

铀钚单粒子分析技术进展及其在核保障中的应用

王丽萍, 谢卫华, 熊鹏辉, 石四维, 张 凌, 秦 震

(中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳 621907)

摘要:《核不扩散条约》是奠定当今国际秩序的基本条约之一。为确保各国严格履约, 国际社会逐渐形成了一套完善的核保障监督体系。该体系最主要的技术途径是对含铀的单粒子进行化学分析, 进而评判涉核活动及设施的性质。其中, 能够得到同位素信息这一最关键特征的质谱技术无疑是最核心的。近年来, 用于单粒子分析的质谱方法取得了显著进展, 其技术极限得到进步。本文综述了用于核保障领域单粒子的化学组成、微观形态、同位素及年龄分析技术的原理、进展及其应用实践, 重点总结了各同位素分析技术的主要特征、难点及其局限性, 并展望了该领域待解决的技术问题和发展方向。

关键词: 核保障; 单粒子; 铀; 钚; 化学组成; 微观形态; 同位素

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2025)03-0389-14

DOI: [10.7538/zpxb.2024.0152](https://doi.org/10.7538/zpxb.2024.0152)

CSTR: [32365.14:zpxb.2024.0152](https://cstr.cn/32365.14/zpxb.2024.0152)

Progress and Application of Mass Spectrometry Techniques for Single Particle Analysis in Nuclear Safeguard

WANG Li-ping, XIE Wei-hua, XIONG Peng-hui, SHI Si-wei, ZHANG Ling, QIN Zhen

(Institute of Materials Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China)

Abstract: The nuclear Non-proliferation Treaty (NPT) is one of the cornerstones regulating the international order. To make sure that all the member states fulfill their obligation under the treaty, the International Atomic Energy Agency (IAEA) has constructed a rather sound technological management system, i.e. the nuclear safeguard system. Single particle analysis in wipe samples inside and around nuclear facilities is the main focus of nuclear safeguard and application. The chemical fingerprint information, including ^{235}U abundance, ^{236}U abundance, plutonium content and isotope abundance, fluorine content, chemical composition and form of single particles containing radionuclides (mainly uranium and plutonium) in the micron scale, can reveal the source of materials, processing history, potential use, etc., and then reflect the type of nuclear activities in nuclear facilities, which is of great significance for dealing with the threat of nuclear smuggling and nuclear terrorism to prevent nuclear proliferation. As a powerful technique to analyze the isotopic abundance and ratio of radionuclides, mass spectrometry (MS) is no doubt the core technique in nuclear safeguard. In recent years, the MS technique utilized for single particle analysis has been promoted remarkably. In this review, the principle, technical process, and applications of analytical techniques

for chemical compositions, micro morphology, isotope and age analysis of single particle analysis in nuclear safeguards were summarized. Some techniques, including scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission X-ray microscopy (STXM), micro X-ray fluorescence (MXRF), micro-Raman spectroscopy (MRS), were exploited for studying the chemical composition and morphology of uranium/plutonium-containing single particles. Development and application of techniques for the isotope abundance analysis in uranium or plutonium-containing single particles, such as secondary ion mass spectrometry (SIMS), thermal ionization mass spectrometry (TIMS), multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS), laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS), microextraction mass spectrometry (microextraction-MS), were also introduced. The main characteristics, difficulties and limitations of various isotope analysis techniques were emphatically discussed, the unsolved problems and future directions were also prospected.

Key words: nuclear safeguard; single particle; uranium; plutonium; chemical composition; micro-morphology; isotope

单粒子是指粒径为 μm 量级的单个粒子或颗粒物, 本文所讨论的对象是人类的核活动向自然环境中释放的含有放射性核素(以铀、钚为主)的单粒子。这些粒子同环境中的尘埃、土壤颗粒聚集在一起, 广泛分布于核设施及其周围环境; 还能形成气溶胶在大气中长时间悬浮, 随大气扩散平衡在平流层形成全球范围的放射性沉降; 另外, 还能够随雨水、地下水等进入全球的水循环系统。因此, 这些单粒子既构成了全球环境中的平均放射性水平, 也能够用于监控特定区域的核活动^[1]。

单粒子中蕴含着丰富的“指纹”信息, 可以揭示材料来源、加工历史、潜在用途等, 能够反映出核设施中核活动的类型, 对于应对核走私和核恐怖主义威胁、防止核扩散的意义重大^[2]。1990年, 伊拉克秘密核武器计划的曝光促使国际原子能机构(International Atomic Energy Agency, IAEA)启动了“93+2”计划, 通过环境取样和单粒子分析, 得以准确判断可疑的(或未申报的)涉核活动^[3]。在“93+2”计划的基础上, IAEA 发布和实施了《核武器不扩散条约附加议定书》(INFCIRC/540), 并将核设施内部和周围环境擦拭样品中的单粒子分析纳入其研究和应用的重点。随着该计划的推进, IAEA 的保障监督体系不断完善和强化, 为人类和平利用核能提供了坚实的支持。

同位素信息是单粒子分析中最重要的分析对象, 主要依靠质谱技术来实现, 但对于低至皮克(10^{-12} g)量级的样品, 单粒子的质谱准确分析

极具挑战性。近年来, 以质谱仪器和方法的研究极大地推动了单粒子分析技术的进步。本文将总结质谱技术在单粒子的同位素分析和年龄分析等领域的进展, 同时兼顾单粒子化学组成和形态特征的相关分析方法, 回顾国内外主要研究团队的应用实践, 并分析未来的发展趋势和挑战, 希望给相关研究者提供参考。

1 单粒子的来源与特征信息

单粒子的来源主要分为天然存在和人为产生两类。一方面, 自然界中的天然放射性核素铀、钍和钚等伴随地质活动(如火山、洋流和季风等)而产生, 并在自然环境中发生迁移和再分配。另一方面, 人类的核活动持续向自然界释放多种放射性核素, 包括: 1)核设施及核试验, 如空爆或地上核试验会释放大量的 ^{235}U 、 ^{239}Pu 或 ^{240}Pu 等“热粒子”; 2)核事故, 主要包括核电站(如三岛、切尔诺贝利、福岛等)事故和(以美国为主的)核武器/核试验事故; 3)海湾战争、科索沃战争中大规模使用的贫铀弹所导致的大量贫铀颗粒的释放; 4)在同位素分离过程中, 工厂可能向周边环境释放出 UF_6 气体, 并逐渐转化成氟化铀酰等铀粒子。

相对于传统的化学分析, 单粒子分析能够提供更丰富和精细的特征信息, 如铀或钚的同位素比值、化学组成、形态、年龄等, 这在判断核设施过去和现在的核活动等方面尤其重要^[4]。以铀同位素丰度为例, 第2、3代核反应堆通常使

用²³⁵U 质量分数 1%~5%的低浓缩铀,第 4 代核反应堆中装料的²³⁵U 丰度通常略低于防不扩散的上限(20%),而研究堆和军事用途的原料则可以富集度更高的高浓缩铀(²³⁵U 丰度可达 90%);此外,在²³⁵U 浓缩过程中,²³⁴U 也同时被富集,发现富集的²³⁴U 表明设施存在铀浓缩活动;其次,尽管天然铀中²³⁶U 丰度极低(可能达到 10⁻¹² 量级),现有技术难以检测,但在核反应堆中,²³⁵U 与中子反应会生成²³⁶U,若检出²³⁶U 通常表明存在再加工过程,因此,²³⁶U 是判断核材料来源的重要指标。钚含量或者同位素丰度显著异常的环境可指向反应堆事故、乏燃料后处理和核武器试验等人类活动;其同位素组成会随核反应堆类型、核燃料燃耗等参数而变化,可作为识别钚来源和加工历史的指纹信息^[5]。其他核素,如氟的测量可以反映其来源^[6]和粒子年龄^[7]。

总体而言,同位素和年龄是铀的单粒子中最关键的特征信息,其他特征还包括化学组成和微观形态等。单粒子的分析过程主要包括样品采集、单粒子定位及转移、同位素等特征信息分析,下面将详细总结其中的质谱技术应用进展,同时简要介绍化学组成和微观形态分析、定位及转移技术等。

2 化学组成与微观形态分析技术

单粒子的化学组成和微观形态(颗粒表面和内部形貌、粒径、晶体和晶粒微观结构等)反映了可能的核活动属性及其工艺水平,是铀氧化物颗粒和钚氧化物颗粒的重要指纹特征^[8-9]。在同

位素离心浓缩现场采集到的单粒子粒径分布是一种典型的特征信息^[10]。化学组成和微观形态分析技术常用于样品的定位和转移,便于后续的质谱分析,各技术的主要特点列于表 1。

2.1 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜及其附带的能量色散 X 射线分析(scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray detection, SEM-EDX)是应用最广泛的单粒子分析工具,能够从纳米到微米尺度表征单粒子的形貌和元素组成。SEM 能够根据反向散射的电子信号快速区分样品粒子和尘埃,利用场发射枪和常规电子源可实现高达 4 000 倍的二次电子成像,空间分辨率可达 35 nm。目前,用于单粒子分析的 SEM 已配备自动化的微粒分析软件和微操作器,以便分析大量的颗粒(≥1 000 个);利用快速离子刻蚀系统还可以三维表征单颗粒。SEM-EDX 的局限是只适用亚毫米面积内的分析、样品必须导电或涂上导电材料、以及具备一定的真空条件,一般只用于粒子识别和挑选,而用于铀粒子中钚含量检测时存在重叠峰干扰^[11]。

对于核设施中收集到的样品,Yomogida 等^[12]运用 SEM-EDX 获得了准确的化学成分和微观形态,并与 U₃O₈ 标准物质进行比较。Olsenand 等^[13]发现了 U₃O₈ 粒子尺寸随煅烧温度的变化规律,用于判断材料加工的工艺水平。为了克服单粒子均一性差给结果带来的误差,Stebelkov 课题组统计了高达 800 个铀微粒的形态特征,结果表明,50 或 20 个铀粒子就足以甄别铀浓缩活动或

表 1 单粒子化学组成和微观形态分析的主要方法及特点
Table 1 Methods and characters for the analysis of chemical composition and micro-structure of single particles

方法 Method	分析对象 Object of analysis	优势 Advantage	劣势 Disadvantage
扫描电子显微镜	微观形态、元素组成	具备自动化的微操作器和分析软件,可快速区分铀粒子和尘埃	样品需导电或涂上导电材料,样品制备复杂,一般只用于粒子识别和挑选,用于铀粒子中Pu含量检测时存在重叠峰干扰
透射电镜	微观形态、元素组成、晶体结构	样品制备过程简单,检测下限低	只能分析尺寸在20~300 nm之间的样品
扫描透射X射线显微镜	化学价态、键合形态、空间分布	灵敏度超高,可检测纳米尺度的单粒子,空间分辨率高(低至30 nm),样品分析时无需真空环境,无损分析	设备运行成本高,需要同步辐射线站
微束X射线荧光	元素含量、空间分布	无损分析,可快速识别并定位目标粒子,无需真空条件,对样品的导电性无要求	空间分辨率较低(50~3000 μm)
显微拉曼光谱	化学形态、空间分布	空间分辨率较高(1~10 μm)	难以区分铀和尘埃颗粒,需要结合其他技术预先识别定位特征粒子

后处理活动^[14];该课题组还发展了背散射电子模式下铀的氧化态表征方法,单个 UO_2 粒子铀浓度的测量不确定度由 10% 降至 2%^[15];通过电子探针显微分析(electron-probe microanalysis, EPMA)与 SEM 相结合研究 UF_4 微粒的组成和内部结构,经聚焦离子束刻蚀(focussed ion beam milling, FIB)对微粒表面处理后,铀含量的测量标准偏差从 61%~87% 下降至 13%~27%^[16]。为提高微粒尺寸的测量准确度,Shaban 等^[17]建立了尺寸与 SEM 像素之间的数学模型,并验证其可靠性。

2.2 透射电镜

对于核爆后等特殊场景,亚微米级颗粒几乎是可以获得的唯一样品形式,对此,透射电镜(transmission electron microscopy, TEM)为低至纳米尺度的粒子形貌分析提供了有力工具。TEM 的样品制备简便实用,直接将单粒子沉积至铜栅上的多孔碳膜即可。由于样品较薄,对于碳膜空穴边缘位置的晶粒可以得到内部形貌、密度变化和晶体结构。但由于厚度的限制,TEM 只能分析尺寸在 20~300 nm 之间的样品。

在实践应用方面,Buck 等^[17]将 TEM 与 SEM-EDX 相结合表征轻水堆燃料中的 123 个裂变产物纳米粒子,首次发现了伴随着辐射损伤的微晶,主要由 Mo、Tc、Ru、Rh 和 Pd 的混合物组成,它们在 ϵ -Ru 相中结晶并形成直径为 10~300 nm 的粒子,这些结果可作为燃料芯块纳米结构的基准参考,并用于对被截获核材料的溯源。TEM 还被用于检测环境样品中微量锕系元素化合物。例如,Utsunomiya 等^[18]对燃煤发电厂释放的气溶胶中存在的铀纳米晶体进行分析,尽管这些胶体中铀浓度低于 10 $\mu\text{g/g}$,但仍可利用高角环形暗场成像和电子能量损失谱来识别铀纳米晶的尺寸、形态和化学组成。

2.3 扫描透射 X 射线显微技术

基于显微 X 射线的微量分析技术可为单粒子提供高灵敏度的非破坏性分析手段。扫描透射 X 射线显微(scanning transmission X-ray microscopy, STXM)是一种基于同步辐射加速器的光谱表征技术,其使用完全密封的样品架、无需真空环境,尤其适合研究放射性材料,可获得各元素的化学价态、键合形态及空间分布,理论上只需要 10^{-14} g 样品即可分析,空间分辨率可达纳米级。值得一提的是,STXM 的束流损伤比电子束低得

多,这对于非均匀纳米尺度样品的形成研究,尤其是化学键合行为等研究非常重要^[19]。2005 年,Nilsson 等^[20]利用 STXM 对纳米尺度锕系单粒子的元素组成及分布进行分析,获得了 NpO_2 和 PuO_2 纳米粒子的氧化态和空间分布,其空间分辨率可达 30 nm。此后,该方法的优点逐渐被研究者认可。

2.4 微束 X 射线荧光法

微束 X 射线荧光(micro X-ray fluorescence, MXRF)法采用 20 μm 左右的 X 射线束扫描样品表面,以实现元素含量及空间分布的无损分析,其分辨率为几十纳米。相对于 SEM-EDX, MXRF 能够无损地识别并定位目标粒子,且对样品的导电性没有要求。

在 MXRF 基础上,一些改进的方法得到了较多应用。通过采用高分辨 X 射线和三维共聚焦技术,McIntosh 等^[21]显著提高了 MXRF 对元素三维层析图像的分辨率,结合 X 射线透射显微镜(X-ray transmission microscopy, XTM)和显微 CT(micro computed tomography, micro-CT)技术研究西班牙帕洛马雷斯和太平洋马绍尔群岛两地的钚污染土壤,首次发现了单核、非氧化态的 Pu(IV) 化合物颗粒。单色显微 X 射线荧光(monochromatic micro focusing X-ray fluorescence, MMXRF)利用双曲晶体产生微米级单色 X 射线束,可降低散射背景、提高灵敏度;对于擦拭样品中 3 mm×3 mm 范围的样品点,MMXRF 的筛选时间仅需 5 s。Kim 等^[22]采用 MMXRF 快速筛选 18 个样品中铀粒子,并通过质谱分析确定了其核设施选定点的核材料基线。

2.5 显微拉曼光谱

铀的氧化物(UO_4 、 UO_3 、 U_3O_8 、 UO_2 、 UF_4 等)具有特征拉曼信号,因此,显微拉曼光谱(micro-Raman spectroscopy, MRS)可用于单粒子的分子指纹鉴定,可实现 1~10 μm 的空间分辨率。但是,由于使用光学显微镜观察样品表面,MRS 无法有效区分样品粒子和尘埃颗粒,通常需要与 SEM 联用。例如,Pointurier 等^[23]搭建了与 SEM 耦合的原位 MRS 分析系统,通过 SEM 预先定位铀粒子,再进行原位 MRS 分析,成功获得了粒径为 5~30 μm 的 UO_2 、 $\text{UO}_4\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$ 、 U_3O_8 、 UO_2F_2 和 UF_4 等粒子的特征拉曼谱,首次在单粒子水平上评价了黄饼的均匀性,系统示意图示于图 1。

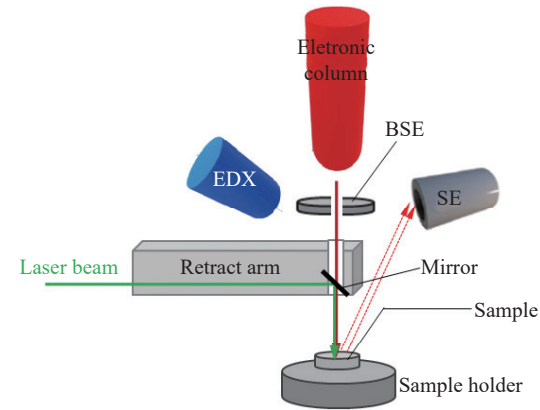


图 1 原位 SEM-MRS 铀单粒子分析系统示意图^[23]
Fig. 1 Schematic diagram of *in situ* SEM-MRS uranium single particle analysis system^[23]

受限于从 SEM 转移至 MRS 的定位精度($\pm 20\text{ }\mu\text{m}$), Stefaniak 等^[24]将 MRS 集成在 SEM 的真空腔体中,成功实现了 $1\text{ }\mu\text{m}$ 粒径的铀标准粒子分子形态和稳定性的检测。为了提高拉曼的响应, He 等^[25]采用单层 Au@SiO_2 核壳纳米粒子作为表面增强剂和表面增强拉曼光谱(surface enhanced raman spectroscopy, SERS)相结合的 MRS 方法,使样品粒子的拉曼信号增强了 10^7 倍。

3 同位素丰度分析技术

同位素比值可以有效地揭示核活动的详细信息。例如, UF_6 气体用于铀浓缩,其铀同位素比反映了铀的富集程度,从而判断该设施是否符合申报要求;此外, ^{234}U 和 ^{236}U 是进料条件和富集技术的标志,其他非放射性核素(如氧和氢)的同位素信息也能够反映丰富的地理位置信息^[26]。常用的单粒子同位素分析方法包括二次离子质

谱、热电离质谱、电感耦合等离子体质谱等,各方法的分析内容及特征列于表 2。

3.1 二次离子质谱

二次离子质谱(secondary ion mass spectrometry, SIMS)是最成熟、应用最广的单粒子分析技术,可以同时测定样品的形状、化学成分和同位素比值,对亚微米量级单粒子中主同位素比的测量精度可优于 1%。与其他质谱法相比, SIMS 兼具筛选定位和同位素分析的能力,这种原位分析方式能够有效降低背景干扰,提高单粒子分析的效率 and 准确性。目前,应用于单粒子分析的 SIMS 主要有静态二次离子质谱(SG-SIMS)、大尺寸二次离子质谱(LG-SIMS)以及纳米二次离子质谱(Nano SIMS)。其中, LG-SIMS 已通过 IAEA 质量认证,被纳入 IAEA 附加议定书,于 2011 年开始大规模应用。

在具体的操作过程中,通常先进行大表面的三维图像扫描以定位目标粒子, SIMS 技术甚至可以从数千个同位素组成正常的铀颗粒和尘埃中快速筛选出同位素组成异常的铀颗粒。为了提高筛选效率, Peres 等^[27]开发了一种自动粒子测量软件(automated particle measurement, APM),可实现快速、自动搜索。SIMS 较高的筛选效率为数据的准确提取和快速处理提出了更高要求。Tarolli 等^[28]开发了一种图像融合技术,将 SIMS 与 EDX 扫描图像进行匹配融合,兼具了前者的快速大面积扫描和后者的超高分辨率的优点,显著提高了常规 SIMS 难以识别的敏感粒子的定位精度,以及同位素比值测量结果的准确度和精密度。Willingham 等^[29]开发了 Niblack 算法辅助的预先定义的标记来引导分水岭算法(MCWS),

表 2 单粒子同位素分析方法及特征

Table 2 Methods and characters for the analysis of isotopic ratios of single particles

方法 Method	分析对象 Object of analysis	优势 Advantage	劣势 Disadvantage
二次离子质谱	形状,化学成分,同位素比值	灵敏度高,具备筛选定位功能,可进行原位分析,可获得空间分布信息	基体效应复杂,质量分馏效应严重,无法准确测量钚单粒子(无法解决 ^{241}Am 对 ^{241}Pu 的干扰,难以校正钚氢复合离子的干扰)
热电离质谱	单粒子的同位素比值分析	测量的准确度和精密度高	需结合裂变径迹等方法筛选敏感粒子,过程复杂耗时,蚀刻液有可能腐蚀样品
多接收电感耦合等离子体质谱	单粒子的同位素比值分析	结合膜去溶可减少氢化复合离子干扰,精密度较高	无法解决同量异位素的干扰(如 ^{241}Am 对 ^{241}Pu 的干扰)
激光烧蚀电感耦合等离子体质谱	单粒子的元素和同位素比值分析	样品无需预处理,流程本底低,分析效率高(约100个粒子/天),可获得元素和同位素的空间分布信息	测量结果的精密度依赖于样品和标样基体的匹配程度

解决了处理 SIMS 图像时 2 个粒子相互接触或接近以及给定区域离子信号的大小受计数限制时敏感粒子的精准识别和定位问题。

近年来,诸多学者提出可以进一步提高 SIMS 测量精度的方法。在 SIMS 中,样品经过离子源产生的初级离子束(通常为 O^- 、 O_2^+ 或 O_2^-)溅射、传输及检测,最终得到相应信号,其中溅射离子产率最为关键。Ranebo 等^[30]研究了初级离子束种类和单粒子极化率对 U^+ 产率的影响,认为具备新型射频等离子体离子源的 SIMS 仪器可显著增加 O_2^- 和 O_3^- 初级离子束流的强度和占比,并且能量色散更低。Groopman 等^[31]研究表明, O_3^- 作为一次离子时,铀单粒子的 U^+ 有效产率(相较于 O^-)增加了 2 个数量级,达到 47%,显著提高了测量信噪比,并且溅射速度更快,可以减小仪器质量分馏和基体效应,从而成功实现基于 $^{230}Th/^{234}U$ 计时链的单粒子年龄测量。Sharp 等^[32]研究了样品衬底(石墨和硅片)对单分散氧化铀粒子的 U^+ 产率和溅射轮廓的影响。结果表明,在石墨衬底上用 O^- 和 O_2^- 溅射样品时, U^+ 有效产率比 O_2^+ 高;在硅片上采用 O_2^- 时, U^+ 有效产率更高。欧洲委员会联合研究中心(European Commission Joint Research Centre, EC-JRC)的最新研究表明:采用优化的动态多接收离子计数检测方法可显著提高 ^{235}U 的测量精度;对于纯铀材料,采用硅衬底代替热解石墨衬底,并结合分辨率的提高($>2\ 600$),避免了 PbSi 干扰,可减少氢化物多原子离子 $^{235}U^1H^+$ 的干扰,降低 ^{236}U 的检出限^[33]。Coakley 等^[34]发展了一种线性插值校正法,即通过测量基体匹配的同位素标准物质随时间的变化来校正样品的信号漂移;Hedberg 等^[35]则采用标准校正法和数学校正法来校正测量时出现的信号漂移。SIMS 技术在低丰度同位素测量方面的精度也得到有效提高, Park 等^[36]采用 3 种方法对单粒子中的铀全同位素进行测量,与热电离质谱和多接收电感耦合等离子体质谱相比, SIMS 法的精度最高。

3.2 热电离质谱

热电离质谱(thermal ionization mass spectrometry, TIMS)是一种高精度的同位素分析方法,通常与裂变径迹法相结合来完成单粒子的同位素分析。由于独特的热表面电离机理,在 TIMS 分析过程中,铀氢复合离子产率极低,因

此,测量的准确度和精密度明显优于 SIMS,这是应用 TIMS 测量单粒子同位素的最显著优势。但是,因为需要利用反应堆热中子辐照样品获取样品的裂变径迹,整个过程复杂耗时,通常需要几周甚至几个月的时间来获取数据,分析效率不理想。此外,蚀刻液还有可能腐蚀样品,导致样品损失甚至实验失败^[37]。

对于铀单粒子分析, TIMS 则表现出明显优势。Lee 等^[38-39]通过设定精细的加热程序实现了样品带上铀、镅、钆的选择性顺次电离,有效克服了 ^{238}Pu 和 ^{241}Pu 的同量异位素(^{238}U 和 ^{241}Am)干扰。为了消除裂变径迹筛选方法的限制, Esaka 等^[40]首先采用 SIMS 的自动微粒筛选(APM)方法识别并筛选目标粒子,随后再进行 TIMS 分析。为进一步提高灵敏度, Kraiem 等^[41]一方面采用响应更灵敏的多离子计数(MIC)检测器,另一方面通过灯丝渗碳提高铀的电离效率,实现了微米级(低至 $4\ \mu m$, $3\ pg$)的铀单粒子中全同位素(^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 、 ^{238}U)的准确测量; Gao 等^[42]则利用真空油脂作为离子发射剂提高铀的电离效率,取得了理想效果。

3.3 电感耦合等离子体质谱

3.3.1 多接收电感耦合等离子体质谱 近年来,电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)在长寿命放射性核素的同位素分析中展示出独特优势,特别是配备多检测器(multi-collector)的多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)具有极为理想的综合性能。在单粒子分析领域, MC-ICP-MS 取得了较多进展,通常采用溶液进样,需要结合膜去溶进样装置将液态样品转化为气溶胶形式。

2014 年, Sexton 等^[43]在研发空气粒子自动、连续取样器时,采用结合扫描电子显微镜的多接收电感耦合等离子体质谱(SEM-MC-ICP-MS)技术测定所收集粒子的同位素。颗粒较大时,采用膜去溶装置进样的 ICP-MS 法与微操纵器-SIMS 法的差异不大,都能获得较好的结果,所有粒径范围内所得 $^{235}U/^{238}U$ 结果的相对标准偏差均在 5%之内,符合 IAEA 对核安全监督粒子分析的精密密度不超过 5%的要求。日本原子能研究院(Japan Atomic Energy Agency, JAEA)通过化学分离后采用膜去溶进样和 ICP-MS 测量其同位素的方法,实现了对亚微米级钚粒子的准确测量。

使用膜去溶装置进样有利于减少铀氢化物的干扰、提高测量结果的精密度,可将 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素比值的测量不确定度由普通溶液进样的44%缩小到16%(粒径 $0.53\text{ }\mu\text{m}$),但 ^{241}Am 的干扰问题仍然存在,使得 $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 测量结果大于标准值。通过阴离子交换树脂分离镅和钚,并结合膜去溶装置进样,可显著提高 $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 的准确度以及 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 、 $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 、 $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 的测量不确定度。但是,这种化学分离的对象并不是单品粒子,而是在制备颗粒模拟样品之前对大量标准溶液进行的化学分离,难以运用到实际擦拭样品的单粒子中^[44]。

3.3.2 激光烧蚀电感耦合等离子体质谱 激光烧蚀电感耦合等离子体质谱(laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, LA-ICP-MS)是一种直接进样分析技术,可检测几乎整个元素周期表中亚 $\mu\text{g/g}$ 量级的元素,其激光光斑大小可低至几微米,为获得元素和同位素的空间尺度分布提供了可能。基于该方法的单粒子分析技术,不需要像FT-TIMS和SIMS在分析前采用相关技术从擦拭样品表面定位转移粒子,因此没有丢失粒子的风险;可以简化分析流程,去除样品的灰化、溶解和分离等预处理步骤,最大限度地降低流程本底。因此,LA-ICP-MS有望

替代TIMS和SIMS^[45]。在专门针对铀单粒子测量的NUSIMEP-7比对计划中,除最常用的SIMS法外,共有5个实验室采用LA-ICP-MS法,对于微米级单粒子,获得了比较准确的 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 结果^[46]。文献^[47]指出,LA-ICP-MS测量结果的精密度与样品和基体匹配程度密切相关。Andrews等^[48]建立了一种激光诱导击穿光谱(LIBS)快速识别特征区域,并结合LA-MC-ICP-MS法精确测量嵌入复杂基质中的微米级铀矿物包裹体的元素和同位素,其系统结构示意图示于图2。Manard等^[49]建立了一种全新的LIBS/LA-MC-ICP-MS法快速测定($\sim 5\text{ min}$)铀单粒子中氟和铀同位素,用于铀单粒子(粒径 $<20\text{ }\mu\text{m}$)年龄的高精度分析。

用于烧蚀样品的激光主要包括纳秒激光和飞秒激光,后者具有更低的热效应,因此,烧蚀过程的重现性更好、质量分馏效应不明显、分析效率高达100个粒子/天。对于主同位素比值测量,配备多接收器的LA-ICP-MS精密度远优于单接收器;对于弱信号或者低丰度同位素,灵敏度、波动信号、接收器之间响应时间和效率差异的影响,其精密度不一定优于单接收器的LA-ICP-MS^[50]。

激光器不仅可作为烧蚀手段引入样品,还可以辅助样品采集,这依赖于激光显微解剖设备。

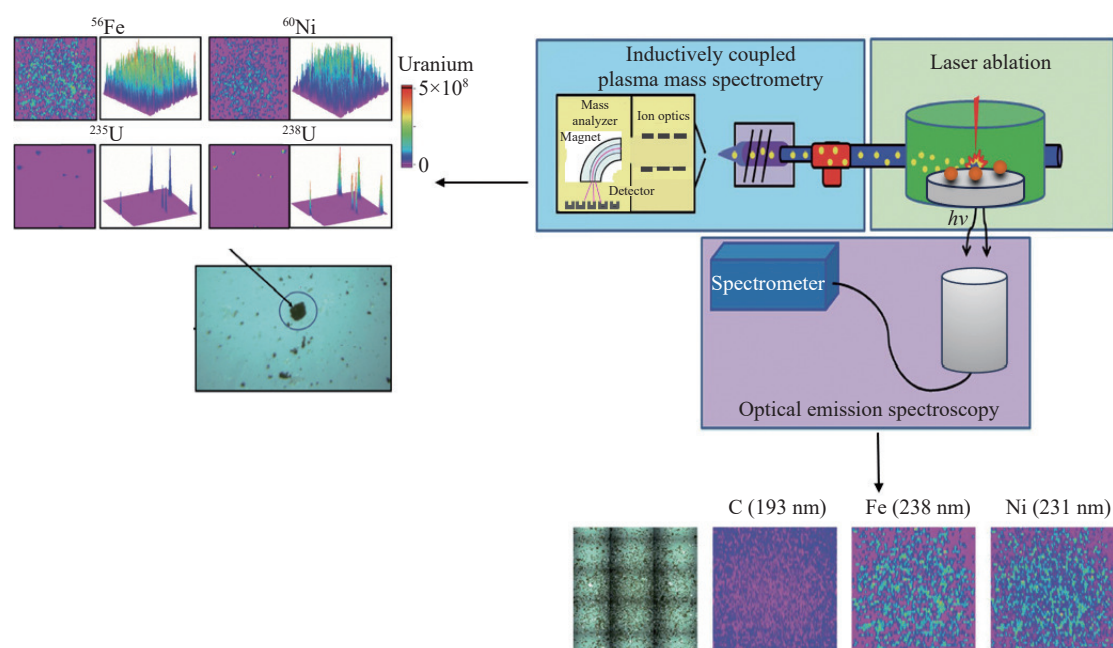


图2 用于铀单粒子分析的LA-ICP-MS/LIBS系统示意图^[48]

Fig. 2 Schematic diagram of LA-ICP-MS/LIBS system for uranium single particle analysis^[48]

激光切割的高精度可以提高样品粒子的筛选效率,自动化的操作模式对于取代复杂耗时的人工操作具有积极意义,此外,激光显微切割还可去除基体物质并提高信噪比。Dzgal 等^[51]采用自动化的激光显微切割技术,实现了 LA-ICP-MS 的单粒子分析。

LA-ICP-MS 测量单粒子时,通常采用瞬态信号的积分作为各同位素的总信号强度,因此,数据处理是一个关键环节。根据 IAEA 规定,视察员甚至会对数据处理的细节进行监督。Kappel 等^[52]和 Donard 等^[53]比较了 4 种积分方法,即峰面积积分法、逐点积分法、线性回归法和有限混合模型法,其中,逐点积分法具有更优良的精度;在此基础上,Donard 等还提出了加权积分和扣除异常尖峰的处理方法,实现了单个 $0.3 \sim 15 \mu\text{m}$ 铀粒子同位素的准确分析。Walsh 等^[54]则将逐点数据简化与统计分析相结合,有效解决了离群数据点的处理问题,在提升数据处理效率的同时将同位素比测量误差减小了 60%。

3.3.3 微萃取质谱 在传统的单粒子分析中,样品的采集繁琐耗时,微萃取(microextraction)技术提供了一种近似原位的直接进样策略,其检测系统示意图示于图 3。Htoo 等^[55]利用微萃取液体取样技术将样品从擦拭布表面直接溶解并引入常压辉光放电(atmospheric glow discharge, LS-APGD)离子源中,使用离子轨道阱(Orbitrap)质谱进行同位素分析,建立了完整的 LS-APGD-Orbitrap 直接分析技术,可在 30 s 内提取约 100 ng

铀,并在 1 min 内得到同位素比值。与此类似,该课题组还开发了 LS-ICP-MS 方法快速准确测量 50 个氟化铀酰(UO_2F_2)颗粒和 50 个醋酸铀酰颗粒中的同位素丰度,对 ^{234}U 、 ^{235}U 和 ^{238}U 的检出限分别为 0.002、0.4、6.0 pg,全流程仅耗时 30 h^[56-57]。Bradley 等^[58]将不同铀同位素丰度和化学形态的铀颗粒($<20 \mu\text{m}$)放置在粘土和 J 型刷子的随机位置上,证明了通过微萃取进样并结合 ICP-MS 法在复杂基体中检测目标粒子的实用性。可见,微萃取采样技术在快速、近原位分析方面表现出极大的优势,并为现场快速分析提供了可行的解决方案。

4 放射性年龄分析技术

核材料年龄测定是指以核材料经过最后一次化学分离时间作为初始时刻,假设其母子体完全分离且体系封闭,依据放射性铀或钚的衰变规律,其子体会不断增加,并且与所经过的时间成正比,采用放射性分析方法和质谱法测量其母子体比值,进而推断生产时间。从 2005 年开始,IAEA 将单粒子的年龄分析列为最优先发展需求之一,试图揭示样品中铀的浓缩或提纯日期,以核实被核查方申报信息的准确性和完整性。

对大尺寸的核材料进行年龄分析时,通常利用化学分离得到各衰变子体,测量子体和母体的同位素比值,进而得到样品年龄。显然,受限于极小的样品量,单粒子的化学分离和年龄分析极为困难,Pointurier 等^[59]开发了一种微化学分离技术,使用柱容量仅为 $100 \mu\text{L}$ 的微色谱柱实现了亚微量级 U 和 Th 的化学分离,并用于 $8 \mu\text{m}$ 高浓铀粒子年龄的准确测量。与此类似,Shinonaga 等^[60]首先通过背散射电子图像定位碳板上的 Pu 微粒,采用扫描电子显微镜-X 射线荧光(SEM-XRF)法测量 Am、Pu 元素后,再将单个 Pu 微粒转移并进行化学分离,最后采用 TIMS 法测定 Pu 的同位素比值,得到的 CRM-137 标准物质中 5 个钚微粒的年龄与生产记录吻合较好。

通常,铀、钚粒子定年分别采用 ^{230}Th - ^{234}U 、 ^{241}Am - ^{241}Pu 。相比于钚粒子,由于铀半衰期更长,并且单个铀粒子中的 ^{234}U 丰度很低,衰变出的 ^{230}Th 丰度更低,因此,铀粒子定年难度更大。Esaka 等^[61]将样品中的 Am、U 和 Pu 分离后,以 ^{243}Am 作为稀释剂,准确测定了单个钚和铀-钚混

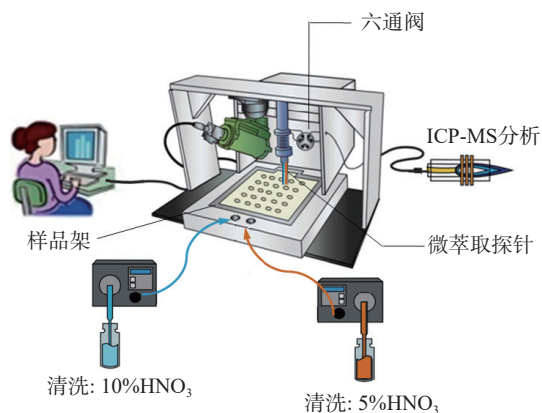


图 3 铀单粒子微萃取-ICP-MS 检测系统示意图

Fig. 3 Schematic diagram of microextraction-ICP-MS detection system for single uranium particles analysis

合粒子的钍年龄。为避免化学分离,一些研究者采用同位素稀释质谱法的基本原理开展了新的探索。通过对单粒子的2次微束分析得到 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 比值,Fauré等^[62]采用SIMS法测量了含有U-100、U-850、U-900和U-970标准物质混合物中单个粒子的年龄,准确度达3%。Szakal等^[63]开发了基于SIMS测量单个铀粒子年龄的方法,使用一系列年龄范围为15~60年的标准物质和核设施中采集的实际样品进行验证,并建立了粒径10~30 μm 、丰度从天然铀到高浓铀颗粒的年龄计算模型。与以往方法相比,该方法可测量的铀粒子更年轻、尺寸更小、 ^{235}U 富集度更低。Suzuki等^[64]采用已知年龄的 ^{233}U 作为辅助,根据 ^{233}U 年龄可准确计算 $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ 比,相当于使用双稀释剂同时准确测量样品中的 ^{230}Th 子体和 ^{234}U 母体,测量误差最低可达28天。

除衰变链计时法外,Kips等^[65]还开发了一种以氟为年龄指示剂表征氟化铀酰颗粒年龄的方法,以 UF_6 受控水解制备的氟化铀酰颗粒为参考标准,通过核磁共振谱(magnetic resonance spectrum, MRS)、SEM-EDX和SIMS等手段研究暴露于光、热和实验室贮存时间等条件对单粒子分子结构、形态和元素组成以及氟含量的影响,建立了上述信息与老化时间(即年龄)的数值模型,有效补充了单粒子的链年龄信息,在揭示 UO_2F_2 粒子老化所涉及的复合过程方面有着重要意义。

5 国内机构的研究进展

我国多个研究机构在单粒子分析方面取得了较好的进展。中国原子能科学研究院是我国最早开展单粒子分析的科研单位,2008年和2010年以专家实验室身份受邀参加NUSIMEP-6和NUSIMEP-7国际比对,首次考核和评价了其测量混合含铀微粒和粒径小于1 μm 含铀微粒的能力^[66]。该研究院开展了系统而深入的研究,如分析技术的建立和改进、干扰的影响及消除校正、分析制样装备的研制和标准微粒的制备等^[67-71],建立了较稳定的加速器-二次离子质谱(accelerator mass spectrometry-secondary ion mass spectrometry, APM-SIMS)微粒分析技术,构建了完善的微粒分析质量控制体系,并以APM-SIMS微粒分析技术通过IAEA的3轮盲样考核和1轮现场考核和认证,纳入国际原子能机构核

保障微粒分析网络实验室,有力支撑了国际核保障条约的顺利执行以及国内核材料管制的有效实施。中国工程物理研究院采用裂变径迹-热电离质谱(fission track-thermal ionization mass spectrometry, FT-TIMS)技术测量了单个1 μm 铀粒子的主同位素比值^[72]。核工业北京地质研究院采用扫描电子显微镜-热电离质谱(scanning electron microscopy-thermal ionization mass spectrometry, SEM-TIMS)技术对单分散铀氧化物标准微粒的铀全同位素进行分析, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的测量结果与标称值的相对偏差小于6%^[73]。西北核技术研究所建立了LA-MC-ICP-MS法测定大气沉降颗粒物(粒径约40 μm)中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ^[74-75];通过全溶解的方式采用同位素稀释-多接收电感耦合等离子体质谱(ID-MC-ICP-MS)技术分析了3种铀标准物质中单个百 μm 级颗粒的 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$,从而对其生产年龄进行准确诊断^[76];采用商用单颗粒物气溶胶质谱仪对单个铀气溶胶颗粒进行测量,并评价其粒径测量和同位素分析的准确性,提出并验证了一种用于粒度校准、测量和校正的通用方法,其同位素分析精度为5%^[77]。

6 总结及展望

由于核材料所独具的敏感性和极端挑战性,越来越多的分析仪器和技术被运用到单粒子分析工作中。近年来,单粒子分析领域所涉及的化学组成和形态特征分析、同位素特征分析、粒子年龄分析等技术取得了显著进步,在核保障领域的实践应用为国际条约的履行和核查提供了关键的技术支持。但也不能忽视,目前各类单粒子分析技术仍存在一定的局限乃至瓶颈问题,以下几个方面研究有待继续深入。

1)发展和提高分析技术的综合性能指标。包括:(1)提高方法的准确度、精密度和灵敏度,重点突破超痕量($\text{pg}\sim\text{fg}$ 量级)单粒子中低丰度同位素(^{234}U 、 ^{236}U 等)的准确测量问题;(2)简化和规范分析流程,逐渐推进标准化,构建核保障快速响应能力,减少繁琐的操作过程,提高全流程效率;(3)进一步丰富分析手段,加强新技术、新方法的开发,开展更广泛的国际交流合作和应用,推进单粒子分析全流程的自动化、智能化、信息化发展;(4)形成全面的分析技术能力,包括STXM、X射线吸收精细结构谱(X-ray absorption

fine structure, XAFS)等现代显微分析技术在 μm 尺度上对锕系元素的显微分析能力等,为核素的单粒子提供更多有效的特征指纹,为最终的结果判定提供更完善的数据支持。

2)加强分析过程的质量控制,研制并发展对应的标准物质,建立可靠的量值溯源体系。依托标准物质的定值、某些突发事件等情景,开展更为广泛的分析技术和分析样品的技术比对、定值比对。在更远的将来,还可能建立全球范围的虚拟实验室网络。

3)发展专用的单粒子分析仪器。目前,大尺寸几何结构 SIMS 仪已逐步发展为专用于单粒子分析的仪器,随着 SEM、MRS 等仪器和相关分析技术的不断升级,也可能朝着专用化方向发展。不仅如此,发展不同仪器的联用技术,实现更完整、更便捷的功能,并构建现场核查分析能力,结合先进的移动技术在远程监测中的研究和应用,以提高极端和紧急情况下的应急能力。

致谢:感谢中国工程物理研究院材料研究所陈长安研究员、魏兴俭研究员对本文的指导。

参考文献:

- [1] GLENNON K J, BOND E M, BREDEWEG T A, CHIRAYATH S S, FOLDEN C M. Isolating trace fission product elements in separated plutonium for applications in nuclear forensics[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2021, 327(1): 143-151.
- [2] MAYER K, WALLENIS M, VARGA Z. Nuclear forensic science: correlating measurable material parameters to the history of nuclear material[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(2): 884-900.
- [3] STRAUB M D, ARNOLD J, FESSENDEN J, KIPLINGER J L. Recent advances in nuclear forensic chemistry[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(1): 3-22.
- [4] SCHWANTES J M, MARSDEN O, PELLEGRINI K L. State of practice and emerging application of analytical techniques of nuclear forensic analysis: highlights from the 4th Collaborative Materials Exercise of the Nuclear Forensics International Technical Working Group (ITWG)[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 311(2): 1 441-1 452.
- [5] POINTURIER F, HO MER LIN D, MANARA D, MARIE O, FANGHÄNEL T, MAYER K. Capabilities of micro-Raman spectrometry for the identification of uranium ore concentrates from analysis of single particles[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2019, 103: 102 925.
- [6] FAURÉ A L, RODRIGUEZ C, MARIE O, AUPAIS J, POINTURIER F. Detection of traces of fluorine in micrometer sized uranium bearing particles using SIMS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2014, 29(1): 145-151.
- [7] KIPS R, KRISTO M J, HUTCHEON I D, WANG Z, JOHNSON T J, GERLACH D C, AMONETTE J E, OLSEN K B, STEFANIAK E. Measuring fluorine in uranium oxyfluoride particles using secondary ion mass spectrometry for nuclear forensics[J]. *Proceedings in Radiochemistry*, 2011, 1(1): 7-11.
- [8] STEBELKOV V, KUCHKIN A, ARKHIPOV S, LOMAKIN M. Detection and distinguishing of uranium particles and plutonium particles by using alpha autoradiography[R]. Moscow: Laboratory for Microparticle Analysis, 2015.
- [9] VARGA Z, VENCHIARUTTI C, NICHOLL A, KRAJKÓ J, JAKOPIČ R, MAYER K, RICHTER S, AREGBE Y. IRMM-1000a and IRMM-1000b uranium reference materials certified for the production date. Part I: methodology, preparation and target characteristics[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, 307: 1 077-1 085.
- [10] SPANO T L, SIMONETTI A, BALBONI E, DORAIS C, BURNS P C. Trace element and U isotope analysis of uraninite and ore concentrate: applications for nuclear forensic investigations[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 84: 277-285.
- [11] WURTH K, TENNER T, NAES B. Detecting Pu in U-bearing particles by SEM/EDS for nuclear safeguards applications[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2023, 29(Suppl 1): 192-193.
- [12] 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]. *Analytical Methods*, 2017, 9(44): 6 261-6 266.
- [13] OLSEN A M, RICHARDS B, SCHWERDT I, HEFFERNAN S, LUSK R, SMITH B, JURRUS E, RUGGIERO C, McDONALD L W. Quantifying morphological features of $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ with image analysis for nuclear forensics[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(5): 3 177-3 183.
- [14] DYUKOV V G, STEBELKOV V A, KHOROSHILOV V V. Estimation of the oxidation state of uranium in microparticles by using scanning electron microscope in the backscattered electrons mode[J]. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2014, 78(9): 1 441-1 452.

- 846-850.
- [15] DYUKOV V G, MITYUKHLYAEV V B, STEBELKOV V A, KHOROSHILOV V V. Improving the accuracy of the SEM-EDS analysis of microparticle composition with reduced electron probe energy and surface smoothing with an ion beam[J]. *Journal of Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2015, 9(5): 917-922.
- [16] ZHUKOV A V, KUCHKIN A V, BABENKO A S, LOMAKIN M V, STEBELKOV V A. Improving the accuracy of determining the elemental composition of uranium-containing microparticles by the SEM-EPMA method[J]. *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2021, 15(1): 52-58.
- [17] SHABAN E S. Developing a new model for description of micro size particles in SEM images for safeguards purposes[J]. *Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications*, 2020: 1-8.
- [18] BUCK E C, MAUSOLF E J, McNAMARA B K, SODERQUIST C Z, SCHWANTES J M. Nanostructure of metallic particles in light water reactor used nuclear fuel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 461: 236-243.
- [19] ARRUA R D, HITCHCOCK A P, HON W B, WEST M, HILDER E F. Characterization of polymer monoliths containing embedded nanoparticles by scanning transmission X-ray microscopy (STXM)[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(6): 2 876-2 881.
- [20] NILSSON H J, TYLISZCZAK T, WILSON R E, WERME L, SHUH D K. Soft X-ray spectromicroscopy of actinide particulates[R]. USA: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2006.
- [21] McINTOSH K G, CORDES N L, PATTERSON B M, HAVRILLA G J. Laboratory-based characterization of plutonium in soil particles using micro-XRF and 3D confocal XRF[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(7): 1 511-1 517.
- [22] KIM T H, PARK C J, KIM H Y, LEE H, CHOI J Y, SEO H. Establishment of environmental sampling baseline of a nuclear facility using large geometry-secondary ion mass spectrometry (LG-SIMS)[J]. *Journal of Radio-analytical and Nuclear Chemistry*, 2021, 327(1): 269-277.
- [23] 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]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(9/10): 797-804.
- [24] STEFANIAK E A, POINTURIER F, MARIE O, TRUYENS J, AREGBE Y. In-SEM Raman microspectroscopy coupled with EDX-a case study of uranium reference particles[J]. *The Analyst*, 2014, 139(3): 668-675.
- [25] HE H, WANG P, ALLRED D D, MAJEWSKI J, WILKERSON M P, RECTOR K D. Characterization of chemical speciation in ultrathin uranium oxide layered films[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(23): 10 380-10 387.
- [26] TAMBORINI G, PHINNEY D, BLIDSTEIN O, BETTI M. Oxygen isotopic measurements by secondary ion mass spectrometry in uranium oxide microparticles: a nuclear forensic diagnostic[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(23): 6 098-6 101.
- [27] TAROLLI J G, NAES B E, GARCIA B J, FISCHER A E, WILLINGHAM D. High resolution isotopic analysis of U-bearing particles via fusion of SIMS and EDS images[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(7): 1 472-1 479.
- [28] PERES P, HEDBERG P M L, WALTON S, MONTGOMERY N, CLIFF J B, RABEMANANJARA F, SCHUHMACHER M. Nuclear safeguards applications using LG-SIMS with automated screening capabilities[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2013, 45(1): 561-565.
- [29] WILLINGHAM D, NAES B E, HEASLER P G, ZIMMER M M, BARRETT C A, SHANE ADDLEMAN R. Image segmentation for uranium isotopic analysis by SIMS: combined adaptive thresholding and marker controlled watershed approach[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2016, 34(3): 03H106-03H112.
- [30] RANEBO Y, HEDBERG P M L, WHITEHOUSE M J, INGENERI K, LITTMANN S. Improved isotopic SIMS measurements of uranium particles for nuclear safeguard purposes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(3): 277-287.
- [31] GROOPMAN E E, WILLIAMSON T L, SIMONS D S. Improved uranium particle analysis by SIMS using O^{3-} primary ions[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(10): 2 089-2 102.
- [32] SHARP N, FASSETT J D, SIMONS D S. Uranium ion yields from monodisperse uranium oxide particles[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology B, Nanotechnology & Microelectronics*, 2016, 34(3): 03H115.
- [33] CHEN Y, WANG F, ZHAO Y, LI L, ZHANG Y, SHEN Y, CHANG Z, GUO S, WANG X, CUI J, LIU Y. An improved FT-TIMS method of measuring uranium isotope ratios in the uranium-bearing particles[J]. *Radiation*

- Measurements, 2015, 83: 63-67.
- [34] COAKLEY K J, CHEN-MAYER H H, LAMAZE G P, SIMONS D S, THOMPSON P E. Calibration of a stopping power model for silicon based on analysis of neutron depth profiling and secondary ion mass spectrometry measurements[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002, 192(4): 349-359.
- [35] HEDBERG P M L, PERES P, CLIFF J B, RABEM-ANANJARA F, LITTMANN S, THIELE H, VINCENT C, ALBERT N. Improved particle location and isotopic screening measurements of sub-micron sized particles by secondary ion mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(2): 406-413.
- [36] PARK R, LEE C G, CHUNG K H, PARK J. Quantitative and isotopic analysis of single micrometer-sized uranium particles using multiple mass spectrometric techniques[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2023, 332(7): 2 833-2 840.
- [37] KIM T H, PARK J, LEE N R, LEE C G. Improvement in the particle collection method to mitigate the mixing effect during uranium isotope analysis of environmental samples using secondary ion mass spectrometry[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, 326: 1 887-1 894.
- [38] LEE C G, SUZUKI D, SAITO-KOKUBU Y, ESAKA F, MAGARA M, KIMURA T. Simultaneous determination of plutonium and uranium isotope ratios in individual plutonium-uranium mixed particles by thermal ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2012, 314: 57-62.
- [39] LEE C G, PARK J, LIM S H. Accurate determination of minor isotope ratios in individual plutonium-uranium mixed particles by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Nuclear Engineering and Technology*, 2018, 50(1): 140-144.
- [40] ESAKA F, SUZUKI D, YOMOGIDA T, MAGARA M. Application of automated particle screening for effective analysis of individual uranium particles by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(7): 1 543-1 548.
- [41] KRAIEM M, RICHTER S, KÜHN H, AREGBE Y. Development of an improved method to perform single particle analysis by TIMS for nuclear safeguards[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 688(1): 1-7.
- [42] GAO J, XU C, ZHAO Y. An improved method for determination of isotope ratios in individual uranium particles by thermal ionization mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 182: 106 252.
- [43] SEXTON L, RILEY T, WHITE H J, CABLE D P. Field testing of unattended environmental sampling devices and analysis results[R]. United states: Savannah River National Laboratory, 2014.
- [44] ESAKA F, MAGARA M, SUZUKI D, MIYAMOTO Y, LEE C G, KIMURA T. Isotope ratio analysis of individual sub-micrometer plutonium particles with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2010, 83(2): 569-573.
- [45] CHEW D, DROST K, MARSH J H, PETRUS J A. LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology[J]. *Chemical Geology*, 2021, 559: 119 917.
- [46] TRUYENS J, STEFANIAK E A, AREGBE Y. NUSIMEP-7: uranium isotope amount ratios in uranium particles[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013, 125: 50-55.
- [47] WIMPENNY J, SAMPERTON K M, SOTORRIO P, WELLONS M S, SCOTT S M, WILLINGHAM D, KNIGHT K. Rapid isotopic analysis of uranium particles by laser ablation MC-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(4): 827-840.
- [48] ANDREWS H B, DERRICK QUARLES C, BRADLEY V C, SPANO T L, PETRUS J A, PAUL B, ALEX ZIRAKPARVAR N, DUNLAP D R, HEXEL C R, MANARD B T. Advancing elemental and isotopic analysis of uranium mineral inclusions: rapid screening via laser-induced breakdown spectroscopy and high-resolution laser ablation-ICP-MS mapping[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 196: 109 605.
- [49] MANARD B T, DERRICK QUARLES C, BRADLEY V C, SPANO T L, ALEX ZIRAKPARVAR N, TICKNOR B W, DUNLAP D R, CABLE-DUNLAP P, HEXEL C R, ANDREWS H B. Uranium single particle analysis for simultaneous fluorine and uranium isotopic determinations via laser-induced breakdown spectroscopy/laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(21): 14 856-14 863.
- [50] RONZANI A L, POINTURIER F, RITTNER M, BOROVINSKAYA O, TANNER M, HUBERT A, HUMBERT A C, AUPIAIS J, DACHEUX N. Capabilities of laser ablation-ICP-TOF-MS coupling for isotopic analysis of individual uranium micrometric particles[J].

- Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(11): 1 892-1 902.
- [51] DZIGAL N, CHINEA C E. Laser-assisted sampling techniques in combination with ICP-MS: a novel approach for particle analysis at the IAEA environmental samples laboratory[R]. Vienna: International Atomic Energy Agency, 2015.
- [52] KAPPEL S, BOULYGA S F, DORTA L, GÜNTHER D, HATTENDORF B, KOFFLER D, LAAHA G, LEISCH F, PROHASKA T. Evaluation strategies for isotope ratio measurements of single particles by LA-MC-ICP-MS[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405(9): 2 943-2 955.
- [53] DONARD A, POINTURIER F, POTTIN A C, HUBERT A, PÉCHEYRAN C. Determination of the isotopic composition of micrometric uranium particles by UV femtosecond laser ablation coupled with sector-field single-collector ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(1): 96-106.
- [54] WALSH S J, DZIGAL N, CHINEA-CANO E, LIMBECK A. Simple robust estimation of uranium isotope ratios in individual particles from LA-ICP-MS measurements[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(6): 1 155-1 165.
- [55] PAING H W, MANARD B T, TICKNOR B W, BILLS J R, HALL K A, BOSTICK D A, CABLE-DUNLAP P, KENNETH MARCUS R. Rapid determination of uranium isotopic abundance from cotton swipes: direct extraction *via* a planar surface reader and coupling to a microplasma ionization source[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(12): 8 591-8 598.
- [56] BRADLEY V C, SPANO T L, THOMPSON C V, TICKNOR B W, DUNLAP D R, METZGER S C, HEXEL C R, MANARD B T. Analysis of solid uranium particulates on cotton swipes with an automated microextraction-ICP-MS system[J]. Analytical Methods, 2022, 14(44): 4 466-4 473.
- [57] BRADLEY V C, SPANO T L, METZGER S C, TICKNOR B W, DUNLAP D R, ALEX ZIRAKPARVAR N, ROACH B D, HEXEL C R, MANARD B T. Direct isotopic analysis of solid uranium particulates on cotton swipes by microextraction-ICP-MS[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1 209: 339 836.
- [58] BRADLEY V C, BURLESON J, ANDREWS H B, THOMPSON C V, SPANO T L, DUNLAP D R, ZIRAKPARVAR N A, TICKNOR B W, HEXEL C R, MANARD B T. Mapping of uranium particles on J-type swipes with microextraction-ICP-MS[J]. Analyst, 2024, 149(8): 2 244-2 251.
- [59] POINTURIER F, HUBERT A, ROGER G. A method for dating small amounts of uranium[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 296(2): 593-598.
- [60] SHINONAGA T, DONOHUE D, CIURAPINSKI A, KLOSE D. Age determination of single plutonium particles after chemical separation[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(1): 95-98.
- [61] MIYAMOTO Y, SUZUKI D, ESAKA F, MAGARA M. Accurate purification age determination of individual uranium-plutonium mixed particles[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2015, 407(23): 7 165-7 173.
- [62] 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]. Analytical Chemistry, 2017, 89(12): 6 663-6 669.
- [63] SZAKAL C, SIMONS D S, FASSETT J D, FAHEY A J. Advances in age-dating of individual uranium particles by large geometry secondary ion mass spectrometry[J]. Analyst, 2019, 144(14): 4 219-4 232.
- [64] SUZUKI D, TOMITA R, TOMITA J, ESAKA F, YASUDA K, MIYAMOTO Y. Age determination analysis of a single uranium particle for safeguards[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2021, 328(1): 103-111.
- [65] RUTH K, ROGER W. Fluorine as a safeguards tool for age dating of uranium oxyfluoride particles?[J]. ESARDA B, 2008, 38: 40-43.
- [66] 李力力, 赵永刚, 沈彦, 王同兴, 姜雨川. NUSIMEP-7 微粒比对分析[J]. 质谱学报, 2015, 36(4): 328-333.
- LI Lili, ZHAO Yonggang, SHEN Yan, WANG Tongxing, JIANG Yuchuan. Intercomparison analysis of particles on nuclear signatures interlaboratory measurement evaluation programme (NUSIMEP-7)[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2015, 36(4): 328-333 (in Chinese).
- [67] CHEN Y, XU C, ZHAO Y, GUO S, LI L, CHANG Z, LIU G. Laser microdissection system applied in improving FT-TIMS technique[J]. Perspectives in Science, 2019, 12: 100 395.
- [68] 沈彦, 王同兴, 王琛, 张燕, 赵永刚. SIMS 含铀微粒同位素比分析中多原子离子影响及消除方法研究[J]. 原子能科学技术, 2019, 53(4): 585-593.
- SHEN Yan, WANG Tongxing, WANG Chen, ZHANG Yan, ZHAO Yonggang. Study on effect and solving

- method of polyatomic ion in isotopic ratio analysis of uranium bearing particle in SIMS[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2019, 53(4): 585-593(in Chinese).
- [69] 张燕, 赵永刚, 王同兴, 沈彦, 王凡, 鹿捷. 邻近铀微粒的二次离子质谱测量干扰研究[J]. 质谱学报, 2021, 42(3): 326-333.
- ZHANG Yan, ZHAO Yonggang, WANG Tongxing, SHEN Yan, WANG Fan, LU Jie. Study on the interferences of adjacent uranium particles to particle analysis by secondary ion mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2021, 42(3): 326-333(in Chinese).
- [70] 沈彦, 王凡, 李力力, 张燕, 赵永刚. SIMS 微粒分析制样装置研制[J]. 原子能科学技术, 2022, 56(4): 698-704.
- SHEN Yan, WANG Fan, LI Lili, ZHANG Yan, ZHAO Yonggang. Development of sample preparation device for particle analysis of SIMS[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2022, 56(4): 698-704(in Chinese).
- [71] 王凡, 常志远, 赵永刚, 崔海平, 张燕, 李井怀. 单分散微米级铀氧化物微粒的制备[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(7): 809-812.
- WANG Fan, CHANG Zhiyuan, ZHAO Yonggang, CUI Haiping, ZHANG Yan, LI Jinghui. Production of monodisperse uranium oxide particles[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2010, 44(7): 809-812(in Chinese).
- [72] 杨天丽, 刘雪梅, 刘钊, 汤磊, 龙开明. 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[R]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2015.
- [73] 王凡, 张燕, 王晓明, 赵永刚, 王琛, 刘宇昂, 朱建锐, 鹿捷. 扫描电子显微镜结合热电离子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.
- WANG Fan, ZHANG Yan, WANG Xiaoming, ZHAO Yonggang, WANG Chen, LIU Yuang, ZHU Jianrui, LU Jie. Determination of uranium isotope ratio in single particle by scanning electron microscope-thermal ionization mass spectrometer[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2015, 49(3): 400-403(in Chinese).
- [74] 汪伟, 李志明, 徐江, 周国庆, 栗永阳, 吴艳敏, 韦冠一, 方随, 王文亮. 激光剥蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法测定含钚颗粒中 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比值[J]. 分析化学, 2017, 45(11): 1719-1726.
- WANG Wei, LI Zhiming, XU Jiang, ZHOU Guoqing, SU Yongyang, WU Yanmin, WEI Guanyi, FANG Sui, WANG Wenliang. Determination of 240 in plutonium-containing particle by laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2017, 45(11): 1719-1726(in Chinese).
- [75] 汪伟, 李志明, 徐江, 周国庆, 王凡, 沈小攀, 翟利华, 柯昌凤. 铀颗粒中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的 LA-MC-ICP-MS 分析技术研究[J]. 质谱学报, 2016, 37(3): 213-221.
- WANG Wei, LI Zhiming, XU Jiang, ZHOU Guoqing, WANG Fan, SHEN Xiaopan, ZHAI Lihua, KE Changfeng. Determination of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio in uranium particles by laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2016, 37(3): 213-221 (in Chinese).
- [76] 汪伟, 徐江, 李志明, 沈小攀, 栗永阳, 凡金龙, 张海涛, 王玉凤, 方随, 袁祥龙, 邓虎, 王文亮. 铀颗粒中 ^{230}Th 与 ^{234}U 物质的量比值分析及生产年龄诊断[J]. 现代应用物理, 2022, 13(2): 162-168.
- WANG Wei, XU Jiang, LI Zhiming, SHEN Xiaopan, SU Yongyang, FAN Jinlong, ZHANG Haitao, WANG Yufeng, FANG Sui, YUAN Xianglong, DENG Hu, WANG Wenliang. Ratio of amount of substance between ^{230}Th and ^{234}U used for age diagnosis of uranium particles[J]. Modern Applied Physics, 2022, 13(2): 162-168 (in Chinese).
- [77] SU Y, WEI G, WANG W, XI R, WANG X, XU J, LI Z. Analytical performance of single particle aerosol mass spectrometer for accurate sizing and isotopic analysis of individual particles[J]. Atmospheric Environment, 2023, 303: 119759.

(收稿日期: 2024-08-29; 修回日期: 2024-12-18)