

乔麓伊,郭冬发,李伯平,等.用于热电离质谱仪的Daly检测器铀同位素分析性能验证[J].世界核地质科学,2025,42(2):423-435. doi:10.3969/j.issn.1672-0636.2025.02.016

QIAO Luyi, GUO Dongfa, LI Boping, et al. Performance validation of a Daly detector for thermal ionization mass spectrometry[J]. World Nuclear Geoscience, 2025, 42(2): 423-435 (in Chinese).

## 用于热电离质谱仪的Daly检测器铀同位素分析性能验证

乔麓伊,郭冬发,李伯平,刘桂方,向波,韦梓渝,汤书婷,谭靖,张泽,王若鸣,李黎,董守智,吴磊,戴光钊,李梦清

核工业北京地质研究院,北京 100029

**摘要** 为满足热电离质谱仪(TIMS)测定低丰度同位素的要求,在TIMS上配置二次电子倍增器(SEM)或Daly检测器离子计数检测器很有必要。与SEM相比,Daly具有高增益、低噪声、线性好、使用寿命长、光电倍增管位于仪器真空系统外且易于更换等特点,性价比更高。研制的Daly检测器由检测腔体、离子转换打拿极、塑料闪烁体、快响应光电倍增管、前置放大器、单光子计数器、供电电源和测控软件组成。Daly检测器的响应门控可在0.1~2V间调节,光电倍增管高压坪介于800~900V之间,离子计数本底低于0.1 cps,最高计数率为40 Mcps。通过铀同位素组成测定对制作的Daly检测器进行性能验证,结果表明,Daly对CRM0002同位素丰度的测试内精密度 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 为0.073%,UTB500同位素丰度的测试内精密度 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 分别为0.139%、0.056%和0.214%,满足ASTM C1625-19要求。

**关键词** 热电离质谱仪;Daly检测器;前置放大器;FPGA

中图分类号 P619.14; TL817.4 文献标志码 A 文章编号 1672-0636(2025)02-0423-13

## Performance validation of a Daly detector for thermal ionization mass spectrometry

QIAO Luyi, GUO Dongfa, LI Boping, LIU Guifang, XIANG Bo, WEI Ziyu, TANG Shuting, TAN Jing, ZHANG Ze, WANG Ruoming, LI Li, DONG Shouzhi, WU Lei, DAI Guangchuan, LI Mengqing

**Abstract:** To meet the requirements of thermoionization mass spectrometry (TIMS) for the determination of low-abundance isotopes, it is necessary to configure a secondary electron multiplier (SEM) or Daly detector ion counting detector on the TIMS. Compared to SEM, Daly offers high gain, low noise, good linearity, long service life, and the photomultiplier tube is located outside the instrument's vacuum system and easy to replace, making it more cost-effective. The authors developed Daly detector consists of a detection chamber,

基金项目:核技术研发项目(编号:测H2402)资助

收稿日期:2025-03-19 改回日期:2025-03-25

第一作者:乔麓伊,女,1998年生,在读硕士研究生,核质谱研究与应用方向。E-mail: qiaoluyi@qq.com

通信作者:郭冬发,男,1965年生,正高级工程师,博士生导师,主要从事核地质分析及核质谱研究与应用工作。E-mail: guodongfa@263.net

Supported by Nuclear Technology Research and Development Projects (No. 测 H2402), China Atomic Energy Authority

Received date: 2025-03-19 revised date: 2025-03-25

First author: QIAO Luyi, female, born in 1998, master's degree candidate, focusing on nuclear mass spectrometry research and application. E-mail: qiaoluyi@qq.com

Corresponding author: GUO Dongfa, male, born in 1965, senior engineer, doctoral supervisor, focusing on nuclear geological analysis and nuclear mass spectrometry research and application. E-mail: guodongfa@263.net

an ion conversion pole, a plastic scintillator, a fast-response photomultiplier tube, a preamplifier, a single-photon counter, a power supply, and the measurement and control software. The response gating of the Daly detector can be adjusted between 0.1~2 V, the photomultiplier tube has a high voltage of 800~900 V, the ion counting background is less than 0.1 cps, and the highest count rate is 40 Mcps. In this paper, the performance of the Daly detector was verified by uranium isotope composition determination, and the results showed that the intra-test precision of Daly for the CRM0002 isotope abundance of  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  was 0.073 %, and the intra-test precision of the isotope abundance of UTB500 was 0.139 %, 0.056 % and 0.214 % respectively for  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ , which met the requirements of ASTM C1625—19.

**Keywords:** thermal ionization mass spectrometer; Daly detector; preamplifier; FPGA

铀同位素测定在铀循环产业链中具有重要应用。采用热电离质谱法测定铀同位素具有精密度高的优点,已经成为铀同位素测定的标准方法<sup>[1-3]</sup>。在这些标准方法中,推荐使用的热电离质谱仪需要配置离子计数检测器,以便测定低丰度同位素。例如在 CRM0002 中, $^{234}\text{U}$  和  $^{235}\text{U}$  的丰度较低,而  $^{238}\text{U}$  丰度较高,需要使用离子计数检测器<sup>[4-5]</sup>测定  $^{234}\text{U}$  和  $^{235}\text{U}$  的离子流强度。商业热电离质谱仪如 Phoenix、NU-TIMS 和 Triton 配置的离子计数检测器<sup>[6-8]</sup>既有二次电子倍增器(SEM)<sup>[9]</sup>,也有 Daly 检测器。与 SEM 相比,Daly 具有高增益、低噪声、线性好、使用寿命长、光电倍增管位于仪器真空系统外面、易于更换等特点,具有更高的性价比。尽管自 Daly 发明至今已有 60 多年的历史<sup>[10-11]</sup>,但由于电子技术和软件技术的进步,Daly 检测器仍然在飞行时间质谱仪<sup>[12]</sup>,多接收电感耦合等离子体质谱仪<sup>[13]</sup>,热电离质谱仪<sup>[14]</sup>中广泛使用。基于国产器件的 Daly 检测器用于国产热电离质谱仪<sup>[15]</sup>离子计数检测仍然具有现实意义。通过铀同位素分析性能验证,对后续改进 Daly 检测器制作工艺尤为必要。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、材料和试剂

1) 高精度热电离质谱仪(M270型,核工业北京地质研究院研制);离子源室真空度  $1.2 \times 10^{-6}$  Pa;分析室真空度  $4.8 \times 10^{-7}$  Pa;离子加速电压 8 kV;质量范围介于 3~312 amu 之间;相对质量范围为 17 %;质量分辨率 474;峰形系数优于 0.52;配有 8 个可移动接收的法拉第杯检

测器,其放大器高阻为  $10^{11} \Omega$ ;1 个固定接收 Daly 离子计数检测器。

2) Daly 检测器(核工业北京地质研究院研制):由真空腔体,宽孔径阻滞电位滤镜(WARP,包括减速电极、中心电极和加速电极),转换打拿极,闪烁体,光电倍增管,信号放大及采集电路构成,如图 1 和 2 所示。WARP 滤镜,转换打拿极和闪烁体安装在真空腔体内部,光电倍增管安装在真空室外,便于检查与更换。前置放大器、甄别器和计数读出电路与计算机相连。光电倍增管采用滨松光子 CR284 型号,光阴极为双碱材料,光谱响应范围介于 300~650 nm 之间,典型上升时间 2.8 ns,前置放大器放大倍数为 10 倍,后端继续放大 5 倍,甄别器可通过软件端手动设置阈值,匹配最佳阈值提高信噪比,计数读出电路最大计数率为  $5 \times 10^7$  cps。

3) 标准物质:U CRM0002,UTB500。

CRM0002 中铀的同位素丰度: $^{234}\text{U}$ :0.000 16 %,不确定度  $\pm 1.0 \times 10^{-5}$ ;  $^{235}\text{U}$ :0.017 55 %,不确定度  $\pm 5.0 \times 10^{-5}$ ;  $^{236}\text{U}$ :0.000 01 %;  $^{238}\text{U}$ :99.982 3 %,不确定度  $\pm 1.0 \times 10^{-4}$ ;

UTB500 中铀的同位素比值: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}=0.011 638$ ,不确定度  $6.2 \times 10^{-5}$ ;  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}=1.022 4$ ,不确定度  $1.6 \times 10^{-3}$ ;  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}=0.004 117$ ,不确定度  $6.1 \times 10^{-5}$ 。

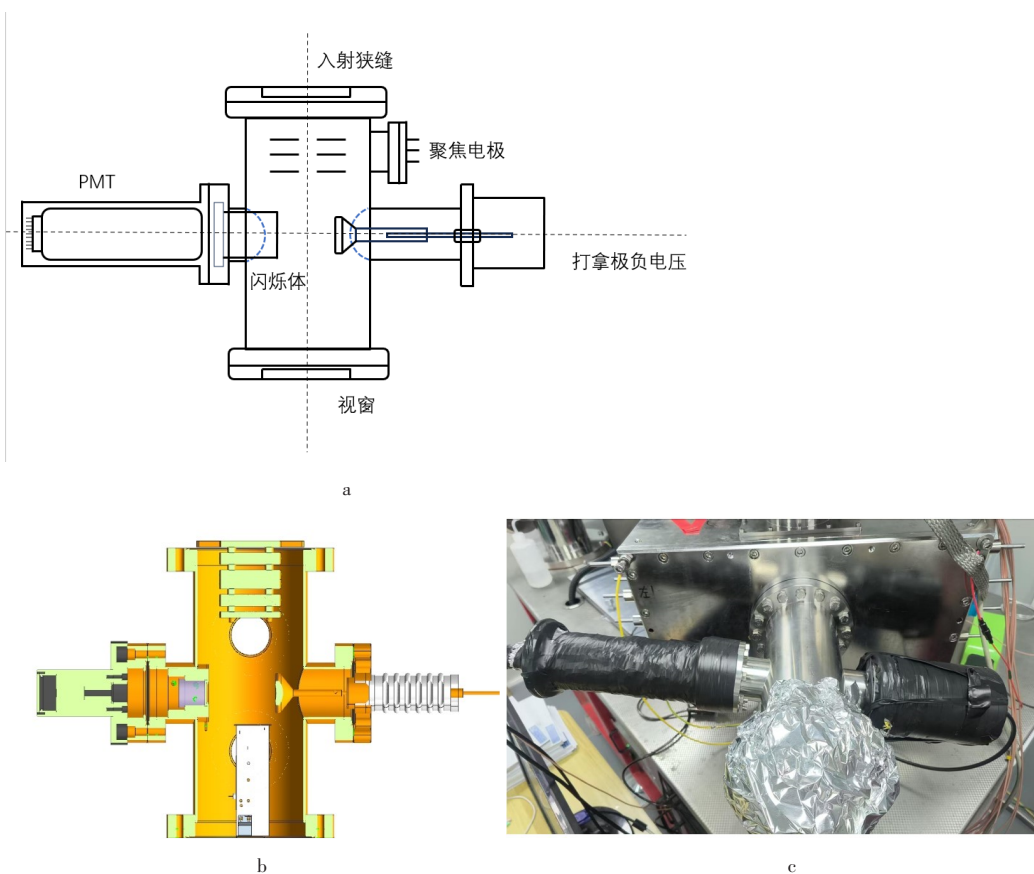
4) 铯灯丝带:纯度 99.9 %;钽带:纯度 99.9 %。

5) 硝酸:优质纯。

### 1.2 测试方法

#### 1.2.1 灯丝预处理

将铯带与钽带点焊到灯丝支架上,将焊

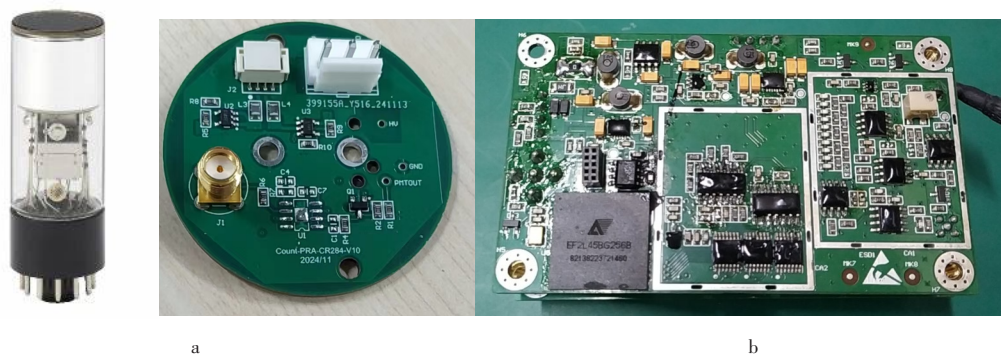


a—Daly 检测器示意图; b—Daly 检测器腔体内部结构; c—Daly 检测器实物图。

a—Schematic diagram of Daly detector; b—Mechanical diagram of the internal structure of Daly detector cavity ; c—Physical diagram of Daly detector.

图 1 Daly 检测器机械位置图

Fig. 1 Mechanical position diagram of Daly detector



a—光电倍增管实物图; b—前置放大板与计数板实物图。

a—The physical diagram of the photomultiplier tube; b—The physical diagram of the pre-magnification plate and the counting board.

图 2 Daly 检测器组件实物图

Fig. 2 The physical diagram of the Daly detector component

好的灯丝放入除气装置中, 当真空度达到  $1 \times 10^{-4}$  Pa 后, 缓慢加热灯丝电流至 4.0 A, 保持 30 min。然后将加热电流降至 0 A, 待灯丝温度降至室温后, 去除灯丝置于大气环境中备用。

### 1.2.2 点 样

铀样品采用三带点样方式, 外边带为钽带, 点样作为蒸发带, 中心带为铯带, 作为电离带。将约  $1 \mu\text{g}$  铀样品以硝酸铀酰的形式点于外边带的中央位置, 在 1.0 A 电流加热下缓慢蒸

干后升高电流至 2.0 A 后迅速降电流至 0 A。

### 1.2.3 测试方法

铀样品测试时将中心带电流以  $0.6 \text{ A} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升至  $4.0 \sim 4.5 \text{ A}$ , 调节离子透镜, 使铀样品法拉第杯信号达到 100 mV, 随后将边带电流以  $0.6 \text{ A} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升至  $2.5 \sim 3.0 \text{ A}$ , 调节离子透镜参数测试铀信号。参数调节完成后, 用扫描方式测试 Daly 通道  $^{234}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  信号强度, 记录各峰的计数值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 点样控制

样品以硝酸铀酰形式点样, 需要控制点样量。使用微量移液器取浓度  $500 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的铀样品  $5 \mu\text{L}$ , 分两次每次  $2.5 \mu\text{L}$  点在外边带中心位置。取样体积精度要求误差需  $<5\%$ , 微量移液器需校准液滴体积, 体积误差会导致信号波动。过量点样会导致样品层过厚, 蒸发速率不均, 信号忽高忽低(“闪烁”现象)。不足点样会使信号强度低, 信噪比下降, 延长数据采集时间。点样后在 1.0 A 电流加热下缓慢蒸干, 蒸干后进行第 2 次点样, 随后升高电流至 2.0 A 后迅速降电流至 0 A。

点样位置需严格控制在灯丝中心区域(长 9.5 mm、宽 1.5 mm 的带状区域中心点), 当位置偏离时, 边缘区域温度低于中心区域, 导致电

离效率下降。此外, 会使得离子束发散, 非中心点样会使离子轨迹偏离光轴, 增加透镜矫正难度, 降低传输效率。最终会使得重复性变差, 位置偏差导致不同样品间信号可比性下降,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值误差扩大。因此, 严格控制点样操作是获得较好结果的关键。

### 2.2 离子束聚焦与失能离子过滤

离子束通过法拉第杯焦平面, 经过狭缝后, 通过宽孔径阻滞电位滤镜(WARP)进入 Daly 检测器, 如图 3 所示。较大孔径(WA)允许更大范围的离子通过, 减少因孔径限制造成的信号损失, 而通过电场(RP)反向“减速”低动能离子, 过滤掉能量不足的离子(高丰度离子因碰撞失能), 仅保留高能目标离子通过滤镜, 进而达到能量筛选, 降低相邻质量数的同位素信号重叠的作用, 尤其适用于质量接近的小丰度同位素和大同位素比率的精确测量, 大幅度提高了丰度灵敏度, 使带电粒子束汇聚, 减少束流发散, 从而提高探测器的接收效率。WARP 滤镜具有失能离子过滤和聚焦两种作用, WARP 滤镜通过中心电极与外围电极之间的电压差形成轴对称的聚焦场, 电场力作用于带电粒子, 使其向轴线方向偏转, 将发散粒子束汇聚至探测器敏感区域, 减小束流半径, 减少束流因发散撞击透镜内壁的损失, 传输效率可达 90% 以上。

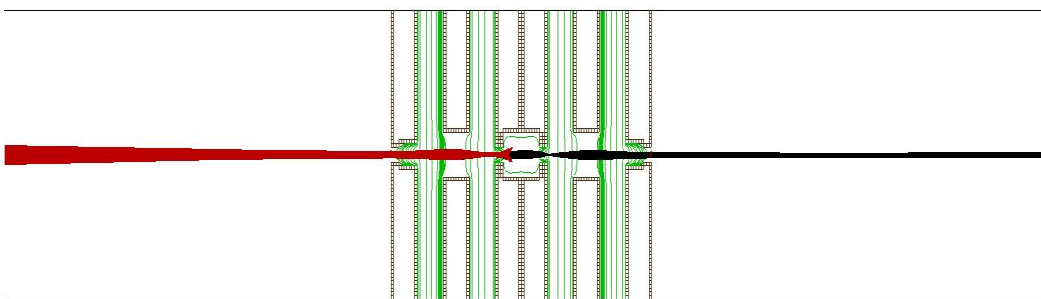


图 3 WARP 滤镜仿真图

Fig. 3 Simulation of the WARP filter

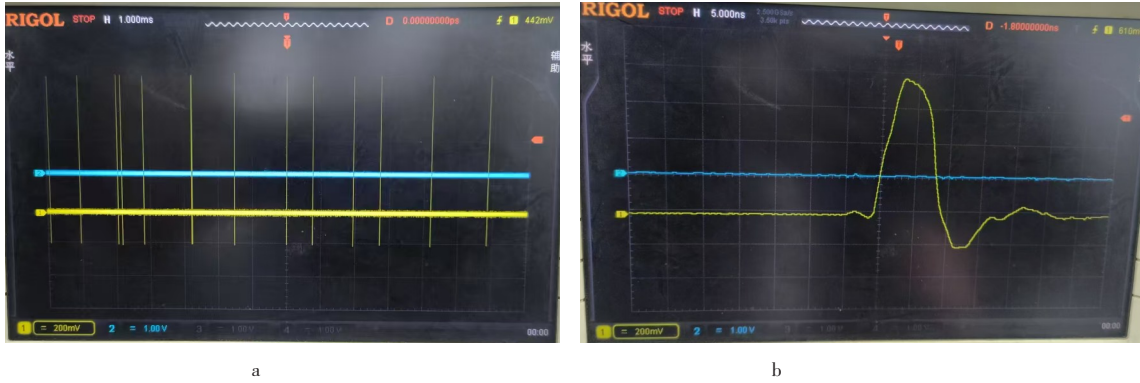
### 2.3 信号特征

离子束在转换打拿极高压的作用下, 到达闪烁体及光电倍增管产生二次电子, 经放大电路放大后可用示波器采集到信号特征, 如图 4 所示。1 ms 时间间隔可捕捉到大约 13 组信号, 采集到的放大后单脉冲信号强度 800 mV, 脉宽

约 10 ns。当单脉冲信号强度和脉宽稳定的情况下, 得到的计数结果是稳定的; 当同一时间内离子束数量过多时, 可能会出现两个单脉冲信号间隔时间较短从而合并为一个脉冲信号, 脉宽可能会大于 10 ns, 此时电路无法区分成两个脉冲信号导致计数结果偏低, 由原本的 2 cps

误计为1 cps。随着实验时间变长,样品的含量降低,相同实验条件得到的离子束强度减弱,得到的脉冲信号强度会降低,相同时间采集到的信号数量会减少。信号强度过低时会导致信噪比过低,甄别器无法区分有效信号,阈值

条件不变的情况下造成计数值偏低。Daly检测器光电倍增管的输出信号经电路放大后可以得到上百毫伏的信号,强度高,数量多,用低速示波器也可直接捕捉,便于后续电路设计与信号特征分析。



a—1 ms 时间间隔采集到的信号; b—单脉冲信号特征图。

a—Signal acquired at 1 ms intervals; b—Single-pulse signal characteristics.

图4 信号特征

Fig. 4 Signal characteristics

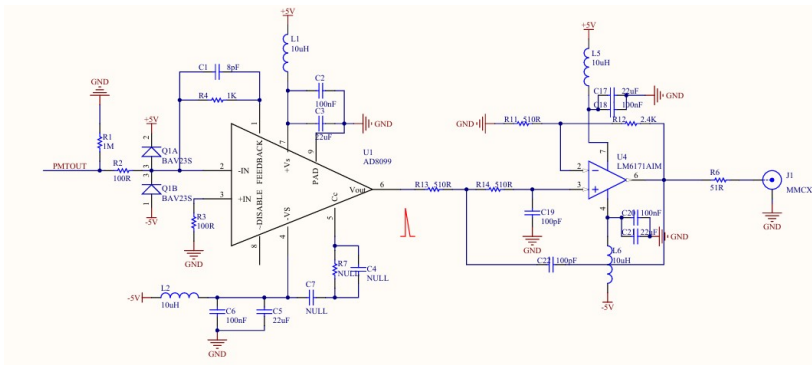
## 2.4 信号放大、甄别和计数读出

信号输入后经过一级反相前置放大电路,二级同相放大电路,进入甄别器进行信号筛选与噪声分离,再通过信号采集电路得到计数。前置放大电路采用AD8099运算放大芯片,是一款超低噪声和超低失真的电压反馈运算放大器,根据被放大信号需要低带宽高增益放大器的特点,选择该型号芯片具有高线性度与低噪声输入级,具有0.1 mV的低失调电压,高达3.8 GHz的增益带宽积,足够大的增益带宽积可保证在高频率的情况下提供足够的增益倍数,适合用于微弱高速信号放大。电路设计时在芯片电源引脚增加LC滤波避免电源噪声影响,采样电阻阻值为1 M $\Omega$ ,前置放大电路反相增益倍数为10倍,后端采用LM6171AIM高速低功耗低失真电压反馈放大器,二级放大电路增益带宽积100 MHz,同相增益倍数为4倍,可得到放大后的单脉冲信号,脉宽10 ns,幅值可达到上百mV。得到的放大信号再经高速比较器进行筛选,选用型号TLV3601DCKT,切换频率为325 MHz,传播延迟2.5 ns的高速比较器,窄脉冲宽度探测能力可达1.25 ns,具有极高的分辨力,通过外部软件DA设定阈值,筛选出高于设定阈值电压的信号得到整型后的TTL信号,便

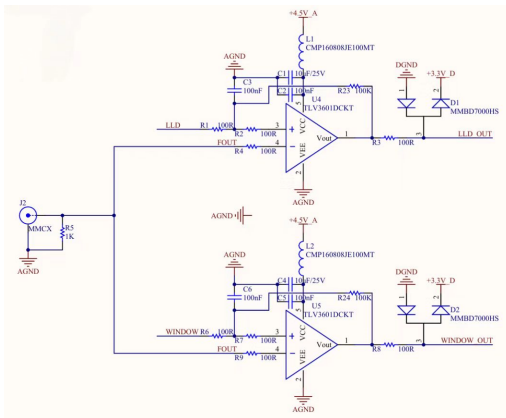
于后续计数。计数电路应用FPGA元件,型号EF2L45BG256B,通过外围电路设计及编程实现脉冲计数功能。如图5所示。通过此电路,配合软件设定操作,采集得到单位时间内的离子计数。

## 2.5 本底影响因素

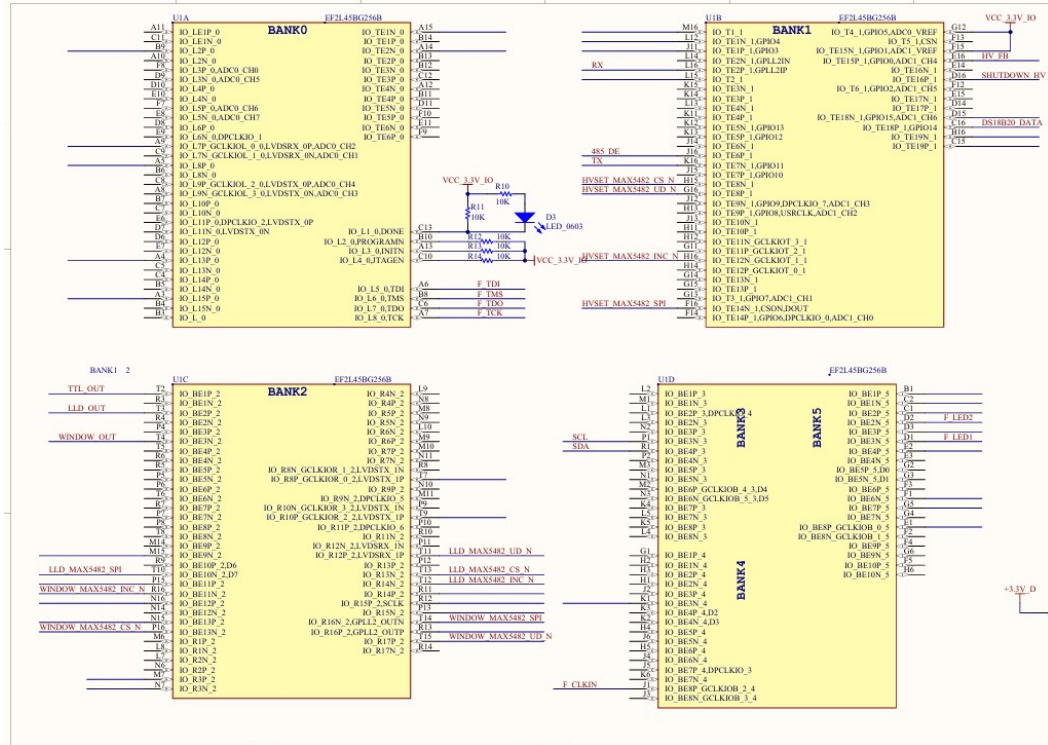
Daly探测器的本底噪声主要来源于宇宙射线、外界光子干扰及电路电磁噪声。闪烁体及光电倍增管的光阴极会受到来自宇宙射线及外界光子的影响,多余的光子发生碰撞产生更多的电子进而通过放大采集电路得到了额外的计数值,造成本底计数偏高,因此Daly检测器的外观包装需要严格避光,避免外界光子的干扰。此外,放大采集电路中的电磁干扰也会影响Daly检测器本底的计数值,应做好电路端的接地与屏蔽。由于光电倍增管初始的输出信号强度较高,若甄别器阈值设定过低会导致信噪比降低,无法准确区分有效信号与本底噪声,因此可通过调节甄别器阈值得到稳定的空白本底计数。为验证屏蔽效果,本研究对比了不同实验条件下的本底计数,如表1所示。结果表明,采用双层屏蔽并设定甄别器阈值为0.8 V时,本底计数可稳定控制在0.03~0.16 cps范围内。



a



b



c

a—信号放大电路原理图；b—甄别比较器电路原理图；c—FPGA 信号采集电路原理图。

a—Signal amplification circuit schematic diagram；b—Screening comparator circuit schematic diagram；c—FPGA signal acquisition circuit schematic.

图 5 信号放大、甄别和计数读出电路图

Fig. 5 Signal amplification, screening, and counting readout circuit diagram

表1 不同屏蔽条件下的本底计数对比

Table 1 Comparison of background counts under different shielding conditions

序号	实验条件	本底计数/cps
1	光电倍增管模块外部无避光,开启日光灯	138~156
2	光电倍增管模块外部无避光,关闭日光灯	49~54
3	光电倍增管模块外部缠绕黑色胶带,开启日光灯	28~35
4	光电倍增管模块外部缠绕黑色胶带,关闭日光灯	27~33
5	光电倍增管模块外部缠绕锡纸及黑色胶带,开启日光灯	22~27
6	光电倍增管模块外部缠绕锡纸及黑色胶带,电路接地电阻 $<1\ \Omega$ ,开启日光灯	20~25
6	光电倍增管模块外部缠绕锡纸及黑色胶带,开启日光灯,提高甄别器阈值0.6 V	1.2~3.5
7	光电倍增管模块外部缠绕锡纸及黑色胶带,开启日光灯,进一步提高甄别器阈值0.8 V	0.03~0.16

通过前两组实验可以得出外界光源的额外光子对Daly检测器计数结果有明显的影响,高达84 cps;3~5组的实验结果可以说明增添黑色胶带与锡纸封闭避光后效果有明显的改善,本底计数结果降低了20 cps,黑色胶带与锡纸两种不同材料的避光效果接近;第6组实验有效说明了增强电路的屏蔽效果,有效接地可以起到降低电磁干扰噪声的作用;最有效也是最直观可以降低本底噪声计数结果的方法是提高甄别器的阈值,提升信噪比,过滤掉无效的噪声信号,从而降低本底计数。

## 2.6 探测效率影响因素

离子源产生的离子束需要撞击闪烁体产生光子再传输到光电倍增管,如果闪烁体的透明度不高,或者有自吸收现象,光子可能在到达光电倍增管前就被吸收或散射,导致实际测得的效率降低;另外,闪烁体的光学质量(如纯度、晶体缺陷)也会影响整体效率;此外,温度也是一个因素,有些闪烁体的发光效率对温度敏感,高温可能导致非辐射跃迁增加,降低转化效率。因此,实际应用中在维持实验室恒温的情况下,根据实验需求选择不同材料的闪烁体,如塑料闪烁体效率较低,但响应快、成本低。另外光子长期辐射损伤闪烁体阴极材料也可能导致结构退化,效率降低。

光电倍增管通过高压在多个打拿极之间建立电场,加速二次电子,从而放大光电子信号。高压的大小直接影响每个打拿极的增益,进而影响输出信号的幅度和信噪比。增益( $G$ )与高压( $V$ )的关系近似为,见公式(1):

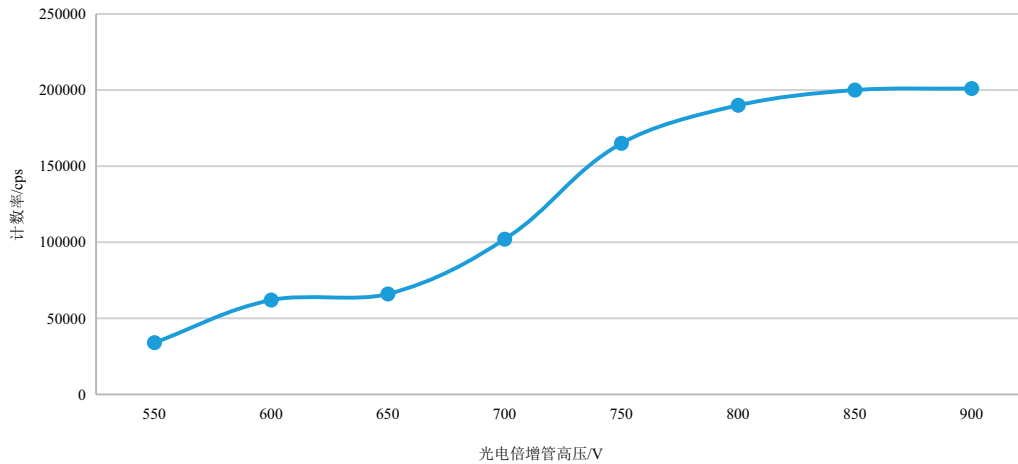
$$G \propto V^{n-k} \quad (1)$$

式(1)中: $n$ —打拿极级数; $k$ —与材料和结构相关的常数(通常 $k \approx 0.7 \sim 0.8$ )。

高压升高时可显著放大微弱光信号,提升对小信号的探测效率。若高压过高,强信号可能导致末级打拿极或阳极饱和,破坏线性响应,反而降低有效探测效率。因此,需要寻找最佳工作电压范围,既保证足够的探测效率,又延长设备寿命。本研究进行了光电倍增管设定不同高压实验条件下的计数实验,结果如图6所示。结果表明,随着光电倍增管高压的增加,计数率呈上升趋势,为维持光电倍增管的使用寿命,选定800 V作为光电倍增管的高压工作值。

阈值也是影响探测效率的一个重要因素,阈值设定需要找到一个平衡点,使得尽可能多的真实信号被捕获,同时抑制噪声,提高探测效率,降低本底计数,即提高信噪比。如果阈值设置得太高,可能只有强信号会被检测到,而弱信号可能被忽略,导致探测效率降低。反之,如果阈值太低,噪声可能掩盖真实信号或者使系统饱和,增加误报率,影响真正的探测效率。本研究对比了不同阈值条件下的计数实验,结果如图7所示。结果表明,光电倍增管高压设定800 V,随着阈值的增高计数率下降,0.6~0.8 V区间较为稳定,选取0.7 V作为Daly检测器的工作阈值。

WARP滤镜的中心电极电压是调控带电粒子束聚焦特性的核心参数,直接影响粒子传输效率、空间分辨率和探测系统的整体性能。静电透镜的电压设置会影响电场梯度,从而改变粒子的运动轨迹。如果电压不合适,可能导致

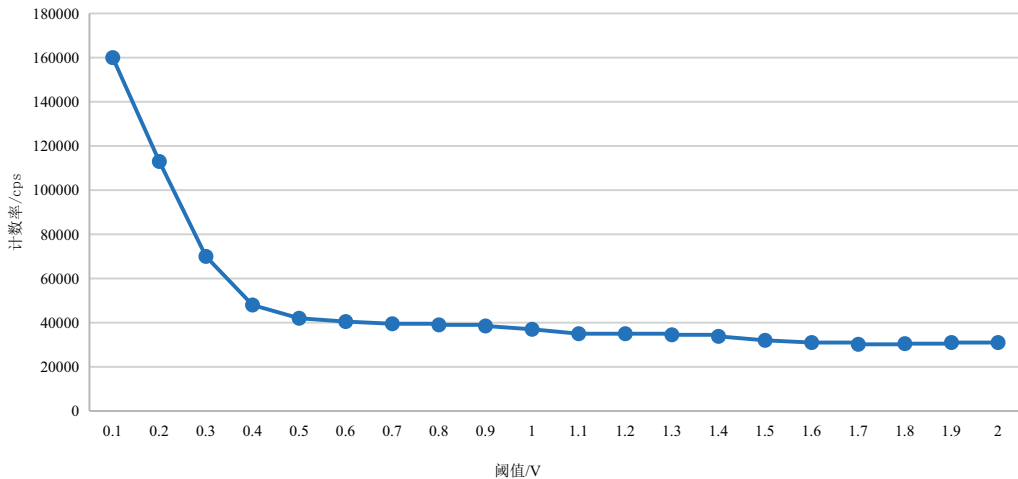


注：测试条件：灯丝电离电流：中心带：4.5 A，边带：3.0 A；离子透镜参数：加速电压：7 997 V，源电压：7 447 V，引出电压：2 401 V，左偏转电压：4 961 V，右偏转电压：4943 V，狭缝聚焦电压：64 V，上偏转电压：2 986 V，下偏转电压：3 019 V；WARP 滤镜参数：外电极：2 000 V，中心电极：6 800 V，内电极：2 000 V；闪烁体高压：200 V；转换打拿极高压：-27 kV；甄别器阈值：0.7 V。

Note: Test conditions: filament ionization current: centerband: 4.5 A, sideband: 3.0 A; Ion energy: 7 997 V, Source: 7 447 V, Extraction: 2 401 V, D-focus: 4 961 V, D-bias: 4943 V, Slit: 64 V, Z-focus: 2 986 V, Z-bias: 3 019 V; WARP filter parameters: outer electrode: 2 000 V, central electrode: 6 800 V, inner electrode: 2 000 V; Scintillator high voltage: 200 V; Daly konck: -27 kV; Discriminator threshold: 0.7 V.

图 6 光电倍增管高压与计数率关系图

Fig. 6 Relationship between high voltage and counting rate of photomultiplier tube



注：测试条件：灯丝电离电流：中心带：4.5 A，边带：3.0 A；离子透镜参数：加速电压：7 997 V，源电压：7 447 V，引出电压：2 401 V，左偏转电压：4 961 V，右偏转电压：4943 V，狭缝聚焦电压：64 V，上偏转电压：2986 V，下偏转电压：3 019 V；WARP 滤镜参数：外电极：2 000 V，中心电极：6 800 V，内电极：2 000 V；闪烁体高压：200V；转换打拿极高压：-27 kV；光电倍增管高压：800 V。

Note: Test conditions: filament ionization current: centerband: 4.5 A, sideband: 3.0 A; Ion energy: 7 997 V, Source: 7 447 V, Extraction: 2 401 V, D-focus: 4 961 V, D-bias: 4943 V, Slit: 64 V, Z-focus: 2 986 V, Z-bias: 3 019 V; WARP filter parameters: outer electrode: 2 000 V, central electrode: 6 800 V, inner electrode: 2 000 V; Scintillator high voltage: 200 V; Daly konck: -27 kV; PMT: 800 V.

图 7 阈值与计数率关系图

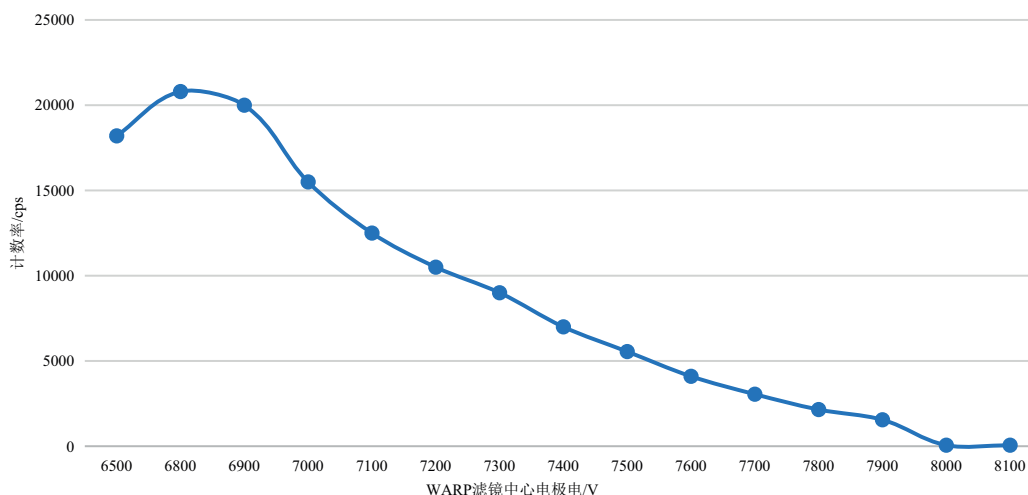
Fig. 7 Relationship between threshold and count rate

粒子束发散,无法有效到达探测器,降低探测效率。反之,优化后的电压可以聚焦粒子束,

提高传输效率,从而提升整体探测效率。中心电极电压的变化可能会改变粒子的动能,影响

其在后续探测器中的响应。本研究对比了不同中心电极电压下的计数实验,结果如图 8 所示。结果表明,WARP 滤镜中心电极在 6 800 V

之前随着电压升高计数率升高,超过 6 800 V 以后呈持续降低趋势,选取 6 800 V 作为 WARP 滤镜中心电极的工作电压。



注: 测试条件: 灯丝电离电流: 中心带: 4.5 A, 边带: 3.0 A; 离子透镜参数: 加速电压: 7 997 V, 源电压: 7 447 V, 引出电压: 2 401 V, 左偏转电压: 4 961 V, 右偏转电压: 4 943 V, 狭缝聚焦电压: 64 V, 上偏转电压: 2 986 V, 下偏转电压: 3 019 V; 闪烁体高压: 200 V; 转换打拿极高压: -27 kV; 光电倍增管高压: 800 V; 甄别器阈值: 0.7 V。

Note.: Test conditions: filament ionization current: centerband: 4.5 A, sideband: 3.0 A; Ion energy: 7 997 V, Source: 7 447 V, Extraction: 2 401 V, D-focus: 4 961 V, D-bias: 4943 V, Slit: 64 V, Z-focus: 2 986 V, Z-bias: 3 019 V; Scintillator high voltage: 200 V; Daly konck: -27 kV; PMT: 800 V, Discriminator threshold: 0.7 V.

图 8 WARP 滤镜中心电极电压与计数率关系图

Fig. 8 Relationship between the voltage of the center electrode and the count rate of the WARP filter

打拿极高压对计数强度有影响。改变不同高压,监测样品带上残余铀样品中<sup>235</sup>U计数强度,结果如图 9 所示,在打拿极高压为-27 kV 时计数强度最高。

根据上述条件的分析,在控制好本底计数,调整合适的打拿极高压,光电倍增管高压,WARP 滤镜高压,设定合适的阈值,可以得到法拉第杯信号为 0.23 V 时,Daly 检测器计数对应 0.21 V,效率可达到 91.3%,如图 10 所示。

## 2.7 铀同位素测定验证

### 2.7.1 测试条件的影响及结果

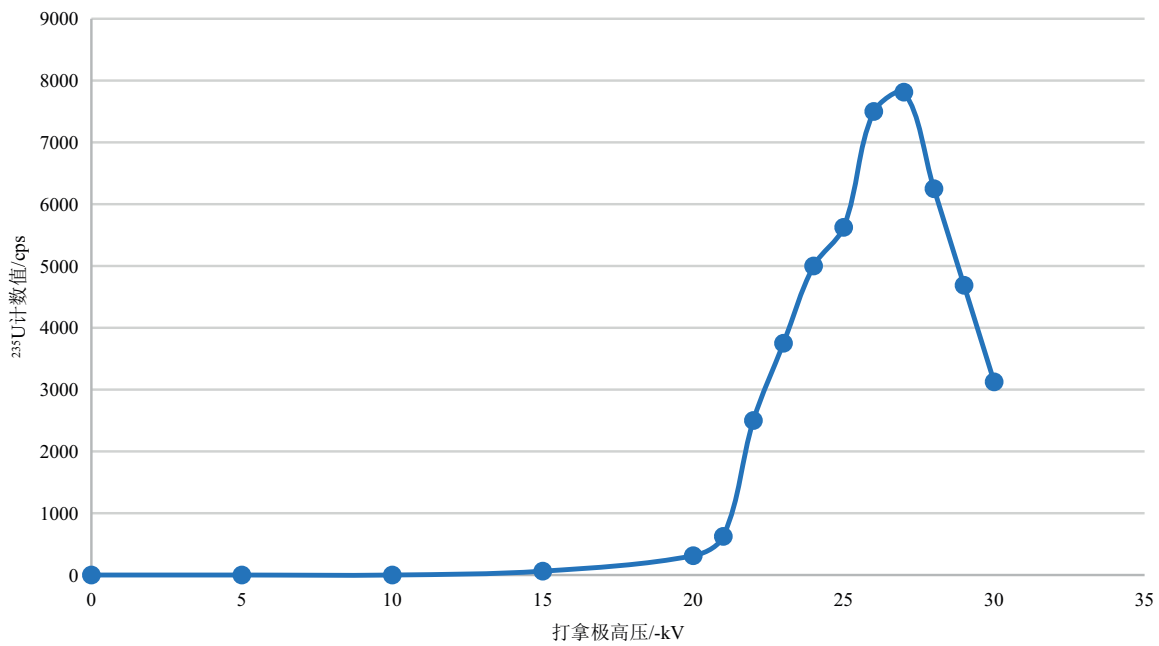
在进行铀同位素测定时,峰形调节对测定结果影响显著。离子束的聚焦状态不同,会导致不同的峰形,进而影响测量的准确性。尖锐峰或拖尾峰会导致测量误差增大,只有平顶峰可以保证测试结果的精确度与准确性。仔细调节透镜参数(表 2),使得峰形良好(图 11)。

电离条件方面,灯丝温度、样品加载量以及电离时间等因素都会影响铀同位素的电离效率。若灯丝温度过高或过低,可能导致部分

同位素电离不完全或过度电离,使测量结果出现偏差。测量条件如离子加速电压、扫描时间等同样重要。不合适的离子加速电压会改变离子的运动轨迹,影响其到达检测器的效率;扫描时间过短可能无法采集到足够的离子信号,导致测量精度下降,而扫描时间过长则可能引入更多的干扰因素。

### 2.7.2 比值结果测定

经过多次实验测定,在优化后的实验条件下,对铀标准样品 CRM0002 及 UTB500 同位素 <sup>235</sup>U 与 <sup>238</sup>U 比值进行测量。测量结果如表 3 和 4 显示,CRM0002 样品的 <sup>235</sup>U 与 <sup>238</sup>U 比值测试内精密度在 0.073%;UTB500 样品的 <sup>235</sup>U 与 <sup>238</sup>U 比值测试内精密度在 0.056%,<sup>234</sup>U 与 <sup>238</sup>U 比值测试内精密度在 0.139%,<sup>236</sup>U 与 <sup>238</sup>U 比值测试内精密度在 0.214%。这一结果满足 ASTM C1625—19 标准<sup>[1]</sup>要求(同一批次样品重复测定 <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U 比值的相对标准偏差(RSD)应<0.1%),表明所研制的 Daly 检测器在铀同位素测定方面具有较高的准确性和可靠性。



注：测试条件：灯丝电离电流：中心带：4.6 A，边带：4.0 A；离子透镜参数：加速电压：8 015 V，源电压：7 937 V，引出电压：5 544 V，左偏转电压：5 732 V，右偏转电压：5 748 V，狭缝聚焦电压：210 V，上偏转电压：1 223 V，下偏转电压：1 279 V；WARP 滤镜参数：外电极：2 000 V，中心电极：6 800 V，内电极：2 000 V；闪烁体高压：200 V；光电倍增管高压：800 V；甄别器阈值：0.7 V。

Note: Test conditions: filament ionization current: centerband: 4.5 A, sideband: 3.0 A; Ion energy: 7 997 V, Source: 7 447 V, Extraction: 2 401 V, D-focus: 4 961 V, D-bias: 4943 V, Slit: 64 V, Z-focus: 2 986 V, Z-bias: 3 019 V; WARP filter parameters: outer electrode: 2 000 V, central electrode: 6 800 V, inner electrode: 2 000 V; Scintillator high voltage: 200 V; PMT: 800 V, Discriminator threshold: 0.7 V.

图9 打拿极高压计数强度的影响

Fig. 9 Effect of Daly knob high voltage on counting intensity

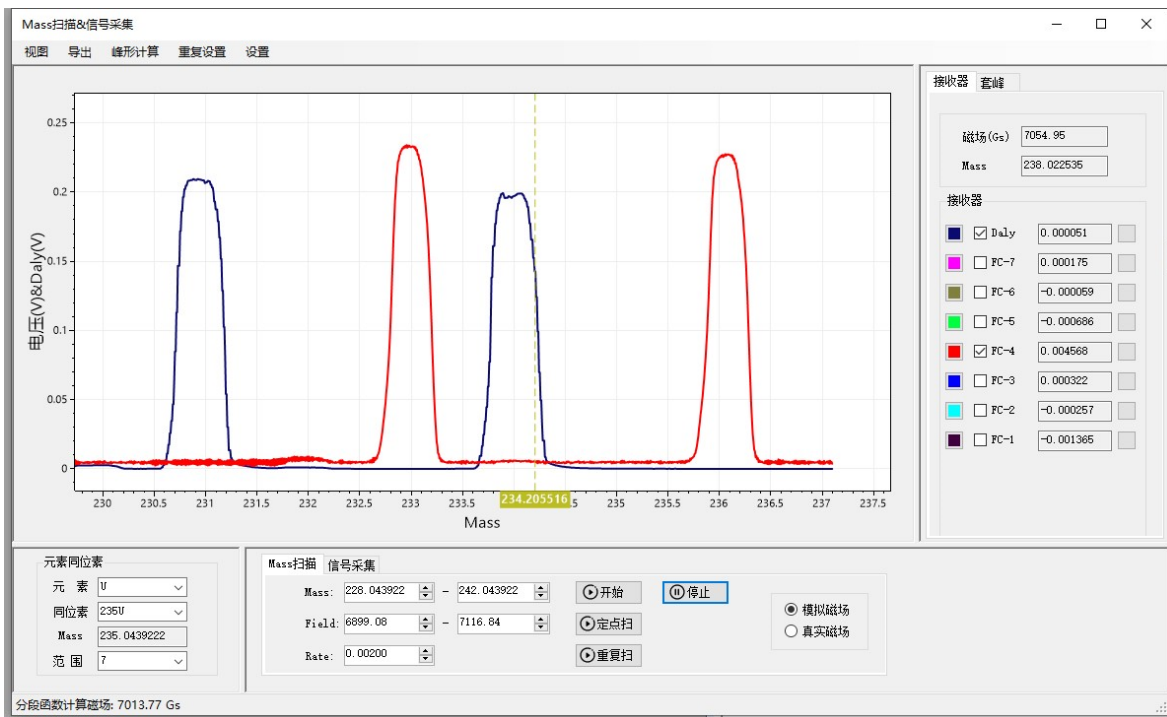


图 10 Daly 计数效率图

Fig. 10 Daly counting efficiency plot

表 2 测试条件汇总表

Table 2 Summary of test conditions

序号	测试条件	条件参数
1	灯丝电离电流/A	中心带: 4.3, 边带: 2.5
2	离子透镜参数/V	加速电压: 8 015, 源电压: 7 937, 引出电压: 1 405, 左偏转电压: 4 472, 右偏转电压: 4 475, 狭缝聚焦电压 337, 上偏转电压: 3 713, 下偏转电压: 3 731
3	WARP 滤镜参数/V	外电极: 2 000, 中心电极: 6 800, 内电极: 2 000
4	光电倍增管高压/V	800
5	闪烁体高压/V	200
6	转换打拿极高压/kV	-27
7	甄别器阈值/V	0.7

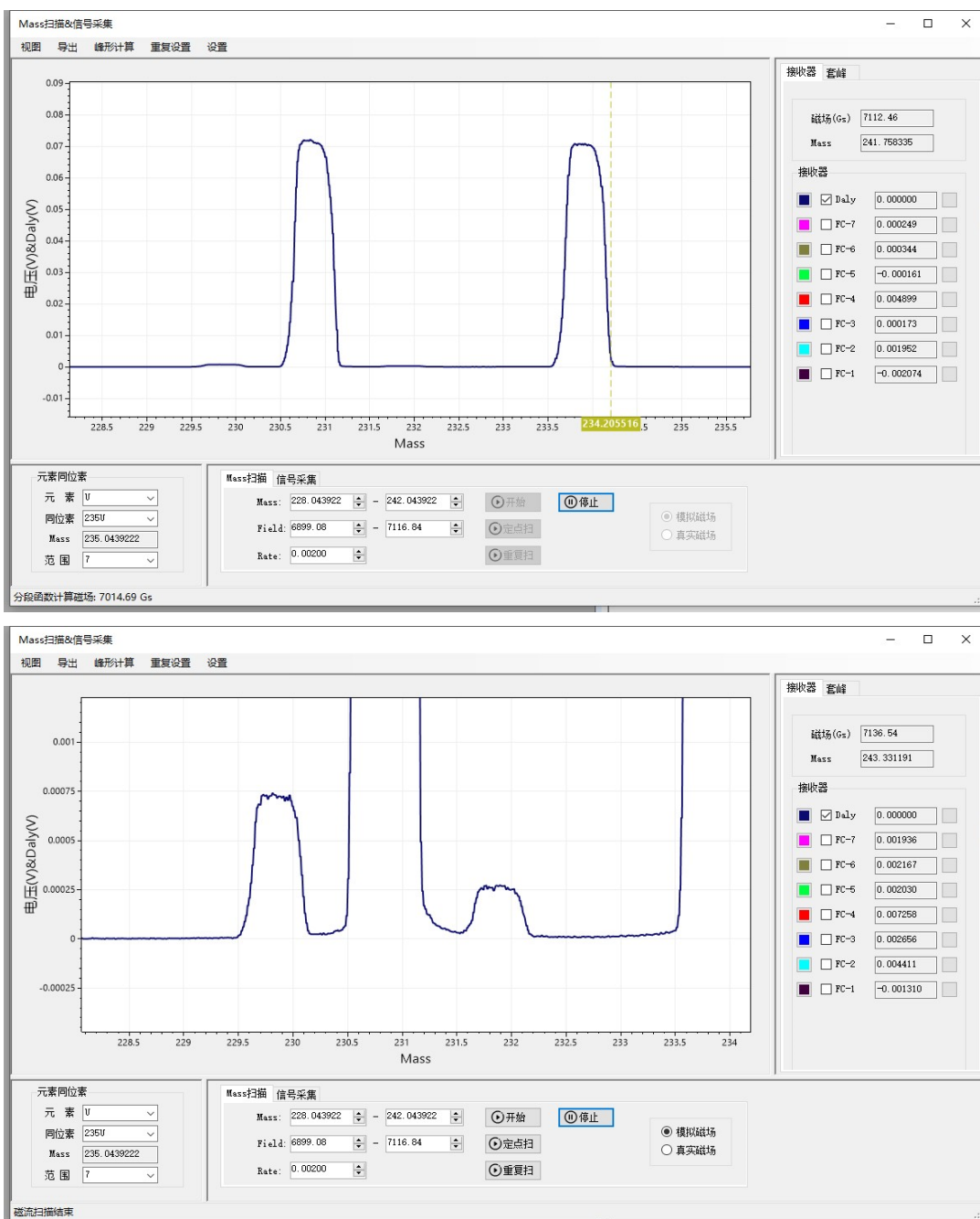


图 11 UTB500 同位素 Daly 测试峰形图

Fig. 11 Daly test results of UTB500 isotope

表 3 CRM0002 Daly 测试结果

Table 3 Test results of CRM0002 Daly

序号	$^{235}\text{U}$ Daly 计数值/cps	$^{238}\text{U}$ Daly 计数值/cps	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值结果
1	1 407	8 027 914	0.000 175 263
2	1 465	8 345 490	0.000 175 544
3	1 415	8 062 356	0.000 175 507
4	1 448	8 249 740	0.000 175 521
5	1 463	8 328 970	0.000 175 652
6	1 473	8 392 320	0.000 175 518
平均值			0.000 175 501
标准偏差			1.278 73 E-07
相对标准偏差/%			0.073

注: CRM0002 同位素  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  比值参考值: 0.000 175 531。

表 4 UTB500 Daly 测试结果

Table 4 Test results of UTB500 Daly

序号	$^{234}\text{U}$ Daly 计数值/cps	$^{235}\text{U}$ Daly 计数值/cps	$^{236}\text{U}$ Daly 计数值/cps	$^{238}\text{U}$ Daly 计数值/cps	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值结果	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值结果	$^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值结果
1	8 331	729 530	2 935	713 513	0.011 676 03	1.022 435	0.004 113
2	8 164	715 700	2 876	700 075	0.011 661 61	1.022 449	0.004 108
3	9 378	824 264	3 313	806 153	0.011 633 03	1.022 388	0.004 110
4	8 628	757 480	3 033	741 021	0.011 643 39	1.022 236	0.004 093
5	8 860	776 810	3 116	760 230	0.011 654 37	1.022 467	0.004 091
6	8 410	735 771	2 950	720 647	0.011 670 069	1.020 986 69	0.004 093 544
平均值					0.011 656 42	1.022 040 035	0.004 103
标准偏差					1.624 1E-05	0.000 568 838	8.79E-06
相对标准偏差/%					0.13 9	0.056	0.214

注: UTB500 同位素比值参考值  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 0.011 638,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 1.022 4,  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ : 0.004 117

### 3 结 论

本研究研制了一种基于国产 FPGA 用于国产热电离质谱仪 (M270 型) 的 Daly 检测器, 通过对铀同位素的分析性能验证, 结论如下:

1) 自主研发的 Daly 检测器工艺精密, 与国产热电离质谱仪 (TIMS) 兼容性良好, 性能达到实验设计要求, 电路关键部件实现了国产化;

2) 该检测器对 CRM0002 同位素丰度的测试内精密度  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  为 0.073%, UTB500 同位素丰度的测试内精密度  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  和  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  分别为 0.139%、0.056% 和 0.214%, 满足了 ASTM C1625—19 要求<sup>[1]</sup>;

3) 实验证实国产 Daly 检测器的性能达标, 为铀同位素高精度分析提供了可靠的技术支撑, 同

时填补了国内高精度同位素检测器技术, 对于我国国产热电离质谱仪的发展具有重要的意义。

**致谢:** 本工作得到国家原子能机构、中国核工业集团有限公司、中核铀业有限责任公司、核工业北京地质研究院的资助。在实验过程中得到了项目跟踪专家指导, 分析测试研究所崔建勇、葛祥坤和闫俊正高级工程师、刘宇昂工程师、王娅楠助理工程师和前分析测试研究所范增伟高级工程师及陈博涛助理工程师参加部分工作, 对此表示衷心感谢!

### 参考文献

- 1 American Society for Testing and Materials. Standard test method for uranium and plutonium concentrations

- and isotopic abundances by thermal ionization mass spectrometry: ASTM C1625—19 [S]. West Conshohocken:ASTM International, 2019.
- 2 American Society for Testing and Materials. Standard test method for determination of uranium, plutonium, or Americium isotopic composition or concentration by total evaporation method using a thermal ionization mass spectrometer: ASTM C1672—23 [S]. West Conshohocken:ASTM International, 2023.
- 3 Komarov Y A, Stebelkov V A. Accuracy of uranium isotope analysis in microparticles by secondary ion mass spectrometry[J].*Journal of Analytical Chemistry*, 2024, 79 (13) : 1956–1961. doi: 10.1134/S1061934824701211.
- 4 Krachler M, Carbol P. Validation of isotopic analysis of depleted, natural and enriched uranium using high resolution ICP-OES[J].*Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(2) : 293–299. doi: 10.1039/c0ja00083c.
- 5 Yamamoto K, Ohno T, Kitamura G, et al. Deciphering the uranium isotopic signature of coastal water and sediments from Tokyo Bay using a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2024, 36: 103761.
- 6 Richter S, Konegger-Kappel S, Boulyga S F, et al. Linearity testing and dead-time determination for MC-ICP-MS ion counters using the IRMM-072 series of uranium isotope reference materials [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31[2025-03-28].doi: 10.1039/C6JA00203J.
- 7 Wilman E S, Gardiner S H, Nomerotski A, et al. A new detector for mass spectrometry: Direct detection of low energy ions using a multi-pixel photon counter[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2012, 83(1) : 332. doi: 10.1063/1.3676164.
- 8 Hattori K, Sakata S, Tanaka M, et al. U-Pb age determination for zircons using laser ablation-ICP-mass spectrometry equipped with six multiple-ion counting detectors [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 32 (1) : 88–95. doi: 10.1039/C6JA00311G.
- 9 Park J H, Jeong K. Complete simultaneous analysis of uranium isotopes in NUSIMEP-7 microparticles using SEM-TIMS[J]. *Mass Spectrometry Letters*, 2016:7. doi: 10.5478/MSL.2016.7.3.64..
- 10 Daly N R . Scintillation type mass spectrometer ion detector[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1960, 31 (3) : 264–267. doi: 10.1063/1.1716953.
- 11 Suurmeijer E P T M, Boers A L. Numerical ion trajectory calculations in and measurements on a Daly type conversion detector [J]. *Journal of Physics E Scientific Instruments*, 2002, 3(8) : 624. doi: 10.1088/0022-3735/3/8/309.
- 12 Suzuki Tetsuya, Hayashi Shun-ichi, Ishiuchi Shun-ichi, et al. A new, highly sensitive time-of-flight mass spectrometer consisting of a flangeon-type conical ion lens system and a proto-type Daly detector for exhaust gas analysis based on the Jet-REMPI technique [J]. *Analytical Science*, 2005, 21(8) : 991–995.
- 13 A R M, B N V A, C Y Z, et al. Precise measurement of uranium isotope ratios in Fukushima soils using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2021, 467. doi: 10.1016/j.ijms.2021.116623.
- 14 Kavasi N, Sahoo S K. Method for  $^{90}\text{Sr}$  analysis in environmental samples using thermal ionization mass spectrometry with Daly ion-counting system [J]. *Analytical Chemistry*, 2019. doi: 10.1021/acs.analchem.8b05184.
- 15 郭冬发, 李伯平, 汤书婷, 等. 紧凑型锂同位素分析热电离质谱仪研制 [J]. *世界核地质科学*, 2024, 41 (4) : 633–649. GUO Dongfa, LI Boping, TANG Shuiting, et al. Compact thermal ionization mass spectrometer for lithium isotope analysis [J]. *World Nuclear Geoscience*, 2024, 41 (4) : 633–649 (in Chinese).