

CNIC-01350

IAE-0193

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

提高热电离质谱灵敏度和防止放射性污染技术研究

SENSITIVITY IMPROVEMENT AND PREVENTIVE
TECHNIQUE OF RADIOACTIVE CONTAMINATION FOR
THERMAL IONIZATION MASS SPECTROMETRY

(In Chinese)

中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01350 IAE-0193: 提高热电离
质谱灵敏度和防止放射性污染技术研究/邓中国等著. —
北京: 原子能出版社, 1999. 7

ISBN 7-5022-2010-0

I. 中… II. 邓… III. 核技术-研究报告-中国 IV. TL-2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 18825 号

原子能出版社出版发行

责任编辑: 武洁

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16·印张 1·字数 15 千字

1999 年 7 月北京第一版·1999 年 7 月北京第一次印刷

定价: 5.00 元



邓中国：中国原子能科学研究院副研究员。1963 年毕业于中国科技大学物理系。

DENG Zhongguo; Associate Professor of China Institute of Atomic Energy. Graduated from Physics Department of China University of Science and Technology in 1963.

CNIC-01350

IAE-0193

提高热电离质谱灵敏度和防止放射性 污染技术研究*

邓中国 魏子章

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

摘 要

先将铀或钚样品电镀在单铈带上后,再电镀铂覆盖层,样品原子以热扩散方式渗透出铂覆盖层而电离,样品消耗少,电离效率高,不脱落,不污染仪器和环境。用氯化铵体系电镀液或硝酸体系电镀液电镀样品,用氯铂酸体系电镀液或碱性体系电镀液电镀铂覆盖层,100 ng 铀、50 ng 钚,可获得约 2×10^{-14} A 离子流。同位素比值测量的不确定度为 $\pm (0.2 \sim 0.3)\%$ 。

* 核科学基金资助项目 (J95M01057)

Sensitivity Improvement and Preventive Technique of Radioactive Contamination for Thermal Ionization Mass Spectrometry

(In Chinese)

DENG Zhongguo WEI Zizhang
(China Institute of Atomic Energy, Beijing, 102413)

ABSTRACT

The sample atoms thermally diffuse through a platinum layer before they can evaporate as neutral atoms or as ions. Since thermal diffuse is generally a much slower process than direct evaporation and a platinum layer limits the prompt escape of neutral atoms, the filament can be operated at higher temperature, yielding higher ionization efficiency without rapid loss of the sample material. The samples of uranium and plutonium are prepared for electroposition by adding 1.0 mol/L HCl to dilute the uranium and plutonium concentrations to 0.1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ and 0.01 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$, respectively. Three kind of sample plating solutions are the mixtures of the ammoniumchloride and chlorohydric acid, the ammoniumchloride, chlorohydric acid and oxalic acid, and the nitric acid, ammonia and oxalic acid, respectively. Two kind of platinum solutions in the electrolyte are the chloroplatinic acid, chlorohydric acid and oxalic acid, and the platinic sodium hydroxide, sodiumhydroxide and oxalic acid, respectively. The ion currents observed for the uranium or plutonium with sample size 100 ng or 50 ng are 2×10^{-14} A during 40 ~ 60 minutes.

引 言

重要的核物质：铀-235、钚、钷、钷、超钷等，不但放射性强，具有高的毒性，还会因“反冲”而弥散出来。传统的热电离质谱测定是在完全开放性操作的条件下，把样品涂在高功函数、难熔金属制成的带表面上直接进行电离的。由于蒸发快，电离效率低，样品消耗量大，需要微克量样品才能获得准确的数据。在涂样、转移和离子源操作过程中，还易脱落而污染仪器和环境，对人员产生辐射和毒性伤害。把样品电镀在铱带上，再电镀铂覆盖层，样品原子以热扩散的方式渗透出覆盖层而电离。由于有覆盖层，能使带处于更高的工作温度，热扩散过程也比较缓慢，样品原子行程长，与金属热表面接触时间长，热离子发射也能在更高的温度下进行，既提高了电离效率，又减慢了样品消耗速率，样品也不会脱落，不污染仪器和环境，不造成人员伤害。美国洛斯·阿拉莫斯国家实验室等开展了这方面的研究工作^[1,2]。

1 实验部分

1.1 电镀设备

提高热电离质谱灵敏度和防止放射性污染技术研究的关键之一是研制适用的电镀装置。其他的电镀设备是电镀用电源和镀层质量检测仪。电镀电源是恒电流电源或恒电压电源（恒电位仪）；镀层质量检测仪器包括测厚仪、显微镀和放大镜等。

1.1.1 电镀装置

试验了三种电镀槽：船形槽体、方筒套密封的电镀槽；矩形槽体、侧板密封电镀槽；圆筒形槽体压封电镀槽。前两种电镀槽密封性不够好，电镀液会从铱带压封处渗透出来，后一种能保证电镀液不渗漏，样品和铂覆盖层只局限在 4 mm 长、0.76 mm 宽的铱带上表面。

圆筒形压封电镀装置的聚四氟乙烯圆筒形槽体构成 200 μL 容积的圆筒形电镀槽，并使铱带下表面紧贴电镀槽底部，只允许其上表面的 4 mm 区段接触电镀液，0.3 mm 直径铂丝阳极紧嵌在聚四氟乙烯调节螺钉中央部位，使得铂丝阳极与铱带阴极的间距可以调节。用镀银卡子与铂丝头部和带的支撑电极柱连结而引入电镀电源。

1.1.2 电镀电源

用做电镀铀、钷等样品和电镀铂覆盖薄层的电源既可以使用恒流电源，也可以使用恒电压电源（恒电位仪）。电镀实验使用的是稳定度为 10^{-4} 的恒流电源。使用恒流电源时，当电流密度减小时，两电极之间的电压会自动增加，使电镀电流保持恒定。恒电位电镀电源，在给定两电极之间的电压下，随着电流密度减小，电镀电流也会降低。因而，电镀速率是由快逐渐减慢的。

1.1.3 镀层质量检测仪器

镀层质量检测仪是反散射测厚仪和放大镜或显微镜。表面质量检查主要是观测镀层厚度、镀层的完整性和均匀性。镀层厚度约为 0.05 μm ，镀层完整、均匀，能够获得稳定的离子束流。

1.2 电镀工艺与方法

无论是电镀铀、钷样品，还是电镀铂覆盖层，电镀槽和电镀工件等的表面必须清洁、光滑，必须控制电镀液的 pH 值、电镀电流和电镀持续时间。

1.2.1 电镀槽和铼带插件清洗、烘烤

聚四氟乙烯电镀槽,包括底座,圆筒形槽体,调节螺钉、铂丝阳极,先用浓硝酸溶液清洗,后用蒸馏水冲洗、高纯乙醇浸泡后,放入红外灯箱烘烤,使其清洁、干燥。

铼带插件先用高纯乙醇浸泡,放入红外灯箱烘烤后,装入预热烘烤真空系统,加4.0 A 电流,真空烘烤30 min,除去铼带表面的污染物和带上的干扰元素。

1.2.2 铕、铈样品的电镀试验

由于铕、铈等的电化学特性相近,因而其电镀工艺条件相同。因此,使用铕样品进行电镀条件试验。

(1) 电镀液的选择试验

用1 mL 定量取样器,在其出口部位装有10 μ L 质谱专用滴管,分别吸取50 μ L 氯化铵、盐酸电镀液或氯化铵体系电镀液或硝酸体系电镀液,送入电镀槽底部。每次试验只吸取一种电镀液。再用1 μ L 滴样器,吸取1~3 μ L 样品溶液(浓度0.1 μ g/ μ L),滴于铂丝阳极下端,随铂丝电极进入电镀槽。铂丝电极与铼带电极之间的距离约为3.0 mm。在电镀电流为2.0~3.0 mA 的条件下,电镀60 min,电镀温度约为70℃。取出带插件,用重蒸馏水冲洗干净后,放入红外灯烘箱,烘烤30 min。使用3种电镀液获得的样品镀层都比较平整、牢固。经质谱检测,用氯化铵、盐酸电镀液,氯化铵体系电镀液和硝酸体系电镀液电镀铕样品获得的离子流强度分别为 1×10^{-15} A, $(2 \sim 3) \times 10^{-15}$ A 和 $(2 \sim 3) \times 10^{-15}$ A。离子流持续时间40 min,使用氯化铵、盐酸电镀液时,在电镀过程中,电镀电流稍有波动。

所用氯化铵体系电镀液由氯化铵、盐酸和草酸组成,硝酸体系电镀液由硝酸、氨水和草酸组成。氯化铵盐酸电镀液、氯化铵体系电镀液的pH 值约为2.7;硝酸体系电镀液的pH 值约为2.0。

(2) 电镀电流选择试验

由于电镀体积小,应以较小的电镀电流2.0~3.0 mA 为好,并随时震动电镀装置,防止形成气泡,使电镀液外溢。使用小电流电镀是保证电镀质量的关键。

(3) 电镀持续时间试验

使用氯化铵体系电镀液,电镀电流2.0 mA,电镀持续时间小于60 min 时,电镀液中的样品尚未完全被电沉积。电镀持续时间分别为60 min、80 min 和90 min 获得的离子流强度在 $(2.0 \sim 2.2) \times 10^{-15}$ A 之间,增加电镀时间,离子流强度稍有增加,因此电镀持续时间在70~80 min 为最佳。

1.2.3 铂覆盖层电镀试验

(1) 电镀液的选择试验

用在其出口部位装有质谱专用滴管的1 mL 定量取样器,分别取30 μ L 氯铂酸体系电镀液或碱性体系电镀液,送入电镀槽底部。每次试验只取一种电镀液。在电镀电流为2.0~3.0 mA 的条件下,电镀30 min,电镀液温度在70℃左右。然后,取出带插件,用重蒸馏水冲洗后,放在红外灯烘箱内烘烤干燥。由于电镀槽容积小,一次加入的电镀液太多,会引起外溢。使用上述两种电镀液,都能够获得平整、光滑、牢固的铂覆盖层。

使用的氯铂酸体系电镀液由氯铂酸、盐酸和草酸组成,pH 值约为2.0;碱性体系电镀液由六羟基铂酸钠,氢氧化钠和草酸组成,pH 值约为8.0。

(2) 电镀电流的选择试验

电镀铂覆盖层也是在较小的电镀电流条件下进行的, 也需随时震动电镀装置, 防止形成气泡, 使电镀液溢出。常选用的电镀电流是 2.0~3.0 mA。

(3) 电镀持续时间的选择试验

对电镀持续时间要求不严格, 在电镀持续时间为 20 min 时, 电镀液中的铂尚未完全充分利用; 电镀持续时间增至 30 min 后, 电镀液中残存的铂已经很少了。为了保证镀层厚度和使铂覆盖层均匀牢固, 需要添加新的电镀液, 电镀持续时间增至 60 min。

1.2.4 综合电镀试验

采用前述电镀铀、钚样品和电镀铂覆盖层的步骤和条件进行了 5 种综合电镀试验: 用氯化铵、盐酸电镀液电镀铀、钚样品, 再用氯铂酸体系电镀液电镀铂覆盖层; 用氯化铵体系电镀液电镀铀、钚样品, 再分别使用氯铂酸体系和碱性体系电镀液电镀铂覆盖层; 用硝酸体系电镀液电镀铀、钚样品, 再分别用氯铂酸体系和碱性体系电镀液电镀铂覆盖层。电镀样品的电镀电流是 2.0 mA, 持续时间是 80 min, 电镀铂覆盖层的电镀电流是 2.0~3.0 mA, 持续时间是 60 min。铂层电镀完成后, 取出带插件, 用重蒸馏水冲洗, 放入红外灯烘箱 (电镀钚时在手套箱内) 烘烤、干燥。获得的镀层是完整的和牢固的。

2 质谱测量结果和讨论

2.1 质谱测量

单带热电离质谱技术测量的关键是带的长时间焙烧和严格控制温度条件。

2.1.1 预热焙烧

消除和减少单带热电离质谱测量中的本底干扰最有效的方法是预热焙烧, 预热焙烧在预热烘烤真空系统中进行。预热焙烧的起始加热电流为 0.5 A, 10~15 min 内, 缓慢地使加热电流增至 2.0 A, 焙烧 30 min, 然后移到主机预热位置进行第二阶段预热焙烧, 起始加热电流为 0.5 A, 在 10 min 内增至 2.0 A, 焙烧 20 min, 然后再增加到 2.5 A (铀) 或 3.0 A (钚), 焙烧 60 min 以上。

2.1.2 质谱测量

用峰顶测量和扫峰测量方式获取铀、钚同位素比值数据。测量铀样品时, 带加热电流约为 2.8 A, 只出现 UO_2^+ 峰, 几乎不出现 UO^+ 峰和 U^+ 峰。100 ng 铀可获得 2×10^{-14} A 离子流, 持续时间 40~60 min。测量钚样品时, 带加热电流约为 3.8 A, 只出现 Pu^+ 峰, 无氧化钚离子峰。50 ng 钚, 可获得 2×10^{-14} A 离子流, 持续时间 40~60 min。

2.2 测量结果和讨论

2.2.1 质谱峰

U-030、U-032、U-033、U-036 和 Pu 样品的同位素质谱峰分别是 UO_2^+ 和 Pu^+ 质谱峰。

2.2.2 同位素分馏效应的修正

由于使用的铀、钚样品量很小, 因而在质谱测量时, 同位素分馏效应是很明显的, 需要通过测定同位素分馏曲线, 确定分馏效应修正系数后进行修正。U-030、U-032 和 U-036 标准样品的同位素分馏曲线示于图 1。

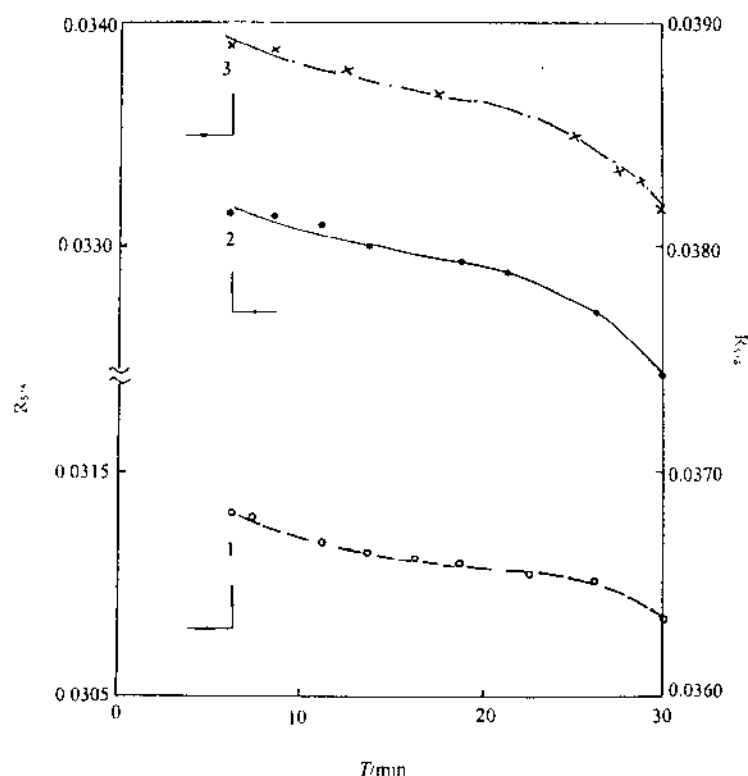


图1 三种铀标准样品的分馏曲线

1. U-030 2. U-036 3. U-032

从图中可以看出, 3 种样品的同位素分馏曲线是相似的, 曲线平稳区段的同位素比值接近标定值。因此, 根据同位素分馏曲线和它们的标定值, 求出的同位素分馏效应修正系数, 列入表 1。用修正系数对相应的同位素比值的测量值进行修正, 获得同位素比值的修正值。

表 1 三种铀样品的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (R) 的标定值、测量值和分馏效应修正系数 (f)

样品	$R_{\text{标}}$	$R_{\text{测}}$	f_1	$R_{\text{测}}$	f_2	$R_{\text{测}}$	f_3	$R_{\text{测}}$	f_4
U-036	0.03796	0.03821	1.0066	0.03808	1.0032	0.03785	0.9971	0.03772	0.9936
U-032	0.03358	0.03379	1.0062	0.03369	1.0033	0.03348	0.9970	0.03337	0.9937
U-030	0.03104	0.03124	1.0064	0.03114	1.0032	0.03094	0.9968	0.03098	0.9936
平均			1.0064		1.0032		0.9970		0.9936

2.2.3 铀同位素比值测量结果

(1) 电镀持续时间试验测量结果

使用 U-036 样品 100 ng, 电镀铀样品的持续时间为 60、80 和 90 min 的综合电镀试验的质谱测量结果分别列于表 2~5。从试验结果可知, 在 3 种电镀时间的条件下, 其离子流强度都在 2×10^{-14} A 左右。

表 2 U-036 (16) 样品 (100 ng) 电镀时间 60 min, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编 号	1	2	3	4	5	6	7	平均
测量值	0.03815	0.03797	0.03793	0.03789	0.03807	0.03797	0.03758	
修正值	0.03791	0.03797	0.03793	0.03789	0.03795	0.03797	0.03782	0.03793
修正系数	1.0064	1.0000	1.0000	1.0000	1.0032	1.0000	0.9936	(1±0.14%)
电镀液	1. 样品电镀液: 氯化铵体系				2. 铂电镀液: 氯铂酸体系			

表 3 U-036 (13) 样品 (100 ng) 电镀时间 80 min, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	6	平均
测量值	0.03810	0.03808	0.03788	0.03787	0.03814	0.03813	
修正值	0.03798	0.03796	0.03799	0.03798	0.03790	0.03789	0.03796
修正系数	1.0032	1.0032	0.9970	0.9970	1.0064	1.0064	(1±0.10%)
电镀液	1. 样品电镀液: 氯化铵体系			2. 铂电镀液: 氯铂酸体系			

表 4 U-036 (11) 样品 (100 ng) 电镀时间 90 min, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
测量值	0.03820	0.03810	0.03791	0.03788	0.03771	0.03810	0.03809	0.03785	0.03783	
修正值	0.03796	0.03798	0.03791	0.03799	0.03795	0.03798	0.03797	0.03797	0.03794	0.03796
修正系数	1.0064	1.0032	1.0000	0.9970	0.9936	1.0032	1.0032	0.9970	0.9970	(1±0.10%)
电镀液	1. 样品电镀液: 氯化铵体系				2. 铂电镀液: 氯铂酸体系					

表 5 U-036 (12) 样品 (100 ng) 电镀时间 80 min, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均
测量值	0.03801	0.03797	0.03796	0.03787	0.03795	0.03793	0.03795	0.03799	0.03789	0.03797	
修正值	0.03801	0.03797	0.03796	0.03787	0.03795	0.03793	0.03795	0.03799	0.03789	0.03797	0.03795
修正系数	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	(1±0.11%)
电镀液	1. 样品电镀液: 氯化铵体系					2. 铂电镀液: 碱性体系					

(2) 电镀液匹配综合试验质谱测量结果

电镀样品持续时间 80 min, 电镀铂覆盖层持续时间 60 min, 电镀电流为 2.0~3.0 mA 条件下:

使用 U-030 样品 (100、300 ng): 用 3 种样品电镀液和两种铂电镀液的综合电镀试验的质谱测量结果分别列于表 6~11。样品量为 100 ng 和 300 ng, 相应的离子流强度分别为 2.0×10^{-14} A 和 2.0×10^{-13} A。获得的铂覆盖层稍欠完整时, 离子流强度下降至约为 8×10^{-15} A, 离子流稍有波动, 其结果列于表 12。

使用 U-033 样品 (100 ng): 用一种样品电镀液和两种铂电镀液的综合电镀试验的质谱测量结果分别列于表 13~14。离子流强度为 2.0×10^{-14} A。

使用 U-032 样品 (200 ng): 用一种样品电镀液和两种铂电镀液的综合电镀试验的质谱

测量结果分别列于表 15~16。离子流强度为 $(2\sim 8)\times 10^{-14}$ A。

表 6 U-030 (1) 样品 (100 ng), $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
测量值	0.03107	0.03106	0.03109	0.03102	0.03103	0.03111	0.03099	0.03111	0.03110	
修正值	0.03107	0.03106	0.03109	0.03102	0.03103	0.03111	0.03099	0.03111	0.03110	0.03106
修正系数	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	$(1\pm 0.14\%)$
电镀液	1. 样品电镀液: 氯化铵、盐酸					2. 铂电镀液: 氯铂酸体系				

表 7 U-030 (2) 样品 (100 ng), $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均
测量值	0.03117	0.03114	0.03113	0.03113	0.03109	0.03115	0.03119	0.03116	
修正值	0.03107	0.03104	0.03103	0.03103	0.03099	0.03104	0.03109	0.03106	0.03105
修正系数	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	(1±0.10%)
电镀液	1. 样品电镀液: 氯化铵体系					2. 铂电镀液: 氯铂酸体系			

表 8 U-030 (9) 样品 (100 ng), $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	6	平均
测量值	0.03103	0.03101	0.03101	0.03111	0.03099	0.03097	
修正值	0.03103	0.03101	0.03101	0.03111	0.03099	0.03097	0.03102
修正系数	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	$(1\pm 0.16\%)$
电镀液	1. 样品电镀液: 氯化铵体系			2. 铂电镀液: 碱性体系			

表 9 U-030 (17) 样品 (300 ng), $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均
测量值	0.03115	0.03110	0.03114	0.03117	0.03113	0.03113	0.03110	0.03104	0.03113	
修正值	0.03105	0.03100	0.03104	0.03107	0.03103	0.03103	0.03100	0.03104	0.03103	0.03103
修正系数	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	$(1\pm 0.10\%)$
电镀液	1. 样品电镀液: 氯化铵体系					2. 铂电镀液: 氯铂酸体系				

表 10 U-030 (6) 样品 (300 ng), $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	6	平均
测量值	0.03132	0.03130	0.03113	0.03112	0.03117	0.03087	
修正值	0.03111	0.03109	0.03103	0.03102	0.03107	0.03107	0.03106
修正系数	1.0064	1.0064	1.0032	1.0032	1.0032	0.9936	$(1\pm 0.12\%)$
电镀液	1. 样品电镀液: 硝酸体系			2. 铂电镀液: 氯铂酸体系			

表 11 U-030 (18) 样品 (300 ng), $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均
测量值	0.03120	0.03115	0.03123	0.03123	0.03117	0.03120	0.03119	0.03118	0.03118	0.03122	
修正值	0.03110	0.03105	0.03113	0.03113	0.03107	0.03110	0.03109	0.03108	0.03108	0.03112	0.03108
修正系数	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	1.0032	(1±0.10%)
电镀液	1. 样品电镀液: 氯化铵体系					2. 铂电镀液: 碱性体系					

表 12 U-030 (10) 样品 (100 ng), $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	6	平均
测量值	0.03104	0.03109	0.03102	0.03104	0.03101	0.03104	
修正值	0.03104	0.03109	0.03102	0.03104	0.03101	0.03104	0.03104
修正系数	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	(1±0.10%)
电镀液	1. 样品电镀液: 氯化铵体系			2. 铂电镀液: 氯铂酸体系			

表 13 U-033 (5) 样品 (100 ng), $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均
测量值	0.03495	0.03488	0.03482	0.03475	0.03470	0.03463	0.03460	0.03455	
修正值	0.03472	0.03466	0.03460	0.03464	0.03470	0.03463	0.03460	0.03465	0.03465
修正系数	1.0064	1.0064	1.0064	1.0032	1.0000	1.0000	1.0000	0.9970	(1±0.13%)
电镀液	1. 样品电镀液: 硝酸体系					2. 铂电镀液: 氯铂酸体系			

表 14 U-033 (4) 样品 (100 ng), $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	6	平均
测量值	0.03490	0.03481	0.03448	0.03445	0.03437	0.03435	
修正值	0.03468	0.03459	0.03470	0.03467	0.03459	0.03457	0.03462
修正系数	1.0064	1.0064	0.9936	0.9936	0.9936	0.9936	(1±0.13%)
电镀液	1. 样品电镀液: 硝酸体系			2. 铂电镀液: 碱性体系			

表 15 U-032 (8.1) 样品 (200 ng), $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	平均
测量值	0.03369	0.03344	0.03343	0.03329	0.03329	
修正值	0.03358	0.03354	0.03353	0.03350	0.03350	0.03353
修正系数	1.0032	0.9970	0.9970	0.9936	0.9936	(1±0.10%)
电镀液	1. 样品电镀液: 氯化铵体系			2. 铂电镀液: 氯铂酸体系		

表 16 U-032 (8.2) 样品 (100 ng), $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值

编号	1	2	3	4	5	平均
测量值	0.03388	0.03379	0.03367	0.03333	0.03329	
修正值	0.03366	0.03357	0.03356	0.03354	0.03350	0.03357
修正系数	1.0064	1.0064	1.0032	0.9936	0.9936	($1 \pm 0.17\%$)
电镀液	1. 样品电镀液: 氯化铵体系			2. 铂电镀液: 碱性体系		

2.2.4 钚同位素比值测量结果

使用 20 ng、30 ng 和 50 ng 的 Pu 样品, 用氯化铵体系电镀液电镀样品, 用氯铂酸体系或碱性体系电镀液电镀铂覆盖层的综合电镀试验, 使用 20 ng 和 50 ng 的 Pu 样品, 用硝酸体系电镀液电镀样品, 分别用氯铂酸体系或碱性体系电镀液电镀铂覆盖层的综合电镀试验的质谱测量结果是: 离子流强度为 $(1 \sim 2) \times 10^{-14}$ A, 持续时间为 40~60 min; 钚同位素比值测量的重复性标准偏差与铀同位素比值测量的重复性标准偏差相同。这些试验的电镀电流都为 2.0~3.0 mA, 电镀样品和铂覆盖层的电镀时间分别为 80 min 和 60 min。

2.3 不确定度

使用标准样品, 用标定质谱方法测量同位素比值时, 因系统误差已进行校正, 其测量误差的主要来源是同位素比值测量的重复性标准偏差。

因而, 测量铀和钚的总不确定度 (置信度为 95%) 为: $\pm (0.2 \sim 0.3)\%$ 。

3 结 论

使用自行研制的圆筒形槽体压封式电镀装置和自行制备的氯化铵体系、硝酸体系、氯铂酸体系和碱性体系电镀液, 采用小电镀电流、长电镀时间、分两阶段电镀铂覆盖层的电镀条件和工艺, 能获得单一的 UO_2^+ 和 Pu^+ 质谱峰, 能实现铀、钚样品同时测量。在国内首先解决了铀、钚的高灵敏无污染质谱测定问题。

参 考 文 献

1. Eford D W, Drake J, Raenson F R, et al. Measurement of Neptunium-237 by SID Ionization Source, Int. J. Mass Spectrom Ion Processes, 1986, 74 (1): 309
2. 邓中国, 扩散型表面电离源及其在铀、钚和铯等元素质谱分析中的应用, 原子能科学技术, 1989, 23 (4): 70

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT



This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.