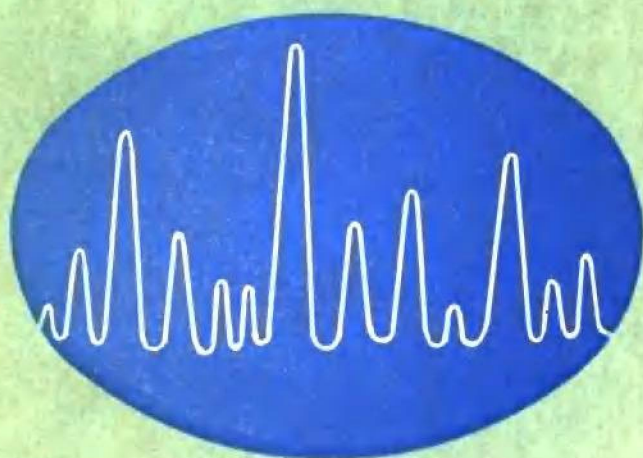


第二次 全国质谱学会议资料选编

主编 杨承宗



原子能出版社

1211/37/04

第二次全国质谱学 会议资料选编

	编辑	审阅
第一部分	王世俊 彭子成	刘炳寰 毛存孝
第二部分	王子树	金万逸
第三部分	关德倬 姜龙飞	傅桂香 丛浦珠
第四部分	尹翼开 胡炳森	胡炳森 王梦瑞

原子能出版社

内 容 简 介

本选编汇集了1978年12月在合肥召开的第二次全国质谱学会议上的64篇报告。内容包括同位素质谱分析；火花源和二次离子质谱分析；有机质谱分析与质谱仪器四个部分。

这些报告反映了我国60年代和70年代质谱学领域中的一些主要成就，其中既有质谱分析在我国各个研究领域中的应用情况的介绍，也有我国各种类型质谱仪器研究结果的报道。

本选编对从事质谱工作的科研人员，质谱仪器的设计、制造人员及高等院校有关专业的师生有一定的参考价值。

第二次全国质谱学会议资料选编

王世俊 彭子成 姜龙飞

王子树 关德淑 尹翼开

胡炳森 编辑

刘炳寰 毛存孝 金万逸

傅桂香 丛浦珠 胡炳森

王梦瑞 审阅

原子能出版社出版

(北京2108信箱)

原子能出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 787×1092¹/₁₆·印张20⁵/₈·字数498千字

1982年10月第一版·1982年10月第一次印刷

印数 001—1900·统一书号: 15175·428

定价: 2.55 元

前 言

由中国科学院主办的第二次全国质谱学会议于 1978 年 12 月 12 日至 19 日在安徽省合肥市举行。来自全国各地 128 个单位的 199 名代表出席了会议。会上共交流了 173 篇报告。这些报告反映了自 1961 年第一次全国质谱学会议以来,我国质谱学的发展概况。

为了更好地相互学习,交流经验,我们在会议代表积极支持下,选择了 64 篇报告汇编成《第二次全国质谱学会议资料选编》出版,内容包括同位素质谱分析、火花源和二次离子质谱分析、有机质谱分析与质谱仪器四个部分。

同位素质谱分析部分有 12 篇报告,介绍国产 ZhT-1301 质谱计的改进工作,包括采用测量结果的数字显示、固体多位离子源、溅射式离子钛泵、分子流进样系统以及 CH₄ 型质谱计和国产 DJS-130 计算机的联用。另外,在分析微量铀、硼等元素时,应用了同位素稀释技术。同时也介绍在使用实验室自制的双磁场质谱计分析高丰度锂和使用专用质谱计分析铀的研究中所取得的良好结果。

火花源和二次离子质谱法部分有 13 篇报告。近年来,不但用火花源质谱法测定了各种高纯材料中的杂质,而且还研究了绝缘体、薄层和样品中气体杂质的半定量和定量的分析技术。另外,由于离子探针质谱仪器的应用,对试样在微区范围内的三度空间分析,开辟了新的途径。目前,在应用离子探针分析技术作为二次离子质谱法的研究工作中,也取得了较好的成绩。

有机质谱分析是我国近年来在质谱学中发展最迅速的一个分支。本选编收入了 20 篇有机质谱分析报告。这些报告反映了有机质谱分析已广泛地应用于我国的石油化工、药物化学、环境化学、地球化学等领域;而且反映了我国科学工作者应用色谱-质谱-计算机联用、场致和场解吸电离、亚稳态离子测定、多离子检测等先进技术,在探索致癌物质、药物成分、石油馏分、环境保护、未知物的结构测定和断裂机理研究等方面所取得的可喜成果。

质谱仪器的研制工作在我国有了很大的发展。我国近 20 年来已研制出 40 余种质谱仪器,基本上具备了自行设计和生产的能力。在本选编中,共收入了 19 篇报告。内容包括离子探针质谱微分析仪、色谱-质谱-计算机联用仪、新型同位素质谱计、直接成像质量分析仪与四极质谱计的研制,对国产火花源质谱计的改进和离子光学系统计算等,其中有的项目已达到或接近国际先进水平。

在编辑过程中,我们得到了中国质谱学会很大的支持,也得到了有关单位的热情帮助,特在此一并表示衷心感谢。

由于我们水平有限,本选编定有不少缺点和错误,希望读者批评指正。

编 者

1981年2月

目 录

第一部分 同位素质谱分析

用多位离子源实现铅同位素的快速分析·····	(3)
测定 UF_6 中铀同位素组分的质谱计·····	(10)
质谱法测定沉降物中微量铀的同位素组成和同位素稀释法测定铀量·····	(15)
分析高丰度锂同位素的双磁场质谱计·····	(21)
质谱计离子流比值自动测定仪·····	(26)
国产 DJS-130 计算机在离子计数法质谱分析中的应用·····	(30)
2TL-150 型溅射式钛离子泵在 ZhT-1301 型质谱计上的应用·····	(38)
氢同位素质谱分析用的进样系统和离子接收装置·····	(44)
质谱法测定磷酸二氘钾晶体中的氘·····	(51)
稳定同位素稀释法测定铀中微量硼·····	(55)
同位素稀释质谱法测定硅表面中硼的浓度梯度分布·····	(60)
简报	
质谱计离子源中电离盒的电抛光清洗·····	(64)

第二部分 火花源和二次离子质谱分析

硅材料中杂质的火花源质谱分析·····	(67)
火花源质谱法定量分析高纯氧化钇中的镧系元素·····	(71)
火花源质谱法测定金属锆和半导体材料锗中的氧、氮、碳·····	(80)
离子探针分析仪的特点及其在材料分析中的应用·····	(84)
简报	
石英粉末中杂质的火花质谱分析·····	(91)
用镀膜制样法进行氧化铅的质谱分析·····	(94)
粉末样品的火花源质谱分析·····	(96)
用火花源质谱法分析硅外延层中的杂质·····	(100)
整质量数附近的质谱线及其所需的分辨本领·····	(102)
用于火花源质谱仪的离子束切割器·····	(104)
MS-702 型质谱仪主机的拆装和清洗·····	(107)
火花源质谱分析结果的计算·····	(108)
热解石墨在真空中的放气的质谱分析·····	(112)

第三部分 有机质谱分析

大蒜有效成分的分析·····	(115)
----------------	-------

石油中的三萜烷分析·····	(119)
色谱-质谱法分析食物中致 癌 物——亚硝胺·····	(128)
用低电离电压质谱和色谱-质谱联用 技术分析胜利油田原油催化裂化柴油馏分中碱性 氮化物组成·····	(136)
污水中萜类化合物的色谱-质谱 分 析·····	(148)
色谱-质谱联用技术在复杂有机化合物分析中的 应 用·····	(156)
二茂铁及其衍生物的质谱研究·····	(165)
碱金属的邻位取代苯酚衍生物的质谱·····	(174)
质谱亚稳态技术在白花丹酸结构研究上的应用·····	(179)
用色谱-质谱-多离子检测法鉴别丙烯酸羟丙酯的二个异构体·····	(183)
场发射丝的活化和场致电离技术在聚合物分析中的应用·····	(187)
场解吸电离技术在有机质谱分析中的应用·····	(195)
精确质量测定中的几个问题·····	(199)
总离子流色谱图上的“鬼峰”及其质谱测定·····	(202)

简报

地质体中生物标记物的色谱-质谱鉴定·····	(206)
用色谱-质谱联用技术鉴定沈抚灌区大米中的异味物质·····	(208)
质谱法在石油馏分烃类组成分析上的 应 用·····	(208)
喹恶啉双-N-氧化物质谱的初 步 研究·····	(209)
白桦树皮氯仿萃取物的 鉴 定·····	(211)
用 JMS-D100 双聚焦质谱计作双电荷离子质谱测定·····	(212)

第四部分 质谱仪器

LT-1 型离子探针质谱微分 析 仪·····	(217)
用偏转透镜组减小双聚焦质谱计的象差·····	(225)
减弱火花源双聚焦质谱仪光晕效应的装置·····	(232)
闪烁离子检测器的研制·····	(235)
SZJ-1 型色谱-质谱-计算机联用仪·····	(240)
一个色谱-质谱联用仪的数字计算机数据处理 系 统·····	(247)
用于高真空残余气体分析的 SJX-1 型 四 极质谱计·····	(253)
分析场中的电子流对四极质谱计性能的影响·····	(263)
四极质谱计的恒峰宽电路·····	(267)
用于激波管研究的动态采样质谱计·····	(273)
质谱计中不对称磁场的 α 象差·····	(279)
质谱仪器的离子光学系统的计算方法·····	(289)
对质谱仪器几项主要技术指标的探讨·····	(299)
气相色谱-质谱联用中分子分离器的 研 制·····	(310)
MINKOS 低分辨有机质谱数据系 统程序的 改 进·····	(316)

简报

ZLF-300 型直接成象质量分析仪.....	(320)
ZhT-02 型同位素质谱计.....	(321)
ZP-4001 型四极分压强计.....	(323)
用于四极残余气体分析质谱计的离子源.....	(324)

第 一 部 分

同 位 素 质 谱 分 析

1000 1000 1000

1000 1000 1000 1000 1000 1000

用多位离子源实现铅同位素的快速分析

毛存孝 曾天育 黄荣生

(中国科学院地球化学研究所)

在经过比较全面改装的 MI-1305 型质谱计上, 采用多位离子源、四极静电透镜和电子倍增器等部件, 实现了铅同位素的快速分析。

几年来分析了 PbS、NBS200、UBCNo.1 三种铅标准样品及其它样品, 获得的结果具有良好的重现性。在研究我国震旦地层的划分与震旦地质年表; 南岭和西藏南部中酸性岩的侵入时代与侵入阶段的划分; 我国南海西沙群岛的形成过程和时代; 某些矿床的成因与成矿时代等方面, 该法已得到应用。

一、引言

铅同位素分析, 无论在同位素地质年代学的 U-Pb 计时法中, 还是在铅的稳定同位素地质学中, 都是不可缺少的重要工作。它在探讨天体(象月球、陨石)与地质体的成因乃至追溯其复杂的演化历史; 在丰富完善成矿理论进而寻找、开发矿产资源等方面正在起着日益重要的作用^[1]。因而, 就分析对象之广或数量之多而言, 都迫切要求灵敏、快速的铅同位素分析方法。

在固体质谱分析工作中, 影响分析速度的关键之一, 是更换样品时所导致的分析室和离子源高真空的破坏。因而, 为了进行第 2 个样品分析, 就必须重新获得高真空, 这样便限制了分析的速度。MI-1305 型或 ZhT-1301 型质谱计就存在着这方面的不足。

为了克服这个缺点, 在质谱计上采用了隔离阀, 这样在更换样品时分析室可不暴露在大气中, 但离子源系统仍不能避免暴露在大气中, 需要重新抽空。转轮结构的多位离子源, 可将 6 个样品分装于 6 个带位上, 一次上机, 依次分析。在完成第 1 个样品分析之后, 把控制转轮的手柄旋转 60°, 就可快速完成在高真空中的换样, 开始第 2 个样品的加热与分析。每做完 6 个样品分析之后, 分析系统才暴露于大气一次, 达到了快速分析的目的。

二、仪器与分析条件

(一) 仪器

经过比较全面改装的 MI-1305 型质谱计中, 增加了多位离子源、四极静电透镜、电子倍增器以及其它有关部件, 并对整个真空系统进行了改装, 使已经陈旧的仪器获得了较好的

工作能力,从而为灵敏,快速分析提供了条件。关于改装质谱计细节已有文献报道^[2]。多位离子源转轮实物图示于图4。

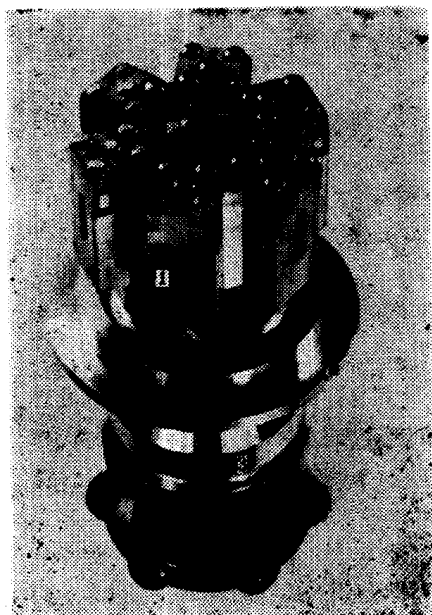


图1 多拉离子源转轮

1——样品电离盒组件; 2——滚珠滑动定位键; 3——带位分度盘; 4——转轮手柄。

(二) 分 析 条 件

1) 采用平板单铈带(厚0.025毫米,长10毫米,宽0.8毫米或1.0毫米),把它点焊于带支架上,加热电流约为1.5—2.4安(随带的宽度而异),有时将1毫米宽的带加工成舟形,然后将它用于分析;

2) 由于铅的电离电位高,电离效率低,故采用硅-铅发射剂提高铅离子产额,所用发射剂中 SiO_2 量约占80%;

3) 电子倍增器的供电电压为-2.5千伏,静电计级输入高阻为 4.7×10^9 欧姆;

4) 样品制备成 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,每次分析用样量(相当的铅量)为1微克左右;

5) 改装后的高压供电电源给出的加速电压为4千伏,拉出电压为3590—3730伏,聚焦电压为3220—3410伏;

6) 四极静电透镜供电电压为:第一组两对电极分别供电约为+200伏、-200伏;第二组两对电极分别供电约为+300伏、-300伏;

7) 仪器分析系统的真空度为:在分析过程中,分析室优于 1×10^{-7} 托;离子源优于 $(1-2) \times 10^{-7}$ 托;

8) 仪器的分辨本领 >600 (按 ^{202}Hg 5%峰高计算。离子源出口狭缝为0.1毫米,四极静电透镜出口狭缝为0.05毫米,接受器狭缝约为0.3毫米)。所获汞、铅的质谱图示于图2和图3。

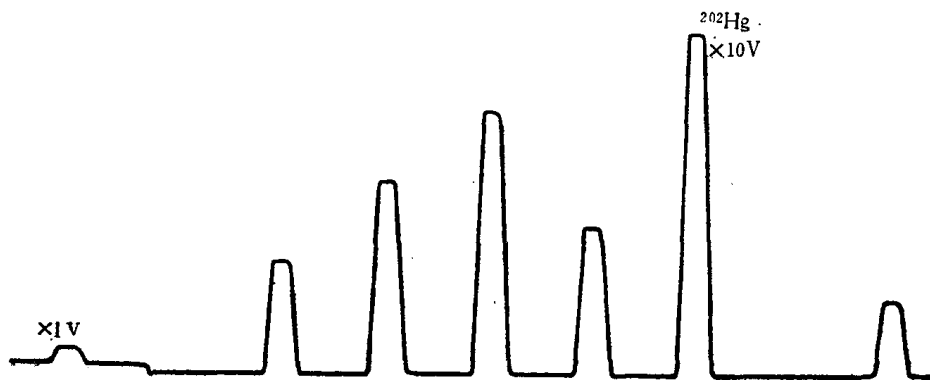


图2 汞同位素质谱图

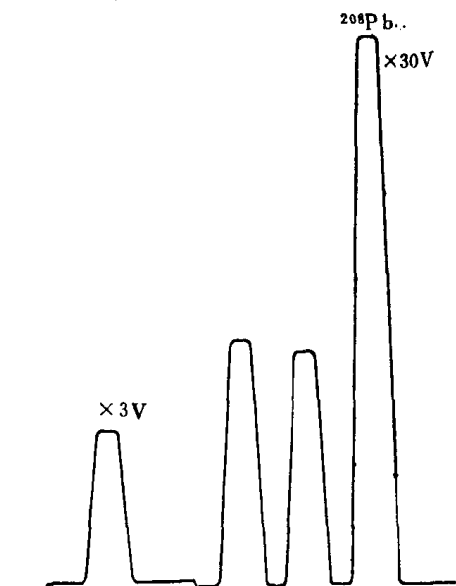


图3 铅同位素质谱图

三、分析结果

(一) 标准样品分析

1. 参考标准 PbS 样品分析

把参考标准 PbS 样品分别滴在 6 个带位的样品带上, 分析结果列于表 1。其它仪器所测结果列于表 2^[3], 以资比较。从表 1 可看出如下几点:

1) 6 个带位给出的分析结果, 其相对标准偏差均优于 $\pm 0.5\%$ 。所以, 由此可以说明各带位能获得重现结果;

2) 与表 2 中的数据都是很接近;

3) 四个小时完成 6 个样品分析是可能的。

2. NBS200 标准样品分析

我们在不同时间所测的 11 次数据, 同样有重现性。其数据列于表 3, 为便于比较, 将国外作者的数据列于表 4^[4-6]。

表1 6个带位所测参考标准 PbS 样品的分析数据

带位号	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	分析时间, 分
1	1.36	24.88	21.19	52.57	30
2	1.36	24.88	21.25	52.54	26
3	1.36	24.84	21.11	52.70	45
4	1.35	24.74	21.13	52.78	37
5	1.36	24.76	21.19	52.69	32
6	1.35	24.57	21.12	52.96	27
$\bar{a} \pm \sigma^{\text{①}}$	1.35 ± 0.005	24.778 ± 0.118	21.165 ± 0.054	52.707 ± 0.152	
相对标准偏差	$\pm 0.38\%$	$\pm 0.48\%$	$\pm 0.26\%$	$\pm 0.29\%$	

① $\sigma = \sqrt{\{\sum(x_i - \bar{x})^2 / (n-1)\}}$ 。

表2 不同质谱计所测参考标准 PbS 样品的分析数据

质谱计	离子源	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
MH-1305		1.36 ^①	24.78 ^①	21.39 ^①	52.47 ^①
MH-1305	炉状源	1.359	24.78	21.25	52.61
CH4/58	炉状源	1.358	24.68	21.17	52.78
ZhT-1301	带状源	1.360	24.68	21.11	52.85

① 德国科学院来比锡物质物理分离研究所数据。

表3 不同时间所测 NBS200标准样品的分析数据^①

		^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	时 间
序 号	1	1.53	22.38	22.55	53.53	1976年3月16日
	2	1.55	22.51	22.76	53.18	3月16日
	3	1.54	22.32	22.66	53.47	3月16日
	4	1.54	22.43	22.60	53.42	3月16日
	5	1.54	22.52	22.62	53.33	1978年11月22日
	6	1.53	22.49	22.59	53.38	11月23日
	7	1.55	22.47	22.61	53.36	11月23日
	8	1.53	22.37	22.60	53.50	1978年12月6日
	9	1.54	22.51	22.61	53.34	12月7日
	10	1.55	22.53	22.67	53.26	1979年2月9日
	11	1.54	22.43	22.61	53.42	2月9日
$a \pm \sigma$		1.540 ± 0.0077	22.451 ± 0.070	22.625 ± 0.055	53.381 ± 0.103	

① 序号1—4的数据是同一转轮不同带位样品的分析结果。

表4 国外作者所测 NBS200 标准样品的分析数据^[4]

作 者	化 合 物	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
T. J. Chow	方铅矿	1.540 ± 0.002	22.48 ± 0.01	22.62 ± 0.01	53.36 ± 0.02
George L. Bate	PbI_2	1.53 ± 0.006	22.60 ± 0.04	22.56 ± 0.02	53.31 ± 0.03
V. H. Dibelier	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	1.53 ± 0.02	22.63 ± 0.17	22.68 ± 0.21	53.16 ± 0.19
W. D. Harman	PbI_2	1.54 ± 0.01	22.49 ± 0.03	22.68 ± 0.03	53.29 ± 0.05
Lorin R. Stieff	PbI_2	1.539 ± 0.003	22.530 ± 0.04	22.636 ± 0.02	53.293 ± 0.06
E. J. Catanzaro	方铅矿	$1.539^{\text{①}}$	$22.516^{\text{①}}$	$22.637^{\text{①}}$	$53.307^{\text{①}}$

① 根据文献[5]数据 ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=0.068353$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=1.00538$, $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}=2.3675$) 换算而得。

3. UBCNo.1 标准样品 (BROKEN HILL 方铅矿) 分析

我们分析的3个数据列于表5。由表5可看出,它们是彼此吻合的,而且与某些国外文献报道的数据是相近的,文献数据列在表6^[6-8]。

表5 UBCNo.1 标准样品的分析数据

		$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	分 析 时 间
序 号	1	16.05	15.40	36.23	1979年2月8日
	2	16.05	15.45	35.95	1979年2月12日
	3	16.12	15.45	36.00	1979年2月17日
$a \pm \sigma$		16.073 ± 0.040	15.433 ± 0.029	36.060 ± 0.149	

表 6 国外某些文献报道的 UBCNo.1 标准样品的分析数据

数 据 来 源	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
Kollar(气体) 9个数据的平均值	16.116	15.542	36.068
校 正 值	16.055	15.454	35.796
Stacey(气体)10个数据的平均值	16.092	15.506	36.005
校 正 值	16.031	15.419	35.735
Ostic(气体)18个数据的平均值	16.096	15.506	35.988
校 正 值	16.036	15.418	35.714
Patterson(硫化物)	16.12	15.54	36.10
Moorbath和Welke10个数据的平均值	16.102	15.542	36.117
Cooper和Richards(草酸盐) 8个数据的平均值	16.11	15.55	36.14
Delevaux(碘化物) 3个数据的平均值	16.14	15.52	35.98
Cooper等(草酸盐, 双稀释法)	16.00 ₃	15.39 ₀	35.66 ₀
Stacey等三带法分析	16.002	15.390	35.652
校 正 值	16.007	15.397	35.675

(二) 邻近带位同位素丰度差异较大情况下的样品分析

通常我们是按样品带位号从1到6依次分析, 如果邻近带位有污染的话, 它主要来源于前一样品的蒸发, 除第一号带位外, 其它带位有可能受到前一带位样品蒸发时的污染。为了

表 7 邻近带位同位素丰度差异较大时的样品分析

样 品 号	样 品 名 称	^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb	分 析 时 间	邻近带位最大 同位素丰度
S-1	柘榴子石	1.26	28.05	20.17	50.52	1974年12月10日	$^{206}\text{Pb} > 70\%$
S-1		1.26	28.6	20.21	50.47	1974年12月12日	$^{206}\text{Pb} > 70\%$
S-2	氧化铅	1.37	24.59	21.48	52.57	1975年2月6日	$^{206}\text{Pb} > 87\%$
S-2		1.37	24.46	21.46	52.71	1975年9月11日	$^{208}\text{Pb} > 90\%$
S-4	玄武岩	1.35	25.25	21.09	52.31	1975年9月30日	$^{208}\text{Pb} > 60\%$
S-4		1.36	25.32	21.01	52.30	1975年10月30日	$^{206}\text{Pb} > 66\%$
MA-1	锆英石	0.267	67.31	8.22	24.21	1974年12月10日	$^{208}\text{Pb} > 50\%$
MA-1		0.269	67.25	8.20	24.28	1974年12月26日	
MA-2	锆英石	1.28	25.98	20.80	51.94	1974年12月12日	$^{206}\text{Pb} \approx 70\%$
MA-2		1.29	26.12	20.86	51.72	1974年12月26日	

研究这一问题，我们做了几项工作，结果见表7，从这些结果可以说明以下几个问题：

1) 同一个样品的两次分析中，一次安排在第一号带位，一次安排在富集 ^{206}Pb 或者 ^{208}Pb 的样品带位之后，所得数据是重现的，见表7中MA-1、MA-2两个样品的分析数据；

2) 同一个样品的两次分析中，都在它们的前一个带位安排分析了同一个富集 ^{206}Pb 的样品，结果也能重现，见表7中的S-1样品的分析数据；

3) 一次样品分析安排在富集 ^{206}Pb 的样品带位之后，另一次则是安排在富集 ^{208}Pb 的样品带位之后，而 ^{206}Pb 与 ^{208}Pb 的丰度均 $>60\%$ ，所获结果也是一致的，见表7中的S-4样品的分析数据；

4) 与3)所述情况相同，但 ^{206}Pb 与 ^{208}Pb 的丰度均高达90%左右，结果仍然重现，见表7中的S-2样品的分析数据。

从以上几点说明看来，在分析过程中，不必担心样品之间的污染。

四、分析对象及应用

几年来我们已分析的岩石样品，主要是玄武岩、页岩、灰岩等。分析的矿物样品为锆英石、方铅矿、沥青铀矿、石榴子石、磷灰石、榍石、钼石、独居石、长石、钛铁矿、铌钛铀矿等。

所获分析数据，部分已经发表，业已先后应用于我国震旦地层的划分与震旦地质年表；我国南岭及西藏南部中酸性岩的侵入时代及侵入阶段的划分；我国南海西沙群岛的形成过程及时代；以及某些矿床的成因、成矿物质来源和成矿时代等方面的研究。详细内容可参阅有关资料^[9-14]。

此外，我们也曾采用单、双铅同位素稀释法，定量测定了西沙群岛玄武岩中的铅含量^[15]。

五、讨 论

1) 样品分析速度除受上面所提到的离子源结构的影响以外，也受到样品纯度及电器部件稳定度的影响。在质谱计状态良好的情况下，一般8小时可完成6个样品的分析，有时4小时即可完成6个样品的分析；

如用高稳定的供电电源取代现有的带加热电源，必然有利于加快分析速度，而且有助于精密度的进一步提高；

2) 数据的重现性与改进原质谱计离子源的离子光学系统有关。在使用MI-1305型质谱计的带状离子源时，每更换一次样品，必须把透镜系统拆装一次，这样很难保证透镜系统的几何位置不变，这便是数据重现性差的主要原因之一。而在改装的多位离子源中，把灯丝组件与透镜系统分开，透镜组装于多位源的支管中，更换样品时取出转轮即可换装样品，不必拆装透镜系统。因此，透镜系统一旦调好几何位置，就不要因更换样品而变动，从而保证了数据的重现性；

3) 加装屏蔽罩后，没有发现样品带位之间有相互污染的迹象。但每次样品分析之后，所有屏蔽罩必须彻底清洗干净，以备再用；

4) 倍增器的采用,大大提高了质谱计的灵敏度,1微克左右的铅量,可给出足够测量的离子流强($>1 \times 10^{-9}$ 安);

5) 铼带受高温后,不象钨带那样变脆,故做完放射成因铅样品之后,在高温下消除残留物,再用它做普通铅样品分析是可以的。如表1中的6个数据,就是铼带在分别完成了锆英石、页岩(富集放射成因铅)分析之后,再用来做标准样品的,看不出带上有污染的迹象。

六、结 论

多位离子源具有能在高真空系统中快速换样、透镜几何位置固定不变等特点,可以对固体物质快速进行同位素组成的分析,并能获得满意的重现结果。

☆

☆

☆

☆

陈毓蔚同志对本文提出过有益的意见;张修银、李肇奎、范金民、夏炎午等同志对本工作给予了大力协助;样品由我室化学组制备,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] B.R.多伊著,中国科学院贵阳地球化学研究所同位素地质研究室译,铅同位素地质,科学出版社,1975年。
- [2] 中国科学院贵阳地球化学研究所、北京分析仪器厂协作小组,分析仪器,1979年,第三期,第84页。
- [3] 毛存孝等,原子能科学技术,1965年,第5期,第407页。
- [4] National Bureau of Standards, Technical Note, 51 May 1960.
- [5] E.J.Catanzaro, *Earth Planet.Sci.Letters*, 3, 343 (1968).
- [6] J.A.Cooper, et al., *Earth Planet. Sci.Letters*, 6, 467 (1969).
- [7] R.G.Ostic, et al., *Canadian J.Earth Sci.*, 4, 245 (1967).
- [8] J.S.Stacey et al., *Earth Planet.Sci.Letters*, 6, 15 (1969).
- [9] 中国科学院贵阳地球化学研究所同位素地质研究室,中国科学,1977年,第2期,第151页。
- [10] 张玉泉等,1975年全国同位素地质会议文集,第2集,第185—188页,地质出版社,1979年。
- [11] 中国科学院贵阳地球化学研究所同位素地质研究室,1975年全国同位素地质会议文集,第2集,第87—90页,地质出版社,1979年。
- [12] Laboratory of Isotopic Geology, Kweiyang Institute of Geochemistry, Academia Sinica; Laboratory of Isotopic Geochronology, Institute of Geological Science of Hupeh Province, Geochronological Study of the Granites in Nanling and Adjacent Regions, Southern China, *Scientia Sinica*, 3, 362, 1976.
- [13] 涂光炽,1975年全国同位素地质会议文集,第3集,第1—2页,地质出版社,1979年。
- [14] 花永丰等,1975年全国同位素地质会议文集,第3集,第63—72页,地质出版社,1979年。
- [15] 毛存孝等,1975年全国同位素地质会议文集,第1集,第140—150页,地质出版社,1979年。

测定 UF_6 中铀同位素组分的质谱计*

方家骏 沈守成

本文介绍了测定 UF_6 中铀同位素组分的专用质谱计的结构和性能。通过专用的进样系统, UF_6 样品以很窄的分子束射入离子源的电离区, 而极少和电离盒内壁接触, 从而大大减小了记忆效应。用单束法测量铀-235丰度时, 准确度为 $\pm 0.5\%$; 用双束法测量铀同位素丰度比率比值时, 准确度为 $\pm 0.1\%$ 。在测定不同丰度的 UF_6 样品时, 可以连续测定的铀-235丰度范围为 $0.4\text{—}10\%$ 。离子源不易被 UF_6 样品污染, 其使用期限仅受阴极寿命的限制。

一、引言

在铀同位素生产和应用的各个部门中, 需要精确测定铀同位素的组成, 特别是其中铀-235的丰度。在目前的铀同位素分析方法中, 经常采用气相 UF_6 作为分析对象。但是由于 UF_6 具有强烈的腐蚀性, 给测定工作带来很大困难。在用一般的电子轰击型气体离子源质谱计测定 UF_6 中铀同位素组分时, UF_6 气体进入离子源后, 在离子源的电离盒的壁上将产生吸附和固相铀化合物的沉积。这一方面破坏离子源内部的电位分布, 造成离子流不稳; 另一方面在连续测定不同丰度的试样时, 由于气相和固相的铀化合物之间的同位素交换, 表现出强烈的记忆效应, 给测定结果带来较大的涨落和系统偏差。

为了提高 UF_6 质谱分析的准确度, 克服记忆效应的影响, Brunnee 曾报道了 UF_6 以分子束的形式输入离子源的专用质谱计^[1]。采取这种办法, 大大地减轻了 UF_6 对离子源的污染, 提高了分析的准确度。近年来国外相继出现了各种测定 UF_6 中铀同位素组分的专用质谱计。我们根据文献[1]、[2]和[3]的原理, 设计制造了一台 UF_6 专用质谱计。在测定 UF_6 中铀-235丰度和同位素比率比值等方面获得了较为满意的结果。

二、质谱计的结构和性能

质谱计采用二级单聚焦磁分析器(离子束中央轨道半径 R_m 为 20 厘米, 离子束偏转角 ϕ_m 为 60°), 离子加速电压为 2.7 千伏。

真空系统中用两台抽速为 150 升/秒的水银扩散泵分别对分析室和离子源抽气, 极限真空度优于 2×10^{-7} 托。质谱计的真空系统和进样系统见图 1。

离子接收器为双接收器, 两个接收狭缝宽度均为 0.35 毫米, 狭缝之间的距离连续可调。离子源出口狭缝的宽度为 0.1 毫米。分辨本领略大于 300 (用 5% 峰高算法)。用天然铀样品进行试验和调整, $^{238}\text{UF}_6^+$ 和 $^{235}\text{UF}_6^+$ 离子峰形规则, 并有较宽的平顶(见图 2)。

在放大器输出仪表的最灵敏档(满量程为 30 毫伏)检查 $^{235}\text{UF}_6^+$ 离子峰的底部, 在质量数 $M = 330$ 附近没有观察到接收器产生的二次电子形成的负峰和 $^{238}\text{UF}_6^+$ 峰的明显的拖尾,

* 本工作于 1975 年完成。