

三重四极电感耦合等离子体质谱技术在放射性核素检测中的应用进展

詹双凤, 尹希杰*, 林梵宇*

自然资源部第三海洋研究所, 福建 厦门 361005

摘要: 放射性核素检测在众多行业中具有重要的实用价值。一方面, 随着核能利用日益广泛, 放射性核素检测技术可应用于放射性废物处理与处置、核设施退役治理等领域, 包括核活动产生的环境影响评估和危害评价。另一方面, 放射性核素在地球科学研究领域具有不可替代的重要性, 其作为示踪剂的应用为深入探究地球化学过程中的物质迁移转化及相互作用机制开辟了独特的途径, 并能为揭示地球历史和生物演化的奥秘提供关键的年代信息。在放射性核素检测领域, 传统的检测技术如 α 谱仪、 β 谱仪以及 γ 谱仪等, 经历了长时间的发展与应用, 已然达到了较为成熟的阶段, 为放射性核素的定性与定量分析提供了有力的手段, 然而这些技术在针对环境级别的低活度水平样品, 存在耗时长、能量分辨率相对不足、检出限相对较高等缺点, 难以达成对关键核素信息的快速测定与有效溯源。相较于传统放射性核素检测化学方法, 质谱技术的兴起改善了这些缺陷, 彰显出独特且卓越的价值。三重四极电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS/MS) 作为新型质谱检测技术, 测量时间短且丰度灵敏度高, 逐渐应用于长寿命放射性核素的分析。本文通过介绍 ICP-MS/MS 的技术原理及其在放射性核素检测领域的应用现状, 对该技术适用的样品类型、样品前处理及分离纯化方案、仪器参数优化设置等进行系统阐述, 并总结对比 ICP-MS/MS 与传统检测技术、现代质谱技术的优缺点和具体方案, 整合 ICP-MS/MS 在现有性能下的优化思路并展望该技术在放射性核素检测领域今后的发展方向, 为深入理解这一新型检测技术和后续拓展质谱技术在该领域的应用提供科学的依据。

关键词: 三重四极电感耦合等离子体质谱; 放射性检测; 核素

中图分类号: O657.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)05-0503-14

doi: 10.7538/hhx.2025.47.05.0503

Application Progress of ICP-MS/MS in Analysis of Radionuclide

ZHAN Shuang-feng, YIN Xi-jie*, LIN Fan-yu*

Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Xiamen 361005, China

Abstract: Radionuclide detection has important practical value in many industries. On the one hand, with the increasing use of nuclear energy, radionuclide detection technology can be applied in areas such as the treatment and disposal of radioactive waste and the management of the decommissioning of nuclear facilities, including the assessment of the environmental impact and hazards of nuclear activities. On the other hand, radionuclides are of irreplaceable importance in the field of geoscientific research, and their use

收稿日期: 2024-04-15; 修订日期: 2024-12-06

基金项目: 2025 年福建省科技计划产业技术开发与应用计划对外合作项目 (202510044); 自然资源部第三海洋研究所基本科研业务费专项资金资助项目 (海三科 2024014); 国家自然科学基金青年基金 c 类 (原青年基金) (42403052)

* 通信联系人: 尹希杰, 林梵宇

as tracers opens a unique way for in-depth study of the mechanisms of material migration, transformation and interaction in geochemical processes, and can provide key chronological information for unravelling the mysteries of earth history and biological evolution. In the field of radionuclide detection, traditional detection techniques such as α -spectrometry, β -spectrometry and γ -spectrometry have reached a relatively mature stage after a long period of development and application, and provide a powerful means for qualitative and quantitative analysis of radionuclides, but these techniques have the drawbacks of time consuming, relatively insufficient energy resolution and relatively high detection limits for samples of low activity at the environmental level, making it difficult to achieve the detection of key nuclides. However, these techniques have the disadvantages of being time-consuming, relatively insufficient energy resolution and high detection limits for low activity samples at the environmental level, making it difficult to achieve rapid determination and effective traceability of key nuclide information. The advent of mass spectrometry (MS) has improved these shortcomings and demonstrated its unique and superior value over traditional radionuclide detection chemistries. Inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS), as a new mass spectrometry technique with short measurement time and high abundance sensitivity, is gradually being applied to the analysis of long-lived radionuclides. This paper introduces the technical principle of ICP-MS/MS and its current application in radionuclide detection, systematically describes the applicable sample types, sample pre-treatment and separation and purification schemes, and optimised instrumental parameter settings, etc., summarises and compares the advantages and disadvantages of ICP-MS/MS with those of the traditional detection techniques and modern mass spectrometry techniques, and integrates the optimisation ideas and prospects for the ICP-MS/MS under the existing performance, and looks forward to the future development direction of the technology in the field of radionuclide detection, so as to provide scientific basis for the in-depth understanding of the new detection technology and the subsequent expansion of mass spectrometry in this field.

Key words: ICP-MS/MS; radioactivity detection; nuclide

核素可划分为稳定核素和放射性核素两种。其中,放射性核素可通过自然或人为活动释放到环境,其不稳定的原子核会自发放射出 α 、 β 或 γ 射线。自然环境中的放射性核素在地球生态系统中的分布和演化过程具有独特性,从特定地点到全球系统都能作为可靠的“指纹”,提供有关环境演化和地球历史的重要信息。因此,综合空间和时间的分布特征,通过考察各类介质和体系下放射性核素在不同环节和时期的比活度变化,放射性核素可以作为示踪剂和定年物质在环境科学、地质学、考古学等领域得到广泛应用^[1]。人工放射性核素由人类利用核反应制备,广泛用于医疗、农业等领域^[2]。利用放射性核素对病变组织的辐射发光成像和针对性破坏能力,可将放射性核素诊疗融入医学影像学、肿瘤治疗等领域,进一步推动医学诊断和治疗个体精准化^[3];放射性核素衰变放出的射线还可作为感知物质及对应运动状态的一种手段,为放射源快速响应、

物质成分分析与工业生产等领域提供重要的信息^[4]。此外,核能作为一种清洁高效的能源形式,在能源供给中具有重要地位,其高能量密度、低污染排放等优势对减缓气候变化和全球变暖起到重要的作用,符合我国“双碳”目标下低碳转型的要求。当前我国已成为核电运行机组数量全球第三、在建机组数量第一的核电大国。日本福岛核事故污水的持续排海为我国海域生态环境安全敲响了警钟,为加强海洋核安全监管,亟需研发关键放射性核素的快速检测技术。这既能更好地维护我国海洋权益,也能促进采取有效措施推动核能实现安全、可持续发展^[5]。

传统的放射性核素测量技术包括 α 谱仪、 γ 谱仪、 β 测量等,这些技术利用放射性核素发出射线后产生的独特放射性粒子、光子、次级电子等进行光谱和能谱分析,实现对核材料的定性识别与溯源分析^[6-7]。但是上述技术由于存在化学或颜色猝灭、仪器自吸收系数较大等原因,导致

检测时间长、操作复杂、探测效率低的问题^[8-9]。在此背景下,质谱分析技术如加速器质谱(AMS)、热表面电离质谱(TIMS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、三重四极电感耦合等离子体质谱技术(ICP-MS/MS)等为放射性核素的检测提供了新的发展方向。AMS常用于识别和精确测量长寿命放射性核素的质量、同位素比值;TIMS结合同位素稀释法可定量分析特定同位素含量,常用于核材料年龄测定;ICP-MS可在常压下进行并与其他技术联用,离子源温度高使原子/离子转换效率提升,已应用于同位素丰度比值分析、杂质测定及核材料分析;ICP-MS/MS精进了对复杂基质下的超痕量分析的能力,在核材料快速溯源场景中展现出不可替代的优势,成为核安全监管与环境辐射监测的核心工具^[10-11]。

质谱分析技术的优势本质上源于其同位素组分精确分析和高效检测的核心能力,通过质量电荷比的精确测量,实现从定性鉴定到定量分析、从微观结构到宏观分布的全方位解析。随着离子源技术、仪器分辨率和数据处理算法的持续革新,质谱正从实验室分析工具逐步向临床诊断、现场检测等应用场景深度渗透。这种从“活度测量”到“质量分析”的技术转变,使质谱技术成为推动生命科学、材料科学、环境科学、核取证等领域发展的关键技术之一。

1 三重四极电感耦合等离子体质谱技术的原理

三重四极电感耦合等离子体质谱(ICP-MS/MS)技术是在ICP-MS基础上发展起来的分析技术,其核心围绕碰撞/反应池和四极杆质量分析器展开。ICP-MS目前主要采用碰撞/反应池(CRC)技术与动态反应池(DRC)技术方案,分别利用物理碰撞和化学反应两种机制。CRC通过惰性气体

的弹性碰撞引发动能歧视,利用离子间动能差异结合电场筛选,实现干扰离子与目标离子的物理分离,全过程不涉及化学反应,仅依赖物理作用消除干扰。例如 ^{40}Ar 与 ^{16}O 易结合形成质量数为56的多原子离子对 ^{56}Fe 的检测带来干扰,通过引入氦气发生碰撞,打开多原子离子,从而消除干扰影响。DRC基于化学反应机制,借助质量歧视效应排除副反应产物,例如采用氦气、氧气等反应气,与等离子体中产生的干扰离子发生选择性反应,通过动态扫描精确控制离子传输过程,实现多原子离子干扰的高效消除。目前,部分CRC技术融合物理碰撞与化学反应机制,采用多种反应气或混合气体(如 NH_3/He 、 H_2/He 等),以适配不同干扰场景与分析物检测需求;四极杆质谱分离器由四根平行的金属杆(通常为圆柱形或双曲面形)组成,分别施加直流电压(DC)和射频电压(RF),形成四极电场。当不同质荷比(m/z)的离子进入四极电场后,会受到电场力的作用,只有特定质荷比的离子能够在电场中稳定运动,沿轴线通过四极杆到达检测器,其他离子则因运动轨迹不稳定而被过滤掉。通过扫描射频电压和直流电压的比值,可实现对不同质荷比离子的顺序检测^[12]。

三重四极电感耦合等离子体质谱技术原理示意图示于图1。由图1可知,ICP-MS/MS创新性地在CRC前端增加了另一个四极杆质谱分离器(Q1),Q1作为质量过滤器,只允许特定质荷比(m/z)的离子进入CRC并阻挡其他质荷比的离子。这种配置避免非质谱干扰和池内反应产生的二次干扰,最大程度地消除相同质荷比的干扰和提高对目标离子的区分能力。在Q1质量过滤的基础上,池中的反应气可通过两种思路进行选择,分别定义为原位模式和质量转移模式。原位模式下,反应气体仅与干扰离子反应并改变干扰离子的质量数,CRC后端的第二个四极杆质谱分离器

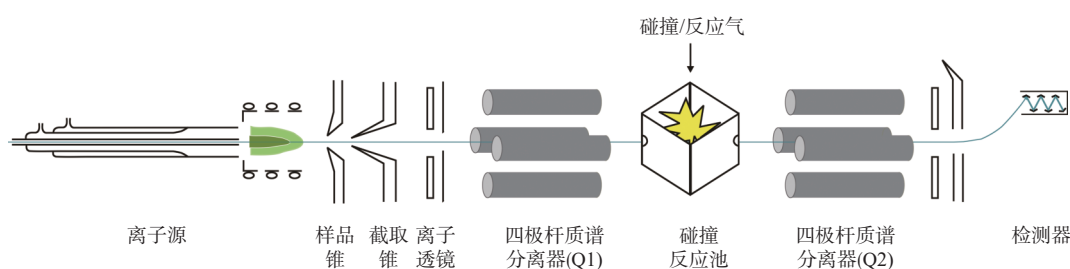


图1 三重四极电感耦合等离子体质谱技术原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ICP-MS/MS

(Q2)测量具有初始质量数的目标离子;质量转移模式下,反应气体仅与目标离子反应并转移目标离子的质量数,Q2测定无重叠干扰的新质量数。两种模式均拉开了相同质荷比离子的质量数差异,最终进入检测器完成检测。与ICP-MS相比,ICP-MS/MS可以更好地控制碰撞反应池内发生的离子、分子过程,显著提高了反应池方法的性能和可靠性,在放射领域具有广阔的应用前景^[13]。

2 三重四极电感耦合等离子体质谱技术在放射性核素检测中的应用

基于ICP-MS/MS优秀的丰度灵敏度和先进的干扰消除手段,该技术在放射领域具有广泛的应用。目前备受关注的几种放射性核素如⁹⁰Sr、¹³⁷Cs、²³⁶U、^{239,240}Pu^[14-20]等,这些核素常见于土壤沉积物、水样和生物样品中,在进入仪器检测前需要根据种类进行预处理和净化分离操作。固体样品常通过灰化、消解、熔融的方式将待测元素从样品中溶解出来转移至液体;液体样品目前多使用共沉淀法后酸溶解来完成富集分离前的预处理,辅以加入示踪剂计算回收率;生物样品根据其状态,可参考固体和液体样品的处理方式。预处理完成后,利用萃取溶剂、萃取树脂、离子交换树脂等实现目标核素的富集和净化分离。其中,树脂材料的吸附性不同,目标元素的价态多变,进入树脂前后需要进行相应的价态调节、淋洗和洗脱液调整,以保证良好的分离效果。

2.1 U的检测

铀(U)是核能发展的重要原始元素。目前已发现²³⁴U、²³⁵U、²³⁶U、²³⁸U等25种同位素^[14],其中²³⁶U主要由天然放射性核素²³⁵U的热中子俘获产生^[21]。²³⁶U和²³⁸U的同位素比值,能够修正²³⁵U/²³⁸U被环境稀释而无法鉴定铀来源的难题^[22],是监测铀资源量的重要标志^[23]。由于低含量的²³⁶U通常与相对高丰度的²³⁸U和²³⁵U同时存在^[24],所以要求检测仪器和实验方法有能力完成基体效应的去除和铀同位素之间的分辨。与传统的 α 能谱仪和其他质谱技术相比,ICP-MS/MS能克服²³⁵U⁺和²³⁸U⁺峰拖尾在 $m/z=236$ 处的影响,以及多原子离子(¹⁹⁶Pt⁴⁰Ar⁺、²⁰⁴Pb¹⁶O¹⁶O⁺、²³⁵U¹H⁺)的干扰问题^[21]。实验方案上,固体样品中溶解²³⁶U最常用的方法是灰化+高温混合酸消解^[25],也有使用高温熔融法完成铀析出的例子^[26],液体样品则通

过共沉淀+酸化或直接酸化后加入示踪剂^[27]。²³⁶U用萃取树脂柱和阴离子交换色谱柱均能完成部分干扰核素的分离,萃取树脂柱如TEVA、UTEVA等具有使用溶剂体积小的优势,已得到广泛应用。Ni等^[28]首先将水样用8 mol/L硝酸溶液酸化,后加入²²⁹Th和²³³U作为示踪剂,采用UTEVA树脂作为分离材料,同时测定小体积水样中Th和U的同位素,该方法中Th和U的回收率超过90%,对所有核素的检出限(LOD)均小于pg/mL。在此基础上,Yang等^[29]选用HNO₃、HF和HClO₄相结合的全消化法析出样品中所有的铀同位素,在现有的萃取色谱树脂中评估DGA树脂作为²³⁶U的分离纯化材料和ICP-MS/MS的适配度。该方法选用O₂与²³⁶U⁺反应产生²³⁶U¹⁶O⁺并去除²³⁵U¹H⁺产生的²³⁵U¹⁶O⁺,得到样品²³⁶U/²³⁸U同位素比介于 $1.50 \times 10^{-8} \sim 13.5 \times 10^{-8}$,与标准物质的信息一致,证明了DGA树脂用于²³⁶U分析的潜力。除了O₂以外,²³⁶U⁺同样可以与CO₂、NO₂反应形成氧化物离子。Diez-Fernández等^[30]为获得铀氧化物信号的最佳灵敏度,对比了O₂和CO₂两种反应气,研究发现CO₂既不能提高²³⁶U¹⁶O⁺的灵敏度,也不能改善²³⁶U¹⁶O¹H⁺的形成速率,因此仍然使用O₂作为反应池气体进行后续样品的分析,最终得到福岛第一核电站(FDNPP)事故中的沉积物样品的²³⁶U/²³⁸U同位素比为 $7.0 \times 10^{-9} \sim 4.2 \times 10^{-8}$ 。Jaegler等^[31]根据热力学数据初步推断N₂O相较于O₂具有更高的反应活性,有望获得更高的UO⁺信号强度。以此为反应池气体进行实验,发现UO⁺和N_x⁺存在竞争性质子化反应,两者的灵敏度实际没有明显差异。尽管如此,N₂O对²³⁶U¹⁶O¹H⁺生成速率的降低仍然有一定程度的改善,在后续的方法开发中可作为重要的选择参数。

2.2 Pu的检测

根据铀中子辐照在强度和持续时间上的差异,产生²³⁸Pu、²³⁹Pu、²⁴⁰Pu等多种钚同位素。钚同位素中丰度和放射性毒性较高的²³⁹Pu和²⁴⁰Pu是主要的有害污染物和重要的放射来源检测核素^[17]。同为锕系元素,^{239,240}Pu的预处理步骤与²³⁶U相似,且均能在阴离子交换树脂和萃取树脂中完成分离纯化^[32]。Xing等^[33]选取AG 1X4阴离子交换树脂和TEVA萃取树脂进行比较,发现前者对铀的去污因子较低,后者在低钚和高铀含量的样品中相对更具有应用价值,采用该法得到中国东部沿

海地区环境土壤样品中 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 比活度为 $0.011\sim 0.27\text{ mBq/g}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 原子比介于 $0.16\sim 0.22$ 之间。Yang等^[34]通过实验证实新型TK200树脂和TEVA树脂均能在不同浓度的硝酸中保持稳定的钚回收率, 已成为近年来与ICP-MS/MS适配的 $^{239,240}\text{Pu}$ 提纯树脂^[35]。Ni等^[36]基于TK200树脂提出了一种全自动分离与ICP-MS/MS直接测定相结合的方法来精确测定水中的钚同位素。该方法省去了常规处理水样时所需要的复杂操作, 对 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的检出限分别为 $0.32\text{ }\mu\text{Bq/L}$ 和 $2.00\text{ }\mu\text{Bq/L}$, 同时成功地应用于全球表面冰川样品中 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的预实验。值得注意的是, 放射性核素的稳定价态和选择的树脂种类不同, 使用的吸附和洗脱液也应做出相应调整, 如TEVA萃取树脂在高浓度硝酸下负载 Pu^{4+} 的能力较强^[37], 而负载 U^{6+} 的能力明显劣于盐酸介质^[38]。同时, 吸附或洗脱液的浓度、酸碱度等因素也影响着分离效果, 如稳定的低价态钚趋向于酸性环境, 较高价态钚的稳定性与碱性成正比关系^[39]。仪器参数上, ICP-MS/MS对两者的分析集中在克服相近质量数 $^{238}\text{U}^{+}$ 的峰拖尾和铀氢离子($^{238}\text{U}^1\text{H}^{+}$ 、 $^{238}\text{U}^1\text{H}_2^{+}$)的干扰, 多通过与铀的选择性反应完成对 $^{239,240}\text{Pu}$ 的准确测量。Hou等^[40]初步考察了碰撞反应气 He 、 CO_2 、 NH_3/He 和 O_2 消除铀氢化物的能力, 发现以 CO_2 作为反应气体能够高度抑制 $^{238}\text{U}^{+}$ 和 $^{238}\text{U}^1\text{H}^{+}$ 的信号并选择性筛选 $^{239}\text{Pu}^{+}$ 和 $^{240}\text{Pu}^{+}$ 。Xing等^[33]研究了 NH_3/He 作为反应气体对 $^{239}\text{Pu}^{+}$ 和 $^{240}\text{Pu}^{+}$ 分析的影响, 结果表明 NH_3 可以在完全消除 $^{238}\text{U}^{+}$ 和绝大部分 $^{238}\text{U}^1\text{H}^{+}$ 的同时不与 $^{239}\text{Pu}^{+}$ 、 $^{240}\text{Pu}^{+}$ 发生反应, 达到质量数分离的效果。Xu等^[41]进一步确定了以 NH_3/He 为反应气体的最佳条件, 为选择 NH_3 作为反应气的后续研究提供了重要参数。相对地, Dowell等^[32]选择的 O_2 反应气在一定气体流量下能同时与 $^{238}\text{U}^1\text{H}^{+}$ 以及 $^{239}\text{Pu}^{+}$ 反应形成 $^{238}\text{U}^{16}\text{O}_2^{+}$ 和 $^{239}\text{Pu}^{16}\text{O}_2^{+}$, 因此能够避免铀氢化物在 $m/z=239$ 处的干扰, 并利用ICP-MS/MS完成上述二氧化物离子的分离, 最终得到的 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 检出限为 $0.18\text{ }\mu\text{g/kg}$ 。对于 ^{238}Pu 的测定, 来自 ^{238}U 的等压干扰需要大于30000分辨率的仪器才能区分 ^{238}Pu 和 ^{238}U , 而常使用的ICP-MS无法提供所需的分辨率, 通常需要通过树脂进行化学分离。Tiong等^[42]报道了一种无需事先使用化学分离树脂、在相对高铀含量(^{238}U 含量比 ^{238}Pu 高4000倍)的基质中结合ICP-MS/MS来

测量 ^{238}Pu 的方法, 该方法使用 CO_2+H_2 作为反应池气体, 将铀的干扰转移到 UO^{+} 和 UO_2^{+} , 测得 ^{238}Pu 的不确定度低于14%。该方法还被用于测定参考材料中的 $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 和 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比值, 相对于认证值, 分别获得了低于3.2%和6.5%的偏差水平。

2.3 Cs的检测

铯(Cs)的30多种同位素之中, ^{137}Cs 是 ^{235}U 的裂变产物, 是影响人类和环境污染的放射性核素之一, 其 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位素比值对于研究 ^{137}Cs 在环境中的归宿和转移具有重要意义^[18]。ICP-MS/MS能够高效检测低活度水平下 ^{137}Cs 的含量, 并克服同量异位素($^{135,137}\text{Ba}$)和多原子分子离子($^{95}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^{+}$ 、 $^{97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^{+}$ 、 $^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}^{+}$ 和 $^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}^{+}$)干扰, 达到非常低的检测限。对于基质简单的液体样品, Ohno等^[43]提出不经化学分离步骤直接使用ICP-MS/MS测量雨水中的 ^{137}Cs , 该方法利用反应气 N_2O 对干扰离子的不同反应效率来区分 ^{137}Ba 和 ^{137}Cs ^[44], 为定量分析福岛第一核电站(FDNPP)事故中的 ^{137}Cs 提供新的发展方向。对于基质复杂的土壤和生物样品, 有效的化学分离不可避免, Zheng等^[45]优化了上机前的处理工作: 使用浓硝酸消解辅以加入 H_2O_2 破坏样品中的有机物; 选择钼磷酸铵(AMP)粉末作为 ^{137}Cs 预浓缩的无机吸附剂; 利用AG MP-1M阴离子交换树脂去除大部分 $^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}^{+}$ 、 $^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}^{+}$ 和由AMP分解引入的钼酸根离子(MoO_4^{2-}), 并串联AG 50W-X8阳离子交换树脂从 Cs^{+} 中去除一部分 Ba^{2+} , 该方法具备测量 ^{137}Cs 的普适性, 已得到广泛应用。为提高分析效率, Yang等^[46]探索AMP+单一AG 50W-X8树脂快速检测FDNPP事故后产生的 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$, 测定了受FDNPP事故严重污染和轻度污染的67份土壤和植物样品的 ^{134}Cs 、 ^{135}Cs 和 ^{137}Cs 活性及其比值, 最终得到 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 和 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位素比分别为 $1.027\sim 1.039$ 和 $0.329\sim 0.339$, 进一步证明 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位素比是除 $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位素比之外另一个重要的放射源识别指纹, 有助于其作为地球化学示踪剂在未来的应用。为增强填充柱的流动模式, AMP被嵌入到聚丙烯腈(PAN)中, 以此实现高水平的辐射稳定性和动力学表现^[47]。Zhu等^[48]通过实验表明AMP-PAN复合树脂能够在洗脱核反应堆废料样品中放射性核素(^{55}Fe 、 ^{60}Co 和 ^{125}Sb 等)的同时保持对 ^{137}Cs 的高选择性和保留率。在 N_2O 能去除主要干扰 ^{137}Ba 的理论基础上, Magre等^[49]首次提出 N_2O 结合 NH_3/He 去除

如锡或锑氧化物的次要干扰、通过优化每种气体的流量得到混合气参数的最佳折中方案,平均测得的 $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ 同位素比为0.36,与福岛事故后报告的比值范围(0.33~0.40)相当,成功验证了方法的准确性,对估算环境中 ^{137}Cs 主要来源具有重要的参考意义。

2.4 Sr 的检测

锶(Sr)有多种同位素,其中 ^{90}Sr 是 ^{235}U 和 ^{239}Pu 的裂变产物^[19]。FDNPP事故中, ^{90}Sr 通常伴随着 ^{137}Cs 释放,因此 $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ 同位素比也被视为检测潜在放射性释放的指标^[50-51]。当使用质谱法测量 ^{90}Sr 时,应重点消除稳定同位素($^{90}\text{Zr}^+$ 和 $^{90}\text{Y}^+$)、多原子分子离子($^{89}\text{Y}^1\text{H}^+$ 、 $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ 等)和 ^{88}Sr 峰拖尾形成的干扰。在 ^{90}Sr 的ICP-MS/MS检测方法中,Al-Meer等^[52]探讨土壤样品在酸消解后不经分离纯化直接使用ICP-MS/MS测定的检测效果,该方法利用 $^{90}\text{Sr}^+$ 相比于 $^{90}\text{Zr}^+$ 更难被氧化的原理来实现产物质量数的差异,但未对如何克服高基质样品中 $^{90}\text{Y}^+$ 干扰、避免引入更多 $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ 干扰和放射性污染等问题进行描述。萃取材料如DGA树脂对 ^{90}Y 有很高的保留率,但需要结合能与 ^{90}Sr 形成稳定配合物的锶树脂实现顺序分离^[53-54]。TK100树脂同样是有潜力完成 ^{90}Sr 分离的树脂之一,但TK100树脂相比锶树脂对 ^{90}Sr 保留不完全,可能会导致 ^{90}Sr 的回收率低^[55-57],因此锶树脂仍然是目前应用最广泛的树脂。Tomita等^[58]在锶树脂前串联前置预过滤树脂和TRU树脂,真空环境下分别用于除去溶液中的有机成分和 ^{90}Zr ,以提高 ^{90}Sr 的选择性,实验得到每份尿样的 ^{90}Sr 检出限约为1 Bq,低于日本核规制委员会规定的工人一天摄入5 mSv意外辐照后每份尿样15 Bq的检测限,利于测定紧急情况下 ^{90}Sr 的摄入量。仪器参数上,适当缩小锥孔与焰炬之间的距离对降低 $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ 干扰有一定帮助,增加载气和补偿气的流速有助于抑制 $^{90}\text{Zr}^+$ 的形成^[59]。在反应气的选择上,混合多种反应气体相比起单一气体更有助于进一步解决上述干扰,如在 O_2 的基础上加入 H_2 可以通过生成 $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}_5^1\text{H}_4^+$ 进一步降低 $^{90}\text{Zr}^+$ 的信号强度^[60]; NH_3 易与 $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ 发生反应,也可与 $^{90}\text{Zr}^+$ 产生产物离子,但 NH_3 对 $^{90}\text{Zr}^+$ 的反应效率不够高,需要配合锶树脂洗脱大部分 $^{90}\text{Zr}^+$ ^[59]; $\text{O}_2+\text{H}_2+\text{NH}_3$ 条件下对 $^{90}\text{Zr}^+$ 、 $^{89}\text{Y}^1\text{H}^+$ 和 $^{90}\text{Y}^+$ 的作用相似,也有能力完成对 $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ 的分离,但更倾向于对核事故监测的快速

分析,对正常环境中 ^{90}Sr 的检出限还有待进一步优化^[61]; CO_2 作为反应气对 $^{90}\text{Zr}^+$ 的额外团簇化能够缓解 ^{90}Sr 存在的等压干扰,产生的 $^{74}\text{Ge}^{16}\text{O}^+$ 的信号强度是 O_2 作为反应气的1/5,但该方法需要辅以串联DGA和锶树脂去除 ^{90}Y 等其他干扰^[62]。

2.5 其他核素的检测

除了上述备受关注的放射性核素,其他半衰期以年为计量单位的放射性核素(如 ^3H 、 ^{85}Kr 、 ^{126}Sn 、 ^{237}Np 、 ^{241}Am 等)在环境中的存在时间相对持久,对生态环境和人类健康可能造成长期的潜在影响,同样是核事故后环境中的关键监测对象,以 ^{241}Am 为例, ^{241}Am 是发射 α 粒子的放射性核素,其常用的辐射测量技术为 α 能谱测量,如今虽以质谱技术如ICP-MS、TIMS和AMS为主,仍然受限于技术自身的局限性(如ICP-MS受复杂基质干扰、TIMS需高纯度样品和复杂制备过程、AMS设备昂贵及对操作人员技术要求高)。因此,Zhang等^[63-64]开发ICP-MS/MS测量 ^{241}Am 的方法,分别选择 He-NH_3 、 $\text{O}_2/\text{He-He}$ 作为碰撞反应气,消除由干扰元素(Pb 、 Hg 、 Tl)形成的多原子离子($^{206}\text{Pb}^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{204}\text{Pb}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{201}\text{Hg}^{40}\text{Ar}^+$ 、 $^{204}\text{Hg}^{37}\text{Cl}^+$ 、 $^{205}\text{Tl}^{36}\text{Ar}^+$ 和 $^{205}\text{Tl}^{36}\text{S}^+$ 等),最终得到0.091 fg/g和0.017 fg/g的低检测限,比其他类型的电感耦合等离子体质谱仪的表现要好三倍。与 ^{236}U 和 $^{238,239,240}\text{Pu}$ 所面临的情况相似, ^{237}Np 也存在来自天然铀的严重等压干扰。基于此,Habibi等^[65]开发了在高铀状态下ICP-MS/MS的 ^{237}Np 定量方法,以 $\phi=20\%\text{CO}_2$ 作为反应气,有效消除了 ^{235}U 、 ^{238}U 以及 ^{238}U 氢化物造成的干扰,最大限度地减少了 Np 和 Pu 之间的元素分馏,从而在 $m/z=253(^{237}\text{Np}^{16}\text{O}^+)$ 处获得了最佳信噪比。该方案可以直接测量 ^{236}U 和 ^{238}U 质量浓度分别高达2 $\mu\text{g/L}$ 和20 mg/L 样品中的 ^{237}Np ,测量精度极高且不确定度低于15%,检测限低至4 pg/L 。在各类退役废物,诸如碎石、混凝土、灰烬以及土壤之中,还存在着 ^{93}Zr 、 ^{93}Mo 、 ^{126}Sn 等长寿命放射性核素,这些核素的比活度低,故而质谱技术相较于辐射测量技术展现出更为显著的优势。Do等^[66-67]使用 HF 和 HNO_3 代替对ICP-MS/MS有腐蚀性伤害的 HCl 作为萃取树脂的洗脱液,并使用 NH_3 作为反应气体,有效地抑制了 ^{126}Te 对于 ^{126}Sn 、 ^{93}Nb 对于 ^{93}Zr 和 ^{93}Mo 的干扰以及基质中可能存在的多原子干扰。实验在 $m/z=160$ 处测量到的混凝土中 ^{126}Sn 的方法检出限为12.1 pg/g (6.1 mBq/g), Te 干扰的总

净化因子为 10^5 。同时,在 $m/z=93$ 处测得 ^{93}Mo , $m/z=195$ 处测得 ^{93}Zr 的多原子离子,分别实现了 ^{93}Zr 和 ^{93}Mo 的方法检出限为 1.7 mBq/g 和 0.2 Bq/g 。Nb 的干扰去除因子约为 10^5 ,丰度灵敏度约为 10^{-8} 。总之,所开发方法的灵敏度与传统的辐射测量方法相当,足以验证建筑材料中是否存在 ^{93}Zr 、 ^{93}Mo 、 ^{126}Sn 。

在 ICP-MS/MS 逐渐在放射领域广泛应用的过程中,实验人员致力于提高前处理方案与仪器的适配度,根据实际应用情况和反馈结果对现有分析方法的效能和稳定性进行针对性优化和迭代升级。一方面,在核事故应急检测等需要快速分析的情况下,ICP-MS/MS 更高的基体耐受能力和更快处理样品数据的能力允许实验人员不断更新样品的前处理方案,以平衡分析的速率和准确性需求。另一方面,ICP-MS/MS 相对于 ICP-MS 在灵敏度、精度和检出限等方面的调整和提升,允许实验人员最大化去除伴生于放射性核素的复杂基质,提高对天然环境中低水平放射性核素含量样品的检测能力。

3 ICP-MS/MS 在放射性核素检测中的优缺点

质谱技术在放射领域的应用,相较于传统的放射性核素检测化学方法,展现出了显著的优势和多样性。这些技术,如 AMS、TIMS、ICP-MS、磁式电感耦合等离子质谱(SF-ICP-MS)等,不仅提高了分析的灵敏度和准确性,还拓宽了可分析的样品类型和分析需求的范围。AMS 具有丰度灵敏度优势($10^{-16} \sim 10^{-12}$),需要的样品量少(毫克量级)且测量时间短($< 1 \text{ h}$)^[68],擅长分析半衰期较长的放射性核素^[19],是测试 ^{14}C 、 ^{10}Be 、 ^{26}Al 、 ^{36}Cl 、 ^{41}Ca 、 ^{53}Mn 、 ^{129}I 等灵敏度最高的分析技术^[69]。然而 AMS 价格昂贵,靶制备过程时间较长,并不适用于对时效性要求极高的紧急检测任务场景;TIMS 较 ICP-MS 具有更高的测量精度(外精度达 $0.01\% \sim 0.05\%$),不会受到同位素干扰以及任何残留效应的不良影响^[70],对锕系元素的探测限能够达到 10^{-15} g ^[71],并且可应用于这些放射性核素组成与比值的测定,所配备的商用单聚焦或双聚焦磁扇区能够实现 $10^{-8} \sim 10^{-6}$ 的丰度灵敏度,然而漫长的前处理流程和相对较长的测量时间($2 \sim 3 \text{ h}$)以及丰度灵敏度效应,限制了 TIMS 在环境样品中测定 ^{236}U 、 ^{90}Sr 等放射性核素^[16,19]。SF-ICP-MS

主要包括高分辨等离子体质谱(HR-ICP-MS)和多接收等离子体质谱(MC-ICP-MS)^[72]。HR-ICP-MS 在核工业多元素快速分析中表现突出,线性范围宽且分析效率高,可分析高盐分样品,但仪器价格比四极杆系统高,也不能完全解决所有质谱干扰问题,高分辨模式时,灵敏度和分析通量还会有所降低^[12];MC-ICP-MS 具有高精密度同位素比值测定的显著优势和较低的样品量需求,对 $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 同位素比值的分析精度通常可达到 $1\% \sim 2\%$,最佳状态下可优于 1% ; $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ 同位素比值的测量精度则可达到 10^{-5} 水平,在地球化学、核地质分析等领域得以广泛应用^[72-73]。然而,由于等离子体致使样品溶剂与溶质发生多种化学反应,使得多原子离子大量产生,对样品溶液的制备有严苛要求,必须实施复杂且繁琐的前期净化处理流程,以去除环境样品基质,从而保障分析的准确性与可靠性。ICP-MS 对超铀核素等测量的丰度灵敏度仅为 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ ^[74],ICP-MS/MS 技术在成倍提升 ICP-MS 丰度灵敏度(10^{-14})的基础上能够有效区分如 ^{89}Sr 对 ^{90}Sr 的干扰、 ^{135}Cs 对 ^{137}Cs 的干扰、 ^{238}U 对 ^{236}U 的干扰等,大幅提升干扰的去除效率;同时,ICP-MS/MS 仪器允许同时测定多种核素,可以减少样品引入前所需的化学分离程序,进一步减少总程序时间,提高样品通量,并减少所用试剂的数量和分析人员的工作时间,更具有普及性和灵活性。基于仪器高灵敏度和选择性的特点,ICP-MS/MS 对区分和检测不同浓度范围样品中的放射性核素有出色的优势。除此之外,ICP-MS/MS 多种模式的灵活选择使其天然拥有对方法多维度的评价能力,通过对比不同模式下的分析结果,可以识别异常值或系统误差,并提高数据的可靠性。目前对于环境中 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{236}U 和 $^{239,240}\text{Pu}$ 等已有相对成熟的方法开发,证明进一步开发 ICP-MS/MS 在其他放射性核素测量的应用上有良好的发展前景和潜力。但同样,该技术也存在自身的弱点和缺陷。尽管干扰核素可以靠质量数的二次筛选最大程度地去除,但反应池气体本身的反应、目标核素离子随气体流速可能产生的多种氢化物、氧化物离子等情况,仍然不能依靠下一次筛选达到完全分离并收集的效果。如 $^{52}\text{Cr}^+$ 的干扰 $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ 在通过 NH_3 去除的过程中,会在反应池内产生 NH_2 和 NH_4^+ ,若 NH_4^+ 与

NH_3 产生 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2^+$, 可能会再次产生和 $^{52}\text{Cr}^+$ 相同质量数的干扰离子, 造成分析误差^[75]。综合对比 ICP-MS/MS 和其他质谱技术的特性, 该技术为放射领域的研究、监测和应用提供了强大的工具,

从成本和效率的因素考量, 有望在未来的放射领域发挥更加重要的作用。

实际应用中, 放射性核素检测技术的优缺点对比及检测实例分别列入表 1 和表 2。

表 1 放射性核素检测技术对比

Table 1 Comparison of radionuclide detection technology

检测技术	优点	缺点
α 能谱仪	灵敏度和选择性较高, 操作和维护成本较低	制源困难, 测量源自吸收, 计数时间长
β 计数器	低本底, 计数效率高	能量信号的分辨能力弱
γ 能谱仪	能量信号的分辨能力较强, 前处理简单	本底存在可能性高, 计数效率低, 样品需求量较大
液体闪烁计数器(LSC)	计数效率高, 自吸收小, 前处理简单	无法测量粒子的能量分布, 存在化学猝灭和颜色猝灭
AMS	样品通量高, 丰度灵敏度好, 样品用量少, 检出限低	价格昂贵, 测量灵活性低, 靶制备过程时间较长
TIMS	准确度和灵敏度高, 检出限低, 原子比分析精度高	价格昂贵, 前处理复杂, 测量时间较长, 电离效率低
ICP-MS	灵敏度高, 检出限低, 价格适中, 测量时间短, 允许同时测定多种核素	存在质谱干扰和基体效应
SF-ICP-MS	分辨率高, 灵敏度高, 检出限较低	价格昂贵, 维护成本高, 存在进样限制
ICP-MS/MS	丰度灵敏度好, 检出限低, 驻留时间短, 背景低, 允许同时测定多种核素, 同位素区分能力强	仍然存在部分副反应

4 ICP-MS/MS 在放射性核素检测中的优化策略与发展趋势

自 ICP-MS/MS 商业化以来, 其检测能力的不断提升为探索放射性核素检测方法提供了支持。硬件上, 创新研制出自动加标仪, 既避免系统运行时阀路切换部件的存在对结果造成干扰, 也防止人工的加标操作导致结果偏差^[91]; 开发出可选配的离子透镜(m 透镜), 其优化的几何结构能够减少接口组件上的沉积物, 最大程度降低钠、钾等易电离元素的背景信号; 同时, 仪器的碰撞反应池配备新型氦气流量控制系统和提供轴向加速电压的专门装置, 最大程度地减少来自气路组件的硫和硅污染, 赋予了更高的灵敏度和更好的检测性能。以此为基础, 科研人员将目光聚焦在预处理、分离纯化方案和仪器参数对放射性核素检测的适配度上, 如前处理过程中优化消解基质, 使用危险性较低且无急性毒性的氟硼酸(HBF_4)替代氢氟酸(HF), 无需设置赶酸步骤即可直接测量消解物, 对于分析含有硅干扰的放射性核素提供安全和便利^[92]; 通过合成一种针对锶的新型多孔树脂, 在高浓度基质离子的状态下仍能保持高耐酸性、高温适应性和接近完全的吸附率, 使该树脂在处理核废水中的 ^{90}Sr 方面具有广阔的前景^[93]。

仪器参数上, 重新评估仪器在 MS/MS 模式下所需要的内标类型, 控制由基质引起的信号抑制或增强, 以校正仪器的信号干扰和非质谱干扰^[94]; 拓展仪器分析的样品类型, 结合气体交换装置(GED)和 ICP-MS/MS 来建立大气颗粒物中 ^{90}Sr 浓度的实时分析方法^[95]。同时, CH_4 、 CH_3F 等反应气的运用使更大范围的多原子干扰得以去除, 既突破原检测方法(如 ^{236}U 和 $^{239,240}\text{Pu}$)的局限, 也为新的放射性核素检测带来了可能性^[96]。

在之后的研究中, ICP-MS/MS 技术尚有很多方面可以继续拓展和提升。一方面, 自然辐射源和人造辐射源下样品的含量不同, 需要根据放射性核素性质和样品状态, 选择能够使其高度吸附于纯化树脂的溶剂, 在保证目标核素完全溶出的同时精进前处理效率。如 ^{90}Sr 相比起嵌入土壤晶格更易溶于水, 使用酸浸取法相比微波消解法在短时间内更能有效溶出核事故土壤中的 ^{90}Sr ^[59]; 针对放射性核素 ^{129}I , ICP-MS/MS 前处理阶段常用的酸消解法和使用的酸(HCl 、 HNO_3)不足以令挥发性碘转化为非挥发性碘, 高浓度的 H_2O_2 、 HClO_4 在密闭环境下可能发生爆炸, 碘若以非挥发性碘状态进入仪器, 则会吸附在仪器中, 导致信号不稳定和记忆效应, 仍需选择合适的消解方案^[97]。

表2 放射性核素检测实例

Table 2 Examples of radionuclide detection

核素种类	技术方案	样品类型	检出限	测量时间	样品量	文献
⁹⁰ Sr	低本底β计数器	海水	0.25 mBq/L	60000 s	40 L	[76]
	低本底β计数器	海洋沉积物	0.10 Bq/kg		100 g	[76]
	LSC	植物	1.28 Bq/kg	10 h	10 g	[77]
	TIMS	土壤、湖泊沉积物	1 mBq	<1 h	0.5~1 g	[78]
	ICP-QMS	土壤	3.91 Bq/L	14.6 min	1 g	[79]
	SF-ICP-MS	地下水	11 fg/mL		10 mL	[80]
	ICP-MS/MS	土壤	3 mBq/g	1 min	10 g	[59]
¹³⁷ Cs	高纯锗γ能谱仪	海水	0.26 mBq/L	86400 s	60 L	[76]
	高纯锗γ能谱仪	海洋沉积物	0.11 Bq/kg	86400 s	300 g	[76]
	TIMS	海水	4.0×10 ⁻¹⁷ g/L	2 d	200 mL	[81]
	DRC-ICP-MS	土壤、污泥、沉积物	0.09 ng/L		1 g	[82]
	ICP-MS/MS	土壤、地衣、垃圾	0.006 pg/mL		2~10 g	[45]
	ICP-MS/MS	土壤、沉积物	2 mBq/g		15~100 g	[49]
²³⁶ U	LSC	饮用水	0.37 Bq/L		200 mL	[83]
	SF-ICP-MS	土壤	3×10 ⁻¹⁴ ~4×10 ⁻¹³ g/g		2 g	[84]
	ICP-MS/MS	土壤	3.50×10 ⁻⁶ Bq/kg		1 g	[29]
	ICP-MS/MS	土壤	0.72 fg/g		3 g	[85]
^{239,240} Pu	α谱仪	高放废液	0.16 Bq/mL	220 min	0.01 mL	[86]
	LSC	高放废液	0.03 Bq/mL	60 min	0.1 mL	[86]
	AMS	自来水	7 ag(²³⁹ Pu), 5.3 ag(²⁴⁰ Pu)	3200~3900 s	0.1 L	[87]
	ICP-MS	尿液	0.3 mBq(²³⁹ Pu)	12 h	1000 mL	[88]
	SF-ICP-MS	土壤、沉积物	0.24 fg/g(²³⁹ Pu), 0.14 fg/g(²⁴⁰ Pu)	12 h	1 g	[89]
	SF-ICP-MS	尿液	0.015 fg/mL(²³⁹ Pu), 0.010 fg/mL(²⁴⁰ Pu)	0.5 h	20 mL	[90]
	ICP-MS/MS	尿液	0.025 fg/mL(²³⁹ Pu), 0.015 fg/mL(²⁴⁰ Pu)	<1 h	20 mL	[90]
	ICP-MS/MS	土壤、海洋沉积物	0.13 fg(²³⁹ Pu), 0.08 fg(²⁴⁰ Pu)	120 s	0.1~3 g	[35]
ICP-MS/MS	土壤、湖泊沉积物	0.16 fg(²³⁹ Pu), 0.046 fg(²⁴⁰ Pu)		1~2 g	[39]	

优化分离步骤中使用到的树脂材料也是 ICP-MS/MS 技术得以发展的潜在途径。物理性能上, 通过缩小其有效粒径, 实现更大的液体交换面积以提升检测效率; 通过调节树脂的孔隙率, 提高其密实性和吸附筛选能力。化学性能上, 通过在树脂中引入新型萃取剂或离子交换剂, 增强其稳定性和使用寿命; 通过放射性核素在离子态下的不同上柱行为, 改变同一种树脂柱的淋洗或洗脱液, 完成不同质量数或价态放射性核素的分离和吸附, 提高树脂的利用效率, 为同时检测性质相似的多种放射性核素带来可能。尽管新开发方法下前处理和净化分离步骤已达到很高的契合度, 仍然会存在人工操作带来的污染引入和耗时费力等问题, 因此联用合适的前端仪器处理样品也是值

得深究的发展方向。过去离线处理再上机分析是核素检测的主流方法, 但这需要更多的样品用量, 且要求检测人员有较高的专业水平。对于无需复杂前处理流程的放射性核素, 在线技术的联用可能为样品的快速直接检测打开新的思路。目前, 实时在线富集技术已成熟应用于 ICP-MS 等领域^[98], 如果在此基础上开发适配于 ICP-MS/MS 的实时在线富集技术, 可以大幅度减少样品用量, 简化前处理流程, 提高检测效率。与已开发出大气颗粒物中⁹⁰Sr 浓度的实时分析方法相比, ICP-MS/MS 对分析³H 和¹⁴C 这类大气样品仍然存在困难, 其他质谱技术仍占据一定的优势^[99-101], 因此对于 GED-ICP-MS/MS^[95] 一类已成功用于分析放射性核素的联用技术, 要进一步挖掘其横向

检测其他放射性核素的潜力。对于能测量单元素不同价态的高效液相色谱(HPLC)^[102]、进行矿物原位检测的激光剥蚀(LA)^[103]等与ICP-MS/MS的联用技术已在分析放射性核素的稳定同位素中得到开发和应用,但并未得到更广范围的普及,若能优化稳定同位素的方案并推广到放射性核素的检测中,能够为最大化开发联用技术提供一条理想途径。另一方面是加强仪器硬件、参数优化以提升消除干扰的能力。使用耐受性强的炬管中心管和锥体等部件,从而提升仪器对复杂样品基质水平的宽容度;选择合适的反应气,进一步减少背景和优化检测限,使测量不确定度最小化,更精确地完成放射性核素的检测^[75]。目前对于ICP-MS/MS技术研究的核素种类较有限,可将现有方案应用于同族、同一衰变链等具有相似性质的核素以拓展该技术的应用领域。例如已有相对成熟技术的²³⁶U和^{239,240}Pu,其往下追溯的长寿命裂变产物和次要锕系元素均有调查分布信息和迁移规律的意义。⁹⁹Tc作为铀系的裂变产物,尽管已有ICP-MS进行测试的先例,但基体效应、同量异位素(⁹⁹Ru、⁹⁹Mo)等干扰严重^[104],该情况有机会通过ICP-MS/MS的二次质量数筛选功能,配套合适的反应池气体解决。检测结果的好坏需要靠一定的方法进行评估,ICP-MS常用的定量方法(内标法、外标法等)和标准物质(单元素和多元素标准溶液)在ICP-MS/MS的质量转移模式下是否适用、是否能达到校正基体效应和仪器不稳定性的效果,仍有待进一步完善补充并整合成规范。ICP-MS中,理想的分析物和内标需在质量数和第一电离能上接近,以确保两者在等离子体中的行为相似,从而有效校正基体效应和仪器漂移;ICP-MS/MS中,质量数和电离能对信号的影响降低,而分析物与内标的反应产物离子是否采用相同质量位移路径(即受仪器参数变化的影响一致)成为更关键的指标。以钴(Co)为例,当选择相同质量数的内标时,其原位模式(Co⁺)与质量位移模式(Co(NH₃)₂⁺)的信号漂移差异显著,而选择同路径的内标(Fe(NH₃)₂⁺)时,漂移一致性显著改善,干扰影响相对抵消。外标法中,若ICP-MS/MS使用多元素混合标准溶液分析,可能存在不同元素的最佳反应条件不同、元素之间产生干扰等问题,因此多元素混合标准溶液在质量转移模式的适配度会相应下降,更倾向于选择化学反应路径

相似的单标溶液。例如通过使用²⁴²Pu标准溶液优化操作参数来实现最高的²³⁹Pu和²⁴⁰Pu的灵敏度。使用U标准溶液确定²³⁸U¹H⁺干扰信号^[35,94]。完成一系列的方法开发后,需要评估实验过程使用的试剂是否会带来人身与设备的安全问题,以保证实验的可操作性和广泛应用的可能性。

5 总结

综上所述,ICP-MS/MS测定范围广泛,可涉及众多放射性核素类别。在天然放射性核素范畴内,能够精准测定锕系如^{236,238}U、²³⁷Np、^{238,239,240}Pu、²⁴¹Am等,这些核素在地质样本中普遍存在且对于研究地球化学过程及核素迁移转化规律具有关键意义;对于人工合成放射性核素,如在核工业生产、核医学应用及核事故监测场景下产生的⁹⁰Sr、¹³⁷Cs等,也能实现精确的定量分析。无论是在环境基质、生物样本或地质材料中的放射性核素,ICP-MS/MS均能跨越复杂基体干扰,精确测定其含量水平,相比单四极杆ICP-MS丰度灵敏度成倍提升至10⁻¹⁴,检出限最优可达到fg/mL,其性能与昂贵的AMS、TIMS相匹配,并具有快速检测紧急任务场景下样品的潜力。针对现代质谱技术存在的不同性能差异,研究人员通过分析方法的优化和仪器参数的探索将差距不断缩小,并开发应用在更多需要进行监测的放射性核素中。ICP-MS/MS技术虽已能检测部分核素,但面对放射性核素全面深入的研究需求,仍需不断探索与拓展其检测能力,开发更为精准、高效且灵敏的检测方法与分析流程,以填补当前在核素检测种类上的局限,从而为准确评估这些放射性核素在环境中的浓度分布、迁移规律以及对人类健康的潜在危害提供有力的技术支撑,进一步推动核素相关研究在环境科学、核安全等多领域的深入发展与应用,预期未来该技术在更大范围的放射性核素评估中也将发挥作用。

参考文献:

- [1] 万国江,Appleby P G.环境生态系统散落核素示踪研究新进展[J].地球科学进展,2000,15(2):172-177.
- [2] 毕倩倩,杜金洲.海洋环境中放射性分析及其应用[J].核化学与放射化学,2015,37(4):193-206.
- [3] 张志豪,朱晨亿,丛容,等.放射性金属核素及其核医学应用[J].国际医学放射学杂志,2023,46(3):333-339,347.
- [4] 肖伦.放射性同位素技术[M].北京:中国原子能出版

- 社,2005:2-5.
- [5] 苏宏,陈新.核能综合利用的理论现状及发展前景探讨[J].*东方电气评论*,2024,38(1):68-73.
- [6] 国家海洋局.HY/T235—2018 海洋环境放射性核素监测技术规程[S].北京:中国标准出版社,2018.
- [7] 许金艳,楼建玲,黄广伟.基于高纯锗 γ 谱仪的环境放射性测量[J].*大学物理*,2017,36(8):53-55,61.
- [8] 刘波.低放废水和环境水体中痕量Pu、U、Am、Th和Sr的快速分析方法研究[D].兰州:兰州大学,2016.
- [9] 姜冬,方春鸣,陆地,等.固相萃取-液闪测量快速测定土壤样品中铅-210[J].*辐射防护*,2022,42(3):201-207.
- [10] 邵学鹏,王昌斌,汤磊,等.核取证的常用分析技术与研究进展[J].*核科学与工程*,2015,35(4):757-765.
- [11] 陈双凯.核领域质谱仪研究国际发展态势分析[J].*科学观察*,2024,19(5):77-90.
- [12] 李冰,胡静宇,赵墨田.碰撞/反应池ICP-MS性能及应用进展[J].*质谱学报*,2010,31(1):1-11.
- [13] Balcaen L, Bolea-Fernandez E, Resano M, et al. Inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): a powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements: a tutorial review[J]. *Anal Chim Acta*, 2015, 894: 7-19.
- [14] 邵阳,杨国胜,张继龙,等.人工放射性核素 ^{236}U 的分析方法进展及其应用[J].*化学学报*,2021,79(6):716-728.
- [15] 李周,李鹏翔,马旭媛,等.环境样品中铀同位素分析方法研究进展[J].*四川环境*,2021,40(5):262-268.
- [16] Shao Y, Zhang J, Luo M, et al. A review of anthropogenic radionuclide ^{236}U : environmental application and analytical advances[J]. *J Environ Radioact*, 2022, 251-252: 106944.
- [17] Liu X, Shao Y, Luo M, et al. Progress of the analytical methods and application of plutonium isotopes in the environment[J]. *Processes*, 2023, 11(5): 1430.
- [18] Cao Y, Zhou L, Ren H, et al. Determination, separation and application of ^{137}Cs : a review[J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2022, 19(16): 10183.
- [19] Zhou Z, Ren H, Zhou L, et al. Recent development on determination of low-level ^{90}Sr in environmental and biological samples: a review[J]. *Molecules*, 2023, 28(1): 90.
- [20] Zhong N, Li L, Yang X, et al. Analytical methods for the determination of ^{90}Sr and $^{239, 240}\text{Pu}$ in environmental samples[J]. *Molecules*, 2022, 27(6): 1912.
- [21] 林德雨.超痕量铀中 ^{236}U 与其同位素比值的AMS测量方法研究[D].南宁:广西大学,2013.
- [22] Shinonaga T, Steier P, Lagos M, et al. Airborne plutonium and non-natural uranium from the Fukushima DNPP found at 120 km distance a few days after reactor hydrogen explosions[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(7): 3808-3814.
- [23] Guan Y J, Wang H J, De Cesare M, et al. The AMS measurement of ^{236}U at CIRCE[J]. *Nucl Sci Tech*, 2017, 28(7): 98.
- [24] 汪伟,徐江,席瑞阳,等.电感耦合等离子体质谱法快速准确表征浓缩铀材料[J].*质谱学报*,2023,44(6):797-806.
- [25] 古梅,吕开,熊亮萍,等.环境放射性样品中铀系核素组合分离方法研究进展[J].*材料导报*,2024,38(24):80-87.
- [26] Xing S, Luo M, Wu Y, et al. Rapid determination of uranium isotopes in calcium fluoride sludge by tandem quadrupole ICP-MS/MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2019, 34(10): 2027-2034.
- [27] 汪向伟,梁漫春,李钢,等.水中铀的分离富集方法综述[J].*清华大学学报(自然科学版)*,2021,61(1):64-69.
- [28] Ni Y, Bu W, Ding X, et al. Automated method for concurrent determination of thorium(^{230}Th , ^{232}Th) and uranium(^{234}U , ^{235}U , ^{238}U) isotopes in water matrices with ICP-MS/MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2022, 37(4): 919-928.
- [29] Yang G, Tazoe H, Yamada M. Determination of ^{236}U in environmental samples by single extraction chromatography coupled to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Anal Chim Acta*, 2016, 944: 44-50.
- [30] Diez-Fernández S, Jaegler H, Bresson C, et al. A new method for determining $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios in environmental samples by means of ICP-MS/MS[J]. *Talanta*, 2020, 206: 120221.
- [31] Jaegler H, Gourgiotis A, Steier P, et al. Pushing limits of ICP-MS/MS for the determination of ultralow $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios[J]. *Anal Chem*, 2020, 92(11): 7869-7876.
- [32] Dowell S M, Barlow T S, Chenery S R, et al. Optimisation of plutonium separations using TEVA cartridges and ICP-MS/MS analysis for applicability to large-scale studies in tropical soils[J]. *Anal Methods*, 2023, 15(34): 4226-4235.
- [33] 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.
- [34] Yang Y, Luo M, Wu Y, et al. Comparison for the simultaneous determination of ^{237}Np and Pu isotopes between TEVA and TK200 resin[J]. *J Environ Radioact*, 2023, 270: 107290.
- [35] Bu W, Gu M, Ding X, et al. Exploring the ability of triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of Pu isotopes in environmental samples[J]. *J Anal At Spectrom*, 2021, 36(11): 2330-2337.
- [36] Ni Y, Bu W, Xiong K, et al. A novel strategy for Pu

- determination in water samples by automated separation in combination with direct ICP-MS/MS measurement[J]. *Talanta*, 2023, 262: 124710.
- [37] 朱少栋. 兴凯湖和日本海沉积物中 Np、Pu、Am 的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2023.
- [38] 张鹏. 不同基体中铀及痕量超铀元素镆和镅的分离及分析[D]. 兰州: 兰州大学, 2020.
- [39] 朱梦娇, 尚迪, 毕可华, 等. 海鱼样品中²³⁹Pu 的快速分析[J]. 中国口岸科学技术, 2021, 3(10): 30-36.
- [40] Hou X, Zhang W, Wang Y. Determination of femtogram-level plutonium isotopes in environmental and forensic samples with high-level uranium using chemical separation and ICP-MS/MS measurement[J]. *Anal Chem*, 2019, 91(18): 11553-11561.
- [41] Xu Y, Li C, Yu H, et al. Rapid determination of plutonium isotopes in small samples using single anion exchange separation and ICP-MS/MS measurement in NH₃-He mode for sediment dating[J]. *Talanta*, 2022, 240: 123152.
- [42] Tiong L Y D, Tan S. *In situ* determination of ²³⁸Pu in the presence of uranium by triple quadrupole ICP-MS(ICP-QQQ-MS)[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2019, 322(2): 399-406.
- [43] Ohno T, Muramatsu Y. Determination of radioactive cesium isotope ratios by triple quadrupole ICP-MS and its application to rainwater following the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident[J]. *J Anal At Spectrom*, 2014, 29(2): 347.
- [44] Granet M, Nonell A, Favre G, et al. Cs-Ba separation using N₂O as a reactant gas in a multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometer collision-reaction cell: application to the measurements of Cs isotopes in spent nuclear fuel samples[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2008, 63(11): 1309-1314.
- [45] Zheng J, Bu W, Tagami K, et al. Determination of ¹³⁵Cs and ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs atomic ratio in environmental samples by combining ammonium molybdophosphate(AMP)-selective Cs adsorption and ion-exchange chromatographic separation to triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2014, 86(14): 7103-7110.
- [46] Yang G, Tazoe H, Yamada M. ¹³⁵Cs activity and ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs atom ratio in environmental samples before and after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 24119.
- [47] Abbas T K, Abdulghafoor T T, Aziz A H, et al. Investigation of the segregation of radiocesium from contaminated aqueous waste using AMP-PAN extraction chromatography[J]. *Energies*, 2023, 16(18): 6544.
- [48] Zhu L, Hou X, Qiao J. Determination of ¹³⁵Cs concentration and ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs ratio in waste samples from nuclear decommissioning by chemical separation and ICP-MS/MS[J]. *Talanta*, 2021, 221: 121637.
- [49] Magre A, Boulet B, Isnard H, et al. Innovative ICP-MS/MS method to determine the ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs ratio in low activity environmental samples[J]. *Anal Chem*, 2023, 95(17): 6923-6930.
- [50] Cao Y, Zhao Z, Wang P, et al. Long-term variation of ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs in environmental and food samples around Qinshan Nuclear Power Plant, China[J]. *Sci Rep*, 2021, 11: 20903.
- [51] Miki S, Fujimoto K, Shigenobu Y, et al. Concentrations of ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs/⁹⁰Sr activity ratios in marine fishes after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident[J]. *Fish Oceanogr*, 2017, 26(2): 221-233.
- [52] Al-Meer S H, Amr M A, Helal A I, et al. Ultratrace determination of strontium-90 in environmental soil samples from Qatar by collision/reaction cell-inductively coupled plasma mass spectrometry(CRC-ICP-MS/MS)[C]//Volume 2: facility decontamination and decommissioning; environmental remediation; environmental management/public involvement/crosscutting issues/global partnering. September 8-12, 2013. Brussels, Belgium: American Society of Mechanical Engineers, 2013.
- [53] Tazoe H, Obata H, Yamagata T, et al. Determination of strontium-90 from direct separation of yttrium-90 by solid phase extraction using DGA resin for seawater monitoring[J]. *Talanta*, 2016, 152: 219-227.
- [54] Kavasi N, Sahoo S K, Aono T. Analytical procedure using DGA-normal resin developed for separation of ⁹⁰Sr from radiocaesium and other elements[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2021, 328(3): 1383-1389.
- [55] Russell B, García-Miranda M, Ivanov P. Development of an optimised method for analysis of ⁹⁰Sr in decommissioning wastes by triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Appl Radiat Isot*, 2017, 126: 35-39.
- [56] Alam M F, Furusho Y, Kavasi N, et al. Effect of operating variables on the separation of radiostrontium from aqueous matrices with ion-selective solid-phase extraction systems[J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1658: 462625.
- [57] Gačnik J, Sarap N B, Mazej D, et al. Liquid scintillation counter calibration approach for ⁹⁰Sr detection and testing performance of TK100 resin[J]. *Appl Radiat Isot*, 2019, 151: 111-115.
- [58] Tomita J, Takeuchi E. Rapid analytical method of ⁹⁰Sr in

- urine sample: rapid separation of Sr by phosphate coprecipitation and extraction chromatography, followed by determination by triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS/MS)[J]. *Appl Radiat Isot*, 2019, 150: 103-109.
- [59] 王倩. 环境土壤样品中低水平放射性核素⁹⁰Sr的 ICP-MS/MS 测量方法[D]. 兰州: 兰州大学, 2023.
- [60] Shikamori Y, Nakano K. Feasibility study on the analysis of radioisotopes: Sr-90 and Cs-137[R]//Agilent 8800 ICP-QQQ Application Handbook, 2nd edn. U S: Agilent, 2015.
- [61] Suzuki Y, Ohara R, Matsunaga K. Optimization of collision/reaction gases for determination of ⁹⁰Sr in atmospheric particulate matter by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry after direct introduction of air *via* a gas-exchange device[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2017, 135: 82-90.
- [62] Yang G, Tazoe H, Kim E, et al. ⁹⁰Sr bioassay in small-volume urine by ICP-MS/MS with CO₂ as the reaction gas[J]. *J Anal At Spectrom*, 2023, 38(12): 2562-2570.
- [63] Zhang W, Zhang H, Fang S, et al. Determination of ultra-low level ²⁴¹Am in soil and sediment using chemical separation and triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry measurement with He-NH₃ as collision-reaction gas[J]. *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, 2021, 178: 106113.
- [64] Zhang W, Lin J, Zhang H, et al. Determination of ultra-trace level ²⁴¹Am in soil by triple-quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry with mass-shift mode combined with chemical separation[J]. *J Anal At Spectrom*, 2022, 37(5): 1044-1052.
- [65] Habibi A, Varela D D, Baconet I, et al. Direct determination of ²³⁷Np in nuclear effluent by ICP-MS/MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2024, 39(8): 2058-2065.
- [66] Do V K, Furuse T, Murakami E, et al. Development of HCl-free solid-phase extraction combined with ICP-MS/MS for rapid assessment of difficult-to-measure radionuclides: part I: selective measurement of ⁹³Zr and ⁹³Mo in concrete rubble[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2021, 327(1): 543-553.
- [67] Do V K, Furuse T, Ohta Y, et al. Development of HCl-free solid-phase extraction combined with ICP-MS/MS for rapid assessment of difficult-to-measure radionuclides: part II: highly sensitive monitoring of ¹²⁶Sn in concrete rubble[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2022, 331(12): 5631-5640.
- [68] 王晓波, 王伟, 胡金君, 等. 加速器质谱在核科学研究中的应用进展[J]. *原子核物理评论*, 2013, 30(2): 161-165.
- [69] 姚永刚, 王唯, 赵梁, 等. 地外样品的核分析技术研究进展[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(11): 1506-1516.
- [70] 李金英, 郭冬发, 吉燕琴, 等. 电感耦合等离子体质谱、热电离质谱和二次离子质谱技术在核工业中的新进展[J]. *质谱学报*, 2010, 31(5): 257-263.
- [71] 杨金玲, 张生栋, 丁有钱, 等. 长寿命痕量核素分离测试研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2019, 41(1): 1-12.
- [72] 郭冬发, 刘瑞萍, 曾远, 等. 磁式电感耦合等离子体质谱仪及其在核地质分析中的典型应用[J]. *质谱学报*, 2021, 42(5): 585-597.
- [73] 金曼谷, 焦亚诺, 刘玥, 等. MC-ICP-MS 铀同位素的高精度法拉第杯静态分析[J]. *科学通报*, 2022, 67(22): 2651-2661.
- [74] 孙毅, 罗茂益, 邹洋. 尿液中超铀核素内照射污染常规监测方法现状[J]. *辐射防护通讯*, 2024, 44(2): 1-7.
- [75] McCurdy E, Yamanaka M. Key steps in method development for inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry(ICP-MS/MS)[J]. *Spectroscopy*, 2022: 42-45.
- [76] 崔守信, 张洪海, 门武. 厦门邻近海域海洋环境放射性水平及评价[J]. *应用海洋学学报*, 2022, 41(3): 443-453.
- [77] Kong X, Dang L, Shao X, et al. Rapid method for determination of ⁹⁰Sr in biological samples by liquid scintillation counting after separation on synthesized column[J]. *J Environ Radioact*, 2018, 193-194: 15-19.
- [78] Kavasi N, Sahoo S K. Method for ⁹⁰Sr analysis in environmental samples using thermal ionization mass spectrometry with Daly ion-counting system[J]. *Anal Chem*, 2019, 91(4): 2964-2969.
- [79] Takagai Y, Furukawa M, Kameo Y, et al. Sequential inductively coupled plasma quadrupole mass-spectrometric quantification of radioactive strontium-90 incorporating cascade separation steps for radioactive contamination rapid survey[J]. *Anal Methods*, 2014, 6(2): 355-362.
- [80] Zoriy M V, Ostapczuk P, Halicz L, et al. Determination of ⁹⁰Sr and Pu isotopes in contaminated groundwater samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2005, 242(2-3): 203-209.
- [81] Zhu L, Xu C, Hou X, et al. Determination of ultratrace level ¹³⁵Cs and ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs ratio in small volume seawater by chemical separation and thermal ionization mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2020, 92(9): 6709-6718.
- [82] Taylor V F, Evans R D, Cornett R J. Preliminary evaluation of ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs as a forensic tool for identifying source of radioactive contamination[J]. *J Environ Radioact*, 2008, 99(1): 109-118.
- [83] Steier P, Bichler M, Keith Fifield L, et al. Natural and anthropogenic ²³⁶U in environmental samples[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect B Beam Interact Mater At*,

- 2008, 266(10): 2246-2250.
- [84] Boulyga S F, Heumann K G. Determination of extremely low $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratios in environmental samples by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry using high-efficiency sample introduction[J]. *J Environ Radioact*, 2006, 88(1): 1-10.
- [85] Wang Y, Hou X, Zhang W, et al. Determination of ultra-low ^{236}U in environment samples using ICP-MS/MS measurement and chemical separation[J]. *Talanta*, 2021, 224: 121882.
- [86] Feng X G, He Q G. Simultaneous determination of ^{237}Np , $^{238-240}\text{Pu}$ and ^{241}Am in HNO_3 solution by combining extraction, liquid scintillation counting, and α spectrometry[J]. *Nucl Instrum Meth Phys Res Sect A*, 2009, 609(2-3): 165-171.
- [87] Xing S, Peng C, Christl M, et al. Simultaneous determination of transuranium radionuclides for nuclear forensics by compact accelerator mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2023, 95(7): 3647-3655.
- [88] Kuwabara J, Noguchi H. Development of rapid bioassay method for plutonium[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2002, 252(2): 273-276.
- [89] Wang Z, Zheng J, Ni Y, et al. High-performance method for determination of Pu isotopes in soil and sediment samples by sector field-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2017, 89(4): 2221-2226.
- [90] Yang G, Zheng J, Kim E, et al. Rapid analysis of ^{237}Np and Pu isotopes in small volume urine by SF-ICP-MS and ICP-MS/MS[J]. *Anal Chim Acta*, 2021, 1158: 338431.
- [91] 舒旭伟, 卢水淼, 夏晓峰, 等. 自动加标仪的研制及其在 ICP-MS/MS 分析电子级湿化学品痕量杂质元素中的应用[J]. *微纳电子与智能制造*, 2022, 4(2): 78-81.
- [92] Zimmermann T, von der Au M, Reese A, et al. Substituting HF by HBF_4 : an optimized digestion method for multi-elemental sediment analysis via ICP-MS/MS[J]. *Anal Methods*, 2020, 12(30): 3778-3787.
- [93] Su Y, He J, Liu X, et al. Conveniently synthesis of porous crown-based resin with efficient ^{90}Sr capture from highly acidic wastewater[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 334: 126051.
- [94] Bolea-Fernandez E, Rua-Ibarz A, Resano M, et al. To shift, or not to shift: adequate selection of an internal standard in mass-shift approaches using tandem ICP-mass spectrometry(ICP-MS/MS)[J]. *J Anal At Spectrom*, 2021, 36(6): 1135-1149.
- [95] Harouaka K, Melby K, Bylaska E J, et al. Gas-phase ion-molecule interactions in a collision reaction cell with ICP-MS/MS: investigations with CO_2 as the reaction gas[J]. *Geostandard Geoanalytic Res*, 2022, 46(3): 387-399.
- [96] Zhu Y, Ariga T, Shikamori K N Y. Trends and advances in inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry(ICP-QMS/QMS) with reaction cell[J]. *At Spectrosc*, 2021, 42(5): 299-309.
- [97] 李金英, 孙嘉亿, 张旭, 等. 碘的质谱测量方法研究进展[J]. *质谱学报*, 2021, 42(5): 533-552.
- [98] 林梵宇, 尹希杰, 殷学博, 等. 在线富集纯化测试海水稀土元素含量方法研究[J]. *应用海洋学学报*, 2024, 43(3): 588-596.
- [99] 马玉华, 曾友石, 刘卫, 等. 加速器质谱测氙及其应用[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2017, 35(6): 5-11.
- [100] 董克君. 加速器质谱法测量稀有事件探测器材料中的放射性杂质研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2006.
- [101] 姜山, 董克君, 何明. 超灵敏加速器质谱技术进展及应用[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(1): 7-23.
- [102] Morimoto T, Ito A, Tanimizu M. Simultaneous and sensitive analysis of glyphosate, glufosinate, and their metabolites in surface water by HPLC-ICP-MS/MS[J]. *Anal Sci*, 2023, 39(7): 1047-1052.
- [103] Kutzschbach M, Glodny J. LA-ICP-MS/MS-based Rb-Sr isotope mapping for geochronology[J]. *J Anal At Spectrom*, 2024, 39(2): 455-477.
- [104] 王丽雄. 固体样品中铈-99 分离分析研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2014.