

长寿命痕量核素分离测试研究进展

杨金玲, 张生栋*, 丁有钱, 王秀凤

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要:在放射性污染环境治理、长寿命核素核数据测量、高放废物地质处置安全评价、地球成因研究等方面均涉及到长寿命痕量核素的分离、纯化与测试。长寿命痕量核素的分离测试已成为放射化学研究的重要分支, 日益引起业界的高度关注。本文系统分析介绍了长寿命痕量核素测试过程中的前处理方法、分离纯化方法以及分析测试方法等研究进展, 并就相关基础问题进行了探讨, 提出今后研究重点和建议。

关键词:长寿命痕量核素; 放化分离; 纯化; 测试

中图分类号:O615 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9950(2019)01-0001-12

doi:10.7538/hhx.2019.41.01.0001

Progress on Research of Radiochemical Separation and Measurement of Ultratrace Amounts of Long-Lived Radionuclides

YANG Jin-ling, ZHANG Sheng-dong*, DING You-qian, WANG Xiu-feng

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(87), Beijing 102413, China

Abstract: Ultratrace amounts of long-lived radionuclides are critical nuclides for control of radioactive pollution, data measurement, geological disposal, and origin of the earth studies. The separation and measurement of these nuclides have become an important branch of radiochemistry, which attracts more and more attention in the industry. This paper systematically analyzes the progress on the research of pretreatment, radiochemical separation and purification, as well as the measurement methods. Meanwhile, some interesting technical problems are discussed. At last some suggestions and the key future research directions are given.

Key words: ultratrace amounts of long-lived radionuclides; radiochemical separation; purification; measurements

随着核能安全发展,核技术应用的不断拓展,人们除了在不断探索未知世界的同时,更加关注环境安全和公众健康。由此为放射化学拓展了新的研究领域即长寿命痕量核素的分离与测试研究。长寿命痕量核素的分离与测试研究领域是放射性污染环境治理、高放废物地质处置安全评价、

核取证研究、长寿命核素核数据测量、地球成因研究等方面的基础,也是目前国际上研究的热点。

从 20 世纪 40 年代起,世界上共进行了 2 000 多次核试验,造成了局部核试验场环境的严重污染,并释放大量放射性核素进入到生物圈。在禁核试条件下,美、俄、法等国均于 20 世纪 90 年代

收稿日期:2018-11-23;修订日期:2018-12-21

作者简介:杨金玲(1981—),女,辽宁庄河人,博士,副研究员,从事核化学与放射化学方面研究,E-mail: xzd828@163.com

* 通信联系人:张生栋(1966—),男,甘肃白银人,博士,研究员,从事核化学与放射化学方面研究,E-mail: zhangsd0000@163.com

初对原有核试验场进行了关停,开始对核试验场地的环境进行治理和修复。同时,各国围绕军工生产的后处理厂和放射性处理设施也已开展退役和场址的治理修复。早期放射性污染场地中大量的中短寿命放射性核素均已完全衰变,剩余的都是长寿命核素,因此,在核设施退役、放射性污染环境治理和修复中需关注长寿命核素。表 1 列出了长寿命裂变产物核素的核数据^[1]。由于其半衰期长,它们在环境中的质量含量低(如 $w<10^{-8}$ g/g),

表 1 13 种长寿命裂变产物核素的热中子反应截面测量数据^[1]

Table 1 Measured thermal neutron cross section data for 13 long-lived fission products^[1]

裂变产物核素	$10^{28}\sigma_{\text{th}}/\text{m}^2$
⁷⁹ Se	
⁸⁵ Kr	1.66
⁹⁰ Sr	约为 0.3
	14.0±2.4
	9.7±0.7
	5.3±1.3
⁹³ Zr	约为 2
⁹³ Nb ^m	
⁹⁹ Tc	20±2
	24.8
	24±4
	19.3±2.2
	19±1
	18±2
	22.9±1.3
¹⁰⁷ Pd	1.8
¹¹³ Cd ^m	
¹²⁶ Sn	
¹²⁶ I	27±3
	31±4
	30.1±0.9
	30.3±0.9
	12.6±0.5
	12.5±0.5
¹³⁵ Cs	0.110±0.033
	0.250±0.013
	0.25±0.02
	0.253±0.015
¹⁵¹ Sm	15 000

所以在放射性污染环境治理和修复中,将其统称为长寿命痕量核素(它是长寿命锕系元素的同位素、裂变产物核素以及天然存在的放射性核素的统称)。

20 世纪 90 年代以后,非法核材料交易和核活动的风险日趋增长,从 1993 年起至 2012 年国际原子能机构确认与核材料或放射性材料有关的非法贩运事件多达 2 331 起,仅 2012 年就有 160 余起。随着非法核材料交易和核恐怖威胁的形势日益严峻,核法证学应运而生。核法证学是在核化学和法证学两种学科的基础上建立起来的综合性学科,通过对核材料与放射性物质的分析,追溯可疑样品的来源,追究相关方的责任,并提高对核材料保护的能力^[2],其研究内容涉及到长寿命痕量核素的分离测试。

高放废物处置是核能发展的瓶颈,也是国际上研究的热点和重点,目前深地质处置是公认最佳的处置途径之一。在高放废物深地质处置库选址、建造和运行过程中涉及到高毒性长寿命核素的吸附、扩散、迁移等相关数据,以确定场址的安全性,确保上万年处置库与生物圈隔离,要想获得准确的核数据,必然涉及到其分离与测试。

长寿命核素由于含量低、比活度低,其分离和制备十分困难,造成其相关核数据还需要进一步完善和补充,长寿命裂变产物核素半衰期($T_{1/2}$)数据列入表 2^[1]。在其核数据测量中涉及到从高放废液或者通过核反应来制备、分离和测试。

地球、火星以及月球形成时间可以采用放射性长寿命痕量核素分析来推断。科学家一般通过¹⁸²Hf和¹⁸²W两种同位素比值计算地球和月球的年龄。¹⁸²Hf半衰期 900 万年,β衰变到¹⁸²W,¹⁸²W是地球的组成部分之一,在地球形成时,几乎所有的¹⁸²Hf均已衰变到¹⁸²W,仅有极少量存在。随着航天事业的发展,人们对星空形成起因的探索,今后有望对月球、火星等星体也可进行年代断代。图 1^[3]给出了相对丰度低于 10⁻¹⁰ 的长寿命和稳定同位素。这些核素都是地球化学和地球物理研究中感兴趣的核素。

综上所述,长寿命痕量核素分离与测试作为基础研究,其应用范围很广。长寿命痕量核素分离与测试涉及到样品前处理、痕量核素的分离与纯化以及长寿命痕量核素分析测试等三部分研究内容。本文系统介绍长寿命痕量核素分离与测试研究中三部分的研究进展,并就相关问题进行探讨,提出今后的研究重点和建议。

表 2 长寿命裂变产物核素半衰期数据^[1]
Table 2 Half life of some long lived fission products^[1]

核素	$T_{1/2}/a$	核素	$T_{1/2}/a$
⁷⁹ Se	$(4.8\pm0.4)\times10^5$	¹²⁶ Sn	$(2.5\pm0.2)\times10^5$
	$(1.12\pm0.17)\times10^6$		$(2.07\pm0.21)\times10^5$
	$(1.1\pm0.2)\times10^6$		$(2.48\pm0.26)\times10^5$
	$(2.95\pm0.38)\times10^5$	¹²⁹ I	3.07×10^7
⁸⁵ Kr	10.702		1.72×10^7
	10.763	¹³⁵ Cs	1.56×10^7
⁹⁰ Sr	28.78		1.97×10^7
	28.99	¹³⁷ Cs	2.1×10^6
	28.15		2.95×10^6
	28.150 ± 0.034	¹⁵¹ Sm	2.0×10^6
⁹³ Zr	29.2 ± 0.1		30.142
	28.93 ± 0.04		29.901
	$(10\,561\pm14)\,d$		30.174
⁹³ Nb ^m	28.81 ± 0.06		30.68
	$(10\,516\pm21)\,d$	¹⁵¹ Sm	29.23
⁹⁹ Tc	1.5×10^6		29.86
	13.6	¹⁵¹ Sm	30.21
	$2.111\times10^5(12\%\text{ }^{13})$		30.18
¹⁰⁷ Pd	$2.16\times10^5(6\%\text{ }^{13})$	¹⁵¹ Sm	29.97 ± 0.02
	$2.12\times10^5(4\%\text{ }^{13})$		30.05 ± 0.01
	6.5×10^6	¹⁵¹ Sm	$(10\,967\pm4.5)\,d$
¹¹³ Cd ^m	$(10\,940.8\pm6.9)\,d$		93(8%)
	约为 7×10^6		87(9%)
¹¹³ Cd ^m	$13.6(2\%\text{ }^{13})$		
	$14.6(5\%\text{ }^{13})$		

1) 相对标准偏差

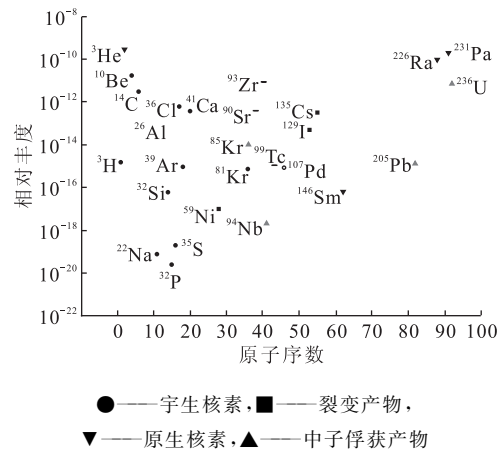


图 1 长寿命和稳定的核素^[3]
Fig. 1 Long-lived radionuclides and stable nuclides in the world^[3]

1 长寿命痕量核素的分离前处理技术

前处理过程的主要目的是将痕量核素充分转移至溶液中,以便于后续测量。本文重点介绍土壤和岩石中长寿命痕量核素的前处理过程(由于元素的不同同位素化学行为基本一致,在前处理过程中均以元素的化学行为代表核素进行统一论述)。

1.1 土壤中长寿命痕量核素的分离前处理

土壤样品的分离前处理方法通常有浸取法和熔融法两种。采用何种方法,取决于在预处理前是否经过高温加热。以土壤中的超铀元素的提取为例,为了研究高温生成的钷化物用矿物酸浸取法的可能性,不少作者研究了不同温度下灼烧土壤中提取 Pu 的效果。Sill^[4]用 HCl-HNO₃ 浸取分别在 700 ℃和 1 000 ℃下灼烧过的土壤,结果表明,分别有 20%和 93%的 Pu 留在不溶的残渣中,而且原土壤中的 Pu 和加入的示踪剂²³⁶Pu 交换不完全,²³⁶Pu示踪剂几乎定量地转入水溶液。Veselsky^[5]也研究了土壤的灰化温度对酸浸取的影响,结果表明,灰化温度越高,浸取效果越差。当土壤被全球性的落下灰污染时,不少研究者认为,该土壤用 8 mol/L HNO₃ 浸取足够。Krey 等^[6]的研究表明,全球性的放射性落下灰中的 Pu,其中的大部分是在热核试验过程中喷射到同温层中的超微细粒子,很容易用强酸从土壤中提取出来。Pu 留在残渣中的份额不超过 1%,甚至当高分子量的腐殖质存在于残渣中的情况下,残留 Pu 也小于 15%^[7]。Veselsky^[5]用 HCl-HNO₃ 浸取 110 ℃灰化的土壤,Pu 的浸取率达到 94%,日本金泽大学低水平放射性实验室^[8]在分析环境土壤或沉积物中的 Np、Pu、Am 时,采用的也是王水加热浸取法。可是,如果土壤中存在高不溶性的超铀元素的氯化物时,则必须采用特殊的试剂进行样品的分解,否则不能获得可靠的结果。

熔融法比浸取法更能促进样品的分解,无论是对含有难溶超铀元素氧化物的土壤还是对未进行高温处理的土壤,此法都有效。其优点是能保证定量回收样品中的超铀元素。但是只适用于少量(1~10 g)样品,还需要铂坩埚,在高温下熔融,坩埚易腐蚀。Fowler 等^[9]用 HNO₃-HCl 浸取法和 KF-焦硫酸盐熔融法分析了土壤样品中的 Pu,Chu^[10]也用 HNO₃-HCl 浸取法和碳酸盐熔融法分别测定了土壤中的 Pu,所得结果基本一致。

1.2 岩石(熔体)中长寿命痕量核素的分离前处理

岩石样品溶解方法与土壤样品溶解方法基本相同,一般也分为酸溶法和熔融法^[11-13]。为了后续能够进行分离并实现准确分析测试,溶解方法要遵循的基本原则是:(1) 岩石样品溶解完全,待测组分均匀;(2) 待测组分不损失,不引入;(3) 尽量不引入其它干扰元素。

酸溶法的基本原理是利用它们与金属离子的强络合能力及强氧化性,从而将金属离子由固相转入液相中。无机酸各有特点,如 HF 是弱酸,但由于它的强络合能力,使它能与许多金属离子形成稳定的络合物,成为难熔金属的常用溶剂。HNO₃ 具有强氧化性,除金和铂族元素外,多数金属都能溶于 HNO₃。由于单一酸不易使难熔金属溶解,目前使用单一的 HCl、HNO₃、H₂SO₄、HF 来溶解样品的较少,常用 HF-HCl、HF-HNO₃、HF-H₂SO₄、HF-HNO₃-HClO₄ 和 HF-HNO₃-H₂SO₄ 等混合酸体系来溶解样品。HF-HNO₃ 混合酸对溶解一些难熔金属特别有效。HClO₄ 是高沸点酸,具有强氧化性和脱水性,混合酸中加入 HClO₄ 可以提高混合酸的温度,促进样品的溶解,并使挥发性杂质及低沸点酸挥发除去,而且大部分高氯酸盐是可溶的。H₂SO₄ 具有强氧化性和脱水能力,它的沸点比 HClO₄ 更高,可以更有效地促进样品的溶解及使挥发性杂质及低沸点酸挥发除去,但有些硫酸盐是不溶的。因此,在硅酸盐样品溶解中,为除去大量的硅基体,常用 HF-HNO₃-HClO₄ 和 HF-HNO₃-H₂SO₄ 混合酸体系,在高沸点酸存在下,Si 以 SiF₄ 形式挥发掉。

熔融法是利用熔剂在高温下进行复合反应,使样品中的组分转化为易溶于水或酸的化合物。熔融法又称干法溶解,其反应物的浓度比“湿法”高得多,溶解能力也强得多。溶剂包括 NaOH、KOH 低熔点的强碱性熔剂,Na₂O₂ 等强氧化性、强腐蚀性的碱性熔剂,还有 Li₂SO₄、K₂S₂O₇ 等酸性熔剂^[14-15]。熔融时,体系在 300 ℃ 开始熔化,420 ℃ 开始溶解,与碱性或中性氧化物混合熔融时发生复溶解反应。熔块一般用 H₂SO₄ 浸取,有时加入 C₄H₆O₆、(NH₄)₂C₂O₄ 等络合剂,防止某些金属离子如 Nb、Ta 等水解沉淀。用碱熔法溶解大量岩石样品(10 g)也有报道^[16],分析结果与酸溶法在误差范围内吻合。

酸溶法和熔融法各有优缺点^[17]。酸溶解法

中,溶样过程中不引入金属离子,混酸都是液体,在仪器分析时会迅速挥发,这样大幅度降低了可能的背景干扰问题,而且对温度要求不高(最高 300 ℃),一般在聚四氟乙烯烧杯或铂金坩埚中进行样品的溶解,但不足之处是,溶样时间较长,且引入大量的强腐蚀性酸。熔融法溶样时间较短,样品溶解较彻底,挥发性元素如 As、Hg、P、Re、Tc、Ir 等不易损失,但需在 Pt、Ni、Ag、Zr、Al₂O₃ 等坩埚中,在较高温度(600~1 000 ℃)下熔融溶解样品,且引入大量的金属离子,会造成较大的基体干扰,也对硅酸盐样品中硅的去除不够彻底,会对后续化学分离造成较大干扰。

为提高溶样的效率,溶样方式主要从两个方向发生变化:其一是常压方式向高压方式的变化;其二是传统的“外加热”方式向微波“内加热”方式的变化。

在密闭的容器内于高温高压下酸溶解^[11-12],随着温度的升高,容器内压力随之增加。在较高的温度和压力下,无机酸的酸性增强,溶解过程加快,于是难溶的物质被溶解。现行高压溶样方式有两种:一种是在密闭的硬质玻璃管中溶解,另一种是将聚四氟乙烯制成的反应容器封装在耐高压的金属罐中,俗称高压罐或高压溶样器。其主要特点是使用溶剂量少,避免环境污染,减少试剂污染,有利于痕量元素分析。当然,这两种方法主要取决于是否使用了 HF 酸来溶样。

微波溶样技术是 20 世纪 70 年代中期产生的一种“内加热”式的溶样技术^[18-23],即样品与酸的混合物在微波产生的交变磁场作用下,发生介质分子极化,极性分子随高频磁场交替排列,导致分子高速振荡,使加热物内部分子间产生剧烈的振动和碰撞,致使加热物内部的温度迅速升高。分子间的剧烈碰撞搅动还可清除已溶解的试样表面,促进酸与试样更有效地接触,从而使样品迅速地被溶解。因此,同传统加热相比,溶样时间大为缩短。

微波溶样的方式分为敞开式常压溶解和密闭式高压溶解。常压溶解,操作较安全,但挥发性元素易损失,有时溶解不完全;而密闭式溶解,由于内部温度、压力急剧上升,操作不太安全,需释放压力安全阀,但几乎没有易挥发性元素的损失,样品溶解速度快且完全。微波溶样最彻底的变革之一是易实现自动化。各种环境样品溶解方法的优缺点列入表 3^[24]。

表 3 各种环境样品溶解方法的比较^[24]
Table 3 Comparison of dissolution methods^[24]

方法	优点	缺点
敞开式电热板酸消解	① 普遍采用的消解方法; ② 不受样品量多少的限制; ③ 简单,易操作; ④ 容易添加试剂和样品; ⑤ 易于监视; ⑥ 价格低廉	① 加热板消解样品较慢; ② 消解使用的酸易带入微量杂质; ③ 挥发性元素在消解过程中容易损失; ④ 试剂消耗量大; ⑤ 样品可能被空气中漂浮的微粒沾污; ⑥ 有时微量金属会从消解容器中渗出
碱熔融	① 消解样品速度比较快; ② 用电热板无法消解的土样能完全消解; ③ 简单; ④ 不需经常监视	① 来自助熔剂盐类引入的空白较高; ② 由于样品中出现高盐浓度,不易进行背景校正; ③ 由于熔融点在 400~1 000 ℃,所以挥发性元素会损失; ④ 所用容器比较贵(铂金坩埚)
干式灰化	① 可用来处理不适于熔融并需要长期压力消解的样品; ② 样品多少无限制; ③ 简单; ④ 不需要时时监视	① 灰化温度高达 1 000 ℃,挥发性元素会损失; ② 灰化速度缓慢; ③ 样品污染可能很严重; ④ 灰化需大功率,耗电

综上所述,根据待分析元素对象,通过将各种溶样方法和溶样方式有机地组合起来,取长补短,有望解决大量岩石样品的溶解问题。此外,环境样品在复杂的生态条件下,使得长寿命痕量核素的化学形态更复杂。为了更有效地获取目标核素,还必须更好的了解和掌握目标核素在土壤或岩石中的存在状态以及溶解过程中的转移规律,而这方面的研究尚待深入开展。

2 长寿命痕量核素的分离技术

对于低至百万原子数水平核素的化学分离方法研究,是国际上的前沿课题。欧盟、俄罗斯等研究长寿命痕量核素分离是针对放射性废物处理与处置过程中对环境具有潜在危害的长寿命核素,其关心的核素主要有⁷⁹Se、⁹³Zr、⁹⁹Tc、¹²⁹I、²³⁸Pu和²³⁹Pu等长寿命高毒性核素。

2.1 高放废液中长寿命痕量核素分离技术

Dewberry 等^[25]建立了一个从高放废液中分离⁷⁹Se的流程,此流程首先用专门除铯的阳离子交换柱(Bio-Rad AMP-1)除去¹³⁷Cs,然后用混合型阴阳离子树脂除去绝大部分金属离子,此时⁷⁹Se留在流出液中。然后用噻酮甲酰三氟丙酮(TTA)除去²⁴¹Pu,用盐酸羟胺将硒还原后通过

Sr-Spec TM 柱除去⁹⁰Sr,将流出液放置 20 d 让⁹⁰Y衰变完,最后用¹⁴C 做标准,用低本底液体闪烁谱仪对⁷⁹Se的活度进行测量。

Espartero 等^[26]用羟胺将 Pu(Ⅳ)还原为 Pu(Ⅲ),用 0.50 mol/L TTA-二甲苯溶液萃取⁹³Zr,用 0.25 mol/L HNO₃-HF 反萃,用电感耦合等离子体质谱测量。

Dakshinamoorthy 等^[27]将三异丁基硫化膦做成萃淋树脂,用色层法从裂变产物中定量分离回收了 Pd,结果表明在 1~3 mol/L 的硝酸介质中吸附,用 0.05 mol/L 的硫脲-0.1 mol/L HNO₃ 做解吸液,可以将 99.9%的 Pd 解吸下来。

Taddei 等^[28]用离子交换树脂和活性炭,同时结合共沉淀分离了堆芯冷却水中的⁹⁰Sr、²³⁴U、²³⁵U、²³⁸U、²³⁸Pu、^{239,240}Pu、²⁴¹Pu、²⁴¹Am 和²⁴⁴Cm。同时研究还表明,由于铀及超铀元素的水解,相比于普通的离子交换法来说,特制的活性炭可以截留更多的铀及超铀元素。

为满足长寿命核素核数据测量研究的需要,中国原子能科学研究院在长寿命核素核数据测量时开展了高放废液系统分离⁷⁹Se、⁹³Zr和¹⁰⁷Pd 的方法研究^[29-31],以⁷⁵Se、⁹⁵Zr和¹⁰⁹Pd为指示剂,研究并建立了以 1 mol/L HNO₃ 为上柱液介质和洗

涤液,在二甲基乙二醛肟(DMG)色层柱、硅胶柱、铋试剂Ⅱ(Bis-Ⅱ)色层柱上分别选择性吸附 Se、Zr 和 Pd,然后分别解吸的系统分离流程。该流程对硒的回收率接近 90%、对锆和钯的回收率均大于 90%,对 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{152}Eu 等核素的去污因子均高于 10^3 。该方法主要是从高放废液或者乏燃料元件溶解液中分离和纯化样品。

在长寿命核素 ^{135}Cs 和 ^{126}Sn 的热中子反应截面测量研究方面^[32-33],中国原子能科学研究院采用强碱性阴离子交换树脂分离与 PbS 沉淀相结合,磷酸锆离子交换剂吸附 Cs 与阴离子交换树脂分离 ^{235}U 相结合的方法从高放废液中分别分离出了放化纯的 ^{135}Cs 和 ^{126}Sn ,为 ^{126}Sn 和 ^{135}Cs 的热中子反应截面的测量提供了合格的产品。

2.2 土壤(岩石)样品中长寿命痕量核素分离研究

土壤(岩石)样品中的 U、Np、Pu、Am 等锕系元素的重要同位素测量一直是环境监测的重点,若要得到符合测量要求的样品,就需要除掉大部分的基体元素。采用的分离方法主要有溶剂萃取法、离子交换法、萃取色层法和沉淀法等。对于多价态核素,还要考虑利用氧化-还原的方法调节价态,并根据不同离子形成络合物能力的不同,在萃取、离子交换或沉淀等过程中,实现与其它元素的分离。

马俊杰等^[34]采用草酸钙共沉淀浓缩,三正辛胺(TOA)从 8 mol/L HCl 中萃取 Np(Ⅳ)和 Pu(Ⅳ),全程回收率分别为 $(80.1 \pm 9.6)\%$ 和 $(75.2 \pm 7.8)\%$,对干扰核素的去污因子高于 10^3 。

吉艳琴^[35]在对土壤样品进行预处理后,采用三正辛基氧膦(TOPO)萃取色层法分离了 U,采用 TOA 萃取色层法分离了 Np,采用 TOA 萃取色层法和阴离子交换法分离了 Pu。采用 TOA 萃取色层柱实现了 Np 和 Pu 的同时分离测定。磷酸三丁脂(TBP)萃取树脂对四六价锕系元素有特效,并且对基体元素几乎不吸附,广泛用于环境样品中 U 的浓集^[36-38]。

Maxwell Ⅲ^[39]用 TEVA、TRU 和 Sr-树脂从上到下串联的多级柱连接 α 谱仪实现了尿和水样中 Pu、Np、U、Am、Cm、Th 的分离,实现了对这些元素的定量回收。Ham^[40]分析了土壤、骨头和蔬菜灰中锕系元素的量,其中采用阴离子柱分离 Pu,TRU 柱浓集 Am 和 Cm,收集 Am 和 Cm 组分转换为硫氰酸铵-蚁酸介质上 TEVA 柱,除掉 Am 和 Cm 中的稀土元素。该流程对各锕系元素

的收率大于 60%。

Pin 等^[41]从地质样品中分离了锕系元素和 Zr、Hf、Th,首先在 0.5 mol/L HCl 条件下使溶解液通过阳离子交换柱,除掉 Fe 和 Ti,然后用 5 mol/L HNO_3 解吸锕系元素,将解吸液转到 RE 树脂柱上吸附锕系元素并除掉剩余基体元素,最后用低酸解吸锕系元素。该法对 Zr、Hf、Th 的收率大于 95%,且成功用于电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定土壤中的锕系元素。

综上,各种分离方法均存在一定的优缺点。沉淀法时间长,一般用于环境样品的预浓缩;溶剂萃取法可以很好地实现对某些特定价态的萃取,但不便于处理大体积的样品;离子交换法简单便捷,而分离时间较长;萃取色层法结合了液液萃取和离子交换的优点,应用越来越广。对于组成较为复杂的样品,特别是环境样品,可以通过多种方法的结合使用以达到浓缩分离的效果。

3 长寿命痕量核素的分析测试技术

对于长寿命痕量放射性核素来说,特别是 α 和 β 发射体,如 ^{239}Pu ($T_{1/2}=24\ 110\ \text{a}$)可以通过测量它们的放射性的方法来间接实现对原子数的测量,但如果样品中同时含有 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 两种同位素,那么由于它们的 α 能量非常相近,以至于采用放射性的方法就无法实现单个核素的分析测定,同时这种方法对于长寿命超痕量放射性核素来说既浪费时间,探测灵敏度又不高,因此,对核素原子数进行直接探测的需求就日益强烈,目前对同位素原子数的测量最有效的方法是质谱法。质谱法的优点是:(1)灵敏度高;(2)可进行多核素同时分析,并测定同位素比值;(3)干扰少;(4)可以直接液体进样,不必电沉积。只是随着质谱仪性能的不断改进,在具体的测量方法上有所改进。

无机质谱中主要的质谱技术为:火花源质谱(SSMS)、激光电离质谱(LIMS)、激光共振电离质谱(RIMS)、辉光放电质谱(GDMS)、二次电离质谱(SIMS)、热电离质谱(TIMS)、加速器质谱(AMS)等,此外还有同位素稀释质谱技术(IDMS)。不同质谱法之间的区别主要在于离子源和质量分析器的不同,即样品蒸发、电离方式和离子的分离技术的选择。

3.1 热表面电离质谱(TIMS)

TIMS 是一种比较精确的分析技术,不仅可以测量元素的含量,对锕系元素的探测限可达

10^{-15} g,而且还可以用于测量同位素组成和同位素比值。热表面电离质谱计(TIMMS)分析同位素时,一般需要10个纳克量级的样品,当样品量小于需要的量时,可利用同位素稀释质谱法,但需要用到高丰度的同位素稀释剂。例如,有报道称^[42],利用同位素稀释质谱技术和电镀沉积样技术可实现铀样品量为 2×10^9 个原子,钚样品量为 2×10^5 个原子的同位素分析,钚同位素比值测量的精度达到0.1%。因此,应用同位素稀释质谱法测量痕量钚样品中的同位素比值与常规的TIMS测量方法相比较,它可以在样品量低2~3个量级的情况下(钚样品量为100 pg),实现其主要的同位素分析。

在热表面电离质谱计分析超微量元素的同位素时,由于同位素产生的离子流强度较小,质谱计产生的本底干扰就必须加以考虑,才能提高同位素分析的准确度。本底干扰来源有:(1)仪器本身电子学系统产生的本底噪声;(2)离子流与残留的气体分子碰撞后发生散射而进入离子计数器的粒子;(3)离子源产生的本底。其中,(1)和(2)可以忽略不计,干扰主要来源于离子源产生的本底。另外,热表面电离质谱计测量时对制备样品要求非常严苛^[29],基体中的同量异位素必须被去除。

3.2 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有灵敏度高、样品源制作简单、样品通过率大等优点,并且可以测定待测元素的同位素丰度比,这些特点使其在超痕量的长寿命放射性核素的测量及其同位素组成分析中得到越来越多的应用。

以Hf的同位素分析为例,ICP-MS可以使以前TIMS难以电离的Hf元素几乎完全电离,离子化效率得到显著改善,样品质量 ≤ 10 ng(是TIMS用量的百分之一^[43-46]),测试数据的精密度显著提高^[47],测量平均时间也缩短为大约20 min(是TIMS测量时间的三分之一)。对样品制备要求也大大降低,不再需要Zr-Hf分离,Zr/Hf的质量比达到120^[48],甚至是Ti/Hf的质量比达到30、Zr/Hf的质量比高达800时对Hf的测定没有显著影响^[49-50]。

对于⁹³Zr、¹²⁶Sn、⁷⁹Se等原子数的测量,中国原子能科学研究院的长寿命痕量核素分析团队采用了ICP-MS测量^[30,51]。工作中对雾化器流速、碰撞气体流速等参数做了研究,实现了ICP-MS同

位素丰度测量条件的优化,对质谱测量中不可避免的质量歧视效应进行了校正,建立了测量分析方法。

同样是因为完全离子化,也带来了一些干扰,如多原子离子干扰。例如在钚同位素的测量过程中,由于铀在各类样品及试剂中普遍存在,因而钚同位素(主要为²³⁹Pu、²³⁸Pu)分析中,必须考虑²³⁸U与¹H形成的²³⁸U¹H对²³⁹Pu测量的干扰,同时²³⁸U的存在会引起超痕量钚分析的拖尾现象。在测量源制备过程中,主要问题是铀的去除^[52],而对其它核素形成的多原子离子产生的干扰及去除情况考虑很少。吉艳琴等^[53]建立了三正辛胺(TOA)萃取色层法和阴离子交换法(Dowex1×8)对土壤样品中Pu的快速分离,两种分离方法均能有效地排除ICP-MS测量钚含量时U和基体的干扰,ICP-MS测量²³⁹Pu的检测限为0.48 pg/mL(相当于1.1 Bq/L)。金玉仁等^[54]应用ICP-MS测定了环境水样中超痕量的钚,利用阴离子交换分离钚,消除了Hg、Pb、Tl和Bi的一些同位素与等离子体中可能存在的一些粒子缔合产生的多原子离子对钚同位素测量的干扰,方法的本底为20 fg,对钚的检出限为43 fg,测定限为88 fg。而应用同位素稀释ICP-MS法测量钚时,可以对²³⁹Pu的检出限降为4.5 fg,方法的定量测定限为16 fg^[55]。

3.3 加速器质谱(AMS)

加速器质谱(AMS)是20世纪70年代末国际上发展起来的一门超高灵敏核分析技术。它为长寿命、超低含量核素的精确测量提供了方法和手段。和常规质谱(MS)相比,AMS把加速器和重离子探测器引入质谱分析法,极大地降低了干扰本底,提高了探测灵敏度,减少了样品用量和测量时间。AMS可以检测同位素丰度低于 10^{-15} 的放射性核素,样品用量少(一般为1 mg或者更少)、测量样品效率高,正是由于AMS具有这些优点,使许多过去不能开展的工作成为可能。比如¹²⁹I的半衰期非常长,采用衰变计数法难以实现对它的高灵敏度测量。虽然中子活化法(NAA)和ICP-MS也用于测量¹²⁹I,但这些测量方法都难以实现对¹²⁹I高灵敏度的测量,而AMS则成为目前高灵敏度测量¹²⁹I的唯一有效的方法和手段^[56]。

法国的La Hague和英国的Sellafield核废物处理场是长寿命放射性同位素向环境排放的重要来源,估计¹²⁹I的总排放量约有1.2吨。在Sellafield核废物处理场大约有近250 kg的¹²⁹I以

及少量的 ^{240}Pu 和 ^{238}Pu 。普通放射性衰变计数法所能检测到的灵敏度(10^8 个原子/g)远不如 AMS (10^6 个原子/g),后者不仅可以用来监测这类放射性同位素在人体中的剂量水平,而且可以跟踪其从源向更远距离的渗透^[57]。

Fifield 等^[58]用 AMS 测量了环境样品中钷的同位素量,给出钷的探测限是 10^6 个原子。

窦亮等^[59]将 ^{79}Se 从 ^{79}Br 中分离出来,制备成 CdSe 样品,采用 AMS 测量其中的 $^{79}\text{Se}/\text{Se}$ 的比值,结合 ^{79}Se 的放射性活度测量数据,进而得到了 ^{79}Se 的半衰期数据。

西北核技术研究所的凡金龙等^[60]首次从大量岩石样品中分离出了超痕量 ^{182}Hf ,并详细研究了 AMS 制源、参考工作样品制备等,最终测量出其中 ^{182}Hf 的原子数,分析结果与理论预期值在不确定度范围内吻合。

在 AMS 测量过程中的一个关键问题是排除同位素和同量异位素及其它本底的干扰。但是由于实验条件的限制,这些干扰本底在进入探测器之前不能被完全排除,特别是在中重核素的测量中,严重的干扰本底会给实验谱的核素分析和确认带来困难。

3.4 激光共振电离质谱(RIMS)

环境样品成分复杂,而感兴趣的往往又是含量甚微的某些核素,这就需要具有极高的元素选择性和同位素选择性的超痕量分析检测技术。无论采用上述何种质谱仪测量,同量异位素的干扰不可避免。如对长寿命裂变产物 ^{126}Sn 、 ^{99}Tc 、 ^{79}Se 进行质谱测量,它们分别受到同量异位素 ^{126}Te 、 ^{99}Ru 、 ^{79}Br 等的干扰。因此,在进行质谱测量之前,必须对待测核素的同量异位素进行很好的化学分离。

激光共振电离质谱(RIMS)是激光共振电离谱学(RIS)与质谱(MS)技术相结合的产物。共振电离的基本特征就是原子的特定能级对特定能量光子的共振吸收过程,即用一个频率或几个不同频率的激光束将待测原子从基态逐级地共振激发到激发态,再进一步通过吸收能量使其电离。通常在实际分析工作中,可根据被分析元素原子的电离电位和存在的不同激发能级,结合某些激光器的可调谐频率范围,实现各种不同类型的多色多光子共振电离过程。这就从电离机理上根本解决了传统质谱难以克服的问题;使在大量同量异位素干扰下,超痕量同位素分析成为可能,这是

其他分析手段所望尘莫及的。

Karam 等^[61]在研究中比较了 TIMS 和 RIMS 测量的结果,二者均达到了很好的一致。但 RIMS 从原理上抑制了 TIMS 无法解决的同量异位素的干扰,因此减少了放化分离流程,自然也就减少了分离过程带来的化学废物和处理废物所需要的经费。与 AMS 相比,RIMS 装置是桌面仪器,运行方便,成本也低,采用激光同位素选择技术和简单的质量分析器(磁质谱计、飞行时间质谱计(TOF-MS)、四极质谱计)相结合即可以获得高于 10^{10} 同位素选择性,可进行与加速器质谱相比拟或更高丰度灵敏度同位素分析。

Payne 第一次描述了共振电离的基本现象和它在超灵敏质谱计中的应用^[3]。美国国家标准与技术研究所(NIST)利用 RIMS 研究出一种仅需少量化学处理就能测定复杂样品中的放射性核素的方法,成功测定了固体样品中的 Cs,并和太平洋西北国家实验室(PNNL)合作测定了燃料样品中的 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位素比,而且和传统的 TIMS 测量结果相符^[61-62]。Müller 等^[63]用二极管激光共振电离质谱(RIMS)测定了已停堆的研究堆的生物屏蔽层混凝土样品中的长寿命同位素 ^{41}Ca 的含量,得到 ^{41}Ca 的丰度相对于总钙含量的检测限为 5×10^{-10} 。Watanabe 等^[64]将 RIMS 应用于破损燃料检测和定位技术(FFDL)上,检测和分析了“JOYO”实验快堆保护气中 ppb 级的 Kr/Xe 标记气体。另有报道显示^[65],对于 Pu 同位素的探测,目前已经可以达到 10^6 个原子的灵敏度。

西北核技术研究所^[66]于 20 世纪 80 年代末开始激光共振电离质谱技术研究,90 年代初开始着手研建激光共振电离质谱系统,自行设计了真空系统、磁分析器、离子探测器、测量控制系统及软件,研制了基于带状热原子化激光共振电离离子源。在相关技术研究的基础上,建立了在大量同质异位素 ^{173}Yb 和 ^{174}Yb 干扰下 ^{173}Lu 和 ^{174}Lu 的 Lu 同位素 LRIMS 定量分析技术,并在国际上首次测得 ^{173}Lu 和 ^{174}Lu 主要伽玛分支比发射几率。在最新的研究成果中,铀中钷的光电离选择性达到 10^8 ,可实现大量铀干扰下 ^{238}Pu 的直接质谱测量。

综上,表 4 列出了可用于长寿命痕量核素分析测试的不同类型质谱的主要性能,实际应用时可根据不同的需求进行选择。

表 4 各种质谱性能比较
Table 4 Comparison of various mass spectroscopy

质谱方法	检测限	应用范围	优点	缺点
TIMS	10 ⁵ 个原子	测同位素比	精度好于 0.01%	样品的制备要非常细致,并且要用纯试剂
GDMS	0.1~0.001 ng/g (金属元素);μg/g (气体元素)	金属及半导体材料分析、非导体材料分析和深度分析	样品制备简单	必须使用标准物质对结果进行计量
SIMS	10 ⁻¹⁹ ~10 ⁻¹³ g	针对金属、合金、半导体进行包括氢在内所有元素的深度剖析、同位素分析、痕量杂质分析和微区微量杂质元素检测	检测灵敏度高、质量分辨率高	要求样品表面光滑、平整,在进行定量分析时,需要标准样品
ICP-MS	fg/mL	多元素快速测定,同位素丰度测量;液体进样	常压进样;可以完成近乎全部样品的蒸发和分子解析;分析周期短	高温几乎使所处环境下的所有原子分子电离,造成同量异位素等的干扰
RIMS	fg 量级(约 10 ⁶ 个原子)	对元素周期表中绝大多数元素和同位素进行高灵敏度测量	能获得最高的元素选择性,几乎能完全抑制原子和分子的同量异位素的干扰	只能进行单元素测定
AMS	大于 10 ⁴ 个原子	测定对于主要相邻同位素的相对丰度远低于 10 ⁻⁹ 的超痕量放射性同位素	任何来自原子和分子粒子的干扰都均被有效抑制	测量样品为固体;采用与已知的标准样品的测量进行比较的相对测量方法

4 存在的问题及发展方向

长寿命痕量核素分离与测试是放射化学与微量元素化学的交叉学科的重要组成部分,研究对象既具有低浓度核素之间的相关性、化学形态的多变性外,还具有传统物理测量方法难以达到的探测限、同质异能素的干扰等特点。虽然国内外开展了大量的研究工作,并取得了一定的成果,但是仅限于化学分离方法的研究,没有涉及到长寿命痕量核素的化学形态的研究,缺乏对分离过程中长寿命痕量核素微观表征与转移规律的认识,缺乏从大体积复杂体系中分离纯化长寿命痕量核素的特效材料研究,也缺乏在大量基体或同量异位素存在条件下的高精度测量方法研究等等,鉴于以上问题,今后的研究重点主要在以下几个方面:

(1) 环境样品中痕量核素原位化学形态的分析

针对环境样品或者固体样品中放射性核素的化学形态,通常采用 Tessier 连续提取法对不同元素的各种化学形态进行有效地提取,从而定性分析为可交换态、碳酸盐结合态、有机结合态、铁锰氧化络合态以及残渣态等 5 种形态,但是难以

反映原位化学形态,特别是对于岩石样品或者玻璃熔融体,则很难用 Tessier 连续提取法进行分级提取,因此,我国应在现有或者即将建立的大型光源装置上,建立放射化学研究平台,利用同步辐射扩展 X 射线吸收精细结构光谱技术(EXFAS)分析,开展长寿命核素,特别是多价态长寿命核素²³⁷Np、²³⁹Pu、⁹⁹Tc、¹²⁹I等在放射性污染环境中的原位化学形态研究,建立我国 EXFAS 分析的数据库。

(2) 大体积环境样品的溶解程度判定方法

对于小体积样品,环境土壤样品、岩石样品、熔盐玻璃体样品都采用酸溶法、熔融法或者浸取法进行溶解,但存在溶解时间长、溶解不完全等现象,溶解是否完全仅靠肉眼观察溶液的清澈程度。但对于长寿命核素而言,由于其含量低,为达到可满足测量的条件,需要溶解的样品量大(100 g 以上),如¹⁸²Hf在某样品中的质量分数为 10⁻¹⁰ g/g;由于痕量核素量很低,在溶解过程可能以胶体形式存在,或吸附在胶体上,这样将影响后续的放化分离,因此,可以采用胶体分析仪、光谱光导谱仪等对溶解液进行定量分析,以判断大体积环境样品完全溶解程度。

(3) 分离纯化材料的研发

环境样品溶解液一般体积较大,有些可达1 L以上,由于关注核素量很少,且有些可能是挥发性的,或者被挥发性的气体载带,因此,一般不允许用蒸发法浓缩样品,这就需要研发具有特效功能的分离材料,如美国研制了 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc 、 U 等的特效树脂和化学功能材料,将大体积溶解液通过分离吸附柱,几乎100%的 ^{90}Sr 、 ^{99}Tc 、 U 等可以被吸附。但针对 ^{237}Np 、 ^{182}Hf 、 ^{239}Pu 、 ^{79}Se 、 ^{126}Sn 等至今没有特效功能的吸附材料。根据各元素的化学结构,通过理论计算,提供某种结构的化学试剂,并选择Si基材料、石墨烯、树脂等作为固定剂,制备成固基吸附材料或直接研发不同元素的吸附材料,并能够实现固-液分离的要求,这是今后亟待关注的研究方向。

(4) 痕量核素分析测试技术

由于环境样品中痕量核素量很少,且半衰期长,物理测量方法如HPGe γ 谱仪、液体闪烁谱仪等测量下限达不到要求。ICP-MS、TIMS等测量下限也高,且存在同量异位素的干扰,目前针对长寿命痕量核素分析测试而言,最佳的测量手段和仪器就是激光共振电离质谱仪(RIMS)和加速器质谱(AMS)。RIMS在同量异位素存在下不影响测量,且制源相对“简单”,日益引起人们的关注。西北核技术所联合中国原子能科学研究院等单位,已完成科技部重大仪器专项“RIMS研制及应用研究”,具备国产化生产RIMS的条件,但仍需在高效制源、痕量核素原子化过程、共振光致电离等方面开展大量基础研究,有望近几年可以实现常规化的分析测试。AMS的发展已向小型化、专业化方向发展,随着专业化的技术进步,以及飞行时间质谱仪的优化,也将克服同质异能素的干扰。

(5) 痕量核素在水溶液中的化学形态研究

痕量核素除处于吸附、胶体的形态外,也可能在水溶液中存在多种化学形态,但对于多价态核素,如 ^{237}Np 可以形成阳络离子的同时,也可与其金属离子形成阳络合离子。这就给放射分离研究带来很大的困惑,也很难保证目标核素的完全分离。因此,长寿命痕量核素水溶液中的化学形态的研究显得十分重要,也是目前放射化学研究的前沿。

The index to literature and computer files on microscopic neutron data[R]. Vienna: IAEA, 2000.

- [2] Mayer K, Wallenius M, Ray I. Nuclear forensics: a methodology providing clues on the origin of illicitly trafficked nuclear materials[J]. *Analyst*, 2005, 130: 433-441.
- [3] Wendt K, Geppert Ch, Müller P, et al. Resonance ionization mass spectrometry for sensitive and selective ultratrace analysis[R]. German: Mainz University.
- [4] Sill C W. Some problems in measuring plutonium in the environment[J]. *Health Physics*, 1975, 29: 619-624.
- [5] Veselsky J C. Problems in the determination of plutonium in bioassay and environmental analysis[J]. *Anal Chem Acta*, 1977, 90: 1-14.
- [6] Krey P W, Bogen D C. Determination of acid leachable and total plutonium in large soil samples[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1987, 115: 335-340.
- [7] Pavlotskaya F I, Goryachenkova T A. Plutonium distribution in components of natural organic substances and their significance in its migration in soils[J]. *Radiokhimiya*, 1987, 29(1): 99-103.
- [8] 阪上正信. 环境中的超铀元素[J]. *辐射防护*, 1990, 10(2): 81-90.
- [9] Fowler E B, Henderson R W, Milligan M F. Proceedings of environmental plutonium symposium held at lasl, LA-4756[R]. 1971.
- [10] Chu N Y. Plutonium determination in soil by leaching and ion-exchange separation[J]. *Anal Chem*, 1971, 43: 449-456.
- [11] 鲁道夫·博克著, 呈湘澎, 王信予, 译. 分析化学中试样分解方法手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 1987: 111.
- [12] 吴辛友, 童坚, 佟伶, 等. 稀有难熔金属分析中样品的分解方法[J]. *现代科学仪器*, 2000(2): 6-8.
- [13] 凌进中. 硅酸盐岩石的分解方法[J]. *岩矿测试*, 1988, 7(4): 317-323.
- [14] Yoshikuni N. Rapid decomposition and dissolution of silicate rocks by fusion with lithium tetraborate and lithium sulphate[J]. *Talanta*, 1989, 36(6): 709-710.
- [15] Brunfelt A O, Roelands I, Steinnes E. Determination of rubidium, caesium, barium and eight rare earth elements in ultramafic rocks by neutron-analysis[J]. *Analyst*, 1974, 99: 277-281.
- [16] 杨通在, 汪小琳, 刘亦农, 等. 用氢氧化钾和硝酸钾熔融法分解硅酸盐样品[J]. *核化学与放射化学*,

参考文献:

- [1] USA National Nuclear Data Center. CINDA 2000:

- 1995, 17(2): 126-128.
- [17] 李献华, 刘颖, 涂湘林, 等. 硅酸盐岩石化学组成的 ICP-AES 和 ICP-MS 准确测定: 酸溶与碱熔分解样品方法的对比[J]. 地球化学, 2002, 31(3): 289-294.
- [18] 朱坚, 许立群. 微波溶解技术在元素分析中的应用[J]. 石油化工高等学校学报, 1997, 10(1): 4-7.
- [19] 张曼, 杨学强, 周之荣. 硅酸盐样品微波加热碱熔分解方法[J]. 华东地质学院学报, 1997, 20(2): 126-129.
- [20] 高学峰, 张士任, 郭莹. 微波在样品消解中的应用[J]. 化学分析计量, 2003, 12(1): 50-52.
- [21] 王娟, 陆志波. 微波技术在环境样品分析预处理中的应用综述[J]. 环境技术, 2004, (2): 11-15.
- [22] 李洁, 张穗忠, 宋卫良. 微波溶解溶样技术在冶金化学分析中的应用[J]. 钢铁研究, 2006, 34(2): 41-43.
- [23] 王艳莉, 胡述戈, 王丽君, 等. 微波溶解溶样方法的试验研究[J]. 河南冶金, 2007, 15(1): 20-21.
- [24] 王秀凤. 高效液相色谱法系统分离岩石样品中铀、钍、钷和镭系元素的方法研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2011.
- [25] Dewberry R A, Leyba J D, Boyce W T. Observation and measurement of ^{79}Se in Savannah river site high level waste tank fission product waste[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2000, 245(3): 491-500.
- [26] Espartero A G, Suarez J A, Rodriguez M, et al. Radiochemical analysis of ^{93}Zr [J]. Appl Radiat Isotopes, 2002(56): 41-46.
- [27] Dakshinamoorthy A, Nair A G C, Dasa S K, et al. Rapid and selective separation of palladium[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1992, 162(1): 155-162.
- [28] Taddei M H T, Vicente R, Marumo J T, et al. Determination of long-lived radionuclides in radioactive wastes from the IEA-R1 nuclear research reactor[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013(295): 951-957.
- [29] 任同祥, 张生栋, 郭景儒, 等. 从高放废液中分离 Se-79 的流程研究[J]. 核化学与放射化学, 2005, 27(4): 203-209.
- [30] Yang J L, Zhang S D, Ding Y Q, et al. A new value of ^{93}Zr half-life[J]. Radiochim Acta, 2010, 98: 59-63.
- [31] 吴俊德, 张生栋, 梁小虎, 等. 从高放废液中系统分离 ^{79}Se 、 ^{93}Zr 、 ^{107}Pd 的方法[J]. 核化学与放射化学, 2010, 32(6): 327-331.
- [32] 钱丽娟. ^{135}Cs 热中子反应截面测量[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2004.
- [33] 张生栋. 长寿命裂变产物核素 $^{126}\text{Sn}(n, \gamma)^{127}\text{Sn}^g$, $^{127}\text{Sn}^m$ 反应热中子截面测量和研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2004.
- [34] 马俊杰, 战庆长, 韩寿岭. 食品中 ^{238}Pu 和 ^{239}Pu 的同时测定[J]. 辐射防护, 1987, 7(2): 128-133.
- [35] 吉艳琴. 环境样品中痕量铀、钍、钍和钷的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析方法研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.
- [36] 傅中华, 贾宝亭, 韩军. 同位素稀释质谱法分析环境样品中的铀[J]. 中国核科技报告, 2003(4): 257-261.
- [37] 潘承昌. TBP-反相层分离 Br-PADAP 测定土壤中的微量铀[J]. 环保科技, 1994, 16(3): 24-28.
- [38] 薛光. TBP 萃淋树脂分离分光光度法测定矿石中的微量铀[J]. 分析化学, 1983, 11(3): 224-226.
- [39] Maxwell III S L. Rapid analysis of emergency urine and water samples[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2008, 275(3): 497-502.
- [40] Ham G J. Determination of actinides in environmental materials using extraction chromatography[J]. The Science of the Total Environment, 1995, 173/174: 19-22.
- [41] Pin C, Joannon S. Combined cation-exchange and extraction chromatography for the concomitant separation of Zr, Hf, Th, and the lanthanides from geological materials[J]. Talanta, 2002, 57: 393-403.
- [42] Raeder S, Hakimi A, Stöbener N, et al. Detection of plutonium isotopes at lowest quantities using in-source resonance ionization mass spectrometry[J]. Anal Bioanal Chem, 2012, 404: 2163-2172.
- [43] Patchett P J, Tatsumoto M. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology[J]. M Contrib Mineral Petrol, 1980, 75: 263-267.
- [44] Salters V J M, Hart S R. The mantle sources of ocean ridges, islands and arcs; the Hf-isotope connection[J]. Earth Planet Sci Lett, 1991, 104(2-4): 364-380.
- [45] Patchett P J, Tatsumoto M. Lu-Hf total-rock isochron for the eucrite meteorites[J]. Nature, 1980, 288: 571-574.
- [46] Patchett P J, Tatsumoto M. Hafnium isotope variations in oceanic basalts[J]. Geophys Res Lett, 1980, 7: 1077-1080.
- [47] Patchett P J. Importance of the Lu-Hf isotopic system in studies of planetary chronology and chemical evolution[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1983, 47: 81-91.
- [48] Corfu F, Noble S R. Genesis of southern abitibi greenstone belt, superior province, Canada: evidence from zircon Hf isotope analyses using a single filament technique[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56: 2081-2097.

- [49] Nebel-Jacobsen Y, Scherer E E, Münker C, et al. Separation of U, Pb, Lu, and Hf from single zircons for combined U-Pb dating and Hf isotope measurements by TIMS and MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2005, 220: 105-120.
- [50] 祁昌实, 李献华, 梁细荣, 等. U-Pb 定年标准锆石 $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ 比值的多接收等离子体质谱测定[J]. *质谱学报*, 2005, 26(3): 149-154.
- [51] Goolaerts A, Mattielli N, Jong J, et al. Hf and Lu isotopic reference values for the zircon standard 91500 by MC-ICP-MS[J]. *Chem Geol*, 2004, 206: 1-9.
- [52] 张生栋, 刘峻岭, 郭景儒, 等. ICP-MS 法测量 ^{126}Sn 半衰期[J]. *核化学与放射化学*, 2000, 22(3): 129-135.
- [53] 吉艳琴, 李金英, 罗上庚. 放射化学分离结合 ICP-MS 法测量土壤样品中钷的研究[J]. *辐射防护*, 2008, 28(2): 72-78.
- [54] 金玉仁, 章连众, 韩世钧, 等. 萃取色层分离同位素稀释 ICP-MS 测定空气中费克量钷[J]. *化学学报*, 2000, 58(10): 1291-1295.
- [55] 金玉仁, 李梅, 李琳. ICP-MS 测量超痕量钷时质谱干扰的消除及水中钷的测定[J]. *核化学与放射化学*, 2004, 26(1): 6-10.
- [56] 周本胡, 長島泰夫, 姜山, 等. 加速器质谱测量 ^{129}I 方法的改进[J]. *核电子学与探测技术*, 2007, 27(4): 740-744.
- [57] Yiou F, Raisbeck G M, Zhou Z Q, et al. ^{129}I from nuclear fuel reprocessing as an oceanographic tracer[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B*, 1994, 92(1-4): 436-439.
- [58] Fifield L K, Cresswell R G, di Tada M L, et al. Accelerator mass spectrometry of plutonium isotopes[J]. *Nucl Instrum Methods Phys Res, Sect B*, 1996, 117(3): 295-303.
- [59] Dou L, Jiang S, Wang X B, et al. Measurement of the half-life of ^{79}Se with accelerator mass spectrometry[J]. *Chinese Physics C*, 2014, 38(10): 106204(1-4).
- [60] 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*, 2010, 32(4): 199-205.
- [61] Karam L R, Pibida L, McMahon C A. Use of resonance ionization mass spectrometry for determination of Cs ratios in solid samples[J]. *Appl Radiat Isotopes*, 2002, 56: 369-374.
- [62] Pibida L, Nörtershäuser W, Hutchinson J M R, et al. Evaluation of resonance ionization mass spectrometry for the determination of $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ isotope ratios in low-level samples[J]. *Radiochim Acta*, 2001, 89: 161-168.
- [63] Müller P, Blaum K, Bushaw B A, et al. Trace detection of ^{41}Ca in nuclear reactor concrete by diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry[J]. *Radiochim Acta*, 2000, 88: 4872493.
- [64] Watanabe K, Iguchi T, Ogita T, et al. Development of failed fuel detection and location technique using resonance ionization mass spectrometry[J]. *J Nucl Sci Technol*, 2001, 38(10): 844-849.
- [65] Kunzl P, Huberl G, Passlerl G, et al. Resonance ionization mass spectrometry(RIMS) with pulsed and CW-lasers on plutonium[J]. *Hyperfine Interactions*, 2005, 162: 159-166.
- [66] 李志明, 邓虎, 朱凤蓉, 等. 三光子逐步激光共振电离质谱测定镅同位素比值[J]. *质谱学报*, 2002, 23(3): 156-159.