

· 论文报告 ·

土壤和沉积物中痕量 Pu 的 ICP-MS 测量方法研究

倪有意¹, 卜文庭¹, 胡丹², 许宏², 吴昱城², 郭秋菊¹

(1. 北京大学物理学院核物理与核技术国家重点实验室, 北京 100871; 2. 浙江省辐射环境监测站, 杭州 310012)

摘要:介绍了一种针对土壤和沉积物样品中 Pu 核素的 ICP-MS 测量方法。该方法利用硝酸浸取和两步阴离子交换层析对样品中的 Pu 进行提纯和除杂, 此方法对 U 的去污因子为 1.5×10^5 。在加入了 APEX-IR 雾化装置和 Spiro 膜去溶装置后, ICP-MS 测量中影响 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 计数率的 ^{238}U 多原子离子 $^{238}\text{U}^1\text{H}^+ / ^{238}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}^1\text{H}_2^+ / ^{238}\text{U}$ 产率分别为 3.4×10^{-5} 和 7.6×10^{-6} 。将该方法运用在我国环境土壤和沉积物的 ICP-MS 测量中, 可使样品中 Pu 测量结果的相对误差降低到约千分之一。该方法对 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的检测限分别为 3.6 fg/mL 和 7.3 fg/mL。利用该方法对 IAEA-soil-6 和 NIST-4357 两种参考物质进行前处理和 ICP-MS 测量, 结果表明样品中 $^{239+240}\text{Pu}$ 活度浓度和 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素原子比与参考值符合, 验证了该方法的有效性和准确性。

关键词:痕量 Pu; ICP-MS 测量; 阴离子交换层析; 去污因子

中图分类号: O615.4⁺5; O657.63

文献标识码: A

Pu (Plutonium, Pu) 是一种人工放射性核素。环境中的 Pu 主要来源于 20 世纪 40—80 年代大气层核试验引起的全球沉降。除此之外, 人类的核活动也会向环境中释放 Pu 核素, 如核动力卫星失事、核电站事故等。Pu 核素被排放到环境中后由于其具有的放射性和化学毒性, 一旦随着食物链进入人体, 有可能对人体健康造成危害。从 2011 年发生的福岛核事故可以看出, 准确测量环境中的 Pu 水平(如土壤中 $^{239+240}\text{Pu}$ 活度浓度)对核安全评价以及事故后去污等问题有重要的参考价值。另一方面, Pu 核素来源不同, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 同位素原子比也会有所差异, 因此可以将 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比作为甄别 Pu 核素来源的“指纹”信息, 运用到同位素溯源工作中。

常用的 Pu 核素的测量方法主要有 α 能谱法、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)法、加速器质谱仪(AMS)法和热电离质谱仪(TIMs)法等。Hou 等^[1]对各种测量方法的优缺点进

行了比较。在这些方法中, ICP-MS 由于具有操作简单、检测限低、耗时少等优点, 因此被越来越广泛地应用于环境中 Pu 核素的常规分析。从国内的研究情况来看, ICP-MS 方法已经被应用于环境土壤、水体、气溶胶样品中的 Pu 核素测量^[2-6]。由于环境水体和气溶胶中 Pu 测量的干扰核素浓度低, 因此利用高分辨的 ICP-MS 测量水体和气溶胶中 ^{239}Pu 通常能得到比土壤更低的检测限。金玉仁等^[2]报道的水体中 ^{239}Pu 的检测限为 43 fg; 周国庆等^[4]将 Aridus 膜去溶进样系统和高分辨的 HR-ICP-MS 联用实现了对气溶胶中 fg 级 Pu 核素的测量。

与测量水体及气溶胶样品中的 Pu 核素不同, 土壤和沉积物样品中的 Pu 核素的 ICP-MS 测量常常会受到样品中基体元素如 U、Pb、Th 的干扰。环境样品中的 U 的含量远高于 Pu, 例如海水中 U 的含量约比 Pu 高 9~10 个数量级, 而土壤中的 U 含量也比 Pu 高 10^6 倍以上。

收稿日期: 2015-02-11

作者简介: 倪有意(1992—), 男, 2014年毕业于北京大学物理学院, 现为北京大学物理学院辐射防护与环境保护专业在读博士研究生。E-mail: niyouyi@pku.edu.cn

通讯作者: 郭秋菊。E-mail: qjguo@pku.edu.cn

因此利用 ICP-MS 测量样品中 Pu 核素的关键在于有效地除去样品中以 U 为主的基体元素,减少基体元素带来的干扰。Zheng 等^[7]利用四级杆 ICP-MS 测量沉积物中的 Pu 同位素,该方法对 Pu 的检测限达到了 8 fg/mL; Muramatsu 等^[8]报道的土壤样品 ICP-MS 测量方法的检测限为 20 fg/mL。从国内的研究情况看,吉艳琴等^[5]利用三正辛胺(TOA)萃取色层法结合 ICP-MS 测量了土壤样品中的 Pu,但该方法对²³⁹Pu 的检出限为 480 fg/mL,相对较高。国内文献报道的方法的检测限高的原因一方面来自于仪器本身,另一方面则是前处理过程中对基体杂质去污不彻底(尤其是²³⁸U)。

本工作进行了一种土壤和沉积物中痕量 Pu 核素的 ICP-MS 前处理和测量方法研究。该方法使用了硝酸浸取和两步阴离子交换层析,在 Pu 的提纯过程中实现了对 U 的高效去污。在环境样品 Pu 核素的提纯和除杂过程中,经常会用到阴离子交换层析法和萃取色层法两种方法。使用的阴离子交换树脂以 AG 1X8、AG MP-1M 以及 Dowex 1X8 为主,而固相萃取树脂则包括 TEVA、UTEVA、TRU 等。使用固相萃取树脂时样品溶液一般需要经过共沉淀初步提纯后方可过柱。相比之下,阴离子交换树脂造价更低,操作更加方便,而且往往能够达到和固相萃取树脂相同甚至更好的 U 去污能力。因此本方法选取阴离子交换树脂对 Pu 进行提纯和除杂。同时,本方法也是国内首次使用扇形磁场电感耦合等离子体质谱仪(SF-ICP-MS)联合 APEX-IR 雾化装置和 Spiro 膜去溶装置进行 Pu 核素测量。本文利用该方法对两个参考物质 IAEA-soil-6(土壤)和 NIST-4357(沉积物)进行了化学处理和测量,两种样品的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 活度浓度和²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比结果和参考值基本一致,验证了该方法的有效性。另外还研究了土壤和沉积物样品中最主要干扰核素²³⁸U 对 Pu 核素测量的影响。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂

实验仪器为浙江省辐射环境监测站的 Element2 型扇形磁场电感耦合等离子体质谱

仪(SF-ICP-MS)。与之前国内报道中主要使用的四级杆电感耦合等离子体质谱仪(ICP-QMS)相比,SF-ICP-MS 分辨率高,在低分辨情况下其灵敏度一般高于前者,而且峰形的重现性好。

另外,我们在 ICP-MS 前端加入了 APEX-IR 膜去溶进样系统。其中 APEX-IR 雾化装置拥有比 Element2 更好的雾化效率,相同条件下能使 ICP-MS 对 Pu 的检测限降低一个数量级。该系统的 Spiro 膜去溶组件能够减少雾化后样品中的 H₂O 含量,从而减少等离子体中²³⁸UH⁺和²³⁸UH₂⁺等多原子离子的生成,因此能够降低 U 等基体元素对 Pu 测量的干扰。这也是国内首次对环境样品中痕量 Pu 核素 ICP-MS 测量过程中使用 APEX-IR + Spiro 进样系统。实验中 ICP-MS 各参数列于表 1。

表 1 本研究中 ICP-MS 参数表

Tab. 1 Instrument parameters of ICP-MS in this research

| ICP-MS 参数及组件型号 | |
|-----------------|-------------------------------------|
| 射频线圈功率 | 1 250 W |
| 冷却气体流速 | 11 L/min |
| 辅助气体流速 | 0.9 L/min |
| 载流气体流速 | 1.107 L/min |
| 分辨率 | m/Δm = 300 |
| 进样速率 | 0.1 mL/min |
| ICP-MS 每个样品测量时间 | 3 min |
| 雾化装置 | APEX-IR (Elemental Scientific Inc.) |
| 膜去溶装置 | Spiro (Elemental Scientific Inc.) |

²⁴²Pu 标准溶液购买自 Eckert & Ziegler 公司,原液浓度为 0.128 7 μg/mL。用 4% 的硝酸连续稀释两次,每次稀释 100 倍后,最终得到²⁴²Pu 浓度为 12.87 pg/mL 的标准溶液。土壤参考物质为 IAEA-soil-6,海底沉积物参考物质为 NIST-4357。实验所用硝酸(HNO₃)、醋酸(CH₃COOH)等试剂均为分析纯。去离子水(18 MΩ·cm⁻¹)由 Millipore Milli-Q 纯水器产生。使用的阴离子交换树脂为 AG 1X8(100~200 目)和 AG MP-1M(100~200 目),均购买自 Bio-rad 公司,离子交换柱选用“ムロマツク”的 M 型迷你柱。过柱速度约 1 mL/min。

1.2 硝酸浸取和阴离子交换层析法提纯

取 1 g 左右土壤样品于 Teflon 杯中,加入约 1 pg 的²⁴²Pu 作为示踪同位素。加入适量浓 HNO₃ (质量大于 5 倍样品质量)后,将 Teflon 杯 I 置于电热板上 160 °C 加热 4 h,使样品中的 Pu 浸取到浓硝酸中。一次浸取完成后倒出上清液,在 Teflon 杯 I 中再加入少量浓 HNO₃ 进行二次浸取,浸取完成后将两次浸取液合并。待溶液冷却后过滤,取滤液与去离子水混合使溶液酸度调至 8 mol/L。向溶液中加入 NaNO₂ 粉末至其浓度为 0.2 mol/L,将所得溶液放入电热板上 40 °C 加热约 30 min,使溶液中的 Pu 全部转化为能够被阴离子交换树脂 AG 1X8 吸附的 IV 价 Pu。在溶液冷却上柱之前,先用 8 mol/L HNO₃ - 0.2 mol/L NaNO₂ 溶液上柱预处理 AG 1X8 树脂,待预处理完成后,将冷却后的溶液上柱,舍弃流出液(此时 Pu(IV) 吸附在树脂上)。用 8 mol/L HNO₃ 上柱淋洗树脂,除去 Fe、Pb、U 等杂质,然后用 10 mol/L HCl 淋洗树脂,除去 Th 等杂质。除杂完成后使用 0.1 mol/L NH₄I (0.725 g) - 8.5 mol/L HCl 淋洗树脂,将 Pu(IV) 还原至 III 价,从树脂上洗脱,流出液接入 Teflon 杯 II。将 Teflon 杯 II 放上电热板 220 °C 加热,直至溶液快要蒸干时加入王水,除去有机质和碘单质,此步骤重复两次。蒸干后往 Teflon 杯 II 中加入浓盐酸蒸干,再加入新鲜配制的 HCl - H₂O₂, 40 °C 加热 30 min,加热完成后冷却溶液。在进行第二柱(AG MP-1M)过柱之前,用新鲜配制的 HCl - H₂O₂ 上柱预处理 AG MP-1M 树脂。预处理完成后,将上一步冷却的溶液上柱。依次用 8 mol/L HNO₃ 和 10 mol/L HCl 淋洗树脂,舍弃流出液。用浓 HBr 淋洗树脂,流出液接入 Teflon 杯 III 中,置于电热板上加热蒸干后,加入浓 HNO₃ 再次蒸干。将残留物溶解在 4% HNO₃ 中,经过针孔过滤器过滤,装样至微量离心管,进行 ICP-MS 测量。

2 结果与讨论

2.1 仪器灵敏度和方法检测限

在 Pu 核素的 ICP-MS 测量过程中,仪器的灵敏度大小能够对仪器的检测限产生影响。

我们比较了文献报道的不同型号 ICP-MS 在使用不同型号的进样系统时仪器灵敏度的差异:常用的四级杆质谱仪 HP-4500 ICP-QMS 在不使用附加进样系统时,仪器的灵敏度仅有 4×10^4 cps/ppb^[9],而同样在不使用附加进样系统的情况下,本研究采用的 Element 2 SF-ICP-MS 灵敏度能达到 1.2×10^5 cps/ppb^[9],说明和四级杆质谱仪相比,扇形磁场等离子体质谱仪具有更高的灵敏度。在环境样品测量过程中,为了使仪器达到满足痕量 Pu 核素测量的高灵敏度,常常需要利用附加进样系统为 ICP-MS 进样。这些进样系统能够将样品溶液雾化得更加均匀,进样效率更高,配备的膜去溶组件还能够降低 Pu 核素测量中干扰的产生。在使用了 APEX-IR 膜去溶进样系统后,Element 2 的灵敏度显著增加。在低分辨模式 ($m/\Delta m = 300$) 下,仪器对校准溶液中高质量区的 U 的灵敏度能达到 5×10^6 cps/ppb。和国内报道的用于 Pu 核素测量的 Element HR-ICP-MS + Aridus 相比^[4],我们的仪器灵敏度高出后者约 1 个数量级。

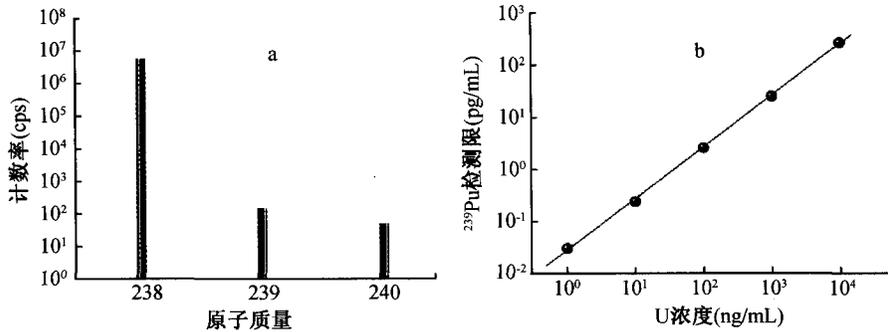
利用操作空白溶液(即未加入土壤样品,只加入²⁴²Pu 示踪剂,经过同样的前处理流程之后得到的待测溶液)²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu 计数率的 3 倍标准偏差计算得到本方法对²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu 的方法检测限分别为 3.6 fg/mL 和 7.3 fg/mL。与 Zheng 等^[7] 和 Muramatsu 等^[8] 报道的方法检测限相当(分别是 8 fg/mL 和 208 fg/mL),低于吉艳琴等人报道的方法检测限(480 fg/mL)。

2.2 基体元素干扰的去除

土壤和沉积物中的基体元素 U、Pb、Th 等会对环境样品中以痕量水平存在的 Pu 的测量产生干扰。这些基体元素在土壤中的含量远远高于 Pu,它们在 ICP-MS 中形成的多原子离子以及自身计数率拖尾会干扰 Pu 核素的峰计数率,如²³⁸UH⁺ 和²⁰⁷Pb¹⁶O₂⁺ 会干扰²³⁹Pu,²³⁸U²H⁺ 和²⁰⁸Pb¹⁶O₂⁺ 会干扰²⁴⁰Pu 计数率。在这些干扰基体元素中,由于 U 的含量高,而且其干扰 Pu 计数率的多原子离子的产率大大高于 Pb、Th 等基体元素,所以 U 是土壤和沉积物中痕量 Pu 测量的主要干扰元素。Epovd 等^[10] 研究表明,待测溶液中的 U 含量也会影响 ICP-

MS 对 Pu 核素的检测限。ICP - MS 对 ^{239}Pu 的检测限与待测溶液中 U 的浓度呈线性关系, 只有在低 U 浓度情况下才能实现对痕量 Pu 核素的检测。图 1 给出了待测溶液中 U 的存在对 Pu 核素测量的影响。可见在环境样品 Pu 核素的 ICP - MS 测量中, 前处理过程对样品中 U 的高效去污能力十分重要。另一方面, 利用一次

阴离子交换分离已经足以除去样品中的 Pb 等杂质元素, 而本方法中进行了两次阴离子交换层析分离, 因此 Pb 等的基体元素的干扰可以忽略不计, 本文主要讨论该方法对 U 的去污效果以及待测溶液中 U 对 Pu 核素 ICP - MS 测量的影响。



a) 0.1 ppb($\times 10^{-9}$) ^{238}U 标准溶液质谱图, 其中 $m/z = 239, 240$ 位置也有 U 影响下的计数率;
b) 待测样品溶液中 U 浓度与 ICP - MS 对 ^{239}Pu 检测限关系图^[10]。

图 1 样品溶液中 U 的存在对 Pu 测量的影响

Fig. 1 Interferences of U in the determination of Pu in final sample solution

NIST - 4357 沉积物样品中的 ^{238}U 标定的含量是 12 mBq/g (质量浓度 969.2 ng/g)^[11]。经过前处理提纯之后, U 的含量大大降低, 最终待测溶液中 ^{238}U 的含量为 1.88×10^{-2} ng/g。定义 U 的去污因子为化学处理前后样品中 ^{238}U 的原子数(质量)之比, 利用去污因子可以表征化学处理流程对 ^{238}U 的去污效果。根据参考物质中 U 的标定值计算得到本文方法的 U 的去污因子为 1.5×10^5 。从国外报道的去污因子来看, Zheng 等^[7] 利用两步阴离子交换层析 (AG 1X8 + AG 1X8) 处理沉积物样品过程中 U 的去污因子为 1.4×10^4 ; Nygren 等^[12] 利用萃取色层法 (TEVA/UTEVA + TRU) 对土壤和沉积物中的 Pu 进行提纯和除杂, 前处理对 U 的去污因子为 $(0.18 \sim 5.9) \times 10^4$ 。Boulyga 等^[13] 报道的萃取色层法 (TNOA) 的去污水平更高, U 的去污因子为 $(1.7 \sim 2) \times 10^5$ 。可以看到, 本研究的方法对 U 的去污因子高于 Zheng 等人和 Nygren 等人的前处理方法, 与 Boulyga 等人使用的萃取色层法的去污水平相当。

在 ICP - MS 测量过程中, 考虑到 ^{238}U 的干

扰后, ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的实际计数率 I 可以修正为:

$$I = I_M - \eta_U I_U \quad (1)$$

式中, I_M 为测量得到的 $m/z = 239$ 或 240 位置的计数率, 单位为 cps (count per second); I_U 和 η_U 分别是干扰核素 ^{238}U 的计数率及其多原子离子产率, I_U 的单位为 cps。测量样品中 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的质量浓度 C_{mea} 为:

$$C_{\text{mea}} = \frac{I_{\text{mea}} - I_{\text{blk}} \frac{A_{\text{mea}}}{A_{\text{tra}}} \frac{m_{\text{tra}}}{W}}{I_{\text{tra}} - I_{\text{blk}} \frac{A_{\text{tra}}}{A_{\text{tra}}} \frac{m_{\text{tra}}}{W}} \quad (2)$$

式中, 角标 mea 代表待测 ^{239}Pu 或 ^{240}Pu , tra 代表示踪剂 ^{242}Pu , blk 代表空白液; 质量浓度 C_{mea} 的单位为 g/g; I 为修正后的计数率, cps; A 为质量数; m_{tra} 为示踪剂质量, g; W 为土壤样品的质量, g。

相应的活度浓度 C_A (常用单位 mBq/g) 为:

$$C_A = 1\,000 \cdot C_{\text{mea}} \cdot \frac{N_A \ln 2}{A T_{1/2}} \equiv C_{\text{mea}} \cdot R \quad (3)$$

式中, 1 000 为活度浓度转换系数, 1 Bq/g = 1 000 mBq/g; $N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 为阿弗

加德罗常数;R 为转换系数,对于²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu, R 分别取 2.296 和 8.436。

在本方法的测量条件下,²³⁸U 的多原子离子产率 $^{238}\text{U}^1\text{H}^+ / ^{238}\text{U} = 3.4 \times 10^{-5}$, $^{238}\text{U}^1\text{H}_2^+ / ^{238}\text{U} = 7.6 \times 10^{-6}$,从而可以计算得到由²³⁸U 形成的多原子离子 $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$ 和 $^{238}\text{U}^1\text{H}_2^+$ 分别在

²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 位置产生的干扰计数率。由²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 位置的平均计数率扣除干扰计数率即为²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu 的真实计数率。从计算结果可以看到,经过之前的前处理除 U 之后,在 ICP-MS 测量过程中,主要干扰核素²³⁸U 对²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu 计数率的影响小于 0.5% (见表 2)。

表 2 ²³⁸U 对 Pu 核素测量的影响

Tab. 2 Interferences of ²³⁸U in the determination of Pu using ICP-MS

| | ²³⁸ U 平均计数率 | ²³⁹ Pu 位置计数率 | ²³⁸ U ¹ H ⁺ 计数率 | ²⁴⁰ Pu 位置计数率 | ²³⁸ U ¹ H ₂ ⁺ 计数率 |
|-----------------|------------------------|-------------------------|--|-------------------------|---|
| IAEA - soil - 6 | 82 256 | 1 094 | 3 | 266 | <1 |
| NIST - 4357 | 93 998 | 6 210 | 3 | 1 510 | <1 |

本文的前处理方法对 U 的去污因子为 1.5×10^5 , ICP-MS 给出的影响²³⁹Pu 测量的²³⁸U 多原子离子 $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$ 产率约为 3×10^{-5} 。因此经过本文给出的前处理流程以及 ICP-MS 测量条件下,土壤和沉积物的²³⁸U 中只有 2×10^{-10} 能够对²³⁹Pu 的测量产生影响。我国环境土壤中²³⁸U 的含量约为 $10^{-6} \text{g/g}^{[14]}$ 。从已有的关于国内环境中 Pu 的报道中可以看出,我国土壤和沉积物中²³⁹Pu 的活度浓度约为 0.1 mBq/g,若换算成质量浓度,约为 $4 \times 10^{-13} \text{g/g}^{[15-16]}$ 。因此如果将本文的 ICP-MS 测量方法应用到我国环境样品中 Pu 核素的检测中,可以使样品中 Pu 测量结果的相对误差降低至约千分之一。因此本方法完全适用于环境土壤和沉积物样品中痕量 Pu 核素的准确测量。

2.3 方法准确性验证

为了验证本文方法的有效性,我们对两种参考物质 IAEA - soil - 6 (土壤) 和 NIST - 4357 (沉积物) 进行了三组平行样测量,测量结果列于表 3。由表 3 可以看到,IAEA - soil - 6 样品中²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu 的浓度都低于 NIST - 4357。IAEA 参考物质中²³⁹Pu 最低浓度为 $(0.221 \pm 0.007) \text{pg/g}$,²⁴⁰Pu 最低浓度为 $(0.041 \pm 0.005) \text{pg/g}$ 。实验测量得到 IAEA - soil - 6 土壤样品中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 活度浓度为 $(0.950 \pm 0.049) \text{mBq/g}$,与标定值 0.96 ~ 1.11 mBq/g 符合得很好;而测得的 IAEA - soil - 6 中²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 同位素原子比 0.200 ± 0.024 也与标定的 0.186 ~ 0.211 一致。NIST - 4357 沉积物样品中²³⁹⁺²⁴⁰Pu 活度浓度为 $(9.089 \pm 0.301) \text{mBq/g}$,

测量结果在标定的参考值 9.2 ~ 13.3 mBq/g 范围以内;从包含更多信息的核素“指纹”——同位素原子比来说,NIST - 4357 中的²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 原子比为 0.236 ± 0.016 ,而文献报道的标定值为 0.233 ~ 0.244,因此此次测量结果完全符合标定值。利用本文的方法对两种土壤和沉积物参考物质进行处理和测量,不论是样品中的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 活度浓度还是²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 同位素原子比都得到了完全符合标定值的结果,验证了该方法在处理 and 测量土壤与沉积物样品过程中的有效性和准确性。两个参考物质的测量结果显示,IAEA - soil - 6 中测得的 Pu 核素浓度最低,²⁴⁰Pu 浓度仅为 $(0.041 \pm 0.005) \text{pg/g}$,说明经过本文的硝酸浸取和阴离子交换层析法处理后,结合已有的 ICP-MS 测量条件,至少可以完成对土壤和沉积物中 10^{-14}g/g 水平的 Pu 核素的准确测量。

3 结论

本文介绍了一种土壤和沉积物样品中痕量 Pu 核素的 ICP-MS 测量方法。该方法通过硝酸浸取和两步阴离子交换层析实现对样品中 Pu 核素的浸取和提纯,对于 ICP-MS 测量 Pu 的主要干扰核素 U,该方法的去污因子为 1.5×10^5 。在加入了 APEX - IR 雾化装置和 Spiro 膜去溶装置后,影响²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu 计数率的²³⁸U 多原子离子的产率 $^{238}\text{U}^1\text{H}^+ / ^{238}\text{U}$ 和 $^{238}\text{U}^1\text{H}_2^+ / ^{238}\text{U}$ 分别为 3.4×10^{-5} 和 7.6×10^{-6} 。根据估算,使用该方法对我国环境土壤和沉积物样品进行 ICP-MS 测量,可以使样品 Pu 测

表 3 IAEA - soil - 6 和 NIST - 4357 样品测量结果

Tab. 3 Measurement results of Pu in IAEA - soil - 6 and NIST - 4357

| 样品来源 | 样品质量 (g) | ²³⁹ Pu 质量浓度 (pg/g) | ²⁴⁰ Pu 质量浓度 (pg/g) | ²³⁹ + ²⁴⁰ Pu 活度浓度 (mBq/g) | ²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu 原子比 |
|---------------------|-------------|----------------------------------|----------------------------------|--|---|
| IAEA - soil - 6 1 | 1.368 | 0.240 ± 0.005 | 0.051 ± 0.008 | 0.979 ± 0.068 | 0.211 ± 0.034 |
| IAEA - soil - 6 2 | 1.264 | 0.221 ± 0.007 | 0.041 ± 0.005 | 0.853 ± 0.046 | 0.185 ± 0.024 |
| IAEA - soil - 6 3 | 1.57 | 0.254 ± 0.010 | 0.052 ± 0.003 | 1.019 ± 0.033 | 0.203 ± 0.014 |
| NIST - 4357 1 | 0.544 | 2.038 ± 0.001 | 0.470 ± 0.018 | 8.627 ± 0.151 | 0.230 ± 0.009 |
| NIST - 4357 2 | 0.422 | 2.101 ± 0.102 | 0.508 ± 0.043 | 9.091 ± 0.433 | 0.241 ± 0.024 |
| NIST - 4357 3 | 1.1 | 2.226 ± 0.109 | 0.528 ± 0.024 | 9.549 ± 0.320 | 0.237 ± 0.016 |
| IAEA - soil - 6(平均) | — | 0.238 ± 0.007 | 0.048 ± 0.005 | 0.950 ± 0.049 | 0.200 ± 0.024 |
| NIST - 4357(平均) | — | 2.122 ± 0.071 | 0.502 ± 0.028 | 9.089 ± 0.301 | 0.236 ± 0.016 |
| 参考值 | | | | | |
| IAEA - soil - 6 | — | — | — | 0.96 ~ 1.11 | 0.186 ~ 0.211 ¹⁾ |
| NIST - 4357 | — | — | — | 9.2 ~ 13.3 | 0.233 ~ 0.244 ²⁾ |

1) Muramatsu 等^[8], Ohtsuka 等^[17]; 2) Hrncec 等^[18], Zhang 等^[19]。

量结果的相对误差降低至约千分之一。该方法对²³⁹Pu 和²⁴⁰Pu 的检测限分别为 3.6 fg/mL 和 7.3 fg/mL。利用该方法对 IAEA - soil - 6 和 NIST - 4357 两种参考物质进行分离和 ICP - MS 测量,结果显示两种参考物质的²³⁹+²⁴⁰Pu 活度浓度与参考值符合得很好,表征 Pu 核素来源的“指纹”——²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 同位素原子比也与参考值一致,验证了该方法的有效性和准确性。

参考文献:

- [1] Hou XL, Roos P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, (608): 105 - 139.
- [2] 金玉仁,李梅,李琳,等. ICP - MS 测量超痕量钚时质谱干扰的消除及水中钚的测定 [J]. 核化学与放射化学, 2004, 26(1): 6 - 10.
- [3] 金玉仁,张利兴,周国庆,等. 两地土壤中钚含量及同位素组成分析 [J]. 分析化学研究报告, 2004, 32(10): 1 321 - 1 324.
- [4] 周国庆,朱凤蓉,张子斌,等. 大气气溶胶中超痕量钚的电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)分析 [J]. 质谱学报, 2002, 23(2): 151 - 155.
- [5] 吉艳琴,李金英,罗上庚. 放射化学分离结合 ICP - MS 法测量土壤样品中钚的研究 [J]. 辐射防护, 2008, 28(2): 72 - 78.
- [6] 李力力,李金英,赵永刚,等. 多接收电感耦合等
- 离子体质谱法精确测量铀中痕量钚同位素方法研究 [J]. 质谱学报, 2009, 30(6): 327 - 333.
- [7] Zheng J, Yamada M, Wang ZL, et al. Determination of plutonium and its isotopic ratio in marine sediment samples using quadrupole ICP - MS with the shield torch system under normal plasma conditions [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, (379): 532 - 539.
- [8] Muramatsu, Y. Uchida S, Tagami K, et al. Determination of plutonium concentration and its isotopic ratio in environmental materials by ICP - MS after separation using ionexchange and extraction chromatography [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1999, (14): 859 - 865.
- [9] Zheng J, Yamada M. Inductively coupled plasma - sector field mass spectrometry with a high - efficiency sample introduction system for the determination of Pu isotopes in settling particles at femtogram levels [J]. Talanta, 2006, (69): 1 246 - 1 253.
- [10] Epov VN, Benkhedda K, Jack Cornett R, et al. Rapid determination of plutonium in urine using flow injection on - line preconcentration and inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005, (20): 424 - 430.
- [11] Inn KGW, Lin ZC, Wu ZY, et al. The NIST natural - matrix radionuclide standard reference material program for ocean studies [J]. Journal of

- Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001, 248(1): 227-231.
- [12] Nygren U, Rodushkin I, Nilsson C, Baxter DC. Separation of plutonium from soil and sediment prior to determination by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, (18): 1426-1434.
- [13] Boulyga SF, Testa C, Desideri D, Becker JS. Optimisation and application of ICP-MS and alpha-spectrometry for determination of isotopic ratios of depleted uranium and plutonium in samples collected in Kosovo [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, (16): 1283-1289.
- [14] 郭志英, 梁月琴, 李娟, 等. ICP-MS对我国9种典型土壤中铀含量及 $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ 比值的分析[J]. 中国辐射卫生, 2011, 20(1): 30-32.
- [15] 董微, 杨益隆, 郭秋菊. 用AMS法测量新疆和湖北两地土壤样品中的钚[J]. 辐射防护, 2010, 30(3): 175-180.
- [16] Liao HQ, Zheng J, Wu FC, et al. Determination of plutonium isotopes in freshwater lake sediments by sector-field ICP-MS after separation using ion-exchange chromatography [J]. Applied Radiation and Isotopes, 2008, (66): 1138-1145.
- [17] Ohtsuka Y, Takaku Y, Kimura J, et al. Development of rapid plutonium analysis for environmental samples by isotope dilution/inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line column [J]. Anal Sci, 2005, 21: 205-208.
- [18] Hrnccek E, Jakopic R, Wallner A, et al. A combined method for the determination of the isotopic vector of plutonium isotopes in environmental samples [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2008, 276: 789-793.
- [19] Zhang Y, Zheng J, Yamada M, et al. Characterization of Pu concentration and its isotopic composition in a reference fallout material [J]. Sci Total Environ, 2010, 408: 1139-1144.

A method of measurement of ultra-trace level Pu isotopes in soil and sediment samples by ICP-MS

Ni Youyi¹, Bu Wenting¹, Hu Dan², Xu Hong², Wu Yucheng², Guo Qiuju¹

(1. State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, School of Physics, Peking University, Beijing 100871;

2. Radiation Monitoring Technical Center, Zhejiang Province, Hangzhou 310012)

Abstract: As a widely accepted method of measuring ultra-trace level Plutonium isotopes in environment samples, the most difficulty and inaccuracy of ICP-MS measurement is from the interference of matrix elements, mainly uranium. In this research, we employed acid digestion and a two-stage anion chromatography for extraction and purification of Pu from soil and sediment samples, which can achieve high decontamination factor of uranium up to 1.5×10^5 . By introducing a APEX-IR sampling system combined with a Spiro membrane desolvation unit, the yields of polyatomic interferences $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$ and $^{238}\text{U}^1\text{H}_2^+$, which are the main interferences of ^{239}Pu and ^{240}Pu , are as low as 3.4×10^{-5} and 7.6×10^{-6} , respectively. In case of using this method to analyze the Pu level of Chinese soils and sediments, the relative tolerances of measured results are supposed to be less than millesimal. The detection limit of this method for ^{239}Pu and ^{240}Pu are respectively 3.6 fg/mL and 7.3 fg/mL. This method is validated by analyzing soil and sediment reference materials IAEA-soil-6 and NIST-4357, both the $^{239+240}\text{Pu}$ concentration and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio correspond well with the certified values.

Key words: Plutonium; ICP-MS; anion chromatography; decontamination factor