

# 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法测定核燃料中锕系元素、稳定及长半衰期裂变产物

梁帮宏<sup>1</sup>, 苏冬萍<sup>1</sup>, 程宇<sup>2</sup>, 蔡天培<sup>2</sup>, 郭志谋<sup>2</sup>, 甘泉<sup>1</sup>, 罗婷<sup>1</sup>,  
李顺涛<sup>1</sup>, 张劲松<sup>1</sup>, 陈云明<sup>1</sup>, 曹骥<sup>1</sup>

(1. 中国核动力研究设计院第一研究所, 四川 成都 610005; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116000)

**摘要:** 分析辐照后核燃料中的裂变产物和锕系元素对基础研究和工程应用具有重要意义。本文采用高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)法对核燃料中锕系元素、稳定及长半衰期裂变产物进行分析, 设计了具有疏水作用和阳离子交换作用的分离材料, 使裂变产物和锕系元素在单根色谱柱上分离。通过控制  $\alpha$ -羟基异丁酸(HIBA)的浓度和 pH 值, 实现铀与锕系元素的分离。实验设计了色谱与质谱连接的流路, 具备独立使用和联用的模式切换、流量控制等功能, 并对辐照后核燃料样品进行分析, 获得了 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Y、Rb、Mo、Zr、Cs、U、Np、Pu 等元素的色谱流出曲线和部分半定量结果。该方法分析效率高、抗干扰能力强, 可用于形态价态分析, 以及乏燃料及辐照靶件中少量组分的提纯制备。

**关键词:** 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS); 核燃料; 锕系元素; 铀系元素; 裂变产物

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2025)03-0301-11

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0141

CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0141

## Determination of Actinide Elements, Stable and Long Half-life Fission Products in Nuclear Fuels by High Performance Liquid Chromatography Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

LIANG Bang-hong<sup>1</sup>, SU Dong-ping<sup>1</sup>, CHENG Yu<sup>2</sup>, CAI Tian-pei<sup>2</sup>, GUO Zhi-mou<sup>2</sup>, GAN Quan<sup>1</sup>,  
LUO Ting<sup>1</sup>, LI Shun-tao<sup>1</sup>, ZHANG Jin-song<sup>1</sup>, CHEN Yun-ming<sup>1</sup>, CAO Qi<sup>1</sup>

(1. *The First Sub-institute of Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610005, China;*

*2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116000, China)*

**Abstract:** The composition of irradiated nuclear fuel samples is complex, containing various fission products and actinide elements. The analysis of these nuclear reaction products is of great significance for basic research and engineering application. A method of high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS) was established for the analysis of actinide elements, stable and long half-life fission products in nuclear fuels to simplify the sample processing steps, improve analysis efficiency, reduce sample size and personnel exposure dose. To avoid using a dual column coupling system and adding ion pair reagents, a mixed mode chromatographic separation material was designed. Phenylethyl and sulfonic groups have good hydrophobic and cation exchange properties, respectively, achieving the separation of fission products and uranium on a single chromatographic column. The concentration and pH value of the eluent are

two important factors affecting retention time. When the  $\alpha$ -hydroxyisobutyric acid (HIBA) concentration is 400 mmol/L and the pH is 3.5-4.0, uranium flows out of the chromatographic column first, and increasing the pH can separate the lanthanide elements. The resolutions of uranium and lutetium, and between lanthanide elements are 3.8 and 2.2-7.6, respectively, achieving baseline separation. The interface connecting chromatography and mass spectrometry was designed, mainly including a proportional valve, a fraction collector, and a switching valve, and has functions such as independent and combined use of chromatography and mass spectrometry, flow control, mass spectrometry analysis, and component collection. The irradiated nuclear fuel core samples were analyzed, and chromatographic elution curves and partial semi-quantitative results of La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Y, Rb, Mo, Zr, Cs, U, Np, Pu were obtained. The method has the advantages of high efficiency, strong qualitative, quantitative and anti-interference ability, and can be used for isotope ratio and valence state analysis. This indicates that HPLC-ICP-MS using dual functional chromatography column has great potential in the rapid analysis of actinide elements, stable and long half-life fission products. Due to its qualitative identification and online monitoring capabilities for target components, this method can also be applied to the purification and preparation of small amounts of components in spent fuel and target materials.

**Key words:** high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry (HPLC-ICP-MS); nuclear fuel; lanthanide elements; actinide elements; fission products

核燃料反应过程,即中子诱发重核裂变反应会产生组成复杂的裂变产物和中子俘获产物,测定其组成和含量对于放射化学及反应堆物理基础研究,以及核燃料设计、反应堆运行等工程应用均具有重要意义。然而,快速准确分析反应过程中核燃料样品组分一直是放射化学领域的难题。首先,样品中铀元素含量远高于反应产物,分析过程中存在严重的铀基体影响和谱峰干扰。其次,裂变产物的种类和组成极其复杂,目前已发现约有 500 多种核素,其中有稳定的核素,也有半衰期不足 1 s 的短寿命放射性核素,质量数分布范围在 66~172 之间,包括从镉到钷的所有元素<sup>[1]</sup>,且裂变产生的镧系元素存在“镧系收缩”,彼此的化学性质极为相似而难以分离,同量异位素多,分析测量干扰严重。除裂变反应外,易裂变核素还会生成许多俘获中子的反应产物,大部分为超铀核素,如 Np、Pu 等元素,其同位素种类和价态复杂,分离和测量时难以控制。

由于样品组成复杂,无论采用放射性能谱分析手段,还是质谱、光谱等化学分析手段,都会受到不同程度的基体及谱峰重叠干扰,一般需要进行化学分离以简化样品组成,将分离后的样品制备成能够满足后续分析要求的样品,再根据目

标物的特性和浓度,选择合适的分析手段进行定性定量分析<sup>[2-7]</sup>。现有的化学分离结合能谱、光谱分析的操作步骤繁琐、样品流转次数多、所需样品量大、分析效率低,一般需要多次分离纯化,再经前处理后进行仪器分析。针对核燃料样品中多种化学、物理特性不同的核素分析需求,往往需要建立不同的分离和制样方法,采用不同的分析方法,缺少对多种核素同时定性定量的方法。此外,上述步骤都是在放射性条件下开展的,实施难度大、效率低、人员受辐照剂量高,放射性样品的电离辐射会对人员和设备造成危害,给分离和分析方法的自动化和可靠性提出了更高要求。因此,亟需建立一种同时测定核燃料中多种核素的高效分析方法,将分离和分析步骤结合,实现多组分的在线分离和分析。

高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)利用色谱高效分离的优势,在质谱定性定量前对不同种类、价态、结合形态的金属离子或其结合物进行分离,由于色谱保留时间不同而依次进入质谱,可实现对多种形态金属离子混合物的准确定性定量分析,在分析灵敏度、准确性及组分定性识别等方面具有显著优势,广泛应用于环境、食品、药品中重金属形态和价态的分析,如六价铬、甲基汞、亚砷酸等有毒成分

的定量分析<sup>[8-14]</sup>。基于 HPLC-ICP-MS 方法的原理和优势,自 20 世纪 90 年代起,美国萨凡纳河国家实验室、橡树岭国家实验室、西北太平洋国家实验室以及欧洲超铀元素研究所等先后发展了针对核燃料裂变产物和铀系元素分析的 HPLC-ICP-MS 方法,根据核素种类和形态,采用不同类型的 Dionex 聚合物基质离子交换色谱柱或者多个色谱柱(如 CS5A、CS3 等)组合,分步实现不同组分的分离,测定乏燃料溶液、污泥等环境样品中的铀系元素及裂变产物<sup>[15-18]</sup>,实现了多种核素的同步分析,并且简化了样品分离等前处理过程。但是,该方法在核燃料实际样品分析中没有得到广泛应用,主要原因是存在复杂金属离子分离困难、离子交换色谱柱分离效率和离子适用范围有限、设备要求高以及色谱-质谱联用方法开发难度较大等问题。

本文将针对 HPLC-ICP-MS 存在的问题,研制 HPLC 与 ICP-MS 联用结构,采用自主研发的硅胶基质阳离子交换色谱柱,突破聚合物基质离子交换色谱柱分离效率和选择性的局限,建立核燃料中多种核素的 HPLC 分离和 ICP-MS 分析方法,以实现核燃料裂变反应产物中稳定及长半衰期裂变产物,以及主要铀系元素等多种核素的同步分析,为推动 HPLC-ICP-MS 在核技术领域的应用提供科学数据和方法基础。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

**1.1.1 仪器设备** ICS-5000 色谱仪:美国 Thermo Fisher 公司产品,配有 1 台四元低压梯度泵、1 个柱温箱、1 个自动进样器; iCAP RQ 电感耦合等离子体质谱仪:美国 Thermo Fisher 公司产品,配有碰撞反应池、1 个四极杆分析器,铀灵敏度  $>3 \times 10^8$  cps/(mg/L); Q-POD Element 纯化水终端精制器:德国默克密理博公司产品。

**1.1.2 化学试剂** 铀标准溶液( $1 \times 10^3$  mg/L)、稀土标准溶液(15 种稀土元素浓度均为  $1 \times 10^2$  mg/L):国家有色金属及电子材料分析测试中心产品; $\alpha$ -羟基异丁酸(HIBA)、尿素、硝酸:均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司产品;去离子水(电阻率  $>18$  M $\Omega$ ·cm):由 Milli-Q 系统制备;色谱柱(250 mm $\times$ 4.6 mm,填料粒径 5  $\mu$ m,孔径 100  $\text{\AA}$ ):实验室自主研发的阳离子交换/疏水混合模式色

谱柱。

**1.1.3 实际样品** 在辐照后的核燃料芯体上切取 10 mg 芯块样品,将样品与适量的浓硝酸加热反应,使样品完全溶解,移取部分溶解液作为分析对象。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 色谱条件** 色谱分离过程中流动相为 400 mmol/L HIBA 水溶液,使用氨水调至合适的 pH 值,流动相流速 1 mL/min。采用三元流动相进行梯度淋洗, A 相为去离子水, B 相为 pH 3.0 的 400 mmol/L HIBA 溶液, C 相为 pH 4.2 的 400 mmol/L HIBA 溶液,洗脱条件列于表 1,根据不同样品的核素组成和分析目标,适当调整梯度条件。色谱柱温度 30  $^{\circ}$ C,进样量 20  $\mu$ L。

表 1 离子色谱梯度洗脱条件  
Table 1 Gradient elution conditions of ion chromatography

时间 Time/min	流动相 Mobile phase/%		
	A	B	C
0	35	65	0
7	35	65	0
10	70	25	5
15	78	0	22
23	62	0	38
28	40	0	60
33	40	0	60

**1.2.2 质谱条件** 采用蠕动泵向质谱泵入调谐液,优化质谱测量条件。对质谱进行调谐、质量校正、检测器交叉校正,使灵敏度  $>2 \times 10^5$  cps/( $\mu$ g·L)(铀),必要时关注氧化物和双电荷离子产率,优化后的质谱工作参数列于表 2。

**1.2.3 分析步骤** 溶解辐照后的核燃料样品,取样稀释至总铀浓度约 10 mg/L,直接分取 20  $\mu$ L 样品进行色谱-质谱分析。该方法的样品前处理简单,除溶解和稀释外,不需要进行 pH 调节、酸体系转换等操作,所需样品体积小,稀释后的样品量不超过 1 mL。

进样前对色谱柱进行清洗和平衡。样品注入定量环后,启动梯度洗脱程序。此时,色谱仪向质谱发出触发信号,质谱同步采集信号,绘制色谱流出曲线图。根据组分的质量数进行核素的定性识别,外标法定量测定。

表2 电感耦合等离子体质谱工作参数

Table 2 Working parameters of ICP-MS

名称 Name	参数值 Parameter value
雾化器	PFA LC联用雾化器
雾室	石英旋流雾室
样品锥材料	镍锥
等离子功率/W	1550
蠕动泵转速/(r/min)	15
炬管坐标(x, y, z)/mm	(-0.66, -0.8, -17.97)
冷却气流速/(L/min)	14
辅助气流速/(L/min)	0.8
样品气流速/(L/min)	1.05

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱仪与质谱仪的硬件连接

简单的离子色谱-质谱联用系统可以将色谱柱后端直接与质谱仪雾化器连接, 色谱柱流出液全部进入质谱系统。这种连接方式简单易行, 不需要额外的硬件, 但存在较多问题: 1) 质谱仪和色谱仪无法单独使用, 质谱无法单独进样, 质谱调谐后需要熄火重新连接色谱管线再次点火; 2) 色谱流出液全部进入质谱, 无法切换, 特别是清洗和平衡色谱柱时, 大量高基体有机物全部进入质谱, 对质谱的进样系统、锥孔等造成沉积和污染; 3) 质谱的基体耐受度差, 淋洗液和样品的可溶性固体含量(TDS)均受到限制; 4) 不具备组分收集制备功能, 只能进行组分的分析测量, 没有样品的收集流路。

考虑到上述问题, 本课题组设计了一种色谱-质谱联用接口<sup>[19]</sup>, 示于图1。该系统由色谱、

质谱及联用接口组成。其中, 色谱部分主要由四元梯度泵、进样六通阀、色谱柱等构成; 质谱部分主要由蠕动泵、雾化器、雾室、炬管、样品锥、分析器、数据采集系统、真空系统等构成; 接口包括比例阀、组分收集器、样品切换阀。

比例阀用于调控通向质谱和组分收集器的流量, 使输入流量满足分析和制备要求。组分收集器用于收集色谱端分离的组分, 可用于少量组分的半制备。

样品切换阀采用六通阀, 位于色谱和质谱之间, 用于流路切换, 有2种工作模式:

1) 独立模式: 当质谱和色谱独立运行时, 质谱由蠕动泵进样, 色谱流出液则进入废液罐。此时, 蠕动泵溶液经切换阀端口1、2进入质谱; 色谱流出液经端口3、4进入废液罐。

2) 联用模式: 当色谱-质谱联用时, 色谱流出液进入质谱。此时, 色谱流出液经端口3、2进入质谱; 蠕动泵输送的样品经端口1、6、5、4排入废液罐。

组分随流动相流出色谱柱后, 经比例阀流量分配, 大部分进入组分收集器, 对组分进行收集; 小部分经样品切换阀流入质谱。通过该系统, 既实现了组分的在线分离和分析, 也可以进行组分的自动化收集和制备。

### 2.2 色谱分离原理和方法优化

大多数裂片元素在溶液中以阳离子形式存在, 如裂变产物镧系元素在水溶液中均为三价阳离子。裂片元素阳离子与固定相之间的静电相互作用在色谱分离过程中占主导地位, 所以裂片元素阳离子主要通过离子交换机理实现分离。

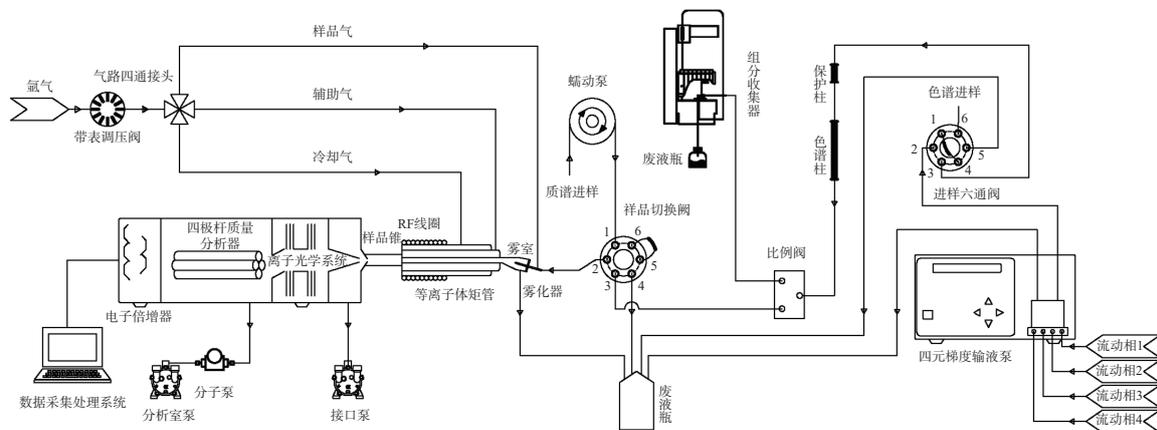


图1 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱联用系统连接图

Fig. 1 System connection diagram of HPLC-ICP-MS

研究表明<sup>[20]</sup>, 当使用有机羧酸水溶液作为流动相时, 铀系元素的保留遵循疏水作用机理。如, 铀酰根与淋洗液 HIBA 有 3 种络合态, 即  $\text{UO}_2(\text{HIBA})^+$ 、 $\text{UO}_2(\text{HIBA})_2$  和  $\text{UO}_2(\text{HIBA})_3^-$ 。铀酰根络合物呈疏水性, 从而使铀酰根吸附在 C18 柱上。

由于铀系元素和裂变元素具有不同的色谱保留机制, 因此, 通常的策略是将具有不同保留机制的 2 根色谱柱串联进行分离。为达到简化系统、提高可靠性的目的, 本文尝试采用单根色谱柱对多种组分进行分离, 以实现核燃料中主要铀系元素、稳定及长半衰期裂变产物的高效分离。为此, 设计了混合模式的色谱分离材料<sup>[21]</sup>, 其结构中的苯乙基和磺酸基分别具有良好的疏水性和负电性, 双功能基团的共存能够同时提供离子交换和疏水作用, 可实现裂变元素与铀系元素在单根色谱柱上的保留与分离。该方法避免了双柱耦合系统的使用及离子对试剂的添加, 是建立高可靠性色谱-质谱联用技术的基础。

实验证明, 洗脱液的 pH 值和浓度是影响裂变产物阳离子保留时间的 2 个重要因素。随着洗脱液 pH 值和浓度的增大, 羧酸根浓度增大, 洗脱强度增强, 裂变产物阳离子保留时间变小。根据先前研究所得的结论<sup>[21]</sup>, 当使用较低 pH 值的流动相时, 铀酰根在双功能色谱柱上的保留弱于镧系元素, 因此, 可以先使用较低 pH 值的流动相将铀酰根洗脱, 然后再提高流动相 pH 值对镧系元素进行分离。

本实验采用天然铀和镧系元素混合溶液进行分离方法验证, 铀和各镧系元素浓度约为 0.5 mg/L, 梯度淋洗条件列于表 1, HPLC-ICP-MS 流出曲线示于图 2。淋洗剂只使用了纯水和 HIBA

溶液, 在 35 min 内即可实现铀和全部镧系元素的分离。

对图 2 中相邻组分的分离度进行计算, 铀与钍的分离度为 3.8, 镧系元素间的分离度在 2.2~7.6 之间, 分离度均大于 1.5, 达到了基线分离, 能够满足铀和镧系元素分离的要求。

## 2.3 裂变产物分离结果

### 2.3.1 裂变成因镧系元素分离结果

裂变成因镧系元素分析的难点是含量较低、分离困难、同量异位素干扰严重。国内核领域对镧系元素分析最多的是核燃料的燃耗测量, 采用 2 根 C18 色谱柱分离铀和钍。第 1 根 C18 色谱柱分离铀, 裂变产物不保留进入第 2 根色谱柱; 第 2 根色谱柱采用离子对色谱分离稀土元素, 将钍收集后进行样品处理, 最后用同位素稀释质谱法定量测定<sup>[22]</sup>。色谱分离时采用紫外可见分光光度计检测, 灵敏度较低, 因此需要高浓度样品才能使稀土元素较好地出峰并收集, 操作过程的放射性水平高、步骤繁琐、效率低。现有技术难以同时对多个镧系元素进行准确的定量分析。

本文采用 HPLC-ICP-MS 分析裂变成因镧系元素, 将核燃料溶解液稀释 100 倍, 采用色谱进样器吸取约 50  $\mu\text{L}$  溶液注入离子色谱定量环, 定量环体积 20  $\mu\text{L}$ 。采用程序控制的梯度淋洗模式使样品和淋洗液流经自研的双功能色谱柱, 获得裂变产物的色谱流出曲线, 示于图 3。裂变产物中, 稀土元素的保留时间在 1 300~2 300 s 之间, 主要包含 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Y 同位素, 图中只标注了峰高最大的同位素, 其中  $^{147}\text{Pm}$ 、 $^{151}\text{Sm}$  为人工核素。从图 3 可以看出, 裂变产物主要为轻稀土元素, 随着原子序数增大, 裂变产率逐渐降低。以上裂变产物基本达到基

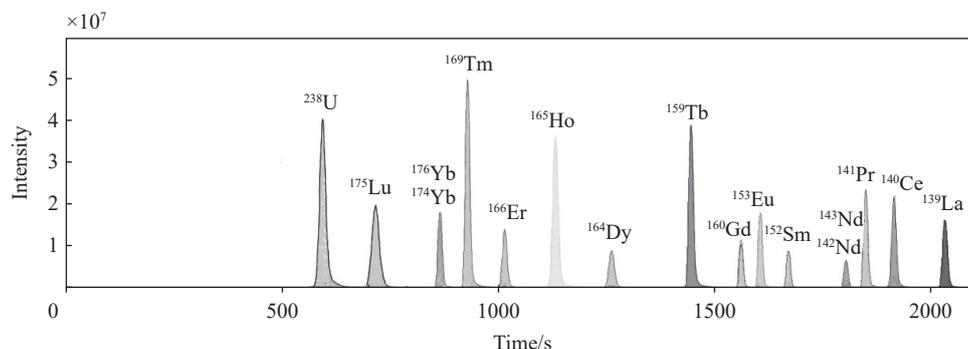


图 2 HPLC-ICP-MS 分离天然铀和镧系元素的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of natural uranium and lanthanides separated by HPLC-ICP-MS

线分离,峰形尖锐、对称。质谱检测器通过质荷比可对裂变产物的核素种类进行定性识别,绘制

系列元素标准溶液曲线后,能够对低含量裂变产物进行精确的定量测定。

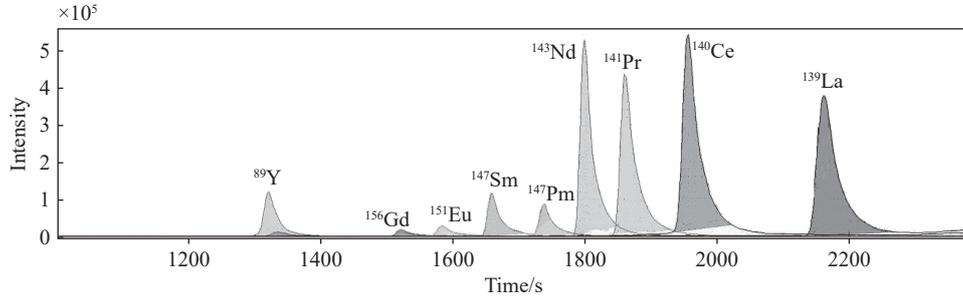


图3 HPLC-ICP-MS分离辐照后核燃料样品中 $^{89}\text{Y}$ 和裂变成因镧系元素的色谱图  
Fig. 3 Chromatogram of  $^{89}\text{Y}$  and fissionogenic lanthanides in irradiated nuclear fuel sample separated by HPLC-ICP-MS

由于镧系元素之间存在较多的同量异位素,彼此相互影响,质谱难以准确分析。色谱分离的目的之一是分离同量异位素,为质谱分析排除干扰。为此,本研究重点关注了镧系元素同量异位素之间的分离情况。

$^{147}\text{Pm}$ 和 $^{147}\text{Sm}$ 为裂变产物中的1对同量异位素,原子质量分别为146.915 144 6、146.914 904 1;原子质量分别为150.919 939 1、150.919 856 9的 $^{151}\text{Sm}$ 、 $^{151}\text{Eu}$ 同样为同量异位素,质谱检测器无法分辨。2对同量异位素的色谱图分别示于图4、5。可见, $^{147}\text{Pm}$ 、 $^{147}\text{Sm}$ 、 $^{151}\text{Sm}$ 、 $^{151}\text{Eu}$ 均实现了基线分离,表明采用双功能色谱柱的HPLC-ICP-MS能够有效排除同量异位素干扰,满足裂变成因镧系元素的定性识别和定量分析。

**2.3.2 铷分离结果** 目前,通常采用阳离子交换树脂(如AG50-X8、AG50-X12等)或羟基乙酰胺(DGA)特效树脂分离纯化Rb,然后再进行质谱分析。本文采用HPLC-ICP-MS分析Rb,裂变产物 $^{85}\text{Rb}$ 、 $^{87}\text{Rb}$ 分别出现2个色谱峰,第1个色谱峰

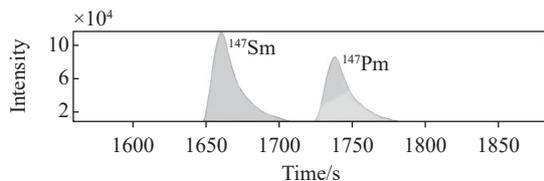


图4 HPLC-ICP-MS分离辐照后核燃料样品中 $^{147}\text{Pm}$ 和 $^{147}\text{Sm}$ 的色谱图  
Fig. 4 Chromatogram of  $^{147}\text{Pm}$  and  $^{147}\text{Sm}$  in irradiated nuclear fuel sample separated by HPLC-ICP-MS

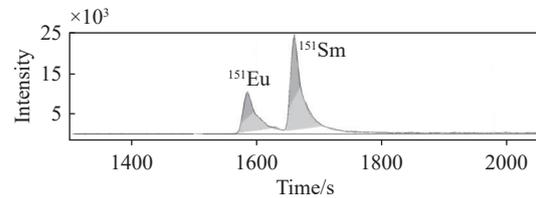


图5 HPLC-ICP-MS分离辐照后核燃料样品中 $^{151}\text{Sm}$ 和 $^{151}\text{Eu}$ 的色谱图  
Fig. 5 Chromatogram of  $^{151}\text{Sm}$  and  $^{151}\text{Eu}$  in irradiated nuclear fuel sample separated by HPLC-ICP-MS

出现在100~200 s之间,第2个色谱峰出现在1 500~1 600 s之间,示于图6。第1个色谱峰的出现是由于少量Rb存在漏穿现象,进而直接流出了色谱柱;第2个色谱峰表明大部分Rb在阳离子色谱柱上实现了有效保留。从图中可知,裂变产物中 $^{87}\text{Rb}$ 的含量约为 $^{85}\text{Rb}$ 的2倍,这与核数据库中裂变产率( $^{87}\text{Rb}$ 和 $^{85}\text{Rb}$ 的 $^{235}\text{U}$ 裂变产率分别为1.309 7%、2.604 3%)的结果一致。

**2.3.3 钼、锆分离结果** Mo、Zr的同位素位于 $^{235}\text{U}$ 裂变的质量-产率曲线的第1个驼峰处,主要

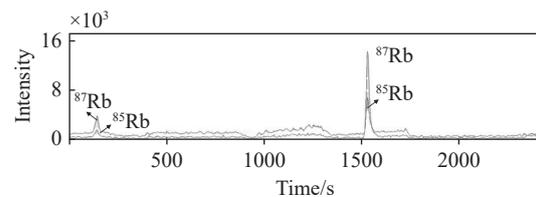


图6 HPLC-ICP-MS分离辐照后核燃料样品中 $^{85}\text{Rb}$ 、 $^{87}\text{Rb}$ 的色谱图  
Fig. 6 Chromatogram of  $^{85}\text{Rb}$ 、 $^{87}\text{Rb}$  in irradiated nuclear fuel sample separated by HPLC-ICP-MS

包括 $^{95}\text{Mo}$ 、 $^{97}\text{Mo}$ 、 $^{98}\text{Mo}$ 、 $^{100}\text{Mo}$ 、 $^{90}\text{Zr}$ 、 $^{91}\text{Zr}$ 、 $^{92}\text{Zr}$ 、 $^{93}\text{Zr}$ 、 $^{94}\text{Zr}$ 、 $^{96}\text{Zr}$ , 其裂变产率均较高, 是主要的裂变产物。对于裂变产物 Mo、Zr 的分析, 多采用沉淀法、萃取法、离子交换法进行分离, 再采用放射化学或质谱法测量。常见的有氟钨酸钡沉淀法测定 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{97}\text{Zr}$ ,  $\alpha$ -噻吩甲酰三氟丙酮 (TTA) 或 1-苯基 3-甲基 4-苯甲酰基吡啶酮-5 (PMBP) 萃取法放射分析 $^{93}\text{Zr}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ ;  $\alpha$ -安息香肟萃取-钼酸铅沉淀法、乙酰丙酮萃取法、阴离子交换法制备钼, 并进行测定。这些方法均存在操作流程复杂, 放射性同位素和稳定同位素需要采用不同的测量方法, 费时费力。

本文采用 HPLC-ICP-MS 法分析 Mo、Zr, 色谱峰出现在 100~200 s 之间, 钼峰略早出现, Mo、Zr 基本不保留, 直接流出色谱柱, 示于图 7。值得一提的是, 虽然 Mo、Zr 色谱峰重叠, 但由于采用质谱检测器, 2 个元素之间没有同量异位素, 互不干扰, 可以定性识别 Mo 和 Zr 的质谱峰, 谱峰可以分别显示和处理。两峰的峰形对称、尖锐, 具备定性识别和定量测定的条件, 这是质谱的独特优势之一。

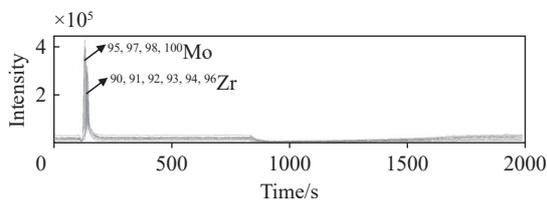


图 7 HPLC-ICP-MS 分离辐照后核燃料样品中 $^{95}\text{Mo}$ 、 $^{97}\text{Mo}$ 、 $^{98}\text{Mo}$ 、 $^{100}\text{Mo}$ 、 $^{90}\text{Zr}$ 、 $^{91}\text{Zr}$ 、 $^{92}\text{Zr}$ 、 $^{93}\text{Zr}$ 、 $^{94}\text{Zr}$ 、 $^{96}\text{Zr}$  的色谱图

Fig. 7 Chromatogram of  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{97}\text{Mo}$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{91}\text{Zr}$ ,  $^{92}\text{Zr}$ ,  $^{93}\text{Zr}$ ,  $^{94}\text{Zr}$ ,  $^{96}\text{Zr}$  in irradiated nuclear fuel sample separated by HPLC-ICP-MS

**2.3.4 铯分离结果** Cs 分析多采用沉淀法、萃取法、离子交换法进行分离, 再采用  $\gamma$  能谱法测量 $^{137}\text{Cs}$ , 质谱法测量 $^{133}\text{Cs}$ 、 $^{135}\text{Cs}$ 。如高氯酸沉淀法、磷钼酸铵静态吸附法、4-叔丁基-2-( $\alpha$ -甲基苄基) 苯酚 (T-BAMBP) 或四苯硼钠萃取法制备 Cs, 然后再进行分析。

本文采用 HPLC-ICP-MS 法分析 Cs, 保留时间约 1 600 s, 裂变产物中的 Cs 有 3 个同位素 $^{133}\text{Cs}$ 、 $^{135}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ , 其中 $^{135}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  为人工核素, 产量从大到小依次为 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{133}\text{Cs}$ 、 $^{135}\text{Cs}$ , 示于图 8。需要说明的是, 这 3 个核素的峰高与核数据库中

裂变产率的大小并不完全一致, 具体原因有待后续进一步分析。

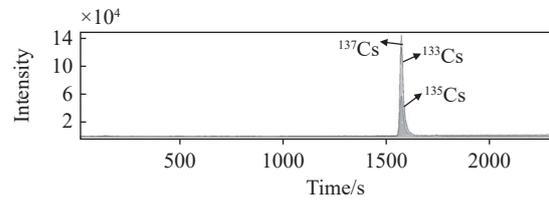


图 8 HPLC-ICP-MS 分离辐照后核燃料样品中 $^{133}\text{Cs}$ 、 $^{135}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  的色谱图

Fig. 8 Chromatogram of  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  in irradiated nuclear fuel sample separated by HPLC-ICP-MS

## 2.4 铯系元素分离结果

**2.4.1 铀分离结果** 铀的分离方法很多, 如吸附法、离子交换法、电化学法、溶剂萃取法和膜分离法等。在核燃料分析中, 常采用 C18 柱高效液相色谱法对铀进行分离制备, 然后采用同位素稀释质谱法测量铀的丰度和浓度。

本文采用 HPLC-ICP-MS 法将核燃料溶解液样品经自研的双功能色谱柱分离, 示于图 9。由于样品为二氧化铀芯块, 基体含量很高, 因此, 需要稀释样品才能用于色谱-质谱分析。对于稀释倍数的控制, 既要使铀浓度低于质谱的检测上限, 又要尽量使更多的裂变产物浓度高于质谱的检测下限。样品中 $^{238}\text{U}$  峰高为  $10^9$  量级, 接近仪器的检测上限, 峰形尖锐对称。通过调控流动相中 HIBA 溶液的 pH 值, 使铀先于镧系元素出峰, 保留时间约 600 s。

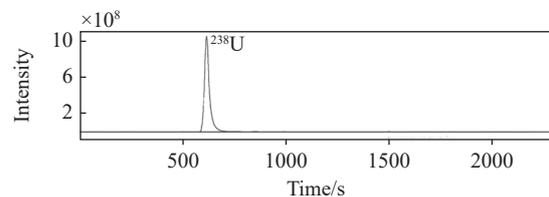


图 9 HPLC-ICP-MS 分离辐照后核燃料样品中 $^{238}\text{U}$  的色谱图

Fig. 9 Chromatogram of  $^{238}\text{U}$  in irradiated nuclear fuel sample separated by HPLC-ICP-MS

**2.4.2 镎、钷分离结果**  $^{237}\text{Np}$  是乏燃料后处理工艺中的重点关注核素, 是铀纯化循环中的主要杂质。钷同位素是乏燃料的重要组成成分, 在水溶液中以 4 种价态同时存在。

Np、Pu 分离可使用萃取色层法和阴离子交换法等,一般将其价态调节为+4价,在一定条件下形成络阴离子,采用阴离子交换柱进行色谱分离,多采用 $\alpha$ 能谱法或质谱法测量。其中,价态的控制为关键技术,一般先将 Np 还原至+4价、Pu 还原至+3价,然后将 Pu 氧化至+4价。高酸度条件下,+4价的 Np、Pu 形成阴离子,在阴离子柱上控制淋洗液酸度分别淋洗 Np 和 Pu。

HPLC-ICP-MS 法分析 Np 的色谱图示于图 10。Np 在硝酸溶液中主要以 Np(IV)、Np(V) 2 种价态存在,价态之间可相互转化。据报道<sup>[23]</sup>,Np(IV) 在所有价态中表现出最强的络合特性,容易与流动相中 HIBA 的羧酸根结合,从而更易被流动相洗脱;另外,样品中硝酸浓度小于 0.5 mol/L, Np 在稀硝酸溶液中主要为 Np(V),以铈酰离子  $\text{NpO}_2^+$  存在。基于以上判断,图 10 中  $^{237}\text{Np}$  出现的 2 个色谱峰从左至右分别为  $^{237}\text{Np}^{4+}$ 、 $^{237}\text{NpO}_2^+$ 。

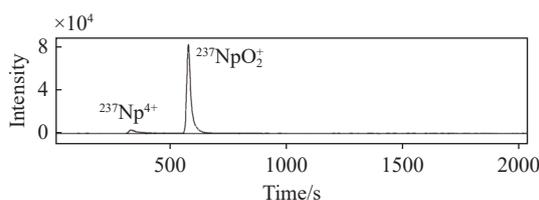


图 10 HPLC-ICP-MS 分离辐照后核燃料样品中  $^{237}\text{Np}$  的色谱图

Fig. 10 Chromatogram of  $^{237}\text{Np}$  in irradiated nuclear fuel sample separated by HPLC-ICP-MS

质谱测量时,高铀基体形成的  $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$  会干扰微量  $^{239}\text{Pu}$  的测量,从而对 Pu 分析造成较大误差。因此,  $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$  与不同价态  $^{239}\text{Pu}$  的分离对于乏燃料中的 Pu 分析具有重要意义。由图 11 可知,色谱流出曲线中出现了 3 个  $m/z$  239 色谱峰,左

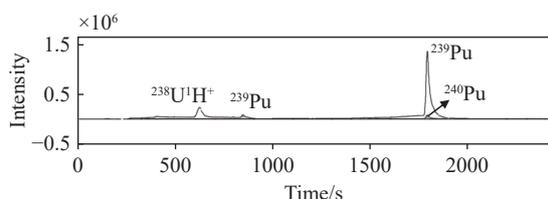


图 11 HPLC-ICP-MS 分离辐照后核燃料样品中  $^{239}\text{Pu}$  和  $^{240}\text{Pu}$  的色谱图

Fig. 11 Chromatogram of  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  in irradiated nuclear fuel sample separated by HPLC-ICP-MS

边第 1 个色谱峰的保留时间与铀完全一致,因此可判断为  $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$  色谱峰。 $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$  与  $^{239}\text{Pu}$  完全分离,表明该方法可用于铀基体中微量 Pu 的分析。其他 2 个色谱峰分别为不同价态的  $^{239}\text{Pu}$ , 由于其价态复杂,较难分辨出 Pu 的具体形态和价态。由于硝酸溶液中 Pu(IV) 最稳定,峰高最高的色谱峰可能为  $\text{Pu}^{4+}$ 。从上述结果可知,HPLC-ICP-MS 可用于超铀核素价态的分析测定,以及超铀核素价态调控的相关研究。

## 2.5 半定量测量结果

锕系元素和裂变产物多为人工核素,即使部分同位素为天然稳定同位素,其同位素丰度也与天然丰度不一致,对其进行定量分析时,往往缺少人工核素标准物质或与样品同位素组成一致的标准物质。由于同一元素的所有同位素化学性质一致、在质谱中的电离效率基本一致,因此,样品中同种元素的任意同位素在质谱中的响应是一致的。根据这一原理,可利用种类齐全且易于获取的天然元素标准作为外标测量人工制备的新同位素。如,采用天然铀标准溶液测定人工核素  $^{236}\text{U}$ 、 $^{233}\text{U}$  浓度;采用天然钍标准溶液测量裂变成因钍同位素浓度。此外,还可以通过质谱的质量-灵敏度曲线对缺少标准物质的人工核素进行半定量分析。

本文采用天然稀土混合标准溶液作为外标,对裂变产物中的部分稀土元素进行半定量测定,结果列于表 3。需要说明的是,裂变产物测量为复杂体系下的微量或痕量分析,本实验是方法可行性探索,数据总体趋势与裂变产率大体一致。若要精确定量,还需进一步控制影响痕量测量的因素,如水和试剂的本底控制、色谱柱和管路的残留量控制、质谱灵敏度提升、峰面积积分的精细化处理等,这些工作有待后续开展。

质谱的优势是可以对同位素丰度比进行测定,由于峰面积积分的精度较差,选择同位素最大峰高值计算同位素比值。对辐照后核燃料样品中钍同位素比值进行测定,结果列于表 4。可知,HPLC-ICP-MS 测量数据与热电离质谱(TIMS)基本一致,但误差较大,其主要原因是选用的质谱只有 1 个检测器,不同同位素轮流测定,色谱分离时组分信号随时间变化较大,时间差必然会导致同位素最大峰高的变化,从而引入测量误差,特别是当采集的信号较多时,消耗时间较

表3 辐照后核燃料样品中稳定及长半衰期裂变产物浓度半定量测量结果

Table 3 Semi-quantitative measurement of stable and long-half-life fission product concentrations in irradiated nuclear fuel sample

核素 Nuclide	半衰期 Half-life/a	<sup>235</sup> U热中子裂变产率 Thermal neutron fission yield of <sup>235</sup> U	物质的量浓度 Amount of substance concentration/(nmol/L)	质量浓度 Mass concentration/(μg/L)
<sup>139</sup> La	稳定	0.0635	10~50	2~10
<sup>140</sup> Ce	稳定	0.0632		
<sup>142</sup> Ce	5.00×10 <sup>16</sup>	0.0586		
<sup>141</sup> Pr	稳定	0.0586		
<sup>143</sup> Nd	稳定	0.0595		
<sup>144</sup> Nd	2.29×10 <sup>15</sup>	0.0547		
<sup>145</sup> Nd	稳定	0.0394		
<sup>146</sup> Nd	稳定	0.0299		
<sup>148</sup> Nd	稳定	0.0168		
<sup>150</sup> Nd	9.10×10 <sup>18</sup>	0.0065	1~10	0.1~2
<sup>147</sup> Sm	1.06×10 <sup>11</sup>	0.0223		
<sup>149</sup> Sm	稳定	0.0105		
<sup>151</sup> Sm	90.0	0.0042		
<sup>152</sup> Sm	稳定	0.0025		
<sup>151</sup> Eu	1.70×10 <sup>18</sup>	0.0042		
<sup>89</sup> Y	稳定	0.0469	约30	约3
<sup>238</sup> U	4.47×10 <sup>9</sup>	—	6×10 <sup>4</sup> ~7×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>4</sup> ~2×10 <sup>4</sup>

表4 辐照后核燃料样品中钕同位素比值测量结果

Table 4 Measurement results of neodymium isotope ratio in irradiated nuclear fuel sample

钕同位素比值 Neodymium isotope ratio	测量结果 Measurement result		相对偏差 Relative deviation/%
	HPLC-ICP-MS	TIMS	
<sup>143</sup> Nd/ <sup>150</sup> Nd	6.91	7.025	-1.64
<sup>143</sup> Nd/ <sup>150</sup> Nd	6.07	5.703	6.44
<sup>145</sup> Nd/ <sup>150</sup> Nd	4.78	4.720	1.27
<sup>146</sup> Nd/ <sup>150</sup> Nd	3.99	3.719	7.29
<sup>148</sup> Nd/ <sup>150</sup> Nd	2.34	2.109	10.95

长。虽然数据偏差较大,但对于 μg/L 微量分析来说,可以实现同位素快速定性分析,在实际工程中具有一定的应用价值。若要精确分析同位素比值,还需在软件的信号采集、数据处理方面进一步优化。

## 2.6 方法特点

核燃料组分分析多采用同位素稀释质谱法或能谱法。同位素稀释质谱法精度高,但步骤较为繁琐、设备要求高;能谱法灵敏度高,但需要分离、制源等样品制备过程。本文建立的色谱-质谱联用法在核燃料定量分析中具有独特的优

势: 1)分析效率高,可以同时几十种裂变产物和铈系元素进行定性识别和定量分析; 2)定量能力强,可以采用天然标准溶液作为外标对人工核素进行定量分析,还可以依据质谱的质量响应曲线对缺少标准物质的核素进行半定量分析; 3)定性能力强,可以依据质量数快速判断色谱峰是何种元素; 4)抗干扰能力强,传统色谱无法对保留时间接近的2个重叠色谱峰进行定量分析,而质谱可以对保留时间一致而质量数不同的组分单独成峰; 5)可以同时测定同位素丰度; 6)谱峰识别准确,特别适用于价态和形态的分析。本实验

表明, 配备双功能色谱柱的 HPLC-ICP-MS 法在裂变产物和铀系元素的多核素快速定量分析中具有巨大潜力。

### 3 结论

本工作采用苯乙基和磺酸基双官能团共修饰的设计思路, 使色谱分离材料同时具备良好的疏水作用和离子交换作用。通过调节洗脱液中 HIBA 浓度和 pH 值, 使铀和镭系元素在单根色谱柱上达到基线分离。在色谱和质谱间连接比例阀、组分收集器、切换阀等, 可以实现色谱和质谱独立使用和联用模式的切换, 便于流量控制和组分收集。通过对辐照后核燃料芯体样品进行分析, 有效排除了同量异位素干扰, 获得 10 余种元素、30 余种核素的色谱图和部分半定量结果。

双功能色谱柱的 HPLC-ICP-MS 不仅是一种多核素快速分析方法, 也是一种半制备技术, 具有目标组分的定性识别和在线监控能力, 可应用于核燃料的分析测量、乏燃料中少量组分的提纯及靶件中同位素的分离制备。然而, 色谱-质谱联用在国内核工业的应用还未普及, 在核领域专用仪器研发方面尚存在较多不足, 除具备放射性样品专用屏蔽箱体等硬件外, 在软件中针对人工核素的定性识别和定量分析、信号采集和数据处理均需要进一步改进。

### 参考文献:

- [1] 郭景儒. 裂变产物分析技术[M]. 北京: 原子能出版社, 2008.
- [2] SVETACHEV S N, POPOV Y A, SABITOVA R R, BEDENKO S V, PROZOROVA I V, MEDETBKOV B S. Experimental studies of fission product release from model fuel elements at the physical start-up of the IVG. 1M research reactor[J]. *Applied Radiation and Isotopes: Including Data, Instrumentation and Methods for Use in Agriculture, Industry and Medicine*, 2023, 201: 111-123.
- [3] AL-ALAWY I T, KADHIM H A, HASAN A A, MKHAIBER A F. Determination of uranium concentration in blood samples of cigarette and hookah smokers by means of track radiography detecting daughter and fission products[J]. *Radiochemistry*, 2023, 65(3): 371-377.
- [4] WRIGHT K E, STEMPIEN J, JIANG W, van ROOYEN I J. Fission product distribution in irradiated safety-tested and as-irradiated AGR-2 TRISO particles[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, 559: 153-168.
- [5] 孙雪杰, 杨素亮, 王秀凤, 杨志红, 张生栋, 姚曜晖, 余振华, 马鹏. 裂变产物中锑的色层分离方法研究[J]. *原子能科学技术*, 2022, 56(9): 1 878-1 888. SUN Xuejie, YANG Suliang, WANG Xiufeng, YANG Zhihong, ZHANG Shengdong, YAO Yaohui, YU Zhenhua, MA Peng. Study on chromatographic separation method of antimony in fission product[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2022, 56(9): 1 878-1 888(in Chinese).
- [6] 邹睿. 裂变产物钨的电化学价态调控及离子交换分离研究[D]. 南宁: 广西大学, 2022.
- [7] 王同兴, 周涛, 赵永刚. 同位素稀释-多接收电感耦合等离子体质谱测量裂变产物<sup>148</sup>Nd[J]. *核化学与放射化学*, 2008, 30(3): 174-177. WANG Tongxing, ZHOU Tao, ZHAO Yonggang. Measurement of the fission product <sup>148</sup>Nd in the irradiated nuclear fuel by ID-MC-ICPMS[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2008, 30(3): 174-177(in Chinese).
- [8] 王书娟, 胡军华, 姚雪, 汪盛华, 周恩丽, 章晨峰, 于桂芳, 王振中. 地龙药材及其处方制剂散寒化湿颗粒中总砷及砷形态研究[J]. *中草药*, 2024, 55(5): 1 502-1 509. WANG Shujuan, HU Junhua, YAO Xue, WANG Shenghua, ZHOU Enli, ZHANG Chenfeng, YU Guifang, WANG Zhenzhong. Study on total arsenic and arsenic forms in Pheretima herbs and its prescription preparation of Sanhan Huashi Granules[J]. *Chinese Herbal Medicines*, 2024, 55(5): 1 502-1 509(in Chinese).
- [9] 黎昊, 周劲松, 马恩耀, 孙心恒, 梁朝鹏, 谢珊珊. 海藻药材中砷元素形态及价态分析研究[J]. *南方园艺*, 2023, 34(6): 5-9. LI Hao, ZHOU Jinsong, MA Enyao, SUN Xinheng, LIANG Chaopeng, XIE Shanshan. Analysis of arsenic forms and valence states in sargassum[J]. *Southern Horticulture*, 2023, 34(6): 5-9(in Chinese).
- [10] 陈晓敏, 胡雯艳, 吴嘉文, 陈韵, 郑灿松. 液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)法测定蔬菜中不同形态的铬[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(12): 1 311-1 317. CHEN Xiaomin, HU Wenyan, WU Jiawen, CHEN Yun, ZHENG Cansong. Determination of different speciation of chromium in vegetables by HPLC-ICP-MS[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(12): 1 311-1 317(in Chinese).
- [11] 李耀磊, 林志健, 张冰, 咎珂, 金红宇, 马双成. 虫草类药材中总砷及砷形态价态研究[J]. *中国药理学杂志*, 2023,

- 58(5): 391-395.
- LI Yaolei, LIN Zhijian, ZHANG Bing, ZAN Ke, JIN Hongyu, MA Shuangcheng. Total arsenic and arsenic speciation in cordyceps[J]. *Chinese Pharmaceutical Journal*, 2023, 58(5): 391-395(in Chinese).
- [12] 海来约布, 群培, 卢君蓉, 蒋敏桃, 文阳, 马权, 盖荣银, 李文兵, 刘圆. 基于 HPLC-ICP-MS 的藏药佐塔汞、砷元素形态、价态分析及安全性评价[J]. *中草药*, 2022, 53(10): 2 985-2 990.
- HAI Laiyuebu, QUN Pei, LU Junrong, JIANG Mintao, WEN Yang, MA Quan, GAI Rongyin, LI Wenbing, LIU Yuan. Safety evaluation, elemental speciation and valence state analysis of mercury and arsenic of Tibetan medicine Zuota based on HPLC-ICP-MS[J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2022, 53(10): 2 985-2 990(in Chinese).
- [13] 李耀磊, 李海亮, 左甜甜, 王莹, 钱正明, 李文佳, 金红宇, 咎珂, 马双成. 基于 HPLC-ICP-MS 的冬虫夏草(繁育品)干品及鲜品中砷形态、价态研究及风险评估[J]. *中国中药杂志*, 2022, 47(13): 3 548-3 553.
- LI Yaolei, LI Hailiang, ZUO Tiantian, WANG Ying, QIAN Zhengming, LI Wenjia, JIN Hongyu, ZAN Ke, MA Shuangcheng. Form and valence of arsenic in dry and fresh Cordyceps breeding products based on HPLC-ICP-MS and its risk assessment[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2022, 47(13): 3 548-3 553(in Chinese).
- [14] 李耀磊, 王莹, 王赵, 金红宇, 马双成. HPLC-ICP-MS 同时检测 6 种砷形态的方法研究[J]. *中国中药杂志*, 2019, 44(24): 5 441-5 445.
- LI Yaolei, WANG Ying, WANG Zhao, JIN Hongyu, MA Shuangcheng. Study on simultaneous determination of six arsenic species by HPLC-ICP-MS[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2019, 44(24): 5 441-5 445(in Chinese).
- [15] ALMON A, KINARD W F, DEWBERRY R, BIBLER N. Multimodal separation of alkali, alkaline earth, transition, post-transition, lanthanide, and actinide metal cations in waste sludge[R]. United States: N. p., 1991: 1-17.
- [16] ALONSO J I G, SENA F, ARBORE P, BETTI M, KOCH L. Determination of fission products and actinides in spent nuclear fuels by isotope dilution ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1995, 10(5): 381.
- [17] SMITH M R, FARMER O T, REEVES J H, KOPPE-NAAL D W. Radionuclide detection by ion-chromatography and on-line ICP-MS and beta detection: fission product rare earth element measurements[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, 194(1): 7-13.
- [18] ROACH B D, FENSKE E K, ILGNER R H, HEXEL C R, HAVERLOCK T J, GIAQUINTO J M. Development of a fast and efficient analytical technique for the isotopic analysis of fission and actinide elements in environmental matrices[J]. *Journal of Chromatography A*, 2019, 1 587: 155-165.
- [19] 梁帮宏, 程宇, 苏冬萍, 郭志谋, 甘泉, 于伟, 罗婷, 丰静, 李顺涛, 俞冬萍, 张劲松, 陈云明, 曹骥, 王定娜. 用于核燃料燃耗分析及裂变产物制备的装置、方法及应用: 中国, CN115406995B[P]. 2023-10-20.
- [20] HAO F, HADDAD P R, JACKSON P E, CARNEVALE J. Studies on the retention behaviour of  $\alpha$ -hydroxyisobutyric acid complexes of thorium (IV) and uranyl ion in reversed-phase high-performance liquid chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 1993, 640(1/2): 187-194.
- [21] CHENG Y, CAI T, FENG J, YU W, YU D, ZHOU Y, SU D, GAN Q, LIANG B, GUO Z. Efficient separation of uranium and lanthanides based on high-performance ion exchange chromatography[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2024, 333(1): 281-288.
- [22] EJ/T 20150 . 27—2018. 压水堆棒束型燃料组件辐照后检查第 27 部分: 燃料棒绝对燃耗测量 质谱法[S]. 北京: 国防科工局, 2018-12-28.
- [23] IKEDA-OHNO A, HENNIG C, ROSSBERG A, FUNKE H, SCHEINOST A C, BERNHARD G, YAITA T. Electrochemical and complexation behavior of neptunium in aqueous perchlorate and nitrate solutions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(18): 8 294-8 305.

(收稿日期: 2024-08-12; 修回日期: 2024-09-28)