

铀、钚同位素质谱分析技术及其在核反恐中的应用

杨天丽, 龙开明, 汤磊, 刘雪梅, 刘钊

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

The Application of Mass Spectrometry Analysis for Uranium and Plutonium Isotopes

YANG Tian-li, LONG Kai-ming, TANG Lei, LIU Xue-mei, LIU Zhao

(Institution of Nuclear Physics and Chemistry of CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: In this article the recent work done by our group have been introduced, which are mass spectrometry technique of the trace level Plutonium isotopic abundance ratio for environmental sample, the determining of individual particle consisting of uranium and mass spectrometry measurement of uranium isotopic ratio for swipe sample. Meanwhile, here narrates the application of these mass spectrometry analysis techniques in the field of against the international nuclear terrorism such as the identification and attribution for intercepted nuclear materials, environment sample of post-detonation analysis etc.

Key words: uranium; plutonium isotopes; mass spectrometry

中图分类号: O 657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997 (2008) 增刊-71-04

核科学技术的形成和发展对人类认识微观物质结构和开发, 利用核能起到重要的作用。早期的质谱学是核科学技术的一个重要组成部分, 并随着核科学的发展而逐渐形成一门重要的同位素分析技术。在整个核工业体系中, 从地质、探矿、采矿、冶金、铀同位素分离、反应堆元件加工到核燃料后处理工艺各环节, 以及各种核产品的质量监测、反应堆燃料的测定等多种基础研究和应用研究中, 铀的同位素分析仍然几乎完全由质谱分析法承担。我国从60年代初期开展钚的分析工作, 围绕着反应堆运行、辐照核燃料后处理, 对钚的分析方法进行了研究。为配合核燃料后处理工厂的生产, 开展了钚生产过程中的控制分析和产品分析、核物料衡算分析, 不但要求分析物料中钚含量和杂质含量, 而且还要求测定钚同位素组成。为了监测核试验、核电站以及其他核设施对环境的污染, 利用同位素稀释质谱分析对环境样品和生物样品中钚含量进行精确分析。由于科学技术的飞跃发展以及在目前国际核技术、核材料新发展态势下, 痕量、超痕量分析和分离手段不断更新, 并向高灵敏度和多元素同时测定的方向发展, 促进痕量、超痕量铀、钚同位素分析技术研究, 并在新的方向和领域中得以应用。本工作叙述了课题组在环境取样、核材料部分属性等质谱分析技术所取得的研究成果, 讨论了这些分析技术在核反恐领域的应用。

1 环境取样分析技术

针对从环境中取到的样品, 如植物、土壤和水等, 采用总体分析技术分析样品中的钚同位素丰度、钚含量。针对可疑核设施或可疑核活动而获得擦拭样品, 开展粒子分析技术分析微粒样品中铀同位素比值。

1.1 总体分析技术

总体分析技术中化学纯化与质谱分析技术是探测环境样品中痕量或超痕量 Pu 同位素丰度比的关键。采用阴离子交换法和 TTA 萃取法相结合的联合去污方法,实现了毫克量级铀中纳克量级钷的分离和提纯,铀的去污系数达到 10^6 ,钷的化学流程产额大于 90%^[1]。

某些特殊样品中钷含量为 pg 量级,采用热表面电离质谱计测量超痕量 Pu 钷同位素丰度比是一种技术挑战。与痕量 Pu 同位素丰度比测量相比,分析技术中包括 3 个核心内容:第一,选用活性炭粉作为钷的电离增强剂,同位素测量效率(电离效率、传输效率和探测效率乘积)可达到 10^{-3} ,提高钷的探测能力;第二,基于全蒸发测量技术,建立积分数据处理方法,消除质谱分析中出现的同位素分馏效应,测量的同位素比值准确可靠^[2];第三,本底干扰技术的研究是该研究中的一个亮点。传统分析中认为干扰离子源自多原子团离子,现在怀疑干扰离子源自样品承载带材质 Re 与带中杂质元素形成的双原子分子离子(如 CrRe^+ 、 FeRe^+ 等)。为此,开展实验验证双原子分子离子存在的可能性,同时也从理论角度给予支持。研究表明,Re 与带中杂质元素形成的双原子分子离子是干扰离子。结合这 3 方面,6.8 pg Pu 同位素丰度比测定的 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 的标准不确定度可达到 0.83%。

1.2 粒子分析技术^[2]

粒子分析技术是近几年开展的工作,基本方法是裂变径迹与热表面电离质谱联用法。尽管所选用的不是新方法,但许多改进的技术细节使该分析方法的效率得以提高。首先,擦拭样品中微粒与擦拭载体灰化分离中,灰化温度降低至 400 °C,灰化时间保持 6 h。这样的分离效果既能使微粒充分从载体上分离,又能避免多个微粒团聚;其次,微粒接受热中子辐照后进行化学刻蚀前必须与径迹探测器分离。配制的火棉胶混合液具有很好的弹性,在分离过程中火棉胶形成的膜变形小,并且能够接受低功率激光对它的烧蚀,为后期的含铀微粒定位提供了保障;第三,基于火棉胶混合液的特点,根据微粒将的相对分布、微粒距标记的位置,建立了非复位定位技术。这种方法对含铀微粒定位准确率高,减少了后期质谱分析的工作量。另外,由于课题组不具备微操作系统,摸索并建立了手工挑选、转移感兴趣的微粒至质谱分析样品载带上以及质谱制源、质谱测量等。根据热表面电离质谱计的分析能力,该方法分析铀同位素比值的微粒直径可低至 4 μm 。

2 钷材料年龄属性分析^[3]

钷材料生产时间定义为钷-钷分离纯化时刻与测量时刻之间的时间,基本原理是利用钷材料中的同位素 ^{241}Pu 衰变成 ^{241}Am ,分析钷材料中的 ^{241}Am 与 ^{241}Pu 的原子数比值进行钷材料的生产时间判断,其生产时间 t 见式(1):

$$t = \frac{\ln \left(1 + \frac{\lambda_1 - \lambda_1'}{\lambda_1} \times R_{\text{Am/pu}} \right)}{\lambda_1 - \lambda_1'} \quad \text{式(1)}$$

式中 t 为钷的生产年龄; λ_1 为 ^{241}Pu 的衰变常数; λ_1' 为 ^{241}Am 的衰变常数; $R_{\text{Am/pu}}$ 为样品中 ^{241}Am 原子数与 ^{241}Pu 原子数的比值。

研究中选择已知生产年龄的钷样品,使用 10 ng 量级的钷样品量,制备成 3 个玻璃源;使用 10 ng 量级的钷样品量,经阴离子交换进行 Am、Pu 分离后制备 3 个电镀源。用 α 谱仪测量了 ^{238}Pu 与 ($^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$) 的放射性比值和 ($^{241}\text{Am} + ^{238}\text{Pu}$) 与 ($^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$) 的放射性比值,每个样品进行 6 次测量,测量结果采用 GP(几何级数)法处理,不确定度由 6 次测量的平均值的标准不确定度和 1% 的系统不确定度组成,平均值的计算采用加权平均的方法计算。 α 谱仪测量后的电镀源片,用硝酸洗脱钷样品,制成质谱分析用源,经涂样后,送入 MAT-262 质谱计进行测量, ^{239}Pu 采用法拉弟杯接收, ^{240}Pu 和 ^{241}Pu 采用离子计数器接收, ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 同时接收, ^{241}Pu 采用峰跳接收,测量结果为 3 个样品的平均值。该分析方法得到的年龄与实际年龄完全一致。

3 同位素质谱分析技术在核反恐领域中的应用

随着国际恐怖主义日益猖獗,核恐怖活动已成为当前恐怖主义的新特征,是国际公共安全面临的一个新的严重威胁。目前人类共同面临的核恐怖活动主要有(1)偷窃和爆炸核武器;(2)偷盗、走私、购买核材料自行制造粗糙、低技术含量的核装置(IND);(3)袭击或破坏核设施、放置核材料场所、核材料运输,产生大量放射性物质泄漏;(4)偷窃放射性材料,构造放射性散布装置即“脏弹”(RDD)。在阻止和打击核恐怖活动第三道防线主体的核法医学中,同位素质谱分析作为一种高灵敏、高精度技术手段,可获得特殊核材料(浓缩铀和钚)的许多重要特征,为反对核恐怖活动、维护国家核安全发挥新的作用。

3.1 截获疑似核材料的鉴定与溯源^[4]

各种形式的核材料都可能成为恐怖分子偷盗,走私,购买核材料的对象。针对中途截获的核材料或放射性材料,核法医学调查运用和发展破坏性和非破坏性分析手段,分析材料的物理、化学和同位素等多项性质,获得材料的本质特征,结合传统的法医调查和非核材料调查,追溯截获材料属于哪个合法核材料控制点、罪犯是谁等信息,推断材料将要经历的处理过程等,为当局提供高置信度调查结果,促使当局作出反应,达到打击核恐怖事件,阻止核材料的扩散,维护国家安全等目的。

对已初步确定的核材料,通过质谱分析手段获得材料中铀或钚同位素比、材料的生产年龄、痕量元素组分等多种特征。就分析技术而言,可将其分为两大类:总体分析和微分析。总体分析是分析样品材料中元素组成和同位素分布的总体特征。如果材料是不均匀的,仅采用总体分析可能模糊材料中某些局部组分的重要特征。采用成像工具放大材料形貌,观察样品的同质性或异质性。如果发现样品的空间或组织结构有差异情况须通过微分析定量或半定量给出大量材料中有差异的组分特征。例如,可采用质谱计、SEM或电子微探针等进行微区分析。

核材料中不同的同位素组分表征不同的材料特征,为核材料溯源提供依据。

铀特征的潜在源头:早期铀矿石中铀同位素的差异(变化),用于浓缩过程的铀的处理历史。天然铀中存在相应浓度的 ^{234}U 、 ^{235}U 和 ^{238}U 同位素,不同产地的铀矿中同位素分布是变化的。对于 ^{234}U ,它是通过 ^{238}U 的一系列衰变生成的,衰变平衡时丰度约0.005%。但是,经过化学和成矿过程后,任意地理位置的 ^{234}U 浓度不一定是恒定的,变化范围可达到 $\pm 10\%$ 。分析截获的天然铀样品(矿石或冶炼产品)中同位素分布,特别是 ^{234}U 浓度,可鉴定出样品的大致来源。但是,一旦铀经过中子辐照或被浓缩, ^{234}U 浓度鉴定材料的来源就可能失效。

由于铀矿石量有限,核武器国家在某些情况下采用“双重”路径生产易裂变材料:铀首先用于产钚堆, ^{235}U 浓度仅由0.7%消耗至0.6%。钚和铀然后从乏燃料中提取出来,经过后处理的铀又用于HEU生产的燃料。浓缩铀中非天然同位素 ^{236}U 的存在是揭示铀以前是否经过反应堆辐照的指示剂。另一个标识经过后处理的铀指示剂是痕量 ^{232}U 。假定天然铀材料的燃料在进入反应堆辐照产钚前放置一段时间内, ^{235}U 经 ^{231}Th 衰变成 ^{231}Pa 。燃料置入反应堆暴露在中子流, ^{231}Pa 转变成 ^{232}Pa ,再迅速衰变成 ^{232}U 。通过辐照天然铀燃料,增加了燃料中 ^{232}U 的量。作深度分析时必须考虑 ^{232}U 的量。

钚同位素主要由(最初生产钚的)铀燃料的燃耗和类型决定。一般说来,同位素也取决于反应堆的类型和运行历史。因此,即使2个钚样品在一方面是相似的,如都有相同含量的 ^{239}Pu ,它们的起源仍然要依赖同位素比来鉴定。随着钚材料年龄的变化(主要是 ^{241}Pu 的衰变),钚同位素发生变化。 ^{241}Am 作为年龄指示剂能判定材料最后一次纯化距分析时的时间间隔。另外, $^{238}\text{Pu}/^{241}\text{Pu}$ 可作为反应堆中子谱硬度的一个指标, $^{242}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ 可用于测燃料的燃耗。并且有数据表明,Pu同位素特征可区分从快增殖堆、低浓铀材料的轻水堆和以天然铀为燃料的反应堆等生产出的武器级Pu,这些信息有助于对已判定为钚材料的截获样品进行溯源。

3.2 核恐怖活动中已释放核材料的环境取样^[4]

恐怖组织或分子利用非法获取的核材料制造简单的放射性武器(RDD),并在人口密集的公众

场所或重要的生活设施实施爆炸, 放出大量有害的放射性物质, 利用这些物质现实和潜在的危害作用, 对人、环境和社会造成极大的危害, 并由此引起人们“心理恐慌”也是恐怖活动的效果之一。尽管目前国际上还未见 RDD 袭击事件发生的报道, 但是必须建立可行的国家 RDD 事件紧急预案, 通过现场处置与分析, 及时判定恐怖事件性质, 以供当局政府及时作出反应。

核爆炸后首先收集残骸样品, 这些残骸是爆炸产生的热等离子体冷凝物。残骸中有一部分与熔融岩石中象玻璃的材料混和并保留在爆炸的弹坑里。大部分爆炸后的核装置残骸进入空气, 浓积在空中尘埃粒子上, 以沉降物回落到爆炸点的下风区域。有些以云的形式悬浮在大气中随风向流动。采集环境样品, 既要选取弹坑中的裂变碎片和装置的原始材料, 也要在沉降区采集(包括植被、土壤、水源、建筑物、公共设施等等), 有时收集放射云样品。在浓积过程有些元素浓积的快, 造成化学分凝, 这种样品中有较多难熔的元素。放射云样品中有更多的易挥发元素, 残骸中化学组成以及分凝前裂变碎片中同位素比值的差异是核法医调查的重要数据。

当发生核事件时, 必须快速判断损害是否与核裂变有关, 如果临时组装的核装置是哑炮或只产生了非常小当量核爆, 要决定事件核装置的类型。其次, 判定炸弹的主要燃料是铀或钚材料, 再分析材料的同位素组分, 可对爆炸核材料可能的来源进行分析。因为国际上有 7 个国家已成功爆炸过钚弹, 有 6 个国家可处理充足的反应堆级钚为武器所用, 40 多个国家拥有足量的高浓铀可作一至多个核武器。同时, 对爆炸区域不同深度和广度采集样品, 判断爆炸事件损伤和污染程度, 为事后的环境核污染处理与监控提供参考。

4 结束语

环境样品的总体分析和粒子分析技术是本课题组近几年内发展起来的。联合活性炭粉法, 积分法数据处理和本底扣除技术等可实现环境样品中 pg 量级钚的 TIMS 质谱分析。粒子分子技术中, 在改进了微粒沉积介质配方后建立的含铀微粒非原位定位技术后, 基于 TIMS 分析能力可测量粒径为 4 μm 的含铀微粒中铀同位素比值。结合已经成熟的痕量铀、钚质谱分析方法, 不仅在常规的应用领域继续发挥着它的作用, 而且在核反恐方面有助于核材料鉴定与溯源以及核恐怖活动中已释放核材料的环境取样, 以促使当局及时作出反应, 维护国家核安全。

参考文献:

- [1] 刘雪梅, 龙开明, 杨天丽. 超痕量钚同位素的热表面电离质谱分析研究[J]. 中国核科技报告, 2008, 1: 54-59.
- [2] 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.
- [3] 龙开明, 刘雪梅, 杨天丽. 等. 钚材料生产时间测定技术研究[J]. 首届核化学与放射化学青年学术交流会, 2006.
- [4] NuclearForensics role, state of the art, program needs. Joint working group of the American physical society and the American association for the advancement of Science. www.aaas.org/cstsp.