

含铀微粒分析技术研究进展

胡睿轩, 沈彦, 李力力, 赵永刚*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 含铀微粒分析是核保障领域环境取样分析中的一项重要技术。在涉铀核活动尤其是铀浓缩过程中, 会向环境中释放含铀气溶胶, 其干燥后形成的含铀微粒与自然界形成的含铀微粒在同位素组成、元素组成、杂质组成等方面均存在明显差异。因此, 可以通过分析所采集样品中微米或亚微米级尺寸含铀微粒的特征信息, 为相应核设施、核活动的监测提供判断依据。经过近 30 年发展, 目前已形成了较为成熟的含铀微粒分析方法体系。本文简单介绍了包括样品采集、初步筛选、微粒回收、识别及定位和测量在内的微粒分析流程, 对比了各个环节常用技术手段的优缺点。同时, 分别讨论了含铀微粒同位素分析、形貌及元素化合物组成分析、年龄分析三个研究方向的研究进展。最后, 根据研究现状, 结合国际原子能机构 (IAEA) 核查发展和实施支持计划 (Development and Implementation Support Programme for Nuclear Verification), 展望了未来含铀微粒分析技术的研究发展方向。

关键词: 核保障; 铀; 微粒分析

中图分类号: TL271.8 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2024)03-0193-12

doi: [10.7538/hhx.2024.46.03.0193](https://doi.org/10.7538/hhx.2024.46.03.0193)

Research Progress of Uranium-Bearing Particle Analysis Technology

HU Rui-xuan, SHEN Yan, LI Li-li, ZHAO Yong-gang*

Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China

Abstract: Uranium-bearing particle analysis is an important technology in the field of nuclear safeguards. In uranium-related nuclear activities, especially in the processes of uranium enrichment, uranium-bearing aerosols are unavoidable released into the environment. There are significant differences between the uranium particles formed by uranium-bearing aerosols after drying and that from nature in terms of isotopic ratio, elemental composition, and impurity composition. Therefore, we can provide a judgment basis for the monitoring of nuclear facilities and activities by analyzing the characteristic information of micrometer or submicron sized uranium-bearing particle. After nearly 30 years of development, some relatively mature methods for the analysis of uranium-bearing particles have been developed. In this review, the process of particle analysis including sample collection, preliminary screen, particle recovery, identification and localization, and measurement is briefly introduced. The advantages and disadvantages of the commonly used technical in each process are compared. At the same time, according to the different purposes of analysis, uranium-bearing particle analysis is divided into three research directions: uranium isotope analysis, morphology and elemental composition analysis, and age-dating. Recent progress of each

direction is discussed. Finally, based on the progress of the research, combined with the Development and Implementation Support Program for Nuclear Verification of the IAEA, the future research direction of uranium-bearing particle analysis technology is prospected.

Key words: nuclear safeguards; uranium; particle analysis

核保障技术是核不扩散体制的重要支撑技术,依据全面保障协定(comprehensive safeguards agreement),核保障的技术目标明确为^[1]:“及时探知是否有重要量的核材料从和平核活动被转用于制造核武器或其他核爆炸装置,或用于其他未知目的;并通过早期查出这种危险来制止此类转用。”为了实现该目标,国际原子能机构(International Atomic Energy Agency, IAEA)及各成员国陆续开发了诸多技术以核查各国关于核材料、核活动声明的正确性和完整性^[2-3]。

环境取样分析技术(environmental sampling, ES)是核保障的重要手段,主要用于探测未申报的核设施和核活动,根据分析方法、技术的不同,ES可以分为整体分析和微粒分析。微粒分析指的是通过分析所采集环境样品中的微米或亚微米级微粒($10^{-7}\sim 10^{-6}$ m)(主要是铀钚微粒)获取微粒的特征信息^[4-5]。由于整体分析获取的是样品元素含量、同位素比值的平均值,而微粒分析可以获取单个微粒中元素含量、同位素比值等信息,显然,微粒分析所得测量结果更具有针对性,能更准确反映相应核活动性质。因此,微粒分析已逐渐发展成为环境监测技术研究和应用的重点。如图1所示,根据IAEA提供的2020~2021年ES样品分析报告,微粒分析使用占比达72%以上。

微粒分析的有效性已经在实际样品上得到了

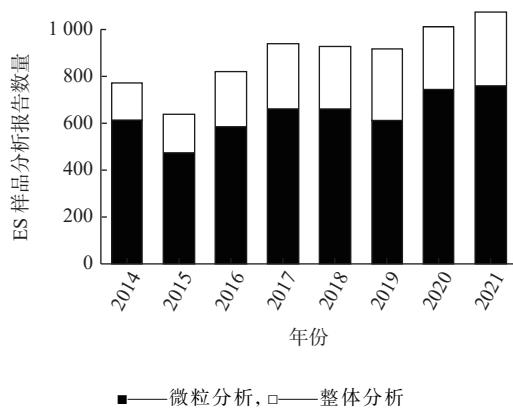


图1 IAEA环境取样分析样品分析方法使用占比情况

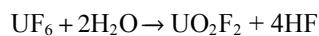
Fig. 1 Proportion of analysis methods used in IAEA environmental sampling analysis

检验,比如从南非铀浓缩厂附近植物上进行擦拭取样,经微粒分析检测到了贫化铀、天然铀、高浓铀和低浓铀,从而在一定程度上揭示了该厂的运行情况^[6]。1996年1月至1998年6月,IAEA组织了由11个国家参加的大规模核保障模拟演习,从多个铀浓缩厂附近环境的上千个取样点上,取得了几千个擦拭样品,分别用裂变径迹-热电离质谱法(fission track&thermal ionization mass spectrometry, FT-TIMS)和二次离子质谱(secondary ion mass spectrometry, SIMS)分析,获得了数千个微粒中铀同位素丰度比值的实验测量数据^[7]。

铀材料一直是核保障的重点监控对象,其不仅可以用于生产燃料元件、放射性核素,还是生产核武器的重要原料。因此,含铀微粒的分析方法研究一直是微粒分析研究的重点内容。本文介绍了含铀微粒分析各流程的主流技术方法,根据分析目的不同,将含铀微粒分析内容分为同位素分析、形貌及元素化合物组成分析、年龄分析三个方向,讨论各种分析方法的异同与优劣,研判各方向的发展趋势。

1 含铀微粒分析依据及流程

核燃料循环每个环节都会向环境释放一定量痕迹物,分析这些痕迹物可以了解该地区所进行的核活动。以铀浓缩为例,通常使用气体离心法、气体扩散法进行铀同位素分离与浓缩,达到所需丰度后,根据应用目的的不同,再将UF₆转化为所需要的形式,如金属铀、UO₂等。UF₆本身既是铀同位素分离的原料,也是从铀浓缩厂取出的产品和尾料。由于UF₆气体难以封装,容易泄露^[8],泄露到环境中的UF₆能与水发生剧烈的反应,生成UO₂F₂,具体化学反应式如下:



生成的UO₂F₂在环境中进一步还原,形成UO₂F₂和UO₂混合物微粒。这些微粒随空气漂浮并逐渐散落在核设施内部及其周边,由于UF₆在浓缩流程中铀同位素丰度在不断变化,这便为通过含铀微粒同位素分析揭示铀浓缩厂的运行情

况提供了重要的依据^[8]。除了铀浓缩环节,核燃料循环过程中所释放的含铀微粒特性(如元素、同位素组成及形貌、尺寸等参数)与核材料生产来源、工艺、时间及微粒释放场景等信息紧密相关^[9-10],为了获得这种信息,需要结合各类分析技术。含铀微粒分析流程示于图2。该流程通常包括取样、初筛、回收、识别定位及测量五个流程,各流程可用技术方法汇总列入表1^[11-33]。

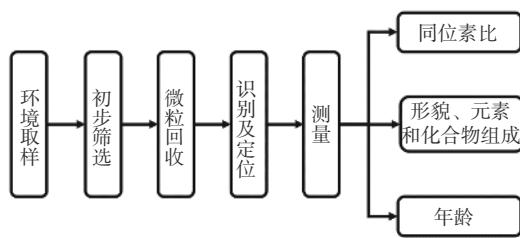


图2 含铀微粒分析流程

Fig. 2 Process of uranium particle analysis

2 样品采集、识别及转移

微粒样品采集方法包括擦拭取样、气溶胶取样和土壤取样三种。由于土壤取样所包含杂质微粒过多,核保障领域使用较少^[11, 34-35]。擦拭取样指的是通过使用特定类型(材质、尺寸)的布料

擦拭相应设施周围表面获取沉积于表面的痕量样品,是目前最有效适用的取样方法^[12, 36]。自1996年以来,IAEA便将擦拭取样作为一种常规取样手段使用^[37]。气溶胶取样指的是使用泵抽送空气通过过滤器(玻璃纤维、棉布等)以获取悬浮于空气中的气溶胶颗粒。2017年Hansson等^[13, 38]使用气溶胶取样对核燃料制造厂进行了实地取样,并对所获得含铀微粒的元素组成及空气动力学直径(activity median aerodynamic diameter)分布进行了表征。

所采集样品进行下一步分析前,通常采用高分辨率伽马能谱(high resolution gamma spectrometer, HRGS)^[14]和X射线荧光光谱(X-ray fluorescence spectrometer, XRF)^[15]等非破坏性方法检测筛选,以初步判断样品中铀总含量。初步筛选后,需要将微粒与其载体分离以便分析单个微粒,合适的分离方法需满足三项基本条件:(1)微粒与载体充分分离;(2)分离后微粒的化学组分和物理形态保持不变;(3)载体或载体残留物不影响微粒转移操作。可用的分离方法有三种:高温灰化法、超声振荡回收(ultrasoneration recovery)和真空抽吸冲击回收(vacuum suction-impact recovery)。由于高温灰化处理后的微粒有明显的团聚现象,影响后续单微粒分析,现已较少使用^[16, 39]。

表1 各流程技术方法汇总^[11-33]Table 1 Summary of each process technology^[11-33]

分析流程	技术名称	参考文献	分析目标	技术名称	参考文献
样品采集	土壤取样	[11]	同位素比	热电离质谱	[22]
	擦拭取样	[12]		二次离子质谱	[23-24]
	气溶胶取样	[13]		电感耦合等离子体质谱 (包括ICP-MS、MC-ICP-MS及LA-ICP-MS)	[25-26]
初步筛选	高分辨率伽马能谱	[14]	形貌、元素和化合物组成	加速器质谱	[27]
	X射线荧光光谱	[15]		扫描电镜	[28]
微粒回收	超声转移真空抽吸冲击	[15]	年龄分析	能量色散型X射线荧光光谱	[29]
	高温灰化法	[16]		聚焦离子束	[29]
	真空抽吸冲击	[17]		波长色散型X射线荧光光谱	[30]
识别及定位	α 径迹	[18]	年龄分析	微区拉曼光谱	[31]
	裂变径迹	[19]		二次离子质谱	[32]
	微粒自动测量系统	[20]		电感耦合等离子体质谱	[33]
	扫描电镜-能谱	[21]			

注: ICP-MS、MC-ICP-MS、LA-ICP-MS分别指电感耦合等离子体质谱、多接收电感耦合等离子体质谱、激光剥蚀电感耦合等离子体质谱

超声振荡回收是利用超声波振荡,使样品载体中携带的微粒悬浮于有机溶剂,并使用移液器将悬浮液逐滴滴于样品台表面。该方法回收率可达48%^[15]。真空抽吸冲击回收使用真空泵抽吸样品载体中的微粒,使微粒撞击并收集于涂覆有油脂涂层的碳片,回收过程示于图3,该法回收率同样可达48%以上^[17]。

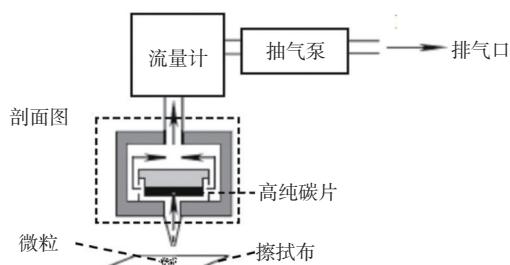


图3 真空抽吸冲击回收示意图^[17]

Fig. 3 Schematic drawing of vacuum suction-impact recovery^[17]

由于回收后的样品中包含大量杂质微粒,测量前需要识别定位,以确定含铀微粒的存在和位置,常用的识别定位方法有 α 径迹、裂变径迹(FT)、微粒自动测量系统(automated particle measurement, APM)及扫描电镜-能谱(scanning electron microscope & energy dispersive spectrometer, SEM-EDS)。

α 径迹指的是放射性核素自衰变产生的 α 粒子对固体核径迹探测器(solid state nuclear track detector)造成损伤,形成星形特征轨迹,通过识别 α 径迹从而定位含放射性核素的方法^[18, 40]。由于 ^{235}U 、 ^{238}U 半衰期较长,含铀微粒所形成的 α 径迹基本由 ^{234}U 衰变产生,因此, α 径迹只适用于识别高浓铀微粒。FT指的是通过中子辐照产生的裂变碎片在径迹探测器中产生的裂变径迹来识别

和定位含铀微粒^[19, 41-45],是检测 ^{235}U 或其他可由热中子诱发裂变的核素的有效方法,相比于 α 径迹,FT需要中子源(如核反应堆)辐照样品,在具备辐照源的前提下,FT所需时间少于 α 径迹。除了识别定位,通过 α 径迹、FT所形成轨迹形貌、数量及曲率半径还可以初步估计微粒中铀含量及丰度^[19]。无论 α 径迹还是裂变径迹,含铀微粒均被定位携带于薄膜探测器中,需在光学显微镜下通过玻璃纤维针等工具提取含铀微粒^[46-47],该过程繁琐且耗时较长。

APM是由法国CAMECA公司基于SIMS开发的自动粒子搜索系统。该系统将SIMS用作离子显微镜,设定好需要记录的离子信号及其阈值后,使用离子束快速溅射并电离样品表面,当信号强度高于预设定阈值时,在离子技术检测器上投影并经质量过滤的样品表面离子图像,测量含铀微粒时,通常设定接收的离子信号为 $^{235}\text{U}^+$ 和 $^{238}\text{U}^+$ 或 $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^+$ 和 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^+$ 信号。相比于其他定位方法,APM有两大优点:一是可以迅速(在几个小时内)从数百万颗粒中准确筛选并定位出可用于SIMS测量的含铀微粒;二是能直接定位微粒在样品台上的位置,并初步得出微粒的铀丰度值,定位后,可以立即使用同一仪器对单个微粒进行直接测量^[20, 48]。APM的缺点在于无法有效识别混合微粒和多微粒团聚现象,而根据IAEA报告,以上现象都有可能导致测量信号的不稳定乃至元素、同位素比值变化。

当所采样品中含铀微粒数量较大或杂质较多时,使用SEM-EDS识别并定位单个含铀微粒,再结合安装于SEM内的微操作系统将单个含铀微粒挑选转移至空白碳片或其他测量所需样品台是一种解决方案,转移过程示于图4^[21]。该方法

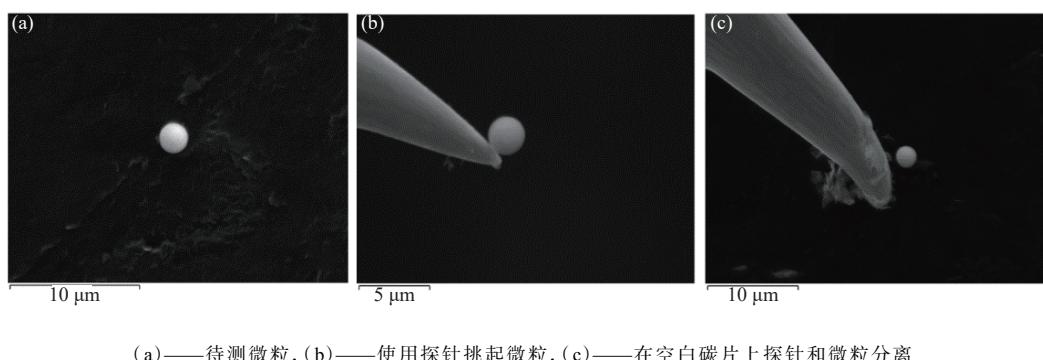


图4 微粒转移过程的SEM图像^[21]

Fig. 4 SEM images of particle transfer process^[21]

优点在于能有效避免混合微粒和多微粒团聚现象，并能基本去除杂质信号干扰，缺点在于微操作器转移过程繁琐，速度较慢。

3 含铀微粒分析

3.1 同位素分析

铀同位素分析是目前含铀微粒分析最成熟的应用。由于浓缩程度、燃料燃耗、反应堆类型等因素的不同，经人为加工的铀与天然铀丰度不同，通过测量铀丰度可以识别铀来源。例如：天然铀样品中不存在²³⁶U同位素，因此，通过测量²³⁶U可以判断样品是否经过辐照；通过分析微粒中²³⁴U/²³⁵U 和²³⁶U/²³⁵U 同位素比值，可以反映铀浓缩设施中提取样品的生产细节和使用原料。

TIMS 是测量微米级含铀微粒同位素最准确的技术^[22, 49-51]，其测量步骤如下：(1) 将微粒溶解或直接将微粒放置于铼带，将铼带装载入离子源；(2) 离子源加热至 1600~1900 °C 使样品蒸发并部分电离；(3) 带电离子通过静电加速磁场分离后由多收集器系统检测。TIMS 分析含铀微粒同位素优势在于：可以产生相对稳定的离子束；每质量单位的质量分馏仅 0.01%/u（“u”表示原子质量单位）^[52]；氢化物影响极低，²³⁵UH 对²³⁶U 测量值的影响可以忽略不计；灯丝加热过程可以有效降低潜在的分子及多原子物质干扰。针对超痕量铀同位素分析，目前已经开发了多种增强电离效率的技术方法，包括铼带渗碳、树脂珠加载和空腔离子源等^[53-57]。TIMS 测量通常与 FT 定位结合，由于 FT-TIMS 具有准确度高、稳定性好等优点，自 20 世纪 90 年代被美国空军技术应用中心（Air Force Technical Applications Center）发明以来，FT-TIMS 一直是微粒分析的主流技术手段。FT-TIMS 的缺点在于需要反应堆辐照、探测器蚀刻及微粒转移等诸多步骤，导致测量周期较长。为了提升 TIMS 分析效率，Song^[58]、Kraiem^[59-60]、王凡^[61] 及 Esaka^[62] 等开展了对 SEM-TIMS、APM-TIMS 的相关研究，取得了较好的结果，由于无需辐照、冷却和蚀刻等步骤，大幅缩减了基于 TIMS 含铀微粒分析技术的测量周期。

SIMS 作为一种能直接对固体表征的原位分析技术，长久以来一直被认为是含铀微粒分析最有效方法之一^[23, 63-66]。过去很长时间，SIMS 测量含铀微粒同位素比被认为不如 TIMS 可靠，主要

是因为其灵敏度较低、质量分辨率低并且易受多原子离子干扰。SIMS 测量含铀微粒同位素比时，PbAl⁺和 PbSi⁺多原子离子对²³⁴U⁺和²³⁶U⁺的干扰难以解决，为保证测量准确性，测量前需记录背景信号，测量过程需监测 Pb 信号强度，根据背景及 Pb 信号强度评估测量结果的受干扰程度及不确定性。Esaka 等^[67] 报告称，在 SIMS 分析前，使用 SEM 筛选并将含铀微粒转移至空白样品台能有效减少 PbAl⁺和 PbSi⁺干扰。除了多原子离子干扰，SIMS 测量还受到氢化物影响，当样品为微米级微粒时，²³⁶U⁺信号受²³⁵U¹H⁺信号影响显著，待测样品中²³⁵U 含量越高，²³⁶U 测量值受影响越大，因此高浓铀微粒中²³⁶U 检测限通常比低浓铀微粒高一个数量级以上，实际测量中需要监测²³⁸U¹H⁺/²³⁸U⁺信号比值校正²³⁶U 测量结果。尽管存在以上问题，由于 SIMS 分析速度远高于 TIMS，SIMS 仍是最常用的含铀微粒同位素比分析手段之一。

随着仪器及测量方法的发展（尤其是大尺寸二次离子质谱（LG-SIMS）的出现及 APM 的发明），SIMS 测量性能得到了极大提升，新型 LG-SIMS 配备了多接收系统，可测量从锂到铀的元素及其同位素，在保证传输效率的前提下，仪器质量分辨率提升至 3000 以上，大大提高了 LG-SIMS 的同位素分析能力。仪器性能的提升结合测量方法的改进（如通过使用硅片替代碳片作为靶材、真空高温烘烤样品靶等方式减少氢化物形成等），LG-SIMS 的铀同位素分析能力已经不弱于 TIMS^[24, 68-72]。

除了 SIMS 和 TIMS，ICP-MS 技术也被广泛应用于同位素比分析。ICP-MS 可以细分为两类：一是将单个含铀微粒溶解后使用 ICP-MS 或 MC-ICP-MS 测量；二是采用 LA-ICP-MS 直接测量。2007 年，Zhang 等^[25] 首次建立了单微粒铀同位素比的 ICP-MS 测量方法，测得直径 0.5~3.9 μm 微粒²³⁵U/²³⁸U 同位素比值与标称值相对误差小于 1.8%，相对标准偏差小于 4.2%，但²³⁴U/²³⁸U 和²³⁶U/²³⁸U 同位素比值测量结果较差。汪伟等^[73] 使用 MC-ICP-MS 准确测量了单个含铀微粒中铀同位素比值，但其所测量微粒粒径较大，约几十微米。2013 年，Esaka 等^[74] 将 ICP-MS 与 FT、APM 技术结合，准确测量了粒径 1.2~2.4 μm 高浓铀微粒中铀的各同位素比值。

LA-ICP-MS 被认为是一种在微粒分析领域具有广泛应用前景的技术, 相比 TIMS 具有更高的灵敏度, 受多原子离子干扰远小于 SIMS, 仪器价格远低于 LG-SIMS [26, 75]。近十年来, LA-ICP-MS 所能测量的微粒尺寸不断提升, 从最初的 10~30 μm [76-78], 到现在已有研究通过 LA-ICP-MS 成功测量了微米和亚微米尺寸含铀微粒同位素比值[79-82]。LA-ICP-MS 的优点在于, 可以通过压缩瞬态信号的生成时间以提高信噪比 (signal to noise ratios) 从而提高仪器检测限。这对于微米、亚微米尺寸含铀微粒测量非常重要。但同样, 瞬态信号的准确测量是目前影响 LA-ICP-MS 同位素比测量准确度的最大因素。受瞬态信号影响, 单接收器的 LA-ICP-MS 含铀微粒同位素比测量的内精度、外精度普遍较差(约 6%~10%)[83-84]。理论上, 能同时接收多个离子信号的 LA-MC-ICP-MS 可以准确测量同位素比值。然而, 受时滞 (time lag) 效应影响, 即不同接收器对瞬态信号的响应时间不同, LA-MC-ICP-MS 测量含铀微粒同位素比时需要通过复杂且耗时的程序校正因响应时间差所导致的同位素比值测量不准确[85], 经校正后的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比的测量值, 相对标准偏差可以达到小于 1% 和 2%。

加速器质谱 (accelerator mass spectrometry, AMS) 是一种基于加速器和离子探测器的高能质谱, 通过加速器可将离子能量加速至 MeV 以上, 可有效排除传统质谱存在的多原子离子、同量异位素等干扰, 是目前同位素比测量中灵敏度最高的一种分析手段 [27], 对含铀微粒中微量铀同位素比的分析有着潜在的应用价值。早在 2010 年, 澳大利亚核科技组织 (Australian Nuclear Science and Technology Organization, ANSTO) Hotchkis 等[86] 已开展了 AMS 测量痕量铀钚同位素比的实验方法, 实现了 ng 量级铀同位素比的测量。2016 年, 王琛等[87] 通过溶解法制备含铀微粒样品, 开展了基于 HI-13 串联加速器质谱的含铀微粒同位素比测量研究工作, 结果表明, AMS 可测量 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比为 10^{-5} 的含铀微粒, 溶解法制样过程中带来的铀本底是影响 AMS 准确测量的重要因素之一。2021 年, 高捷等 [88] 采用以高纯银粉作为靶锥基体材料, 并用导电胶固定含铀微粒的形式, 使用 AMS 首次实现了含铀微粒次同位素比值的直接测量, 对于粒径约 10 μm 的含铀微粒, $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 及 $^{234}\text{U}/^{236}\text{U}$ 同位素比的测量值与标称值的相对误差均小于

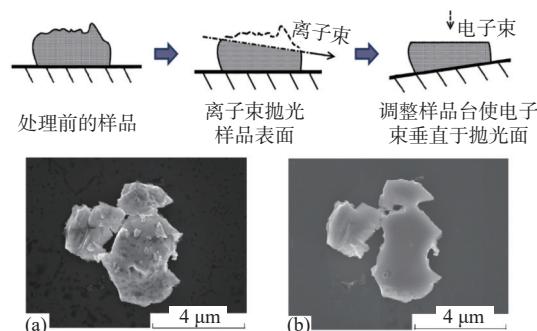
10%。目前, AMS 分析含铀微粒仍存在本底偏高、信号不稳定、测量误差较大等缺陷, 后续研究可以从降低制样过程本底、提升微粒剥离稳定性等方向出发, 进一步改善测量精密度, 完善分析方法。

3.2 形貌、元素和化合物组成分析

含铀微粒形貌、元素组成及化学形态可能包含了核活动类型、处理工艺及来源等信息。最常用到的分析仪器是 SEM 及其搭载的各种辅助设备如 EDS、微区拉曼光谱 (micro-Raman spectroscopy, MRS)、波长色散型 X 射线能量光谱 (wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrum, WDS) 和相关的软件系统。

自动微粒分析系统 (automated particle analysis, APA) 是基于 SEM 开发的自动粒子搜索系统, 与 APM 类似, 该系统可以基于微粒尺寸、元素组成等参数从大量杂质颗粒中筛选定位和初步表征含铀微粒。使用 SEM 分析含铀微粒时, 通常先用 APA 扫描样品靶表面, 定位感兴趣的含铀微粒后再进行深入分析[28]。

EDS 是最常用的元素分析软件, 其特点如下: 与 APA 系统结合下, 可以快速分析大量颗粒; 能表征的元素范围广泛 (从 B、C 和 F 等轻元素到锕系元素等重元素); 难以准确定量, 通常只用于定性及初步确定元素组成。2017 年, Hansson 等[13] 使用 SEM-EDS 对核燃料制造过程中产生的铀气溶胶微粒形貌及元素组成进行了表征。Dyukov^[29]、Zhukov 等^[89] 研究发现使用 EDS 测量含铀微粒元素组成前, 使用聚焦离子束 (focused ion beam, FIB) 对微粒预先进行抛光处理 (图 5), 能有效降低测量不确定度。



(a)——抛光前 SEM 图, (b)——抛光后 SEM 图

图 5 FIB 抛光示意图^[89]

Fig. 5 Schematic diagram of FIB polishing^[89]

对比 EDS, WDS 具有更高的能量分辨率, 这使其在分析铀钚混合微粒时更有优势, 其缺点是分析时间较长^[30]。对于含铀微粒分析, 通常不需要在 SEM 下准确定量, 更多的是需要快速搜索、定性并定位, 因此, 较少使用 WDS。

核燃料循环过程不同环节、不同工艺会产生包括碳酸铀酰胺、重铀酸铵、氢氧化铀酰、二铀酸钠和过氧化物铀酰等在内的众多含铀化合物^[90]。在所查获样品量极少, 或是存在几种化合物混合的情形下, 单个含铀微粒化学组成分析是识别铀材料和纯化的重要指纹。目前已有研究使用 MRS 成功鉴定了各种铀氧化物(UO_2 、 UO_3 、 U_3O_8)^[31, 91-92]、氟化铀酰^[93-94]和 UF_4 ^[95]制成的微米级颗粒化合物组成。Pointurier 等^[96]研究表明, MRS 可以有效识别微米尺寸混合物中不同化合物组分。

近年, IAEA 开发了一款“微粒图书馆”^[28]。该图书馆是一个针对含铀微粒分析技术领域的数据库, 包含样品特征信息(形貌特征、元素组成、同位素比等)相关文献、研究报告等资源。可以通过导入待测微粒图像或其他特征信息, 迅速与数据库中已有样品信息相比较。数据库样品涵盖范围足够广的情况下, “图书馆”的建立对于含铀微粒的快速筛查意义重大。

3.3 年龄分析

含铀微粒“年龄”指的是铀最近一次分离纯化时间, 其测量原理与常量样品年龄分析原理一致, 都是通过测量铀及其子体核素比值, 推算出相应核活动发生时间这一关键信息^[97]。分析铀年龄所能采用的母子体对包括 $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$ 、 $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ ^[98], 实际含铀样品中, 尽管 ^{235}U 丰度高于 ^{234}U 丰度, 但 ^{235}U 半衰期约为 ^{234}U 半衰期的 3000 倍, 样品中 ^{230}Th 含量通常高于 ^{231}Pa 。因此, 含铀微粒年龄分析通常选择 $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ 母子体对进行测量, 含铀微粒年龄计算如式(1)。

$$t = \frac{1}{\lambda(^{234}\text{Th}) - \lambda(^{230}\text{Th})} \times \ln \left(1 - R \cdot \text{RSF}(\text{Th/U}) \frac{\lambda(^{230}\text{Th}) - \lambda(^{234}\text{Th})}{\lambda(^{234}\text{U})} \right) \quad (1)$$

$$R = \frac{N(^{230}\text{Th})}{N(^{234}\text{U})}$$

式中: $\lambda(^{230}\text{Th})$ 、 $\lambda(^{234}\text{Th})$ 和 $\lambda(^{234}\text{U})$ 分别为 ^{230}Th 、 ^{234}Th 和 ^{234}U 的衰变常数; RSF(Th/U) 为钍铀比值

相对灵敏度因子, 只需测得 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 计数(N)的比值(R), 即可计算含铀微粒年龄。受子体核素含量过低、缺少微粒标准物质等因素影响, 含铀微粒年龄测量距离实际应用有较大差距。

与同位素比分析不同, 受限于不同元素电离温度差异较大(如 TIMS)、仪器检测限较高(如 ICP-MS)等因素, 目前只有 SIMS 能进行单个含铀微粒年龄测量。SIMS 测量含铀微粒年龄时, 受基体效应(matrix effect)影响, 铀、钍离子化效率不同, 需要使用标准物质校正钍铀比测量值: 即将钍铀比值已知的标准物质与待测样品在相同仪器、相同条件下进行测量, 通过测量标准物质得到钍铀离子化效率比, 也就是钍铀比值相对灵敏度因子(relative sensitivity factor, RSF(Th/U)), 进而对待测样品元素比值测量结果进行校准^[21]。

现有的 RSF(Th/U) 测量有两种方案: 一种是通过测量大量年龄已知的含铀微粒获取 RSF(Th/U) 平均值。2017 年, Fauré 等^[32]通过测量 3 颗 CRM U900 高浓铀颗粒, 取其平均值计算得到了 RSF(Th/U) 值为 0.762, 并以该值校准得了等效球面直径 0.8~2.8 μm 的高浓铀微粒(^{235}U 丰度 85%~100%), 该研究发现重复测量同一来源含铀微粒年龄并取平均值可有效提高年龄测量准确性并降低不确定度。2019 年, Szakal 等^[99]使用 IMS-1280 型 LG-SIMS 通过测量 310 颗年龄已知的 CRM U900 高浓铀颗粒, 取其平均值计算得到了 RSF(Th/U) 值, 并以该 RSF(Th/U) 值校准测量了多种不同 ^{235}U 丰度(10%~100%)、不同尺寸(等效球面直径为 0.6~6.8 μm)含铀微粒, 对于粒径 3 μm 以上的高浓铀微粒, 获得了准确度较高、置信区间较小的测量结果。该方法的缺点是需要测量大量年龄已知的微粒以获得平均 RSF 值, 这将大大降低 SIMS 分析效率。另一种是研制铀钍混合标准微粒进行校准, 2021 年胡睿轩等^[100]基于气溶胶喷雾热分解原理, 研制了单分散铀钍混合微粒, 使用 IMS-6F 型 SIMS 测得 RSF(Th/U) 为 0.794, 使用该值校准粒径 5 μm 的 CRM U970 高浓铀微粒年龄, 测量相对误差小于 5%。该方法缺点在于目前市面上没有铀钍混合微粒标准物质, 只能通过实验室自制获取, 而现有方法制得的混合微粒存在元素分布不均匀、元素比测量值不稳定等问题, 需进一步研发稳定、均一的微米级单分散混合微粒制备技术。

除了 SIMS, 也有研究人员尝试使用 ICP-MS 测量单个含铀微粒年龄, 2019 年 Varga 等^[33] 将总质量约 300 ng 的含铀微粒溶解于硝酸溶液, 使用 MC-ICP-MS 测量了 3 起核走私案件中缴获的含铀微粒年龄, 相近的年龄测量结果表明, 三起案件中的铀材料可能来自同一来源。2021 年 Suzuki 等^[10] 使用 MC-ICP-MS 采用同位素稀释法测量了粒径约 10 μm 的 CRM U850 单铀颗粒年龄, 结果误差分布于 -28~3.6 a。受流程本底、仪器检测限等因素影响, 目前, ICP-MS 测量单个含铀微粒年龄准确度较 SIMS 存在较大差距。

4 总结与展望

过去几十年, 含铀微粒分析技术取得了一定的进展, 检测限、测量方法种类、测量准确度都有大幅提升, 已有研究表明:

(1) 含铀微粒分析流程逐渐完善, 取样、初筛、回收、识别定位及测量各环节均有多种技术手段, 可根据目的、需求的不同选择有针对性的分析流程;

(2) 微粒铀同位素分析是最成熟的应用, 形成了以 SIMS、TIMS 为主的分析技术, 此外, 针对 LA-ICP-MS、AMS 的含铀微粒测量方法研究也取得了一定进展;

(3) 现阶段形貌及元素化合物组成分析更多是作为辅助分析手段, 随着“微粒图书馆”的补充完善, 其有望成为一种快速的筛查手段;

(4) 含铀微粒年龄分析对于判断是否存在违约核活动具有重要意义, SIMS 是目前唯一具备年龄分析潜力的分析技术。

展望未来, 含铀微粒分析仍存在诸多问题有待解决, 包括:

(1) 通过质量控制方法研究, 提高微粒分析结果的稳定性和准确性, 质控研究可以分为两方面: 一是通过对分析流程环境、流程本底的控制, 减少样品沾污及交叉污染现象; 二是研制铀微粒标准物质, 增强微粒分析中的量值传递和质量监控;

(2) “微粒图书馆”对于微粒快速筛查具有重要意义, 其数据库中样品量有待更多补充, 此外, 由于微粒信息的敏感性, 各实验室之间能否共享有待商榷, 因此, 有必要建立国内自己的“微粒图书馆”;

(3) 含铀微粒年龄测量距离实际应用仍有一定差距, 需要对测量方法、数据处理、混合标准微粒研制等方面开展深入研究以提高测量准确度。

参考文献:

- [1] International Atomic Energy Agency. Safeguards glossary 2001 edition, International Nuclear Verification Series No. 3[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2003.
- [2] International Atomic Energy Agency. Safeguards glossary 2022 edition, International Nuclear Verification Series No. 3 (Rev. 1)[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2022.
- [3] Bhattacharjee Y. An unending mission to contain the stuff of nuclear nightmares[J]. *Science*, 2010, 328(5983): 1222-1224.
- [4] Agency I, Germany G O. Advances in destructive and non-destructive analysis for environmental monitoring and nuclear forensics: proceedings of an international conference on advances in destructive and non-destructive analysis for environmental monitoring and nuclear forensics[M]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2003.
- [5] Admon U, Donohue D, Aigner H, et al. Multiple-instrument analyses of single micron-size particles[J]. *Microsc Microanal*, 2005, 11(4): 354-362.
- [6] 李安利, 赵永刚, 李静, 等. 核保障的微粒分析与二次离子质谱仪[J]. 质谱学报, 2006, 27(3): 173-177.
- [7] 刘国荣, 李井怀, 李静, 等. 微粒定位技术研究[J]. 原子能科学技术, 2006, 40(4): 453-459.
- [8] Ellington D M, Weaver L E. Educton and research in the nuclear fuel cycle[M]. Norman: University of Oklahoma Press, 1970: 85-125.
- [9] 吴华武. 核燃料化学工艺学[M]. 北京: 原子能出版社, 1989.
- [10] Hansson E, Pettersson H B L, Eriksson M. Uranium aerosol activity size distributions at a nuclear fuel fabrication plant[J]. *Health Phys*, 2020, 119(3): 327-341.
- [11] Cable-Dunlap P, Trowbridge L, Bostick D, et al. Comparison of active and passive environmental sampling for safeguards applications[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 296(2): 943-949.
- [12] Fischer D M. The evolution of environmental sampling for safeguards: IAEA symposium on international safeguards, Vienna, November, 2010[C]. Vienna: IAEA, 2010, IAEA-CN-184/138.
- [13] Hansson E, Pettersson H, Fortin C, et al. SEM/EDX characterization of uranium aerosols at a nuclear fuel fabrication plant[J]. *Spectrochim Acta Part B At*

- Spectrosc, 2017, 131: 130-137.
- [14] Magara M, Sakakibara T, Kurosawa S, et al. Isotope ratio measurement of uranium in safeguards environmental samples by inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2002, 39(4): 308-311.
- [15] Esaka F, Watanabe K, Fukuyama H, et al. Efficient isotope ratio analysis of uranium particles in swipe samples by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry and secondary ion mass spectrometry[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2004, 41(11): 1027-1032.
- [16] 杨天丽,刘雪梅,刘钊,等.FT-TIMS 用于核保障安全监督擦拭样品中含铀微粒的分析技术[J].中国核科技报告,2008(1):47-53.
- [17] Wang F, Chen Y, Zhao Y G, et al. Primary studies on particle recovery of swipe samples for nuclear safeguards[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 298(3): 1865-1869.
- [18] Vlasova I E, Kalmykov S N, Konevnik Y V, et al. Alpha track analysis and fission track analysis for localizing actinide-bearing micro-particles in the Yenisey River bottom sediments[J]. *Radiat Meas*, 2008, 43: S303-S308.
- [19] Jaegler H, Pointurier F, Onda Y, et al. Method for detecting and characterising actinide-bearing micro-particles in soils and sediment of the Fukushima Prefecture, Japan[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2019, 321(1): 57-69.
- [20] Hedberg P M L, Peres P, Cliff J B, et al. Improved particle location and isotopic screening measurements of sub-micron sized particles by secondary ion mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2011, 26(2): 406-413.
- [21] 胡睿轩,沈彦,王凡,等.用于铀微粒年龄测量的铀钍氧化物混合微粒 SIMS 测量研究[J].原子能科学技术,2022, 56(8):1608-1615.
- [22] Park J H, Choi E J. Simultaneous determination of the quantity and isotopic ratios of uranium in individual micro-particles by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry(ID-TIMS)[J]. *Talanta*, 2016, 160: 600-606.
- [23] Betti M, Tamborini G, Koch L. Use of secondary ion mass spectrometry in nuclear forensic analysis for the characterization of plutonium and highly enriched uranium particles[J]. *Anal Chem*, 1999, 71(14): 2616-2622.
- [24] Bellucci J J, Whitehouse M J, Aleshin M, et al. Simultaneous Pu and U isotope nuclear forensics on an environmentally recovered hot particle[J]. *Anal Chem*, 2019, 91(9): 5599-5604.
- [25] Zhang X Z, Esaka F, Esaka K T, et al. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to the determination of uranium isotope ratios in individual particles for nuclear safeguards[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2007, 62(10): 1130-1134.
- [26] Pointurier F, Pottin A C, Hubert A. Application of nanosecond-UV laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry for the isotopic analysis of single submicrometer-size uranium particles[J]. *Anal Chem*, 2011, 83(20): 7841-7848.
- [27] 姜山.超高灵敏加速器质谱技术及应用进展[J].质谱学报,2019,40(5):401-415.
- [28] Bollmann J, Quinn P S, Vela M, et al. Automated particle analysis: calcareous microfossils[M]//Image Analysis, Sediments and Paleoenvironments. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2006: 229-252.
- [29] Dyukov V G, Mityukhlyev V B, Stebelkov V A, et al. Improving the accuracy of the SEM-EDS analysis of microparticle composition with reduced electron probe energy and surface smoothing with an ion beam[J]. *J Synch Investig*, 2015, 9(5): 917-922.
- [30] Ciurapinski A, Parus J, Donohue D. Particle analysis for a strengthened safeguards system: use of a scanning electron microscope equipped with EDXRF and WDXRF spectrometers[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2002, 251(3): 345-352.
- [31] Kips R, Piddock A J, Houlton M R, et al. Determination of fluorine in uranium oxyfluoride particles as an indicator of particle age[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2009, 64(3): 199-207.
- [32] Fauré A L, Dalger T. Age dating of individual micrometer-sized uranium particles by secondary ion mass spectrometry: an additional fingerprint for nuclear safeguards purposes[J]. *Anal Chem*, 2017, 89(12): 6663-6669.
- [33] Varga Z, Wallenius M, Nicholl A, et al. Measurement of production date(age) of nanogram amount of uranium[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2019, 322(3): 1585-1591.
- [34] Ochiai A, Imoto J, Suetake M, et al. Uranium dioxides and debris fragments released to the environment with cesium-rich microparticles from the fukushima daiichi nuclear power plant[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(5): 2586-2594.
- [35] Salbu B, Janssens K, Lind O C, et al. Oxidation states of uranium in DU particles from Kosovo[J]. *J Environ Radioact*, 2003, 64(2-3): 167-173.
- [36] Verkouteren J R, Coleman J L, Fletcher R A, et al. A method to determine collection efficiency of particles by

- swipe sampling[J]. *Meas Sci Technol*, 2008, 19(11): 115101.
- [37] Donohue D L. Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis[J]. *J Alloys Compd*, 1998, 271: 11-18.
- [38] Hansson E, Pettersson H B L, Yusuf I, et al. Particle size-dependent dissolution of uranium aerosols in simulated lung fluid: a case study in a nuclear fuel fabrication plant[J]. *Health Phys*, 2022, 123(1): 11-27.
- [39] 杨天丽, 刘雪梅, 刘钊, 等. 擦拭样品中铀微粒甄别技术的研究[J]. 核技术, 2007, 30(3): 208-212.
- [40] Salbu B, Lind O C. Analytical techniques for characterizing radioactive particles deposited in the environment[J]. *J Environ Radioact*, 2020, 211: 106078.
- [41] Dzgal N, Chinea-Cano E, Walsh S, et al. Revisiting the fission track method for the analysis of particles in safeguards environmental samples[J]. *Talanta*, 2017, 167: 583-592.
- [42] Chen Y, Shen Y, Chang Z Y, et al. Studies on analyzing single uranium-bearing particle by FT-TIMS[J]. *Radiat Meas*, 2013, 50: 43-45.
- [43] Lee C G, Iguchi K, Esaka F, et al. Influence of uranium enrichment on the etching rate of polycarbonate fission track detector containing uranium particles[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*, 2006, 245(2): 440-444.
- [44] Park Y J, Song K, Pyo H Y, et al. Investigation on the fission track analysis of uranium-doped particles for the screening of safeguards environmental samples[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A Accel Spectrometers Detect Assoc Equip*, 2006, 557(2): 657-663.
- [45] Iguchi K, Esaka K T, Lee C G, et al. Study on the etching conditions of polycarbonate detectors for particle analysis of safeguards environmental samples[J]. *Radiat Meas*, 2005, 40(2-6): 363-366.
- [46] Agency I. Application of nuclear forensics in combating illicit trafficking of nuclear and other radioactive material[M]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2014.
- [47] Gao J, Zhao Y G, He M, et al. Determination of minor isotope ratios of individual uranium particles by accelerator mass spectrometry[J]. *J Mass Spectrom*, 2021, 56(5): e4719.
- [48] Song K, Park J H, Lee C G, et al. Recent developments in nuclear forensic and nuclear safeguards analysis using mass spectrometry[J]. *Mass Spectrom Lett*, 2016, 7(2): 31-40.
- [49] Park J H, Park S, Song K. Isotopic analysis of NUSIMEP-6 uranium particles using SEM-TIMS[J]. *Mass Spectrom Lett*, 2013, 4(3): 51-54.
- [50] Boulyga S, Konegger-Kappel S, Richter S, et al. Mass spectrometric analysis for nuclear safeguards[J]. *J Anal At Spectrom*, 2015, 30(7): 1469-1489.
- [51] Bürger S, Balsley S D, Baumann S, et al. Uranium and plutonium analysis of nuclear material samples by multi-collector thermal ionisation mass spectrometry: quality control, measurement uncertainty, and metrological traceability[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2012, 311: 40-50.
- [52] Richter S, Kühn H, Aregbe Y, et al. Improvements in routine uranium isotope ratio measurements using the modified total evaporation method for multi-collector thermal ionization mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2011, 26(3): 550-564.
- [53] Wayne D M, Hang W, McDaniel D K, et al. The thermal ionization cavity(TIC) source: elucidation of possible mechanisms for enhanced ionization efficiency[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2002, 216(1): 41-57.
- [54] Bürger S, Riciputi L R, Turgeon S, et al. A high efficiency cavity ion source using TIMS for nuclear forensic analysis[J]. *J Alloys Compd*, 2007, 444: 660-662.
- [55] Jakopić R, Richter S, Kühn H, et al. Isotope ratio measurements of pg-size plutonium samples using TIMS in combination with “multiple ion counting” and filament carburization[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2009, 279(2-3): 87-92.
- [56] Watrous M G, Delmore J E, Stone M L. Porous ion emitters: a new type of thermal ion emitter[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2010, 296(1-3): 21-24.
- [57] Bürger S, Riciputi L R, Bostick D A, et al. Isotope ratio analysis of actinides, fission products, and geolocators by high-efficiency multi-collector thermal ionization mass spectrometry[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2009, 286(2-3): 70-82.
- [58] Song K, Park J H, Lee C G, et al. Development of environmental sample analysis technique in KAERI: bulk analysis and establishment of clean laboratory facility (CLASS)[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 307(3): 1847-1852.
- [59] Kraiem M, Richter S, Kühn H, et al. Development of an improved method to perform single particle analysis by TIMS for nuclear safeguards[J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 688(1): 1-7.
- [60] Kraiem M, Richter S, Kühn H, et al. Investigation of uranium isotopic signatures in real-life particles from a nuclear facility by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2011, 83(8): 3011-3016.

- [61] 王凡,张燕,王晓明,等.扫描电子显微镜结合热电离质谱测定单微粒中铀同位素比值[J].原子能科学技术,2015,49(3):400-403.
- [62] Esaka F, Suzuki D, Yomogida T, et al. Application of automated particle screening for effective analysis of individual uranium particles by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Anal Methods*, 2016, 8(7): 1543-1548.
- [63] Tamborini G. SIMS analysis of uranium and actinides in microparticles of different origin[J]. *Microchim Acta*, 2004, 145(1): 237-242.
- [64] Kips R, Leenaers A, Tamborini G, et al. Characterization of uranium particles produced by hydrolysis of UF_6 using SEM and SIMS[J]. *Microsc Microanal*, 2007, 13(3): 156-164.
- [65] Ranebo Y, Eriksson M, Tamborini G, et al. The use of SIMS and SEM for the characterization of individual particles with a matrix originating from a nuclear weapon[J]. *Microsc Microanal*, 2007, 13(3): 179-190.
- [66] Esaka F, Magara M. Secondary ion mass spectrometry combined with alpha track detection for isotope abundance ratio analysis of individual uranium-bearing particles[J]. *Talanta*, 2014, 120: 349-354.
- [67] Esaka F, Esaka K T, Lee C G, et al. Particle isolation for analysis of uranium minor isotopes in individual particles by secondary ion mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2007, 71(3): 1011-1015.
- [68] Hedberg P M L, Peres P, Fernandes F, et al. Latest improvements in isotopic uranium particle analysis by large geometry-secondary ion mass spectrometry for nuclear safeguards purposes[J]. *J Vac Sci Technol B*, 2018, 36(3): 03F108.
- [69] Stebelkov V, Elantyev I, Hedberg M, et al. Determination of isotopic composition of uranium in the CMX-4 samples by SIMS[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 315(2): 417-423.
- [70] Esaka F, Magara M. Uranium particle identification with SEM-EDX for isotopic analysis by secondary ion mass spectrometry[J]. *Mass Spectrom Lett*, 2016, 7(2): 41-44.
- [71] Simons D S, Fassett J D. Measurement of uranium-236 in particles by secondary ion mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2017, 32(2): 393-401.
- [72] Peres P, Hedberg P M L, Walton S, et al. Nuclear safeguards applications using LG-SIMS with automated screening capabilities[J]. *Surf Interface Anal*, 2013, 45(1): 561-565.
- [73] 汪伟,徐江,翟利华,等.MC-ICP-MS 测量铀中低丰度铀同位素比值[J].质谱学报,2019,40(6):518-524.
- [74] Esaka F, Magara M, Kimura T. The use of solution nebulization ICP-MS combined with particle screening and micro-sampling for analysis of individual uranium-bearing particles[J]. *J Anal At Spectrom*, 2013, 28(5): 682.
- [75] Craig G, Horstwood M S A, Reid H J, et al. "Blind time": current limitations on laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry(LA-MC-ICP-MS) for ultra-transient signal isotope ratio analysis and application to individual sub-micron sized uranium particles[J]. *J Anal At Spectrom*, 2020, 35(5): 1011-1021.
- [76] Lloyd N S, Parrish R R, Horstwood M S A, et al. Precise and accurate isotopic analysis of microscopic uranium-oxide grains using LA-MC-ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2009, 24(6): 752.
- [77] Varga Z. Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the isotopic analysis of single uranium particles[J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 625(1): 1-7.
- [78] Becker J S, Sela H, Dobrowolska J, et al. Recent applications on isotope ratio measurements by ICP-MS and LA-ICP-MS on biological samples and single particles[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2008, 270(1-2): 1-7.
- [79] Pointurier F, Hubert A, Pottin A C. Performance of laser ablation: quadrupole-based ICP-MS coupling for the analysis of single micrometric uranium particles[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 296(2): 609-616.
- [80] Kappel S, Boulyga S F, Dorta L, et al. Evaluation strategies for isotope ratio measurements of single particles by LA-MC-ICPMS[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2013, 405(9): 2943-2955.
- [81] Ronzani A L, Pointurier F, Rittner M, et al. Capabilities of laser ablation: ICP-TOF-MS coupling for isotopic analysis of individual uranium micrometric particles[J]. *J Anal At Spectrom*, 2018, 33(11): 1892-1902.
- [82] Varga Z, Krachler M, Nicholl A, et al. Accurate measurement of uranium isotope ratios in solid samples by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2018, 33(6): 1076-1080.
- [83] Hubert A, Claverie F, Péchéyran C, et al. Measurement of the isotopic composition of uranium micrometer-size particles by femtosecond laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2014, 93: 52-60.
- [84] Donard A, Claverie F, Pointurier F, et al. Direct online determination of laser-induced particle size distribution by ICPMS[J]. *Anal Chem*, 2017, 89(17): 8791-8799.
- [85] Claverie F, Hubert A, Berail S, et al. Improving precision

- and accuracy of isotope ratios from short transient laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry signals: application to micrometer-size uranium particles[J]. *Anal Chem*, 2016, 88(8): 4375-4382.
- [86] Hotchkis M A C, Child D P, Zorko B. Actinides AMS for nuclear safeguards and related applications[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*, 2010, 268(7-8): 1257-1260.
- [87] 王琛,董克君,赵兴红,等.加速器质谱法测量含铀微粒中铀同位素比的方法研究[J].原子能科学技术,2016, 50(4):732-736.
- [88] 高捷,何明,李力力,等.AMS 直接测量铀微粒次同位素比的方法[J].核化学与放射化学,2021,43(4):345-352.
- [89] Zhukov A V, Kuchkin A V, Babenko A S, et al. Improving the accuracy of determining the elemental composition of uranium-containing microparticles by the SEM-EPMA method[J]. *J Surf Investig X Ray Synchrotron Neutron Tech*, 2021, 15(1): 52-58.
- [90] Pointurier F, Ho Mer Lin D, Manara D, et al. Capabilities of micro-Raman spectrometry for the identification of uranium ore concentrates from analysis of single particles[J]. *Vib Spectrosc*, 2019, 103: 102925.
- [91] Pointurier F, Marie O. Identification of the chemical forms of uranium compounds in micrometer-size particles by means of micro-Raman spectrometry and scanning electron microscope[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2010, 65(9-10): 797-804.
- [92] Yomogida T, Esaka F, Magara M. Chemical state and isotope ratio analysis of individual uranium particles by a combination of micro-Raman spectroscopy and secondary ion mass spectrometry[J]. *Anal Methods*, 2017, 9(44): 6261-6266.
- [93] Stefaniak E A, Alsecz A, Sajó I E, et al. Recognition of uranium oxides in soil particulate matter by means of μ -Raman spectrometry[J]. *J Nucl Mater*, 2008, 381(3): 278-283.
- [94] Stefaniak E A, Darchuk L, Sapundjier D, et al. New insight into UO_2F_2 particulate structure by micro-Raman spectroscopy[J]. *J Molec Struct*, 2013, 47: 206-212.
- [95] Villa-Aleman E, Wellons M S. Characterization of uranium tetrafluoride(UF_4) with Raman spectroscopy[J]. *J Raman Spectrosc*, 2016, 47(7): 865-870.
- [96] Pointurier F, Marie O. Use of micro-Raman spectrometry coupled with scanning electron microscopy to determine the chemical form of uranium compounds in micrometer-size particles[J]. *J Raman Spectrosc*, 2013, 44(12): 1753-1759.
- [97] Shinonaga T, Donohue D, Ciurapinski A, et al. Age determination of single plutonium particles after chemical separation[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2009, 64(1): 95-98.
- [98] 黄声慧,常利,陈彦,等. $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$ 质谱法测铀年龄[J].核化 学与放射化学,2017,39(5):368-372.
- [99] Szakal C, Simons D S, Fassett J D, et al. Advances in age-dating of individual uranium particles by large geometry secondary ion mass spectrometry[J]. *Analyst*, 2019, 144(14): 4219-4232.
- [100] 胡睿轩,王凡,沈彦,等.单分散微米级铀钍氧化物混合微粒制备及表征[C]//中国核科学技术进展报告(第七卷):中国核学会 2021 年学术年会论文集第 5 册(核化 学与放射化学分卷、核化工分卷、辐射防护分卷).烟台:中国核学会核化工分会,2021:9-14.
- [101] Shinonaga T, Donohue D, Ciurapinski A, et al. Age determination of single plutonium particles after chemical separation[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2009, 64(1): 95-98.