

我国放射分析化学的现状和展望

侯小琳^{1,2}, 史克亮¹, 党海军²

1. 兰州大学 核科学与技术学院, 稀有同位素前沿科学中心, 核生化灾害防护化学全国重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 中国科学院 地球环境研究所, 黄土科学全国重点实验室, 陕西省加速器质谱技术和应用重点实验室, 西安加速器质谱中心, 陕西 西安 710061

摘要: 放射分析化学是分析化学的重要分支, 其以放射性核素及其形态和种态为研究对象, 是聚焦核素分离材料、核素分离与测量技术、设备和方法研究的一门学科。几十年来, 该学科在我国核科学与技术发展及国家核安全领域发挥了重要作用。特别是近年来, 我国放射分析化学取得了长足发展, 在特效分离材料国产化、痕量放射性核素的高灵敏分析、海洋环境放射性分析、核燃料循环过程工艺分析技术等方面取得了一系列高水平创新研究成果, 专业技术队伍与科研平台的建设明显加强, 有力支撑了我国国防建设、核环境安全保障、核能产业的快速发展和核燃料后处理的技术跃升。但与国际先进水平 and 我国核能与核技术应用发展的战略需求相比, 在低水平难分析核素的高灵敏准确分析、复杂体系中核素形态的准确识别与分析、放射分析自动化、核素测量设备的自主研发等方面仍面临很多挑战。需要进一步加强特效分离材料与分析设备国产化创新、核素及其形态的原位自动化分析、放射性医药质控分析、大范围环境放射性在线监测和后处理等高辐射条件下自动化智能化分析测量系统的建设等方面研究, 提高放射化学分析方法技术与分析仪器设备的自主化、自动化和智能化水平; 同时需要关注放射分析化学中的基础科学问题, 强化放射分析标准化技术和方法、核设施退役多维度表征技术研发, 拓展其在多领域应用, 推动高水平放射分析化学平台和团队建设, 全面提升我国放射分析化学水平。

关键词: 放射分析; 核素形态分析; 核环境安全; 放射性核素; 萃取色谱树脂; 核素测定技术

中图分类号: TL271.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)04-0397-22

doi: 10.7538/hhx.2025.47.04.0397

Present Status and Perspectives of Radioanalytical Chemistry in China

HOU Xiao-lin^{1,2}, SHI Ke-liang¹, DANG Hai-jun²

1. State Key Laboratory of Chemistry for NBC Hazards Protection, Frontiers Science Center for Rare Isotopes, School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. State Key Laboratory of Loess and Quaternary Geology, Shaanxi Key Laboratory of Accelerator Mass Spectrometry Technology and Application, Xi'an AMS Center, Institute of Earth Environment, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710061, China

Abstract: Radioanalytical chemistry is an important branch of analytical chemistry which deals with analysis of radionuclides and their species in various samples, including all relevant aspects: development of specific reagents and materials such as extractants and resins for separation of radionuclides and their species from various sample matrix, radiochemical separation procedures of radionuclides, sensitive measurement techniques as well as equipment and instrumental apparatus, and methods and instrument for on-line and in-situ analysis of radionuclides. For decades, radioanalytical chemistry has played an

important role in the nuclear science and technology and provided powerful support for national security in China. In recent years, radioanalytical chemistry has made significant progress in China. A series of innovative achievements have been made in the synthesizing and production of special separation materials, high-sensitivity measurement methods for radionuclides, accurate analysis of radionuclides in the environment, and analytical technique and methods of radionuclides in nuclear fuel cycle industry. The professional research teams and platforms have been significantly strengthened, ensuring the fundamental research in radioanalytical chemistry. All these have provided strong support for China's national defense and nuclear environmental safety, rapid development of the nuclear energy industry, and leap in nuclear fuel reprocessing technology. However, compared with the international advanced level and China's strategic requirement in nuclear energy and technology development, there are still many scientific challenges in several scopes, including high-sensitivity and accurate analysis of low-level difficult-to-measure radionuclides, speciation analysis of radionuclides in complicated environment matrix, and advanced materials and equipment for radiochemical analysis. The following points should be addressed and strengthened in the future: (1) development of high performance specific separation material and apparatus; (2) *in-situ* analytical methods and techniques for radionuclides speciation; (3) innovative radiochemical analytical method for quality control of radiopharmaceuticals; (4) automated and intelligent radioanalytical methods and systems for large-scale environmental radioactivity monitoring and on-line analysis in spent nuclear fuel reprocessing. These efforts will certainly help to improve the level of self-reliance, automation, and intelligence of radioanalytical chemistry and instrumentation in China. Furthermore, some issues such as standardization of radioanalytical method, characterization analysis for decommission of nuclear facilities, enlarging the application of radioanalytical chemistry in new and interdisciplinary fields, and scientific research platform construction.

Key words: radioanalysis; speciation analysis of radionuclides; nuclear environmental safety; radionuclide; extraction chromatographic resin; measurement techniques for radionuclides

放射分析化学(radioanalytical chemistry)是分析化学的一个分支,与其他分析化学的最大差异是分析过程中有放射性^[1]。放射分析化学主要对象是各种介质中的放射性核素及其形态与种态,即利用待测物质的性质,先采用化学和物理分离手段对其分离和纯化,再使用放射性测量或质谱测量等技术对其进行定量测定。放射分析化学伴随放射性的发现和放射性核素的生产而出现,随核能和核科学技术的发展而发展,最早可追溯至居里夫人从铀矿石中发现放射性核素,如镭(^{226}Ra 、 ^{228}Ra)、钋(^{210}Po)。作为核燃料循环、核能和核技术领域的“眼睛”,放射分析化学在核工业、国防安全、辐射防护和核环境安全等领域发挥了极其重要的作用。同时,随着放射性核素在年代学、生物和环境过程示踪方面的应用,放射分析化学在地球科学、行星科学、环境科学、生命科学和医学等领域也发挥着重要的作用。

我国的放射分析化学最早可追溯到20世纪

30年代中期^[2],但直到20世纪50年代末,在核武器发展需求的带动下,我国放射分析化学才得到快速发展,但主要聚焦在分析方法的应用上,基础研究和新技术开发较少。20世纪80年代后,由于核工业发展减缓和停滞,我国放射分析化学发展受阻,与国际水平的差距加大。2005年后,随着核能工业复苏和国家对核化学与放射化学的支持,放射分析化学逐步恢复活力并取得新发展。2009年中国科学院与国家自然科学基金委员会联合启动了“2011—2020年我国学科发展战略研究”,编撰了放射化学的发展规划^[3]。

作为分析化学的重要分支,核分析、放射示踪分析或放射免疫分析经常与放射分析一起讨论并混用。核分析是基于粒子与物质的相互作用,利用核反应和核效应对物质的原子分子组成、表面状态和内部结构进行分析,如活化分析、离子束分析、超精细相互作用分析等。其中活化分析是指用一定能量和流强的中子、带电粒子或

者高能 γ 光子轰击试样,使待测原子受激活化,通过测量核反应自身或者反应产物衰变的辐射实现元素及其同位素定性和定量的分析方法。离子束分析是用加速器产生的带电粒子束轰击材料,通过测量材料受激发射的X射线、 γ 射线、粒子等次级辐射,而获得材料的成分及深度、微区分布。超精细相互作用分析是基于各种核效应的核分析方法的总称,既能提供原子核及其近邻原子的信息,又能提供宏观平均信息。基于同步辐射的分析(如X射线衍射、小角X射线衍射及X射线吸收谱精细结构分析)也属于核分析技术,可用于解析物质中放射性核素的形态和结合状态。放射性标记示踪分析是利用放射性同位素与其稳定同位素相同的化学性质和环境生物行为,分析其稳定同位素或相应元素的含量,也包括使用放射性同位素标记化合物或生物分子,示踪和分析其对应化合物或生物分子的方法,其中放射免疫分析是放射性标记技术在生物学分析中的典型应用,是一种常用的医学检验分析方法,用于测定胰岛素、生长激素、免疫球蛋白、癌胚抗原等生物活性物质。放射性标记示踪分析虽然与放射分析化学相关,但严格意义上不属于放射分析化学范畴。

本文聚焦放射性核素及其形态分析,简述近年来我国放射分析化学的研究现状和取得的主要进展,讨论存在的问题和挑战,兼顾国际上放射分析化学的发展趋势,试图梳理出我国放射分析化学的发展方向。

1 我国放射分析化学研究的现状和进展

随着核能与核技术的快速发展,我国的放射分析化学近年来取得了长足的进步,从事放射分析的团队和人员逐年增多,与国际放射分析化学领域的合作和交流不断增强,并在研究平台、研究能力和科研质量上接近或达到国际水平。放射分析的目的和要求与研究对象和应用领域直接相关,如环境放射分析化学主要聚焦于核素及其形态的超灵敏检测,而核设施运行、退役及废物处理等涉及的放射分析主要聚焦在复杂基体中难分析核素的快速、在线、自动化分析。放射分析化学研究主要聚焦在放射性核素的分离纯化和测量技术两个方面,放射性核素分离不但与核素的物理化学性质有关,也与样品的类型和组

成有关。近年来,用于放射性核素分离和分析的材料研发发展迅速,基于这些新材料的核素分离新方法和新技术不断涌现,核素的选择性、分离效率和对干扰的去污因子均得到极大提升。放射性核素测量技术也取得很大进展,特别是电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和加速器质谱(AMS)技术的普及,使得放射性核素的分析类型不断扩大,分析的准确度、灵敏度和效率均得到显著提升。

本文重点介绍核素分离材料,分离纯化方法和技术,核素测量技术和自动化分析技术等方面的研究成果,从核燃料循环(乏燃料后处理)、国家安全(核武器试验、禁核试、核取证)、核环境监测、核设施排放监测、放射性废物(退役废物)表征分析、放射性药物和核医学等不同应用领域,介绍放射分析化学研究的主要进展。

1.1 放射性核素的分离富集材料

对于纯 β 和纯 α 衰变的放射性核素的分析,测量之前需要将其从样品基体中分离并除去各种干扰测量的组分;对于含量较低的核素(包括 γ 衰变核素),也需要从足够量的样品中富集分离待测核素后才可进行准确测定。因此,放射性核素分离富集材料对于提高放射分析的准确度和灵敏度非常重要。

放射化学中常用的分离富集方法和材料均可用于放射分析,包括共沉淀、吸附、溶剂萃取、离子交换和萃取色谱材料。共沉淀和固相吸附材料主要用于将待测核素从样品基体中预分离和浓集;溶剂萃取对干扰组分的去污因子较低,且涉及放射性有机废液,已较少用于放射分析中;离子液体分离体系一定程度上可减少放射性有机废物的产生,提升萃取效率,但选择性依然不高;离子交换对干扰组分的去污性能较好,曾广泛用于放射分析,但由于核素选择性较低,应用受限。萃取色谱(或称为固相萃取)将溶剂萃取和色谱技术相结合,解决了核素选择性和对干扰组分高去污的需求问题,近年来发展迅速,成为放射性核素分离纯化的主要方法。国外已研发了大批商用萃取色谱树脂(如TEVA、TRU、UTEVA、DGA、Sr树脂、LN树脂、Sr树脂、TK系列树脂等)并得到广泛应用,主要由美国的Eichrom Technologies Inc和法国的Triskem International两家公司提供。国内基于早期研发的萃取剂合成了一些萃取色谱树脂,如用于环境样品中

铀分离的三辛基氧化膦(TOPO)萃取色谱树脂、用于钷和镱分析的三辛胺(TOA)萃取色谱树脂、用于 ^{90}Y 分离的二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)萃取色谱树脂等,但仅用于实验室研究,未实现批量生产。性能稳定、可推广的萃取色谱树脂研发较少。近5年,兰州大学在锕系(U、Np、Pu、Am)和主要裂变产物(Sr、Tc、Se、I)核素的系列特效分离材料开发方面进展突出,筛选和合成了多种特异性萃取剂,通过嫁接、灌注等方法将其与惰性有机或无机固相支撑体结合,开发了核素覆盖范围比较齐全的一系列不同特性(如大粒径、耐高酸、耐辐照、高选择)的特效萃取树脂材料(表1),并成功用于废物和环境样品中各种放射性核素

的分离和分析^[7,16-17],部分树脂已量产和商业化供应国内用户。其中LZU-Sr、LZU-Tc和LZU-Pu等树脂的吸附容量、操作酸度范围、对主要干扰元素的去污因子等性能达到并超过国际同类商用树脂的性能,如冠醚类萃取剂(DtBuCH18C6@CG-71)在高酸(3~12 mol/L HNO_3)、高温(50~100 $^{\circ}\text{C}$)和强辐射(200 kGy, ^{60}Co 辐照源)的极端条件下对Sr仍具有优异的分选性能,可有效从高放废物中分离 ^{90}Sr ,对各种干扰组分的去污因子大于 10^5 ^[11];CMPO@XAD-7 HP树脂(LZU-Pu)吸附容量高,吸附动力学快,已成功用于放射性废物和环境样品中 $^{239,240}\text{Pu}$ 、Np的分离和分析,耐酸性和吸附容量等性能均优于商业TRU树脂。

表1 兰州大学研发的部分用于放射性核素分离纯化的萃取色谱树脂

Table 1 Extraction resins developed by Lanzhou University for separation and purification of radioactive nuclides

树脂	功能配体	应用核素/元素	主要特点	文献
LZU-Am-1	N,N,N',N' -四辛二甘醇酰胺(TODGA)	^{241}Am	高酸中分离Am	[4]
LZU-Tc-1	氯化聚乙烯亚胺(PEI) 多孔二氧化硅基体	^{99}Tc	pH为2~10下分离富集Tc	[5]
LZU-Tc-2	氯化聚乙烯亚胺,苯乙烯-二乙烯苯聚合物基体	^{99}Tc	高浓度NaOH介质中分离富集Tc/Re	[6]
LZU-Pu	TOPO, XAD-7基体	Pu、Np、Th、U	HNO_3 介质中Pu、U、Th等的 K_d 值较高	[7-8]
LZU-U	磷酸二异辛酯(P204)	U	尿液中分离U	[9]
LZU-Sr	二(叔丁基环己基)-18-冠-6 (DtBuCH18C6)	^{90}Sr	Sr的吸附分配系数达590 mL/g (8 mol/L HNO_3)	[10-11]
LZU-Tc-1(PS)	溴代烷烃季胺化吡啶, 4-乙烯基吡啶和二乙烯苯基体	^{99}Tc	塑料闪烁树脂, 高Tc容量, 平衡速率快(pH为2~9)	[12]
LZU-Tc-2(PS)	Aliquat-336	^{99}Tc	塑料闪烁树脂, 高吸附容量(pH为2~9), 快速应急检测分析	[13]
LZU-U(PS)	P204	U	塑料闪烁树脂, 高吸附容量(pH为2~5)	[14]
LZU-Sr(PS)	DtBuCH18C6	^{89}Sr 、 ^{90}Sr	塑料闪烁树脂, HNO_3 介质中快速吸附Sr	[15]

国内多个团队还研发了大量新型的改性聚乙烯纤维、壳聚糖、氧化石墨烯、共价有机骨架化合物(COF)和金属有机骨架化合物(MOF)^[18]等分离材料,并将磁性组分与分离材料相结合研发了磁性分离材料^[19],用于放射性核素的分离和分析。如一种MOF衍生的微孔碳材料Z7CB-1000,对氙的静态吸附容量达3.72 mmol/g,可用于从大气中分离富集氙,实现大气中放射性 ^{133}Xe 的测定^[20];一种包含高密度偕胺肟螯合基团的COF材料对铀吸附容量达到319.9 mg/g,有望用于海水提铀^[21]。

为了实现核素分离和测量一体化,将萃取剂和闪烁剂同时负载在树脂微球上,发展塑料闪烁树脂材料的研究近年来发展迅猛。塑料闪烁树脂微球上同时包含萃取剂和闪烁剂,不但可以将

待分析核素从样品中分离,除去基体和干扰组分核素,同时闪烁剂组分受待测核素的辐射激发产生光子可直接用闪烁能谱仪测定,实现在线自动化分析。Triskem International公司已推出了用于 ^{99}Tc 和 ^{90}Sr 分析的商用塑料闪烁树脂材料(TK-TcScint、TK-SrScint)。从2021年开始,兰州大学先后开发了基于二甲基吡啶的 ^{99}Tc 分析用塑闪树脂^[12]、基于叔丁基的十八冠醚的放射性Sr塑闪树脂和基于HDEHP的U同位素塑闪树脂^[14]以及两款 ^{99}Tc 塑闪树脂(表1)。

1.2 放射性核素分离富集及纯化技术

样品中放射性核素,特别是难分析放射性核素的分析通常由样品采集、预处理、浓集、分离、纯化、测量靶源制备几个步骤组成,下面从这几

个方面分别介绍。

(1) 样品采集

样品代表性对于获得有意义和准确的研究和监测数据非常重要,特别是待测组分分布不均匀的样品。样品采集和保存对于放射性核素的形态分析也至关重要,因为核素形态在采集和保存过程会因环境变化而改变。针对不同核素及其形态分析,已有大量采样方法的报道和总结^[22]。近年来,对核素形态,特别是挥发性核素的形态分析得到极大的重视。中国科学院地球环境研究所报道了一种大气中¹²⁹I形态的采样技术^[23],开发了一种大气碘形态采样头,将微孔膜、碱液处理的微孔盒和活性炭盒按采样顺序组装,依次选择性捕集大气中的颗粒态碘、无机气态碘(I_2 、HI、HIO等)和有机气态碘(如 CH_3I 、 CH_3CH_2I 等),3种形态碘的分离效率大于95%,交叉污染小于5%。自然界中有些元素是氧化还原敏感的,采样和保存方法会影响其形态变化。如环境水样中碘通常会以碘化物、碘酸盐和各种有机结合态(如腐殖质结合态)存在,氧化还原反应、生物化学反应和光化学反应等均会改变其形态和分布,如河水、湖水、降水和近岸海水中含有的腐殖质等有机物,其中有机结合态碘含量较高^[24],采样后需要过滤除去悬浮颗粒物(特别是有机质),并避光保存,而且不适合酸化,因为低酸度下碘酸盐和碘化物会转化成挥发性 I_2 而丢失,也更容易与溶解有机质反应生成有机态碘^[25]。在通过测定大气中¹⁴C含量估算化石燃料源的 CO_2 排放量时,由于大气中温室气体¹⁴C含量的时空变化极大,需要在不同地点定时采集大量样品,中国科学院地球环境研究所开发了一套不同采样时间尺度的大气采样技术,包括快速真空吸入取样(<5 min的短时间采样)、稀磷酸溶液滴漏排空取样(适用于1~48 h采样)和基于分子筛柱吸收的更长时间段的大气采样^[26]。

(2) 样品预处理和核素预浓集

放射分析中,除含量较高的 γ 射线发射核素(如¹³¹I、¹³⁴Cs、¹³⁷Cs、⁶⁰Co、¹⁵²Eu等)外,通常在分离纯化和测定前需要先进行样品预处理,从固体样品中将待测核素转移至溶液中,或者从固体中挥发出来并用溶液捕集。对于大体积水样,则需要先将待测核素预浓集至小体积,再进一步分离。酸溶解(浸取)、高温熔融和氧化燃烧挥发等

技术是常用的固体样品预处理技术,而选择性吸附和共沉淀是大体积水样中放射性核素的常用分离技术^[27]。对土壤和沉积物样品中难挥发放射性核素分析,一般先高温灰化,除去其中有机组分。近年研究发现,传统的高温灰化(600~650℃)下超铀元素会转化成难溶氧化物态,影响后续的酸提取,而450℃下延长灰化时间可以消除这个问题^[27]。使用 NH_4HSO_4 和 NH_4HF_2 作为熔剂的低温熔盐消解技术^[28]可以在300℃以下熔融样品,分解其中的矿物质,非常适合于固体样品中易挥发核素如¹³⁷Cs和¹²⁹I的分离;但对于岩石和土壤等样品,熔融物酸溶后残留较多,需反复熔融处理。使用偏硼酸锂作为熔剂的固体样品预处理技术可以处理较大质量的样品,熔融物酸溶后残渣较少,熔融时间短,适合大批量样品的预处理^[29]。氧化燃烧法是固体样品(金属、混凝土、树脂、石墨、土壤、沉积物、植物)中挥发性核素如³H和¹⁴C分析的常用样品处理技术。在高温下使用氧气将不同形态的³H和¹⁴C分别转化为 H_2O 和 CO_2 ,分别采用稀酸或水、稀NaOH溶液或有机碱性溶液捕集³H和¹⁴C。为避免样品碳转化为CO逃逸,通常在氧化燃烧炉中加入贵金属催化剂颗粒或氧化铜棒,将生成的CO转化为 CO_2 ^[30]。对于固体样品中¹²⁹I的分离,中国科学院地球环境研究所开发了各种环境样品中碘的分离方法^[31],在氧化性气氛中碘在高温下可以转化为挥发性碘(I_2 、HI)从样品中逃逸出来,使用载气将其转入碱性溶液中吸收捕集^[32],其关键技术是动植物等易燃样品的氧化燃烧温度控制,以及挥发性碘从燃烧管中转移出后在温度较低管壁沉积和与塑料管的化学反应导致的丢失和交叉污染的控制和消除。

对于环境水样中放射性核素的分析,常用的预浓集方法为共沉淀。 $Fe(OH)_3$ 共沉淀被广泛用于从几升至几百升水样中分离锶系元素, $CaCO_3$ 共沉淀用于分离富集⁹⁰Sr, MnO_2 沉淀载带(或植入 MnO_2 的滤芯过滤)用于富集超铀元素以及⁹⁹Tc和Ra,磷钼酸铵(AMP,粉末或制成滤芯)和金属铁氰化钾用于吸附放射性铯。近年来, $Ti(OH)_3$ 共沉淀也被用于从大体积环境水样中分离超铀元素^[33],与 $Fe(OH)_3$ 共沉淀相比,其沉淀量小,分离时间短,有利于后续核素的分离纯化。

放射性核素形态分析对其环境过程、迁移和

转化,以及环境影响评估极为重要,样品采集和预处理是形态分析的关键步骤。环境土壤、沉积物或大气颗粒物中核素的形态常采用顺序提取法分离^[34-35],逐级分离样品中可交换态(水溶态)、碳酸盐态(可弱酸浸出)、铁锰氧化物态(可还原浸出)、有机结合态(可氧化分解)和残留态(晶格结合态,难溶)核素分离。确切地说,这只给出核素的赋存或结合状态,无法给出具体价态和单个化合物或分子形式(即种态)。中国科学院地球环境研究所的核安全研究团队建立了系列环境样品中¹²⁹I的形态分析方法:对于地表水中碘化物、碘酸盐和水溶性有机碘,使用阴离子交换先将碘化物分离,然后将碘酸盐还原至碘化物再使用离子交换分离;对于样品中的溶解有机碘,使用 $K_2S_2O_8$ 在酸性条件下氧化分解转化为无机碘,再用溶剂萃取法富集^[35]。基于微量AgI可与 Ag_2SO_3 形成共沉淀的特性(且AgI先于AgCl沉淀生成),通过控制 Ag^+ 的浓度和加入量,开发了AgI- Ag_2SO_3 共沉淀法。该法可有效分离海水中的无机碘形态,避免大量AgCl沉淀干扰。该法简单、快速、易操作,已成功应用于大量海水样品中¹²⁹I形态分析和应用研究^[36]。

(3) 放射性核素的分离和纯化

放射性核素的分离和纯化是放射分析化学的基础。针对分析核素类型、测量方法和技术,需要选择合适的分离试剂和材料组合,联合沉淀、溶剂萃取、离子交换、色谱分离、电化学分离以

及蒸馏、结晶等各种化学和物理的分离技术,将目标元素(核素)从样品中分离出来并进行纯化,去除各种影响测量的干扰元素。衡量放化分离的关键指标是待测核素的回收率和干扰组分的去污效果。对于含有大量干扰组分的微量放射性核素分析,通常要求对主要干扰组分的去污因子达到 10^5 ,甚至 10^7 以上。

经过几十年的发展,国际上已经研发了针对各种核素的大量的放化分离方法和技术^[22],近年来围绕环境中超痕量长寿命放射性核素及同位素比值的精密分析,核燃料循环中的核素及其形态分析,废物表征和核设施流出物的快速、自动化和原位分析需求开展了大量研究工作,取得了显著进展。我国从20世纪60年代开始围绕核燃料生产与核试验的需求,开发了大量放射化学分离方法^[37]。近十年来,在放射性核素分离和分析领域取得了长足进步,特别是使用新型特异性分离树脂材料开发了很多先进的多核素分离纯化流程,使用多个色谱柱依次对多个核素分离和纯化,实现多核素同时分析;利用流动注射原理开发自动化分离设备,实现核素的自动化分离和分离-测量一体化。表2列出了重要放射性核素的典型分离纯化方法。

针对环境辐射监测、核环境安全和环境过程示踪中放射性核素的分析需求,近年来开发了各种环境介质和生物样品中铀同位素^[46]、Pu同位素^[47]、²³⁷Np^[48]、²⁴¹Am^[42]、¹²⁹I^[49]、¹³⁵Cs^[43]、⁹⁰Sr^[45]等锕系和

表2 环境样品中痕量放射性核素的分离方法

Table 2 Separation and purification methods for ultra-trace amounts of important radionuclides in environment

核素	样品类型	预处理和核素分离技术	达到的技术指标	文献
^{239,240} Pu	土壤	Fe(OH) ₂ /Fe(OH) ₃ 共沉淀富集; 单TEVA树脂或TK200萃取色谱纯化	Pu回收率>80%; U去污因子≈10 ⁹	[38]
	水样	Ca/Mn 共沉淀富集; TEVA 树脂纯化	Pu回收率为70%~98%; U去污因子≈10 ⁴ ; Am/Th去污因子≈10 ³	[39]
	尿液	HTiO共沉淀富集; AGMP-1M+TEVA分离纯化	Pu回收率为50%~80%	[40]
²⁴¹ Am	土壤和沉积物	8 mol/L HNO ₃ 浸取, Fe(OH) ₃ 共沉淀富集; UTEVA+DGA分离纯化	²⁴¹ Am回收率为75% Pu去污因子>10 ⁴	[41-42]
¹³⁵ Cs	固体/海水	王水酸浸, AMP-PAN富集; AG50W-X8柱色谱纯化	Cs回收率=85%; Ba去污因子≈4×10 ⁷ ; Mo去污因子≈4×10 ⁵	[43-44]
⁹⁰ Sr	海水	Fe(OH) ₃ 共沉淀分离富集; 多孔冠醚树脂分离纯化	Sr回收率>80%; Zr、Y、Ge去污因子>10 ³	[45]

裂片核素的分离新流程。值得一提的是,针对²³⁸U对痕量²³⁹Pu和²³⁷Np分析的干扰,采用Fe(OH)₃和Fe(OH)₂两步沉淀和两级不同分离条件的TK200色层分离,开发了一种高效铀去污分离方法,去污因子达到10⁶~10⁹[50],结合ICP-MS/MS测量方法优化,首次解决了²³⁸U对²³⁸Pu质谱测量的干扰问题,实现了高铀样品中²³⁸, ²³⁹, ²⁴⁰, ²⁴¹Pu的同时分析[38]。

针对²³⁷Np分析中同位素示踪剂缺乏的问题,利用TK200、TEVA或AGMP-1M等色谱分离材料,开发了Pu和Np的同步分离流程,保持Pu和Np在整个分离过程中行为一致,确保能够用²⁴²Pu同时示踪Pu和Np的回收率。报道的多数方法Pu和Np的回收率均可达到90%以上,且回收率比为1.00±0.03[50-51]。对于多核素同时分析,先使用共沉淀等技术将待测核素分组,然后使用多种分离材料,通过控制元素的价态和介质酸度进一步将组内的几种核素逐级分离,最后对各种待测核素分别纯化(表3)。

1.3 放射性核素测量技术

放射性核素的测量技术主要分为两类:辐射测量和质谱测量。辐射测量根据核素的衰变类

型和主要辐射采用γ谱仪、α谱仪、β谱仪(或β计数器)或液闪谱仪(LSC)测量,是短寿命核素的基本测量技术。质谱测量通过分析核素的原子数目实现定量测定,适用于长寿命核素的灵敏测定,主要有AMS、ICP-MS、热电离质谱(TIMS)、共振离子化质谱(RIMS)等,最常用的是ICP-MS和AMS,其中AMS的分析探测限极低,达到10⁴原子量级。两类测量技术的详细讨论可参考相关专著和评述论文[22,56]。表4简要对比了两类测量技术对环境难分析放射性核素的探测限。γ射线发射核素可直接使用γ能谱测量,没有列入表中对比;个别核素如¹³⁵Cs由于共存高含量¹³⁷Cs的干扰,无法使用辐射测量技术测定;半衰期较短(*T*_{1/2}<1 a)的核素,辐射测量灵敏度远高于质谱,也没有列出;对于⁵⁵Fe、⁶³Ni和⁹³Mo的测定,由于存在极大的稳定同量异位素干扰,尚未有可与LSC媲美的测量方法。

近年来,质谱技术在放射性核素测量中的应用发展迅猛。与辐射测量技术相比,质谱技术测量时间短,且能够获得重要放射性同位素的比值(如²⁴⁰Pu/²³⁹Pu、¹³⁵Cs/¹³⁷Cs、²³³U/²³⁶U)信息。近5年,我国在高端质谱设备研发方面取得较大进

表3 几种多核素联合放射化学分析流程

Table 3 Simultaneous separation and purification methods for multi-nuclide analysis

分析核素	样品类型	预处理和分离技术	技术指标	文献
²³⁷ Np、 ²³⁹ , ²⁴⁰ , ²⁴¹ Pu、 ²⁴¹ Am和 ²⁴⁴ Cm	尿液	浓HNO ₃ 消解;单柱DGA快速同步基质分离;ICP-MS/MS测量	检出限分别为: ²³⁷ Np: 0.052 fg/mL; ²³⁹ Pu: 0.059 fg/mL; ²⁴⁰ Pu: 0.035 fg/mL; ²⁴¹ Pu: 0.022 fg/mL; ²⁴¹ Am: 0.028 fg/mL; ²⁴³ Cm: 0.0015 fg/mL	[52]
²³⁷ Np、 ²³⁹ , ²⁴⁰ , ²⁴¹ Pu、 ²⁴¹ Am和 ²⁴⁴ Cm	水样	水合氧化钛(HTiO)共沉淀分离基质;TEVA、UTEVA和DGA树脂联合分离纯化;高分辨率α谱仪和液体闪烁(LSC)谱仪联合测量	回收率均大于80%;检出限分别为: ²³⁷ Np: 27 pg; ²³⁸ Pu: 1.14 fg; ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu: 136 fg; ²⁴¹ Pu: 0.047 fg; ²⁴¹ Am: 3.2 fg; ²⁴⁴ Cm: 0.11 fg	[53]
²³⁸ , ²³⁹ , ²⁴⁰ , ²⁴¹ Pu、 ²⁴¹ Am和 ⁹⁰ Sr	土壤/沉积物	多级共沉淀富集除杂;AGMP-1M、DGA、TEVA等树脂联合分离纯化;ICP-MS/MS、α谱仪、LSC谱仪联合测量	Pu、Am、Sr的回收率分别大于90%、90%、70%;检出限分别为: ²⁴¹ Am: 3.2 fg; ²³⁸ Pu: 0.41 fg; ²³⁹ Pu: 3.5 fg; ²⁴⁰ Pu: 5.37 fg; ²⁴¹ Pu: 4.2 fg; ⁹⁰ Sr: 0.06 Bq	[54-55]

表4 难分析放射性核素辐射测量和质谱测量技术比较

Table 4 Comparison on radiologic and mass spectrometric measurements for difficult to analysis radionuclides

核素	方法检出限	
	辐射测量	质谱测量
^3H	0.05 Bq	
^{14}C	0.01 Bq	$<0.000\,001\text{ Bq}^{(1)}$
^{36}Cl	0.01 Bq	$<0.000\,001\text{ Bq}^{(1)}$
^{41}Ca	0.05 Bq	$<0.000\,01\text{ Bq}^{(1)}$
^{55}Fe & ^{63}Ni	0.05 Bq	
^{90}Sr	0.01 Bq	0.1 Bq ²⁾
^{93}Mo	0.05 Bq	
^{99}Tc	0.02 Bq	0.001 Bq ²⁾
^{126}Sn	0.05 Bq	0.001 Bq ²⁾
^{135}Cs		0.001 Bq ²⁾
^{129}I	0.02 Bq	$<0.000\,000\,01\text{ Bq}^{(1)}$
$^{234}, ^{235}, ^{236}, ^{238}\text{U}$	0.1 mBq	$<0.01\text{ mBq}^{(2)}$ $<0.000\,1\text{ mBq}^{(236\text{U})^{(1)}}$
^{237}Np	0.1 mBq	$<0.01\text{ mBq}^{(2)}$
$^{238}, ^{239}, ^{240}, ^{242}\text{Pu}$	0.1 mBq	$<0.01\text{ mBq}^{(239, 240, 242\text{Pu})^{(2)}}$
^{241}Am & $^{243}, ^{244}\text{Cm}$	0.1 mBq	$<0.05\text{ mBq}^{(241\text{Am})^{(2)}}$

注: 1) AMS测量;

2) ICP-MS测量

步,已开发了多种型号的 ICP-MS、AMS 和 TIMS 设备,建立了大量的放射性核素质谱测量方法。特别是三重四极杆 ICP-MS 设备及与动态反应池结合的质量转移测量模式的应用,有效克服了同量异位素、分子离子和峰拖尾的干扰,极大提升了高干扰组分存在下放射性核素分析的准确度和灵敏度。表5列举了我国近年来采用该技术测量放射性核素方面取得的进展。同时,放射性核素的 TIMS、SIMS 和 AMS 等质谱测量方法研究逐渐增多,探测灵敏度进一步提高^[64-65],核素类型不断扩展至 Pu 同位素^[66-68]、 ^{129}I ^[69]、 ^{41}Ca ^[70]、 ^{90}Sr ^[71],特别是 ^{129}I 测量技术的成熟大大加快了国内环境放射性核素相关调查和环境示踪研究工作水平,提升了我国放射分析的国际影响力。针对目前海洋中放射性核素浓度极低且来源复杂的特点,国内多家单位陆续开展海洋关键放射性核素的灵敏分析和同位素比值精准测定方法和技术研究,表6列出了中国科学院地球环境研究所开发的几种海洋重要核素的分析方法。

表5 重要放射性元/核素 ICP-MS/MS 测量方法及其探测限

Table 5 Measurement methods for important element/radionuclides using ICP-MS/MS

元/核素	测量方法(反应气体和进样技术)	方法检出限	文献
Pu	原位质量模式, $\text{CO}_2\text{-He}$ 或 $\text{NH}_3\text{-He}$ 作碰撞反应气	U干扰小于 10^{-8} ; 检出限: ^{239}Pu 0.31 fg/mL; ^{240}Pu 0.21 fg/mL	[57-58]
	原位质量模式, $\text{NH}_3\text{-He}$ 作碰撞反应气, APEX-U进样	检出限: ^{239}Pu 0.13 fg; ^{240}Pu 0.098 fg	[59-60]
	质量转移模式, $\text{O}_2\text{-He}$ 作碰撞反应气	^{238}U 干扰 $<5\times 10^{-12}$; 检出限: ^{239}Pu 10 fg/mL	[61]
Am	原位质量模式, $\text{NH}_3\text{-He}$ 作碰撞反应气	主要干扰小于 10^{-9} ; 检出限: ^{241}Am 0.011 Bq/L	[41]
	质量转移模式, $\text{O}_2\text{-He}$ 作碰撞反应气	主要离子的干扰基本完全消除, 检出限: ^{241}Am 0.002 2 Bq/L	[42]
Np	原位质量模式, He作碰撞反应气	干扰 4×10^{-8} (Hg); 检出限: ^{237}Np 0.014 fg/mL	[48]
	质量转移模式, $\text{O}_2\text{-He}$ 作碰撞反应气	干扰 4×10^{-8} (Hg); 检出限: ^{237}Np 0.019 fg/mL	[48]
^{99}Tc	原位质量模式, O_2 作碰撞反应气	检出限: ^{99}Tc 0.9 fg(0.6 mBq)	[62]
^{135}Cs	原位质量模式, N_2O 作碰撞反应气, APEX-Q进样	检出限: ^{135}Cs 2.59×10^{-8} Bq/g	[63]
^{90}Sr	冷等离子模式, He-O_2 用作碰撞反应气体	检出限: ^{90}Sr 24 Bq/L	[45]

表6 海洋环境中关键人工放射性核素的分析
Table 6 Analysis of key artificial radionuclides in marine environment

核素	样品类型	分离方法	测量方法	检出限	参考文献
³ H	海水	电解预浓集	LSC	0.05 Bq/L	[72]
¹²⁹ I	海水	共沉淀	AMS	¹²⁹ I: 3×10 ⁻¹⁰ Bq/L	[73-74]
	沉积物, 生物	氧化燃烧, 共沉淀	AMS	¹²⁹ I/ ¹²⁷ I: 1×10 ⁻¹³	[23, 75]
¹⁴ C	海水,	酸化提取, 石墨化	AMS	¹⁴ C: 1×10 ⁻⁶ Bq/L	[76]
	沉积物, 生物	氧化燃烧, 石墨化	AMS	¹⁴ C/ ¹² C: 5×10 ⁻¹⁵	[77-78]
⁹⁰ Sr	海水	共沉淀, 萃取色谱	LSC	0.11 mBq/L	[79]
¹³⁷ Cs	海水	AMP吸附	γ能谱	0.20 mBq/L	[56]
^{239,240} Pu	海水	共沉淀, 萃取色谱	ICP-MS/MS	4.0×10 ⁻⁹ Bq/L ²³⁹ Pu	[80-81]
	沉积物, 生物	灰化, 酸浸取,	ICP-MS/MS	1.5×10 ⁻⁸ Bq/L ²⁴⁰ Pu	
		共沉淀, 萃取色谱		2.6×10 ⁻⁴ mBq/(kg·湿重) ²³⁹ Pu 7.3×10 ⁻⁴ mBq/(kg·湿重) ²⁴⁰ Pu	

在乏燃料后处理和放射性同位素生产领域, 极高的放射性水平使得常规放射分析操作人员所受辐射剂量极高, 放射性核素的快速、自动化分析非常重要。兰州大学团队研发了基于流动注射的系列自动化分离设备, 可用于单个核素或多个核素的逐级自动分离, 并与 ICP-MS 等结合实现了自动在线测量。另外, 他们还基于塑料闪烁树脂, 结合在线辐射监测设备, 开发出了将核素分离和测量相结合的放射性核素一体化分析设备, 成功用于核设施液态流出物中⁹⁹Tc 和⁹⁰Sr 直接分析^[82]; 中国原子能科学研究院开发了一种基于多层光纤阵列探测技术的⁹⁰Sr 的快速分析方法, 有望用于放射性样品中⁹⁰Sr 无放化分离的直接测定^[83]。

1.4 不同领域的放射分析化学研究进展

虽然放射分析化学的原理、方法和技术基本相同, 但不同领域的需求和目的不尽相同, 放射分析化学研究的重点和发展也不尽相同, 下面分别做以介绍。

(1) 乏燃料后处理中的放射分析化学

乏燃料后处理目的是从乏燃料中提取铀钚等核材料, 同时对其它长寿命核素进行分离和利用, 并优化废物的产生量。目前, 我国后处理厂采用的是改进的 PUREX 流程, 由元件溶解、铀钚分离、次锕系分离和裂变产物分离、及各组分产品的纯化等几个工艺段组成。放射化学分析贯穿后处理流程的每个环节, 包括工艺控制分析、产品分析、衡算分析、废物分析、流出物分析等, 其中工艺控制分析还可分为离线和在线两种类型。

在离线分析方面, 后处理示范工程中已实现了使用混合 K 边界-X 射线荧光分析仪^[84]、L 边吸收光谱仪、高纯锗-γ 谱仪等多种分析仪器的自动化分析^[85], 有效提升了我国后处理厂工艺流程中铀和钚的分析水平。基于 Pu(IV) 和 HNO₃ 的近红外吸收光谱研发的后处理料液中 Pu(IV) 含量的无损、快速分析技术, 可测量 0.15~15 g/L 的钚质量浓度, 覆盖了后处理流程大部分工艺点^[86]; 基于 γ 吸收法的萃取液中铀浓度的自动化测量装置和方法, 分析不确定度小于 2%^[87]; 离子色谱分析技术应用于后处理样品中多种核素的分析^[88]。近来, 兰州大学基于溶剂萃取技术, 建立乏燃料溶解液中碘形态的分析方法, 对 I₂、I⁻和 IO₃⁻ 三种形态的分离效率为 98%~99%, 不同形态碘之间的交叉污染小于 2%^[89]。

在线分析技术方面, 开展了微量 U、Np、Pu 的石墨晶体预衍射 X 射线荧光法测量技术研究^[90]和微量钚的在线监测装置开发^[91], 建立了基于近红外光谱的 Pu(IV) 和硝酸浓度在线测定技术^[86]、基于 X 荧光分析的⁹⁹Tc 浓度在线监测装置^[92], 有望将来在后处理工艺中获得实际应用。

干法后处理技术方向, 先后开展了熔盐萃取、氟化挥发、熔盐电解和电化学分离技术研究, 建立了钍基熔盐堆(TMSR)燃料处理铀氟化挥发过程中红外在线分析监测技术, 铀回收率超过 95%^[93]; 综合采用紫外可见光谱、X 射线吸收光谱、高温拉曼光谱等原位光谱测量技术和熔盐电化学测试技术, 建立了高温熔盐电化学测量装置, 测定了铀钚及关键裂片元素的熔盐电化学还

原参数^[94]。

(2) 核武器与军控核查领域的放射分析化学

在核武器发展领域,放射化学分析主要围绕核武器性能诊断需求,分析装料核素 ^{235}U 、 ^{238}U 、 ^{239}Pu 及其活化产物 ^{239}U 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Pu 、 ^{244}Pu 、 ^{241}Am 等核素以获得样品的取样份额;分析裂变产物 ^{88}Kr 、 ^{87}Kr 、 $^{85}\text{Kr}^{\text{m}}$ 、 $^{131}\text{Xe}^{\text{m}}$ 、 ^{133}Xe 、 $^{133}\text{Xe}^{\text{m}}$ 、 ^{135}Xe 、 ^{95}Zr 、 ^{97}Zr 、 ^{99}Mo 、 ^{147}Nd 、 ^{155}Eu 、 ^{141}Ce 、 ^{144}Ce 等核素估算爆炸威力(或分威力);分析活化指示剂 ^{89}Y 、 ^{159}Tb 、 ^{169}Tm 、 ^{175}Lu 、 ^{180}Hf 以及其活化产物 ^{88}Y 、 ^{160}Tb 、 ^{161}Tb 、 ^{168}Tm 、 ^{170}Tm 、 ^{174}Lu 、 ^{177}Lu 、 ^{181}Hf 等核素诊断装置动作参数。核试验诊断中放射化学分析的特点:一是样品类型多样、基质复杂,高温烧结后溶解难度高;二是目标核素同位素组成复杂,放射性测量的干扰多且不断变化,需要结合核反应通道、核素衰变链特点,结合测量方法来确定分离纯化目标,有针对性地建立分析流程;三是不同类型和威力的试验样品中同一核素相对含量和主要干扰不同,需要对已有的分析流程进行调整和优化。从20世纪60年代~90年代,我国发展了多种气体和固体样品中放射性核素的放射化学分离方法以及辐射和同位素质谱测量方法^[37],建立了系统的核试验放射化学诊断方法和技术体系。1996年暂停核试验后,基于新材料新设备开发了之前尚未分析的长寿命裂变产物和活化产物核素如 ^{99}Tc 、 ^{182}Hf 、 ^{150}Sm 等核素的放射化学分析流程^[95-97];围绕重点核数据测量,研究大量靶材料存在下超痕量核反应产物核素的分析技术,用于测量 ^6Li 、 ^{197}Au 、 ^{169}Tm 和 ^{57}Fe 的共振区中子俘获截面和 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}/^{236}\text{U}$ 的裂变截面^[98-99]。

1996年9月《全面禁止核试验条约》签订以来,我国基本建立了禁核试核查技术体系^[100],其中核素核查主要监测核爆炸释放(泄漏)至大气环境中的气体($^{131}\text{Xe}^{\text{m}}$ 、 ^{133}Xe 、 $^{133}\text{Xe}^{\text{m}}$ 、 ^{135}Xe 、 ^{85}Kr 、 ^{37}Ar 等)和挥发性核素(^{131}I 、 ^{90}Sr 、 ^{140}Ba 、 ^{137}Cs 、 ^{134}Cs 、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 等)以判断可疑事件的性质,并推断事件发生的时间和爆炸威力等特性。由于泄漏的核素含量极低,从大气中富集这些气体和挥发性核素,或者获得足够的大气颗粒物样品成为核查分析最大的技术挑战。针对我国北方地区沙尘天气频发的情况,通过碰撞切割与滤材过滤相结合、空中冲压取样水雾分离等技术,解决了恶劣环境条件下长期取样的稳定性和可靠性问

题^[101-102],研发了多种大流量大气颗粒物取样器;开展了大气Xe取样和 ^{133}Xe 等核素测量技术研究,通过膜组件多级连接方式和取样流量与级切的优化控制、多级吸附和变温脱附富集和纯化Xe技术^[103-107]等,解决了大气Xe取样技术难题,Xe富集倍数达 $10^5\sim 10^6$,对Rn的去污因子大于 10^5 ;通过优化 ^{37}Ar ^[108]和 ^{133}Xe 同位素^[109]的测量技术,研制了不同类型大气放射性核素监测的取样测量系统(表7),在全面禁止核试验条约组织(CTBTO)的演练、福岛核事故和朝鲜核试验的应急监测中得到成功应用^[111-112]。

放射分析化学在防核扩散核查领域主要聚焦于核取证相关技术研究^[113]。核取证技术是对核材料和放射性物品进行属性分析以确定其来源的技术,主要针对走私或非法核材料、乏燃料、放射性材料和核爆炸样品进行组成分析、核素识别、材料定年以及材料溯源等技术研究。核取证样品包括核材料或核材料原料,以铀为基体的样品分析的主要挑战是消除大量铀对其他核素分析的干扰。通过高效萃取色谱分离结合ICP-MS/MS测量中的动态反应池和串联质谱分离技术,建立了大量铀干扰下的 $^{238,239,240,241}\text{Pu}$ 分析技术^[38,57]。在核材料表征中,西北核技术研究所基于ICP-MS/MS和MC-ICP-MS测量技术,结合He碰撞反应技术、颗粒物装载和激光烧蚀进样和在线仪器参数校正技术等,研发的高精度的铀同位素比值分析方法对 $^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$ 同位素比值为 10^{-7} 的丰度测量不确定度小于1%^[114-115],颗粒物中铀全同位素比值分析的标准样品交叉法^[116]对 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{234}\text{U}/^{235}\text{U}$ 和 $^{236}\text{U}/^{235}\text{U}$ 比值分析不确定度分别小于0.050%、1.7%和1.8%。同时,开发了基于TBP-B200-A固相萃取的铀材料中 $^{234}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值的分析技术^[117]、核材料中杂质如稀土元素^[118-119]和Pb同位素^[120]、黄饼中铀钍同位素^[121]和基体元素^[122]分析方法,以及核材料定年方法和技术^[115,123]。

(3) 核设施流出物和放射性废物(退役废物)的放射分析化学

核设施运行中会有一定量放射性核素通过气体或液体流出物进入环境。我国生态环境部1989年颁布的《核设施流出物监测的一般规定》^[124],规定了各种类型核设施的采样和监测指标,对于核电厂和核反应堆主要监测 ^3H 、 ^{58}Co 、 ^{89}Sr 、 ^{90}Sr 、 ^{106}Ru 、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs ;对于乏燃料后处理厂主要监测

表 7 大气中几种气体放射性核素的取样和监测系统

Table 7 Sampling and measuring apparatus for monitoring of gaseous radionuclides in atmosphere

系统名称	监测对象	技术特征/特点	主要指标	文献
大气放射性氙的分离纯化系统	^{133}Xe , ^{135}Xe	低温活性炭和分子筛分离富集; 制备色谱技术纯化	流程时间 $<1\text{ h}$; Xe回收率 $>90\%$; Rn去污因子 $>10^5$	[100]
分体式氙取样器pANS	^{133}Xe , ^{135}Xe	膜式空气干燥器空气预处理; 四级吸附/脱附富集纯化氙	取样量: $5\text{ mL Xe}/24\text{ h}$; 取样流量: $9\text{ m}^3/\text{h}$; Xe回收率 $>80\%$; Rn去污因子 $>10^5$	[100]
固定式氙取样器fANS	^{133}Xe , ^{135}Xe	中空纤维半透膜组空气预处理; 椰壳活性炭常温吸附富集氙; 四级吸附/脱附纯化除氩	取样量: $3.5\text{ mL Xe}/24\text{ h}$; Xe回收率 $>80\%$; Rn去除因子 $>3\times 10^5$	[105]
放射性氙现场自动化监测系统	^{133}Xe , ^{135}Xe	超低温动态吸附分离富集氙; 中空纤维膜纯化除氩; 现场低本底HPGe γ 谱测量	采样体积: 2 m^3 ; 分析周期 $<120\text{ min}$; Xe回收率 $=80\%$; ^{133}Xe 检出限: $0.26\text{ Bq}/\text{m}^3$	[104]
XESPM- II 现场放射性Xe检测系统	^{133}Xe , ^{135}Xe	聚胺中空膜和分子筛预处理; 低温碳分子筛分离富集; 四级碳分子筛除氩纯化; 高分辨HPGe γ 谱仪测量	取样量: $20\sim 30\text{ m}^3$; Xe回收率 $\approx 80\%$; Rn去除因子 $>10^6$; ^{133}Xe 检出限: $1.0\text{ mBq}/\text{m}^3$	[106-107]
MARDS-1A移动 ^{37}Ar 探测系统	^{37}Ar	基于正比计数和反符合计数; 屏蔽设计优化	处理量: 0.50 m^3 ; Ar回收率: 70% ; ^{37}Ar 检出限: $0.5\text{ Bq}/\text{m}^3$	[110]

^{90}Sr 、 ^{103}Ru 、 ^{106}Ru 、 ^{137}Cs 、 ^{95}Zr 、 ^{95}Nb 、 ^{238}U 和 ^{239}Pu ; 对于其它设施还需要监测 ^{60}Co 、 ^{59}Fe 、 ^{65}Zn 、 ^{54}Mn 、 ^{51}Cr 、 ^{99}Mo 、 ^{99}Tcm 、 ^{140}Ba 、 ^{140}La 和 ^{141}Ce 等核素。气态流出物主要关注挥发性核素如 Kr 和 Xe 同位素, 碘同位素 (^{131}I 、 ^{133}I 、 ^{135}I) 以及颗粒态核素包括 ^{89}Sr 、 ^{90}Sr 、 ^{134}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{140}Ba 、 ^{140}La 。但目前相关的行业标准方法检出限差、流程繁琐、费时费力。近年来, 随着放射分析技术的快速发展, 核设施流出物中监测核素类型逐渐增加, 如气态流出物中 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{129}I , 液态流出物中 ^{14}C 、 ^{55}Fe 、 ^{63}Ni 、 ^{99}Tc 、 ^{129}I 等。鉴于核设施流出物分析样品量大, 近年开展了大量灵敏、快速、简便、自动化和在线分析方法研发, 但新的分析方法未成为行业标准方法, 尚有待推广使用。

核设施运行产生的大量放射性废物需要表征, 分析其主要放射性核素以确定处理和处置方式。最常见的核设施放射性废物有浓缩废液或底泥、使用过的离子交换树脂等, 分析的放射性核素包括各种中长寿命活化产物、裂片核素和锕系元素核素。我国 20 世纪 50~60 年代建设的核设施(包括核反应堆和乏燃料处理设施)大部分已经关闭并进入退役, 其废物类型复杂多样, 核

素类型较多, 特别是堆内材料中含有大量高活度的中长寿命的难测裂变产物与活化产物核素(尤其是一些高毒性的纯 α 和 β 核素)。核设施退役废物一般分为两类, 感生放射性废物(induced radioactive waste)和污染放射性废物(contaminated radioactive waste)。前者是指样品被活化, 放射性核素分布于整个样品中, 主要是反应堆或加速器内部的部件和屏蔽体材料; 后者是指反应堆堆芯以外的部件, 由于暴露在反应堆冷却水或污水中被污染, 放射性核素主要存在于材料表面。表 8 列出了核设施退役废物及其含有的主要放射性核素。

核设施退役废物表征分析的主要特点为, 分析对象多样且成分复杂, 常见的样品类型有混凝土、石墨、不锈钢、蒸发浓缩液和离子交换树脂, 但也有多种非常规废物, 如有色金属(铝、铅、铜)、锆及其合金、塑料、油类及干燥剂(硅胶、 CaO 等)等; 另外, 退役废物样本数量一般巨大, 需要在短时间内分析大批量样品; 其次, 核设施内部样品的放射性水平高, 个别样品的放射性活度可达 $10^9\text{ Bq}/\text{g}$ 以上, 操作难度大; 大部分样品内核素分布极不均匀, 代表性样品采集是主要挑战^[125]。针对退役废物样品中难分析核素的表征分析,

表8 核设施退役废物中主要的放射性核素

Table 8 Main radionuclides in decommissioning waste from nuclear facilities

废物类型	分布特点	放射性来源	放射性核素
感生放射性废物	分布于样品本体	各种活化产物	^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{54}Mn , $^{58,60}\text{Co}$, $^{55,59}\text{Fe}$, $^{63,69}\text{Ni}$, ^{94}Nb , ^{93}Zr , ^{93}Mo , ^{106}Ru , ^{129}I , $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$, ^{134}Cs , $^{152,154}\text{Eu}$, $^{238-241}\text{Pu}$, ^{241}Am , $^{243,244}\text{Cm}$, ^{237}Np 等
污染放射性废物	分布于样品表面	裂变和活化产物核素	^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{54}Mn , $^{58,60}\text{Co}$, $^{55,59}\text{Fe}$, $^{63,69}\text{Ni}$, ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{94}Nb , ^{93}Zr , ^{93}Mo , ^{106}Ru , ^{129}I , $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$, $^{137,135}\text{Cs}$, ^{133}Ba , ^{134}Cs , $^{152,154,155}\text{Eu}$, $^{238-241}\text{Pu}$, ^{241}Am , $^{243,244}\text{Cm}$, ^{237}Np 等

侯小琳^[125-128]、Luo^[129]等建立了系列分析方法,包括使用自动化氧化燃烧炉(oxidizer)与液闪联用的混凝土、石墨、树脂、金属等样品中 ^3H 和 ^{14}C 的快速分析方法^[126]、使用酸性溶液中 CaCO_3 沉淀分离和 NaOH 溶液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 选择性沉淀纯化的 ^{41}Ca 分析流程^[127]、 AgCl 沉淀结合阴离子交换色谱分离的 ^{36}Cl 分析技术^[128]等。 ^{93}Mo 是反应堆退役废物中一种长寿命活化产物核素,由于其化学性质和行为复杂,较难分析。利用其在氧化性溶液中以 MoO_4^{2-} 阴离子存在,及在 Al_2O_3 色谱柱上特效吸附的特性,开发了一种阴阳离子交换色谱分离联合 Al_2O_3 色谱柱分离纯化的 ^{93}Mo 定量分析方法^[129]。基于兰州大学研发的锆特效萃取色谱树脂的 ^{99}Tc 分析方法也成功用于退役废物的表征。

越来越多核设施的关闭和退役,对放射分析的需求越来越高。但目前开发的方法大多针对单个核素,基于逐级分离的多核素分离和分析方法较少。针对大批量样品分析的自动化分离和分析设备远远不够;还有不少放射性核素缺乏合适的分析方法,如 ^{93}Zr 、 ^{79}Se 、 ^{107}Pd 、 ^{151}Sm 等。

(4) 核环境安全和环境放射性研究中的放射分析化学

人类核活动如大气层核武器试验、核事故、核污染水排放、核设施运行等已向环境中释放了大量放射性物质,研究放射性物质在环境中的扩散和转化规律,对了解其环境和人类健康影响,

预测和应对核污染事件至关重要。同时,释放至环境中的放射性核素也可以用作示踪剂研究各种环境过程,如洋流循环和水团交换、大气污染的形成和发展转化过程等。为此,需要对环境介质中各种放射性核素及其形态进行准确分析。不同核活动向环境中释放的核素不同,形态各异,影响范围和环境行为也不尽相同(表9),对放射分析的需求也不同。该领域放射分析化学的主要挑战为各种环境介质的超痕量核素分析、核素形态分析、多核素同时分析以及应急状况下的快速分析,这也是近年来放射分析化学研究最活跃的方向。

2009年以来,中国科学院地球环境研究所(中科院地环所)开发了系列环境样品中多种放射性核素的分析方法:依托3 MV西安加速器质谱仪,建立各种类型样品中 ^{129}I 及其形态的分析方法,对 ^{129}I 的探测限达到nBq水平,已成功应用于大量环境样品的分析,并被国际上广泛采用;建立了大气、水样、植物、动物、土壤、沉积物等环境样品中 ^{14}C 及其形态分析方法,实现了亚微克量级碳样品中 ^{14}C 的准确测定,检出限达到 μBq ;使用放射化学分离结合ICP-MS/MS测量技术,建立了大气颗粒物、水样、土壤、沉积物、植物和动物等各种样品中痕量 $^{238,239,240,241}\text{Pu}$ 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am 、 ^{236}U 等核素分析方法,对 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的检出限达到0.01 mBq量级;使用共沉淀、萃取色谱等技术结

表9 不同核污染源主要核素、形态和扩散模式

Table 9 Radionuclides from different nuclear activities: speciation and diffusion

来源	主要核素	主要形态	扩散类型
核爆炸	^{137}Cs 、 ^{131}I 、 ^{90}Sr 、 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{106}Ru 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 等	气态、小颗粒态	大气:局地、大范围、长距离
核电厂、核潜艇、事故和泄漏	^{137}Cs 、 ^{131}I 、 ^{129}I 、 ^{14}C 、 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc 、 ^{79}Se 、 ^{55}Fe 、 ^{63}Ni 等	气态、水溶态	大气与海洋:局地、大范围、长距离
核设施废液排放	^{14}C 、 ^{90}Sr 、 ^{129}I 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 $^{233,236}\text{U}$ 等	气态、水溶态	大气与河流:局地、大范围
海洋核污染排放	^3H 、 ^{14}C 、 ^{79}Se 、 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc 、 ^{129}I 、 ^{79}Se 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 $^{233,236}\text{U}$ 等	水溶态	海洋:局地、大范围、长距离

合液闪测量,建立了水样、土壤、沉积物和动植物中⁹⁰Sr的分析方法,水样中⁹⁰Sr的探测限达到0.1 mBq/L。这些方法均已用于大量环境样品的分析,在科技部科技基础性工作专项和中国科学院重点部署项目支持下,对我国环境人工放射性水平进行了初步调查,获得了我国首个环境放射性水平精细图谱^[33, 39, 47, 130-139]。研究表明,我国陆地环境地表土壤中主要人工放射性核素的浓度水平整体呈西北高、东南低的分布,在新疆西北部、东北地区和青海省东南部存在高值,但整体在全球同纬度平均水平范围,且以核试验全球沉降来源为主;我国近海海域的人工放射性水平也整体呈北部高、南部低的分布,也处于全球海洋环境的背景辐射水平范围内,没有受到我国核电产业的明显影响。

在环境示踪研究中,使用大气层核试验来源的钚同位素标定了我国四海龙湾玛珥湖沉积层中的人类世初始界限层位^[140];通过分析剖面钚同位素分布,测定了陕西三原天坑黄土沉积速率和年龄^[141],研究了区域土壤侵蚀和水土流失机制^[142];通过南海海域沉积物中钚同位素的浓度和比值分析,示踪研究了黑潮入侵南海的程度和路径。使用大气¹²⁹I示踪,研究我国雾霾的形成机制和演化过程^[131],获得80年来人工核活动的变化^[143],

并首次确认我国环境¹²⁹I主要来源于欧洲后处理厂的大气排放和二次从海洋到大气的转移,这些¹²⁹I经北半球中纬度带的西风传输至我国北部,在北向南东亚冬季风作用下可传输至我国南部甚至东南地区^[135, 144]。通过海洋¹²⁹I浓度与形态分布研究,获得了湄公河水与南海水团的作用过程、黄河水与渤海海水的作用和水团运动轨迹^[145],以及南极沿岸水团的复杂运动和水团交换^[146]。另外,通过测定大气和植物中¹⁴C的水平和变化,示踪研究和评估了我国多个城市的化石源温室气体的排放量及其变化,给出了不同化石源来源的温室气体分布和变化^[147-149]。

(5) 放射性药物和核医学中的放射分析化学

近年来,随着诊疗一体化理念的深化,新型放射性核素开发和核医疗研究发展迅猛。医用放射性核素生产中,需要对产品放射性纯度及放射性杂质进行检测和控制,对其分离和纯化过程进行优化;在放射性药物研发和使用中,需要对其在生物体内的代谢进行研究,这些均需要放射分析化学提供支撑。近年来,国家对医用放射性同位素的国产化高度重视,诸多单位开始放射性核素研发工作,表10列出了目前主要医用放射性核素及其生产途径和可能的杂质核素。医用放射性同位素一般为短半衰期核素,放射分析质量检

表10 主要医用同位素生产中的放射化学分析需求

Table 10 Radiochemical analysis requirements in production of major medical isotopes

医用同位素	生产方式	原料核素	主要杂质核素	分析难点
⁹⁹ Tc ^m	²³⁵ U(n,f) ⁹⁹ Mo- ⁹⁹ Tc ^m	²³⁵ U	²³⁵ U、 ⁹⁸ Mo、 ¹⁰⁰ Mo、 ⁸⁹ Sr、 ⁹⁰ Sr、 ¹³¹ I、 ¹⁰³ Ru、 ⁹⁹ Mo	杂质多,类型广,逐一分离纯化流程长,产品活度损失大
	⁹⁸ Mo(n, γ) ⁹⁹ Mo- ⁹⁹ Tc ^m	⁹⁸ Mo		
	¹⁰⁰ Mo(p, 2n) ⁹⁹ Mo- ⁹⁹ Tc ^m	¹⁰⁰ Mo		
²²⁵ Ac	²²⁹ Th- ²²⁵ Ac发生器	²³³ U/ ²²⁹ Th	²²⁹ Th、 ²⁰⁹ Bi、 ²²⁶ Ra、 ²¹⁰ Pb、 ²²⁷ Ac、 ²²⁴ Ac	分离过程和产品存在同位素干扰,需选择合适的分离时机减小杂质
	²²⁶ Ra(p, X) ²²⁵ Ac	²³² Th		
	回旋加速器	²²⁶ Ra		
	²²⁶ Ra(γ, n) ²²⁵ Ac 电子加速器			
²¹¹ At	²⁰⁹ Bi(α, 2n) ²¹¹ At 强流超导直线加速器	²⁰⁹ Bi	²⁰⁹ Bi、 ²¹⁰ Po	要求分析速率快(30 min)、杂质及干扰核素分析灵敏度要求高
²¹² Pb	²²⁸ Th- ²²⁴ Ra(²¹² Pb)发生器 ²²⁶ Ra(γ, 2n) ²²⁴ Ac- ²¹² Pb 电子加速器		²²⁸ Th、 ²²⁴ Ra、 ²⁰⁹ Pb、 ²⁰⁹ Bi、 ²²⁶ Ra、 ²¹⁰ Pb	干扰同位素多,稳定Pb本底控制要求高
¹⁷⁷ Lu	¹⁷⁶ Yb(n, γ) ¹⁷⁷ Lu	¹⁷⁶ Yb	¹⁷⁷ Lu ^m	副产物镧- ¹⁷⁷ Lu ^m 控制要求高
	¹⁷⁶ Lu(n, γ) ¹⁷⁷ Lu	¹⁷⁶ Lu		
⁶⁴ Cu	⁶⁴ Ni(p, n) ⁶⁴ Cu 回旋加速器辐照	⁶⁴ Ni	⁶⁷ Co、 ⁶⁰ Co	大量基质核素分离回收难度大

验需要在短时间内完成,因此分析需要快速准确;多种杂质共存和品质控分析的高要求是放射分析化学面临的另一挑战。对于目前使用最为广泛的医用核素 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$, Hou^[150]采用阴离子交换和萃取色层依次分离目标核素,联合 γ 能谱法和LSC测量,建立了一种 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 中多种放射性杂质的联合质控分析方法,一次分析所有质控约束的杂质核素。但目前,我国放射性药物开发和应用方向的放射分析研究严重不足,成为制约其快速发展的一个瓶颈。

1.5 放射分析化学平台和研究团队

近十多年来,我国放射分析化学领域建立了多个科学研究平台,涵盖从基础研究到应用的各方面,体现了放射化学分析多学科交叉的特点,主要包括兰州大学的稀有同位素前沿科学中心和核生化灾害防护化学全国重点实验室、苏州大学的放射医学与辐射防护国家重点实验室、中国原子能科学研究院的放化大楼和中科院地环所的加速器质谱中心等。这些平台均配备了先进的放射化学分离实验室和各种核素高精度测量设备。近年来随着高性能ICP-MS/MS和AMS平台数量的增加,有力保障了长寿命放射性核素的高灵敏度测定。如中科院地环所的加速器质谱平台支撑了我国环境中 ^{129}I 、 ^{14}C 等多种放射性核素及形态的超灵敏分析技术发展,在核环境安全和环境示踪研究中发挥了重大作用;中国辐射防护研究院新建立的300 kV小型加速器质谱仪将超铀核素分析探测限降低至 $10^{-18}\sim 10^{-17}$ g量级^[67];中国原子能科学研究院自行研制了几款小型加速器质谱仪,实现了 ^{14}C 、 ^{26}Al 、 ^{129}I 、 ^{236}U 等10余种核素的分析。用于放射性核素分析的TIMS和RIMS仪器近年来也逐渐增多,特别是用于核取证相关的放射分析。RIMS分析技术由于其极高的元素选择性,可有效剔除同量异位素的干扰,对于 ^{238}Pu 、 ^{99}Tc 、 ^{135}Cs 等受同量异位素干扰严重的核素的分析尤为有效,有望在将来随着国内仪器研发力量的加强,得到更快的发展和应用。另外,依托大型科研设施的放射分析化学也成为放射分析化学的一个重要发展方向,北京和合肥的第四代同步辐射光源建设将为放射分析化学提供更为灵敏和先进的平台,特别是样品中核素形态和结合状态及其动态变化的实时分析;散裂中子源也为某些核素及其结合态的分析提供了独特的

分析平台。这些科学研究平台的建立,有效增强了国内放射化学分析的科研实力,也为国家核安全、环境保护和公众健康提供了强有力的技术支持。与此同时,放射分析化学的研究团队逐年增多,从之前的主要集中在核研究机构和核相关的企事业单位,逐步扩大到诸多大学和地球科学、环境科学和海洋科学等领域的研究所,研究领域也从与核相关的放射分析,逐步扩展到地球科学、环境科学、生物和医学、行星科学等领域。

2 我国放射分析化学研究展望

经过70年的发展,我国放射分析化学取得了巨大成就,在国家安全与国民经济领域发挥着不可替代的作用,但与国际水平和我国社会经济发展需求相比,还存在不小差距。近年来,核能与核技术应用发展出现了很多新领域,核燃料循环、核设施退役、核环境安全和核医学领域的发展提出很多新课题,放射分析化学面临许多科学问题和技术挑战。

2.1 重点需求与差距

(1) 环境中超低水平长寿命放射性核素分析是研究和理解放射性核素环境行为的基础,目前大多数核素分析方法仍难以满足这一需求。除核素特效选择性分离材料、高效分离纯化和多核素逐级分离等技术需求外,高灵敏测量技术和设备也非常缺乏,国产高端测量设备研发水平与国外差距大。

(2) 形态分析是研究放射性污染物在生态系统中迁移转化和环境过程影响的基础,也是乏燃料后处理过程关键核素走向控制和工艺水平提升的核心技术,目前放射性核素的形态与种态的分析方法和技术十分缺乏。

(3) 乏燃料后处理、核应急、核设施流出物监测和放射性核素生产工艺中高放射性样品分析操作的辐射水平高,且需要快速获得分析结果,对快速、自动化的原位分析需求紧迫,而目前这类分析技术和设备严重缺乏。

(4) 核环境安全和核取证分析需要对污染源和样品的源项进行甄别,带有源项信息的特征核素比值的精确测定是根本;特别是核取证技术对核材料中主同位素和杂质核素分析的准确度和精密度要求非常高,对微量和颗粒取证样品的非破坏分析和微区分析需求迫切。

(5) 随着我国核电设施数量不断增多和老旧核设施退役步伐加快,核设施流出物、各种复杂退役废物和核污染场地样品中难分析核素分析的需求日益增长,涉及的核素种类众多,样品类型复杂,而目前对应的有效分析方法很少,研究基础薄弱。

(6) 环境放射性监测面临的主要问题是核素浓度极低,且样品数量大,亟需高灵敏核素的分析技术,特别是大规模环境监测的自动化分析技术和在线原位分析技术和设备。

(7) 核燃料循环领域的主要需求和短板是核素的在线取样和自动化分析,工艺流程中主要放射性核素的价态和形态的有效分析手段缺乏,导致重要核素的走向不清,影响后处理工艺的进一步优化。

(8) 放射性药物领域的放射分析化学研究薄弱,无法适应当前蓬勃发展的核医学发展需求;医用同位素产品质控分析和放射性药物开发中药代动力学研究中的放射分析技术研究不足,新型医用同位素及核药的分析鉴定方法基础非常薄弱,缺乏引领性的技术突破。

(9) 放射分析化学的标准化和质量控制保障不足。我国放射性分析标准物质主要依赖进口(如国际原子能机构(IAEA)、美国国家标准技术研究所(NIST)、英国国家物理实验室(NPL)),国产标准物质大多基于用户个性化需求研制,现有国家和行业核素分析标准方法老旧,更新缓慢,无法满足当前放射分析及其质控需求。

2.2 要解决的重大科学问题和面临的技术挑战

如上所述,放射分析化学正朝着超痕量核素分析、生物和环境中的核素形态(种态)及其分布和转化分析、复杂环境中痕量多核素的自动化原位分析方向发展,需要解决以下重大科学问题:

(1) 原子和离子与配合物分子间作用的键价和构效关系,这是原子水平核素的特效捕集和高效分离的基础科学问题;

(2) 核素在复杂介质及其分离过程中的价态和形态转化过程和物理化学调控机制,这是核素形态分析及其在生物体内代谢过程的关键基础问题;

(3) 同位素及其结合态分子和离子与激光、粒子等辐射的作用机制及其解离过程,这是原子水平核素比值精准测定和同位素分离富集的关

键科学问题。

针对以上科学问题和不同应用领域的需求,当前我国放射分析化学研究主要面临以下技术挑战:

(1) 对于超低水平放射性核素(nBq或fg量级)的超灵敏分析技术,重点解决超微量放射性核素的高效分离纯化和测量中干扰组分的有效抑制难题;

(2) 对于复杂介质中放射性核素的不同形态与种态的准确分析,重点解决不同形态核素的选择性分离材料和方法,开发不同种态、形态和赋存状态的灵敏检测方法和设备;

(3) 针对核设施退役和环境放射性调查中大批量、多类型样品的多核素分析需求,研究自动化的多核素逐级分离和快速测量关键技术,开发核素分离富集和测量一体化的分离流程、设备和测量系统;

(4) 对于核应急、核燃料循环和同位素生产等工艺过程的放射化学分析,急需开发自主可控的强辐射环境下的快速、在线、自动化的智能取样和分析设备;

(5) 医用同位素($^{99}\text{Mo}/^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 、 ^{177}Lu 、 ^{68}Ga 、 ^{211}At 、 ^{225}Ac 等)生产的自主国产化迫切需要建立不同核素和不同生产路线中重点核素及产品质控中杂质核素的分析方法,特别是在线自动化分析技术,解决强辐射场下的样品快速分析需求;

(6) 面对我国海洋核环境安全监测需求的增强,超痕量核素分析要求的大样品量对海洋放射性调查也是一个很大的挑战,需进一步提高重点核素的测量灵敏度(目前部分核素测量实现 10^{-18}g 量级),开展多核素逐级分离的联合分析技术,减少样品用量;开发现场大样品量的核素富集乃至全流程现场多核素分析技术。

2.3 我国放射分析化学研究展望

2.3.1 放射分析化学基础

(1) 放射化学分离材料与仪器的研发。利用材料基因学、大数据技术、智能计算技术和电子学等相关领域新成果,开发针对特定核素的高效分离萃取剂、功能分离树脂、塑料闪烁树脂、高灵敏测量器件等,特别是核设施排放和后处理工艺中气态放射性核素的高效捕集材料和器件;开展集高效固相分离和传感测量于一体的材料研发,将分离技术与测量技术相结合,开发难分析

核素的自动化原位分析设备。

(2) 加强依托重大科研设备平台的放射分析方法和技术研究,包括基于加速器质谱的超灵敏核素分析、基于先进同步辐射和加速器的核素形态和结构分析、基于散裂中子源的核素结合态和结构分析等。

(3) 放射分析化学标准化。针对各类复杂基体(如土壤、沉积物、植物等),研制特定放射性核素水平(尤其是低水平难测量的锕系核素等)的标准物质及同位素稀释剂,建立高准确度、高精度的定值方法和技术;基于当前普及的方法技术,从准确性、可操作性和经济性3个方面,完善(更新)典型核素的放射分析方法标准,建立以快速、准确、灵敏为目标的国家放射性核素分析方法标准体系。

(4) 加强放射分析化学人才培养。在有条件的院校设立放射分析本科专业,加强基础人才培养;在研究生培养上强化放射分析化学与环境、生物、地球科学的交叉,充分发挥放射分析化学的作用;加强放射分析化学国际合作,推进人才培养体系的国际化。

(5) 放射分析化学平台建设。推进放射分析化学领域仪器设备的国产化,开发基于新型探测方法和器件的小型化、智能化、低成本、适于原位在线监测的分析仪器;开展不同质谱系统的技术借鉴与融合研究,如气体反应池技术融入加速器质谱系统,进一步提高对同量异位素干扰严重的核素(^{90}Sr 、 ^{135}Cs 、 ^{99}Mo 等)分析水平;国家层面部署加速器质谱、高端高分辨质谱、分析用加速器和中子源、用于核素分析的第四代同步辐射终端等大型科研实验平台的建设,实现放射分析化学关键装备国产自主化和大型研究设备国际化。

2.3.2 环境放射性核素分析

(1) 重要放射性核素形态与种态的精准分析。完善不同基质样品中核素形态的识别和分离方法,综合物理、化学、生物等方法,开发不同形态核素的选择性分离材料,研究形态和赋存状态的高效分离和灵敏检测的技术,发展基于同步辐射和加速器的核素形态分析技术。

(2) 超痕量中长寿命核素的高精度分析。针对 $10^{-16}\sim 10^{-15}\text{ g}$ 级 ^{236}U 、 ^{233}U 、 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Pu 、 ^{237}Np 、 ^{242}Pu 、 ^{243}Am 等核素的高灵敏度分析需求,持续开展快速高效的放射化学分离流程研究,解

决超痕量放射性核素分析中的多干扰去除难题;充分利用新型先进仪器技术,研究质谱测量中的干扰抑制技术,拓展ICP-MS/MS测量的应用范围;有针对性地建立不同核素的质谱测量技术(如激光共振电离质谱、加速器质谱),提高超痕量核素总量及丰度测量的准确度。

(3) 海洋环境放射性和放射性生态研究。开发海水、沉积物、悬浮颗粒物,海洋生物中放射性核素,特别是多核素联合分析技术和典型核素的形态分析技术,探索基于人工智能技术的现场自主取样与分析的自动化分析设备和数据传输、融合与综合分析系统。

(4) 核设施流出物和核污染场地的放射性监测。开发难分析核素(如 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{55}Fe 、 ^{63}Ni 、 ^{79}Se 、 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 等)的高灵敏度监测新方法;针对大规模环境监测与核活动排放连续监测需求,研究多核素联合与原位自动化分析技术和设备,发展数字化的设施排放监测、预警和应急处理联动体系。

(5) 先进的生物样品分析技术。建立膳食、尿液、粪便、植物、动物组织、细胞等生物样品中核素水平、微区分布、价态和形态等分析方法和技术,提高复杂基质中低活度放射性核素的分析灵敏度和准确性。

2.3.3 乏燃料后处理相关放射分析

(1) PUREX流程中锕系和次锕系元素的分析。重点关注U同位素、Pu同位素、 ^{237}Np 、 ^{99}Tc 、 ^{241}Am 和 ^{244}Cm 的形态变化和走向;研究Tc、Zr、Rh元素形态分析技术,以控制其形态价态变化对后处理流程的影响;关注后处理流程中挥发性核素 ^3H 、 ^{14}C 、 ^{129}I 的在线监测技术,明确其形态变化和走向。

(2) 加快干法后处理工艺中铀、钍、钷、镆等元素及其同位素的在线自动化分析技术研究,如氟盐体系(如 LiF-AlF_3)中上述主要元素的分析,开发工艺流程中关键裂片核素,特别是中子毒物核素和高产额中长寿命放射性核素的准确快速分析技术,服务于其走向和去污评估^[151]。研发干法后处理精炼产品中杂质核素的高灵敏分析技术,服务与其产品质量保证。突破锕系元素氧化物转型、阳极溶解、铀钍产品分离纯化中的关键分析技术,开展碳酸盐体系中U和Pu等元素在溶解、分离、纯化各环节的分析方法与技术

研究。

(3) 发展新一代快速在线核素分析技术和装备。开发高放热放射性裂变产物核素 ^{90}Sr 和 ^{137}Cs 的在线分析技术,根据特定场景需求,自主研发放化分析设备的关键部件、仪器乃至系统;开发高辐射环境下智能放化分析系统,突破强辐射场下自动化分析的可靠性和稳定性,有效保障后处理工艺过程和产品质量控制。

2.3.4 其他领域的放射化学分析

(1) 军控核查领域。开展基于多类型质谱联合分析的材料表征技术研究,进一步提高同位素分析和杂质分析的灵敏度和精度,为材料溯源归因分析提供高质量数据支持;开展核材料和放射性物品的主要成分、次要成分和痕量成分等特征信息的放化分析技术研究,发展基于机器学习等人工智能技术的数据解析方法,解决核材料和放射性物品准确归属的科学难题;探索新材料、新器件在极低水平大气放射性核素分析中的应用,促进核查监测装备的小型化和机动性。

(2) 退役废物放射化学分析技术研究。建立难分析核素(^{41}Ca 、 ^{55}Fe 、 ^{63}Ni 、 ^{93}Mo 、 ^{93}Zr 、铜系元素)和挥发性核素(^3H 、 ^{14}C 、 ^{36}Cl 、 ^{99}Tc 、 ^{129}I)的准确分析方法;针对退役废物分析表征样品量大的特点,研究基于质谱技术(ICP-MS和AMS)的灵敏快速测量放射性核素的方法,实现大量样品分析的智能筛选和自动化分析。

(3) 医用同位素生产领域。开发满足生产工艺过程和产品质量控制需求的 $^{99}\text{Mo}/^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 、 ^{177}Lu 、 ^{68}Ga 、 ^{211}At 等主流同位素的分析技术体系,解决放射性纯度和极低水平毒性杂质分析的难题;着眼新型核药发展,提前布局 ^{225}Ac 、 ^{212}Pb 、 ^{47}Sc 等同位素不同生产技术路线工艺和产品质量控制中的放射化学分析技术研究,探索同位素在体内代谢和环境迁移过程的形态转化分析方法。

(4) 放射性核素示踪研究领域。开发农业、环境科学、地球科学、行星科学等领域有广泛示踪应用价值的放射性核素分析技术,如用于示踪水土流失和生态修复的Pu同位素;示踪大气污染形成和演化与大气层物质交换的 ^{129}I 、 ^{22}Na 、 ^{210}Po 、 $^7\text{Be}/^{10}\text{Be}$;标定和示踪人类世发展演化的Pu同位素、 ^{137}Cs 、 ^{129}I 等;示踪和标定地质年代学的 ^{14}C 、 ^{10}Be 、 ^{26}Al 、 ^{36}Cl 、 ^{210}Pb 、 ^{32}Si 、 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 等,以及行星科学示踪研究的放射性同位素分析。

3 结 语

截至到2024年底,我国已有58台核电机组投入运行,且以每年10台以上机组的速度增加;核技术应用和核医学等领域也发展迅猛,我国正从核大国向核强国积极迈进。放射分析化学作为核安全监测、核燃料循环流程控制与放射性废物处置的核心技术,其核心研究方向是放射性核素高选择性分离材料、高效分离方法、高灵敏的测量技术及自动在线分析技术和设备等。虽然我国放射分析化学研究近年来有了长足进步,取得了一系列高水平的研究成果,但对照国际水平和我国核能与核技术快速发展需求,仍存在不少挑战:高端核素测量仪器和设备依赖进口的局面还没有完全扭转、超低水平核素分析能力建设任重道远、智能化自动取样和分析技术及设备严重不足、核素示踪应用研究薄弱等。建议进一步加强放射分析化学学科的科研平台建设、人才培养和技术攻关,推动放射分析化学水平提升,助力我国核能与核技术的高质量发展。

致谢: 该文在撰写过程中得到了国内多家单位的众多专家学者的支持和帮助,特别是王旻凹、张路远、邢闪、左臣、黄昆、李志明、张海涛、刘志勇、吉艳琴、于涛、吴俊文、门武、冯孝贵、卜文庭、徐仪红、冯缤等为本文提供了不少素材,在此表示衷心感谢。虽然作者尽力统计近10年来国内公开发表的放射分析化学相关论文,但仍可能有诸多遗漏,在此表示抱歉。

参考文献:

- [1] van Grieken R, de Bruin M. Nomenclature for radio-analytical chemistry(IUPAC recommendations 1994)[J]. *Pure Appl Chem*, 1994, 66(12): 2513-2526.
- [2] 刘培.中国放射化学的发展历程(1934—2000)[D].合肥:中国科学技术大学,2015.
- [3] 中国科学院.中国学科发展战略:放射化学[M].北京:科学出版社,2013.
- [4] 史克亮,何建刚,邹雅萱,等.可在高酸环境选择性吸附Am(III)的树脂材料及制备方法:CN114471474A[P]. 2022-05-13.
- [5] Tong J, Yang J, Li X, et al. Ultrafast and selective capture of $^{99}\text{TcO}_4^-/\text{ReO}_4^-$ from wastewater by hyper-branched quaternary ammonium group-functionalized resin[J]. *J Hazard Mater*, 2024, 466: 133671.

- [6] Tong J, Hu Y, Zhang Y, et al. Fabricating porous alkali-resistant resin for segregation of perrhenate/pertechnetate anions from wastewater[J]. *Inorg Chem*, 2024, 63(45): 21555-21566.
- [7] 史克亮,杨军强,郑佐西,等.一种吸附 Np(IV)、Pu(IV) 的方法、树脂及其制备方法:CN114700051A[P].2022-07-05.
- [8] Zhang Y, Hu Y, Tong J, et al. A novel strategy for sequential separation of Th(IV) from highly acidic wastewater based on solid phase extraction[J]. *Chem Eng J*, 2024, 499: 155892.
- [9] Jiang X, Dai B, Zhou Y, et al. Synthesis of P204 polystyrene resin adsorbents for efficient and selective removal of uranium[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2025, 334(2): 1861-1870.
- [10] 何建刚,史克亮,苏寅,等.一种吸附 Sr-90 的树脂及制备方法:CN114887603A[P].2022-08-12.
- [11] Su Y, He J, Liu X, et al. Conveniently synthesis of porous crown-based resin with efficient ^{90}Sr capture from highly acidic wastewater[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 334: 126051.
- [12] Liu T, Hu Y, Yang J, et al. Recyclable robust plastic scintillation resin achieving the exceptional separation and detection of technetium-99[J]. *Adv Sci*, 2025, 12: 2411523.
- [13] Tong J, Dong T, Du C, et al. An integrated strategy for separation and detection of ^{99}Tc based on a novel plastic scintillating resin[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 355: 129643.
- [14] Dong T, Jiang X, Xing S, et al. An approach for collaboratively separation and detection of uranium based on novel plastic scintillating resin[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 340: 126748.
- [15] 史克亮,刘同环,代冰玉,等.一种具有铈-90 的分离、检测双功能的闪烁树脂及其制备方法和应用:CN117024642A[P].2023-11-10.
- [16] Tong J, Yang J, Zhang L, et al. Efficient removal of Se-79 from highly acidic solution using SiO_2 particles functionalised with iron hydroxide[J]. *Chem Eng J*, 2022, 446: 137387.
- [17] Tai W, Yang J, Wu F, et al. Ultrafast and selective separation of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ from molybdenum matrix using DBDGA deliberately tailored macrocyclic crown-ethers[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 444: 130437.
- [18] 陈彬,武山,宋晓靓,等.用于氙氙吸附分离的金属-有机骨架材料耐辐照性能的初步研究[J].*核技术*, 2022, 45(1):51-57.
- [19] Li X, Li Y, Wu Q, et al. Ultrahigh uranium uptake by magnetic magnesium ferrite loaded hydrothermal carbon nanosheets under acidic condition[J]. *Chem Eng J*, 2019, 365: 70-79.
- [20] 龚有进,熊顺顺,唐元明,等.ZIF-7 基多孔碳材料制备与氙吸附性能研究[J].*化学研究与应用*, 2018,30(8):1336-1342.
- [21] Qin X, Tang X, Ma Y, et al. Decorating covalent organic frameworks with high-density chelate groups for uranium extraction[J]. *Chem Res Chin Univ*, 2022, 38(2): 433-439.
- [22] Lehto J, Hou X. Chemistry and analysis of radio-nuclides[M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.
- [23] Zhang L, Hou X, Zhang T, et al. Ultra-sensitive determination of particulate, gaseous inorganic and organic iodine-129 and iodine-127 in ambient air[J]. *Anal Chem*, 2022, 94(27): 9835-9843.
- [24] Hou X, Hansen V, Aldahan A, et al. A review on speciation of iodine-129 in the environmental and biological samples[J]. *Anal Chim Acta*, 2009, 632(2): 181-196.
- [25] 姜欢,陈宁,王妍芸,等.离子色谱-电感耦合等离子体质谱法灵敏分析环境水样中的碘形态[J].*分析化学*, 2025, 53(2):278-288.
- [26] 侯瑶瑶,周卫健,程鹏,等.无电力驱动的分筛大气 CO_2 采样方法的建立及其初步应用[J].*地球环境学报*, 2017,8(4):367-378.
- [27] Wang Z, Yang G, Zheng J, et al. Effect of ashing temperature on accurate determination of plutonium in soil samples[J]. *Anal Chem*, 2015, 87(11): 5511-5515.
- [28] Wang H, Ni Y, Zheng J, et al. Low-temperature fusion using NH_4HSO_4 and NH_4HF_2 for rapid determination of Pu in soil and sediment samples[J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1050: 71-79.
- [29] Xing S, Luo M, Wu Y, et al. Rapid determination of uranium isotopes in calcium fluoride sludge by tandem quadrupole ICP-MS/MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2019, 34(10): 2027-2034.
- [30] Hou X. Tritium and ^{14}C in the environment and nuclear facilities: sources and analytical methods[J]. *J Nucl Fuel Cycle Waste Technol JNFCWT*, 2018, 16(1): 11-39.
- [31] Hou X, Zhang D. Determination of ^{129}I in environmental solid samples using pyrolysis separation and accelerator mass spectrometry measurement[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 317(1): 487-499.
- [32] Zhang L, Hou X, Fu Y, et al. Determination of ^{129}I in aerosols using pyrolysis and AgI-AgCl coprecipitation separation and accelerator mass spectrometry measurements[J]. *J Anal At Spectrom*, 2018, 33(10): 1729-1736.
- [33] 高瑞勤.中国陆生植物中铀同位素分析及其环境示踪研究[D].北京:中国科学院大学,2020.

- [34] Luo M, Hou X, Zhou W, et al. Speciation and migration of ^{129}I in soil profiles[J]. *J Environ Radioact*, 2013, 118: 30-39.
- [35] 陈宁. 水样中碘同位素分析方法及其环境示踪研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [36] 张梦婷. 我国南海海域 ^{129}I 和 $^{239,240}\text{Pu}$ 水平及环境示踪研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2021.
- [37] 杨通在, 汪小琳. 国防领域放射分析化学[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1520-1526.
- [38] Huang Z, Hou X, Zhao X. Rapid and simultaneous determination of ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , and ^{241}Pu in samples with high-level uranium using ICP-MS/MS and extraction chromatography[J]. *Anal Chem*, 2023, 95(34): 12931-12939.
- [39] Liu D, Hou X, Du J, et al. ^{129}I and its species in the East China Sea: level, distribution, sources and tracing water masses exchange and movement[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 36611.
- [40] Wu Y, Xu Y, Xing S, et al. Rapid determination of ultra-trace plutonium in large volume of urine samples by tandem quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2021, 184: 106259.
- [41] Zhang W, Zhang H, Fang S, et al. Determination of ultra-low level ^{241}Am in soil and sediment using chemical separation and triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry measurement with He-NH_3 as collision-reaction gas[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2021, 178: 106113.
- [42] Zhang W, Lin J, Zhang H, et al. Determination of ultra-trace level ^{241}Am in soil by triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry with mass-shift mode combined with chemical separation[J]. *J Anal At Spectrom*, 2022, 37(5): 1044-1052.
- [43] Zhu L, Hou X, Qiao J. Determination of ultralow level ^{135}Cs and $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ratio in environmental samples by chemical separation and triple quadrupole ICP-MS[J]. *Anal Chem*, 2020, 92(11): 7884-7892.
- [44] Zhu L, Hou X, Qiao J. Determination of ^{135}Cs concentration and $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ratio in waste samples from nuclear decommissioning by chemical separation and ICP-MS/MS[J]. *Talanta*, 2021, 221: 121637.
- [45] Liu X, Su Y, Zhang F, et al. Rapid determination of ^{90}Sr in seawater using a novel porous crown-based resin and tandem quadrupole ICP-MS/MS in cool plasma and $\text{O}_2\text{-He}$ mode[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2024, 222: 107071.
- [46] Zhao X, Hou X, Huang Z, et al. A new hydrological climatic proxy in arid lake sediments: iodine-uranium concentrations[J]. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 2023, 613: 111409.
- [47] Zhang W, Hou X, Zhang H, et al. Level, distribution and sources of plutonium in the northeast and North China[J]. *Environ Pollut*, 2021, 289: 117967.
- [48] Zhang W, Lu C, Xu Y, et al. Measurement of ultra-trace level ^{237}Np in soil and sediment by triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry with different mass modes combined with chemical separation[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2024, 217: 106956.
- [49] Hou X, Wang Y. Determination of ultra-low level ^{129}I in vegetation using pyrolysis for iodine separation and accelerator mass spectrometry measurements[J]. *J Anal At Spectrom*, 2016, 31(6): 1298-1310.
- [50] Huang Z, Hou X, Qiao J, et al. Simultaneous determination of femtogram levels of ^{237}Np , ^{239}Pu , and ^{240}Pu in environmental solid samples using extraction chromatography and ICP-MS/MS[J]. *Talanta*, 2023, 265: 124798.
- [51] Yang Y, Luo M, Wu Y, et al. Comparison for the simultaneous determination of ^{237}Np and Pu isotopes between TEVA and TK200 resin[J]. *J Environ Radioact*, 2023, 270: 107290.
- [52] Peng C, Sun J, Zhang F, et al. Simultaneous determination of transuranium radionuclides in urine by tandem quadrupole ICP-MS/MS with mass-shift mode combined with chemical separation[J]. *Anal Chem*, 2024, 96(6): 2514-2523.
- [53] 罗茂益, 胡骥, 邢闪, 等. 水样中 Pu、Np、Am 和 Cm 的联合快速分析方法[J]. 核化学与放射化学, 2019, 41(5): 464-473.
- [54] Luo M, Liu D, Yang Y, et al. Simultaneous determination of actinides and ^{90}Sr in large-size soil and sediment samples[J]. *J Environ Radioact*, 2022, 247: 106854.
- [55] Luo M, Xing S, Yang Y, et al. Sequential analyses of actinides in large-size soil and sediment samples with total sample dissolution[J]. *J Environ Radioact*, 2018, 187: 73-80.
- [56] Hou X, Roos P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples[J]. *Anal Chim Acta*, 2008, 608(2): 105-139.
- [57] Hou X, Zhang W, Wang Y. Determination of femtogram-level plutonium isotopes in environmental and forensic samples with high-level uranium using chemical separation and ICP-MS/MS measurement[J]. *Anal Chem*, 2019, 91(18): 11553-11561.
- [58] Xing S, Zhang W, Qiao J, et al. Determination of ultra-

- low level plutonium isotopes(^{239}Pu , ^{240}Pu) in environmental samples with high uranium[J]. *Talanta*, 2018, 187: 357-364.
- [59] Xing S, Dai X. Accurate determination of plutonium in soil by tandem quadrupole ICP-MS with different sample preparation methods[J]. *At Spectrosc*, 2021, 42(2): 234143431.
- [60] Bu W, Gu M, Ding X, et al. Exploring the ability of triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Pu isotopes in environmental samples[J]. *J Anal At Spectrom*, 2021, 36(11): 2330-2337.
- [61] Zhang W, Lin J, Fang S, et al. Determination of ultra-trace level plutonium isotopes in soil samples by triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry with mass-shift mode combined with UTEVA chromatographic separation[J]. *Talanta*, 2021, 234: 122652.
- [62] Bu W, Yang L, Tang L, et al. Eliminating Mo isobaric interference using O_2 as reaction gas for Tc measurement by triple quadrupole ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2022, 37(6): 1174-1178.
- [63] Yang G, Kato Y, Tazoe H, et al. Applying an improved method to measure ^{134}Cs , ^{135}Cs , and ^{137}Cs activities and their atom ratios in marine sediments collected close to the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant[J]. *Geochem J*, 2018, 52(2): 219-226.
- [64] 刘起,侯小琳.阿克量级放射性同位素分析的加速器质谱分析技术及其进展[J].*分析测试学报*,2024,43(10):1525-1535.
- [65] 赵庆章,张文慧,何明,等. ^{239}Pu 的紧凑型AMS系统测量技术方法研究[J].*原子核物理评论*,2024,41(1):426-432.
- [66] 骆志平,郑国文,庞洪超,等.基于加速器质谱的尿中 ^{239}Pu 测量方法研究[J].*原子能科学技术*,2019,53(11): 2317-2320.
- [67] Luo M, Liu D, Dai X, et al. Determination of ultra-low level of 239 , ^{240}Pu in grass/vegetable sample by compact accelerator mass spectrometry[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2023, 332(4): 999-1005.
- [68] Wu Y, Dai X, Xing S, et al. Direct search for primordial ^{244}Pu in Bayan Obo bastnaesite[J]. *Chin Chem Lett*, 2022, 33(7): 3522-3526.
- [69] 刘起,周卫健,侯小琳,等.利用加速器质谱仪进行快速 ^{129}I 检测的方法研究[J].*地球环境学报*,2016,7(3):314-322.
- [70] 毕艳婷,付云翀. ^{41}Ca 的AMS测量方法及在生物医学领域的应用[J].*同位素*,2024,37(1):64-76.
- [71] 何明,赵庆章,张文慧,等. ^{90}Sr 的加速器质谱测量技术研究[J].*原子能科学技术*,2021,55(12):2382-2388.
- [72] Zhang T, Jiang H, Chen N, et al. Determination of tritium in large volume of seawater using electrolytic enrichment and LSC and its application for the East China Sea water[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2023, 332(4): 981-987.
- [73] Zhang M, Qiao J, Zhang W, et al. Plutonium isotopes in the northwestern South China Sea: level, distribution, source and deposition[J]. *Environ Pollut*, 2022, 298: 118846.
- [74] Zhang M, Hou X, Zhang L, et al. Distribution of anthropogenic ^{129}I in the western South China Sea and its application for tracing the sources and movement of pollution[J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(17): 12298-12306.
- [75] Wang Y, Hou X, Fan Y, et al. Determination of ^{129}I in vegetation using alkaline ashing separation combined with AMS measurement and variation of vegetation iodine isotopes in Qinling Mountains[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2020, 326(2): 1457-1466.
- [76] Niu Z, Zhou W, Zhao H, et al. Radiocarbon in the atmosphere and seawater in the South China Sea: flux, inventory and air-sea CO_2 exchange rate tracing[J]. *J Geophys Res Biogeosci*, 2022, 127(3): e2021JG006380.
- [77] Du H, Fu Y, Cheng P, et al. The progress of ^{14}C -ams analysis for ultra-small samples at Xi'an ams center[J]. *Radiocarbon*, 2024, 66(5): 1087-1104.
- [78] Yang L, Zhou W, Cheng P, et al. Monsoon-regulated marine carbon reservoir effect in the northern South China Sea[J]. *Radiocarbon*, 2025, 67(2): 412-427.
- [79] Fang M, Yao L, Zhang J, et al. Determination of low-level ^{90}Sr in large volumes of seawater[J]. *Anal Chim Acta*, 2025, 1352: 343936.
- [80] 高瑞勤,侯小琳,张路远,等.大体积环境水样中超痕量钷同位素的分析[J].*分析化学*,2020,48(6):765-773.
- [81] 王永昌,张梦婷,侯小琳.生物样品中超低水平 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的分析[J].*分析化学*,2024,52(5):706-716.
- [82] 宋志君,张生栋,杨素亮,等. ^{99}Tc 和 ^{90}Sr 放射传感器研究进展[J].*核化学与放射化学*,2022,44(4):401-411.
- [83] 马鹏,孙宏清,党云博,等.塑料闪烁光纤阵列探测器研制及验证[J].*原子能科学技术*,2022,56(9):1952-1957.
- [84] 何丽霞,柏磊,许小明,等.高精度混合式K边界/X荧光检测装置开发[M]//中国原子能科学研究院年报.北京:中国原子能出版社,2010:310.
- [85] 叶国安,郑卫芳,何辉,等.我国核燃料后处理技术现状和发展[J].*原子能科学技术*,2020,54(增刊1):75-83.
- [86] 李定明,张丽华,龚焱平,等.处理有机相料液中Pu(IV)和硝酸的同时快速分析[J].*原子能科学技术*,2016, 50(2):235-241.
- [87] 史源平,李宁,张晶,等.核燃料后处理萃取液中铀浓度测量装置设计[J].*核电子学与探测技术*,2017,37(9):871-875.
- [88] 李力,陈云清,刘权卫.离子色谱技术在乏燃料后处理样

- 品分析中的应用[J].*产业与科技论坛*,2021,20(15):37-39.
- [89] Jia T, Shi K, Wang Y, et al. Sequential separation of iodine species in nitric acid media for speciation analysis of ^{129}I in a PUREX process of spent nuclear fuel reprocessing[J]. *Anal Chem*, 2022, 94(31): 10959-10966.
- [90] 宋游,郑维明,刘桂娇,等.石墨晶体预衍射 X 射线荧光法测量微量 U、Np、Pu[M]//中国原子能科学研究院年报.北京:中国原子能出版社,2011:205-206.
- [91] 郑维明,宋游,刘桂娇,等.石墨晶体预衍射 X 射线荧光分析装置的研制[C]//中国化学会第 26 届学术年会现代核化学与放射化学分会场论文集.天津,2008:83.
- [92] 宋游,郑维明,刘桂娇,等.铈 X 荧光分析装置的研制[C]//中国核科学技术进展报告(第三卷):中国核学会 2013 年学术年会论文集第 4 册(核材料分卷、同位素分离分卷、核化学与放射化学分卷).哈尔滨,2013: 765-770.
- [93] 牛永生,孙理鑫,胡聪伟,等.红外在线监测与分析方法在铀氟化挥发工艺中的应用[J].*核技术*,2014,37(11):52-57.
- [94] 何辉,唐洪彬,林如山,等.一种用于干法后处理的手套箱 CN103337269A[P].2015-07-29.
- [95] 凡金龙,张生栋,卢嘉春,等.胺类萃取剂高效分离 Hf(IV) 与 W(VI) 的方法研究[J].*核化学与放射化学*,2021, 32(4):199-205.
- [96] 王丽雄,杨通在,杨亮.从辐照后的靶料中提取 ^{97}Tc [J].*中国核科技报告*,2008(2):44-50.
- [97] 姜涛,何玉晖,杨通在,等.岩石样品中铪的无载体分离[J].*核化学与放射化学*,2007,29(2):108-112.
- [98] 阮锡超.我国核数据实验研究进展[J].*核技术*,2023, 46(8):40-47.
- [99] 唐靖宇,安琪,白怀勇,等.中国第一台高性能白光中子源:CSNS 反角白光中子源及其应用[J].*原子能科学技术*,2019,53(10):2012-2022.
- [100] 党海军,刘龙波,武山.我国禁核试核素核查技术发展展望[J].*核化学与放射化学*,2019,41(1):133-143.
- [101] 刘龙波,唐寒冰,吴艳敏.一种气溶胶采样器流量在线校准装置:CN205861169U[P].2017-01-04.
- [102] 刘龙波,吴艳敏,武山,等.不可压缩流条件下冲压过滤装置的取样流量[J].*现代应用物理*,2018,9(2):83-87.
- [103] 武山,张昌云,陈莉云,等.多级吸附-脱附法浓缩纯化氙技术研究[J].*原子能科学技术*,2014,48(增刊 1):72-75.
- [104] 周国庆,吴王锁,周崇阳,等.聚酰亚胺中空纤维膜对 CO_2 、 O_2 、 H_2O 和 Xe 的分离性能[J].*核化学与放射化学*,2017,39(2):158-163.
- [105] Wu S, Liu L, Zhang C, et al. Study on sampling technique of atmospheric radionuclide[J]. *Meteorological and Environmental Res*, 2014(6): 1-3,8.
- [106] 龙斌,周国庆,田言杰,等.放射性氙高灵敏度现场快速自动化监测系统研制[J].*原子能科学技术*,2024,58(2):481-488.
- [107] Zhou C, Zhou G, Feng S, et al. Development of a mobile radionuclide processing system for on-site inspections and the deployment in IFE14[J]. *J Environ Radioact*, 2016, 162: 310-318.
- [108] 向永春,龚建,李伟,等. ^{37}Ar 测量系统的研制与能谱测量方法研究[J].*物理学报*,2008,57(2):784-789.
- [109] 贾怀茂,张新军,李奇,等.符合效率外推法绝对测量 $^{131\text{m}}\text{Xe}$ 活度[J].*原子能科学技术*,2016,50(12):2245-2248.
- [110] Bian Z S, Li W, Duan R L, et al. Movable ^{37}Ar rapid detection system(MARDS) for the OSI: CTBT/OSI/WS-8/ PR/10[R]. Vienna: Reparatory Commission for the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty Organization, 2002.
- [111] 伍怀龙,龚建,李伟,等.通过惰性气体氙判断核试验信息的方法[J].*物理学报*,2013,62(24):120-125.
- [112] 刘龙波,武山,曹军骥,等.福岛核事故泄漏的大气放射性核素监测及其对西安地区的影响[J].*科学通报*,2013, 58(4):372-378.
- [113] 邵学鹏,王昌斌,汤磊,等.核取证的常用分析技术与研究进展[J].*核科学与工程*,2015,35(4):757-765.
- [114] 汪伟,徐江,翟利华,等.MC-ICP-MS 测量铀中低丰度铀同位素比值[J].*质谱学报*,2019,40(6):518-524.
- [115] 汪伟,徐江,席瑞阳,等.电感耦合等离子体质谱法快速准确表征浓缩铀材料[J].*质谱学报*,2023,44(6):797-806.
- [116] 汪伟,徐江,李志明,等.铀颗粒中 ^{230}Th 与 ^{234}U 物质的量比值分析及生产年龄诊断[J].*现代应用物理*,2022, 13(2):162-168.
- [117] 徐江,汪伟,席瑞阳,等.铀材料中杂质钍的 $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值指纹分析研究[J].*分析化学*,2022,50(2):310-316.
- [118] Ding X, Bu W, Ni Y, et al. Determination of trace rare earth elements in uranium ore samples by triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2021, 36(10): 2144-2152.
- [119] Yan H, Liu X, Zhang F, et al. A simple method for Ce-Nd separation using nano- NaBiO_3 : application in the isotopic analysis of U, Sr, Pb, Nd, and Hf in uranium ores[J]. *Talanta*, 2022, 245: 123443.
- [120] 汪伟,李志明,徐江,等.激光烧蚀-多接收电感耦合等离子体质谱法测定铀颗粒中铅杂质的同位素比值[J].*分析化学*,2016,44(7):1053-1058.
- [121] Wang W, Xu J, Xi R, et al. Precise and accurate isotopic analysis of uranium and thorium in uranium ore concentrates using ICP-MS and their age dating for nuclear forensic analysis[J]. *J Anal At Spectrom*, 2024, 39(1): 178-189.
- [122] 席瑞阳,王亚龙,郭思琪,等.联用扫描电子显微镜-能谱法和电感耦合等离子体质谱法核取证表征铀矿石浓缩

- 物[J]. *分析测试学报*, 2024, 43(10): 1635-1644.
- [123] Zhang H T, Zhu F R, Xu J, et al. Age determination of plutonium material by alpha spectrometry and thermal ionization mass spectrometry[J]. *Radiochim Acta*, 2008, 96(6): 327-331.
- [124] 国家环境保护局. GB 11217-89 核设施流出物监测的一般规定[S]. 北京: 国家环境保护局, 1989.
- [125] Hou X. Radiochemical analysis of radionuclides difficult to measure for waste characterization in decommissioning of nuclear facilities[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2007, 273(1): 43-48.
- [126] Hou X. Determination of C-14 and H-3 in reactor graphite and concrete for decommission[J]. *Appl Radiat Isotop*, 2005, 62: 871-882.
- [127] Hou X. Radiochemical determination of ^{41}Ca in nuclear reactor concrete[J]. *Radiochim Acta*, 2005, 93(9-10): 611-617.
- [128] Hou X, Østergaard L F, Nielsen S P. Determination of ^{36}Cl in nuclear waste from reactor decommissioning[J]. *Anal Chem*, 2007, 79(8): 3126-3134.
- [129] Luo Y, Hou X, Qiao J, et al. Determination of ^{93}Mo in radioactive samples of sulfuric acid media from nuclear facilities[J]. *Anal Chem*, 2022, 94(33): 11582-11590.
- [130] Zhang L, Hou X, Li H C, et al. A 60-year record of ^{129}I in Taal Lake sediments(Philippines): influence of human nuclear activities at low latitude regions[J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 1149-1156.
- [131] Zhang L, Hou X, Xu S, et al. Temporal variation in ^{129}I and ^{127}I in aerosols from Xi'an, China: influence of East Asian monsoon and heavy haze events[J]. *Atmos Chem Phys*, 2020, 20(4): 2623-2635.
- [132] Zhang W, Hou X. Level, distribution and sources of plutonium in the coastal areas of China[J]. *Chemosphere*, 2019, 230: 587-595.
- [133] Zhao X, Hou X, Zhou W. Atmospheric iodine(^{127}I and ^{129}I) record in spruce tree rings in the northeast Qinghai-Tibet Plateau[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(15): 8706-8714.
- [134] Zhao X, Qiao J, Hou X. Plutonium isotopes in northern Xinjiang, China: level, distribution, sources and their contributions[J]. *Environ Pollut*, 2020, 265: 114929.
- [135] Zhao X, Hou X, Zhang D, et al. Records of iodine isotopes(^{129}I , ^{127}I) in the Barkol peat bog from northwest China and their sources, transport and preservation[J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130531.
- [136] 翟绍晶, 张小林, 张海涛, 等. 中国大陆地区表层土壤和陆生植物的 ^{137}Cs 水平分析[J]. *中国环境科学*, 2023, 43(9): 4740-4749.
- [137] 黄钊, 侯小琳, 赵雪, 等. 我国东北地区土壤钚同位素水平、分布和来源[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(5): 2343-2351.
- [138] 王妍芸. 我国西北地区植物中 ^{129}I 分析[D]. 西安: 中国科学院研究生院(地球环境研究所), 2016.
- [139] 张东霞. 我国北方地区 ^{129}I 、 ^{137}Cs 和钚同位素的水平、分布和环境示踪研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- [140] Zhao X, Hou X, Zhou W, et al. Plutonium marker for the great acceleration by intensified human activities[J]. *Environ Sci Technol*, 2025, 59(2): 1411-1420.
- [141] Fan Y, Jiang H, Ren J, et al. Plutonium-based radiometric dating of rapidly accumulated sediments in the Sanyuan sinkhole, southern Chinese Loess Plateau[J]. *Sci Total Environ*, 2023, 864: 160937.
- [142] Zhang W, Xing S, Hou X. Evaluation of soil erosion and ecological rehabilitation in Loess Plateau region in northwest China using plutonium isotopes[J]. *Soil Tillage Res*, 2019, 191: 162-170.
- [143] Zhang L, Chen N, Hou X, et al. Reconstructing atmospheric ^{129}I deposition over 170 years with the varved sediment in the Sihailongwan Maar Lake, northeast China[J]. *Sci Total Environ*, 2024, 926: 172031.
- [144] Wang Y, Guo T, Fan Y, et al. Anthropocene ^{129}I record in the Yellow Sea sediments and its indication for river-delivered radioactive pollution to marginal seas[J]. *Environ Sci Technol*, 2024, 58(28): 12633-12642.
- [145] Liu J, Zhao X, Chen N, et al. The transport, distribution, and budget of anthropogenic ^{129}I in the Bohai and north Yellow Seas, China[J]. *J Hazard Mater*, 2025, 487: 137101.
- [146] Xing S, Hou X, Aldahan A, et al. Water circulation and marine environment in the Antarctic traced by speciation of ^{129}I and ^{127}I [J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 7726.
- [147] Zhou W, Niu Z, Wu S, et al. Fossil fuel CO_2 traced by radiocarbon in fifteen Chinese cities[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 729: 138639.
- [148] Xiong X, Zhou W, Hou X, et al. Time series of atmospheric $\Delta^{14}\text{CO}_2$ recorded in tree rings from northwest China(1957–2015)[J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129921.
- [149] Wang P, Zhou W, Niu Z, et al. Spatio-temporal variability of atmospheric CO_2 and its main causes: a case study in Xi'an city, China[J]. *Atmos Res*, 2021, 249: 105346.
- [150] Hou X. Determination of radionuclidic impurities in $^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluate from $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator for quality control[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 314(2): 659-668.
- [151] 白雪, 常志远. 乏燃料干法后处理研究中的分析方法[J]. *核化学与放射化学*, 2016, 38(3): 145-153.