/FAR		RPQ/FAR	
	R _{234/238}	R _{233/238}	R _{235/238}	R _{236/238}
1	0.009 279 8	0.008 043	0.002 235	0.000 257 7
2	0.009 274 7	0.008 077	0.002 235	0.000 256 8
3	0.009 236 8	0.008 047	0.002 235	0.000 257 5
4	0.009 270 2	0.008 040	0.002 232	0.000 257 1
5	0.009 222 8	0.008 032	0.002 235	0.000 256 7
6	0.009 274 3	0.008 086	0.002 238	0.000 257 4
平均值 average	0.009 259 8	0.008 054	0.002 335	0.000 257 2
外精度/% outer	0.30	0.25	0.09	0.16

从表 4 可看出, 在离子流比较弱的情况下, RPQ-IC 测量结果的外精度比用 FAR 杯测量结果的外精度高。如果提高离子流信号强度, 虽然可以改善 FAR 杯测量精度, 但 RPQ-IC 只允许接收低于 10 mV 的离子流, 限制离子流信号强度不能太大。而且 RPQ 实测值比标准值偏高, FAR 杯测的值更接近标准值。

3 小结

用高丰度灵敏度 RPQ 装置测量极低丰度铀同位素丰度比, 并与法拉第杯检测的结果进行比较, 所得结果在误差范围内, 发现 RPQ 产额变化比较大, 但只要注意产额校正, 可以得到满意的结果。

参考文献

- [1] De Bièvre P. Proceedings of the A. O. Nier Symposium [C]. USA: Los Alamos, 1991.
- [2] 王世俊. 质谱学及其核科学技术中的应用[M]. 北京: 原子能出版社, 1998.
- [3] Habfact K. Fractionation Correction and Multiple Collectors in Thermal Ionization Isotope Ratio Mass Spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 1998, 176: 133~148.