

基于 α 谱的尿中 ^{237}Np 的测量方法

文 雯^{1,2}, 王 孟^{1,*}, 娄海林², 文富平²

1. 南华大学 核科学技术学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 中国原子能科学研究院 核安全研究所, 北京 102413

摘要: ^{237}Np 属于高毒组核素, 吸入人体后, 会产生内照射危害。基于尿样中 ^{237}Np 的分析测量既是常规监测的重要手段, 也是研究职业工作人员人体 ^{237}Np 剂量水平的关键方法, 通过共沉淀预浓集, 讨论了尿样中 ^{237}Np 的前处理过程, 系统地研究了 TEVA 萃取色谱树脂分离纯化和电沉积过程对 ^{237}Np 化学回收率的影响。结果表明: 该法对 ^{237}Np 的化学回收率可达 88.5%, 方法检测限为 2.55×10^{-5} Bq/L。该分析方法满足常规监测要求, 适用于大体积尿样中 ^{237}Np 的监测评价。

关键词: ^{237}Np ; 尿样; α 谱仪

中图分类号: X837 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2022)05-0558-07

doi: 10.7538/hhx.2022.YX.2021071

Measurement of ^{237}Np in Urine Based on Alpha Spectrometer

WEN Wen^{1,2}, WANG Meng^{1,*}, LOU Hai-lin², WEN Fu-ping²

1. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(133), Beijing 102413, China

Abstract: ^{237}Np is a highly toxic nuclide, which can cause internal exposure hazards after inhalation. The analysis of ^{237}Np based on urine samples is an important method for routine monitoring, as well as a key method for studying the dose level of ^{237}Np in the human body of professional workers. The pretreatment process of ^{237}Np in large-volume urine samples, pre-concentration by co-precipitation, and the effect of TEVA resin separation and purification and electrodeposition on the chemical recovery of ^{237}Np were systematically studied and discussed. The research results show that the chemical recovery of the experimental method can reach 88.5%, and the detection limit of the method is 2.55×10^{-5} Bq/L. This analysis method meets the requirements of routine monitoring and is suitable for monitoring and evaluating ^{237}Np in large-volume urine samples.

Key words: ^{237}Np ; urine; alpha spectrometer

由于 20 世纪 50—60 年代大气核武器试验、核燃料后处理厂的排放以及核电站事故(1986 年切尔诺贝利事故), 向环境中释放了大量的放射性

铀系元素 Np、Pu、Am 等, 造成环境的放射性污染^[1]。据统计, 由于核武器试验、核电站、乏燃料后处理厂排放以及核事故等人类核活动, 全球大

约有 4.0×10^{13} Bq ^{237}Np ^[2]被释放到环境中。随着商业核能的发展, ^{237}Np 总量不断增加,尽管与其他放射性核素相比, ^{237}Np 在环境样品和高放射性核废物中的浓度非常小,但从长期来看, ^{237}Np 将是此类废物中残留的最危险物质^[3-5]。

在放射性废物中 ^{237}Np 的活度浓度相比于Am和Pu来说比较低,但 ^{237}Np 在环境中易于迁移,较Pu和Am等超铀元素具有更高的迁移性和生物吸附性^[6-9],因此随着食物链的迁移进入人体后,易对周围组织产生 α 辐射危害。同时,在放射源生产、反应堆检修、乏燃料后处理等开放性操作环境中的工作人员可能会吸入 ^{237}Np ,在人体内产生内照射危害^[10]。即使人体内的 ^{237}Np 在低剂量水平下也可能会引发恶性肿瘤,且通过促排也难以将其完全排出,若引发肿瘤,便难以治愈^[11]。

为工作人员的身体健康考虑,有必要对 ^{237}Np 的职业照射进行常规监测,确保工作人员受到的照射不超标^[12]。人体吸收的Np主要经尿液排出,对尿液中的 ^{237}Np 进行分析测定是一种间接监测方法^[13]。在 ^{237}Np 的分析过程中,需要加入一种示踪剂示踪其化学回收率。理想情况下,通常加入待测核素的同位素示踪化学回收率, ^{237}Np 的同位素示踪剂一般是 ^{239}Np 、 ^{235}Np 和 ^{236}Np ,其中 ^{239}Np 是 β 核素,半衰期短($T_{1/2} = 2.35$ d),一般使用 γ 谱仪测量,需要定期制备和标定,费时费力^[14]; ^{235}Np 和 ^{236}Np 半衰期较长,是较为合适的示踪剂,但制备 ^{235}Np 的副反应中会产生 ^{237}Np ,会干扰低水平 ^{237}Np 的测量,而 ^{236}Np 的生产成本高,不易获取^[15]。因此,在实验中会选择非同位素示踪剂 ^{236}Pu 或 ^{242}Pu 示踪 ^{237}Np 的化学回收率。Np和Pu同属锕系元素,由于Np(6.27 eV)和Pu(6.03 eV)的第一电离能相近,以及Np(IV)(90 pm)和Pu(IV)(92 pm)离子半径接近的性质,四价Np和Pu在 HNO_3 和HCl介质中具有相似的化学行为^[16]。因此,在国内外 ^{237}Np 的分析研究中,以 α 谱仪进行测量时,由于 ^{242}Pu 的 α 能谱峰与 ^{237}Np 的 α 能谱峰接近,从而广泛使用 ^{236}Pu 作为 ^{237}Np 的示踪剂^[17-19]。 ^{237}Np 和 ^{236}Pu 均为 α 核素, α 谱仪灵敏度高和分辨率好,对仪器运行条件要求低,操作简便,可以满足两者的常规分析要求。目前关于 ^{237}Np 的分析已向着灵敏、精确和快速的方向发展,但国内以尿样为样本对 ^{237}Np 的监测分析研究较少。本工作对尿液中 ^{237}Np 的分析分为化学前处理和 α 谱仪测量两个部分,以 ^{236}Pu 作为示踪剂

示踪 ^{237}Np 的化学回收率、以 α 谱仪为测量方法,系统地研究大体积尿样中 ^{237}Np 的分析方法。通过磷酸盐共沉淀预浓集尿中的锕系元素,TEVA萃取色谱树脂分离纯化,电沉积法制备测量源,采用 α 谱仪测量,计算 ^{237}Np 的化学回收率和浓度,探究确定最佳条件,建立准确的分析流程。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TEVA萃取色谱树脂:粒径为100~150 μm ,法国Triskem公司;Eesemble-8 PIPS α 谱仪,美国ORTEC公司;萃取色层柱:内径为5 mm,高150 mm,自制;DH171BE-3型直流电源,0~3 A,北京大华无线电仪器厂;四联电沉积槽,内径为14 mm、高70 mm,自制;HZT-A+200型分析天平,精度0.1 mg,福州华志科学仪器有限公司;4-5N低速常温离心机,湖南恒诺仪器有限公司。

88.9 Bq/L ^{237}Np 标准溶液、30 Bq/L ^{236}Pu 标准溶液,英国国家物理实验室,使用前均进行活度标定;1 000 $\mu\text{g/L}$ 铀标准溶液,核工业北京化工冶金研究院;其他化学试剂均为分析纯,中国国药集团化学试剂有限公司;尿液样品为未从事放射性操作的普通人的24 h尿样。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 取1.6~2.0 L尿样,分别加入30 mL浓 HNO_3 和20 mL 30%(质量分数) H_2O_2 ,再加入 ^{236}Pu 标准溶液作为示踪剂,在电加热板上加热煮沸40 min至尿样为澄清透明状。

1.2.2 共沉淀 余耀先等^[20]研究了磷酸铋共沉淀富集浓缩 ^{237}Np ,采用三月桂胺-聚三氯乙烯色层柱进行分离纯化, α 谱仪测量。共沉淀过程中,加入的铋载体质量达300 mg,易造成沉淀溶解不完全,引入的铋元素可能增加实验的不确定性。Qiao等^[17-18]研究了 MnO_2 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀对Np化学回收率的影响,使用 MnO_2 共沉淀过程中pH值的准确控制是保证高化学回收率的关键,pH值存在偏差易导致化学回收率大幅度下降。采用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀法的研究发现, ^{237}Np 化学回收率仅为50%~65%。Maxwell等^[19]使用磷酸钙共沉淀法载带尿样中的锕系元素,分析测量得到 ^{237}Np 化学回收率在90%以上。本工作选择磷酸盐共沉淀进行富集浓缩,将1.2.1节消解酸化后的尿样置于恒温90 $^\circ\text{C}$ 下,加入5 mL磷酸,在磁力搅拌器作用下,边搅拌边加入氨水,调

节 pH 为 8~9, 继续搅拌 40 min, 静置 2 h 以上, 4 000 r/min 离心 5 min, 弃去上清液。加入 30 mL 浓 HNO₃ 和 20 mL 30% H₂O₂ 溶解沉淀, 加热至近干, 呈白色残渣。再用 15 mL 3 mol/L HNO₃ 溶解尿样残渣, 依次加入 0.5 mL 2 mol/L 盐酸羟胺、1 mol/L (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ 和 4 mol/L NaNO₂ 将尿中的 Np 和 Pu 调节为 Np(IV) 和 Pu(IV), 搅拌 10 min 使充分反应后, 在 30 min 内上柱, 防止 Np(IV) 被氧化为 Np(V)。

1.2.3 TEVA 树脂柱分离纯化 Np 和 Pu Horwitz 等^[21] 研究了 HNO₃ 介质下 Np、Pu、Th 等锕系元素在 TEVA 树脂上的吸附行为。在 3 mol/L HNO₃ 条件下, TEVA 树脂对 Np(IV) 和 Pu(IV) 的分配系数达到最大 (K' 为 $10^3 \sim 10^4$), U 的分配系数 $K' < 10$ 。随着酸度的降低, Np(IV) 和 Pu(IV) 的分配系数降低 ($K' < 10$), 从而解吸出 Np 和 Pu。因此, 本工作使用 TEVA 萃取色谱树脂进行分离纯化, 用 30 mL 3 mol/L HNO₃ 预处理树脂。将 1.2.2 节的尿样转移至树脂柱中, 并用 15 mL 3 mol/L HNO₃ 分多次洗涤烧杯, 洗涤液转移至树脂柱中, 以 0.5 mL/min 的流速完全通过树脂后, 再用 30 mL 8 mol/L HNO₃ 冲洗去除 U, 用 30 mL 9 mol/L HCl 冲洗去除 Th, 然后用 15 mL 0.1 mol/L HCl-0.05 mol/L HF 在 0.5 mL/min 的流速下解吸得到 Np 和 Pu。

1.2.4 电沉积制备样品源 采用 (NH₄)₂SO₄ 为电沉积液进行电镀。将 1.2.3 节步骤中解吸得到的纯化溶液蒸至近干, 加入 5 mL 0.36 mol/L NaHSO₄-1 mol/L H₂SO₄ 溶液溶解, 将尿样的盐酸体系转为硫酸体系, 蒸至近干。将尿样残渣用 10 mL (NH₄)₂SO₄ 电沉积液分多次溶解, 转移至电沉积槽, 加入 1~3 滴百里酚蓝指示剂, 加入氨水调节 pH 为 2.0~2.5。插入铂丝作为阳极, 不锈钢片作为阴极, 连接循环水进行冷却, 接通电源, 在恒流下进行电沉积, 终止前加入 1 mL 浓氨水, 继续电沉积 1 min; 电沉积结束后, 切断电源, 立即倒出电沉积残液, 取出阴极片并用去离子水和乙醇洗涤; 再将其置于电热板上烘干, 备用待测。在该过程中为了验证 Np 和 Pu 的化学行为一致性, 研究了不同因素对两者的影响。实验采用水溶液为介质进行研究, 在电沉积管中加入 (NH₄)₂SO₄ 溶液, 准确加入 100 μL ²³⁷Np 标准溶液 (8.89 mBq) 和 100 μL ²³⁶Pu (3 mBq) 标准溶液, 电沉积一定时间。采用控制变量法, 分别对

(NH₄)₂SO₄ 溶液浓度、电流密度和电沉积时间进行探讨 ($n=5$)。

1.2.5 α 谱仪测量 将 1.2.4 节制备的 α 样品源置于 8 道高分辨 α 谱仪测量, 计算 ²³⁷Np 的化学回收率和浓度。

1.2.6 ²³⁷Np 的化学回收率和放射性活度浓度 ²³⁷Np 的化学回收率 (Y) 按照式 (1) 进行计算。

$$Y = \frac{n_s - n_0}{EA_0} \quad (1)$$

式中: n_s , 样品源中 ²³⁶Pu 相应通道区的计数率, s⁻¹; n_0 , ²³⁶Pu 相应通道区的本底计数率, s⁻¹; E , α 谱仪对 ²³⁷Np 标准平面电镀源的探测效率, %; A_0 , 示踪剂 ²³⁶Pu 加入活度, Bq。尿样中 ²³⁷Np 的放射性活度浓度按照式 (2) 进行计算。

$$C = \frac{n_c - n_1}{EYV} \quad (2)$$

式中: C , ²³⁷Np 的放射性活度浓度, Bq/L; n_c , 样品 ²³⁷Np 相应通道区的计数率, s⁻¹; n_1 , 测定 ²³⁷Np 相应通道区的本底计数率, s⁻¹; V , 分析尿样的体积, L。

2 结果与讨论

2.1 分离纯化过程对化学回收率的影响

分别考察不同上柱酸度和解吸体积对化学回收率的影响, 以确定最佳分离纯化条件。

2.1.1 上柱酸度 对 1.2.2 节步骤中不同上柱酸度对化学回收率的影响进行了讨论。取未从事放射性操作的普通人员 24 h (1.6~2.0 L) 尿样, 平均分成 5 等份, 尿样前处理和共沉淀完成后, 分别用 1、2、3、4、5 mol/L HNO₃ 溶液溶解尿样残渣, 加入 100 μL ²³⁷Np 标准溶液 (8.89 mBq) 和 100 μL ²³⁶Pu (3 mBq) 示踪剂。料液上柱, 用 8 mol/L HNO₃ 和 9 mol/L HCl 冲洗去除 U 和 Th, 再用 0.1 mol/L HCl-0.05 mol/L HF 洗脱得到 Np 和 Pu。通过 (NH₄)₂SO₄ 体系电沉积制备测量源, 置于 α 谱仪测量, 计算 ²³⁷Np 和 ²³⁶Pu 的化学回收率, 结果示于图 1。由图 1 可知: 在 1~3 mol/L HNO₃ 下, Np 和 Pu 的化学回收率随 HNO₃ 浓度的升高而增加; 在 3~5 mol/L HNO₃ 浓度下, 通过加标实验, ²³⁷Np 和 ²³⁶Pu 的化学回收率随浓度的升高而达到稳定, 经 5 次重复实验, 化学回收率可维持在 80%~95%。同时, 该实验表明在分离纯化过程中 ²³⁶Pu 和 ²³⁷Np 的化学性质相似, 通过 ²³⁶Pu 示踪 ²³⁷Np 的化学回收率误差小, 结果较准确。由

于洗脱酸度较低,为了保证低酸度条件下可以高效地解吸出 Np 和 Pu,本工作中上柱酸度选择 3 mol/L HNO_3 。

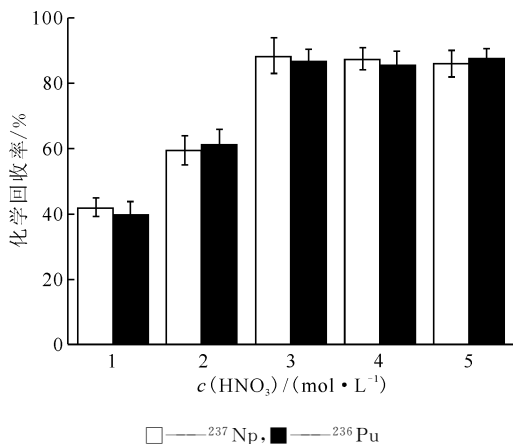


图1 上柱酸度的变化对化学回收率的影响

Fig. 1 Effect of acidity of upper column on chemical recovery

2.1.2 解吸体积 讨论 1.2.3 节步骤中解吸 Np 和 Pu 的解吸体积,确定化学回收率最高时的解吸体积。同样,取未从事放射性操作的普通人员 24 h(1.6~2.0 L)尿样,待尿样前处理和共沉淀完成后,用 3 mol/L HNO_3 溶液溶解尿样残渣,加入 100 μL ^{236}Pu (3 mBq)示踪剂。TEVA 树脂柱进行分离纯化,用 8 mol/L HNO_3 和 9 mol/L HCl 去除 U 和 Th 等杂质后,用 15 mL 0.1 mol/L HCl -0.05 mol/L HF 以 0.5 mL/min 的速率解吸,每 2 mL 接 1 个样品进行电沉积制备测量源,用于 α 谱仪测量,计算化学回收率,结果示于图 2。由图 2 可知:随着解吸体积的增加, ^{237}Np 的化学回收率增大;当解吸体积为 12 mL 时,解吸

过程的总化学回收率达到最大。重复 5 次实验,按照式(3)计算标准偏差(s), $s < 10\%$ 。因此,当解吸体积大于 12 mL 时,可以将 Np 和 Pu 完全解吸出来,本工作中选择 15 mL 解吸液即可。

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \quad (3)$$

式中: N ,尿样个数($N \geq 5$); X_i ,尿样 1,2,……, i ,……, N 的测量值; \bar{X} ,所有尿样测量值的平均值。

2.2 电沉积参数的选择

由于本工作中使用非同位素示踪剂 ^{236}Pu 监测 ^{237}Np 的化学回收率,在电沉积实验中主要讨论电沉积液浓度、电流密度和电沉积时间对 Np 和 Pu 电沉积率的影响。

2.2.1 电沉积液浓度的选择 按照 1.2.4 节步骤中的条件不变,改变 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液的浓度,观察电沉积率(Y')的变化。结果列入表 1。由表 1 可知, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液浓度在 0.1~0.4 mol/L 时,Np 和 Pu 的电沉积率均大于 96%。但随着 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度的升高,源层颜色加深,导致其他一些稳定的金属阳离子形成不溶的氢氧化物,造成 Np 和 Pu 的电沉积率下降。因此,本实验选择 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度为 0.1 mol/L。

表 1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度对 Np 和 Pu 电沉积率的影响

Table 1 Influence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ concentration on electrodeposition rate of Np and Pu

$c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$Y'(\text{Np}) / \%$	$Y'(\text{Pu}) / \%$
0.1	98.39 ± 3.10	99.42 ± 1.63
0.2	99.22 ± 4.05	98.89 ± 2.64
0.3	96.62 ± 1.93	97.82 ± 2.02
0.4	97.30 ± 3.33	98.08 ± 3.91
0.5	95.16 ± 3.48	96.74 ± 4.13
1.0	90.13 ± 2.23	91.18 ± 3.52

注:电流密度为 0.6 A/cm^2 ,电沉积时间为 60 min, $n=5$

2.2.2 电流密度对电沉积的影响 取 8 个电沉积管,根据 1.2.4 节步骤操作,其他条件不变,改变电流密度,研究电流密度对 Np 和 Pu 电沉积率的影响,结果示于图 3。由图 3 可知:当电流密度在 0.3~0.7 A/cm^2 时, $Y'(\text{Np})$ 和 $Y'(\text{Pu})$ 均大于 97%;当电流密度大于 0.7 A/cm^2 时,电镀片出现源层分布不均匀的颗粒现象, $Y'(\text{Np})$ 和 $Y'(\text{Pu})$ 有所降低。在本工作中选择电流密度为 0.6 A/cm^2 。

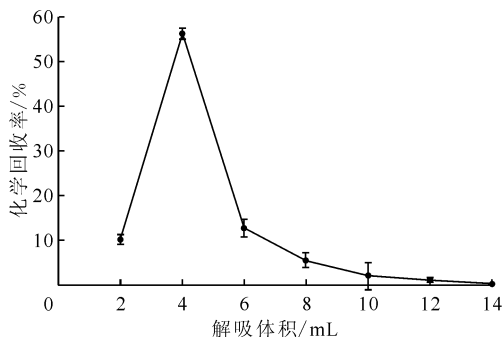


图2 解吸体积对化学回收率的影响

Fig. 2 Effect of desorption volume on chemical recovery

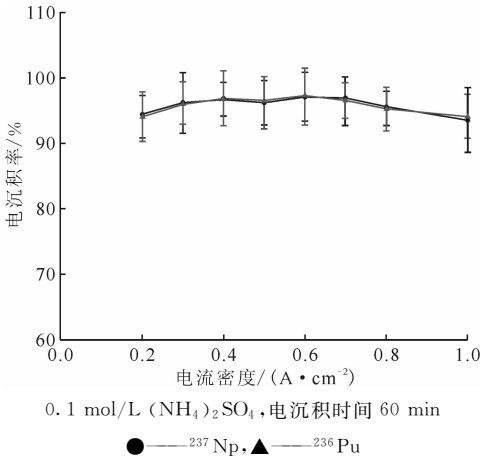


图3 电流密度对 Np 和 Pu 电沉积率的影响
Fig. 3 Influence of current density on electrodeposition rate of Np and Pu

2.2.3 电沉积时间对电沉积的影响 取 8 个电沉积管,根据 1.2.4 节步骤操作,其他条件不变,改变电沉积时间,观察电沉积时间对电沉积率的影响,结果示于图 4。由图 4 可知,当电沉积时间 $t \geq 40$ min 时, Np 和 Pu 可完全沉积在不锈钢阴极片上。因此,选择电沉积时间 60 min。

2.3 分析方法的优势

α 谱仪测量 ^{237}Np 过程中,需去除其他 α 放射性核素和尿样中的干扰物质,特别要去除与 ^{237}Np 的 α 射线能量接近的核素,主要是 ^{234}U 。其中, TEVA 树脂在 3 mol/L HNO_3 介质下,对 U 具有较高的分配系数,为确定该实验方法可去除 U,通

过以下验证实验确定对 U 的去污能力。

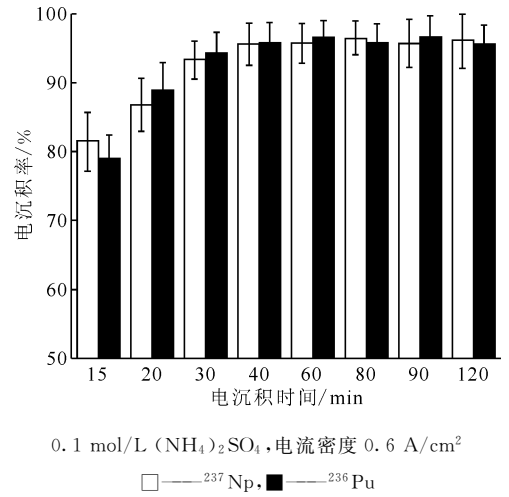


图4 电沉积时间对 Np 和 Pu 电沉积率的影响
Fig. 4 Effect of electrodeposition time on electrodeposition rate of Np and Pu

取 5 个 150 mL 烧杯,依次加入 30 mL 3 mol/L HNO_3 溶液、100 μL 铀标准溶液(1 000 $\mu\text{g}/\text{L}$)和 100 μL ^{236}Pu (3 mBq)标准溶液。按照 1.2.3 节步骤进行分离纯化,得到含 Pu 和 U 的解吸液,通过 α 谱仪测量解吸液中 U 和 ^{236}Pu 的含量,测量结果列表 2。由表 2 可知,该实验方法满足对 Pu 的高解吸效率,对 U 的去污因子(DF)分别为 1.92×10^3 、 4.76×10^3 、 1.54×10^3 、 2.70×10^3 、 3.57×10^3 ,平均去污因子为 2.90×10^3 。

表 2 U 的测量结果及去污因子

Table 2 Results and decontamination coefficient of U

编号	$C_{\text{add}}(^{236}\text{Pu})/$ (mBq · L ⁻¹)	$\rho_{\text{add}}(\text{U})/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C_{\text{det}}(^{236}\text{Pu})/$ (mBq · L ⁻¹)	$\rho_{\text{det}}(\text{U})/$ ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	^{236}Pu 化学 回收率/%	DF
1	3	1 000	2.76	0.52 ± 0.087	92.0	1.92×10^3
2	3	1 000	2.57	0.21 ± 0.070	85.7	4.76×10^3
3	3	1 000	2.71	0.65 ± 0.102	90.3	1.54×10^3
4	3	1 000	2.63	0.37 ± 0.091	87.7	2.70×10^3
5	3	1 000	2.68	0.28 ± 0.077	89.3	3.57×10^3

注: $\rho_{\text{det}}(\text{U})$ 是根据 α 谱仪测得 U 的计数率计算得出

2.4 分析方法的验证

经条件实验,得到测量尿中 ^{237}Np 的具体流程示于图 5。

表 3 列出了 8 份加标尿样的测量结果,以确定的实验流程和实验参数对尿样进行分析。加入

定量的 ^{237}Np 和 100 μL ^{236}Pu (3 mBq)示踪剂,同时测量 ^{237}Np 和 ^{236}Pu 的活度浓度(C),计算验证该分析方法的化学回收率、精密度和准确度。相对标准偏差(s_r)按照式(4)进行计算。

$$s_r = s/\bar{X} \quad (4)$$

根据式(1)、(3)和(4)进行计算, ^{236}Pu 的化

学回收率为 $(88.5 \pm 5.26)\%$, 精密度为 5.94% ($n=8$)。同时, $C(^{237}\text{Np})$ 测量结果相对误差的绝对值小于 15% , 说明该实验方法准确稳定。

2.5 方法检测限

α 谱仪测量尿中 ^{237}Np 的方法检测限(LD), 按照式(5)进行计算。

$$LD = \left\{ \frac{(Z_{1-\alpha} + Z_{1-\beta})^2}{4} \left(1 + \frac{t_s}{t_B} \right) + (Z_{1-\alpha} + Z_{1-\beta}) \cdot \left(R_B t_s \left(1 + \frac{t_s}{t_B} \right) \right)^{1/2} \right\} / (t_B E_f Y V) \quad (5)$$

式中: t_s , 样品测量时间, s; t_B , 本底测量时间, s; R_B , 本底计数率, s^{-1} ; E_f , 仪器探测效率, s^{-1} ; Y , 化学回收率, %; V , 分析尿样的体积, L; 当 $t_s = t_B$ 时, $Z_{1-\alpha} = Z_{1-\beta} = 1.645$ ($Z_{1-\alpha}$ 和 $Z_{1-\beta}$ 为置信水平 95% 的常数, 从正态分布函数表中查出)。当样品和本底测量时间为 $500\,000\text{ s}$, $R_B = 0$ 、化学回收率为 88.5% 、 α 谱仪的探测效率为 30% 时, 取 24 h 的尿样体积 1.6 L , 其方法检测限为 $LD = 2.55 \times 10^{-5}\text{ Bq/L}$ 。

3 结 论

建立了大体积尿样中 ^{237}Np 的分析监测流程, 其化学回收率可达 88.5% , 精密度为 5.94% ($n=8$), 相对误差绝对值小于 15% , 检测限为 $2.55 \times 10^{-5}\text{ Bq/L}$ 。因此, 基于 α 谱仪对尿中 ^{237}Np 的分析对职业工作人员常规内照射监测具有重要意义, 可进一步开展尿样中 ^{237}Np 的内照射分析评价, 应用于实践工作。

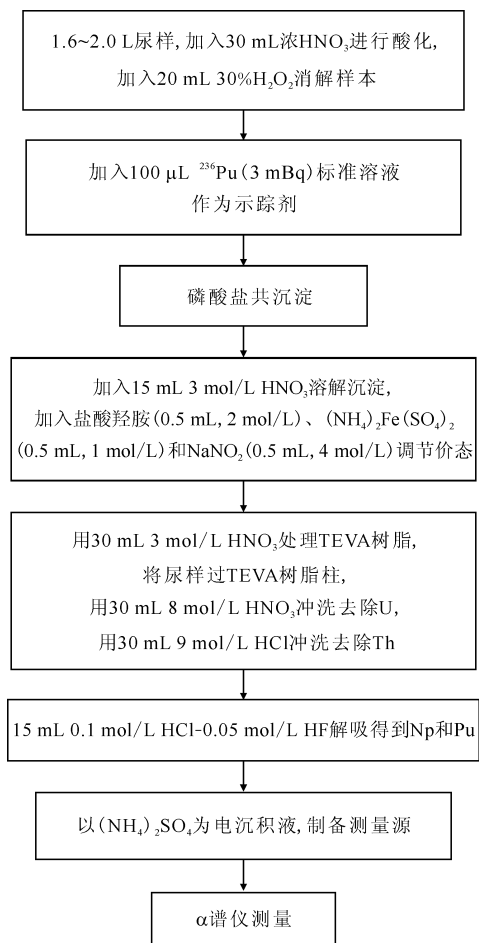


图 5 α 谱仪测量尿中 ^{237}Np 的分析流程
Fig. 5 Analysis process of measuring ^{237}Np in urine by alpha spectrometer

表 3 $C(^{237}\text{Np})$ 的测量结果及化学回收率
Table 3 Results and chemical recovery of $C(^{237}\text{Np})$

编号	尿样体积/L	^{236}Pu 化学回收率/%	$C(^{237}\text{Np})$ 加入量/($\text{mBq} \cdot \text{L}^{-1}$)	$C(^{237}\text{Np})$ 测量值/($\text{mBq} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对误差/%
1	空白	99.2	0.00	0.00	
2	0.5	85.5	8.89	7.63	-14.2
3	0.5	94.2	8.89	9.04	1.7
4	0.5	83.8	8.89	7.82	-12.0
5	0.5	88.2	7.11	6.17	-13.2
6	1.0	87.0	8.89	7.86	-11.6
7	1.0	82.6	7.11	6.80	-4.4
8	1.6	86.4	4.45	4.05	-9.0
9	1.6	89.7(88.5)	4.45	4.71	5.8

参考文献:

[1] IAEA. Radioactive particles in the environment;

sources, particle characterization and analytical techniques[M]. Vienna, Austria; International

- Atomic Energy Agency, 2011; 1-63.
- [2] Beasley T M, Kelley J M, Maiti T C, et al. $^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$ atom ratios in integrated global fallout: a reassessment of the production of ^{237}Np [J]. *J Environ Radioactiv*, 1998, 38(2): 133-146.
- [3] Lehto J, Hou X. Chemistry and analysis of radionuclides; 15. 15; neptunium[M]. Wiley: Hoboken, 2011; 277-284.
- [4] Efurud D W, Knobloch G W, Perrin R E, et al. An estimate of ^{237}Np production during atmospheric testing[J]. *Health Phys*, 1984, 47(5): 786-790.
- [5] Environmental Research. Studies from China Academy of Engineering Physics add new findings in the area of environmental research[C]. *Ecology, Environment and Conservation*, 2020.
- [6] Maes N, Bruggeman C, Govaerts J, et al. A consistent phenomenological model for natural organic matter linked migration of Tc (IV), Cm (III), Np(IV), Pu (III/IV) and Pa (V) in the boom clay[J]. *Phys Chem Earth*, 2011, 36(17): 1590-1599.
- [7] Li S S, Liu C L, Zhao Y J, et al. Field study of the migration of ^{90}Sr , ^{237}Np , ^{238}Pu and ^{241}Am in unsaturated Chinese loess under artificial rainfall condition[J]. *Radiochimica Acta*, 2004, 92(2): 82-94.
- [8] Liu C L, Wang Z M, Li S S, et al. Field study of the migration of ^{237}Np , ^{238}Pu and ^{241}Am in a weak loess aquifer[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2004, 260(1): 193-197.
- [9] 陆龙根,王功鹏,章仲侯. 铈钷镅在植物中吸收分布[J]. *国外医学(放射医学分册)*, 1982(1): 12-17.
- [10] Lester R M, Norman M E, Jean F. The chemistry of the actinide and transactinide elements[M]. Fresno: Springer, 2011.
- [11] 王金山,王兆兰,郭丰莉. 铈-237 的放射毒理学(II): 铈-237 的生物效应与实验治疗等问题[J]. *辐射防护通讯*, 1982, 4(6): 17-28.
- [12] Eunjoo K, Osamu K, Masako O, et al. Dose assessment for workers involved in an internal contamination accident with Pu at JAEA's Oarai R&D Center[J]. *BIO Web of Conferences*, 2019, 14(1): 1-4.
- [13] Thakur P, Ward A L. An overview of analytical methods for *in vitro* bioassay of actinides[J]. *Health Phys*, 2019, 116(5): 694-714.
- [14] Yi X W, Shi Y M, Xu J, et al. Rapid determination of ^{237}Np in soil samples by multi-collector inductively-coupled plasma mass spectrometry and gamma spectrometry[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2013, 298(3): 1757-1761.
- [15] Thakur P, Mulholland G P. Determination of ^{237}Np in environmental and nuclear samples: a review of the analytical method[J]. *Appl Radiat Isot*, 2012, 70(8): 1747-1778.
- [16] Haynes W M, Thomas J B, David R L, et al. CRC handbook of chemistry and physics[M]. 96th Ed. Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2016.
- [17] Qiao J X, Hou X L, Per R. Method for determination of neptunium in large-sized urine samples using manganese dioxide coprecipitation and ^{242}Pu as yield tracer[J]. *Anal Chem*, 2013, 85(3): 1889-1895.
- [18] Qiao J X, Hou X L, Per R, et al. Sequential injection approach for simultaneous determination of ultra-trace plutonium and neptunium in urine with accelerator mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2013, 85(18): 8826-8833.
- [19] Maxwell S L, Culligan B K, Jones V D, et al. Rapid determination of ^{237}Np and plutonium isotopes in urine by inductively-coupled plasma mass spectrometry and alpha spectrometry[J]. *Health Phys*, 2011, 101(2): 180-186.
- [20] 余耀先,方军,廖湘珍. 尿中铈-237 的测定[J]. *原子能科学技术*, 1977, 11(2): 203-207.
- [21] 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 Chem*, 1995, 310(1): 63-78.