

ОБЗОР МЕТОДОВ И ПРИБОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕЗАЯВЛЕННЫХ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

В. М. Пиксайкин, Г. М. Пшакин и В. А. Рощенко

В настоящее время понято, что высокочувствительные ядерные методики для изучения образцов окружающей среды являются мощным оружием при обнаружении незаявленной деятельности в связи с растущими угрозами ядерного распространения и терроризма. Международное Агентство по атомной энергии показало возможности методики изучения образцов окружающей среды и анализа для поддержки традиционных международных гарантий. В статье приводится обзор потенциально обещающих физических методов, а также текущих методов и приборов, применяемых для анализа следов ядерных материалов в образцах окружающей среды. Различаются два типа анализа образцов: общий анализ и анализ частиц. Рассматриваются методики подготовки образцов и специальные лабораторные условия, чтобы препятствовать возможному загрязнению – это существенная часть анализа образцов. Обсуждаются пределы обнаружения, достигнутые в настоящее время с помощью рассмотренных методик.

Статья получена редакцией 7 сентября 2004 г. и принята к публикации 14 декабря 2005 г.

Авторы работают в Государственном Научном Центре Российской Федерации «Физико-Энергетический Институт», Обнинск, Калужская область, Россия.

Адрес для связи: В. М. Пиксайкин, Государственный научный центр «Физико-энергетический институт», площадь Бондаренко, 1, Обнинск, Калужская область, 249033. Россия. Электронная почта: piksa@ippe.ru .

ВВЕДЕНИЕ

Из-за потенциальной угрозы ядерного терроризма ученые сейчас сосредоточились на разработке все более сложных методов контроля над ядерной технологией. За прошедшие несколько лет возрастающее внимание было обращено на контроль над ядерными материалами, дополняющий традиционные гарантии МАГАТЭ¹. Этот новый контроль основан на обнаружении и измерении следов изотопов урана, плутония, тория, продуктов деления и т.п. Такие утечки продолжают откладываться на поверхности оборудования внутри предприятий или проникают наружу, где откладываются на растительности, в почве и распространяются через водоемы. Аналитическая методика позволяет обнаруживать эти исключительно низкие уровни ядерного материала и таким образом получать информацию о современных и прошлых процессах, происходящих на предприятии, находящемся под наблюдением. Для предприятий по обогащению это может включать обнаружение незаявленных материалов или обогащение до более высоких уровней, чем заявлено. Для комплексов с горячими камерами это может включать обнаружение выделения плутония или высокообогащенного урана, обращения с некоторыми типами отработанного топлива, отделения изотопов, излучающих альфа-частицы, или любых операций при остановке работ на предприятии.

В статье дается обзор текущих методов и технологий, применяемых для анализа следовых количеств ядерных материалов. Некоторые из технологий были заимствованы из других областей, например, из мониторинга окружающей среды, и только недавно стали использоваться при анализе ядерных материалов. Поскольку характеристики таких технологий (например, более низкий порог обнаружения) сильно зависят от знакомства с методикой анализа, их конкретные ограничения еще не до конца поняты. Другие технологии еще разрабатываются в надежде, что они скоро станут применяться для обнаружения незаявленных ядерных материалов и деятельности. Численные значения пределов обнаружения обсужда-

¹ Ming-Shih LU, "The IAEA Strengthened International Safeguard Systems," The Sixth ISODARCO Beijing Seminar on Arms Control, Shanghai, China (October 29-November 1, 1998).

ются в Приложении.

ОБЩИЕ ПРОЦЕДУРЫ ВЗЯТИЯ ОБРАЗЦОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Образцы на ядерных предприятиях берутся опытными инспекторами с использованием стандартизированных процедур, комплектов инструментов и одобренных протоколов в соответствии с конкретным планом взятия образцов на данном предприятии². Существуют два типа анализа образцов: общий анализ и анализ частиц.

Общий анализ дает сведения о средней концентрации или изотопном составе всего образца, например, средний изотопный состав урана и плутония, соотношение уран/плутоний и соотношение продуктов распада. Даже отсюда можно определить степень выгорания и тип топлива, с которым проводилась работа.

Анализ частиц основывается на измерении элементного и изотопного состава отдельных частиц в образце. Анализ частиц обычно включает в себя измерения изотопов урана и плутония, что можно использовать для отождествления скоплений, содержащих материалы, с которыми работают на предприятии и которые претерпели определенные процессы облучения. Анализы делящихся материалов и их изотопного состава служат основанием для оценки технологических процессов, происходящих на заявленном ядерном предприятии, и таким образом для возможной проверки заявлений, сделанных правительственными службами³.

Анализ образцов, содержащих следы ядерных материалов, требуют специальных лабораторных условий для предотвращения загрязнения. Ряд стран, участвующих в программе взятия образцов окружающей среды, создали такие установки с чистыми комнатами^{4,5}.

ОБЩИЙ АНАЛИЗ

Радиометрия

Радиометрия применяется для обнаружения и отождествления урана и плутония в образцах на основе измерений альфа-, бета- и гамма-спектров, возникающих при естественном распаде радиоактивных элементов. Энергии индивидуальных гамма-лучей и интенсивности для отдельных ядерных материалов хорошо определены и могут использоваться при отождествлении этих материалов. Наиболее часто используются гамма-линии урана-235 с энергией 143.7 и 185.6 кэВ и гамма-лучи с энергией 1001 кэВ от празеодима-234m – продукта распада урана-238. Следует отметить, что на участках с высоким уровнем естественного фонового излучения гамма-линии радия-226 с энергиями 186.2 и 187.1 кэВ можно спутать с линией 185.6 кэВ от урана-235. Изотопы плутония обладают сложным гамма-спектром, и обычно для их отождествления требуются специальные детекторы с высоким разрешением. Основные гамма-линии в спектре плутония обладают следующими энергиями: 129.3 и 413.7 кэВ для плутония-239, 45.2 и 160.3 кэВ для плутония-240 и 59.5 кэВ для америция-241 (продукт распада плутония-241).

Гамма-спектроскопия урановых образцов может быть использована при проверке активности на урановых шахтах⁶. В частности, измерение относительных активностей тория-234 и тория-230 при помощи гамма-спектрометра высокого разрешения можно использовать для оценки возраста урана. Соотношение активностей радия-226 и урана-235 равно примерно

² E. Kuhn et al., "Environmental Sampling for IAEA Safeguards: A Five Year Review," *Proceedings of the Colloquium on Ultra-Trace Analysis of Environmental Samples*, JAERI, Tokai, Japan (28 November 2001), pp. 31-37.

³ J. N. Cooley, "Environmental Sampling for IAEA Safeguards – Status Report," *Proceedings of the Institute of Nuclear Material Management (INMM)*, 39th Annual Meeting, Naples, Florida, USA (July 26-30, 1998).

⁴ S. Vogt et al., "Applications of the SAL Clean Room Facility in Support of the IAEA Environmental Sampling Program," *Proceedings of the INMM*, Orlando, L, USA, 43rd Annual Meeting (June 24-27, 2002).

⁵ M. Magara et al., "Development of ultra-trace-analytical technology for safeguards environmental sampling at the clear facility," *Proceedings of the INMM*, Orlando, FL, USA, 43rd Annual Meeting (June 24-27, 2002).

⁶ D. Donohue, V. Maiorov, M. Ryjinski, V. Bragin, and B. Efrog, "Use of Gamma spectrometry for the Verification of Uranium Mining Activities," *Proceedings of the INMM*, Orlando, FL, USA, 43rd Annual Meeting (June 24-27, 2002).

21 для нетронутых урановых руд и значительно выше для отходов после разделения (для продуктов разделения это соотношение ниже).

Пределы обнаружения урана и плутония с помощью гамма-спектроскопии, когда подавлен комптоновский фон при измерении гамма-спектра, обычно не превосходят десятков мкг для урана и десятка нг для плутония⁷.

Альфа- и бета-спектроскопия применяются в основном для просмотра салфеток из «горячих» камер. Внутри камеры с пластиковыми перчатками салфетки горячей камеры удаляются из контейнера, а их активной поверхности касается специально изготовленный углеродный диск с шероховатой поверхностью. Затем активная поверхность диска покрывается защитной полипропиленовой пленкой толщиной 5 мкм.

Противоположная сторона диска прикрепляется к планшету из нержавеющей стали. Такой способ взятия мельчайших образцов позволяет проводить измерения системами, где нужны проводящие образцы. В число подобных инструментов входят ионизационная камера с сетками, альфа- и бета-счетчик с низким уровнем фона и альфа-спектрометр⁸.

Из-за низкой чувствительности радиометрических методов они обычно применяются для предварительного просмотра образцов перед дальнейшим изучением более чувствительными приборами. Вообще говоря, радиометрические методы применяются главным образом для анализа образцов почвы, воды, растительности и салфеток горячих камер.

Анализ мгновенных гамма-лучей от активации нейтронами

Такой метод (АГАН) основан на регистрации спектра мгновенных гамма-лучей, возникающих при захвате нейтронов при других реакциях типа $(n, \gamma)^{9,10}$. Это методика моментального и неразрушительного анализа. Поскольку речь идет обычно о гамма-лучах высокой энергии (выше 3 МэВ), метод можно применять для обзора крупных по массе образцов. Уникальные характерные особенности большинства нуклидов приведены в Интернете, в библиотеке МАГАТЭ мгновенных гамма-лучей при захвате нейтронов¹¹. Минимально обнаруживаемые количества урана и плутония зависят от многих параметров АГАН-установок, например, от интенсивности источника, эффективности детектора, геометрии и т.п. В настоящее время АГАН-приборы на основе реакторов дают наивысшую чувствительность. Их порог обнаружения для тория, урана и плутония составляет около 0.1 мг/г. Основные трудности применения этого метода связаны с влиянием других ядерных реакций.

Рентгеновская флуоресценция и анализ вызванного протонами рентгеновского излучения

Рентгеновская флуоресценция (РФ) и рентгеновское излучение, вызванное протонами (РИВП) могут определить полную концентрацию элементов в образцах, включая уран и плутоний. Принцип действия основан на образовании вакансий во внутренних слоях электронных оболочек атомов при бомбардировке протонами (РИВП) или гамма-квантами (РФ) достаточно высокой энергии. Когда вакансии заполняются, излучаются рентгеновские лучи; соответствующая частота которых является характеристикой элемента, из атома которого они возникли. Рентгеновские лучи от разных элементов регистрируются одновременно при использовании твердотельных детекторов с разрешением по энергии, например, Si(Li), Ge высокой чистоты, или измеряются индивидуально на спектрометрах с дифракционной решеткой, которые проводят измерения на конкретных длинах волн, соответствующих данным элементам.

⁷ Y. Kuno and D. Donohue et al., "An Update on SAL Analytical Capabilities for Safeguard Environmental Sampling," *Proceedings of the INMM*, Phoenix, AZ, USA, 44th Annual Meeting (July 14-17, 2003).

⁸ V. Maiorov, A. Giurapinski, W. Raab, V. Jansta, "Screening and radiometric measurement of environmental swipe samples," *Proceedings of Symposium on International Safeguard*, IAEA, Vienna, IAEA-SM-367/10/04 /P (2001): 1-5.

⁹ *Neutron radiative capture. Neutron physics and nuclear data in science and technology*, v.3, R. E. Chrien, editor. OECD/NEA, Pergamon Press (1984).

¹⁰ Neutron Activation Analysis, <http://www.elementalanalysis.com/naa/>

¹¹ <http://www-nds.iaea.org/pgaa>

Рентгеновский флуоресцентный анализ (РФА). Обычно РФА применяется для просмотра урана, плутония или других элементов, представляющих интерес, на поверхности салфеток. Эта информация применяется для принятия решения относительно безопасного обращения с образцами в чистой лаборатории, а также для выбора методов детального анализа, которые следует применить в дальнейшем. Существуют два типа РФА-приборов. Один основан на гамма-лучах от радиоактивного источника. В другом используется рентгеновская трубка. И в том, и в другом случае РФА-спектроскопия может обнаружить уран в образцах окружающей среды в количествах менее микрограмма. При оптимальных условиях относительный предел обнаружения при РФА (с возбуждением рентгеновскими лучами) составляет около мкг/г¹².

РФА-система с дисперсией по энергии, использующая для возбуждения источник кадмий-109 интенсивностью 50 мКи и установленная в аналитической лаборатории МАГАТЭ, обеспечивает предел обнаружения около 0.3 мкг урана или плутония в образце. Анализ рентгеновской флуоресценции с дисперсией по длине волны, выполненный на рентгеновской трубке мощностью 3 кВт (анод из родия), обеспечивает порог обнаружения урана ниже 100 нг в образце⁷. Одно просмотровое РФА-устройство, снабженное кремниевым детектором площадью 100 мм² и кольцевым возбуждающим источником кадмий-109 интенсивностью 20 мКи, обладает порогом обнаружения урана около 4 мкг. Все элементы с атомным номером свыше 10 могут быть обнаружены при времени измерения около часа¹³.

Обычная РФ-методика пользуется детектором, способным анализировать образцы в виде салфеток диаметром около 30 мм. Салфетки, применяемые при сборе образцов окружающей природы, имеют квадратную форму со стороной 10 см. Одна из автоматизированных РФА-систем, разработанная в Аналитической лаборатории МАГАТЭ (TRIPOD), преодолевает эту проблему, последовательно измеряя небольшие участки салфетки⁷. Система TRIPOD содержит рентгеновскую трубку мощностью 100 Вт, фильтр для предварительного выбора энергии, детекторы из кремния (с примесью лития) и очень чистого германия, автоматическую руку и соответствующую электронику. Фильтр выбирает энергетический диапазон, содержащий рентгеновские L_{α} линии урана или плутония, и отбрасывает все остальные энергии. Кремниевый детектор оценивает содержание урана и плутония по интенсивности характеристической линии. Германиевый детектор оценивает элементный состав образца. Полное время измерений одной салфетки составляет около 4 часов. Абсолютный предел обнаружения урана в такой системе составляет 30 нг на образец.

Анализ рентгеновского излучения, возбужденного протонами. РИВП-анализ – это методика, широко применяемая для неразрушительного и быстрого элементного анализа твердых тел, жидкостей, тонких пленок, порошков и образцов аэрозолей, осевших на фильтре^{14,15,16}. Возбуждение источником протонов обладает рядом преимуществ над рентгеновским возбуждением. Среди них более быстрое накопление данных, что убыстряет анализ, и лучшая полная чувствительность. Это связано с более низким фоном тормозного излучения, что обусловлено замедлением испускаемых электронов по сравнению с возбуждением электронами, а также с отсутствием непрерывного рентгеновского фона по сравнению с РФ-анализом. При оптимальных условиях относительный предел обнаружения для РИВП-анализа составляет около 10^{-7} г/г¹⁵.

Рентгеновская спектроскопия на основе тонкой структуры линии поглощения

Спектроскопия на основе тонкой структуры рентгеновского поглощения (ТСРП) является методикой элементного анализа, основанной на изменениях (тонкой структуре) поглощения рентгеновских лучей при энергиях, близких к характеристическому краю поглощения^{17,18}. ТСРП-спектроскопия может применяться для определения концентрации элементов в слож-

¹² В. Н. Коляда и др., «Рентгеновский эмиссионный анализ при воздействии ионов», *Атомиздат*, Москва (1978).

¹³ Смотрите ссылку [8].

¹⁴ www.elementalanalysis.com/pixe

¹⁵ G. Deconnick, G. Demortier, and F. Bodart, "Application of X-ray production by charged particles to elemental analysis." *Atomic Energy Review, IAEA*, Vienna 13(2) (1975): 367.

¹⁶ <http://cams.llnl.gov/microprobe/pixe.html>

ных по составу материалах^{17,18}. Эта методика является неразрушительной и требует минимальной подготовки образца, если не считать измельчения образца в порошок и придания ему однородности.

ТСРП-спектроскопия требует большой интенсивности рентгеновских лучей, что доступно на специализированных синхротронных установках, которые обеспечивают интенсивность, в миллионы раз превышающие возможности обычных рентгеновских трубок. ТСРП-спектры состоят из двух независимых частей: рентгеновое поглощение вблизи структуры края (РПСК), которое связано с тонкой структурой вблизи края поглощения самого элемента, и расширенная структура рентгенового поглощения (РСРП), связанная с периодической осциллирующей структурой выше края поглощения. РПСК- спектр можно использовать как характеристическую особенность при отождествлении конкретного элемента, содержащегося в образце. Образец может иметь любой вид – газ, жидкость или твердое тело, включая кристаллические вещества, аморфные материалы (например, стекло) или же сложные многокомпонентные вещества (например, почвы, грунты, материалы окружающей среды). Большинство элементов могут быть проверены с помощью ТСРП-спектроскопии при содержании до уровня одной миллионной части. Тем не менее, современная ТСРП-спектроскопия не получила подтверждения особой ценности при детальном изучении большинства ядерных материалов. Эта методика применяется главным образом для получения информации о химической связи и молекулярной структуре в твердых телах.

Масс-спектрометры с термо-ионизационными источниками

Такая методика (МСТИИ) применяется для точных и особо точных измерений изотопных соотношений в следовых количествах ядерных материалов, присутствующих в таких образцах, как почва, растительность, ткань и вода, взятых вблизи ядерного предприятия^{19,20,21}. В частности, соотношения между плутонием-240 и –239, а также между плутонием-241 и –239 определяют присутствие материала оружейного качества и содержат информацию о происхождении такого материала. Основным методом, используемый для анализа образцов, которые содержат изотопы урана и плутония, - это полное испарение²². Обычно для испарения применяется вольфрамовая нить, а нить из рения используется для ионизации.

До анализа следовые количества урана и плутония отделяются от основной массы образца путем химической переработки. Матрица образца разрушается вывариванием в кислоте, воздействием микроволн или другими способами. Экстракция искоемых образцов осуществляется с помощью ионно-обменной хроматографии, экстракционной хроматографии или другими способами. Основным преимуществом МСТИИ является почти полное использование исследуемого образца, что приводит к уменьшенному фракционированию изотопов. Это один из основных источников систематических ошибок. Измерения низкого уровня содержания плутония обычно проводятся с добавлением калиброванного индикатора (как правило, это CBNM042a). Измерения в булк-формате (общий анализ) с использованием МСТИИ могут обнаружить уровни присутствия плутония и урана вплоть до нескольких фг (10^{-15} г)²¹. Автоматизированное измерение занимает около 20 минут. Недостаток этого метода в том, что подготовка образца занимает определенное время и требует искусства, а весь процесс достаточно дорог. Химические методы, применяемые при обработке образцов, должны подбираться для каждого из них и быть очень чистыми, чтобы не внести загрязнения, которые

¹⁷ <http://cars9.uchicago.edu/xafs/>

¹⁸ <http://www.elementalanalysis.com/xafs/>

¹⁹ <http://www.soes.soton.ac.uk/research/groups/IGU/Tims.html>

²⁰ Y. Hanzava et al., "Program to Develop Analytical Techniques for Ultra Trace Amounts of Nuclear Materials in Environmental Samples," *Proceedings of the INMM*, Phoenix, AZ, USA, 40th Annual Meeting (July 25-29, 1999).

²¹ Y. Kuno et al., "Isotopic and Concentration Measurements of U and Pu in Inspection Safeguard Samples by Thermal Ionization Mass Spectrometry." *Proceedings of the INMM*, Phoenix, AZ, USA, 44th Annual Meeting (July 14-17, 2003).

²² E. L. Callis and R. M. Abernathy, "High-precision Isotopic Analysis of Uranium and Plutonium by Total Sample Volatilization and Signal Integration." *Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 103: 93-105 (1991).

также будут измеряться масс-спектрометром. Приложение МСТИИ – методики для анализов образцов из горячей камеры²³ дало значения соотношения изотопов, которое в пределах погрешности 1 % согласуется с расчетными величинами как для урана (5–10000 нг), так и для плутония (0.01-100 нг). Фоновые значения для процесса составляли менее 0.03 нг для урана и 0.02 нг для плутония.

МСТИИ может также применяться для анализа частичек образца (а не всего образца) на основе метода следов распадов (СР). Этот метод отождествляет, прежде всего, положение частиц с делящимся веществом, затем выделяет их из образца и помещает каждую частичку на нить для дальнейшего анализа при помощи МСТИИ. В одной и той же частице можно обнаружить как уран, так и плутоний, причем предел обнаружения лежит в пг- и фг-диапазонах (то есть, 10^{-12} – 10^{-15} г/образец)³.

Улучшение МСТИИ. Ионизационная эффективность урана и плутония (доля ионизованного элемента по отношению к неионизованному) в МСТИИ низка. Каждая нить образует один ион на 2000-8000 попавших на нее атомов. Последние разработки увеличили эффективность МСТИИ. Сюда входят новая методика нанесения материала на нить (например, помещение образцов на полимерный шарик, зафиксированный на нити, разные типы коксования путем помещения коллоидного графита на нить, насыщение нити углеродом от бензиновых паров или нанесение образцов путем электроосаждения)^{24,25}. Другой подход связан с высокоэффективным полостным источником (ВЭПИ), который также уменьшает требуемое количество образца²⁶. Полость представляет собой металлический прут из вольфрама или рения высокой чистоты диаметром 1 мм, в котором с торца высверлено углубление диаметром 0.5 мм и глубиной 5-8 мм. Тонкая лента из рения используется как нагреватель. Нагретая лента испускает электроны, которые нагревают полость. Обычно такие источники дают один ион на 50-100 загруженных атомов. Было показано, что полная эффективность при измерениях с помощью МСТИИ может вырасти более чем на 10 %²¹.

Масс-спектроскопия с плазменным вч-источником

Такая методика (МС-ПВЧИ) применяется для измерений концентраций и изотопных соотношений урана и плутония в образце^{27,28,29,30}. МС-ПВЧИ имеет очевидные преимущества при многоэлементном анализе: скорость анализа, лучшие пределы обнаружения по сравнению с другими методами атомной спектроскопии, например, поглощение атомов в пламени, поглощение в графитовой печи и оптическая излучательная спектрометрия в сочетании с плазменным вч-источником. Существуют три общих типа МС-ПВЧИ – приборов, применяемых для изотопного анализа образцов урана и плутония: тип с высоким разрешением (ВР-МС-ПВЧИ), многоколлекторный тип (МК-МС-ПВЧИ) и квадрупольный тип (К-МС-ПВЧИ).

Общие принципы работы МС-ПВЧИ

Все три типа имеют сходные компоненты – распылитель, распылительная камера, плазменный факел, интерфейс и детектор, но они могут значительно различаться при конструк-

²³ S. Usuda et al., "Development of analytical techniques for safeguard environmental samples and their application," *Proceedings of the INMM*, Phoenix, AZ, USA, 44th Annual Meeting (July 14-17, 2003).

²⁴ J. M. Kelly and D. M. Robertson, "Plutonium Ion Emission from Carburized Rhenium Mass Spectrometer Filaments," *Anal. Chem.* 57(1) (1985): 124-130.

²⁵ R. E. Perrin et al., "Isotopic Analysis of Nanogram Quantities of Plutonium by Using a SID Ionization Source," *Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes* 64 (1985): 17.

²⁶ K. B. Ingeneri, L. R. Riciputi, P. M. L. Hedberg, "Preliminary Results of Uranium and Plutonium Efficiency Measurements Using a High Efficiency Cavity Ion Source Interfaced with a Finnigan MAN 262 Mass Spectrometer," *Proceedings of the INMM*, Orlando, FL, USA, 43rd Annual Meeting (June 24-27, 2002).

²⁷ A. Montaser, ed. D. W. Golightly, *Inductively Coupled Plasmas in Atomic Spectrometry*, 2nd ed., VCH: New York (1992).

²⁸ J. W. Olesik, "Inductively coupled plasma-mass spectrometry: practices and techniques." *Ann. Chem.* 63 (1991): 12.

²⁹ G. R. Agnes, G. Horlick, "Electrospray mass spectrometry as a technique for elemental analysis: Quantitative aspects." *Applied Spectroscopy* 48(6) (1994): 649-654.

³⁰ R. R. Ross, J. R. Noyce, M. M. Lardy, "Inductively coupled plasma-mass spectrometry: An emerging method for analysis of long-lived radionuclides." *Radioactivity Radiochem.* 4(1993):24.

ции масс-спектрометра³¹. Образец в жидком виде закачивается в распылитель, где он преобразуется в мелкий аэрозоль в аргонной среде. Мелкие капли аэрозоля отделяются от более крупных в распылительной камере. Затем мелкий аэрозоль направляется через простой инжектор из распылительной камеры в плазменный факел с аргонной плазмой, обладающей очень высокой температурой. Аргон применяется для получения положительных ионов анализируемого вещества, которые затем направляются в масс-спектрометр через несколько электростатических линз. Имеется много различных устройств для разделения по массам, каждое из которых имеет свои собственные преимущества и ограничения. Большинство ПВЧИ- спектрометров используют всего один детектор. Но в распоряжении имеются специализированные приборы с магнитным сектором и с несколькими детекторами (МК-МС-ПВЧИ) для анализа изотопных соотношений. Ионный детектор преобразует ионы в электрический сигнал, который затем обрабатывается обычным путем системой обработки данных и преобразуется в информацию при помощи калиброванных стандартов МС-ПВЧИ. Применяется метод разбавления изотопов³², чтобы определить концентрации с использованием калиброванных стандартов на основе урана-233 (CRM111A) и плутония-242 (CRM130) в качестве опорных точек для урана и плутония, соответственно. Измерения с изотопными стандартами, например CRM U015 для урана и SRM947 для плутония, проводятся для корректировки настройки прибора³³. Большинство измерительных систем могут менять чувствительность на восемь порядков величины в динамическом диапазоне: от сотен миллионных долей (ppm) до уровней 10^{-12} (ppt).

Подготовка образца для МС-ПВЧИ. Салфетка или другой образец помещаются в кварцевую пробирку, накрытую смотровым стеклом, и затем переносятся в печь, где они испекаются. Пепел выпаривается в азотной, плавиковой и хлорной кислотах. Уран и плутоний, находящиеся в получившемся растворе, извлекаются при помощи анионообменного метода в среде хлорной кислоты. Количество загрязнения ураном при обработке образца в виде салфетки можно оценить. Но наибольшим источником загрязнения ураном служит кварцевая пробирка. Поэтому теперь многие лаборатории применяют тефлоновые пробирки вместо кварцевых, чтобы избежать проблему загрязнения ураном. Загрязнение от реагентов и окружающего воздуха относительно мало на установках с чистыми комнатами.

Технология квадрупольного анализатора масс. Квадрупольный масс-анализатор (К-МС-ПВЧИ) состоит из четырех цилиндрических стержней, создающих как переменное, так и постоянное электрические поля³⁴. В квадрупольной системе масс-анализатор создается соединением двух пар стержней таким образом, чтобы плоскость X работала как фильтр небольших масс, а плоскость Y – как фильтр больших масс. Когда оба поля подобраны правильно, только ионы определенной массы могут резонировать при соответствующей частоте, что позволяет им проходить через квадрупольную систему все время. Процесс сканирования затем повторяется для другого анализируемого иона, имеющего совершенно иное отношение масса-заряд, до тех пор, пока не исследуются все составляющие многоэлементного образца. Скорости сканирования в квадрупольной системе обычно составляют до 2500 атомных единиц массы (а.е.м.) в секунду. На практике, можно определить с хорошей точностью 25 элементов за 30-60 секунд. Но квадрупольная технология может сепарировать только массы, отличающиеся примерно на одну а.е.м. Если возникают серьезные спектральные помехи, близкие к измеряемой массе, то разрешение окажется недостаточным для удаления помехи. Современные квадрупольные системы способны обнаруживать следовые элементы на уровнях порядка миллиардных частей (ppb), а зачастую в (ppt)- диапазоне (на три порядка лучше).

Технология магнитного сектора с двойной фокусировкой. В масс-анализаторе высоко разрешения (ВР-МС-ПВЧИ) ионный пучок проходит через узкую щель, в результате чего возникает узкий пучок ионов, движущихся параллельно друг другу³⁵. В случае масс-спектрометра с двойной фокусировкой в прямой геометрии Нира-Джонсона пучок входит в электростатический анализатор, который является эффективным энергетическим фильтром, позво-

³¹ <http://www.elementalanalysis.com/icp/>

³² Yu. A. Panteleev et al., "Development of Isotopic Dilution Mass-Spectrometry in Russia in Support of MC&A." *Proceedings of the INMM, Phoenix, AZ, USA, 44th Annual Meeting (June 24-27, 2002).*

³³ Смотрите ссылку [5].

³⁴ <http://www.abrf.org/ABRFNews/1996/September1996/sep96iontrap.html>

³⁵ http://www.missouri.edu/~murwww/pages/ac_icpms8.shtml

ляющим пройти в магнит только тем ионам, кинетическая энергия которых лежит в узком диапазоне. В магнитном поле ионы разделяются в соответствии с соотношением масса-заряд (m/z), так что ионы с различными массами движутся по разным круговым траекториям. Устанавливая напряженность магнитного поля, можно выделить ионы с определенным значением m/z . Затем ионный пучок проходит через узкую щель-коллектор, находящийся в фокальной точке магнита. Высокое разрешение достигается тем, что обе щели делают очень узкими, так что приходящий на детектор пучок имеет очень узкую полосу по массе в любое заданное время. Поэтому масс-анализатор высокого разрешения способен фокусировать одновременно по энергии и по отношению m/z , характерному для каждого элемента, а это дает возможность полностью избавиться от помех при выделении любого элемента. Для отдельных приложений прибор может достигнуть уровня обнаружения ниже одной квадриллионной доли (ppq), порядка 10^{-15} . Следует заметить, что применяются другие типы ВР-МС-ПВЧИ с обратной геометрией Нира-Джонсона (магнитный сектор расположен перед электростатическим)³⁶. Обе конфигурации обладают сравнимыми степенями разрешения по массе.

Технология времени пролета. Основное преимущество технологии времени пролета (ВП) состоит в том, что ионы собираются и детектируются практически в одно и то же время, а это значит, что ВП-системы могут собирать весь спектр масс значительно быстрее сканирующих устройств типа квадрупольных. Хотя методика ВП-МС-ПВЧИ относительно нова и еще не проявила себя в качестве стандартного средства, возможность одновременной регистрации хорошо подходит для работ с высоким разрешением и для быстрого анализа переходных процессов, где требуются самые лучшие соотношения сигнал-шум для многих элементов.

Трудности при осуществлении метода МС-ПВЧИ. Существуют три источника помех для измерения изотопных соотношений при работе с МС-ПВЧИ³⁷: образование многоатомных ионов, стабильность плазмы и сопутствующие элементы. Было обнаружено, что многоатомные ионы PtAr (составные ионы) создают помехи при измерениях соотношений изотопов урана. Измеренное соотношение изотопов изменяется также при различных условиях работы ПВЧИ, например, при изменении температуры плазмы. С ее уменьшением возрастает образование ионов оксидов. Если в растворе образца присутствуют сопутствующие элементы, например, натрий, наблюдаемое значение соотношения между ураном-235 и ураном-238 проявляет тенденцию к возрастанию по сравнению с истинным значением. При измерениях изотопных соотношений у свинца хорошим внутренним стандартом оказывается таллий, но такая картина неприменима к урану. Если доступны калиброванные микродобавки урана-233 и урана-236, можно скорректировать влияние сопутствующих элементов на измерение соотношения между урановыми изотопами. Но наилучшим методом получения точных значений соотношения между изотопами заключается в отделении сопутствующих элементов до уровней ниже одной ppm.

Улучшение метода МС-ПВЧИ. Можно использовать электрохимические проточные ячейки (ЭПЯ) для системы предварительной обработки (в режиме он-лайн) при элементном и изотопном анализе, что позволит получить увеличение сигнала в зависимости от предварительной концентрации с одновременным устранением матричных материалов³⁸. Уровни исследуемых материалов занимают диапазон от 20 мкг/л до долей нг/л до обработки с предварительной концентрацией. Предел обнаружения около 0.12 нг/л может быть получен в чистых условиях с десятиминутным накоплением урана. Методика ЭПЯ позволяет обнаруживать легкие изотопы урана, включая уран-234, когда полное содержание урана составляет около 5 мкг/л³⁹.

³⁶ K. Biemann, "Mass-Spectrometry in Trace Organic Analysis." *Pure & Appl. Chem.* 63(11) (1991):1637-1646.

³⁷ M. Magara et al., "Isotope Ratio Measurements of Uranium in Safeguards Environmental Samples by Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)." *J.Nucl. Sci. Tech.* 39 (2002): 308-311.

³⁸ F. Zhou, "Stripping analysis combined on-line with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry and with inductively coupled plasma-mass spectrometry." *Electroanalysis* 8 (1996): 855-861.

³⁹ J. R. Pretty et al., "Electrochemical Sample pretreatment Coupled On-line with ICP-MS: Analysis of uranium using an Anodically Conditioned Glassy Carbon Working Electrode." *Anal. Chem.* 70 (1998):1141- 1148.

Ускорительная масс-спектрометрия

Ускорительная масс-спектрометрия (УМС) – это методика анализа с применением ионного ускорителя и его системы переноса пучка в качестве сверхчувствительного масс-спектрометра для измерения концентрации актинидов и соотношения их изотопов. Представляющий интерес элемент химически выделяется из начального образца и загружается в качестве мишени в распылительный ионный источник ускорителя-тандема. При анализах с помощью УМС используются достаточно крупные образцы весом 1-10 мг.

После магнитного анализа при малых энергиях отрицательные ионы представляющего интерес радиоактивного изотопа ускоряются до максимального напряжения и преобразуются в положительные ионы, которые продолжают ускорение до заземленного электрода. В процессе перезарядки разрушаются все молекулярные соединения, которые могли бы оказаться инжесктированными в ускоритель – это эффективно убирает возможные молекулярные помехи. После последующих магнитного и электростатического анализов ионы отождествляются в ионном детекторе. Чтобы получить информацию о значении концентрации, вместе с исследуемым образцом ускоряется подходящий стабильный изотоп (серебро или железо), так что можно определить соотношение между стабильным и редким изотопами и по нему найти абсолютную массу редкого изотопа в образце. Когда имеют дело с долгоживущими актинидами, вместо естественных стабильных изотопов можно применять изотопные долгоживущие «метки» и по соотношению отсчета ионов исследуемого изотопа и ионов метки определить абсолютное количество исследуемого изотопа. УМС нечувствительна почти ко всем источникам фона, которые ограничивают обычную масс-спектрометрию. Влияние загрязнения оценивается при обработке известной примеси параллельно с неизвестным образцом.

УМС-система, разработанная в Центре по УМС Ливерморской национальной лаборатории (США) обладает возможностью быстрого перехода от изотопа к изотопу для квазинепрерывной нормализации по опорному изотопу, а также значительной гибкостью при селекции изотопов⁴⁰. Возможности УМС-методики были определены на образцах изотопов плутония. Наблюдаемые уровни фона эквиваленты менее чем 10^6 атомов во время стандартных измерений плутония-239 и –240. Когда система была установлена на измерение плутония-239, измерения образца, содержавшего 10^{13} атомов урана-238, показали, что УМС-система обеспечивает подавление урана-238 более чем в 10^7 раз. Измерение образцов, взятых из калибровочного раствора плутония-239, продемонстрировало, что система обладает линейной зависимостью при измерении плутония в диапазоне от менее чем 10^6 атомов до более чем 10^{11} атомов. Сравнение, проведенное другой лабораторией, показало, что измерения содержания плутония-239 и плутония – 240 в образце из «реального мира» точны вплоть до примерно 10^6 атомов плутония-239⁴¹. В случае урана, где типичные образцы окружающей среды содержат около 1 мкг урана, современный предел обнаружения составляет 10^{-9} для соотношения между содержанием урана-236 и урана–238⁴² и лежит в диапазоне от 10^{-11} до 10^{-10} при измерении образцов с массой порядка миллиграмма⁴³. Это соответствует пределу обнаружения около одного фемтограмма урана-236, что позволяет иметь надежные оценки содержания облученного урана в окружающей среде. Этот уровень чувствительности был продемонстрирован также для плутониевых изотопов и для нептуния-237⁴⁴. Поэтому принципиаль-

⁴⁰ T. A. Brown et al., "Measurement of Actinides Environmental Samples at Micro-Becquerel Levels by Accelerator Mass Spectrometry." *Proceedings of the INMM*, Orlando, FL, USA, 43rd Annual Meeting (June 24-27, 2002).

⁴¹ A. A. Marchetti et al., "Measurements of Plutonium Isotopes in Urine at Micro Becquerel Levels: AMS Results of a NIST Interlaboratory Exercise." Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-ID-14972 (May 2002).

⁴² M. Hotchkins, "Application of Accelerator Mass Spectroscopy to Nuclear Safeguards." *Proceedings of the Colloquium on Ultra-Otrace Analysis of Environmental Samples*, JAERI, Tokai, Japan, November 28, 2001, pp. 74-76.

⁴³ X.-L. Zhao et al., "The first detection of naturally-occurring U-236 with accelerator mass spectrometry." *Nucl. Instr. & Meth. B*, 92 (1994): 249.

⁴⁴ L. K. Fifield et al., "Accelerator mass spectroscopy of plutonium isotopes." *Nucl. Instr. & Meth. B*, 117 (1996): 295.

ное достоинство УМС-методики по сравнению с обычной масс-спектрометрией заключается в исключительно низком фоне, что приводит к возможности измерять очень мало распространенные изотопы даже в булк-формате.

АНАЛИЗ ЧАСТИЦ

Анализ частиц применяется для определения элементного состава отдельных частиц в образце. Анализ отдельных частиц обладает рядом преимуществ по сравнению с «общим» анализом. Частицы дают больше информации об элементном или изотопном составе в инспектируемых местах. Изучение частичек, содержащих плутоний, из внутренностей горячих камер может предоставить важные сведения о выполненной там деятельности. В частности, при обращении с облученным реакторным топливом должны образоваться частички, где соотношение между ураном и плутонием высоко (порядка 100-1000 в зависимости от истории облучения). Частички, содержащие больше плутония, чем ожидается, могут указывать на проведение химического разделения. Кроме того, соотношение количеств америция и плутония в частичке может дать указание на «возраст» этого материала. Примеси плутония в первичной частице урана могут быть определены количественно примерно до 0.2%, а примеси америция или урана в частичке, состоящей в основном из плутония, могут быть измерены до вдвое меньшей концентрации.

Сканирующая электронная микроскопия и масс-спектрометр вторичных ионов

В настоящее время для анализа частиц используются два метода. Первый – это сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), объединенная с рентгеновской флуоресцентной спектроскопией (СЭМ/РФС). Этот метод применяется для обнаружения частиц, содержащих представляющие интерес элементы (обычно уран и плутоний), чтобы изучить их физические характеристики и элементный состав. Вторая анализирующая методика – масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ), позволяет проводить измерения соотношений между изотопами урана и плутония в частицах. Специальное математическое обеспечение позволяет исследовать большие площади планшета с образцами и выполнять автоматизированные измерения до нескольких тысяч частиц в одном анализе.

Сканирующая электронная микроскопия. В СЭМ-методе используется хорошо сфокусированный электронный пучок, который сканирует поверхность образца, находящегося в вакууме⁴⁵. Применяются два рабочих режима. Режим вторичных электронов используется для получения увеличенного изображения поверхности образца. Упругое рассеяние электронов на большие углы (обратное рассеяние) создает изображение, чувствительное к тяжелым элементам. В режиме рентгеновской флуоресценции регистрируется рентгеновское излучение атомов образца для получения элементной карты поверхности или элементного состава одной точки поверхности. Регистрация рентгеновских лучей производится с помощью твердотельного детектора, который измеряет рентгеновские лучи одновременно в широком диапазоне энергий (энергетический режим) или при помощи спектрометра, который разлагает рентгеновские лучи по длинам волн и может в данное время измерять только одну длину волны (волновой режим).

В приложениях, связанных с гарантиями, поиск направлен на обнаружение частиц, содержащих уран и плутоний, на нескольких квадратных миллиметрах площади поверхности планшета с помощью сигнала от электронов обратного рассеяния, чтобы поначалу обнаружить положение «тяжелых» частиц, а затем при работе в волновом режиме измерить спектр рентгеновской флуоресценции от каждой из найденных частиц⁴⁶.

Цикл автоматизированных измерений обычно занимает 4-6 часов и покрывает несколько квадратных миллиметров площади образца. Результатом является файл данных, содержащий до нескольких тысяч частиц. Использование более сложного математического обеспечения позволяет сотрудникам, проводящим анализ, обнаружить в течение цикла измерений

⁴⁵ A. Giurapinski et al., "Particle Analysis for a Strengthened Safeguard System, Use of SEM equipped with WDXRF and EDXRF." *J. Radioanal. And Nucl. Chem.* 251 (3) (2002): 345-352.

⁴⁶ D. Donohue et al., "Analysis of Environmental Swipe Samples." *Proceedings of Symposium on International Safeguard*, IAEA, Vienna, IAEA-SM-367/10/07 (2001).

многие тысяч частиц и записать данные с них; эти частицы могут быть надежно найдены для более детального изучения⁴⁶. Информация о частицах может быть отсортирована, чтобы отыскать частицы с наибольшим содержанием урана или с другими, выбираемыми исследователем параметрами (например, совместное присутствие урана и фтора). После изучения этой информации можно выбрать для повторного посещения отобранные частицы, чтобы более тщательно провести измерения в волновом режиме, который обладает наибольшей точностью при измерении элементного состава (соотношение между кислородом и ураном в частицах), а также соотношения между элементами (например, пары уран-плутоний или америций-плутоний) в каждой частице. Волновой анализ соотношения между элементами особенно полезен при определении «возраста» содержащих плутоний веществ, собранных специальными салфетками из внутренностей горячих камер. Частицы, содержащие в основном плутоний, могут также содержать измеримые количества урана от исходного топлива и америция, образованного при распаде плутония-241. Увеличение содержания америция-241 служит мерой времени, прошедшего после последнего химического очищения плутония. Измерения соотношения между ураном и плутонием на салфетках горячих камер может указывать, обрабатывалось ли отработанное топливо химически для выделения плутония – эти измерения могут определить содержание урана и америция в частичке плутония при концентрациях до 0.1 % по весу. Сканирующая электронная микроскопия при сочетании с рентгеновской флуоресцентной спектрометрией может измерить элементное содержание частиц с диаметром менее одного микрона. Количество плутония в такой частице составляет всего несколько пикограмм (примерно 10^{10} атомов). Отсюда можно заключить, что ВЭМ/РФС – спектрометр при работе в волновом режиме может обнаружить малые составляющие (например, америций), лежащие в диапазоне нескольких фемтограмм⁴⁷.

Подготовка образцов для ВЭМ. Типичные образцы для ВЭМ – это хлопковые салфетки площадью 100 см² и салфетки из целлюлозы, взятые из горячих камер. Существуют два основных метода подготовки образцов. Самый простой заключается в применении склеивающего углеродного диска диаметром 1 см, прикрепленного к алюминиевой смотровой плоскости электронного микроскопа. Поверхность диска покрывается клеем, который подхватывает частицы прямо с поверхности салфетки. Этот метод в основном применяется для салфеток из горячей камеры из-за радиационной опасности, связанной с затрачиваемыми больше времени методами. Доля материала салфетки, которая захватывается диском, достаточно мала (1-10 %), но, как ожидается, она достаточно хорошо представляет образец. Впрочем, для хлопковых салфеток, имеющих значительно более крупные площади, более представительный сбор частиц может быть осуществлен, если разрезать салфетку на кусочки площадью примерно по 1 см² и залить их органическим растворителем (например, гептаном) в небольшой стеклянной пробирке. Затем пробирка помещается в ультразвуковую ванну для отделения частиц от салфетки и образования суспензии в растворителе. Суспензию можно поместить в центрифугу, чтобы повысить концентрацию частиц, которые затем помещаются на смотровую плоскость микроскопа и высушиваются.

Масс-спектроскопия вторичных ионов. В методике масс-спектропии вторичных ионов (МСВИ) поверхность образца обстреливается ионами высокой энергии^{3,48,49,50}. Наиболее часто применяются ионы O₂⁺ и O, но для отдельных приложений более предпочтительны другие ионы (например, Cs⁺, Ar⁺ и Ga⁺). Это приводит к распылению как нейтральных, так и заряженных пылинок с поверхности. Вылетевшие пылинки могут оказаться атомами, сгустками атомов и фрагментами молекул. Вторичные ионы ускоряются и разделяются по массам в магнитном поле, а затем регистрируются одним из нескольких устройств. Наиболее общим типом массового анализатора считается прибор Нира-Джонсона с двойной фокусировкой. Приборы типа квадруполей или с анализом времени пролета применяются гораздо реже. Приборы МСВИ образуют изображение образца при использовании вторичных ионов с выбранной массой. Для образца, содержащего урановые частицы, изображение мо-

⁴⁷ D. Donahue, "Strengthened nuclear safeguards." *Analytical Chemistry*, 74(1) (January 2002); IAEA Bulletin 44 (February 2002).

⁴⁸ http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc/scat5_5.htm

⁴⁹ U. Admon et al., "Precise Relocation of Radioactive Particles in SEM/SIM Analysis of Environment Samples." *Proceedings of the INMM*, Orlando, FL, USA, 43rd Annual Meeting (June 24-27, 2002).

⁵⁰ P. Esaka et al., "Screening of uranium particles by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry for safeguards environmental sample analysis." *Journal of Trace and Microprobe Techniques* 19 (4) (2001): 487-497.

жет быть получено с помощью ионов $^{238}\text{U}^+$ и $^{235}\text{U}^+$ (в режиме «ионного микроскопа»). Если сохранить такое изображение, можно измерять «обогащение» частичек в образце. Математическое обеспечение автоматического сканирования позволяет просматривать значительные площади на поверхности планшета, чтобы обнаружить и исследовать несколько тысяч частичек в измерительном цикле длительностью 4-6 часов.

Второй режим набора информации при помощи МСВИ связан с фокусировкой первичного ионного пучка на одну частичку и измерением ее массового спектра (в режиме «ионного микроскопа»). Это обеспечивает информацию наилучшего качества для главных и менее распространенных изотопов (например, уран-234 и уран-236). Анализ с применением ионного микроскопа является операцией с затратой гораздо более значительного времени: на измерение одной частицы может уйти 10-20 минут, а в режиме ионного микроскопа поле зрения просматривается примерно за одну минуту. В зависимости от фактора относительной чувствительности⁵¹ анализируемого образца предел обнаружения приборами МСВИ достигает уровня нг/г – пг/г после оптимизации различных параметров прибора⁵².

Кроме эффективности ионизации, еще два обстоятельства могут ограничивать чувствительность метода. Первый связан с выходом электронного умножителя – это т.н. темновой ток. Когда сигнал вторичных ионов сравним с изменениями темнового тока, сигнал не обнаружим. Второй фактор относится к фоновым условиям. Если в приборах МСВИ содержатся загрязнения измеряемого элемента, то иницируемый ими уровень сигнала создает фон, который ограничивает чувствительность. Примером элемента с ограниченной чувствительностью служит кислород, который присутствует в виде остаточного газа в вакуумных системах. Атомы исследуемого образца, рассеянные от стенок масс-спектрометра обратно на образец, образуют второй источник фона. Помехи при измерении масс также вызывают ограничение чувствительности. Например, разбираемая методика не может быть использована для прямых оценок искусственного изотопа уран-236, поскольку возникает помеха в связи с образованием гидрида урана-235 (UH^+).

Подготовка образцов для МСВИ. Методы подготовки образцов, используемые для измерений на основе СЭМ (например, ультразвуковая обработка в гептане), также применяются при подготовке планшетов с образцами для МСВИ.

Извлечение частичек. Одна из проблем, с которой сталкиваются при анализе частичек, связана с извлечением частичек из салфеток, на которых находится образец. Используемые в аналитических лабораториях процедуры для этих целей включают в себя ультразвуковые ванны для вытеснения частичек с поверхности сбора, низкотемпературный плазменный распылитель и клейкая углеродная лента. Однако, применение этих методов имеет отрицательные последствия, поскольку остающиеся волокна и углеводороды могут повлиять на измерения изотопного состава из-за эффектов наведенного заряда и помех со стороны молекулярных ионов. Альтернативный метод – всасывание, сводит к минимуму этот эффект благодаря сбору частиц приборами для анализа воздуха⁵³. Преимущества метода в том, что он свободен от реагентов, обеспечивает быстрый сбор частичек образца с салфеток, может собирать частички прямо на подложку для последующего анализа методами РФ или МСВИ, а также может быть использован для сбора частичек в центре подложки. Большинство частичек можно разместить в пределах участка размером 2x2 мм². Такая небольшая площадь облегчает поиск урановых частичек при МСВИ-анализе. Можно также осуществлять сбор частичек с разделением их по размерам.

Флуоресцентная спектрометрия с полным отражением рентгеновских лучей

Хотя методика МСВИ очень эффективна при анализе следов элементов в образце, она непрактична, если образец содержит слишком мало частичек для МСВИ-измерений. В этом случае удобна флуоресцентная спектрометрия с полным отражением рентгеновских лучей

⁵¹ F. Ruedenauer et al., "SIMS particle analysis at the IAEA safeguards analytical laboratory." *Proceedings of the 42nd INMM*, Indian Wells, California, USA (15-19 July 2001).

⁵² R. G. Wilson, F. A. Stevie, C. W. Magee, "Secondary Ion Mass Spectrometry: A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis." John Wiley & Sons., Inc. NJ, (1989), pp. 1-384.

⁵³ G. Tamborini et al., "Application of secondary ion mass spectrometry to the identification of single particles of uranium and their isotopic measurement." *Spectrochimica Acta Part B*, 53 (1998): 1289-1302.

(ФСПОРЛ)^{33,50}. Перед анализом образцы разлагаются на составные части при помощи влажного химического метода и плазменного сжигания, за которым следует растворение в кислоте. Несколько мкл раствора помещают на кварцевые или стеклянные диски, покрытые углеродом. Рентгеновский пучок направляется на подложку с образцом, обладающую высокой отражательной способностью. Вторичное излучение (флуоресценция) образца измеряется рентгеновским Si(Li)-детектором. Примером такой системы служит анализатор, установленный в исследовательской лаборатории МАГАТЭ. Он позволяет проводить многоэлементный анализ (до 70 элементов в образце)⁷. Основными компонентами этой системы являются анод из вольфрама и молибдена, выдерживающий мощность до 3 кВт, анод из золота на 2.5 кВт, длинные трубки с точной фокусировкой, высоковольтный генератор и Si(Li)-детектор с высоким разрешением. Предел обнаружения урана для образца в виде раствора нитрата урана составляет 5 пг ($5 \cdot 10^{-12}$ г). Для раствора образцов с салфетки, взятых из окружающей среды, предел обнаружения урана составляет 15 пг.

Внешний контроль качества аналитических методик

Значительное разнообразие измерительных методик применяется в лабораториях для анализа образцов окружающей среды. Поэтому один из важных вопросов при измерении изотопного состава образцов окружающей среды с малым содержанием делящихся материалов связан с достоверностью опубликованных результатов. В рамках программы внешнего контроля качества был проведен одновременный эксперимент во многих лабораториях по оценке качества методик, применяемых лабораториями, которые участвуют в программе взятия образцов окружающей среды⁵⁴. Все лаборатории получили сертифицированные испытательные образцы, которые следовало проанализировать обычными лабораторными процедурами. Полученные результаты по соотношениям содержания урана-235 и урана-238, урана-234 и урана-238, а также урана-236 и урана-238 представлены на Рисунках 1-3, соответственно⁵⁴. Эффективности различных типов масс-спектрометров с плазменным источником и источником с термической ионизацией четко представлены на Рис. 1 и 2. Радиометрическая методика показала крупные смещения измеренных значений. Наконец, как видно на Рис. 3, у всех лабораторий были проблемы с измерением небольших величин относительно содержания.

ПОТЕНЦИАЛЬНО ОБЕЩАЮЩИЕ МЕТОДЫ

Масс-спектропия благородных газов

До недавнего времени основными изучаемыми изотопами благородных газов были квазистабильные изотопы криптон-85 и ксенон-131m, 133, 133m, 135 с периодами полураспада от девяти часов до двенадцати дней. Эти изотопы были выбраны из-за очень низкого фона^{55,56}.

Один из обещающих методов для программы взятия образцов окружающей среды связан с измерениями содержания в атмосфере стабильных изотопов благородных газов, выделяющихся из труб ядерных установок. Из-за химической инертности этих изотопов на них не влияет химия переработки и они свободно выделяются в воздух в процессе растворения.

Недавно⁵⁷ были рассмотрены возможность и полезность измерений содержания стабильных изотопов криптона и ксенона (это другие данные об изотопном содержании благородных газов). Среди всех возможных изотопов криптона и ксенона, являющихся продуктами деления, было обращено внимание на следующие стабильные изотопы, пригодные для применения в качестве гарантий: криптон-83, 84, 86 и ксенон-131, 132, 134, 136. Другие ста-

⁵⁴ R. Wellum et al., "NUSIMEP-3: An External Quality Control Campaign for Uranium Isotope Ratios in saline Solutions." *Proceedings of the INMM, Orlando, FL, USA, 43rd Annual Meeting* (June 24-27, 2002).

⁵⁵ W. H. Weiss et al., "Global Distribution of Atmospheric Kr-85, in Isotopes of Noble Gases as Tracers in environmental studies." Vienna, IAEA, pp. 29-62 (1992).

⁵⁶ M.B. Kalinowski and J. Schulze, "Radionuclide monitoring for the comprehensive nuclear test ban treaty." *JNMM* 30(4) (2002): 57-67.

⁵⁷ Ч. У. Наклех, "Мониторинг инертных газов в атмосфере для международных гарантий предприятий по переработке" *Наука и всеобщая безопасность* т.6, выпуск 3 (август 1997).

бильные изотопы – криптон-82 и ксенон –129, 130, не рассматривались, потому что они экранированы долгоживущими изотопами в соответствующих цепочках бета-распада.

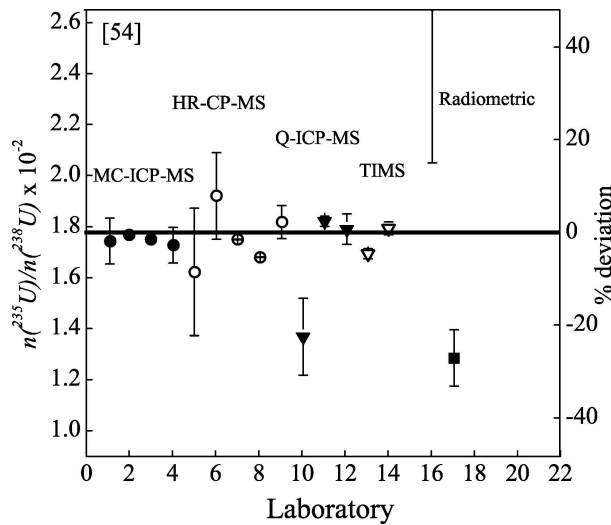


Рис. 1: Измеренные значения отношения содержания урана-235 и урана-238 методиками масс-спектрометрии на основе плазменного источника с многими коллекторами (MC-ICP-MS), с высоким разрешением (HR-CP-MS), квадрупольного типа (Q-ICP-MS), а также на основе источника с термической ионизацией (TIMS) и для радиометрической методики (альфа- и гамма-спектрометрия). По оси абсцисс отложены участвовавшие лаборатории (под условными номерами). По оси ординат слева отложено отношение содержания урана-235 к содержанию урана-238 (указанные цифры следует умножить на 10^{-2}) По оси ординат справа отложено отклонение от реальной величины (в процентах).

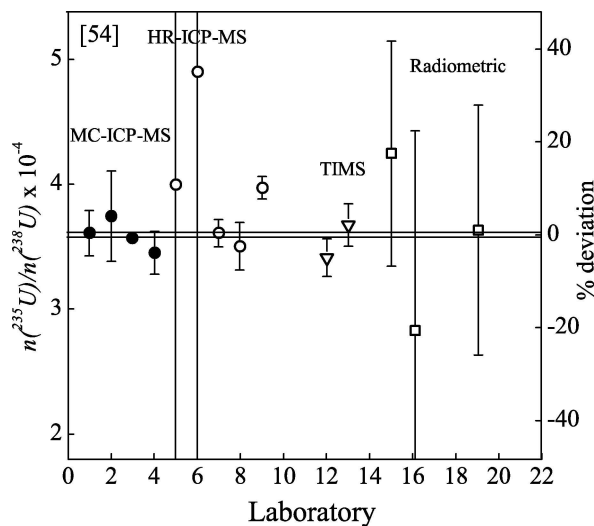


Рис. 2: Измеренные значения соотношения содержания урана-234 и урана-238 методиками масс-спектрометрии на основе плазменного источника с многими коллекторами (MC-ICP-MS), с высоким разрешением (HR-CP-MS), квадрупольного типа (Q-ICP-MS), а также на основе источника с термической ионизацией (TIMS) и для радиометрической методики (альфа- и гамма-спектрометрия). По оси абсцисс отложены участвовавшие лаборатории (под условными номерами). По оси ординат слева отложено отношения содержания урана-234 (не урана-235) к содержанию урана-238 (указанные цифры следует умножить на 10^{-4}). По оси ординат справа отложено отклонение от реальной величины (в процентах).

Основная причина выбора только стабильных изотопов связана с тем, что на относительное содержание нерадиоактивных изотопов не влияет время между удалением топлива

из реактора и моментом его растворения при переработке. Вторая причина в том, что состав образовавшихся при делении криптона и ксенона значительно отличается от фонового соотношения атмосферных изотопов криптона и ксенона. Результаты модельных расчетов, основанные на достижимых точностях измерений соотношений криптона и ксенона (несколько стотысячных)⁵⁸, показывают, что предлагаемый метод должен потенциально оказаться способным определить правильный тип реактора, выгорание и степень растворения ядерного топлива как при высоком, так и при низком выгорании.

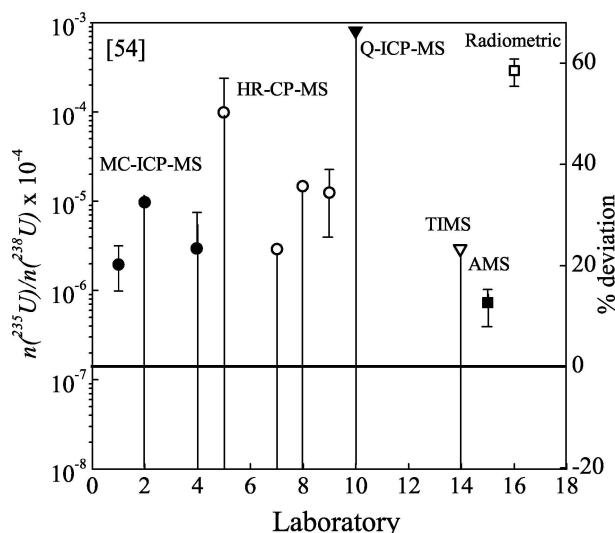


Рис. 3: Измеренные значения соотношения содержания урана-236 и урана-238 методиками масс-спектрометрии на основе плазменного источника с многими коллекторами (MC-ICP-MS), с высоким разрешением (HR-PC-MS), квадрупольного типа (Q-ICP-MS), а также на основе источника с термической ионизацией (TMS) и для радиометрической методики (альфа- и гамма-спектрометрия).

По оси абсцисс отложены участвовавшие лаборатории (под условными номерами). По оси ординат слева отложено отношение содержания урана-236 (не урана-235) к содержанию урана-238. По оси ординат справа отложено отклонение от реальной величины (в процентах).

Метод счета запаздывающих нейтронов

В Энергофизическом институте (Обнинск, Россия) разработаны методы измерения следов нуклидов, способных к делению, при помощи методики отсчета запаздывающих нейтронов⁵⁹. Предлагаемый метод определения изотопного состава образца основан на среднем периоде полураспада предшественников запаздывающих нейтронов для разных делящихся систем⁶⁰. В соответствии с проведенным систематизированием, средние периоды полураспада $\langle T \rangle$ предшественников запаздывающих нейтронов для изотопов тория, урана, плутония и америция даются следующим выражением:

$$\ln \langle T \rangle = a_i + b_i \cdot \ln[-(A_c - 3Z_c)A_c/Z_c], \quad (1)$$

где коэффициенты a_i и b_i имеют одинаковые значения для изотопов рассматриваемых эле-

⁵⁸ Y. S. Aregbe et al., "Comparative Isotopic Measurements on Xenon and Krypton." *International Journal of Mass Spectroscopy and Ion Processes* 153(1) (March 29, 1996): L1-L5.

⁵⁹ V. M. Piksaikin, G. V. Pshakin, et al., "Method and set-up for measurements of trace level content of heavy fissionable elements based on delayed neutrons counting." *Journal of Nuclear Material Management* 28(3) (2000): 40-43.

⁶⁰ V.M. Piksaikin and S. G. Isaev, "Correlation properties of delayed neutrons from fast neutron induced fissions." Report INDC (CCP)-415, IAEA, Vienna (1998); V. M. Piksaikin, S. G. Isaev, and A. A. Goverdovski, "Characteristics of Delayed Neutrons: Systematics and Correlation Properties." *Progress in Nuclear Energy* 41(1-4) (2002): 361-384.

ментов (торий, уран и т.д.), A_c и Z_c – массы и атомные номера делящихся ядер, соответственно. Экспериментальные данные по параметрам средних периодов полураспада для шестигрупповой модели⁶¹ были получены на основе следующей формулы:

$$\langle T \rangle = \sum a_k \cdot T_k \quad (k=1 \dots 6) \quad (2)$$

где a_i и T_i – относительное содержание и период полураспада i -ой группы запаздывающих нейтронов.

Проходящий исследования образец циклично облучался потоком нейтронов от реакции ${}^9\text{Be}(d,n){}^{10}\text{B}$, после чего измерялась активность запаздывающих нейтронов в зависимости от времени. Комбинация облучения тепловыми и быстрыми нейтронами и анализ соответствующих совокупных кривых запаздывания были использованы для определения параметров среднего периода полураспада и последующих изотопных соотношений в изучаемом образце. Установка была расположена на электростатическом генераторе со следующими основными параметрами: токи до 500 мкА, пневматическая система подачи образца на облучение за 150 мс и система «свободного падения» с временем облучения 1 с, энергия ускорителя до 2 МэВ, нейтронный детектор состоит из 30 борных счетчиков с низкой чувствительностью к гамма-фону, помещенных в полиэтиленовый замедлитель. Фоновая скорость счета нейтронов во время счета запаздывающих нейтронов составляла около 0.008 с^{-1} на 1 мкА тока дейтронов при (d,n) – реакциях. Чувствительности методики счета запаздывающих нейтронов приведены в Табл.1. Результаты указывают, что методика счета запаздывающих нейтронов в сочетании с электростатическим генератором и бериллиевым источником нейтронов является полезным средством для выполнения анализа изотопного соотношения в достаточно больших образцах («булк-формат») со следовыми количествами делящихся элементов. Преимущество метода в том, что необходима минимальная подготовка образца и нет ограничения на его вес.

Табл.1 : Чувствительность методики счета запаздывающих нейтронов при анализе содержания делящихся элементов в образцах из окружающей среды.

Нуклиды	Минимальное обнаруживаемое количество (г)		Обнаруживаемая концентрация (г/г)	
	Поток быстрых нейтронов	Поток медленных нейтронов	Поток быстрых нейтронов	Поток медленных нейтронов
Уран-235	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$
Уран-238	$1 \cdot 10^{-5}$	-	$2 \cdot 10^{-8}$	-
Плутоний-239	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Торий-232	$1,7 \cdot 10^{-5}$	-	$3,3 \cdot 10^{-8}$	-

⁶¹ G. D. Spriggs, J. M. Campbell, and V. V. Piksaikin, "An 8-group Neutron Model Based on a Consistent Set of Half-lives." Los Alamos National Laboratory report LA-UR-98-1619, Rev. 3 (1998).

Приложение: Пределы обнаружения для конкретных методик

Метод	Тип анализа	Предел обнаружения урана, плутония и других элементов	Проектное значение	Длительность анализа или сроки предоставления данных
Радиометрия (гамма-спектроскопия высокого разрешения)	Быстрый поиск радиоизотопов	Десятки мкг урана ⁷ , десятки нг плутония ⁷		Несколько часов
Просмотр салфеток горячих камер (гамма-спектроскопия высокого разрешения)	Быстрый поиск радиоизотопов	0.06 Бк америция-241, 0.07 Бк цезия-137		Два часа (в обоих случаях)
Просмотр образцов окружающей среды (гамма-спектроскопия высокого разрешения)	Быстрый поиск радиоизотопов	0.03 Бк америция-241, 0.04 Бк цезия-137		Два часа (в обоих случаях)
Анализ мгновенных гамма-квантов при активации нейтронами	Изотопное соотношение, содержание изотопов	0.1 мг/г ⁹ (торий, уран, плутоний)		Несколько часов
Рентгеновское излучение под воздействием протонов	Элементный состав	10 ⁻⁷ г/г ¹⁵		Один час
Рентгеновская флуоресценция (твердотельные детекторы) (источник кадмий-109 с интенсивностью 20 мКи)	Элементный состав	4 мкг на образец ¹³		Один час
То же (источник кадмий-109 с интенсивностью 50 мКи)	Элементный состав	0.3 мкг ⁷		
Рентгеновская флуоресценция (дифракционная решетка) (рентгеновская трубка на 3 кВт)	Элементный состав	100 нг на образец ⁷	Несколько нг урана на салфетке за 100 с	
Рентгеновская флуоресценция (твердотельные детекторы) (рентгеновская трубка на 100 кВт)	Элементный состав	30 нг на образец ⁷		Четыре часа
Спектроскопия на основе тонкой структуры рентгеновского поглощения	Элементный состав, молекулярная структура	На уровне одной миллионной ¹⁸		
Масс-спектрометрия с термоионизационным источником (общий анализ)	Изотопное соотношение, состав изотопов	10 ⁻¹⁵ г урана и плутония на образец ²¹	Соотношение содержания урана-235 и урана-238 с точностью ± 1 %, урана-234 и урана-238 с точностью ± 10 %, урана-236 и урана 238 с точностью ± 10 %, плутония-240 и плутония-239 с точностью ± 20 %	20 минут
То же самое	Изотопный анализ урана (в диапазоне масс 234-238) и плутония (238-241)	100 пг урана с опорным пиком урана-233, несколько фг плутония с опорным пиком плутония-244 ⁷	Предел обнаружения порядка фг	60 дней от получения образца до предоставления данных

Метод	Тип анализа	Предел обнаружения урана, плутония и других элементов	Проектное значение	Длительность анализа или сроки предоставления данных
Масс-спектрометрия с термоионизационным источником и с поиском частиц по следам делений (анализ отдельных частиц)	Изотопный анализ (уран-234, -235, -236 и -238)	$10^{-12} - 10^{-15}$ г на образец ³	Измерение соотношения урана-235 и урана-238 со среднеквадратичной точностью один процент	30 дней от получения образца до предоставления данных
Сочетание сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской флуоресценции (анализ отдельных частиц)	Элементный анализ	Предел обнаружения лежит в фг-диапазоне (10^{-15} г) ⁴⁷		
Масс-спектрометрия вторичных ионов (анализ отдельных частиц)	Изотопное соотношение, содержание изотопов	Предел обнаружения лежит в диапазоне нг/г – пг/г ⁵³	Измерение соотношения урана-235 и урана-238 с точностью $\pm 10\%$ (режим микроскопа) Та же задача с точностью $\pm 5\%$ (режим микропроб) Измерение соотношения урана и плутония с точностью $\pm 20\%$ (режим микропроб) Измерение соотношения плутония-240 и плутония-239 с точностью $\pm 5\%$	Одна минута на снимок в режиме микроскопа, 10-20 минут на частицу в режиме микропроб
Флуоресцентная спектрометрия с полным отражением рентгеновских лучей	Многоэлементный анализ	5-15 пг для урана, плутония ⁷	10 пг урана или плутония на планшет	Два дня от получения образца до предоставления данных
Масс-спектрометрия с плазменным источником и квадрупольными	Изотопные соотношения, содержание изотопов	От нескольких 10^{-12} г/г до нескольких 10^{-9} г/г ³¹	10^{-12} г/мл ³⁷	Несколько минут
Масс-спектрометрия высокого разрешения с плазменным источником	Изотопные соотношения, содержание изотопов	До уровня 10^{-15} г/г ³¹		
Масс-спектрометрия с плазменным источником в сочетании с электрохимической ячейкой	Изотопные соотношения, содержание изотопов	0.12 нг/л ⁴⁰		10 минут
Ускорительная масс-спектрометрия	Анализ легких изотопов (соотношение урана-236 и -238)	Соотношение менее 10^{-9} в образце весом несколько мкг ⁴² , соотношение порядка $10^{-10} - 10^{-11}$ в образце весом несколько мг ⁴³ (это соответствует 1 фг урана-236)		Несколько часов
Ускорительная масс-спектрометрия	Изотопные соотношения, содержание изотопов	10^6 атомов плутония ⁴¹ , что соответствует 1 фг плутония-239		Несколько часов

Метод	Тип анализа	Предел обнаружения урана, плутония и других элементов	Проектное значение	Длительность анализа или сроки предоставления данных
Подсчет запаздывающих нейтронов	Содержание изотопов	5.10 ⁻⁹ г/г для урана-235 и плутония-239 (тепловые нейтроны); 5.10 ⁻⁸ г/г для урана-235, -238, плутония-239 и тория-232 ⁵⁹ (быстрые нейтроны)		Один час
Мониторинг благородных газов	Определение типа реактора, выгорания и фактора растворения для ядерного топлива (как с большой, так и с малой степенью выгорания)			