

文章编号:0253-9950(2012)04-0239-05

SEM-ICP-MS 测定单微粒铀同位素比值

王晓明¹, 李力力^{1,*}, 张燕¹, 朱留超¹, 赵永刚¹, 解未易²

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413; 2. 北京理工大学, 北京 102488

摘要:将扫描电镜(SEM)与多接收电感耦合等离子质谱(MC-ICP-MS)联用,建立了新的测定单微粒铀同位素比值的分析方法。通过使用SEM上的能量色散X射线荧光光谱(EDX)寻找、鉴别含铀微粒,利用微操作器进行单个微粒的转移,经化学溶解后用MC-ICP-MS测定同位素比值。本工作以CRM U850、U350、U005-A三种丰度不同粒径的铀微粒为测量对象。各种丰度微粒的形貌存在较大差异,同位素比值测定结果与标称值一致,相对标准偏差(s_r)最大分别在3.3%、2.2%和4.6%以内。

关键词:单铀微粒;SEM;MC-ICP-MS;同位素比值

中图分类号:O615.11 **文献标志码:**A

Determination of Single Uranium Particle Isotope Ratio by SEM-ICP-MS

WANG Xiao-ming¹, LI Li-li^{1,*}, ZHANG Yan¹, ZHU Liu-chao¹, ZHAO Yong-gang¹, XIE Wei-yi²

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(8), Beijing 102413, China;

2. Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China

Abstract: A new method was developed for the determination of single uranium particle isotope ratio by using multi-collector ICP-MS (MC-ICP-MS) combined with scanning electron microscope (SEM). The single uranium particle was searched and located by SEM and identified by EDX, then transferred by micromanipulator. The isotope ratio was measured by MC-ICP-MS after chemical dissolution. CRM U850, U350 and U005-A uranium particles with different diameter were analyzed. The particles with different enrichment have different morphology. The isotope ratio results consist with the certified values and s_r is within 3.3%, 2.2% and 4.6% separately.

Key words: single uranium particle; SEM; MC-ICP-MS; isotope ratio

环境取样分析是一种对取自设施和环境样品中痕量核素进行高灵敏、高选择性分析的技术手段,在探知未申报的核活动方面一直发挥着关键作用。国际原子能机构(IAEA)于1996年将该技术作为加强核保障的一项重要措施引入核保障核查系统^[1]。整体分析和微粒分析是环境取样的2

种样品分析方式,微粒分析测定样品中单个微粒的元素组成或元素同位素比,得到的取样地点信息更具代表性,因此,在探查未申报核活动方面,微粒分析一直是研究和应用的重点。在已应用的技术中,二次离子质谱(SIMS)和裂变径迹-热电离质谱(FT-TIMS)是分析单微粒同位素的可靠

收稿日期:2011-10-24;修订日期:2012-02-21

作者简介:王晓明(1986—),吉林榆树人,硕士,从事核燃料循环与分析研究

* 通信联系人:李力力(1969—),辽宁兴城人,博士,研究员,从事核燃料循环与分析研究

方法^[2]。对于含铀微粒数量和体积足够多、足够大的样品, SIMS 适宜于分析其中的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比, 但对于 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比的分析精度和准确度都较差, 主要是由于受到了分子离子引起的同量异位素的干扰。FT-TIMS 技术能够比较容易识别含铀微粒并精确测量同位素比, 不足是该方法需要利用反应堆热中子辐照样品以获取裂变径迹, 整体流程复杂耗时。近年来, 利用 ICP-MS 分析长寿命放射性核素的同位素比值技术发展很快^[3-4], 特别是利用 MC-ICP-MS 进行同位素比值分析已成为一种有力工具。将 ICP-MS 的高灵敏特性用于核保障领域中单微粒铀同位素分析的相关工作已有报道^[5]。

本工作拟利用 SEM 寻找样品中含铀微粒, 用微操作系统将微粒转移到酸中溶解后测定其同位素比值, 分析高、低不同丰度的铀标准物质的微粒, 在已有成熟的 SIMS 和 FT-TIMS 技术手段

外, 建立将 SEM 和 MC-ICP-MS 联用的新的测定铀微粒同位素比值的技术手段。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

JSM-6360LV 型扫描电镜(SEM), 日本JEOL公司; Isoprobe™型多接收电感耦合等离子体质谱计(MC-ICP-MS), 英国GV公司; Adridus膜去溶进样系统, CETAC公司; 超纯水装置(18.2 MΩ·cm), 美国Millipore公司; PFA试剂瓶, 江苏省滨海县正红塑料厂; 高纯碳片(直径2.4 cm, 厚度3 mm), 美国Ernest F. Fullam公司; 硅片(5 mm × 5 mm), 北京中镜科仪技术公司。

CRM 铀同位素标准物质(U_3O_8 粉末), 美国NBL生产, 本研究中所用4种丰度的标准物质同位素组成列入表1; HNO_3 (BV-Ⅲ级), 北京化学试剂研究所。

表 1 4 种 CRM 铀同位素标准物质组成

Table 1 Composition of four kinds of uranium isotope of certified material

No.	丰度 (Abundance, $k=2$) / %			
	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
CRM U005-A	0.003 40 ± 0.000 07	0.506 4 ± 0.000 3	0.001 18 ± 0.000 01	99.489 0 ± 0.000 3
CRM U350	0.249 8 ± 0.000 6	35.190 ± 0.035	0.167 3 ± 0.000 5	64.393 ± 0.036
CRM U850	0.643 7 ± 0.001 4	85.137 ± 0.017	0.370 4 ± 0.001 1	13.848 ± 0.014
CRM U970	1.665 3 ± 0.001 7	97.663 ± 0.000 3	0.149 1 ± 0.000 5	0.522 9 ± 0.000 6

1.1.1 Isoprobe™型多接收电感耦合等离子体质谱计(MC-ICP-MS) 质谱计结构示于图 1。它具有扇形磁场质量分析器, 9 个 Faraday 接收器、7 个电子倍增器及 1 个 Daly 检测器, 可以对元素质量分散范围为 17% 的同位素同时进行接收; 可通过液体或固体方式进样; 具备了经过改良的分界面, 在样品分界面和扇形磁场质量分析器之间安置了 1 个带有射频发生器的六极杆碰撞池来降低能量分散而不使用能量分析器, 主要用于无机元素的高精密度同位素比值分析。

1.1.2 铀标准物质微粒样品的制备 取约 1 mg 铀同位素标准物质加入适量乙醇制成悬浮液。将高纯碳片放在加热板上, 取少量悬浮液并将其滴加在碳片上, 全部滴完之后, 将加热板温度调到 300 °C 并保持 20 min。冷却后, 将样品碳片放入样品盒中、备用。实验制备了 CRM U850、U350、U005-A 三种不同丰度的微粒样品。

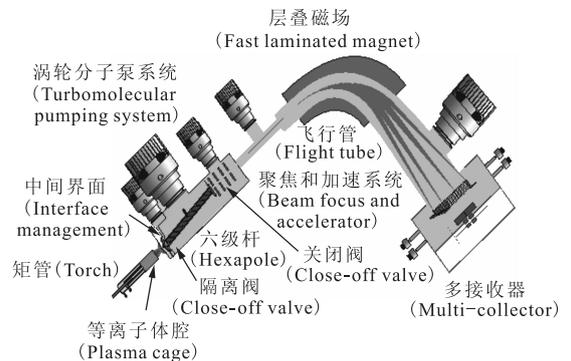


图 1 Isoprobe 型 MC-ICP-MS 结构图

Fig. 1 Schematic chart of Isoprobe™ MC-ICP-MS

1.2 实验流程

将样品碳片和高纯硅片同时放入电镜腔, 利用 SEM 寻找样品中的微粒, 经能量色散 X 射线荧光光谱(EDX)确认为铀微粒后, 用微操作器控制钨针, 将单个铀微粒挑起并转移到硅片上。硅片放入 PFA 瓶中, 取 250 μL $\varphi=40\%$ HNO_3 滴加

在硅片上,在电热板上加热 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,保持 45 min 使微粒溶解,加入去离子水调节进样酸度到 $\varphi(\text{HNO}_3)=3\%$,在 MC-ICP-MS 上测定 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值。微粒转移过程及 EDX 谱图示于图 2。由图 2 可知,铀峰出现在 2.48 keV ($\text{M}\zeta_1$)、 3.18 keV ($\text{M}\alpha$)、 3.34 keV ($\text{M}\beta$)及 3.55 keV ($\text{M}\gamma$)。

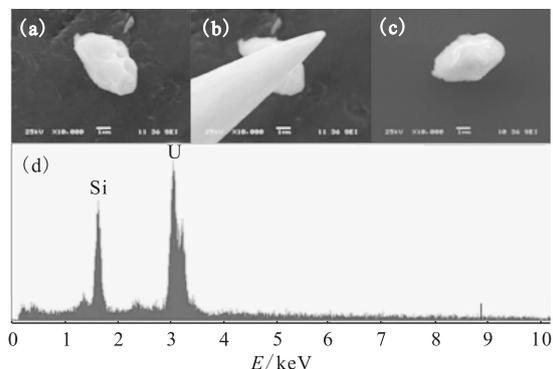


图 2 微粒转移过程

Fig. 2 Transfer of the single uranium particle by SEM with micro-manipulator

- (a)——碳片上的微粒(Uranium particle searched in carbon wafer), (b)——钨针(Tungsten needle used for transfer the particles), (c)——硅片上的微粒(Uranium particle transferred on the silicon slice), (d)——微粒的能谱图(Chart of energy spectrum of uranium particle)

2 结果与讨论

2.1 微粒的形貌分析

SEM 与 ICP-MS 联用的微粒分析技术,不仅可以获得准确的同位素比值信息,同时,也可以得到微粒形貌图像以及对微粒中元素组成进行初步判定。对于实际样品而言,由于形成微粒的过程不同,微粒形貌和微粒中掺杂的元素可能存在较大的差异。实验对 3 种不同丰度的标准物质微粒样品(CRM U850、CRM U350、CRM U005-A)的形貌进行了分析,结果示于图 3—5。由 3 种不同丰度铀微粒不同粒径的形貌图(放大倍数均为 $10\ 000$ 倍下的 SEI 图像)可明显看出其存在较大的差异。大粒径的 U850 微粒由多个小颗粒紧致结合形成;U350 微粒则多为单个的薄片状颗粒;U005-A 微粒的表面相对更为光滑,大粒径颗粒由少量小颗粒融合形成。当微粒小于 $2\ \mu\text{m}$ 时,看不出明显差别,均为独立的颗粒。3 种丰度铀微粒的形貌各异,说明了其制备工艺的不同。

2.2 MC-ICP-MS 测量条件的选择

用 $0.05\ \mu\text{g}/\text{L}$ 铀标准溶液通过单因素法优选 MC-ICP-MS 的仪器操作参数,每次测量时仪器的参数都会进行一定的调整,大致参数是:冷却气流速为 $14.1\ \text{L}/\text{min}$,辅助气流速为 $1.05\ \text{L}/\text{min}$,雾化器流速

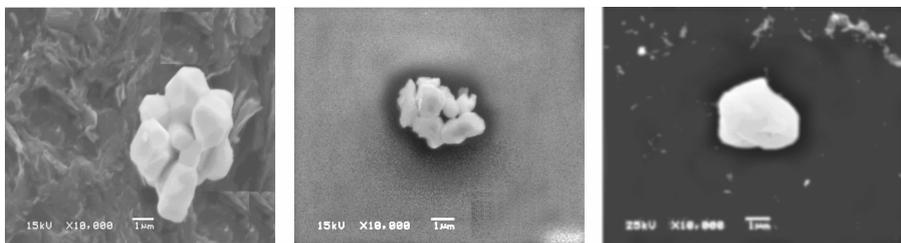


图 3 不同粒径 CRM U850 铀标准物质微粒形貌图

Fig. 3 Morphologic image of uranium particles of CRM U850 with different diameters
粒径(Particle diameter): (a)—— $4.9\ \mu\text{m}$, (b)—— $3.1\ \mu\text{m}$, (c)—— $2.6\ \mu\text{m}$

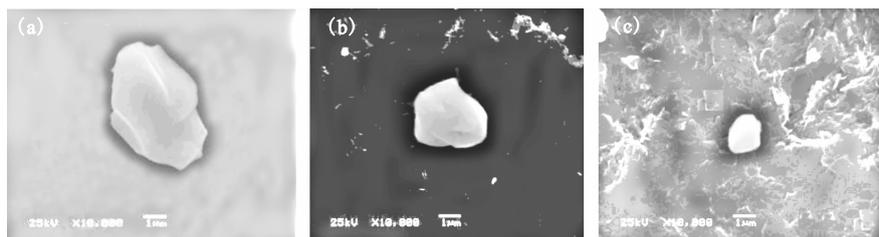


图 4 不同粒径 CRM U350 铀标准物质微粒形貌图

Fig. 4 Morphologic image of uranium particles of CRM U350 with different diameters
粒径(Particle diameter): (a)—— $4.3\ \mu\text{m}$, (b)—— $3.0\ \mu\text{m}$, (c)—— $1.2\ \mu\text{m}$

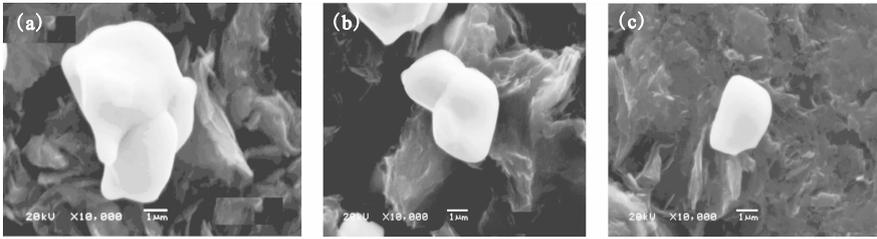


图 5 不同粒径 CRM U005-A 铀标准物质微粒形貌图

Fig. 5 Morphologic image of uranium particles of CRM U005-A with different diameters
粒径(Particle diameter): (a)——6.0 μm, (b)——4.2 μm, (c)——2.9 μm

为 0.60 L/min; Aridus 雾化器进样时, 采用 Hard 模式, 碰撞气流速为 1.15 L/min; Hexapole 和 Analyzer 的真空度分别为 2×10^{-5} Pa、 1.42×10^{-6} Pa; 每个测量 block 包括 12 个 cycle。每次测量前调节仪器到最佳状态。

2.3 微粒同位素比值的测定

利用电镜寻找并转移微粒后, 将微粒进行溶解, 利用 MC-ICP-MS 进行铀同位素比值的测量。由于所选微粒在微米量级, 溶于酸后浓度很低, 一般在 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ g/g 级, 属于痕量测量, 因此, 一般采用带有膜去溶的进样系统。

在质谱测量过程中, 最终测得的同位素比值可能会“偏离”真实值, 即产生“质量歧视”, 它的存在限制了分析数据的准确性和精密性。同位素比的测量值和真实值与粒子的质量具有一定的函数关系, 可用半经验公式表示为:

$$\text{线性校正: } K_{\text{linear}} = 1 + \beta(M_2 - M_1) \quad (1)$$

$$\text{幂校正: } K_{\text{pow}} = (1 + \beta)^{(M_2 - M_1)} \quad (2)$$

$$\text{指数校正: } K_{\text{exp}} = (M_2/M_1)^\beta \quad (3)$$

其中: K 为质量歧视校正因子, 是真实值与测量值的比值; β 是单位质量偏倚因子; M_1 、 M_2 为测量的同位素的质量数。

质量歧视校正有两种常见的方法: 一种是利用一组具有固定的或是已知的同位素比, 校正其它的同位素比; 另一种是利用一个同位素给另一个同位素做质量偏倚校正。在本工作中, 采用铀同位素标准物质进行铀同位素测量的质量歧视校正。在相同的仪器测量条件下, 对浓度为 10^{-9} g/g 级的 CRM U970、CRM U350、CRM U005-A 分别测量其中的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比, 测量结果及相应的校正因子 K 列于表 2。由表 2 可知: 尽管 3 种标准物质中铀丰度有差异, 但在近似浓度时, 同位素测量的校正因子接近, 彼此之间的差异小于 0.5%, 可以认为具有相同程度的质量歧视, 因此,

可采用一种铀同位素标准校正其它丰度值的铀同位素测量比值; 鉴于直接用铀同位素标准物质来校准铀同位素测量结果, 因此, 可以采取线性校正的方法。在利用 MC-ICP-MS 测量时, 每个测量 block 中含 12 个 cycle, 并给出最后测量结果的相对标准偏差(s_r)。

表 2 CRM 标准物质同位素比值及校正因子
Table 2 Measured isotope ratio of certified material and the correction factor

标准物质 (Standard material)	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比 (Isotope ratio)		K
	标称值	测量值	
CRM U970	186.77	185.05	1.009 3
CRM U350	0.546 5	0.543 7	1.005 2
CRM U005-A	0.005 090	0.005 071	1.003 7

CRM U850、U350、U005-A 三种丰度铀微粒的同位素比值测量结果示于图 6—8, 其 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比标称值分别为 6.148 0、0.546 5、0.005 090。CRM U850、CRM U350 和 CRM U005-A 中 ^{235}U 丰度分别为 86%、35% 和 0.5%。对于 U850, 测量了 1.5~5.1 μm 间的粒径, 同位素比值测定结

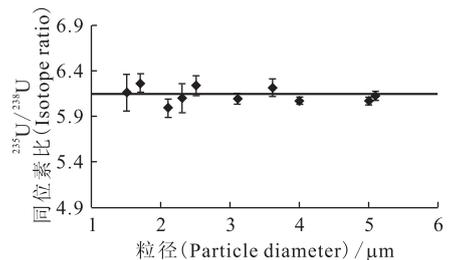


图 6 CRM U850 微粒同位素比值测量结果
Fig. 6 Results of isotope ratio of U850 particles
—— 标称值(Nominal value), ◆—— CRM U850

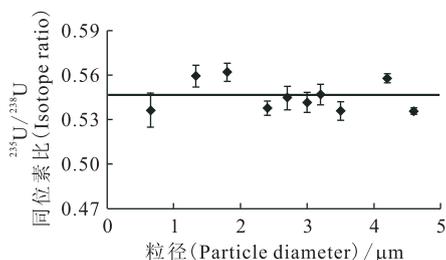


图7 CRM U350 微粒同位素比值测量结果

Fig.7 Results of isotope ratio of U350 particles

— 标称值(Nominal value), ◆——CRM U350

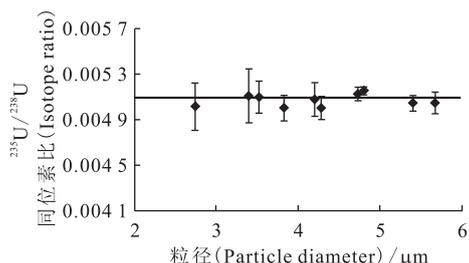


图8 CRM U005-A 微粒同位素比值测量结果

Fig.8 Results of isotope ratio of U005-A particles

— 标称值(Nominal value), ◆——CRM U005-A

果的 s_r 在 0.7%~3.3% 之间;对于 U350 样品,挑选了 0.7~4.6 μm 大小的微粒,同位素比值的 s_r 最小为 0.4%,最大为 2.2%;U005-A 的粒径在 2.8~5.7 μm 之间, s_r 在 0.7%~4.6% 范围内。从图中可以看出,微粒粒径越大,溶解后浓度高,测量结果的精密度越好。3 种丰度微粒的同位素比值测量结果与标称值一致,偏差均在 3% 以内。

图 9 显示的是在 SEM 上测量挑选出的铀微粒经溶解后,在 MC-ICP-MS 上测量 CRM U350 中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比时的同位素质量峰。由图 9 可知,从上至下的 2 条峰线分别是:L5 接收的 ^{235}U 和 L3 接收的 ^{238}U 。结果表明,用 MC-ICP-MS 测量痕量铀同位素丰度比时具有理想的平顶峰。

3 结论

本工作在 SEM 寻找、鉴别微粒的基础上,利用微操作器完成对单轴微粒的转移,对微粒进行化学溶解后用 MC-ICP-MS 测定同位素比值,在国内成功发展了一种新的微粒分析方法,丰富了

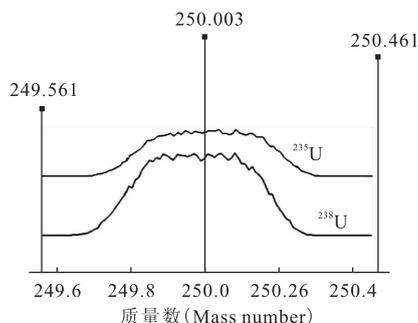


图9 CRM U350 微粒同位素比值的平顶峰图

Fig.9 Chart of flat peak of isotope ratio of CRM U350 particle

核保障核查中对于擦拭样品微粒分析的技术手段。鉴于目前国内缺乏铀微粒同位素标准,本工作利用高、中、低 3 种不同丰度的铀标准物质,分析、测量了其中的铀标准物质微粒的同位素比值。由于生产工艺的差异,不同丰度的铀微粒形貌各不相同;铀同位素比值的测定结果与标称值相符合, s_r 均在 5% 以内,满足核保障微粒分析的技术要求;利用测量铀同位素标准物质建立了可行的技术途径,为将来把该方法应用于实际环境擦拭样品测量打下了基础。

参考文献:

- [1] Donohue D L. Strengthening IAEA Safeguards Through Environmental Sampling and Analysis[J]. J Alloys Comp, 1998, 271-273: 11-18.
- [2] IAEA. Safeguards Techniques and Equipment[M]. Vienna: IAEA, 2003: 80-82.
- [3] Becker J S. Mass Spectrometry of Long-Lived Radionuclides[J]. Spectrochim Acta, Part B, 2003, 58: 1 757-1 784.
- [4] Lariviere D, Taylor V F, Evans R D, et al. Radionuclide Determination in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Spectrochim Acta, Part B, 2006, 61: 877-904.
- [5] 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, 2007, 62: 1 130-1 134.