

文章编号:0253-9950(2008)03-0174-04

# 同位素稀释-多接收电感耦合等离子体质谱 测量裂变产物 $^{148}\text{Nd}$

王同兴<sup>1</sup>, 周 涛<sup>2</sup>, 赵永刚<sup>1</sup>

1. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

2. 中国计量科学研究院, 北京 100013

**摘要:**采用多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICPMS),用同位素稀释法测量了反应堆辐照后核燃料中的裂变产物 $^{148}\text{Nd}$ 。通过2个标准物质对仪器的稳定性进行检验,得到仪器的2个校正系数 $K$ 值相差十万分之一。以高纯天然钕为基准稀释剂,用同位素稀释质谱标定浓缩 $^{144}\text{Nd}$ 试剂的质量分数,然后以它作为稀释剂,测量裂变产物 $^{148}\text{Nd}$ 的同位素丰度和质量分数。结果表明, $^{148}\text{Nd}$ 丰度为 $0.0887 \pm 0.0012$ , $^{148}\text{Nd}$ 质量分数为 $(4.65 \pm 0.04)$  ng/g。

**关键词:**同位素稀释-多接收电感耦合等离子体质谱法(ID-MC-ICPMS);裂变产物; $^{148}\text{Nd}$ ;不确定度  
中图分类号:TL277 文献标志码:A

## Measurement of the Fission Product $^{148}\text{Nd}$ in the Irradiated Nuclear Fuel by ID-MC-ICPMS

WANG Tong-xing<sup>1</sup>, ZHOU Tao<sup>2</sup>, ZHAO Yong-gang<sup>1</sup>

1. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(8), Beijing 102413, China;

2. National Institute of Metrology, Beijing 100013, China

**Abstract:** The isotopic abundance and mass fraction of the fission product  $^{148}\text{Nd}$  in the irradiated nuclear fuel were measured with ID-MC-ICPMS. The stability of mass spectrometry instrument was tested using two kinds of standard materials and the difference of two correction factors was less than 0.001%. The mass fraction of enriched isotope  $^{144}\text{Nd}$  was determined by using the high pure natural neodymium as the spike. Then the mass fraction of  $^{148}\text{Nd}$  in the irradiated nuclear fuel was determined by the certified enriched  $^{144}\text{Nd}$  as the spike. The isotopic abundance and mass fraction of  $^{148}\text{Nd}$  in the fission products is  $0.0887 \pm 0.0012$  and  $(4.65 \pm 0.04)$  ng/g respectively.

**Key words:** ID-MC-ICPMS; fission products;  $^{148}\text{Nd}$ ; uncertainty

核工业中常用 $^{148}\text{Nd}$ 和 $^{150}\text{Nd}$ 测定反应堆燃料元件燃耗。 $^{148}\text{Nd}$ 是重要的核裂变产物,通过测定 $^{148}\text{Nd}$ 浓度,可准确测定燃耗沿元件轴向的分

布曲线,表明反应堆的设计和运行水平<sup>[1]</sup>。

用于测量反应堆燃耗的方法除了质谱法外,还有能谱法和放化法等。质谱法测量结果的精度

高、准确度好,因此常为其他的测量方法提供校正数据<sup>[2]</sup>。同位素稀释质谱法具有化学计量称重和同位素质谱分析高精度的双重优点,灵敏度高,准确度高<sup>[3-5]</sup>。国际物质质量咨询委员会(CCQM)在1995年4月会议上将同位素稀释质谱法(IDMS)定为化学测量5个基准方法中的首位<sup>[6-7]</sup>。

未见国内其他单位用多接收电感耦合等离子体质谱法(MC-ICPMS)测定辐照后核燃料中裂变产物<sup>148</sup>Nd的报道。本工作拟采用IDMS法,使用MC-ICPMS质谱仪对辐照后核燃料中的裂变产物<sup>148</sup>Nd的质量分数进行准确测量,为反应堆燃料及产额准确测定提供一种新的途径。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

多接收电感耦合等离子体质谱仪(IsoProbe MC-ICPMS),英国GV公司;BP211D型精密天平,感量为0.01 mg,德国赛多利斯股份公司;SK-2-12型管式电阻炉,北京电炉厂。

高纯天然钷试剂, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固体,纯度为99.99%,中国计量科学院化学计量与分析科学研究所;浓缩<sup>142</sup>Nd, <sup>144</sup>Nd 试剂,液体,纯度为99.99%,中国计量科学院化学计量与分析科学研究所;BV-Ⅲ级纯硝酸,北京化学试剂研究所;Milli-Q超纯去离子水,自制,电阻大于18 MΩ。

### 1.2 样品处理

选择高纯天然钷试剂作为基准稀释剂,把天然钷溶液和浓缩的<sup>144</sup>Nd试剂按IDMS法的最佳稀释比例配成混合样品。用MC-ICPMS准确测量高纯天然钷试剂、浓缩<sup>144</sup>Nd试剂以及二者的混合样品。根据测量的钷同位素丰度比及配置混合样品时高纯天然钷试剂、浓缩<sup>144</sup>Nd试剂的质量及高纯天然钷试剂的质量分数,按照IDMS公式(1)<sup>[8]</sup>,可计算出浓缩<sup>144</sup>Nd试剂钷元素的质量分数。然后用标定过的浓缩<sup>144</sup>Nd试剂作为稀释剂,采用上述相同方法测定辐照后样品中<sup>148</sup>Nd的质量分数。

$$\omega_y = \frac{R_z - R_b}{R_b - R_y} \frac{\sum_{i=1}^n R_{iy} A_i}{\sum_{i=1}^n R_{iz} A_i} \frac{m_z}{m_y} \omega_z \quad (1)$$

式中  $R_z$ ,  $R_y$ ,  $R_b$  分别代表稀释剂、待测样品和混合样品的主同位素丰度比;  $R_{iz}$ ,  $R_{iy}$  代表稀释剂和待测样品的第  $i$  个同位素与参考同位素丰度之

比;  $n$  是最大同位素的序号;  $m_y$ ,  $m_z$  分别代表待测样品和稀释剂的质量, g;  $\omega_z$ ,  $\omega_y$  代表稀释剂和待测样品的质量分数,  $\mu\text{g/g}$ ;  $A_i$  代表同位素质量数。

准确称取天然 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品 0.117 79 g, 放入铂金舟中, 在管式高温炉中高温灼烧 2 h, 通入 99.999% 的 N<sub>2</sub> 作为保护气体冷却。先后使用 5% 和 2% 的 HNO<sub>3</sub> 溶解, 配成质量分数为 0.124 3 mg/g 的天然钷溶液。上述程序在 1 000 级超净室内 100 级超净台中进行。

### 1.3 质谱测量

**1.3.1 优化仪器测量条件** MC-ICPMS 进行质谱测量前, 用 100 ng/g 的天然钷溶液对 MC-ICPMS 测量进行优化, 对各个参数进行设置, 使其灵敏度高、具有平顶的峰形。

**1.3.2 仪器线性检验** 用 2 种浓缩同位素<sup>142</sup>Nd 和<sup>144</sup>Nd, 采用化学计量称重法, 按比例混合制备 2 个不同丰度、质量分数为 100 ng/g 的标准溶液, 通过配制样品中<sup>142</sup>Nd 与<sup>144</sup>Nd 的丰度比  $R(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$  的计算值与测量值的比较, 求得 MC-ICPMS 仪器 2 个系统误差校正系数  $K_1$  和  $K_2$ 。经过 2 种标准溶液的配制, 同位素丰度比的测量、计算和比较,  $K_1$  和  $K_2$  相差十万分之一, 结果列入表 1。证明所用的 MC-ICPMS 在配制的 2 个标准溶液同位素丰度范围内线性良好, 可以保证测得数据的可靠性。

表 1 标准溶液校正系数

Table 1 Correction factors of the standardized solution

No	$R(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{meas}}$	$R(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{true}}$	$s_r/\%$	$K$
1	1.125 52	1.133 64	0.017	1.007 21
2	1.139 06	1.147 29	0.012	1.007 22

注(Note):  $n=6$

**1.3.3 校正系数的计算** 对钷同位素进行测量时, 校正系数  $K$  可通过式(2), (3)<sup>[9]</sup> 算得。

$$K = (A/A_1)^\beta \quad (2)$$

$$\beta = \ln(R_{\text{true}}/R_{\text{meas}})/\ln(A_2/A_1) \quad (3)$$

式中  $K$ , 校正系数;  $A_1$  和  $A_2$ , 参考同位素的质量数;  $A$ , 被测量同位素的质量数;  $\beta$ , 单位质量数的质量偏倚因子;  $R_{\text{true}}$ ,  $R_{\text{meas}}$  分别表示同位素丰度比的真实值和测量值。

已知浓缩<sup>142</sup>Nd 和<sup>144</sup>Nd 按比例混合的标准

溶液的真实值和测量值,代入公式(2)和(3),可以求得钆各个同位素的校正系数,列入表 2。

## 2 结果和讨论

### 2.1 $^{144}\text{Nd}$ 试剂的标定

配制 6 个天然钆样品溶液和浓缩 $^{144}\text{Nd}$  试剂的混合样品,用 MC-ICPMS 进行质谱测量,浓缩 $^{144}\text{Nd}$  试剂中钆元素的质量分数标定结果列入表 3。

### 2.2 空白流程的测定

根据测量正式样品的全部流程,用 IDMS 法测量的流程空白中钆元素的质量为 0.095 7 ng。

### 2.3 Ce 和 Sm 同位素的干扰

用 $^{140}\text{Ce}$  和 $^{147}\text{Sm}$  分别监测 Ce 和 Sm 元素,所有测量均未发现 $^{140}\text{Ce}$  和 $^{147}\text{Sm}$  的峰,因此可以断定 Ce 和 Sm 同位素对 Nd 元素的测定没有干扰。

### 2.4 裂变产物 $^{148}\text{Nd}$ 的测量

如上述程序,用标定过的浓缩 $^{144}\text{Nd}$  试剂作稀释剂,采用 IDMS 测量辐照后某样品中钆元素的质量分数。由浓缩 $^{144}\text{Nd}$  试剂和某样品溶液制成 5 个混合溶液,用质谱仪进行测量。裂变产物钆同位素丰度和钆元素质量分数( $w(\text{Nd})$ )的测量结果列入表 4, 5(已扣除空白本底)。由表 4, 5 可知,根据物质的质量与物质的量之间的关系,得到样品中 $^{148}\text{Nd}$  的质量分数为 4.65 ng/g。

### 2.5 误差分析

根据不确定度计算方法<sup>[10]</sup>,用 IDMS 测量样品的相对合成标准不确定度( $U$ )由 A 类不确定度( $U_A$ )和 B 类不确定度( $U_B$ )组成。 $U$  可通过公式(4)计算:

$$U = \sqrt{U_A^2 + U_B^2} \quad (4)$$

表 2 钆同位素校正系数

Table 2 Correction factors of Nd isotope

$K(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$	$K(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$	$K(^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$	$K(^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$	$K(^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$	$K(^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$
1.013 60	1.006 75	0.993 33	0.986 77	0.973 88	0.961 33

表 3 浓缩 $^{144}\text{Nd}$  试剂中钆元素的质量分数标定结果

Table 3 Measurement results of the mass fraction of Nd in enriched isotopic solution

样品 (Samples)	$m_{\text{nat}}/\text{g}$	$m(^{144}\text{Nd})/\text{g}$	$R(^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$	$w(\text{Nd})_{\text{meas}}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$s_r/\%$
1	0.510 97	0.093 95	0.072 54	111.08	
2	0.437 77	0.112 55	0.076 20	111.08	
3	0.455 74	0.106 00	0.075 44	111.14	
4	0.481 47	0.116 86	0.072 80	111.27	0.08
5	0.491 41	0.103 72	0.073 69	111.19	
6	0.561 53	0.111 67	0.076 52	111.25	
					(111.17)

注(Notes):  $w_{\text{nat}}=0.124 3 \text{ mg/g}$ , 括号内数值为平均值(Datum in parentheses is average value)

表 4 裂变产物中钆同位素丰度的测定结果

Table 4 Measurement results of Nd isotopic abundance in fission product

A	丰度 (Abundance)	不确定度 (Uncertainty) ( $\sigma=2$ )	A	丰度 (Abundance)	不确定度 (Uncertainty) ( $\sigma=2$ )
142	0.028 7	0.000 2	146	0.167 6	0.001 3
143	0.174 0	0.001 6	148	0.088 7	0.001 2
144	0.335 4	0.001 5	150	0.043 8	0.000 9
145	0.161 8	0.000 9			

表 5 裂变产物中钕元素的质量分数测量结果

Table 5 Measurement results of the mass fraction of Nd in fission product

样品 (Samples)	$m(^{144}\text{Nd})/\text{g}$	$m_{\text{sam}}/\text{g}$	$R(^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})$	$w(\text{Nd})/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$	$s_r/\%$
1	0.475 77	0.108 76	0.009 74	51.38	
2	0.608 49	0.124 81	0.008 88	51.49	
3	0.418 76	0.086 29	0.008 88	51.28	0.3
4	0.420 07	0.082 38	0.008 48	51.08	
5	0.622 23	0.142 25	0.009 74	51.38	
				(51.32)	

注(Note):括号内数值为平均值(Datum in parentheses is average value)

由测量结果可得 A 类相对不确定度( $U_A$ )为 0.003。根据公式(1),测量裂变产物的 B 类相对不确定度( $U_B$ )由以下因素组成:(1)用于标定浓缩<sup>144</sup>Nd 试剂的高纯天然钕试剂的不确定度( $u$ );(2)由于本工作在标定稀释剂和测量裂变产物时 2 次引用 IDMS 基本公式,并且 2 次配制混合样品时使用同一天平,因此,测量同位素丰度比的系统误差明显降低,天平称量的系统误差基本消除;(3)随机误差包括标定稀释剂和测量裂变产物样品的测量精度  $u_y$  和  $u_z$ ; (4)配制混合样品时的误差主要由天平称量和称量过程中的偶然因素所致,用  $u_m$  和  $u_{m'}$  分别代表标定稀释剂和测量裂变产物过程中的称量误差。因此, $U_B$  由公式(5)表示:

$$U_B = \sqrt{u^2 + u_z^2 + u_y^2 + u_m^2 + u_{m'}^2} \quad (5)$$

得到各个相对不确定度分量  $u$ ,  $u_z$ ,  $u_y$ ,  $u_m$ ,  $u_{m'}$ ,  $U_B$  为 0.000 1, 0.000 8, 0.003, 0.000 1, 0.000 1, 0.003, 最后得到总相对不确定度  $U$  为 0.004。

### 3 结 论

(1) 用 ID-MC-ICPMS 测定裂变产物<sup>148</sup>Nd 的测量结果和不确定度( $\sigma=2$ ):丰度为  $0.088 7 \pm 0.001 2$ ;质量分数为  $(4.65 \pm 0.04) \text{ ng/g}$ ;

(2) 通过 2 个标准物质对仪器的稳定性进行检验,所得仪器的 2 个校正系数  $K$  值相差十万分之一,证明在测量范围内线性良好,可以保证测得数据的可靠性;

(3) 本工作所提供的 ID-MC-ICPMS 对钕的测量方法和不确定度分析,可适于其他微量、痕量元素的质谱分析。

### 参考文献:

- [1] 高淑琴,李思林.用质谱法测定反应堆元件燃料监测核素<sup>148</sup>Nd 的丰度和含量[R].中国核科技报告,1992,00:611-623.
- [2] 邓中国,赵墨田,高淑琴,等.用质谱法测定反应堆元件的燃料[J].原子能科学技术,1989,23(1):44-49.
- [3] Mariana A V, Anderson S R, Lúcia F D, et al. Determination of Hg and Se in Biological Materials by Chemical Vapor Generation Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Isotope Dilution Calibration After Microwave-Assisted Digestion With Aqua Regia[J]. J Braz Chem Soc, 2006, 17(5): 923-928.
- [4] Diemer J, Quétel C R, Taylor P D P. Comparison of the Performance of Different ICP-MS Instruments on the Measurement of Cu in a Water Sample by ICP-IDMS[J]. J Anal At Spectrom, 2002, 17: 1 137-1 142.
- [5] Watter R L, Eberhardt Jr K R, Beary E S, et al. Protocol for Isotope Dilution Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) for the Determination of Inorganic Elements[J]. Metrologia, 1997, 34: 87-96.
- [6] Fortunato G, Wunderli S. Evaluation of the Combined Measurement Uncertainty in Isotope Dilution by MC-ICP-MS[J]. Anal Bioanal Chem, 2003, 377(1): 111-116.
- [7] 王 军,赵墨田.同位素稀释质谱法测定国际比对水样中的铅[J].分析化学,1998,26(4):418-421.
- [8] 赵墨田,曹永明,陈 刚,等.无机质谱概论[M].北京:化学工业出版社,2006:165.
- [9] 周 涛,赵墨田,李金英,等.绝对质谱法测量钆同位素丰度[J].分析化学,2005,33(9):1 272-1 274.
- [10] 黄达峰,罗修泉,李喜斌,等.同位素质谱技术与应用[M].北京:化学工业出版社,2006:148.