

擦拭样品中铀微粒甄别技术的研究

杨天丽 刘雪梅 刘 钊 汤 磊 龙开明

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所 绵阳 621900)

摘要 基于裂变径迹原理对擦拭样品中微米量级铀微粒筛选技术进行了研究。研究内容包括擦拭样品与载体分离、样品在裂变径迹片上沉积、样品辐照以及化学刻蚀、铀微粒筛选等。文章中对各实验环节进行细致描述和讨论。研究发现：(1)以无尘滤纸、脱脂棉、Texwipe 牌 TX304 型棉布为擦拭载体的样品经过 400℃ 6 h 灰化为较好的分离方法；(2)经热中子辐照和化学刻蚀后裂变径迹主要呈星状和坑状。其中 ^{235}U 含量高的微粒对应于坑状径迹，含量低的微粒对应于星状径迹；(3)采用新的定位方法能够筛选出铀微粒。

关键词 擦拭样品，铀微粒，裂变径迹

中图分类号 O657.6, O571.43, X132

海湾战争后，特别是伊拉克秘密核计划暴露以来，国际原子能机构加强对民用核技术转换为军用核技术的监控，制定 93+2 计划以提高尽早探测核活动转为军用的能力^[1,2]。该计划关键技术之一是对核设施周围进行擦拭样品分析。擦拭样品分析包括总体分析和粒子分析。总体分析是对整个样品的分析。通常采用 γ 射线谱或同位素稀释热电离质谱，分析测量结果代表所含材料的平均值。粒子分析是针对样品中单个微粒进行探测和分析，提供的是这些粒子中 U 或 Pu 的同位素比值。核查人员采集到样品后进行总体分析还是粒子分析取决于取样目的和样品的放射性水平。国际原子能机构核查人员在受检核场址(如浓缩铀厂)内部取擦拭样品或在核场址附近取其它环境样品(土壤、植被和排污液)，并分派到下属的网络分析实验室(NWAL)进行铀的同位素分析。分析结果可表明受检核场址的活动特征，进而可探测是否存在未申报的核材料以及已经进行或正在进行未申报的核活动。

粒子分析针对粒径为微米量级的粒子进行，操作难度非常大，研究工作极具挑战性。由于擦拭样品中含有数以千计的微粒(包括灰尘、含铀微粒、金属颗粒等)，必须先要在大量的粒子中筛选出含铀微粒，然后再对感兴趣的微粒分析铀同位素比值。目前微粒筛选技术主要有：X 射线荧光谱法、同步辐射 X 荧光分析技术、带电子探针的扫描电镜、裂变径迹技术等^[3-5]，其中裂变径迹法因能有效判定铀元素是否存在、所需要的实验设备相对简单、投入较少等特点，在定性分析含铀微粒方面有很好的使用

价值，本研究中采用了此技术来筛选含铀微粒。同时，还发展了非复位定位技术使含铀微粒与裂变径迹一一对应，将感兴趣的微粒移出后通过热表面电离质谱仪测量了含铀微粒中 ^{235}U 与 ^{238}U 的比值。

1 实验原理

对擦拭样品进行分析，最具挑战性的是在数以千计的微粒样品中挑选出感兴趣的铀微粒。如何做到有的放矢？研究中采用裂变径迹法，通过对擦拭样品中的微粒进行一定剂量的热中子辐照，经化学刻蚀后观察裂变径迹片上有无刻蚀痕迹，有明显痕迹者对应的微粒被认定为铀微粒(见图 1)。

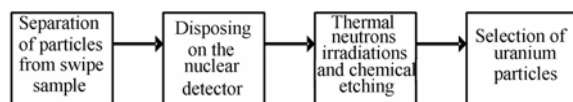


图 1 裂变径迹法筛选擦拭样品中铀微粒的过程

Fig.1 The scheme of selection of uranium particles by fission track technique

2 实验器材

擦拭载体：无尘滤纸、脱脂棉、Texwipe 牌 TX304 型棉布；

裂变径迹片：Lexan 牌聚碳酸酯片；

化学试剂：化学纯液体火棉胶、乙醇、邻苯二甲酸二丁脂；

微粒样品：粒径 1—20 μm 的氧化铀标准粉末。

3 实验步骤

3.1 擦拭样品与载体分离

实验分别选用无尘滤纸、脱脂棉、Texwipe 牌 TX304 型棉布等三种材料作为擦拭载体, 擦取粒径 1—20 μm 的氧化铀标准粉末样品。以酒精作为擦拭样品的惰性溶剂, 采用超声水浴、灰化和燃烧三种方法进行样品与载体分离研究。

超声水浴法: 在石英烧杯中加入适量的惰性溶剂, 将擦拭样品静放在杯中, 10 min 后将装有样品和惰性溶剂的烧杯放置于超声波振荡仪内振荡, 30 min 后发现微粒从载体上分离下来的很少, 继续振荡 30 min 后效果仍不明显。

灰化法: 将载有擦拭样品的石英烧杯放入马弗炉内, 分别在 400—800 $^{\circ}\text{C}$ 范围内进行灰化。实验发现: 样品在 800 $^{\circ}\text{C}$ 灰化经 3 h 后, 三种载体的擦拭样品微粒与载体均可完全分离, 载体残留物少, 呈粉末状, 能被惰性溶剂均匀分散, 但样品中微粒有严重聚团现象; 样品在 700 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 灰化 6 h, 三种灰化条件下三种载体的擦拭样品微粒与载体均可全分离, 载体残留物随温度降低而增多, 样品中微粒聚团现象随温度降低而减少; 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 灰化 6 h, 微粒与载体能很好分离, 载体残留物较多, 但在惰性溶剂中能很好地被分散, 聚团现象很少(见图 2)。

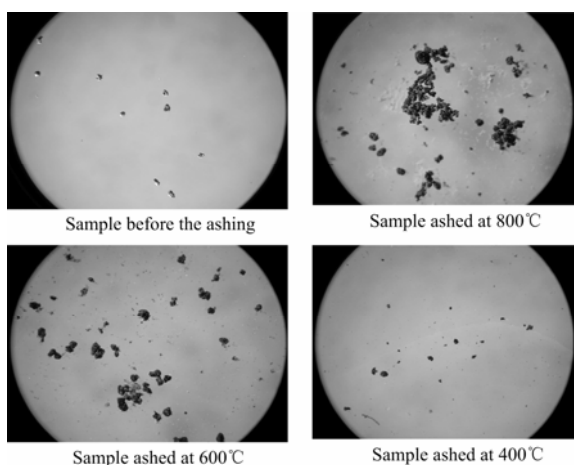


图2 擦拭样品灰化前、后状态(放大倍数: 290)
Fig.2 Swipe samples before ashing and after ashing at different temperatures (magnification: 290)

燃烧分离法: 将擦拭样品在空气中直接燃烧, 发现载体燃烧速度较快, 载体残留物少且能被惰性溶剂均匀分散, 但有少量样品在载体火焰温度下被损失。

基于上述实验现象和实验要求, 本实验采用灰化法作为载体与样品的分离方法, 推荐 400 $^{\circ}\text{C}$ 、6 h

灰化条件为较好的分离条件。

3.2 微粒样品的沉积

分离后的微粒样品转移至离心试管中经 10 min 离心分离。观察样品发现: 微粒样品下沉至试管底部, 载体残渣悬浮在试管中。用移液管每次从试管底部吸出少量微粒样品缓慢滴落在裂变径迹片上, 尽可能使微粒在径迹片均匀分布, 直到微粒样品完全被沉积在多个径迹片上。

配置三种不同的沉积介质。第一种是化学纯火棉胶、第二种是在化学纯火棉胶中加入一定比例的乙醇、第三种是在配有一定比例乙醇的火棉胶中加入适量的邻苯二甲酸二丁酯。

将上述三种沉积介质直接涂敷在样品表面并依次标记为 1、2、3 号样品。观察发现: 1 号样品 10 min 后胶体变干呈膜状。静放 4—5 h 后, 薄膜与基片自然剥离, 薄膜残片易脆, 微粒与基片发生相对位移; 2 号样品 30 min 后胶体变干呈膜状。静放 15 h 后, 薄膜与基片自然剥离, 薄膜残片易脆, 微粒与基片发生相对位移; 3 号样品 1 h 后胶体变干呈膜状。静放 48 h 及以上时间后, 样品微粒被胶体牢固粘在基片上。用刀片将膜与基片分离, 膜不变形、具有韧性, 且微粒粘在薄膜底面。完全满足微粒沉积要求。因此选择第三种配比方案的介质沉积微粒。

3.3 热中子辐照

将沉积后的样品放置 300 $^{\circ}$ 反应堆进行热中子辐照。样品由气压运输管送进堆芯中。辐照的时间取决于粒径的大小、 ^{235}U 的浓缩度以及每个微粒需要产生的径迹数(见公式 1)。

$$N_T = \varepsilon t \Phi_{n_{\text{thermo}}} \sigma_{235\text{U}} N_{235\text{U}} \quad (1)$$

式中, N_T : 每个微粒产生的径迹数; ε : 实验效率(假定为 1); $\Phi_{n_{\text{thermo}}}$: 热中子注量率; $\sigma_{235\text{U}}$: ^{235}U 的热中子吸收截面(586 b); $N_{235\text{U}}$: 每个微粒中所包含的 ^{235}U 的原子数; 假设微粒为均匀球体, 粒径 d 的单位为 μm , 微粒为均匀球体, ^{235}U 的浓度 A 为 1%, 每个微粒中所包含的 ^{235}U 的原子数 $N_{235\text{U}}$ 由公式(2)得到:

$$N_{235\text{U}} = \frac{1}{2} \pi d^3 \rho \frac{N_A}{M_{\text{U}_3\text{O}_8}} A \quad (2)$$

式中, ρ : U_3O_8 的密度; N_A : 阿佛加德罗常数; $M_{\text{U}_3\text{O}_8}$: U_3O_8 的分子量。

若将每个微粒的径迹数控制在 20 左右, 则可计

算所需的热中子通量约为 10^{14} cm^{-2} 。实验中中子注量率: $1.07 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 辐照时间为 10 min (不确定度 10%, $k=2$)。

3.4 化学刻蚀

辐照后的裂变径迹片由无色透明变为浅棕色透明。样品放置在光学显微镜下观察, 发现大部分微粒周围的径迹片以及沉积介质膜没有明显变化, 但个别大颗粒周围具有分散、不对称的折射光线(见图 3)。其原因还不很清楚, 但一种可能性为: 辐照前沉积介质和样品颗粒紧密结合, 沉积介质在径迹片上形成光滑无划痕的薄膜, 对入射光无折射作用。辐照后, 大粒子团中 ^{235}U 的含量高, 发生诱导裂变的数量多, 释放出的裂变碎片可能向背离径迹片的 2π 角任意方向分散, 具有足够高能量的碎片在介质膜中运动时破坏了膜中分子排列, 在介质膜的内表面留下不均匀的痕迹。当光线照射时, 膜内的痕迹起到棱镜的作用, 在微粒周围出现分散的折射光。若要得到正确的解释还需作进一步的研究。绝大部分微粒周围没有明显的裂变痕迹, 必须将径迹片经过化学刻蚀处理。

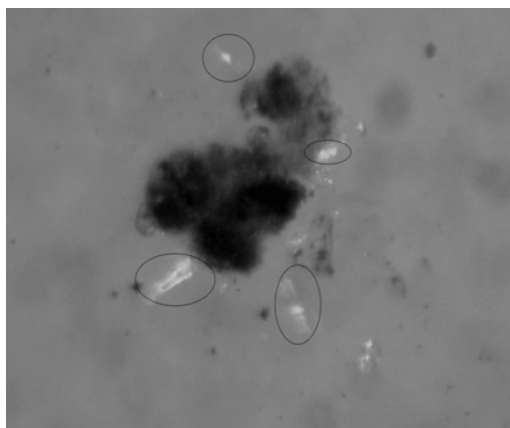


图 3 辐照后具有折射光线的大粒子团(小圈内是折射光, 放大倍数 288)

Fig. 3 The big particles with refractive light after irradiation (magnification: 288)

将辐照后的径迹片水平放置, 用刀片将含有微粒的介质膜与径迹基片轻轻剥离, 并将薄膜平放在干净的径迹片上。配置 6.5 mol/L KOH 溶液加热并保持 60°C 。分离后的径迹片放入该溶液中, 15 min 后取出径迹片用去离子水漂洗多次, 晾干。经过辐照和刻蚀后的径迹片色泽上变得模糊, 用绸布对径迹片轻轻打磨。

3.5 径迹观察

将刻蚀后的径迹片放置在体视显微镜下, 经过

细致、反复观察发现径迹片上有大量不同形状的刻蚀痕迹。这些痕迹主要分为星状和蚀坑两类(见图 4 和图 5)。星状类痕迹中各裂变径迹呈线状在基片表面向四周不均匀分布, 径迹长度一般小于 $15 \mu\text{m}$ 。蚀坑类痕迹一般呈圆形, 坑直径约 $40\text{--}60 \mu\text{m}$, 深度约 $15\text{--}30 \mu\text{m}$ 。通过激光共聚焦显微镜扫描、统计后发现星状类径迹约占 65%, 蚀坑类径迹约占 35%。对于这两种不同类型的裂变痕迹, 分析认为: 样品中 ^{235}U 的含量少的微粒发生热中子裂变的原子数少, 产生的裂变碎片携带能量在径迹片上不同方向运动, 每个碎片破坏径迹片的晶格结构留下线状痕迹, 经过刻蚀后呈星状。 ^{235}U 的含量高的微粒发生的裂变多, 产生的裂片碎片多, 这些碎片多次破坏基片上同一区域的晶格结构, 破坏面积大, 径迹呈坑状。

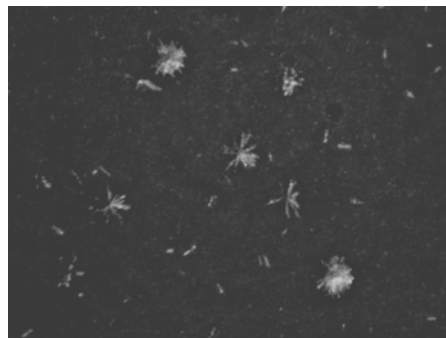


图 4 刻蚀后的星状裂变痕迹(放大倍数: 192)
Fig. 4 The star shape fission tracks after etching (magnification: 192)

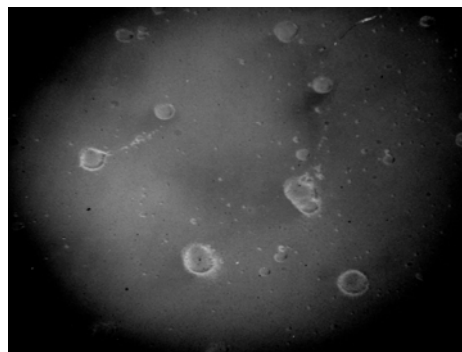


图 5 刻蚀后的坑状裂变痕迹(放大倍数 192)
Fig. 5 The crater shape fission tracks after etching (magnification: 192)

3.6 铀微粒的定位与选择

观察刻蚀痕迹后确定每个痕迹对应的是哪一个微粒既是此研究中最关键的一步, 也是最难的一步。对于传统的裂变径迹法分析铀微粒技术, 化学刻蚀前在介质膜与径迹基片连接处作标记, 一般为机械标记或热标记(标记的一部分在介质膜上, 另一部分在径迹基片上), 刻蚀后将介质膜放在基片上通过调

整膜的位置,使两部分的标记图案恢复为完整标记以达到介质膜在径迹基片上精确复位的目的,进而可确定微粒与径迹的对应关系。但是,此方法的最大缺点在于介质膜在剥离过程中发生拉伸变形使得它难以精确复位,定位的准确度较差,很耗时。鉴于此,本实验摸索一种新的定位方法:刻蚀前选择样品中无微粒区域,刻划任意图形作标记,使得膜和径迹片在同一位置具有相同标记。刻蚀后通过观察微粒、径迹片标记的坐标以及微粒间、径迹间的相对分布,可以使微粒与径迹一一对应。此方法的优点在于不需要进行介质膜复位操作,膜变形对微粒定位无影响,定位准确度高、耗时少。研究中选用特殊工具在介质膜上刻划十字形状(见图6)。其中横线刻划两遍,竖线刻划一遍。经刻蚀后径迹片上只观察到横线没有竖线(见图7)。但是这并不妨碍确定铀微粒。在显微镜下观察到在横线的上面有一些裂变径迹,分别对这些径迹进行编号,记录下每个径迹与横线的相对位置以及该范围内所有径迹的分布状态。然后将其对应的含有微粒的介质膜放置在显微镜下,在接近同等放大倍数情况下观察。首先找到横线标记并确定所选范围,然后参照基片上径迹的位置和分布,仔细记录每个微粒与横线的相对位置和微粒分布状态,经过反复对比后可将径迹与微粒一一对应,铀微粒被筛选出来。图7是刻蚀后的径迹分布(编号1-10),图6是根据此定位方法对应的铀微粒(对应编号1-10)。最后将感兴趣的铀微粒从介质膜中转移出来,采用热表面电离质谱计进行同位素分析,得到3号和4号微粒的 ^{235}U 与 ^{238}U 的同位素比分别为0.01415和0.01396(实验室标准的同位素比为0.01434),相对标准偏差分别为2%和0.3%。

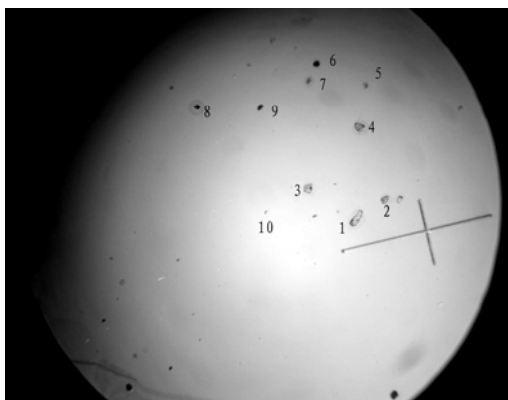


图6 具有标记和微粒的介质膜(放大倍数96)
Fig.6 A medium membrane with particles and marks (magnification: 96)

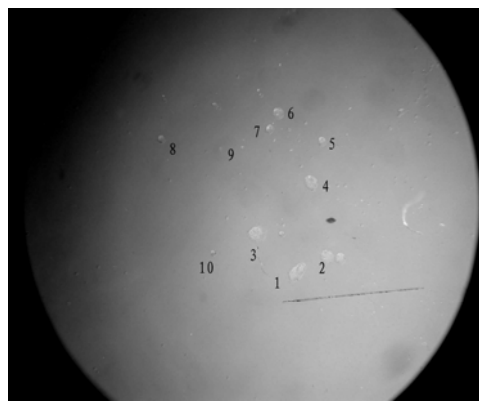


图7 具有标记和径迹的径迹片(放大倍数96)
Fig.7 A Lexan sheet with fission tracks and marks (magnification: 96)

4 结论

裂变径迹法是地质年龄判定中常用的方法,它在军控核查中的运用具有特殊意义。实验中对擦拭样品的分离、样品在裂变径迹片上的沉积、样品辐照以及化学刻蚀、铀微粒筛选等过程进行详细研究,研究发现:(1)无尘滤纸、脱脂棉、Texwipe牌TX304型棉布三种擦拭载体的样品进行400℃6h灰化过程为较好的分离方法;(2)经热中子辐照和化学刻蚀后裂变径迹主要呈星状和坑状。(3)采用新的定位方法能够准确地筛选出铀微粒。这些研究结果表明:采用裂变径迹法筛选擦拭样品中铀微粒是一种行之有效的分析技术,为开展擦拭样品中铀微粒的同位素分析提供良好的条件。

参考文献

- 1 Donohue D L, Ziesler R. Anal Chem, 1993, **65**: 359A—390A
- 2 Cooley J N, Donohue D L. Current status of environmental sampling for IAEA safeguard, in: Proceedings of the 19th Annual ESARDA Symposium on Safeguards and Nuclear Material Management, EUR 17665 EN, 1997, P31-40
- 3 Steter O, Betti M, van Geel J, et al. Nucl Instrum Methods Phys Res A, 2004, **525**: 582—292
- 4 Ciurapinski A, Parus J, Donohue D. J Radioanal Nucl Chem, 2002, **251**: 345—352
- 5 Betti M, Tamborini G, Koch L. Ana Chem, 1999, **71**: 2616—2622
- 6 Price P B, Walker R M. J Geophys Res, 1963, **68**: 4847—4862

Determination of uranium particles from swipe sample

YANG Tianli LIU Xuemei LIU Zhao TANG Lei LONG Kaiming

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry of China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract Based on the fission track technique, the determination of uranium particles from swipe samples has been studied. This work includes the separation of particles, disposing of the particle sample on the surface of nuclear track detector, irradiation of the sample by thermal neutrons and chemical etching, selection of uranium particles and so on. There are the following results obtained. First, the ashing in 400℃ furnace for 6 hours is a useful way for ashless filter, cotton and TX304 cloth which are the sample's carriers during separation process. Second, after irradiation and chemical etching, the fission tracks on the nuclear track detector, which have either star shape or crater shape, can be seen clearly under the microscope. The uranium particles with less ^{235}U may correspond to the star shape tracks and those with more ^{235}U correspond to the crater shape tracks. Third, the uranium particle can be identified and selected exactly through the marks made by special tool in small area.

Key words Swipe sample, Uranium particle, Fission track

CLC O657.6, O571.43, X132