

电感耦合等离子体质谱法 快速准确表征浓缩铀材料

汪 伟, 徐 江, 席瑞阳, 王亚龙, 郭思琪, 方 随,
李志明, 林剑锋, 张海涛, 张小林, 王春杰, 何亚姣

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

摘要:本研究联合三重四极杆电感耦合等离子体质谱(ICP-QQQ-MS)和多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS),快速准确地测量浓缩铀材料中铀同位素丰度比值、 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 和 $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ 原子物质的量比值,并诊断铀年龄。结果表明,Neptune XT型MC-ICP-MS和Agilent 8800型ICP-QQQ-MS对 ^{233}U 丰度的有效检测限分别为 3×10^{-9} 和 6×10^{-10} ,适用于 ^{233}U 丰度高于 6×10^{-8} 和样品量充足的样品,对 10^{-7} 量级 $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ 同位素丰度比的测量精密度达到1.0%(2 σ)和4.8%(2 σ)。采用GBW04240作为外标校正质量分馏效应,建立了基于ICP-QQQ-MS的 10^{-5} 量级原子物质的量比值的 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 和 10^{-8} 量级原子物质的量比值的 $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ 的同时测量方法,对 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 和 $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ 模式年龄的检测限分别达到0.2 a和0.5 a,定年不确定度为0.65 a(2 σ)和0.67 a(2 σ)。结合MC-ICP-MS测量的 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 等同位素丰度比值,判断某批次浓缩铀样品可能用于实验堆,最后一次分离纯化时间在2009年左右,且均已经历反应堆辐照。该技术将铀年龄诊断由经典系统分离定量方法的1个月左右缩短至1周以内,分析速度快、结果准确,可为核取证、核标准物质研制定值和核保障监督等提供技术支持。

关键词:浓缩铀材料;铀同位素比值;铀年龄; $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 原子物质的量比值; $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ 原子物质的量比值

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2023)06-0797-10

doi:10.7538/zpxb.2023.0046

Rapid and Accurate Characterization of Enriched Uranium Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WANG Wei, XU Jiang, XI Rui-yang, WANG Ya-long, GUO Si-qi,

FANG Sui, LI Zhi-ming, LIN Jian-feng, ZHANG Hai-tao,

ZHANG Xiao-lin, WANG Chun-jie, HE Ya-jiao

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract: The characteristics of enriched uranium materials are very important for nuclear fuel cycle and nuclear forensic analysis. Among all those fingerprints, the uranium isotope ratios and the uranium age are considered to be of major parameters for tracing the sources and process conditions. To the best of our knowledge, there are only a

few relevant articles focusing on the analysis of ^{233}U isotope abundance. In most of the published literatures subjected to uranium age dating, either ^{230}Th - ^{234}U chronometer or ^{231}Pa - ^{235}U chronometer was employed to determine the age of enriched uranium materials with the isotope dilution mass spectrometry and anion exchange separation procedure, where the most time-consuming step was the sample preparation. Hence, this project aimed to develop a fast and flexible method for the determination of the uranium isotope ratios, $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ and $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ atom ratios of the enriched uranium samples by the combination of multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS) and triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-QQQ-MS). The results showed that the limits of detection (LODs) of ^{233}U by Neptune XT MC-ICP-MS and Agilent 8800 ICP-QQQ-MS were 3×10^{-9} and 6×10^{-10} , respectively, and the relative standard deviations (RSDs) of $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ isotope ratios at the level of 10^{-7} by MC-ICP-MS and ICP-QQQ-MS were 1.0% (2σ) and 4.8% (2σ), respectively. The standard sample bracketing (SSB) method of ICP-QQQ-MS based on the calibration of GBW04240 reference material was established to correct the mass fractionation of $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ and $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ atom ratios simultaneously. The ages of the uranium materials were diagnosed by the two parent-daughter relations of ^{234}U - ^{230}Th and ^{235}U - ^{231}Pa , indicating that the LODs of age dating were 0.2 a and 0.5 a, respectively. Meanwhile, the isotope ratios of $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ were determined by MC-ICP-MS. The fingerprints showed that the last purification time of the enriched uranium samples were around 2009 and the samples had been irradiated by the nuclear reactor. Overall, this method can reveal precise and accurate genetic signatures within one week, providing rapid technical supports for nuclear forensics, certification of nuclear reference materials and nuclear safeguards.

Key words: enriched uranium materials; uranium isotope ratios; uranium age; $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atom ratios; $^{231}\text{Pa}/^{235}\text{U}$ atom ratios

浓缩铀材料是核取证、核燃料循环和核标准物质研制的重要研究对象^[1-3]。与含有大量杂质元素的铀矿石浓缩物不同,铀转化和铀同位素浓缩过程中往往损失携带地理信息的稀土、铅和锶等元素^[4-5],导致六氟化铀气体和二氧化铀芯块等浓缩铀产品中杂质元素含量极低^[1-2,5-7]。因此,通常认为铀同位素丰度组成和铀年龄(生产时间)是浓缩铀材料实际溯源的主要特征属性^[2,7]。

核材料的同位素丰度是核取证分析中最重要的特征指纹信息^[7]。对浓缩铀材料而言,铀同位素 ^{235}U 和 ^{238}U 的丰度主要用于判断材料种类和用途,如反应堆和核电站通常使用 ^{235}U 质量分数为0.7%~20%的低浓缩铀,研究堆可使用富集度更高(可达90%)的燃料^[2,6-7];次要铀同位素 ^{232}U 、 ^{233}U 和 ^{236}U 可用于指示后处理或

辐照活动^[2-3,7]。目前, ^{232}U 、 ^{234}U 、 ^{235}U 、 ^{236}U 和 ^{238}U 的辐射测量和质谱测量方法日趋成熟^[2,7-8]。相比而言,受早期磁质谱仪丰度灵敏度(10^{-7} ~ 10^{-6} 量级)的限制^[8-9],以痕量水平(10^{-7} 量级及其以下^[2-3])存在的长寿命 ^{233}U 测量和报道极少^[3,8-9]。核取证研究领域仅有少量综述文章涉及 ^{233}U 丰度范围^[3],我国于20世纪末研制定值的铀同位素丰度标准物质GBW04234~GBW04240均未提供 ^{233}U 丰度参考值。目前,商品化的多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)和三重四极杆电感耦合等离子体质谱(ICP-QQQ-MS)具有较强的基体耐受性、较高的灵敏度、宽动态范围(信号强度检测上限达 10^9 量级)和低丰度灵敏度等优势,为探测浓缩铀材料中的 ^{233}U 提供了可能。

核材料年龄是重要的核取证特征^[3],在核

取证实验室表征技术的3阶段(24 h、1周和2个月)工作计划中,年龄诊断和生产时间推断通常处于最后1个阶段^[3,7],将其提前至前2个阶段一直是国内外研究的热点和难点^[3]。浓缩铀的年龄诊断主要假设初始时刻母子体完全分离,且体系封闭,依据放射性衰变指数衰减规律^[7,9-11],采用放射性分析方法和质谱分析方法测量母子体比值,进而推断生产时间,但放射性分析方法的样品用量较大^[9-10]。质谱法具有铀样品用量少且年龄测定准确的特点^[9-10],目前,²³⁴U/²³⁰Th和²³⁵U/²³¹Pa报道较多,其中,采用同位素稀释质谱法的定年不确定度分别达到0.4 a和1.2 a^[9-11]。但受稀释剂制备与标定难度大、化学分离纯化复杂耗时等因素限制,国内外技术预研和比对通常只选择其中1种方法^[7,9-12]。参考铀材料的年龄诊断经验^[13],通过多条铀同位素衰变链测定浓缩铀年龄并比对分析,是避免人为因素造成铀年龄测定结果误判的有效方法^[3,11,14]。以年龄15 a的浓缩铀材料为例,其²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U原子物质的量比值分别是 4.24×10^{-5} 和 1.45×10^{-8} ,采用基于磁质量分析器的质谱直接测量此类铀材料酸消解液中的²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U比值时,²³⁰Th和²³¹Pa必然会受到强峰拖尾影响^[9],而ICP-QQQ-MS的理论丰度灵敏度达到 10^{-10} 量级,有望不经分离纯化流程即可同时测定浓缩铀材料中²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U比值。

本工作拟评估MC-ICP-MS和ICP-QQQ-MS测量低丰度²³³U的潜力,建立适用于浓缩铀材料的铀同位素丰度比、²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U及其年龄的快速测量方法,并应用于实验室自有浓缩铀材料核取证分析,为我国核取证、核燃料循环和核标准物质研制提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

Neptune XT型MC-ICP-MS;美国Thermo Fisher公司产品,配备9个法拉第杯,可使用 10^{11} 、 10^{12} 、 10^{13} Ω 不同阻值前置放大器;Agilent 8800型ICP-QQQ-MS;日本Agilent公司产品,电子倍增器具有脉冲和模拟数据采集模式,可提供9个数量级的线性动态范围,理论丰度灵敏度达 10^{-10} ;Aridus II型膜去溶进样装置;

美国Cetac公司产品;GJ2020-F型管式空气过滤器;中国河南核净洁净技术有限公司产品,可有效吸附质谱尾气中的放射性气溶胶。

1.2 主要材料与试剂

140-051-920 铀浓度标准物质(铀浓度 $(1\ 001 \pm 3)$ $\mu\text{g/g}$,密度 1.020 g/mL);加拿大SCP SCIENCE公司产品;IRMM199 铀同位素丰度标样($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 1.000\ 15 \pm 0.000\ 10$, $^{233}\text{U}/^{235}\text{U} = 0.999\ 86 \pm 0.000\ 30$)、IRMM187 铀同位素丰度标样($^{234}\text{U}/^{235}\text{U} = 8.177\ 5 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-6}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 4.732\ 5 \times 10^{-2} \pm 1.4 \times 10^{-5}$, $^{236}\text{U}/^{235}\text{U} = 1.520\ 7 \times 10^{-3} \pm 4.0 \times 10^{-7}$);欧洲测量与标准物质研究院产品;CRM124-4 杂质定量标准物质(八氧化三铀基体,铀为天然丰度组成);美国新布伦瑞克实验室产品;GBW04234($^{234}\text{U}/^{235}\text{U} = 9.76 \times 10^{-3} \pm 3.3 \times 10^{-4}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 4.454\ 5 \times 10^{-2} \pm 5.6 \times 10^{-5}$, $^{236}\text{U}/^{235}\text{U} = 1.031 \times 10^{-2} \pm 3.3 \times 10^{-4}$)、GBW04238($^{234}\text{U}/^{235}\text{U} = 7.18 \times 10^{-3} \pm 1.5 \times 10^{-4}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 2.540\ 4 \times 10^{-1} \pm 3.8 \times 10^{-4}$, $^{236}\text{U}/^{235}\text{U} = 6.63 \times 10^{-3} \pm 2.0 \times 10^{-4}$)、GBW04240($^{234}\text{U}/^{235}\text{U} = 1.207 \times 10^{-2} \pm 1.7 \times 10^{-4}$, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 1.047\ 2 \times 10^1 \pm 4.9 \times 10^{-2}$, $^{236}\text{U}/^{235}\text{U} = 2.90 \times 10^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-4}$);国家标准物质,中国核工业总公司八一四厂和五〇四厂产品。

实验室自有浓缩铀固体颗粒物样品:分别编号为NINT-1#、NINT-2#和NINT-3#。所有固体标样和样品均已采用混酸消解,并分样逐级稀释以初步标定浓度^[5,9]。²³³U模拟样品,编号²³³U-TEST,由IRMM199与GBW04238的逐级稀释液混合配制, $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 约为 5.0×10^{-7} 。

实验室用水为超纯水,由Milli-Q净化水装置制得;HNO₃:由MOS级HNO₃经二次亚沸蒸馏提纯得到。试剂和溶液均由干洁FEP或PFA试剂瓶(南京品塑仪器制造有限公司产品)盛装。

1.3 实验条件

1.3.1 MC-ICP-MS条件 射频功率1 008 W;辅助气流速1.02 L/min;冷却气流速15.5 L/min;样品气流速0.998 L/min;X轴位置0.910 mm、Y轴位置1.960 mm、Z轴位置0.816 mm;减速电压(Decelerator)8 343.9 V;阻滞电压(Suppressor)9 964.2 V;无油干泵作为前级泵运

行约 2 年;低分辨率模式。

1.3.2 ICP-QQQ-MS 条件 提取透镜 1 电压 3.0 V,提取透镜 2 电压 -43.5 V,偏置透镜 (Omega) 偏转电压 -190.0 V, Omega 电压 -24.5 V; Q1 入口电压 -6.1 V, Q1 出口电压 1.0 V;偏转透镜 (Deflect) 偏转电压 13.8 V, Q1 偏转电压 -4.0 V; He 碰撞池模式;质量扫描范围 m/z 229~239;积分时间 0.3 s。

2 结果与讨论

2.1 极低丰度 ^{233}U 的 MC-ICP-MS 分析

Neptune XT 型 MC-ICP-MS 的法拉第杯探测器的检测上限达 50 V,配置 $10^{11} \Omega$ 前置放大器时,质谱仪可接收的离子流信号强度达 3.1×10^9 ,开启能量阻滞过滤器 (RPQ) 时,质谱仪的丰度灵敏度可达 1.7×10^{-7} ,这为高灵敏度地探测低丰度 ^{233}U 提供可能。膜去溶进样模式下,优化 ^{238}U 的灵敏度至 $1 \text{ V}/10^{-9}$ 以上,进样 2% HNO_3 时的 ^{233}U 系统本底约为 3,主要来自基线漂移和记忆效应。采用中心通道电子倍增器 IC1#C、法拉第杯 H2 和 H3 分别接收 ^{233}U 、 ^{235}U 和 ^{238}U 的离子流,进样模拟样品 ^{233}U -TEST 时,信号强度曲线归一化到 ^{238}U 的“套峰”结果示于图 1。可见,峰形良好,为高精密密度测量 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 或 $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ 奠定基础。为评估仪器的 ^{233}U 探测限,进样未经辐照的、不含 ^{233}U 的 CRM124-4,使 ^{238}U 信号强度达到 43 V (等效计数 2.67×10^9),进样前后, m/z 233.0、233.5 处的信号曲线未见明显变化,表明强峰拖尾被有效抑制。测定实际样品时,假设 3 倍本底

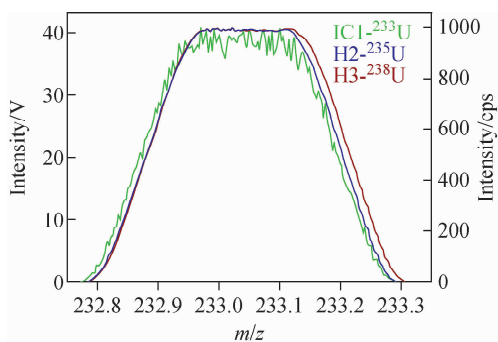


图 1 进样 ^{233}U -TEST 时, ^{233}U 、 ^{235}U 和 ^{238}U 的信号曲线

Fig. 1 Typical signal lines of ^{233}U , ^{235}U and ^{238}U obtained for ^{233}U -TEST

的信号强度 (9) 为有效信号,则该仪器对 ^{233}U 的探测丰度可达 3×10^{-9} 。

为校正仪器电子倍增器检测效率和质量分馏效应,同时降低记忆效应影响,采用标准样品交叉法,以浓度较大的 ^{233}U 模拟样品为质控标样,参考“质控标样-未知样品 1-未知样品 2-质控标样-...-质控标样-IRMM199”的流程测量样品后,进样 ^{233}U 信号强度约 10^5 的 IRMM199,外标校正质控标样中的 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$,示于式 (1)。

$$R_{233/238\text{cor}} = k \times R_{233/238\text{meas}} \quad (1)$$

式中, $R_{233/238\text{cor}}$ 是标样中 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的参考值或样品中 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的校正值, k 是校正因子, $R_{233/238\text{meas}}$ 是标样或样品中 $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的测量值。

为评估 MC-ICP-MS 对低丰度 ^{233}U 的测量精密密度,将模拟样品 ^{233}U -TEST 分样配制成 ^{233}U 信号强度分别为 10^2 和 10^3 的质控标样,参考标准样品交叉法,在 5 h 内进行 6 次交叉测量,同时考虑本底占比进行不确定度评估。 ^{233}U -TEST 的测量值及其不确定度列于表 1,样品量较少或 ^{233}U 信号强度仅为 10^2 时,本底和记忆效应引入的不确定度较大,而样品量足够或 ^{233}U 信号强度达到 10^3 时, 10^{-7} 量级丰度的 ^{233}U 测量值精密密度可达 $1.0\% (2\sigma)$ 。

2.2 极低丰度 ^{233}U 的 ICP-QQQ-MS 分析

MC-ICP-MS 使用阻滞过滤器时,丰度灵敏度下限为 10^{-7} 量级,但浓缩铀材料中丰度较高的 ^{234}U 和 ^{235}U 强峰拖尾及其扣除对 ^{233}U 测量的影响仍不可忽略。相比而言,ICP-QQQ-MS 采用三重四极杆质量分析器组合,丰度灵敏度达到 10^{-10} 量级,在测量 ^{234}U 和 ^{235}U 丰度较高的样品中 ^{233}U 时表现出突出优势,其不足是灵敏度较低。为提高 ICP-QQQ-MS 的灵敏度,联用膜去溶进样装置,优化参数后,将铀的灵敏度从 $2 \times 10^5/10^{-9}$ 提高至约 $2 \times 10^6/10^{-9}$ 。为降低溶液中残留钍的氢化物 $^{232}\text{Th}^1\text{H}$ 对 ^{233}U 的影响,采用 He 碰撞池,在不同 He 流速下进样铀钍浓度标准的混合溶液,H 结合概率和 ^{238}U 信号强度测量值列于表 2。结果表明,He 流速为 0.7 mL/min 时,ThH 和 UH 结合概率均为 1.0×10^{-6} 左右,且系统灵敏度降低较少。因此,本实验设置 He 流速为 0.7 mL/min。

为评估 ICP-QQQ-MS 的探测限和强峰拖

表 1 MC-ICP-MS 测量²³³U-TEST 中²³³U/²³⁸U
Table 1 Measured values of ²³³U/²³⁸U in ²³³U-TEST by MC-ICP-MS

测量次数 No.	²³³ U 达 10 ² 时的 ²³³ U/ ²³⁸ U	²³³ U 达 10 ³ 时的 ²³³ U/ ²³⁸ U
	Measured ²³³ U/ ²³⁸ U when ²³³ U is about 10 ²	Measured ²³³ U/ ²³⁸ U when ²³³ U is about 10 ³
1	5.339×10 ⁻⁷	5.269×10 ⁻⁷
2	5.412×10 ⁻⁷	5.261×10 ⁻⁷
3	5.344×10 ⁻⁷	5.273×10 ⁻⁷
4	5.386×10 ⁻⁷	5.280×10 ⁻⁷
5	5.381×10 ⁻⁷	5.256×10 ⁻⁷
6	5.327×10 ⁻⁷	5.290×10 ⁻⁷
平均值(<i>n</i> =6)	5.365×10 ⁻⁷	5.271×10 ⁻⁷
<i>μ</i> _A	3.0×10 ⁻⁹	1.1×10 ⁻⁹
<i>μ</i> _{本底}	2.4×10 ⁻⁸	2.3×10 ⁻⁹
<i>μ</i> _{合成}	2.5×10 ⁻⁸	2.6×10 ⁻⁹
<i>μ</i> _{合成} /平均值	4.6%	0.49%

表 2 He 流速对 ICP-QQQ-MS 的 ThH/Th、UH/U 和²³⁸U 信号强度的影响
Table 2 Effect of He gas flow rate on ThH/Th, UH/U and ²³⁸U signal intensities

流速 Flow rate/(mL/min)	ThH 结合概率 ThH/Th ratio	UH 结合概率 UH/U ratio	²³⁸ U
0	1.91×10 ⁻⁶	1.48×10 ⁻⁶	3.91×10 ⁸
0.5	1.34×10 ⁻⁶	1.23×10 ⁻⁶	3.24×10 ⁸
0.7	1.05×10 ⁻⁶	1.03×10 ⁻⁶	3.41×10 ⁸
1.0	1.08×10 ⁻⁶	9.31×10 ⁻⁷	2.07×10 ⁸
1.3	9.41×10 ⁻⁷	8.00×10 ⁻⁷	1.73×10 ⁸
1.6	9.84×10 ⁻⁷	8.27×10 ⁻⁷	1.13×10 ⁸
1.9	9.09×10 ⁻⁷	8.86×10 ⁻⁷	7.43×10 ⁷

尾,配制²³⁸U信号强度约 4×10⁹ 的 CRM124-4 天然丰度标样,多次独立测量结果表明,*m/z* 233.0、237.0 处的信号强度均小于 0.7,表明仪器的丰度灵敏度达到 10⁻¹⁰ 量级。样品量充足时,如果认为高于本底 3 倍的信号强度为有效信号,则 ICP-QQQ-MS 对²³³U 丰度的有效探测限可达 6×10⁻¹⁰。

ICP-QQQ-MS 的质量分馏效应校正方法与 MC-ICP-MS 测量方法相同,均采用标准样品交叉法和式(1),在样品测量后,进样²³³U 信号强度约为 10⁴ 的 IRMM199,外标校正²³³U/²³⁸U。为评估方法的精密度,同时降低沾污和记忆效应风险,配制²³³U 约为 70 的²³³U-TEST 模拟样品,连续测量 5 次,结果列于表 3。ICP-QQQ-

MS 对 10⁻⁷ 量级丰度的²³³U 测量精密度小于 4.8%(2σ)。

研究表明,Neptune XT 型 MC-ICP-MS 和 Agilent 8800 型 ICP-QQQ-MS 对²³³U 丰度的有效探测限分别为 3×10⁻⁹ 和 6×10⁻¹⁰,对同等浓度模拟样品中丰度 10⁻⁷ 量级²³³U 测量的精密度分别为 1.0%(2σ)和 4.8%(2σ),2 种方法的测量结果在不确定度范围内一致。模拟样品²³³U-TEST 可作为实验室质控标样使用,²³³U/²³⁸U 参考值取 5.271×10⁻⁷。分析实际样品时,可分样采用基于 ICP-QQQ-MS 的外标标准曲线法初步确定样品中 Th、U 浓度和²³³U 丰度量级,综合指标要求、流程回收率和样品量等因素,选择最佳的质谱仪器和分析方法。

表 3 ICP-QQQ-MS 测量²³³U-TEST 中²³³U和²³³U/²³⁸U
Table 3 Measured values of ²³³U and ²³³U/²³⁸U in ²³³U-TEST by ICP-QQQ-MS

测量次数 No.	²³³ U	²³³ U/ ²³⁸ U
1	7.03×10 ¹	5.28×10 ⁻⁷
2	6.86×10 ¹	5.49×10 ⁻⁷
3	6.27×10 ¹	5.11×10 ⁻⁷
4	6.52×10 ¹	5.37×10 ⁻⁷
5	6.29×10 ¹	5.31×10 ⁻⁷
平均值	6.59×10 ¹	5.31×10 ⁻⁷
RSD/%	4.6	2.4

2.3 浓缩铀材料的铀同位素比值分析结果

分样浓缩铀标样 GBW04234、GBW04238、GBW04240 和样品 NINT-1 # ~ NINT-3 #, 基于 Neptune XT 型 MC-ICP-MS, 采用配置10¹¹ Ω 阻值前置放大器的法拉第杯分别接收 ²³⁴U、²³⁵U、²³⁶U和²³⁸U的离子流, 尽量使²³⁵U或²³⁸U的信号强度达到 40 V, 以降低流程本底和信号强度线性响应范围的影响。以 IRMM199 中的²³³U/²³⁵U和²³⁵U/²³⁸U为外标, 按指数规律校正质量分馏效应^[15], IRMM187 为质控标样, UH 结合概率约为 5.7×10⁻⁶, 实测了国标标样和样品 NINT-1 # ~ NINT-3 # 中的 ²³⁴U/²³⁵U、²³⁵U/²³⁸U和 ²³⁶U/²³⁵U。测量前后, IRMM199 中²³³U/²³⁵U和²³⁵U/²³⁸U测量值的相对变化介于 0.001%~0.012%之间, 表明仪器的稳定性较好。采用 Agilent 8800 型 ICP-QQQ-MS 测量国标标样和样品中的²³³U/²³⁵U, 进一步采用 Neptune XT 型 MC-ICP-MS 复核 GBW04234、GBW04238 和 GBW04240 中的²³³U/²³⁵U。铀同位素比值 ²³³U/²³⁵U、²³⁴U/²³⁵U、²³⁶U/²³⁵U和²³⁵U/²³⁸U的测量结果及其不确定度分别列于表 4~7。需要说明的是^[16]: 1) A 类标准不确定度(μ_A)均按 4~6 次独立测量结果的实验标准偏差评定; 2) 因缺乏具有 10⁻⁹~10⁻⁷ 量级²³³U/²³⁵U的标准物质及其参考值, 借鉴 IRMM184 中相近量级的 ²³⁶U/²³⁸U(1.244 6×10⁻⁸±1.7×10⁻¹¹), ²³³U/²³⁵U的 B 类标准不确定度(μ_B)按相对扩展不确定度为 0.14%进行评定; 3) NINT-1 # ~ NINT-3 # 中²³⁴U/²³⁵U的 B 类标准不确定度参

考浓缩标样 IRMM185 中²³⁴U/²³⁵U(8.949 0×10⁻³±1.3×10⁻⁶), 按相对扩展不确定度为 0.015%进行评定; 4) NINT-1 # ~ NINT-3 # 中²³⁶U/²³⁵U的 B 类标准不确定度分别参考 IRMM186、IRMM185 和 IRMM183 的相对扩展不确定度进行评定; 5) NINT-1 # ~ NINT-3 # 中²³⁵U/²³⁸U的 B 类标准不确定度均参考 IRMM187 的相对扩展不确定度为 0.030%进行评定; 6) 按分量互不相关计算合成标准不确定度(μ), 并按约 95%置信水平、包含因子 k=2 提供报告结果。结果表明: 1) 国标标样 GBW04234、GBW04238 和 GBW04240 的²³⁴U/²³⁵U、²³⁵U/²³⁸U和²³⁶U/²³⁵U与参考值在不确定度范围内一致, 据此认为样品 NINT-1 # ~ NINT-3 # 中的²³⁴U/²³⁵U、²³⁵U/²³⁸U和²³⁶U/²³⁵U测量结果可信; 2) 国标标样和样品 NINT-1 # ~ NINT-3 # 中均含有²³³U和²³⁶U, 表明材料已经历反应堆辐照; 3) NINT-1 # ~ NINT-3 # 的²³³U/²³⁵U和²³⁶U/²³⁵U基本呈正比关系, 国标标样的²³³U/²³⁵U和²³⁶U/²³⁵U呈反比关系。

因²³³U主要来自²³⁴U的(n, 2n)反应, ²³⁶U主要来自²³⁵U的(n, γ)反应, 理论上, 中子辐照时间越长, ²³³U/²³⁵U和²³⁶U/²³⁵U越高^[17], 这与样品 NINT-1 # ~ NINT-3 # 的实测结果一致。GBW04234、GBW04238 和 GBW04240 的²³³U/²³⁵U和²³⁶U/²³⁵U与理论推断不一致, 原因在于该系列样品使用²³⁵U同位素丰度合适的六氟化铀气体原料, 液化混合均匀, 冷凝抽气纯化制备, 后期再次经历铀纯化和转基体, 复杂的制备过程, 特别是混合过程, 使得关联²³³U和²³⁶U测量结果与原料辐照时长等敏感信息存在困难。样品 NINT-1 #、NINT-2 # 和 NINT-3 # 中²³⁵U的同位素丰度分别达到 66.2%、65.4%和 11.6%, 推测 NINT-1 # 和 NINT-2 # 可能用于高浓铀轻水堆等实验堆, NINT-3 # 可能用于钠冷快堆和轻水实验堆。

2.4 浓缩铀材料中的²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U同时测定及其铀年龄诊断

参考同位素稀释质谱法诊断的 GBW04238 生产时间^[9](1997 年 5 月, 距分析时刻 24.91 a), GBW04240 中²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U的参考值分别为 7.045×10⁻⁵和 2.453×10⁻⁸。用 GBW04240 作为外标并参考式(1)和标准样品交叉法校正质量分馏效应, 建立基于 ICP-QQQ-MS 同时测

表 4 ²³³U/²³⁵U 分析结果

Table 4 Determined results of ²³³U/²³⁵U

样品	²³³ U/ ²³⁵ U 平均值	A 类标准不确定度	B 类标准不确定度	合成标准不确定度	²³³ U/ ²³⁵ U 结果
Sample	Average of ²³³ U/ ²³⁵ U	μ_A	μ_B	μ	Reported ²³³ U/ ²³⁵ U ($k=2$)
GBW04234	2.179×10^{-7}	5.2×10^{-9}	1.5×10^{-10}	5.2×10^{-9}	$2.18\times10^{-7}\pm1.1\times10^{-8}$
GBW04238	5.125×10^{-7}	7.7×10^{-9}	3.6×10^{-10}	7.7×10^{-9}	$5.12\times10^{-7}\pm1.6\times10^{-8}$
GBW04240	9.830×10^{-7}	9.8×10^{-9}	6.9×10^{-10}	9.9×10^{-9}	$9.83\times10^{-7}\pm2.0\times10^{-8}$
NINT-1#	2.112×10^{-8}	6.3×10^{-10}	1.5×10^{-11}	6.3×10^{-10}	$2.11\times10^{-8}\pm1.3\times10^{-9}$
NINT-2#	5.15×10^{-9}	2.6×10^{-10}	3.6×10^{-12}	2.6×10^{-10}	$5.14\times10^{-9}\pm5.2\times10^{-10}$
NINT-3#	1.444×10^{-7}	3.5×10^{-9}	1.0×10^{-10}	3.5×10^{-9}	$1.444\times10^{-7}\pm7.0\times10^{-9}$

表 5 ²³⁴U/²³⁵U 分析结果

Table 5 Determined results of ²³⁴U/²³⁵U

样品	²³⁴ U/ ²³⁵ U 平均值	A 类标准不确定度	B 类标准不确定度	合成标准不确定度	²³⁴ U/ ²³⁵ U 结果
Sample	Average of ²³⁴ U/ ²³⁵ U	μ_A	μ_B	μ	Reported ²³⁴ U/ ²³⁵ U ($k=2$)
GBW04234	9.7686×10^{-3}	2.1×10^{-6}	1.6×10^{-4}	1.6×10^{-4}	$9.77\times10^{-3}\pm3.3\times10^{-4}$
GBW04238	7.16497×10^{-3}	9.5×10^{-7}	7.4×10^{-5}	7.4×10^{-5}	$7.16\times10^{-3}\pm1.5\times10^{-4}$
GBW04240	1.20845×10^{-2}	1.3×10^{-6}	8.3×10^{-5}	8.3×10^{-5}	$1.208\times10^{-2}\pm1.7\times10^{-4}$
NINT-1#	5.54962×10^{-3}	7.8×10^{-7}	4.2×10^{-7}	8.8×10^{-7}	$5.5496\times10^{-3}\pm1.8\times10^{-6}$
NINT-2#	6.4247×10^{-3}	1.1×10^{-6}	4.8×10^{-7}	1.2×10^{-6}	$6.4247\times10^{-3}\pm2.4\times10^{-6}$
NINT-3#	9.1434×10^{-3}	1.1×10^{-6}	6.9×10^{-7}	1.3×10^{-6}	$9.1434\times10^{-3}\pm2.6\times10^{-6}$

表 6 ²³⁶U/²³⁵U 分析结果

Table 6 Determined results of ²³⁶U/²³⁵U

样品	²³⁶ U/ ²³⁵ U 平均值	A 类标准不确定度	B 类标准不确定度	合成标准不确定度	²³⁶ U/ ²³⁵ U 结果
Sample	Average of ²³⁶ U/ ²³⁵ U	μ_A	μ_B	μ	Reported ²³⁶ U/ ²³⁵ U ($k=2$)
GBW04234	1.10109×10^{-2}	5.0×10^{-6}	1.6×10^{-4}	1.6×10^{-4}	$1.101\times10^{-2}\pm3.3\times10^{-4}$
GBW04238	6.6048×10^{-3}	3.3×10^{-6}	9.9×10^{-5}	9.9×10^{-5}	$6.60\times10^{-3}\pm2.0\times10^{-4}$
GBW04240	2.8893×10^{-3}	1.4×10^{-6}	5.0×10^{-5}	5.0×10^{-5}	$2.89\times10^{-3}\pm1.0\times10^{-4}$
NINT-1#	3.8359×10^{-3}	1.6×10^{-6}	1.1×10^{-6}	2.0×10^{-6}	$3.8359\times10^{-3}\pm4.0\times10^{-6}$
NINT-2#	4.5001×10^{-4}	6.8×10^{-7}	1.3×10^{-7}	6.9×10^{-7}	$4.500\times10^{-4}\pm1.4\times10^{-6}$
NINT-3#	1.80190×10^{-2}	3.6×10^{-6}	1.6×10^{-6}	3.9×10^{-6}	$1.80190\times10^{-2}\pm7.9\times10^{-6}$

表 7 ²³⁵U/²³⁸U 分析结果

Table 7 Determined results of ²³⁵U/²³⁸U

样品	²³⁵ U/ ²³⁸ U 平均值	A 类标准不确定度	B 类标准不确定度	合成标准不确定度	²³⁵ U/ ²³⁸ U 结果
Sample	Average of ²³⁵ U/ ²³⁸ U	μ_A	μ_B	μ	Reported ²³⁵ U/ ²³⁸ U ($k=2$)
GBW04234	4.4564×10^{-2}	8.5×10^{-6}	2.8×10^{-5}	2.9×10^{-5}	$4.4564\times10^{-2}\pm5.9\times10^{-5}$
GBW04238	2.54188×10^{-1}	2.8×10^{-5}	1.9×10^{-4}	1.9×10^{-4}	$2.5419\times10^{-1}\pm3.8\times10^{-4}$
GBW04240	1.04865×10^1	1.2×10^{-3}	2.4×10^{-2}	2.4×10^{-2}	$1.0486\times10^1\pm4.9\times10^{-2}$
NINT-1#	2.00117×10^0	2.1×10^{-4}	3.0×10^{-4}	3.7×10^{-4}	$2.00117\times10^0\pm7.4\times10^{-4}$
NINT-2#	1.91657×10^0	2.9×10^{-4}	2.9×10^{-4}	4.1×10^{-4}	$1.91657\times10^0\pm8.2\times10^{-4}$
NINT-3#	1.32421×10^{-1}	1.5×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.5×10^{-5}	$1.3242\times10^{-1}\pm5.0\times10^{-5}$

量浓缩铀样品中²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U比值的方法,结果列于表8。需要说明的是,测量不确定度主要来自仪器本底、记忆效应和弱信号统计的不确定度:1)独立测量过程中, m/z 230.0、231.0处的本底信号最高值分别是3.3和0.3,样品中²³⁵U或²³⁸U的上机信号可配置至约 6×10^9 ,本底对²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U定年结果的影响分别小于0.07 a和0.17 a,如果认为高于本底3倍的信号强度为有效信号,则²³⁰Th(10)和²³¹Pa(0.9)对应的²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U定年探测限分别是0.2 a和0.5 a;2)方法的精密度受弱信号测量的限制,比值测量的RSD按2.4%计算,参考NINT-2#的结果,计算得到

²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U定年不确定度分别是0.32 a和0.29 a,按不确定度分量之间的相关性为0,则合成的²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U定年不确定度分别是0.65 a (2 σ)和0.67 a (2 σ)。在此不确定度范围内,NINT-2#和NINT-3#的²³⁰Th-²³⁴U和²³¹Pa-²³⁵U模式年龄结果一致,NINT-1#的²³⁰Th-²³⁴U模式年龄比²³¹Pa-²³⁵U偏高。考虑到NINT-1#的²³²Th信号强度最强,推测是在六氟化铀产品制备过程中残留或沾污了钍,也有可能是在样品保存和化学处理过程中引入钍。3个样品年龄诊断结果的平均值为11.9 a,据此推断最后1次分离纯化时间是2009年左右。

表8 浓缩铀样品溶液中²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U及生产年龄测量结果
Table 8 ²³⁰Th/²³⁴U, ²³¹Pa/²³⁵U and model ages of the enriched uranium materials

样品 Sample	²³⁰ Th	²³¹ Pa	²³² Th	²³⁰ Th/ ²³⁴ U	$t_{\text{U-Th}}/\text{a}$	²³¹ Pa/ ²³⁵ U	$t_{\text{U-Pa}}/\text{a}$	$t_{\text{U-Th}}$ 与 $t_{\text{U-Pa}}$ 的相对偏差
								Relative error of $t_{\text{U-Th}}$ and $t_{\text{U-Pa}}/\%$
NINT-1#	1.26×10^3	66.7	1.22×10^5	3.534×10^{-5}	12.52	1.092×10^{-8}	11.09	-11.4
NINT-2#	1.08×10^3	60.1	1.95×10^3	3.684×10^{-5}	13.05	1.182×10^{-8}	12.00	-8.0
NINT-3#	1.90×10^3	67.0	1.60×10^4	3.219×10^{-5}	11.40	1.105×10^{-8}	11.21	-1.6

3 结论

本研究应用MC-ICP-MS和ICP-QQQ-MS联合表征了浓缩铀材料中铀同位素丰度比值、²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U原子物质的量比值及其生产年龄等内源信息,并初步开展核取证溯源分析。结果表明,该技术途径克服了 $10^{-9}\sim 10^{-7}$ 量级极低丰度²³³U的快速分析难题,报道了GBW04234、GBW04238和GBW04240中的²³³U/²³⁵U比值,填补了数据空白。不经分离纯化流程、同时测定浓缩铀材料中的²³⁰Th/²³⁴U和²³¹Pa/²³⁵U并诊断铀年龄,有效避免了传统分析方法面临的稀释剂制备、标定以及流程耗时等问题,年龄诊断的不确定度分别达到0.65 a (2 σ)和0.67 a (2 σ),仅略高于经典同位素稀释质谱法的定年不确定度(约0.4 a)。在浓缩铀材料的核取证实验室表征过程中,如果采用该技术进行铀同位素丰度分析和铀年龄诊断,固体样品和溶液样品分析耗时可分别小于1周和24 h,还可准确地解释种类及其可能用途,关联是否

经历反应堆辐照和材料生产时间等重要信息,为核取证表征、数据解析和归因提供可靠数据。本文建立的技术途径分析速度快、结果准确、精密度高,可为核取证、核保障监督和铀浓缩同位素标准物质研制定值等提供借鉴和技术支持。

参考文献:

[1] MARK D S, JOHN A, JULIANNA F, JACQUELINE L K. Recent advances in nuclear forensic chemistry[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93: 3-22.

[2] VITALY F. “新”核取证:出于安全目的的核材料分析[M]. 马锋,韩锋,师全林,译. 北京:科学出版社,2021.

[3] ELIZABETH K, MICHAEL J K, KAITLYN T, RUTH K, EMMA Y. Nuclear forensics: scientific analysis supporting law enforcement and nuclear security investigations[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88: 1 496-1 505.

[4] 姜小燕,李力力. 铀矿石浓缩物的核法证学地理

- 溯源研究现状[J]. 原子能科学技术, 2021, 55(2): 200-210.
- JIANG Xiaoyan, LI Lili. Review of geological traceability of uranium ore concentrate in nuclear forensics[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2021, 55(2): 200-210(in Chinese).
- [5] 徐江, 汪伟, 席瑞阳, 栗永阳, 王文亮, 李志明, 翟利华, 方随, 张海涛, 凡金龙, 王玉凤. 铀材料中杂质钍的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值指纹分析研究[J]. 分析化学, 2022, 50(2): 310-316.
- XU Jiang, WANG Wei, XI Ruiyang, SU Yongyang, WANG Wenliang, LI Zhiming, ZHAI Lihua, FANG Sui, ZHANG Haitao, FAN Jinlong, WANG Yufeng. Fingerprinting of $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ in uranium materials for nuclear forensic[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2022, 50(2): 310-316(in Chinese).
- [6] SLOBODAN V J, PETER K W, ALLAN J P, AMY M G, PASCAL G, FABIEN P, MAGNUS H, ANDREW J S, VLADIMIR S, TARA K, KIMBERLY K, TASHI P D, MICHAEL K, ROSS W W, KERRI C T, NEIL J M, JOSH K, AMETHYST W, DARRELL K, ANNE L F, AMELIE H, NOELLE A, MARIE C V, MARIA W, IVAN A E, KIRILL D Z, JON M S, OLIVIA M, FIONA T. Uncovering uranium isotopic heterogeneity of fuel pellets from the fifth collaborative materials exercise of the Nuclear Forensics International Technical Working Group[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, 326: 1 853-1 866.
- [7] 姜小燕, 朱留超, 张燕, 赵永刚, 王凡, 王同兴. 铀芯块的核法证分析及初步溯源[J]. 原子能科学技术, 2020, 54(2): 373-378.
- JIANG Xiaoyan, ZHU Liuchao, ZHANG Yan, ZHAO Yonggang, WANG Fan, WANG Tongxing. Study on nuclear forensic analysis and preliminary attribution of uranium pellet[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2020, 54(2): 373-378(in Chinese).
- [8] 姜小燕, 李力力, 杜志明. 铀矿石浓缩物的地理溯源特征属性分析技术研究现状[J]. 原子能科学技术, 2020, 54(11): 2 014-2 023.
- JIANG Xiaoyan, LI Lili, DU Zhiming. Research status of geological traceability analysis of uranium ore concentrate[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2020, 54(11): 2 014-2 023(in Chinese).
- [9] 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. 铀颗粒物质中 ^{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): 020 801.
- 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): 020 801(in Chinese).
- [10] 黄声慧, 常利, 陈彦, 赵立飞, 朱留超, 赵兴红, 赵永刚. $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$ 质谱法测铀年龄[J]. 核化学与放射化学, 2017, 39(5): 368-372.
- HUANG Shenghui, CHANG Li, CHEN Yan, ZHAO Lifei, ZHU Liuchao, ZHAO Xinghong, ZHAO Yonggang. Determination of uranium age by measuring $^{235}\text{U}/^{231}\text{Pa}$ with mass spectrometry[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2017, 39(5): 368-372(in Chinese).
- [11] 邵学鹏, 王昌斌, 汤磊, 杨天丽, 罗立力, 刘雪梅, 龙开明. 核取证的常用分析技术与研究进展[J]. 核科学与工程, 2015, 35(4): 757-765.
- SHAO Xuepeng, WANG Changbin, TANG Lei, YANG Tianli, LUO Lili, LIU Xuemei, LONG Kaiming. Analytic techniques and progress in nuclear forensic[J]. Nuclear Science and Engineering, 2015, 35(4): 757-765(in Chinese).
- [12] AMY M G, AMÉLIE H, WILLIAM S K, MASA AKI M, AYAKO O, FABIEN P, KERRI C S, ROBERT E S, ROSS W W. Round-robin ^{230}Th - ^{234}U age dating of bulk uranium for nuclear forensics[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2016, 307: 2 055-2 060.
- [13] 徐江, 李志明, 施艳梅, 沈小攀, 张海涛, 周国庆, 王群书. 铀材料 4 条衰变链的年龄诊断方法研究[J]. 分析化学, 2013, 41(11): 1 675-1 680.
- XU Jiang, LI Zhiming, SHI Yanmei, SHEN Xiaopan, ZHANG Haitao, ZHOU Guoqing, WANG Qunshu. Study of plutonium age diagnosis method from 4 decay chain[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(11): 1 675-1 680(in Chinese).
- [14] JOHN M R, KERRI C T, KELLY C M, AMY M G, ROSS W W. Application of the ^{226}Ra -

²³⁰Th-²³⁴U and ²²⁷Ac-²³¹Pa-²³⁵U radiochronometers to uranium certified reference materials[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017, 314: 2 459-2 467.

[15] 汪伟,徐江,翟利华,沈小攀,袁祥龙,韦冠一,方随,邓虎,李志明. MC-ICP-MS 测量铀中低丰度铀同位素[J]. 质谱学报,2019,40(6):518-524. WANG Wei, XU Jiang, ZHAI Lihua, SHEN Xiaopan, YUAN Xianglong, WEI Guanyi, FANG Sui, DENG Hu, LI Zhiming. Determination of minor isotope ratios in uranium by multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019, 40(6): 518-524(in Chinese).

[16] 叶德培. 测量不确定度[M]. 北京:国防工业出版社,1996:14-30.

[17] SMIRNOV A Y, SULABERIDZE G A, ALEKSEEV P N, DUDNIKOV A A, NEVINITSA V A, PROSELKOV V N, CHIBINYAEV A V. Evolution of isotopic composition of reprocessed uranium during the multiple recycling in light water reactors with natural uranium feed[J]. Physics of Atomic Nuclei, 2012, 75(13): 1 616-1 625.

(收稿日期:2023-04-27;修回日期:2023-06-30)