

基于 TOA 萃取色层的土壤中 $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 活度比的分析方法

杨钰宁, 武俊红, 张海玲*, 董文静, 赵东, 李永明, 唐伟

中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 江油 621907

摘要:核设施周边环境土壤样品中 $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 活度比的信息特征可用于评估核活动,为了获得准确的核素比,需要建立 $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 活度比的分析方法。在三正辛胺(TOA)萃取法分析Pu含量的基础上,考察了盐酸和硝酸洗涤以及洗涤用量对U、Th、Am等杂质元素的去除情况,并引入共沉淀步骤进行前处理流程的优化,建立起一个基于TOA萃取色层的土壤样品中 $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 活度比的分析方法。当土壤样品量为25g时,该方法Pu的化学回收率大于70%,U、Th的去污因子大于 10^4 ,Am的去污因子大于 10^3 , ^{238}Pu 的最低检测比活度为 $(6.0 \pm 1.6) \times 10^{-6}$ Bq/g, $^{239,240}\text{Pu}$ 的最低检测比活度为 $(6.4 \pm 0.4) \times 10^{-6}$ Bq/g($n=3$)。该方法可应用于环境土壤样品中 $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 活度比的分析,为军控核查和环境监测提供技术支持。

关键词: $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$; 土壤; 军控核查; 色层萃取; 三正辛胺(TOA)

中图分类号: O658.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2020)04-0270-08

doi: 10.7538/hhx.2020.YX.2019048

Analytical Method for $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ Activity Ratio Using TOA Extraction Chromatography

YANG Yu-ning, WU Jun-hong, ZHANG Hai-ling*, DONG Wen-jing,
ZHAO Dong, LI Yong-ming, TANG Wei

Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Jianguo 621907, China

Abstract: The characteristic of the $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ activity ratio in the soil samples around nuclear facilities can be used to assess the nuclear activities. In order to obtain an accurate isotope ratio, an analytical method for $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ activity ratio needs to be established. Based on the analysis procedure of plutonium activity concentration with TOA extraction, this paper was focused on the removal of impure elements such as U, Th and Am by scrubbing with proper amount of nitric acid and hydrochloric acid solutions. A co-precipitation step was introduced to optimize the pretreatment process, and a new procedure for determination of $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ activity ratio in soils was developed. For 25 g soil sample, the chemical recovery of Pu of the procedure is greater than 70%, and the decontamination factors of

收稿日期:2019-04-23;修订日期:2019-10-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21571163;21407133);中国工程物理研究院资助项目(TCSQ2018104)

作者简介:杨钰宁(1994—),女,陕西西安人,硕士研究生,辐射防护专业,E-mail: yangyuning17@gscaep.ac.cn

* 通信联系人:张海玲(1984—),女,山东潍坊人,博士,副研究员,主要从事环境放射化学研究,E-mail: zhanghailing@caep.cn

U, Th and Am are greater than 10^4 , 10^4 and 10^3 , respectively. The minimum detection activity concentrations are found to be $(6.0 \pm 1.6) \times 10^{-6}$ Bq/g for ²³⁸Pu and $(6.4 \pm 0.4) \times 10^{-6}$ Bq/g ($n=3$) for ^{239,240}Pu. This method can be widely applied to the analysis of ²³⁸Pu/^{239,240}Pu activity ratio in environmental soil samples and thus provide technical support for arms control verification and environmental monitoring.

Key words: ²³⁸Pu/^{239,240}Pu; soil; arms control verification; extraction chromatography; tri-octylamine(TOA)

20 世纪的大气层核试验和一些核设施事故,释放了大量的钚(²³⁸Pu、²³⁹Pu、²⁴⁰Pu、²⁴¹Pu等)进入环境中,其中大部分直接进入大气平流层形成全球沉降。而在核设施周围,微量的源于核活动过程产生的钚也会通过流出物扩散进入局域环境,并经长期累积形成特定的分布特征。根据国内外文献报道总结,²³⁸Pu/^{239,240}Pu活度比的信息特征可用于评估核活动^[1],其中的关键是突破痕量钚的高灵敏分析技术,获得准确的核素比值。

²³⁸Pu在环境样品中为超痕量核素,由于无法与²³⁸U区分导致难以使用质谱测量。采用 α 谱仪分析时,为了提高测量的准确性,需要使用较大量(25~50 g)的土壤进行分析,这时引入的杂质元素的量明显增大。在 α 谱图上,²⁴¹Am峰与²³⁸Pu峰完全重叠,²²⁸Th峰与²³⁸Pu峰存在部分重叠,²⁴¹Am和²²⁸Th的存在会严重影响²³⁸Pu的测量。因此,需要尽可能地去掉 U、Th、Am 等干扰元素,分离纯化出 Pu 同位素²³⁸Pu和^{239,240}Pu。

目前,针对土壤中²³⁸Pu/^{239,240}Pu活度比分析的分方法国内相关研究较少,国外有若干相关方法的报道。这些方法包括:萃取树脂法(TEVA)^[2-3]、阴离子交换树脂法(Dowex 1×4、Dowex 1×8、Dowex-1)^[4-6]、两级阴离子交换树脂法(Dowex 1×4+AG 1×4、Dowex 1×8+AG 1×8)^[1,7]、阴离子交换树脂-萃取树脂法联用(AG 1×4+TEVA)^[8]、阴离子交换树脂-萃取法联用(Dowex 1×4 与噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)萃取法联用)^[9],但是大部分方法未对 U、Th、Am 等杂质元素的去污程度进行细致的讨论,难以评估²³⁸Pu/^{239,240}Pu分析的准确性。基于三正辛胺(TOA)萃取法进行²³⁸Pu/^{239,240}Pu活度比的分析方法研究尚未有报道。本工作基于行业标准 HJ814-2016^[10]的分析钚含量的流程,通过提高 U、Th、Am 和有机质等干扰杂质的去污程度,进一步纯化钚溶液,拟建立适用于²³⁸Pu/^{239,240}Pu活

度比测量的分析方法。

土壤中²³⁸Pu/^{239,240}Pu活度比分析方法的研究,拟分为4个步骤开展(图1)。首先对 HJ814-2016 分析流程中的 TOA 萃取、盐酸洗涤、硝酸洗涤各步骤中所去除的元素进行测量确定,其次考察盐酸和硝酸洗涤体积量对各杂质元素的去污程度的影响,然后在前处理中引入共沉淀步骤进一步去除有机质并实现样品的预浓集。这三个方面的研究采用 TOA 液相萃取进行探究以缩短整个实验流程的时间。最后,使用 TOA-白色担体色层粉进行固相萃取实验,建立²³⁸Pu/^{239,240}Pu活度比的分析方法。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

TOA,成都市科龙化工试剂厂;102 白色酸洗担体,粒径 0.177~0.250 mm,天津市光复精细化工研究所;²⁴²Pu(2.0 mol/L HNO₃ 介质,活度(128±3.2) Bq)、²⁴¹Am(2.0 mol/L HNO₃ 介质,活度(360±10.8) Bq),俄罗斯 JSC Khlopin Radium Institute;标准参考土壤(IAEA-447、IAEA-385),国际原子能机构;硝酸、盐酸等其他化学试剂,纯度为分析纯,成都市科隆化学品有限公司;OCTÈTE Plus α 谱仪,美国 ORTEC 公司。

1.2 土壤采集及制样

采集川西北某两地地区土壤,按照梅花形布点法采集 5 个点位的土壤进行混合,采样深度 0~20 cm,采样时除去土表植物根茎及石块等杂物。采回的土壤样品首先于 105 °C 烘干,然后进行破碎、120 目过筛等步骤进行制样后待测。选取的两个土壤样品有机质质量分数分别为 4.50% 和 3.89%,钚的比活度分别约为 3.5×10^{-4} Bq/g 和 3.9×10^{-5} Bq/g。

1.3 土壤预处理

1) 土壤灰化

取 25 g 的土壤样品于坩埚中,加入 20 μ L

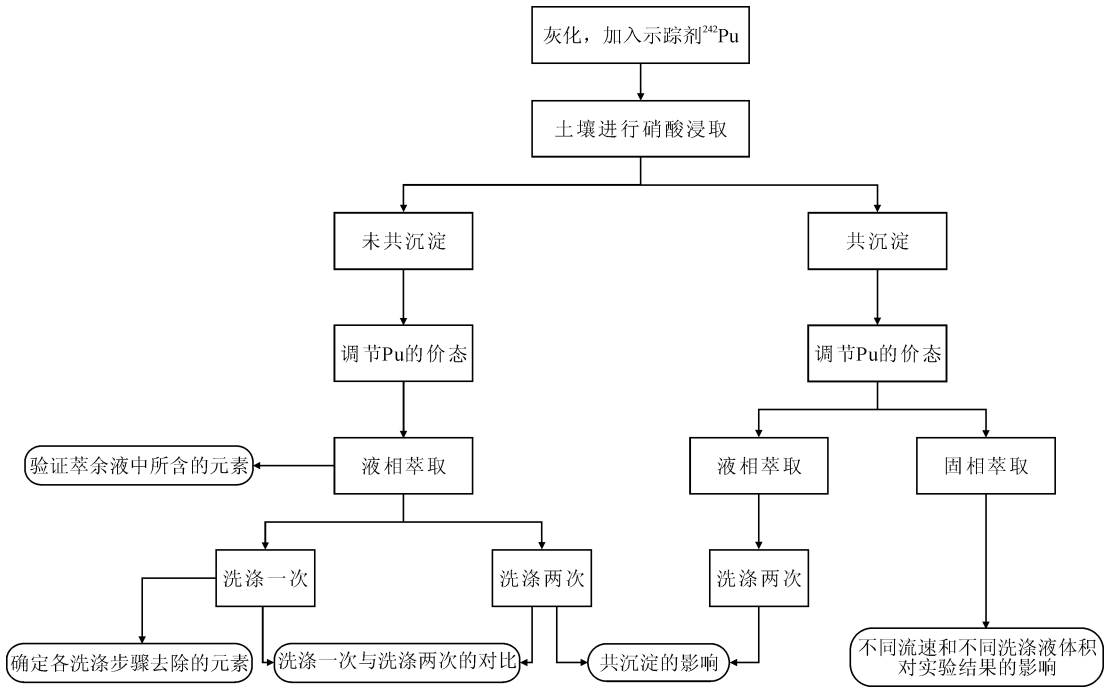


图1 $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 活度比测量的样品前处理优化流程

Fig. 1 Pretreatment optimization chart for determination of $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ activity ratio

0.153 kBq/L ^{242}Pu 标液,然后将坩埚在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉内灼烧 2 h。

2) 土壤酸浸取

将灰化后的土壤转移到 250 mL 烧杯中,缓慢加入 100 mL 8 mol/L 硝酸,搅拌均匀后放在加热板上加热煮沸 20~30 min。冷却至室温后,将浸取混浆转移至离心杯中离心 10 min (转速为 3 000 r/min),收集上层清液。用 50 mL 8 mol/L 硝酸将沉淀转移至原烧杯中加热进行二次浸取,转移离心后将两次上层清液合并。沉淀依次用 20 mL 3 mol/L 硝酸和 20 mL 水洗涤一次,离心后的上层清液与前两次的上层清液合并。

3) Pu 的价态调节

每 100 mL 的上清液中加入 1 mL 的氨基磺酸亚铁溶液(3.0 g 还原铁粉+12.0 g 氨基磺酸,用 40 mL 0.1 mol/L 硝酸溶解,过滤除去不溶物,滤液用 0.1 mol/L 硝酸定容至 50 mL)进行还原,放置反应 5~10 min 后,再加入 1.5 mL 4 mol/L 的亚硝酸钠溶液进行氧化,放置 5~10 min 后加热煮沸溶液,使过量的亚硝酸钠完全分解,然后冷却至室温。

1.4 确定萃取和洗涤步骤所去除的元素

将调价后的溶液转移至分液漏斗中,加入 10 mL 10%(体积分数)的 TOA-二甲苯溶液进行

振荡萃取 2 min,静置 5 min,收集废弃的 TOA 萃余液水相,保留有机相。分液漏斗中加入 10 mL 10 mol/L 盐酸进行振荡洗涤,静置后收集洗涤后的盐酸废液,保留的有机相中再加入 10 mL 3 mol/L 硝酸进行振荡洗涤,同样收集洗涤后的硝酸废液。

分别将 TOA 萃余液、盐酸废液和硝酸废液加热蒸干,残渣用 8 mL 0.025 mol/L 草酸+0.150 mol/L 硝酸溶液溶解后转移入电沉积槽内,调节 pH 为 1.5~2.0;将电沉积槽置于流动的冷水浴中电沉积 1 h,终止前加入 1 mL 氨水继续电沉积 1 min,断开电源,弃去电沉积液;电镀片依次用水和无水乙醇洗涤,在红外灯下烘干后,用 α 谱仪进行测量。

1.5 盐酸和硝酸洗涤量的影响

该部分研究采用液相萃取方式进行,第一份样品用 10 mL 10 mol/L 盐酸和 10 mL 3 mol/L 硝酸各洗涤一次,第二份样品用 10 mL 10 mol/L 盐酸和 10 mL 3 mol/L 硝酸各洗涤两次,然后两份样品的有机相中各加入 8 mL 0.025 mol/L 草酸+0.150 mol/L 硝酸溶液进行反萃,反萃液电沉积后, α 谱仪测量电镀片。

1.6 共沉淀的影响

该部分研究采用液相萃取方式进行。向土壤酸浸取的上层清液中缓慢加入浓氨水调节 pH 至

9~10, 搅拌 30 min 使之充分沉淀, 然后全部转移至离心杯中离心 10 min (转速为 3 000 r/min), 弃去上清液; 依次用 20 mL 6 mol/L 氢氧化钠和 20 mL 水洗涤沉淀一次, 最后沉淀用 30 mL 8 mol/L 硝酸溶液溶解 (适当加热使沉淀完全溶解), 冷却至室温。随后进行调价、萃取、洗涤、反萃和电沉积等操作。

1.7 固相萃取实验

制备 TOA-白色担体色层粉时, 向每 1.0 g 的 102 白色酸洗担体中加入 2.0 mL 10% (体积分数) 的 TOA-二甲苯溶液, 充分搅拌均匀后放置自然晾干或在红外灯下烘干, 使二甲苯挥发并呈现松散状, 用水悬浮法除去悬浮的细粉后贮存在棕色的玻璃瓶中备用。

1) 流速对固相萃取分离结果的影响

将 TOA-白色担体色层粉装入柱内 (柱高 10 cm, 直径 1 cm, 后同), 用 20 mL 8 mol/L 硝酸以 2.0 mL/min 的流速通过柱子以平衡柱内酸度; 土壤样品经过灰化、浸取、共沉淀和调价后的样品溶液分别以 2.0、1.0、0.4、0.2 mL/min 的流速通过已装好的色层柱, 用 5 mL 8 mol/L 硝酸洗涤原烧杯, 洗涤液以相同的流速通过色层柱; 随后依次 20 mL 10 mol/L 盐酸和 30 mL 3 mol/L 硝酸, 分别以 2.0、1.0、0.8、0.5 mL/min 的流速洗涤色层柱, 然后用 2 mL 蒸馏水以相同的流速洗涤色层柱, 最后用 8 mL 0.025 mol/L 草酸+0.150 mol/L 硝酸溶液分别以 1.0、0.5、0.2、0.1 mL/min 的流速解吸 Pu。将解吸液电沉积, α 谱仪测量电镀片。

2) 洗涤液体积对固相萃取分离结果的影响

将 TOA-白色担体色层粉装入柱内, 用 20 mL 8 mol/L 硝酸以 2.0 mL/min 的流速通过柱子以平衡柱内酸度; 土壤样品经过灰化、浸取、共沉淀和调价后的样品溶液以 0.2~0.4 mL/min 的流速通过已装好的色层柱, 用 5 mL 8 mol/L 硝酸洗涤原烧杯, 洗涤液以相同的流速通过色层柱; 分别用 20、35、40、50、70 mL 10 mol/L 盐酸, 再用

30 mL 3 mol/L 硝酸以 0.5~0.8 mL/min 的流速洗涤色层柱, 然后用 2 mL 蒸馏水以 0.5~0.8 mL/min 的流速洗涤色层柱, 最后用 8 mL 0.025 mol/L 草酸+0.150 mol/L 硝酸溶液以 0.1~0.2 mL/min 的流速解吸 Pu; 将解吸液电沉积, α 谱仪测量电镀片。

2 结果与讨论

2.1 TOA 萃取分离和各洗涤液去除的元素

由于 TOA 萃余液的基质非常复杂, 难以使用电镀法制源测量其中的放射性核素。从洗涤步骤去除的元素看, 10 mol/L 盐酸洗涤的元素为 Th, 3 mol/L 硝酸洗涤的元素为 U; 但在这两个步骤中均未发现 Am 的存在, 推测是因为 TOA 对 Am 的萃取能力比较弱, 大部分的 Am 存在于萃余液中。为了验证 TOA 对 Am 的萃取情况, 使用添加了已知 Am 活度的模拟土壤溶液来代替实际土壤样品进行整个流程操作, 最终测得大于 95% 的 Am 在萃余液中, 说明 TOA 对 Am 是基本不萃取的。经计算, TOA 萃取法对于 Am 的去污因子为 5.2×10^3 , 对于全球沉降土壤来说, 该去污因子下²⁴¹Am 对²³⁸Pu 的计数贡献为 0.16%~0.22%, 已满足土壤中 Am 的去污要求。但对于含 Am 量特别高的土壤, 若想进一步提高 Am 的去污因子, 可与 DGA 树脂联用, 使用 EDTA 来洗脱²⁴¹Am^[11]。

2.2 洗涤量对分离结果的影响

盐酸和硝酸洗涤次数对分离结果的影响列于表 1。由表 1 可知, 洗涤次数的增加会造成 Pu 部分损失, 其回收率由约 91% 下降至约 85%; 对于杂质元素 U, 洗涤次数的增加对 U 的去污程度没有明显提升, 去污因子基本保持在约 1.0×10^3 , 若后续固相萃取的结果中 U 未去除完全时, 洗涤体积的增大已无法进一步提升 U 的去除效果, 应考虑使用树脂联用等方法来去除 U; 当盐酸的洗涤次数增加时, Th 的去污因子增加至原来的 3 倍,

表 1 洗涤一次与洗涤两次对分离结果的影响

Table 1 Effects of washing once and washing twice of hydrochloric acid and nitric acid on separation results of plutonium

洗涤次数	Pu 回收率/%	DF(U)	DF(Th)	²³⁸ Pu/ ^{239,240} Pu 活度比
洗涤一次	90.7±2.7	1.4×10^3	3.3×10^3	0.038±0.001
洗涤两次	84.9±3.6	1.7×10^3	9.6×10^3	0.032±0.001

说明增大盐酸体积会提高对Th的去除效果,所以为了尽可能地去除 ^{228}Th 的干扰,固相萃取时应增大盐酸洗涤的体积。

2.3 共沉淀对分离结果的影响

国内外关于钚的分析方法中,为了提高镀源质量和能谱分辨率,大部分流程均采用共沉淀来去除有机质和杂质元素,所使用的沉淀剂有氯化镧、氯化钙、草酸钙、磷酸铋等。本研究借鉴的是Xing等^[12]的共沉淀方法,选择氨水作为共沉淀剂,但是pH有所改变。Xing等^[12]在实验中以氨水为共沉淀剂时选择pH=8~9是为了去除Ca、Mg等干扰质谱分析的金属离子(pH>10时Ca、Mg会形成沉淀)。本工作采用 α 能谱分析,由于TOA对Ca、Mg等金属离子的萃取能力较弱,因此少量盐分的存在基本不影响最终的分析结果,且发现pH=9~10时的Pu回收率更高,且更稳定。因此本工作以氨水为共沉淀剂时选择pH=9~10。

共沉淀对分离结果的影响列于表2。由表2

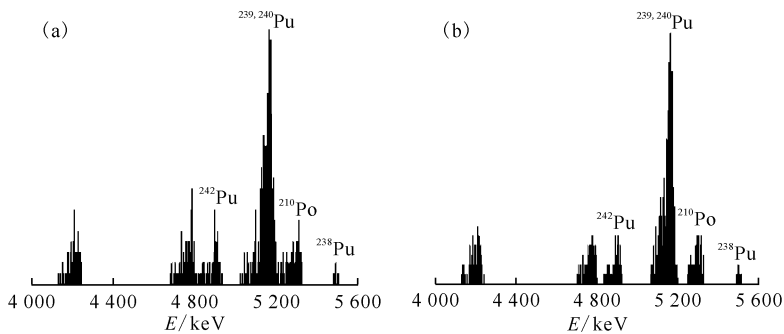
结果可看出,共沉淀对本实验中的两个土壤样品的最终实验结果无太大影响,整个流程的Pu回收率、U和Th的去污因子、 $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 活度比均比较相近。但是Pu溶液的 α 谱图存在明显差异(图2)。由图2可看出,未采用共沉淀处理时, $^{239,240}\text{Pu}$ 的峰宽是215 keV,引入共沉淀后, $^{239,240}\text{Pu}$ 的峰宽为120 keV,分辨率明显提高,利于准确读取其计数。共沉淀主要是去除了溶解性有机质和不易沉淀的盐分等杂质,提高了后续萃取和镀源的质量,引入共沉淀后的电镀片相对更干净。共沉淀步骤非常适合于分析腐殖质含量高的土壤样品,因为在此类样品中 ^{210}Po 的含量比较高,在 α 谱图上 ^{210}Po 峰可能会与 $^{239,240}\text{Pu}$ 峰发生部分重叠或完全重叠,共沉淀有利于减小 ^{210}Po 对 $^{239,240}\text{Pu}$ 的计数干扰。此外,共沉淀可以将约150 mL硝酸浸提液浓缩至30 mL,实现预浓集,从而缩短样品分析的时间。因此,最终在固相萃取流程中将引入共沉淀步骤,提高各核素谱峰的分辨率。

表2 共沉淀对分离结果的影响

Table 2 Effects of introduction of co-precipitation on separation results of plutonium

土壤样品	洗涤次数	Pu回收率/%	DF(U)	DF(Th)	$^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 活度比
1	洗涤两次	82.3±0.7	1.6×10^3	4.9×10^4	0.033±0.001
	共沉淀+洗涤两次	79.7±1.3	1.5×10^3	3.9×10^4	0.031±0.001
2	洗涤两次	68.2±2.2	1.7×10^3	7.9×10^4	0.035±0.002
	共沉淀+洗涤两次	72.0±1.0	1.4×10^3	7.9×10^4	0.036±0.002

注:n=2



(a)——未引入共沉淀步骤,(b)——引入共沉淀步骤

图2 有、无引入共沉淀步骤的 α 谱图

Fig. 2 Alpha spectra of elution without (a) and with (b) introduction of co-precipitation step

2.4 固相萃取分离结果

1) 流速对固相萃取分离的影响结果
流速对钚的化学回收率的影响示于图3。由

图3可知,随着流速的减慢,钚的化学回收率逐渐增大。由于环境土壤样品中 ^{238}Pu 含量通常极低,为了得到更加准确的 $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ 活度比,需要

较高的回收率以获得更多²³⁸Pu计数,因此最终选取样品溶液以 0.2~0.4 mL/min 的流速通过色层柱,洗涤液以 0.5~0.8 mL/min 的流速洗涤色层柱,解吸液以 0.1~0.2 mL/min 的流速解吸 Pu。

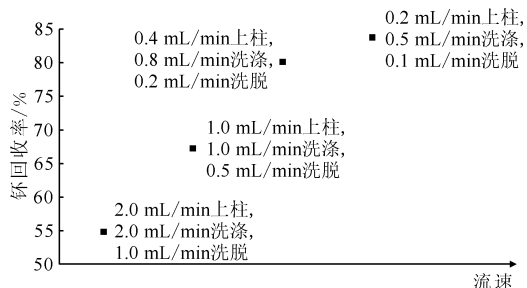


图3 流速对钚的化学回收率的影响

Fig. 3 Effects of flow rates on chemical recovery of plutonium

2) 洗涤液体积对固相萃取分离的影响结果
洗涤液体积对上柱分离结果的影响列于表3。由表3可知,当硝酸的体积为30 mL时,U的去污因子可以保持在大于 6.7×10^4 的水平上,说明30 mL的硝酸洗涤液可以很好地去除U,所以硝酸的体积定为30 mL。而当盐酸的体积分别为20、35、40 mL时,Th的去污因子均在 10^3 水平,仍有²²⁸Th存在干扰²³⁸Pu的计数,所以需要继续增大盐酸体积来去除Th。将盐酸体积增大至50 mL后,Th的去污因子由 10^3 水平增至 10^4 水平,Th的去除效果有了明显提高,²³⁸Pu/^{239,240}Pu活度比值也有所下降,而当盐酸体积为70 mL时,各实验结果均未发生明显变化。因此,盐酸体积为50 mL时即可满足杂质元素的去除要求,结果准确度较高。

表3 洗涤液体积对固相萃取分离结果的影响

Table 3 Effects of washing volume of hydrochloric acid and nitric acid on separation results using solid phase extraction

洗涤液	Pu 回收率/%	DF(U)	DF(Th)	²³⁸ Pu/ ^{239,240} Pu活度比
20 mL 盐酸+30 mL 硝酸	83.7±3.4	$>6.7 \times 10^4$	1.6×10^3	0.038±0.002
35 mL 盐酸+30 mL 硝酸	79.7±2.9	$>6.7 \times 10^4$	3.6×10^3	0.036±0.002
40 mL 盐酸+30 mL 硝酸	75.2±0.8	$>6.7 \times 10^4$	5.2×10^3	0.035±0.001
50 mL 盐酸+30 mL 硝酸	73.8±1.7	$>6.7 \times 10^4$	1.5×10^4	0.031±0.001
70 mL 盐酸+30 mL 硝酸	68.1±3.9	$>6.7 \times 10^4$	1.6×10^4	0.030±0.002

注:n=2

2.5 最低检测活度

最低检测活度(MDA)计算公式^[13]如下:

$$MDA = \frac{k^2 + 2k\sqrt{2B}}{tR\epsilon F}$$

式中:MDA,最低检测活度,mBq;k为1.645,表示95%的置信区间;B为空白样中²³⁸Pu或^{239,240}Pu的本底计数;R为钚的回收率;t为测量时间,s;ε为仪器探测效率;F为换算系数, 10^{-3} 。

MDA的测量使用的模拟土壤样品参照文献[14]进行配制,加入²⁴²Pu作为示踪核素,再根据2.4节优化后的固相萃取条件进行1.7节所示的整个流程的分离操作,最终结果列于表4。由表4可知,整个流程的回收率为82.7%~93.5%,平均值为 $(88.4 \pm 5.4)\%$,²³⁸Pu的最低检测活度为 (0.15 ± 0.04) mBq,^{239,240}Pu的最低检测活度为 (0.16 ± 0.01) mBq。即土壤样品量

为25 g时,²³⁸Pu的最低检测比活度为 $(6.0 \pm 1.6) \times 10^{-6}$ Bq/g,^{239,240}Pu的最低检测比活度为 $(6.4 \pm 0.4) \times 10^{-6}$ Bq/g。

表4 MDA测量结果

Table 4 Measurement results of MDA

模拟土壤样品	Pu 回收率/%	MDA/mBq	
		²³⁸ Pu	^{239,240} Pu
1	82.7	0.19	0.16
2	89.1	0.15	0.15
3	93.5	0.11	0.17
		(88.4 ± 5.4)	(0.15 ± 0.04) (0.16 ± 0.01)

注:括号中为平均值

针对²³⁸Pu和^{239,240}Pu的分析, Kim等^[15]、Rubio Montero等^[4]和Mietelski等^[6]使用阴离子交换

树脂进行分离,钚的化学回收率分别为 45%~75%、20%~50%和(73.8±19.4)%,但均未给出具体的²²⁸Th和²⁴¹Am的去污因子。罗茂益等^[3]采用 TEVA 树脂来分离 Pu,其化学回收率可达到(90.9±8.3)%($n=6$),²³⁸Pu的最小可检测活度为(0.72±0.34) mBq,^{239,240}Pu的最小可检测活度为(0.44±0.15) mBq,均高于本方法中²³⁸Pu和^{239,240}Pu的最低检测活度。Xu等^[8]使用 AG 1×4 树脂与 TEVA 树脂联用的方法进行分离,其化学回收率为 33%~80%, α 谱测量 3 d 的检出下限很低,为 0.05 mBq,但相对于本实验建立的方法来说分析流程较复杂。而 Hölgye 等^[9]先使用 Dowex 1×4 树脂进行分离,在 9 mol/L 盐酸介质下上柱,用 1.2 mol/L 盐酸和 $\omega=30\%$ 过氧化氢洗脱 Pu,随后再进行氟化镧共沉淀和 TTA 液相萃取,最终²⁴¹Am 去污因子大于 10^5 ,²²⁸Th 去污因子大于 10^4 ,²¹⁰Po 去污因子大于 10^4 ,高的去污因子说明该方法对于杂质元素的去除更加干净,但是该方法存在流程复杂、步骤繁琐、分析时间较长的缺点。与上述方法相比,TOA 萃取色层法流程简单、分析时间短,U、Th 的去污因子可达到 10^4 水平,Am 的去污因子大于 10^3 ,满足环境土壤中²³⁸Pu和^{239,240}Pu的分析要求。

2.6 标准样品结果验证

为了验证该分析方法的准确性,选用 IAEA-447 和 IAEA-385 两种标准参考土壤来进行分析。各称取 2 g 标准土壤样品后,根据 2.4 节优化后的固相萃取条件进行 1.7 节所示的整个流程的分离操作,结果列于表 5。如表 5 所示,最终两个标准样品的实验测得值均在标准值的不确定度范围内,说明该分析方法准确可靠。

表 5 标准参考土壤样品分析结果

Table 5 Analysis results of standard reference soil samples

标准参考 土壤样品	²³⁸ Pu/ ^{239,240} Pu活度比	
	标准值 ¹⁾	实验值
IAEA-447	0.026±0.004	0.025±0.003
IAEA-385	0.124±0.010	0.128±0.004

注:1) 标准值根据衰变校正至 2019.10.1

2) $n=4$

2.7 方法适用性分析

本工作各实验中均选取两组平行土壤样品进行分析,分析结果具有较好的一致性,说明采集处

理后的土壤样品均匀性良好,25 g 取样的分析结果可代表取样点的真实值。

由于本工作所分析的实际土壤样品为环境中普遍 U、Th、Am 含量和较低有机质的常规土壤样,标准参考土壤 IAEA-447 为高 U、Th、Am 和高有机质的苔藓-土壤混合物,IAEA-385 为高 U、Th、Am 的河岸沉积物,根据本工作分析结果可知,各样品的 Pu 回收率和杂质去污效果均良好,因此该分析方法可适用于以上类型的土壤。对于 Am、Th 含量特别高的土壤,则需要进一步优化该方法的实验参数。

3 结论

本工作在现有的 TOA 萃取色层法分析 Pu 含量的基础上,加入共沉淀步骤,实现土壤酸浸溶液的预浓集和提高 α 谱图上各核素峰的分辨率;增大盐酸洗涤量,提高干扰核素 Th 的去污因子,最终建立起基于 TOA 萃取色层的土壤中²³⁸Pu/^{239,240}Pu活度比的分析方法。该流程对钚的回收率大于 70%,对 U、Th 的去污因子大于 10^4 ,对 Am 的去污因子大于 10^3 。土壤样品量为 25 g 时,²³⁸Pu 的最低检测比活度为(6.0±1.6)× 10^{-6} Bq/g,^{239,240}Pu 的最低检测比活度为(6.4±0.4)× 10^{-6} Bq/g($n=3$)。

参考文献:

- [1] Turner M, Rudin M, Cizdziel J, et al. Excess plutonium in soil near the Nevada Test Site, USA[J]. Environ Pollut, 2003, 125(2): 193-203.
- [2] Ketterer M E, Hafer K M, Mietelski J W. Resolving Chernobyl vs. global fallout contributions in soils from Poland using plutonium atom ratios measured by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. J Envir Radioact, 2004, 73(2): 183-201.
- [3] 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.
- [4] Rubio Montero M P, Martin Sánchez A, Crespo Vázquez M T, et al. Analysis of plutonium in soil samples[J]. Appl Radiat Isotopes, 2000, 53(1-2): 259-264.
- [5] Lee M H, Clark S B. Activities of Pu and Am isotopes and isotopic ratios in a soil contaminated by weapons-grade plutonium[J]. Envir Sci Technol, 2005, 39(15): 5512-5516.
- [6] Mietelski J W, Olech M A, Sobiech-Matura K, et al.

- ^{137}Cs , ^{40}K , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{90}Sr in biological samples from King George Island (Southern Shetlands) in Antarctica[J]. *Polar Biology*, 2008, 31(9): 1081-1089.
- [7] Jiang F S, Lee S C, Bakhtiar S N, et al. Determination of thorium, uranium and plutonium isotopes in atmospheric samples[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1986, 100(1): 65-72.
- [8] Xu Y, Qiao J, Hou X, et al. Determination of plutonium isotopes (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu) in environmental samples using radiochemical separation combined with radiometric and mass spectrometric measurements[J]. *Talanta*, 2014, 119: 590-595.
- [9] Hölgge Z. Determination of plutonium, americium and curium in airborne effluents of nuclear power plants[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 1990, 141(1): 101-106.
- [10] 环境保护部辐射环境监测技术中心. HJ814-2016 水和土壤样品中钚的放射化学分析方法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
- [11] 张积桥, 杨金玲, 丁有钱, 等. DGA 树脂萃取色层法分析土壤样品中的 ^{241}Am [J]. *核化学与放射化学*, 2016, 38(5): 303-307.
- [12] 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.
- [13] Gagné A, Surette J, Kramer-Tremblay S, et al. A bioassay method for americium and curium in feces[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 295(1): 477-482.
- [14] 吉艳琴. 环境样品中痕量铀、钍、镭和钚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.
- [15] Kim C S, Lee M H, Kim C K, et al. ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{238}Pu concentrations in surface soils of Korea[J]. *J Envir Radioact*, 1998, 40(1): 75-88.