

水样中 Pu、Np、Am 和 Cm 的联合快速分析方法

罗茂益^{1,2}, 胡 骥³, 邢 闪¹, 邬 洋¹, 刘大前¹, 戴雄新^{1,2}

1. 中国辐射防护研究院, 山西 太原 030006; 2. 苏州大学 放射医学协同创新中心, 江苏 苏州 215006;
3. 原子高科股份有限公司, 北京 102413

摘要: 环境监测、辐射防护、核取证和核应急等领域对环境和生物样品中 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{241}Pu 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am 、 ^{243}Cm 和 ^{244}Cm 测定的需求日渐增大。本研究提出一个自上而下串联 TEVA 树脂、UTEVA 树脂和 DGA 树脂的联合、快速、可靠、可批量操作的分析方法, 该方法首先通过水合氧化钛 (HTO) 共沉淀将待测核素从样品基质中分离, 其后使用串联层析柱中的 TEVA 树脂柱分离纯化 Pu 与 Np, DGA 层析柱分离纯化 Am 与 Cm。对于 α 放射性核素, 通过 CeF_3 微沉淀法制备薄层 α 测量源, 使用高分辨率 α 谱仪分别测量 $^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{238}Pu 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am 与 $^{243+244}\text{Cm}$; 对于 β 放射性核素 ^{241}Pu , 使用液体闪烁计数器测量。 ^{236}Pu 和 ^{234}Am 示踪表明该流程的化学回收率大于 80%, 加标实验结果表明期望值与测量值相吻合, 证明了该方法的高可信度及稳定性。 α 谱仪测量 48 h, 最小可探测活度 ^{241}Am 为 0.40 mBq, $^{243+244}\text{Cm}$ 为 0.33 mBq, ^{238}Pu 为 0.72 mBq, $^{239+240}\text{Pu}$ 为 0.44 mBq, ^{237}Np 为 0.72 mBq。液闪计数器测量 1 800 s, ^{241}Pu 的最小可探测活度为 0.17 Bq。使用 12 孔真空盒同时制备 12 个样品, 可加快制样时间, 批次制样时间小于 3 h, 极大地降低了样品的使用量、制备时间和分析成本。

关键词: 锕系; 联合流程; 快速分析

中图分类号: O657.4; X132 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2019)05-0464-10

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2018106

Rapid and Simultaneous Separation and Determination of Pu, Np, Am and Cm in Water Samples

LUO Mao-yi^{1,2}, HU Ji³, XING Shan¹, WU Yang¹, LIU Da-qian¹, DAI Xiong-xin^{1,2}

1. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China;

2. Collaborative Innovation Center of Radiation Medicine of Jiangsu Higher Education Institutions, Suzhou 215006, China; 3. HTA Co., Ltd, Beijing 102413, China

Abstract: There is a growing demand for the determination of Pu, Np, Am and Cm in environmental and biological samples in fields of environmental radioactivity monitoring, radiation protection, nuclear forensics and nuclear emergency preparedness. A reliable and efficient method based on TEVA+UTEVA+DGA chromatography separation has been developed for simultaneous determination of these radionuclides in water samples. Hydrrous titani-

收稿日期: 2018-11-28; 修订日期: 2019-03-31

基金项目: 中国科技部项目 (2015FY110800); 国家自然科学基金资助项目 (11675150); 中国辐射防护研究院院基金资助项目 (YJ180007041)

作者简介: 罗茂益 (1986—), 女, 重庆人, 助理研究员, 从事锕系元素和 ^{129}I 的放射化学分析研究, E-mail: luomaoyi414@gmail.com

网络出版时间: 2019-08-22; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20190822.0946.002.html>

um oxide(HTO) was used to pre-concentrate the analyte nuclides, then the TEVA column of stacked extraction chromatographic columns was used to retain Pu and Np, and Am, Cm were separated together with the DGA resin. Alpha emitting isotopes $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{237}Np , ^{241}Am , $^{243+244}\text{Cm}$ were determined by alpha spectrometry after CeF_3 micro-precipitation, while beta emitters ^{241}Pu was determined by liquid scintillation(LS) counter. The overall recoveries of these nuclides for the entire procedure indicated by ^{236}Pu and ^{234}Am are higher than 80%. Spiked samples along were analyzed to evaluate the performance of the method. The measured results agree very well with the expected values for all the spike samples. With 48 h of counting, the minimal detectable activities(MDAs) are found to be 0.40 mBq for ^{241}Am , 0.33 mBq for $^{243+244}\text{Cm}$, 0.72 mBq for ^{238}Pu , 0.44 mBq for $^{239+240}\text{Pu}$, 0.72 mBq for ^{237}Np by alpha spectrometry; and 0.17 Bq for ^{241}Pu with a counting time of 1 800 s by liquid scintillation counter. Using vacuum box technique for batch processing, it can reduce the sample preparation time. The time required for analysis of a batch of 12 samples is less than 3 h. This method can provide high sample analysis throughput, quick analysis turn-around time for cost and time saving.

Key words: actinides; sequential analysis; rapid determination

随着核技术与核工业的迅猛发展,大气层核试验、核电站的运行、乏燃料的后处理等核活动及核事故泄漏向环境中释放了大量的人工放射性核素。一些高产额的放射性核素,特别是高毒性、中长寿命放射性核素,如纯 α 核素(^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am 、 ^{243}Cm 和 ^{244}Cm)和纯 β 核素(^{90}Sr 和 ^{241}Pu),均具有不同程度的强亲骨性,一旦进入人体,容易沉积于骨髓等组织中,有可能造成潜在的健康危害^[1]。日本福岛核事故之后,人们对这些放射性核素在人体健康和环境影响方面的关注日益增加。国际原子能机构(IAEA)要求成员国必须建立主要放射性核素的分析技术^[2],以便一旦发生核事故,可以及时对关键核素进行快速、准确、可靠地分析,为核应急响应提供指导性数据。

环境样品中总 α 和总 β 的测量常常使用正比计数器或液闪计数器^[3]。正比计数器的探测效率较低^[4],液闪计数器虽具有对 α 核素和高能 β 核素探测效率高、可粗略给出核素鉴别谱的优点,但受淬灭效应、多核素谱峰重叠的影响,具有不确定度高、检测限高、化学前处理复杂等缺点^[5],且这两种方法如无高效的化学前处理分离单个核素,均不能准确分辨核素及其活度。然而,这些难测放射性核素(无 γ 射线),由于其在样品中含量较低,且受限于测量手段,因此单个核素的化学分离纯化流程较为复杂且耗时。尽管已报导大量的锕系等核素的联合分析测量方法^[6-11],但大部分流程冗长、效率低,且只能同时分析少量几种核素。

而在核应急情况下,常常需要对同一样品的多种重要放射性核素(α 核素和 β 核素)同时进行快速准确地分析。因此,本工作旨在发展水样中难测锕系元素的联合快速分析方法。虽然质谱测量技术(加速器质谱(AMS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、热电离质谱(TIMMS))是目前长寿命放射性核素分析最为灵敏和快速的手段^[12],但是这些高精密的仪器对运行环境具有极高的要求,不适合应急现场的使用。针对 α 核素的测量, α 谱仪具有满足需求的较高灵敏度和能量分辨率、体积小、对仪器运行环境要求较低等优点,是目前测量锕系核素的常规仪器,可同时测量 $^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{238}Pu 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am 及 $^{243+244}\text{Cm}$ 。针对 β 核素,液闪计数器是目前测量纯 β 核素高效快捷的工具。在核应急情况下,饮用水中 α 核素应急活度浓度为 1 Bq/L^[13-14], β 核素的应急活度浓度要求范围为 2~30 Bq/L 之间^[15]。使用 1 L 的水样,在较低统计误差(测量计数达到 1 000)情况下, α 谱仪与液闪计数器分别只需测量 1.5 h 与 10 min 即能满足核应急需求。

针对核应急条件下快速获取准确、可靠的放射性核素数据的需求,本工作利用水合氧化钛(HTO)共沉淀结合联合层析柱法(TEVA 树脂+UTEVA 树脂+DGA 树脂)分离干扰核素及样品基质,纯化待测核素,以建立水样(特别是高含量 ^{99}Tc 杂质样品)中难测锕系元素的联合快速分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

8道高分辨率 α 谱仪,美国ORTEC公司;Hidex 300 SL液体闪烁计数器,芬兰Hidex公司;XS205电子天平,梅特勒公司,精度为0.1 mg。

TVEA树脂(粒径100~200 mm)、UTEVA树脂(粒径100~200 mm)和DGA树脂(粒径100~200 mm),法国Triskem公司。放射性标准溶液: ^{99}Tc 、 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{236}Pu 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am 、 ^{243}Am 和 ^{244}Cm ,美国标准与技术机构(National Institute of Standards & Technologies); ^{241}Pu ,英国国家物理实验室(National Physical Laboratory)。 HNO_3 、 NaNO_2 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 、 HF 、 TiOCl_2 、 TiCl_3 均为市售优级纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 准确称取10~1 000 g水样,用8 mol/L HNO_3 调节至 $\text{pH} < 1$,摇匀。准确加入20~35 mBq ^{236}Pu 和 ^{243}Am 示踪剂,混合均匀。

1.2.2 共沉淀 根据样品体积加入适量(0.5~4 mL)质量分数为7%的 TiOCl_2 溶液,搅拌3 min;用浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液 pH 至7~8,形成白色沉淀,搅拌20 min,静置5 min,在3 500 r/min转速下离心分离5 min,收集沉淀;用10 mL超纯水洗涤沉淀2次,离心收集沉淀;用2~10 mL浓 HNO_3 溶解沉淀,再用超纯水(18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)调整为8 mol/L HNO_3 体系;加入0.1 mL 3 mol/L NaNO_2 调节铀系核素的化学价态,反应充分后静置30 min待用。

1.2.3 层析柱分离纯化Pu、Am和Cm 在12孔聚碳酸酯真空箱上由上到下串联安装TEVA+UTEVA+DGA树脂层析柱($\phi 0.3 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$),使用20 mL 8 mol/L HNO_3 进行预处理;将1.2.2节步骤中制备的样品转移至层析柱中,调节流速在1~3 mL/min之间。当样品完全通过树脂柱后,使用10 mL 8 mol/L HNO_3 分多次洗涤树脂。抽干树脂,分离各个树脂柱,打开真空盒,更换导流管、流速调节阀和注射器等转接装置,重新单独安装TEVA树脂柱和DGA树脂柱,分别洗脱树脂柱上吸附的待测核素。对于TEVA树脂,首先使用25 mL浓 HCl 洗脱Th,然后使用15 mL 0.1 mol/L $\text{HCl} + 0.01 \text{ mol/L HF}$ 溶液在1 mL/min的流速下洗脱Pu,准确称量洗脱液质量。对

于DGA树脂,使用15 mL 0.05 mol/L HCl 溶液在1 mL/min的流速下洗脱Am与Cm。

1.2.4 样品中Np的化学分离纯化流程 水样中加入25 mBq ^{236}Pu 示踪剂,通过1.2.2节步骤HTO共沉淀后配制为8 mol/L HNO_3 体系。加入0.1 mL 3 mol/L NaNO_2 溶液,摇匀,静置30 min,转移该样品至已用8 mol/L HNO_3 预处理的TEVA层析柱中,调节流速;当样品完全通过树脂后,使用10 mL 8 mol/L HNO_3 少量多次洗涤树脂;抽干树脂,打开真空盒,更换导流管、流速调节阀和注射器;使用10 mL 0.1 mol/L $\text{HCl} + 0.01 \text{ mol/L HF}$ 溶液在1 mL/min的流速下同时洗脱TEVA树脂上吸附的Np和Pu。

1.2.5 α 谱仪测量 准确分别称量1/2体积的TEVA树脂洗脱液和DGA树脂洗脱液,使用超纯水分别稀释至15 mL。加入50 μg Ce和0.5 mL质量分数为15%的 TiCl_3 稀 HCl 溶液,摇匀。加入1.0 mL浓 HF 形成 CeF_3 沉淀,充分搅拌/振荡后静置20 min,再次搅拌/振荡,静置10 min。在真空箱上安装已使用体积分数为80%的乙醇检漏的微沉淀管(含直径为25 mm的0.1 μm 微孔滤膜),将上述 CeF_3 沉淀溶液通过微沉淀管;使用超纯水少量多次洗涤微孔滤膜,最后使用无水乙醇洗涤;取出滤膜贴于不锈钢片上制备成 α 谱仪测量源。使用8道高分辨率 α 谱仪测量1~48 h,计算Pu和Am回收率以及 ^{238}Pu 、 $^{239+240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am 、 $^{243+244}\text{Cm}$ 、 ^{237}Np 的准确活度。

1.2.6 液体闪烁计数器测量 准确称量1/2体积的TEVA层析柱洗脱液并稀释至8 mL,加入12 mL UltimaGold AB液闪液,混匀。使用Hidex 300 SL液体闪烁计数器测量 ^{241}Pu 活度。

样品详细分析流程图示于图1。

2 结果与讨论

2.1 HTO共沉淀

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀法^[16-17]、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 共沉淀法、 $\text{Bi}_3(\text{PO}_4)_2$ 共沉淀法^[4,18-19]、 $\text{CaF}_3/\text{CeF}_3/\text{LaF}_3$ 共沉淀法^[5,20]是目前水样中铀系元素预浓缩最为常用的共沉淀方法。然而, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 完全沉淀的 pH 值需达8~9,此时样品中部分的Al、Mg、Ca同时被沉淀,沉淀质量较大,影响后续层析柱步骤的效率。 PO_4^{3-} 共沉淀法对Am和Cm的共沉淀效率小于50%^[21]; $\text{CaF}_3/\text{CeF}_3/\text{LaF}_3$ 共沉淀需使用大量具有腐蚀性的强酸 HF ,且需使用能与 F^-

形成 BF_4^- 的 H_3BO_3 溶解沉淀,而 H_3BO_3 的存在对 DGA 层析柱上 Am 的保留影响非常大,Am 的回收率甚至小于 1%。

在强酸性环境下, Ti^{4+} 易水解形成 TiO^{2+} (钛氧离子),在 $pH > 0.5$ 时,水合氧化钛 (HTO) 胶状沉淀开始生成,锕系元素在中性或碱性状态下易生成胶状氢氧化物。使用 $NH_3 \cdot H_2O$ 调节 pH 值至 7~8,大量的 NH_4^+ 为抗衡离子,可减少氢氧化物对其他金属离子的吸附,且大量存在的电解质促进胶体沉淀的凝聚,可获得含水量小、结构紧密的沉淀。因此,本工作采用 HTO 共沉淀,实验

表明 Pu 和 Am 的回收率均大于 95%。同时,生成的沉淀使用浓 HNO_3 可直接溶解,加入超纯水调节为上柱需要的 8 mol/L HNO_3 介质,一步实现了待测元素与基质的分离及其后步骤的衔接。因此,与其他的方法相比,该步骤更为省时且高效。

2.2 难测核素的联合层析柱分离方法

表 1 为待测核素和干扰核素的放射性核衰变性质。由表 1 可以看出, $^{239+240}Pu$ (5.03~5.18 MeV, 分支比:99.9%) 与 Am 的示踪剂 ^{243}Am (5.15~5.31 MeV, 分支比:99.8%)、 ^{238}Pu (5.38~5.51 MeV,

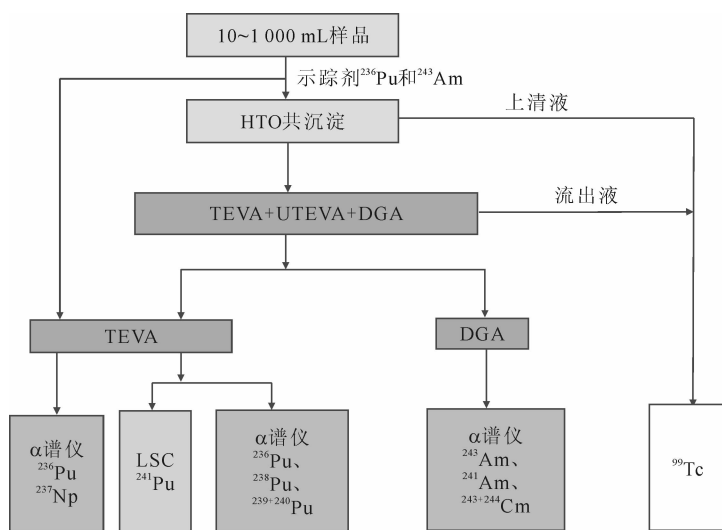


图 1 水样中 Pu、Np、Am 和 Cm 的联合分离流程

Fig. 1 Flow diagram of sample preparation method for Pu, Np, Am and Cm in water sample

表 1 待测核素和干扰核素的放射性核衰变性质

Table 1 Radioactive decay properties of determining and interfering nuclides

核素	半衰期/a	α 峰能量范围/MeV	最大 β 峰能量/keV	分支比/%
α 核素				
^{242}Pu	3.73×10^5	4.78~4.93		99.9
^{236}Pu	2.87	5.70~5.86		99.9
^{238}Pu	87.7	5.38~5.51		99.9
^{239}Pu	2.41×10^3	5.03~5.18		99.9
^{240}Pu	6.56×10^3			
^{237}Np	2.14×10^6	4.60~4.80		86.7
^{243}Am	7.37×10^3	5.15~5.31		99.8
^{241}Am	432.2	5.32~5.55		99.8
^{244}Cm	18.1	5.66~5.83		100
^{232}U	68.9	5.0~5.38		100
^{228}Th	1.911 6	5.24~5.46		99.4
β 核素				
^{99}Tc	2.11×10^5		293.5	99.99
^{241}Pu	14.4		20.78	99.99

分支比:99.9%)与 ^{241}Am (5.32~5.55 MeV,分支比:99.8%)的 α 峰能量范围相互重叠,低能 β 核素 ^{241}Pu 使用液闪计数器测量时与其他 β 核素能谱严重重叠。因此,在Pu与Am测量之前,需采用高效的放射化学分离和纯化技术消除相互间的干扰。层析柱已被广泛地应用于放射性核素的分离和纯化,本工作使用TEVA+UTEVA+DGA串联树脂柱同时分离纯化Pu、Np、Am和Cm等元素。

Horwitz等^[22-23]研究了在 HNO_3 或HCl介质条件下锕系元素在TEVA树脂、UTEVA树脂和DGA树脂上的容量因子。在8 mol/L HNO_3 介质条件下,TEVA树脂对四价的Pu、Np和Th具有极高的容量因子($K' > 10^4$)和较强的吸附能力,对Am的 $K' < 10$,因此,样品在8 mol/L HNO_3 条件下通过TEVA树脂时,Pu、Np和Th保留在树脂上,Am穿过树脂,实现Pu与Am的分离。在低酸度条件下,Pu和Np的容量因子 K' 均较低($K' < 10^2$),易于洗脱,可使用0.1 mol/L HCl+0.01 mol/L HF溶液洗脱树脂上吸附的Pu和Np。通过 ^{236}Pu 或 ^{242}Pu 的示踪实验表明:Pu的回收率大于95%。

^{228}Th (^{236}Pu 的子体)的 α 峰能量范围(5.24~5.46 MeV)与 ^{238}Pu 的 α 峰能量范围(5.38~5.51 MeV)重叠。高浓度HCl条件下,四价的Pu在TEVA树脂上的容量因子($K' > 10^4$)远高于Th的容量因子($K' < 10$)。因此,在洗脱Pu之前可使用浓HCl洗涤TEVA树脂去除Th,避免其对 ^{238}Pu α 谱仪测量的干扰。

在8 mol/L HNO_3 介质条件下,DGA树脂对Am有极高的容量因子($K' > 10^4$);在低酸度条件下,Am容量因子较低($K' < 10$),易于洗脱。然而DGA树脂对U的容量因子也较大($K' > 10^3$),当样品中含有 ^{232}U ,或使用已平衡的 ^{236}Pu 示踪剂(^{232}U 是 ^{236}Pu 的子体)时, ^{232}U α 峰能量范围(5.0~5.38 MeV)与 ^{243}Am 示踪剂的 α 峰能量范围(5.15~5.31 keV)重叠,干扰Am的测量结果。在8 mol/L HNO_3 介质条件下,UTEVA树脂对U的容量因子 $K' > 10^2$,而对Am的容量因子 $K' < 0.1$,因此,在分离纯化Am之前可使用UTEVA树脂确保U的去除。

实验表明,Y、Cm、 ^{147}Pm 与Am在DGA树脂上的吸附行为相似^[9]。因此,可使用DGA树脂同时分离纯化样品中的 α 核素Am与Cm,且使

用 ^{243}Am 作为示踪剂监测整个流程的回收率。综上所述,本工作串联的TEVA树脂+UTEVA树脂+DGA树脂柱,可实现同一份样品中 ^{238}Pu 、 $^{239+240}\text{Pu}$ 、Th、U、 ^{241}Am 与 $^{243+244}\text{Cm}$ 的同时分离纯化。

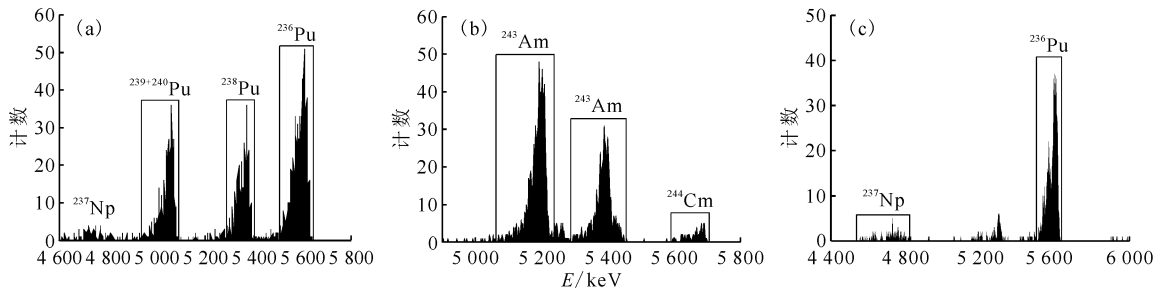
在8 mol/L HNO_3 介质条件下,TEVA树脂对高价的Np具有比Pu相对较低的吸附能力,其容量因子在 $10^3 \sim 10^4$ 之间,因此,TEVA树脂也可用于Np的分离和纯化。 ^{237}Np (4.60~4.80 MeV,分支比:86.7%)的 α 能量峰与待测的 $^{239+240}\text{Pu}$ 和 ^{238}Pu 并不重叠,但与 ^{242}Pu (4.78~4.93 MeV,分支比:99.9%)的 α 峰能量范围十分接近。因此,如使用 α 谱仪测量,可使用 ^{236}Pu (5.70~5.86 MeV)作为 ^{237}Np 的示踪剂。已有大量文章使用TEVA树脂同时分离Pu与Np^[9,17],然而在本工作的 ^{237}Np 加标实验中发现,在 $\phi 0.3 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ 的TEVA树脂柱中,Np在浓HCl洗涤Th的过程中损失高达30%~80%。 ^{236}Pu 的子体 ^{228}Th (5.24~5.46 keV,分支比:99.4%)并不干扰 ^{236}Pu 和 ^{237}Np 的 α 谱仪测量。因此,如需分析样品中 ^{237}Np 活度时,当样品通过TEVA树脂后,可直接使用0.1 mol/L HCl+0.01 mol/L HF溶液洗脱树脂上的Pu、Np和Th。

在加标样品中加入32.5 mBq ^{236}Pu 、8.3 mBq ^{237}Np 、14.5 mBq ^{239}Pu 、13.3 mBq ^{238}Pu 、20.4 mBq ^{241}Am 、3.1 mBq ^{244}Cm 和36.1 mBq ^{243}Am ,经分离纯化后,Pu与Am/Cm的 α 谱仪测量谱图分别示于图2(a)和(b),该加标样品分析结果表明:该样品 ^{236}Pu 的回收率为 $(98.4 \pm 3.1)\%$, ^{243}Am 的回收率为 $(103.3 \pm 4.9)\%$; ^{239}Pu 的活度测量值为 (15.8 ± 1.5) mBq, ^{238}Pu 的活度测量值为 (12.9 ± 1.5) mBq, ^{241}Am 的活度测量值为 (22.1 ± 2.5) mBq, ^{244}Cm 的活度测量值为 (2.9 ± 0.5) mBq,与期望值基本吻合。然而 ^{237}Np 活度测量结果为 (3.3 ± 0.3) mBq,HCl洗涤TEVA树脂造成约39.7%含量的 ^{237}Np 丢失。 ^{236}Pu 的半峰宽(FWHM)为30.9 keV, ^{243}Am 的半峰宽为30.5 keV。在加标样品中加入4.1 mBq ^{237}Np 、35.9 mBq ^{236}Pu ,经步骤1.2.4节分离纯化后,该样品的 α 谱仪测量谱图示于图2(c), ^{236}Pu 的回收率为 $(94.2 \pm 9.9)\%$, ^{237}Np 测量结果为 (3.9 ± 0.7) mBq,其结果表明 ^{236}Pu 与 ^{237}Np 在树脂分离过程中能同时被高效洗脱,说明可使用 ^{236}Pu 作为示踪剂示踪 ^{237}Np 分离过程的回收率。 ^{236}Pu 的半峰宽(FWHM)为

32.4 keV。上述分析结果表明该联合分析方法具有优良的化学选择性和良好的 α 能谱分辨率,能有效避免其他 α 核素对待测核素的干扰。

^{99}Tc (14.52 Bq)、 ^{241}Pu (10.8 Bq) 标准溶液液闪计数测量谱图示于图 3(a)。图 3(a) 说明使用液闪测量时,待测核素之间存在交叉的能道。在加标样品 B4

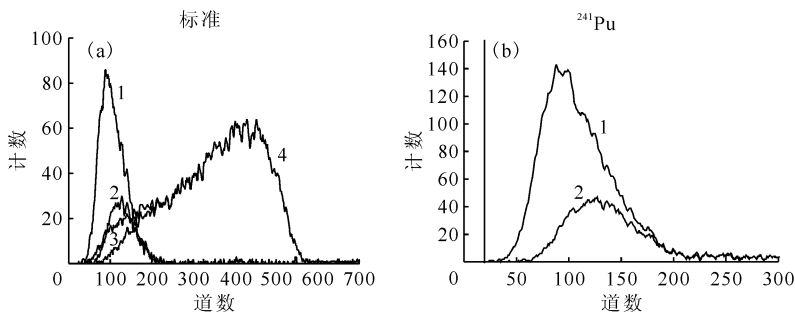
中加入 5.9×10^4 Bq ^{99}Tc 、17.5 Bq ^{241}Pu 、56.3 mBq ^{236}Pu 和 42.9 mBq ^{243}Am , 经分离纯化后, ^{241}Pu 液闪计数器测量谱图示于图 3(b)。 ^{241}Pu 的活度测量结果为 (17.7 ± 0.5) Bq。其峰形和测试结果与标准物质及加入量吻合。表明本流程可完全去除样品中极高含量的 ^{99}Tc , 并准确测量微量的 ^{241}Pu 。



加标样品: 32.5 mBq ^{236}Pu , 8.3 mBq ^{237}Np , 14.5 mBq ^{239}Pu , 13.3 mBq ^{238}Pu , 20.4 mBq ^{241}Am , 3.1 mBq ^{244}Cm , 36.1 mBq ^{243}Am

图 2 加标样品中 Pu(a)、Am/Cm(b) 和 Np(c) 的测量谱图

Fig. 2 α spectra for Pu(a), Am/Cm(b) and Np(c) in spike sample



(a): 1— ^{241}Pu 二重计数, 2— ^{241}Pu 三重计数, 3— ^{99}Tc 二重计数, 4— ^{99}Tc 三重计数

(b): 加标样品: 5.9×10^4 Bq ^{99}Tc , 17.5 Bq ^{241}Pu , 56.3 mBq ^{236}Pu , 42.9 mBq ^{243}Am ; 1— ^{241}Pu 二重计数, 2— ^{241}Pu 三重计数

图 3 ^{99}Tc 与 ^{241}Pu 标准溶液(a) 和加标样品化学分离纯化后 ^{241}Pu (b) 液闪测量图谱

Fig. 3 β spectra for ^{99}Tc , ^{241}Pu in standard solution(a), and ^{241}Pu in spike samples(b)

2.3 分析方法的验证

由于缺乏多核素标准参考物质的水样, 应用标准溶液加入法验证方法的准确度。在自来水中分别加入 1~100 mBq 的 ^{241}Am 、 ^{244}Cm 、 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{237}Np 及 $49.0 \sim 6.1 \times 10^4$ Bq ^{99}Tc 和 0.3~18.7 Bq 的 ^{241}Pu , 采用本方法分析其中各个核素的活度, 表 2、表 3、表 4 分别为 α 核素 ^{241}Am 、 ^{244}Cm 、 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{237}Np 与 β 核素 ^{241}Pu 加标样品的分析结果。其中, 测量结果的总不确定度 (1σ) 由统计误差和 7.1% 系统误差 (包括示踪剂不确定度、称量的不确定度及其他系统误差) 合成。所有样品的回收率均大于 84%, 当样品中的加标活度高于最小可探测活度 (MDA) 的 3 倍以上时, 所

有核素的测量结果与标称加入值之间的相对偏差的绝对值小于 10%; 当加标活度在最小可探测活度 (MDA) 的 3 倍以内时, 受测量仪器背景信号的影响, 相对偏差较大, 但相对偏差的绝对值依然小于 30%。良好的准确度说明该方法能成功可靠地同时分析样品中多种难测 α 和 β 核素。

2.4 分析方法的优势

表 5 列出了本流程对各待测核素中干扰核素的去污因子。针对 β 核素的分析, 当样品含有极高含量的 ^{99}Tc 时 (如治疗类风湿性关节炎等自身免疫性疾病及骨科所用的 ^{99}Tc 药品及原料), 单步的共沉淀和树脂纯化无法实现大量 β 干扰核素 ^{99}Tc 的去除。因此, 针对高含量 ^{99}Tc 的样品, 本工

表2 加标样品中 α 核素的分析结果
Table 2 Results of alpha nuclides for spike samples

编号	^{238}Pu		^{241}Am		^{244}Cm		^{238}Pu		^{239}Pu	
	回收率/%	回收率/%	活度期望值/ mBq	活度测量值/ mBq	相对 偏差/%	活度期望值/ mBq	活度测量值/ mBq	相对 偏差/%	活度期望值/ mBq	活度测量值/ mBq
1	100.7±4.1	84.6±2.9	1.1±0.1	1.1±0.4	4.7	0.9±0.1	0.8±0.6	-11.6	0.4±0.1	0.2±0.1
2	104.6±2.9	86.8±3.1	3.3±0.2	3.3±0.4	2.6	2.6±0.1	2.6±0.4	0.6	0.9±0.1	1.0±0.2
3	108.1±5.3	87.9±2.6	10.4±0.5	11.4±1.6	9.9	2.1±0.1	2.1±0.4	-1.4	3.3±0.2	3.3±0.4
4	103.3±4.9	98.4±3.1	20.4±1.0	22.1±2.5	8.2	3.1±0.2	2.9±0.5	-7.4	14.5±0.7	15.8±1.5
5	105.1±5.8	95.0±2.7	92.3±4.6	98.1±9.2	6.2	4.1±0.2	4.6±0.6	12	26.0±1.3	28.5±2.4

注:不确定度为 1σ

表3 加标样品中 ^{237}Np 的分析结果
Table 3 Results of ^{237}Np for spike samples

编号	^{238}Pu		^{237}Np		相对 偏差/%
	回收率/%	回收率/%	活度 期望值/mBq	活度 测量值/mBq	
1	98.5±1.0	0.7±0.1	0.7±0.2	0.7±0.2	10.6
2	99.1±3.3	1.1±0.1	1.1±0.3	1.1±0.3	2.7
3	97.9±5.5	2.1±0.1	2.0±0.4	2.0±0.4	-4.7
4	94.2±9.9	4.1±0.1	3.9±0.7	3.9±0.7	-3.4
5	86.2±9.4	16.7±0.5	14.5±2.1	14.5±2.1	-13.3

注:不确定度为 1σ

表4 高 ^{99}Tc 含量加标样品中 ^{241}Pu 的分析结果
Table 4 Results of ^{241}Pu for spike samples containing high concentration of ^{99}Tc

编号	^{99}Tc		^{238}Pu		^{241}Pu	
	活度/Bq	活度/Bq	回收率/%	回收率/%	活度 期望值/Bq	活度 测量值/Bq
B1	49.3	49.3	101.4±2.5	101.4±2.5	0.7±0.1	0.6±0.1
B2	49.0	49.0	87.8±2.0	87.8±2.0	3.0±0.1	2.8±0.1
B3	6.1×10^4	6.1×10^4	87.6±2.9	87.6±2.9	11.0±0.3	10.9±0.4
B4	5.9×10^4	5.9×10^4	95.8±2.9	95.8±2.9	17.5±0.6	17.7±0.5
B5	6.0×10^4	6.0×10^4	92.7±3.1	92.7±3.1	18.7±0.6	19.5±0.6

注:不确定度为 1σ

表 5 干扰核素的去污因子

Table 5 Decontamination factors of different interfering nuclides with respect of analyte nuclide

分离核素	去污因子				
	⁹⁹ Tc	Pu	Am	Th	U
Pu	>1.5×10 ⁶		>7.8×10 ²	>1.0×10 ³	-
Am	>1.5×10 ⁶	>1.0×10 ³			>100

注:样品数>3

作采用连续多次 HTO 共沉淀方法,结合层析柱 (TEVA 树脂+UTEVA 树脂+DGA 树脂柱)方法将²⁴¹Pu与可能的稀土 β 核素分离并纯化以避免其相互干扰。3 次以上的重复实验结果表明,⁹⁹Tc 的去污因子大于 1.5×10⁶,树脂分离使 Pu 与 Am 之间的去污因子也大于 10³。

针对 α 核素,使用不同的树脂特性分离纯化不同的锕系干扰核素。使用浓 HCl 洗涤 TEVA 树脂的 Th,其去污因子可达到 10³ 以上,且 TEVA 树脂与 DGA 树脂对干扰核素的去污因子均大于 7.8×10²。UTEVA 树脂对 U 的去污因子高于 100。均可满足分析需求。

在 50 mL 自来水中加入 25~30 mBq ²³⁶Pu 和 ²³⁴Am 示踪剂,监测实验流程的污染状况和计算最小可探测活度(MDA)(式(1)^[24])。

$$MDA = \frac{k^2 + 2k\sqrt{2C_b}}{tR\epsilon w} \quad (1)$$

式中:MDA,最小可探测活度,Bq;k=1.645,即 95%的置信区间排除假阴性或假阳性结果;C_b,分析流程空白样品的放射性计数;t,计数时间,s;R,化学回收率,%;ε,探测效率,%;w,最终测量样品占样品总质量的百分比,%。

表 6 为流程空白样品中难测放射性核素的分析结果。由表 6 可知,6 个平行空白流程样品分

析结果如下:Am 平均回收率为(98.2±8.6)% ,Pu 平均回收率为(90.9±8.3)%。平均流程空白 ²⁴¹Am 为(0.25±0.06)×10⁻³ Bq; ²⁴³⁺²⁴⁴Cm 为(0.13±0.06)×10⁻³ Bq; ²³⁸Pu 为(0.40±0.29)×10⁻³ Bq; ²³⁹⁺²⁴⁰Pu 为(0.16±0.06)×10⁻³ Bq。测量 48 h,最小可探测活度²⁴¹Am 为(0.40±0.01)×10⁻³ Bq; ²⁴³⁺²⁴⁴Cm 为(0.33±0.06)×10⁻³ Bq; ²³⁸Pu 为(0.72±0.34)×10⁻³ Bq; ²³⁹Pu 为(0.44±0.15)×10⁻³ Bq。 ²³⁷Np 使用 ²³⁶Pu 作为示踪剂,平均回收率为(98.8±6.7)% ; ²³⁷Np 平均流程空白为(0.23±0.08)×10⁻³ Bq,最小可探测活度为(0.72±0.15)×10⁻³ Bq。α 核素的最小可检测活度远远满足相关权威部门推荐的饮用水最大允许污染水平测试要求^[13-14]。因此,在核应急情况下,只需 4 h 即可给出分析结果;液闪测量 1 800 s,β 核素 ²⁴¹Pu 的最小可探测活度为(0.17±0.03) Bq。由于 ²⁴¹Pu 液闪探测效率较低(只有 33%),为获得小于 2 Bq/L 以下的最低可探测限,可增大样品质量和延长测量时间。因此,该方法也可应用于环境样品中难测放射性核素的分析。

表 7 列出了已报道的核应急情况下水样/尿液中锕系核素联合分析流程与制样时间。这些方法大部分具有费时(时间大于 5 h)、流程冗长、只能同时分析少量几种重要核素的缺点。部分方法

表 6 流程空白样品中难测放射性核素的分析结果

Table 6 Results of hard-to-detect radionuclides for procedural blank samples

待测核素	回收率/%	流程空白/Bq	最小可检测活度/Bq
α 核素	²³⁸ Pu	90.9±8.3	(0.40±0.29)×10 ⁻³
	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu		(0.16±0.06)×10 ⁻³
	²⁴¹ Am	98.2±8.6	(0.25±0.06)×10 ⁻³
	²⁴³⁺²⁴⁴ Cm		(0.13±0.06)×10 ⁻³
	²³⁷ Np	98.8±6.7	(0.23±0.08)×10 ⁻³
β 核素	²⁴¹ Pu		0.17±0.03

注:为 6 个平行空白流程样品分析结果,α 核素的测量时间在 150 000~172 800 s 之间,β 核素的测量时间为 1 800 s

表7 已发表的水样中锕系核素联合分析流程

Table 7 Overview of existing protocols to rapidly quantity actinides in water sample

待测核素	共沉淀方法	分离方法	制样时间/h	参考文献
U、Th、 ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu、Am	无, 蒸干	UTEVA+DGA	5	[6]
Pu、 ²⁴¹ Am、 ⁹⁰ Sr	Ca ₃ (PO ₄) ₂	阳离子交换树脂	7.5	[7]
U、Pu、Am	Fe、Ti 共沉淀+LaF 共沉淀	TRU+DGA	4.5~5	[8]
Th、Pu、Np、U、Am、Cm、Y、Sr、Fe	无, 蒸干	AGMP-1M+UTEVA+DGA+Sr+TRU	6~8	[9]
Tc、Np、Pu、U	Ca-Mg-Fe 共沉淀	TEVA, AGMP-1M, UTEVA	20	[10]

采用蒸发的方法缩小样品制备体积, 这将增加制样时间、提高在应急情况下对实验室的要求(如需要有通风橱和加热设施的实验室)。Dai 等^[9]报道了利用层析柱(AGMP-1M 树脂+UTEVA 树脂+DGA 树脂+Sr 树脂+TRU 树脂)树脂串联的方法连续同时分离同一样品中的 Pu、Np、Th、U、Am、Cm、Ln、Y、Sr、Fe 等核素, 然而该流程未采用预处理步骤(如共沉淀)去除干扰核素和杂质, 导致树脂用量大, 分离时间长, 去污能力欠佳。本工作使用 HTO 共沉淀法首先去除复杂的基质, 可在 30 min 内把 1 L 的样品体积缩小至小于 20 mL, 极大地减少了树脂等试剂使用量, 降低了分析成本。在核应急状况下, 由于样品中待测核素含量高, 因此样品分析量较少。例如, 针对小于 100 mL 的水样, 使用 12 孔真空箱, 12 个样品整个制样时间小于 3 h, 因此本流程相对于其他方法极大地缩短了制样时间。由于分离纯化的 α 放射性核素和 β 放射性核素可分别使用便于移动的 α 谱仪或液闪计数器测量, 因此, 该方法适用于在核应急状况下现场的快速分析。

3 结论

该流程针对样品量小于 1 L 的水样, 使用 HTO 共沉淀在 pH 为 8~9 的条件下实现大量的放射性杂质(如⁹⁹Tc)和复杂基质的去除, 其后利用 TEVA+UTEVA+DGA 串联树脂柱实现样品中 Pu、Np、Am、Cm 核素的同时分离纯化。其后拆分树脂, TEVA 树脂柱经浓 HCl 淋洗去除干扰核素 Th 后, 用 0.1 mol/L HCl+0.01 mol/L HF 洗脱树脂上的 Pu; 用 0.05 mol/L HCl 溶液洗脱 DGA 树脂上的 Am 与 Cm。针对样品中 Np 的分析, 当样品通过 TEVA 树脂柱后, 使用 0.1 mol/L HCl+0.01 mol/L HF 洗脱树脂上的 Pu 和 Np。样品总的制备时间(包括共沉淀、层析柱分离、 α 源的制备)只需 3 h, 可实现 Pu、Am、Cm 的同时

分离, 极大地减少了试剂、样品使用量和样品制备时间; 使用 12 孔真空盒时可便利地同时处理 12 个样品, 实现批量制样, 极大地减少了分析时间和降低了分析成本。 α 谱仪测量 48 h, ²⁴¹Am、²⁴³⁺²⁴⁴Cm、²³⁸Pu、²³⁹⁺²⁴⁰Pu 与 ²³⁷Np 的最小可探测活度分别为(0.40±0.01) mBq、(0.33±0.06) mBq、(0.72±0.34) mBq、(0.44±0.15) mBq 与(0.72±0.15) mBq。液闪计数器测量 1 800 s, ²⁴¹Pu 的最小可检测活度为(0.17±0.03) Bq。

参考文献:

- [1] Jukka L, Hou X L. Chemistry and analysis of radionuclides laboratory techniques and methodology[M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [2] International Atomic Energy Agency. Generic procedures for medical response during a nuclear or radiological emergency[S]. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 2005.
- [3] Yoon S, Ha W H, Yoo J, et al. Screening of alpha and beta-emitting radionuclides using liquid scintillation counting and monitoring procedures in radiation emergencies[J]. Health Physics, 2014, 107: 382-387.
- [4] Semkow T M, Baria A, Parekha P P, et al. Experimental investigation of mass efficiency curve for alpha radioactivity counting using a gas-proportional detector[J]. Appl Radiat Isot, 2004, 60: 879-886.
- [5] Tsroya S, Dolgin B, Pelled B, et al. Fast screening of operational aqueous samples by gross alpha and beta counting with LSC systems[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2018, 317: 1211-1221.
- [6] Wang Z T, Lin J X, Li S X, et al. Rapid method for accurate determination of actinides(U, Th, Pu and Am) in water samples for emergency response[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2018, 315: 103-110.
- [7] Sadi B B, Rinaldo C, Spencer N, et al. An ion

- chromatographic separation method for the sequential determination of ^{90}Sr , ^{241}Am and Pu isotopes in a urine sample[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 316: 179-189.
- [8] Maxwell S L, Culligan B K, Hutchison J B. Rapid determination of actinides in seawater samples[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 299: 1891-1901.
- [9] Dai X X, Kramer-Tremblay S. Five-column chromatography separation for simultaneous determination of hard-to-detect radionuclides in water and swipe samples[J]. *Anal Chem*, 2014, 86: 5441-5447.
- [10] Qiao J X, Shi K L, Hou X L, et al. Rapid multisample analysis for simultaneous determination of anthropogenic radionuclides in marine environment[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 3935-3942.
- [11] Silvia D, Boris R, L'ubomir M, et al. Rapid determination of $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am and ^{90}Sr in radioactive waste using combined SPE sorbents AnaLig® Pu02, AnaLig® Sr01 and TRU® resin[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2012, 293: 81-85.
- [12] Dai X, Christl M, Kramer-Tremblay S, et al. Determination of atto- to femtogram levels of americium and curium isotopes in large-volume urine samples by compact accelerator mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2016, 88: 2832-2837.
- [13] Health Canada, No. ISBN 0-662-35147-9, Canadian guidelines for intervention during a nuclear emergency[S]. Canada: Authority of the Minister of Health, 2003.
- [14] International Atomic Energy Agency. No. GS-R-2, preparedness and response for a nuclear or radiological emergency[S]. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 2015.
- [15] Jerome S M, Inn K G W, Watjen U, et al. Certified reference, intercomparison, performance evaluation and emergency preparedness exercise materials for radionuclides in food[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303: 1771-1777.
- [16] Maxwell S L, Culligan B, Hutchison J B, et al. Rapid fusion method for the determination of Pu, Np, and Am in large soil sample[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 305: 599-608.
- [17] Qiao J X, Hou X L, Roos P, et al. Rapid and simultaneous determination of neptunium and plutonium isotopes in environmental samples by extraction chromatography using sequential injection analysis and ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2010, 25: 1769-1779.
- [18] Harrison J J, Zawadzki A, Chisari R, et al. Separation and measurement of thorium, plutonium, americium, uranium and strontium in environmental matrices[J]. *J Environ Radioact*, 2011, 102: 896-900.
- [19] Habibi A, Vivien B B, Cossonnet C, et al. A rapid sequential separation of actinides and radiostromium coupled to ICP-MS and gas proportional counting[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 310: 217-227.
- [20] Yoon S, Ha W, Park S, et al. Improved procedure for Pu/Am, and U isotope analysis in fecal samples[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2018, 316: 1151-1155.
- [21] Luo M Y, Xing S, Yang Y G, 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.
- [22] Horwitz E P, Dietz M L, Chiarizia R, et al. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions[J]. *Anal Chim Acta*, 1995, 310: 63-78.
- [23] Horwitz E P, McAlister D R, Bond A H, et al. Novel extraction of chromatographic resins based on tetraalkyldiglycolamides; characterization and potential applications[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2005, 23: 319-344.
- [24] Currie L A. Limits for qualitative detection and quantitative determination: application to radiochemistry[J]. *Anal Chem*, 1968, 40: 586-593.