

# 质谱同位素稀释法测量电镀标准铀靶 残液中微量铀

李思林 赵墨田 苏树新

(中国原子能科学研究院, 北京)

关键词 质谱同位素稀释, 微量铀。

## 一、前 言

在裂变率和裂变截面等测量中, 往往需要均匀、牢固的微量铀标准靶。电镀法是制备此种标准靶的适宜方法。为了保证电镀质量, 必须准确测定电镀液中所残存的铀量。

本工作采用质谱同位素稀释法, 对电镀残液中的微量铀( $\sim 10^{-8}$  g)进行了测量。

## 二、实验方法与测量结果

根据质谱同位素稀释法的一般公式<sup>[1]</sup>, 对铀元素的测量, 有如下等式:

$$x = y \frac{R_{8/5} - T_{8/5}}{N_{8/5} - R_{8/5}} \cdot \frac{234 N_{4/5} + 235 + 236 N_{6/5} + 238 N_{8/5}}{234 T_{4/5} + 235 + 236 T_{6/5} + 238 T_{8/5}} \quad (1)$$

式中:  $x$  为待测铀量;  $y$  为加入的稀释剂量;  $N$ ,  $T$ ,  $R$  分别为待测、稀释和混合样品中同位素丰度比。

电镀铀溶液中的同位素丰度比(即  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ ) 分别为:  $N_{8/5}$  是 245.7,  $N_{6/5}$  是  $5.9 \times 10^{-3}$ ,  $N_{4/5}$  是  $4.6 \times 10^{-3}$ 。选取高浓铀-235(90.14%)为稀释剂。

样品的提取步骤如下: 首先准确称取一定量的镀靶铀溶液(含铀 2—5  $\mu\text{g}$ )放入电镀槽中, 加入异丙醇 5 ml, 电镀 1 小时。然后, 将残液转入小烧杯内, 加入已知量的稀释剂, 烘烤蒸发, 当剩下约 0.5 ml 时再转入特制的小管尖头玻璃容器, 并烘烤至 2—3  $\mu\text{l}$ 。采用玻璃微滴管, 将全部溶液滴在一条样品带上, 供质谱分析。

测量在 MAT-260 型质谱计上进行。选取高阻为  $9 \times 10^{10}$  欧姆, 采用法拉第筒接收离子。

由于被测的样品量比常规的样品用量(1  $\mu\text{g}$ )约少二个量级, 因此, 在操作过程中, 除要注意样品在电镀、烘烤和滴样等环节的污染外, 还要尽量避免样品在转移过程中的损失。为此我们特制了小玻璃管尖头容器, 这样可以减小溶液与容器的接触表面。

根据精度要求, 为了获得足够稳定和足够大的离子流, 在测量过程中, 采用比通常稍高的电离电流和较低的蒸发电流。通过试验, 当电离电流稍高于 6 A 时, 较理想情况是把蒸发电流控制在 0.6—1 A 之间。在此条件下, 可获得铀-235 的离子流在 0.1 V 左右, 稳定时间可达两小时以上。

本工作测量了 6 个电镀标准铀靶的残液样品。对  $10^{-8}$  g 量级的铀, 其测量误差小于  $\pm 2\%$ 。测量结果见表 1。

表 1 样品测量结果

样品号	1	2	3	4	5	6
$x^*/g$	$4.784 \times 10^{-8}$	$5.149 \times 10^{-8}$	$2.163 \times 10^{-8}$	$2.444 \times 10^{-8}$	$1.957 \times 10^{-8}$	$1.805 \times 10^{-8}$
$\Delta x/x$	$\pm 0.9\%$	$\pm 0.9\%$	$\pm 1.2\%$	$\pm 1.2\%$	$\pm 1.4\%$	$\pm 1.4\%$

\* 已扣除空白本底

### 三、讨 论

质谱同位素稀释法, 误差来源比较复杂<sup>[2]</sup>。但方法误差大致可分为二类, 即加入样品中的稀释剂误差和同位素丰度比的质谱测量误差。本工作还有突出的空白误差<sup>[3]</sup>。

加入样品中的稀释剂误差, 主要包括各环节的称量, 样品中的杂质和化学计算等引起的误差。根据使用的天平性能(感量为  $10^{-5} g$ ), 稀释步骤和样品处理等情况, 估计总误差小于  $\pm 0.2\%$ 。

质谱测量误差, 包括同位素比值测量的统计误差和仪器的系统误差。系统误差用准确度为  $\pm 0.1\%$  的标准样品校正。同位素丰度比  $R_{8/5}$  与  $T_{8/5}$  的测量精度一般好于  $\pm 0.2\%$ , 通过计算, 对应的误差传递系数分别为 1.11 与 0.19。其它同位素丰度比的测量误差, 由于误差传递系数均小于 0.01, 所以在数据处理时, 可以不考虑。

为了减小计算误差, 通常选取混合样品的同位素丰度比  $R_{8/5} = \sqrt{T_{8/5} N_{8/5}} = 4.8$ 。本工作适当增加了稀释剂, 使比值减小到 1 左右。对应的误差传递系数由 1.02 增加到 1.11。如果测量误差相同, 由此引起的误差变化可以忽略。另外由于增加了稀释剂, 铀的总量增加了, 同时当  $R_{8/5}$  降到 1 左右时, 只要用较低的蒸发电流, 就可以获得相同精度所要求的离子流大小, 这样可以延长离子流的稳定时间, 提高测量精度(见表 2)。

表 2 不同  $R_{8/5}$  的质谱测量精度与离子流稳定性

$R_{8/5}$	4.62		3.93		1.757		0.963		0.736	
	测量值	$2\sigma/\%$	测量值	$2\sigma/\%$	测量值	$2\sigma/\%$	测量值	$2\sigma/\%$	测量值	$2\sigma/\%$
1	4.593 <sub>5</sub>	$\pm 0.10$	3.908	$\pm 0.86$	1.0461	$\pm 0.13$	0.9638	$\pm 0.09$	0.7354	$\pm 0.16$
2	4.608 <sub>5</sub>	$\pm 0.15$	3.930	$\pm 0.60$	1.047 <sub>5</sub>	$\pm 0.55$	0.9631	$\pm 0.11$	0.7360	$\pm 0.12$
3	4.627 <sub>2</sub>	$\pm 0.40$	3.930	$\pm 1.8$	1.0471	$\pm 0.25$	0.9635	$\pm 0.05$	0.7354	$\pm 0.12$
4	4.636	$\pm 0.90$	3.960	$\pm 2.8$	1.0478	$\pm 0.22$	0.9634	$\pm 0.05$	0.7348	$\pm 0.08$
5	4.633	$\pm 0.80$			1.0463	$\pm 0.22$	0.9640	$\pm 0.08$	0.7358	$\pm 0.04$
6									0.7366	$\pm 0.06$
测量时间/min	30		25		30		30		36	
离子流变化/V	$V_5$	0.045—0.0058	0.012—0.0023	0.051—0.080	0.052—0.075	0.027—0.094				
	$V_8$	0.187—0.022	0.041—0.0092	0.053—0.081	0.046—0.072	0.020—0.069				

由溶剂、电离带材料和环境等引进的铀本底, 用同样的方法进行了空白测量。由于不能分开考虑, 因此仅测量了总的本底值(见表 3), 并认为是天然铀的贡献。数据处理时, 采用扣除的办法。

表 3 空白本底测量结果

空白样品号	1	2	3	三次平均	范围误差
空白本底/g	$0.018 \times 10^{-8}$	$0.032 \times 10^{-8}$	$0.027 \times 10^{-8}$	$0.026 \times 10^{-8}$	$\pm 0.014 \times 10^{-8}$

## 参 考 文 献

- [1] Hintenberger, H., *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectrometry* (Smith ed.), Butterworths Scientific Publications p. 177 (1956).  
 [2] Wilson, J. D. et al., *Anal. Chem. Acta*, **23** (6), 505 (1960).  
 [3] Ferguson, J. R., *y-2673* (1977).

(编辑部收到来稿日期: 1984年5月10日)

## DETERMINATION OF TRACE URANIUM IN RESIDUAL SOLUTION OF ELECTROPLATING STANDARD URANIUM TARGET BY MASS SPECTROMETRY ISOTOPE DILUTION

LI SILIN ZHAO MOTIAN SU SHUXIN

(Institute of Atomic Energy, P.O.Box 275, Beijing)

### ABSTRACT

The amount of  $10^{-8}$ g of uranium was measured by mass spectrometry isotope dilution with a Varian MAT-260 mass spectrometer. The suitable working conditions and the suitable isotope ratio of mixed samples were selected. The solution was entirely loaded on a evaporation filament by using a pipette. The accuracy of the measurement was better than  $\pm 2\%$ .

**Key words** Mass spectrometry isotope dilution, Trace uranium.