

激光烧蚀-多接收电感耦合等离子体质谱测定铀颗粒物中铀全同位素比值

汪伟 李志明* 徐江 周国庆 沈小攀 翟利华

(西北核技术研究所,西安 710024)

摘要 建立了铀颗粒物中铀全同位素比值的分析方法,采用双面胶带装载铀颗粒物样品,优化激光烧蚀-多接收电感耦合等离子体质谱的运行参数,用标准样品交叉法校正质量分馏和探测器检测效率,测定了粒径几十微米的铀标准物质 CRM124-I、GBW04234 和 GBW04238 中铀全同位素比值。本方法对铀颗粒物中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 测量的相对实验标准不确定度分别小于 0.050%、1.7% 和 1.8%。测量结果与参考值在不确定度范围内符合。研究表明,本方法可快速、准确、高精度地测定铀颗粒物中铀全同位素比值。

关键词 颗粒物分析; 铀; 同位素比值; 激光烧蚀-多接收电感耦合等离子体质谱; 标准样品交叉法

1 引言

核材料的生产、加工和使用的过程中都会向周围的环境中释放颗粒物。这些颗粒物包含核材料的化合物形态、同位素组成和杂质元素含量等信息,在同位素组成中,主同位素组成可以反映核材料的生产目的和用途(如 ^{235}U 丰度大于 90% 的是武器级铀),低丰度铀同位素(如 ^{234}U 、 ^{236}U)组成可以反映核材料的生产工艺^[1]。通过对这些颗粒物的取样分析可以获取核活动敏感信息。颗粒物分析已经成为核保障、核取证、核环境监测等领域重要的有效分析手段^[2-4]。

颗粒物中铀或钍同位素比值的高精度分析主要采用质谱技术^[5],其中,裂变径迹-热表面电离质谱法(Fission track-thermal ionization mass spectrometry, FT-TIMS)和二次离子质谱法(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)是国际原子能机构认可的颗粒物中铀钍同位素和其它成分的直接分析技术^[6],这两种技术均可实现粒径小于 1 μm 的纯铀颗粒物中铀同位素分析^[7],对颗粒物中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量结果的相对标准偏差一般为 0.02% ~ 3%^[5]。但是,FT-TIMS 技术的样品挑选和装载技术繁琐,分析时间较长^[8];SIMS 技术分析成本高, $^{234}\text{U}^+$ 、 $^{236}\text{U}^+$ 易受复合离子干扰,定量分析存在困难^[5];FT-TIMS 和 SIMS 对设备和人员操作的要求高,其广泛使用受到一定限制。

相比于 SIMS 和 FT-TIMS,激光烧蚀-电感耦合等离子体质谱(Laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS)具有仪器购置成本较低、维护使用方便、样品处理简单、同时具备高灵敏度的元素和同位素分析能力等特点^[9-11],国外的核保障监督和核取证分析实验室都积极开展 LA-ICP-MS 在颗粒物分析中的应用研究^[5,6]。特别是 LA 与多接收电感耦合等离子体质谱(Multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry, MC-ICP-MS)联用实现了离子流的同时接收,极大地提高了同位素比值测量精密度^[8,12],是一种具有潜力的颗粒物中同位素丰度分析方法^[10]。

目前,LA-MC-ICP-MS 用于铀颗粒物中铀全同位素比值分析的文献仍然较少。Lloyd 等^[8]采用环氧树脂装载技术,利用 LA-MC-ICP-MS 分析 115 个环境样品中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量的相对实验标准不确定度分别大于 0.2%、2.3%,但环氧树脂制备样品过程中存在打磨、抛光,易造成铀颗粒物样品损失和沾污。欧洲标准局组织了颗粒物中铀全同位素比值分析的国际比对^[12,13],其中两个实验室采用 LA-MC-ICP-MS 测量了 UO_2F_2 基体的颗粒物中铀全同位素比值, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量的相对扩展不确定度仅为 7.9%。铀颗粒物的可靠装载和低丰度铀同位素的高精度测量是分析难点。国内拥有 LA-ICP-MS、LA-MC-ICP-MS 的实验室主要用于地矿和材料样品分析,而用于铀颗粒物分析的应用研

2015-01-21 收稿; 2015-02-27 接受

* E-mail: zhiming_li218@sina.com

究较少。

为了提高低丰度铀同位素分析的精度,实现铀颗粒物中铀全同位素比值的常规分析,本研究建立制备铀颗粒物的粘性基质装载技术,利用膜去溶进样系统(Desolution Nebulizer,DSN)在线添加液体标准物质以实现质量分馏和探测器效率等仪器参数动态校正,建立了铀颗粒物中铀全同位素比值分析的标准样品交叉法^[7,14](Standard-sample Bracketing,SSB法)。该方法便于烧蚀进样系统和质谱仪器参数优化调节,可减少铀颗粒物中铀全同位素比值测量不确定度。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

New Wave Up213 型激光烧蚀进样系统(New Wave 公司);Nu Plasma 型 MC-ICP-MS 和 DSN-100 型膜去溶进样系统(Nu Instruments 公司)。采用纯氩(99.99%)作为进样气体和等离子体支持气体。

CRM124-I: 八氧化三铀基体的杂质定量标准物质(美国新布伦瑞克实验室);GBW04234、GBW04238: 六氟化铀的铀同位素丰度标准物质(国家标准物质)。NIST SRM612 硅酸盐玻璃标准物质(美国标准技术研究院);Pb 同位素丰度标准 NIST SRM981(美国标准技术研究院)将其酸消解后制备成工作溶液,Pb 的质量分数约 10^{-9} 。IRMM199 铀同位素丰度标准(同位素比 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 1.00015$, $^{233}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.999901$ 欧洲标准局)。天然铀工作溶液:由 CRM124-I 的酸消解溶液制得, ^{238}U 的质量分数约 10^{-9} 。实验室用水由 Milli-Q 净化水装置制得($\geq 18\text{ M}\Omega\text{ cm}$);实验室用 HNO_3 经二次亚沸提纯。

2.2 实验条件

质量分馏效应和仪器参数稳定性是影响 LA-MC-ICP-MS 同位素比值分析不确定度的主要因素。由于难以获得铀颗粒物样品基体匹配的标准物质,通常内标归一化法和外标归一化法难以用于铀颗粒物质量分馏效应的校正。为了校正质量分馏,联用 DSN 和 LA-MC-ICP-MS,示意图见图 1。采用 SSB 法,即通过双气流路使激光烧蚀进样系统的气溶胶与膜去溶进样系统的气溶胶混合再进入质谱系统,在烧蚀样品前后,通过膜去溶进样已知同位素比值的标准溶液校正质谱系统的质量分馏。

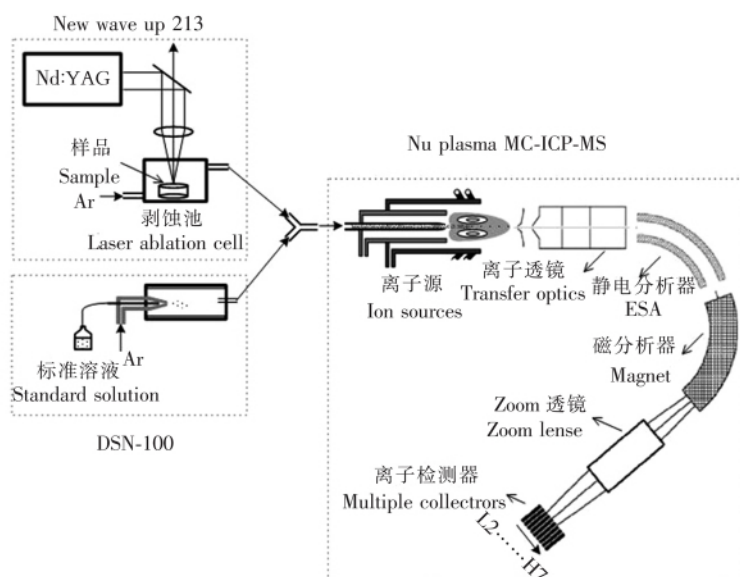


图 1 LA-MC-ICP-MS 与 DSN 联用的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of combining laser ablation-multiple collector-ICP-MS (LA-MC-ICP-MS) with desolution nebulizer (DSN)

DSN 进样天然铀的工作溶液,根据 $^{238}\text{U}^+$ 的灵敏度和信号稳定性,可优化 MC-ICP-MS 的参数和经剥蚀池的载气流速,优化后的主要工作参数见表 1。此后,以束斑直径 $30\ \mu\text{m}$ 、激光能量比例 80%、脉冲重

表1 LA-MC-ICP-MS 与 DSN 匹配的主要工作参数

Table 1 Optimized parameters for LA-MC-ICP-MS system

参数类型 Types of parameters	参数值 Values of parameters	参数类型 Types of parameters	参数值 Values of parameters
剥蚀池载气流速 Carrier gas flow (mL/min)	910	雾化气压力 Nebulizer gas pressure (Pa)	13130
质谱中心气流速 Auxiliary gas flow rate (mL/min)	980	热气流 Hot gas flow (mL/min)	300
冷却气流速 Cooling gas flow rate (mL/min)	1350	膜气流 Membrane gas flow (mL/min)	1640
等离子体功率 RF power (W)	1325	溶液提升速率 Solution uptake rate (mL/min)	0.05

复率 20 Hz 的激光烧蚀 NIST SRM612 测得 ^{238}U 的灵敏度为 $4.0 \times 10^4 \text{ cps}/10^{-6}$ 。

2.3 样品装载技术

未有效装载的颗粒物样品易受激光激发和载气气流的影响而移动或丢失。本研究采用粘性胶带装载颗粒物样品,步骤为:裁剪约 2 cm 长的双面胶带(合众达牌)粘贴在干净的载玻片上表面,轻轻揭起双面胶带的隔离纸;在显微镜(Olympus Sxz9,日本)下,采用一次性使用无菌注射器的针尖利用静电或无水乙醇吸附少量铀颗粒物,将铀颗粒物样品转移至双面胶带的胶粘剂上,静置 5 min,如图 2 所示,标记样品所在区域。

将双面胶带制备的样品放入激光烧蚀进样系统的剥蚀池中。CRM124-1 在激光烧蚀系统配备的 CCD 相机下成像见图 3,其中黑色部分为单颗粒样品,浅色部分为胶粘剂。

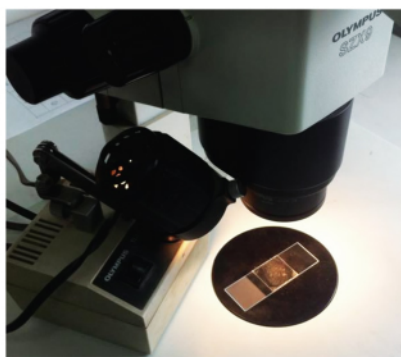


图2 双面胶带装载铀颗粒物样品

Fig. 2 Uranium particles mounts

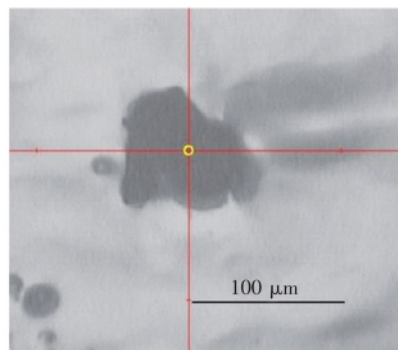


图3 样品在 CCD 相机下的成像

Fig. 3 Image of particles by CCD

2.4 测量方法

测量方法测量 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 时, $^{235}\text{U}^+$ 、 $^{238}\text{U}^+$ 分别由法拉第杯检测器 H1、H4 接收,法拉第杯检测器的检测效率为 100%, MC-ICP-MS 的质量分馏采用指数规律校正,即 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量值 $R_{235/238m}$ 的校正公式为^[15]:

$$R_{235/238e} = (I_{235m}/I_{238m}) \times (M_{235}/M_{238})^{F_1} = R_{235/238m} \times (M_{235}/M_{238})^{F_1} \quad (1)$$

其中, $R_{235/238e}$ 为 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的校正结果, I_{235m} 是 $^{235}\text{U}^+$ 信号强度的测量值, I_{238m} 是 $^{238}\text{U}^+$ 信号强度的测量值, M_{235} 是 ^{235}U 的相对原子质量, M_{238} 是 ^{238}U 的相对原子质量,校正因子 F_1 由 DSN 进样液体标准物质 IRMM199 时,按式(2)计算。

$$F_1 = \ln [R_{235/238t} / (I_{235m}/I_{238m})] / \ln (M_{235}/M_{238}) \quad (2)$$

其中 $R_{235/238t}$ 是液体标准物质中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的参考值。

测量 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 时, $^{234}\text{U}^+$ 、 $^{235}\text{U}^+$ 、 $^{236}\text{U}^+$ 分别由法拉第杯检测器 IC2、IC1 和 IC0 接收。实验中通过改变激光能量比例控制 $^{235}\text{U}^+$ 的信号强度 I_{235} 小于 $5 \times 10^5 \text{ cps}$,忽略强峰拖尾和 UH 复合离子的干扰。考虑离子计数器的检测效率, $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的质量分馏校正公式为:

$$\begin{aligned} R_{234/235e} &= [(I_{234m}/K_{IC2}) / (I_{235m}/K_{IC1})] \times (M_{234}/M_{235})^{F_1} \\ &= R_{234/235m} \times (K_{IC1}/K_{IC2}) \times (M_{234}/M_{235})^{F_1} \end{aligned} \quad (3)$$

其中: I_{234m} 是 $^{234}\text{U}^+$ 信号强度的测量值, I_{235m} 是 $^{235}\text{U}^+$ 信号强度的测量值, $R_{234/235e}$ 是 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的校正值,

$R_{234/235m}$ 是 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的测量值; K_{IC1} 、 K_{IC2} 分别表示离子计数器 IC1、IC2 的检测效率; M_{234} 是 ^{234}U 的相对原子质量。

同理, $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的质量分馏校正公式为:

$$R_{236/235c} = R_{236/235m} \times (K_{IC1}/K_{IC0}) \times (M_{236}/M_{235})^{F_1} \quad (4)$$

其中: $R_{236/235c}$ 是 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的校正值; $R_{236/235m}$ 是 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的测量值; K_{IC0} 表示离子计数器 IC0 的检测效率; M_{236} 是 ^{236}U 的相对原子质量。

2.5 SSB 方法分析流程

基于 SSB 法的 LA-MC-ICP-MS 测量 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的步骤是: (1) 优化系统参数后, DSN 进样 NIST SRM981 工作溶液, 以 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb 的离子流分别轰击离子计数器 IC2、IC1、IC0 约 5 h; (2) 激光烧蚀进样系统通以载气、不烧蚀样品, DSN 进样 IRMM199 的工作溶液连续测量校正因子 F_1 , 每次测量 15 min, 直至连续 3 次所得 F_1 的相对变化小于 1%; (3) 清洗 DSN 至本底后, DSN 进样天然铀的工作溶液(稀释至 I_{238} 约 5×10^5 cps), 采用跳峰法连续 3 次测量 K_{IC1}/K_{IC2} 、 K_{IC1}/K_{IC0} , 单次测量时间 15 min; (4) DSN 进样 2% HNO_3 , 激光烧蚀进样系统预热 30 s 后, 测量 $R_{235/238m}$ 、 $R_{234/235m}$ 和 $R_{236/235m}$; (5) 再次测量 F_1 、 K_{IC1}/K_{IC2} 和 K_{IC1}/K_{IC0} 。

3 结果与讨论

3.1 装载技术可靠性评估

将双面胶带制备的 CRM124-1 颗粒物样品放入剥蚀池中, 利用 CCD 相机定位并标记粒径大于 $40 \mu\text{m}$ 的颗粒物的位置。系统主要参数见表 1, 采用点烧蚀模式, 调节烧蚀参数优化信号强度和稳定性, 选择激光烧蚀参数为束斑直径 $30 \mu\text{m}$ 、脉冲重复率 20 Hz、能量输出比例 24%。此时, 测得 $^{238}\text{U}^+$ 的信号强度可达 2 V (约 1.3×10^8 cps), $^{238}\text{U}^+$ 典型信号曲线见图 4。图 4 中, $^{238}\text{U}^+$ 信号不稳定可能与样品表面粗糙有关。

在 2 个月的时间内, 对双面胶带装载的多个 CRM124-1 颗粒物进行了 43 次的载气吹扫和激光烧蚀(每次载气吹扫持续约 45 min, 单点烧蚀时间 30 s), 对比每次烧蚀实验前后的 CCD 照片, 粒径 $40 \mu\text{m}$ 以上的铀颗粒物未见丢失。

3.2 铀全同位素比值测量结果

采用双面胶带分别制备 CRM124-1、GBW04234、GBW04238 的铀颗粒物, CCD 相机下定位粒径 $75 \sim 100 \mu\text{m}$ 的颗粒物各 5 颗。 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 和 ^{208}Pb 的离子流分别轰击离子计数器 IC2、IC1、IC0 约 5 h 后, $^{206}\text{Pb}^+$ 、 $^{207}\text{Pb}^+$ 和 $^{208}\text{Pb}^+$ 的信号强度在 1 h 内随时间的相对变化小于 0.5%, 表明已获得稳定的离子计数器检测效率。此后, 测得校正因子 F_1 为

$$-1.417 \pm 0.006, K_{IC1}/K_{IC2} = 0.912 \pm 0.004, K_{IC1}/K_{IC0} = 1.126 \pm 0.005。$$

3.2.1 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 测量 每个颗粒物样品上表面选择 1~2 个无交集的烧蚀点, 在点烧蚀模式下, 激光烧蚀参数为束斑直径 $30 \mu\text{m}$ 、脉冲重复率 20 Hz、能量输出比例 24%、烧蚀时间 30 s, 对 CRM124-1、GBW04234、GBW04238 中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 的分析结果见表 2, 同位素比测量值按 A 类标准不确定度 μ_A [16] 评定。表 2 数据表明 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 分析结果的相对实验标准不确定度小于 0.050%, 校正质量分馏后的结果与参考值在不确定度范围内符合。

3.2.2 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 测量 调节激光输出比例为 22%~23%, 其它激光烧蚀参数与测量 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 时相同, 控制 $^{235}\text{U}^+$ 的信号强度 I_{235} 约 4×10^5 cps。对 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的分析结果分别见表 3 和表 4, 结果表明, $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 分析结果的相对实验标准不确定度分别小于 1.7%、1.8%, $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的测量结果与参考值在不确定度范围内基本符合, $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 的测量结果与参考值在不确定度

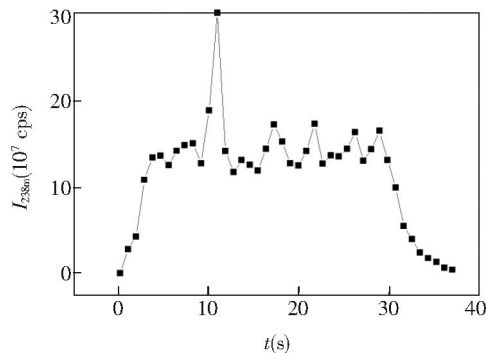


图 4 $^{238}\text{U}^+$ 信号强度随时间变化的曲线

Fig. 4 A typical laser ablation signal of $^{238}\text{U}^+$

表2 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 分析结果Table 2 Corrected values for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

样品编号 Sample No.	$R_{235/238m}$	$R_{235/238c}$	μ_A	$\mu_A / (^{235}\text{U}/^{238}\text{U})$	参考值 Certified values
CRM124-I	7.1261×10^{-3}	7.2557×10^{-3}	1.4×10^{-6}	0.020%	$7.2526 \times 10^{-3} \pm 7.3 \times 10^{-6}$
GBW04234	4.3720×10^{-2}	4.4514×10^{-2}	2.2×10^{-5}	0.050%	$4.4545 \times 10^{-2} \pm 2.8 \times 10^{-5}$
GBW04238	2.4945×10^{-1}	2.5398×10^{-1}	7.0×10^{-5}	0.030%	$2.5404 \times 10^{-1} \pm 1.9 \times 10^{-4}$

表3 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 分析结果Table 3 Corrected values for $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$

样品编号 Sample No.	$^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$	μ_A	$\mu_A / (^{234}\text{U}/^{235}\text{U})$	参考值 Certified values
CRM124-I	7.65×10^{-3}	3.0×10^{-5}	0.40%	$7.53 \times 10^{-3} \pm 4.3 \times 10^{-4}$
GBW04234	1.0222×10^{-2}	9.4×10^{-5}	0.92%	$9.76 \times 10^{-3} \pm 3.3 \times 10^{-4}$
GBW04238	7.92×10^{-3}	1.3×10^{-4}	1.7%	$7.18 \times 10^{-3} \pm 1.5 \times 10^{-4}$

表4 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 分析结果Table 4 Corrected values for $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$

样品编号 Sample No.	$^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$	μ_A	$\mu_A / (^{236}\text{U}/^{235}\text{U})$	参考值 Certified values
GBW04234	1.143×10^{-2}	2.0×10^{-4}	1.8%	$1.103 \times 10^{-2} \pm 3.3 \times 10^{-4}$
GBW04238	6.60×10^{-3}	9.0×10^{-5}	1.4%	$6.63 \times 10^{-3} \pm 2.0 \times 10^{-4}$

范围内符合。

3.2.3 烧蚀量评估 利用 CCD 相机观察样品表面烧蚀微区,未见烧蚀凹斑。CCD 相机下定位粒径约 200 μm 的 CRM124-I 在点烧蚀模式下,激光烧蚀参数为束斑直径 30 μm 、脉冲重复率 20 Hz、烧蚀时间 5 s。激光能量输出比例增加至 32% 时,在 CCD 相机下可观察到烧蚀点表面微区被逐层烧蚀,出现明显区别于未烧蚀区域的烧蚀凹斑,见图 5 中圆圈标记的烧蚀微区。

结果表明,对于粒径大于 75 μm 的铀颗粒物,激光参数为束斑直径 30 μm 、脉冲重复率 20 Hz、能量输出比例 24% 时,单点烧蚀时间 30 s 的样品量为小量。

4 结论

建立了高精度测定铀颗粒物样品中铀全同位素比值的 LA-MC-ICP-MS 分析方法。对粒径几十微米的铀颗粒物中 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 测量的相对实验标准不确定度分别小于 0.050%、1.7%、1.8%,测量结果在不确定度范围内,准确反映样品中铀同位素组成信息。表明本方法能有效克服样品基体对测量结果的影响,有望应用于单一基体和复杂基体的铀颗粒物样品分析,可能成为国内核保障监督和核取证等国家安全敏感领域中标准的技术方法。

致谢 感谢西北大学大陆动力学教育部重点实验室提供质谱仪器和显微镜,感谢中国原子能科学研究院提供铀系列标准物质。

References

- LIU Cheng-An, SONG Jia-Shu, WU Jun. *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, **2009**, 29(4): 379–385
刘成安, 宋家树, 伍钧. *核科学与工程*, **2009**, 29(4): 379–385
- Lind O C, Salbu B, Janssens K, Proost K, Dahlgaard H. *J. Environ. Radioact.*, **2005**, 81: 21–32
- Mayer K, Wallenius M, Lützenkirchen K, Galy J, Varga Z, Erdmann N, Buda R, Kratz J V, Trautmann N, Fifield K. *Journal of Physics: Conference Series*, **2011**, 312: 062003

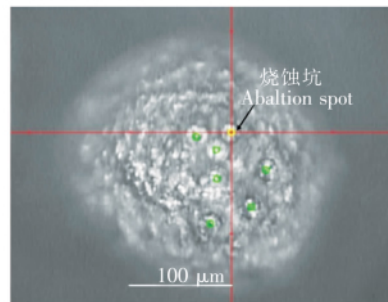


图5 能量比例 32% 时观察到烧蚀坑

Fig. 5 Ablation spots at laser energy of 32%

- 4 Larsson C L , Haslip D S. *Defence Research and Development Canada-Ottawa Technical Memorandum* ,**2004**: 192
- 5 Zsolt V. *Anal. Chim. Acta* ,**2008** ,625: 1 - 7
- 6 Marin R C , Sarkis J E S , Nascimento M R L. *J. Radioanal Nucl. Chem.* ,**2013** ,295(1) : 99 - 104
- 7 Boulyga S F , Prohaska T. *Anal. Bioanal. Chem.* ,**2008** ,390: 531 - 539
- 8 Lloyd N S , Parrish R R , Horstwood M S A , Chenery S R N. *J. Anal. At. Spectrom.* ,**2008** ,24: 752 - 758
- 9 ZHU Yan , CHEN Min , QU Hai-Yun , ZHOU Hui , LI Qing , ZOU Hui-Jun , CHEN Yi-Rui , WANG Zheng. *Chinese J. Anal. Chem.* ,**2015** ,43(1) : 151 - 154
朱燕 , 陈敏 , 屈海云 , 周慧 , 李青 , 邹慧君 , 陈奕睿 , 汪正. *分析化学* ,**2015** ,43(1) : 151 - 154
- 10 ZHANG Yong , JIA Yun-Hai , CHEN Ji-Wen , SHEN Xue-Jing , LIU Ying , ZHAO Lei , LI Dong-Ling , HAN Peng-Cheng , ZHAO Zhen , FAN Wan-Lun , WANG Hai-Zhou. *Spectroscopy and Spectral Analysis* ,**2014** ,34(8) : 2238 - 2243
张勇 , 贾云海 , 陈吉文 , 沈学静 , 刘英 , 赵雷 , 李冬玲 , 韩鹏程 , 赵振 , 樊万伦 , 王海舟. *光谱学与光谱分析* ,**2014** ,34(8) : 2238 - 2243
- 11 ZHANG Dan , FENG Liu-Xing , WANG Jun , SHEN Dai-Rui , XIONG Jin-Ping. *Chem. J. Chinese Universities* ,**2014** ,35(9) : 1889 - 1895
张丹 , 冯流星 , 王军 , 申黛瑞 , 熊金平. *高等学校化学学报* ,**2014** ,35(9) : 1889 - 1895
- 12 Aregbe Y , Prohaska T , Stefanka Z , Széles É , Hubert A , Boulyga S. *Esarda Bulletin* ,**2011** ,46: 136 - 145
- 13 Aregbe Y , Truyens J , Kips R , Richter S , Stefaniak E , Kühn H , Kraiem M. *Interlaboratory Comparison Report EUR 23702 EN-2008* ,**2008**: 38 - 59
- 14 Kappel S , Boulyga S F , Prohaska T. *J. Environ. Radioact.* ,**2012** ,113: 8 - 15
- 15 Sylvester P J. *Laser-Ablation-ICP-MS in the Earth Science-Principles and Applications*. Translated by LIN Shou-Lin , HU Sheng-Hong , LIU Yong-Sheng , YUAN Hong-lin , LUO Yan. Beijing: Geological Publishing House ,**2003**: 122
Sylvester P J. *地球科学中的激光烧蚀-ICPMS 原理和应用*. 林守麟 , 胡圣虹 , 刘勇胜 , 袁洪林 , 罗彦译 , 北京: 地质出版社 ,**2003**: 122
- 16 YE De-Pei. *Measurement Uncertainty National Defence of Industry Press* ,**1996**: 14 - 40
叶德培. *测量不确定度*. 北京: 国防工业出版社 ,**1996**: 14 - 40

Determination of Uranium Isotope Ratios in Uranium Particles by Laser Ablation Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WANG Wei , LI Zhi-Ming* , XU Jiang , ZHOU Guo-Qing , SHEN Xiao-Pan , ZHAI Li-Hua
(Northwest Institute of Nuclear Technology , Xi'an 710024 , China)

Abstract The study describes the application of laser ablation multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS) for the direct analysis of uranium isotope ratios in uranium particles. The proposed method includes the studies with respect to (1) adhesive tape loading method established to fix uranium particles , (2) standard-sample bracketing (SSB) method established to correct the mass fractionation and ion counter gains and (3) replicate analysis of uranium isotope ratios in uranium particles (CRM124-I , GBW04234 , GBW04238) with dimensions ranging from 75 μm to 100 μm . Experimental results show that the relative uncertainties for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ and $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ are less than 0.050% , 1.7% and 1.8% , respectively. At the same time , the uranium isotope ratios are in agreement with the corresponding certified values. The proposed technique offers a rapid , accurate and precise possibility for the uranium isotope ratios determination of uranium particles.

Keywords Particle analysis; Uranium; Isotope ratios; Laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma-mass spectrometry; Standard-sample bracketing

(Received 21 January 2015; accepted 27 February 2015)