

文章编号:0253-9950(2008)02-0103-05

痕量镎和钚的 ICP-MS 分析方法

吉艳琴¹, 李金英²

1. 中国疾病预防控制中心 辐射防护与核安全医学所, 北京 100088;

2. 中国核工业集团公司, 北京 100822

摘要:经 TOA 萃取色层柱分离环境样品, 2 次上柱, 将 Np 和 Pu 同时洗脱, ²³⁹Pu 的化学回收率为 (92.7 ± 3.1)%, ²³⁷Np 为 (96.8 ± 2.7)%, 实现了 ICP-MS 同时测定痕量 Np 和 Pu 的含量。应用稀释剂 ²⁴²Pu, 通过同位素稀释 ICP-MS 法测量痕量 ²³⁹Pu 和 ²⁴⁰Pu 的含量, 用 IAEA 标样对方法进行验证, Pu 的测定值与标样的推荐值吻合较好(标样中无 Np 的标准值), 证明了 ICP-MS 同时测定痕量 Np 和 Pu 的可行性。

关键词:电感耦合等离子体质谱(ICP-MS); 环境样品; 痕量; 镎; 钚; 同位素稀释法

中图分类号:O657.63 文献标志码:A

Determination of Trace Neptunium and Plutonium by ICP-MS

Ji Yan-qin¹, Li Jin-ying²

1. National Institute for Radiological Protection, Chinese Center for Disease Control and Protection, Beijing 100088, China;

2. China National Nuclear Corporation, Beijing 100822, China

Abstract: A single TOA extraction chromatographic column with a two-stage sample loading was used to separate Np and Pu from the environmental samples. Preliminary studies were performed to determine both Np and Pu by ICP-MS in one run. The ²³⁹Pu recovery of (92.7 ± 3.1)% and ²³⁷Np recovery of (96.8 ± 2.7)% in environmental samples were obtained. By spiking with ²⁴²Pu, isotope dilution ICP-MS was applied to measure ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu. The feasibility for the determination of both Pu and Np was proved by analyzing IAEA-135 reference samples. The measured values for Pu are in good agreement with recommended reference value (no Np standard value available).

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); environmental samples; trace; neptunium; plutonium; isotope dilution

电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)以其检测限低、测量速度快、可进行多元素同时分析的优点应用于环境低水平放射性核素分析^[1], 更显优势地应用于核事故应急情况下快速分析超铀核素^[2]。环境样品中镎和钚的含量非常低, ICP-MS 同时测量 ²³⁷Np 和 ²³⁹Pu 时互相之间不会产生谱线

干扰, 但存在基体抑制效应和 ²³⁸U 对其产生的谱线干扰^[3-4], 需要建立有效的分离方法。已有的一些分离方法, 或主要针对于 ICP-MS 对环境样品中单一核素的测量^[1], 或用 α 谱和 γ 谱联合测量环境样品中的镎和钚, 分离方法比较冗长^[5]。为提高分析效率和节省分析样品用量, 特别针对于

核事故应急等情况时样品量比较有限的分析任务,建立环境样品中这 2 种元素的联合分离流程,用 ICP-MS 同时测定镅和钚的含量具有重要意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Plasma Quad 2+型电感耦合等离子体质谱,英国 VG 公司生产,工作参数见文献[3]。

氨基磺酸亚铁溶液配制:称取 1.5 g 还原铁粉和 6.0 g 氨基磺酸(均为 AR,广东汕头市西陇化工厂)于 50 mL 烧杯中,加入 0.016 mol/L HNO₃ 溶解,过滤除去不溶物,滤液用 0.016 mol/L HNO₃ 定容于 50 mL 容量瓶中。

²³⁹Pu (15.22 μg/L)和²³⁷Np (121.5 μg/L)标准溶液,中国原子能科学研究院提供。

钚的校正标准均用 MOS 纯的 0.8 mol/L HNO₃ 连续稀释、加入 Bi 内标定容后储备于塑料瓶中;空白溶液为含有 2 μg/L Bi 的 0.8 mol/L HNO₃ 溶液。

用 0.8 mol/L HNO₃ 连续稀释,定容钚和镅的混合标准溶液分别为 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00 μg/L,其内标均为 2 μg/L Bi,储备于塑料瓶中。空白溶液为含 2 μg/L Bi 的 0.8 mol/L HNO₃ 溶液。

三辛胺(TOA,瑞士 Fluka 公司),无水乙醇等其它试剂均为分析纯或优级纯。

²⁴²Pu 稀释剂 IRMM-044, $w(^{242}\text{Pu}) = 9.213 \times 10^{-6}$ g/g,从欧共体核技术中心购进,有关参数列于表 1。通过减重称重法连续稀释成 $w(^{242}\text{Pu}) = 2.116 \times 10^{-6}$ g/g 及 4.233×10^{-9} g/g (校正定容为 4.874 μg/L),介质均为 5 mol/L HNO₃,储存在聚四氟乙烯带双层盖瓶中,备用。

表 1 ²⁴²Pu 稀释剂 IRMM-044 参数

Table 1 Parameters of IRMM-044 ²⁴²Pu spike

钚同位素的摩尔比 (Plutonium isotopes ratio)	参数(Parameters)
$n(^{238}\text{Pu})/n(^{242}\text{Pu})$	0.000 009±0.000 006
$n(^{239}\text{Pu})/n(^{242}\text{Pu})$	0.000 827±0.000 004
$n(^{240}\text{Pu})/n(^{242}\text{Pu})$	0.000 108±0.000 004
$n(^{241}\text{Pu})/n(^{242}\text{Pu})$	0.000 009±0.000 004

1.2 TOA 萃取色层柱的制备

TOA 萃取色层柱的制备参见文献[3],使用前经 4 mol/L HNO₃ 平衡。

1.3 样品分离过程

(1) 分别取含 6.025 ng 镅和 6.086 ng 钚的标准溶液加入不同浓度的 5 mL HNO₃ 中,按图 1 流程,用 1 mol/L 氨基磺酸亚铁还原后,上柱。柱介质与样品介质分别为 1, 2, 4, 6, 8 mol/L HNO₃。上柱流出液和 4 mol/L HNO₃ 洗脱液每 10 mL 收集于聚四氟乙烯烧杯中,收集 30 mL,分别在电热板上蒸发至近干。用 0.8 mol/L HNO₃ 定容于已加入 2 μg/L 内标 Bi 的 5 mL 刻度管中,用 ICP-MS 测量,分析上柱酸度对柱吸附镅和钚的影响。

(2) 取含 6.086 ng 钚的标准溶液加入 4 mol/L HNO₃ 介质中,用 2 mol/L NaNO₂ 氧化,在电热板上加热除 NO₂。冷却后以小于 0.2 mL/min 流速第二次上柱。试验比较了加入尿素除 NO₂ 对柱分离的影响。

(3) 选择 2 mol/L HNO₃ 洗脱液 30 mL,洗脱杂质及铀,洗涤流速为 1 mL/min。

(4) 选择 30 mL 95 ℃ 的 0.02 mol/L H₂C₂O₄ + 0.16 mol/L HNO₃ 洗脱镅和钚,洗脱流速为 1 mL/min。流出液收集至已加入内标的 50 mL 容量瓶中,用 0.8 mol/L HNO₃ 稀释至刻度后用 ICP-MS 测量镅和钚的含量,确定方法的回收率。

1.4 同位素稀释 ICP-MS 分析步骤

分别将 3 份加入 1.949 5 ng ²⁴²Pu 稀释剂的 5 mL 4 mol/L HNO₃ 溶液,加入 6.086 ng 钚标准溶液的 5 mL 4 mol/L HNO₃ 溶液,以及混合加入 1.949 5 ng ²⁴²Pu 稀释剂和 6.086 ng 钚标准溶液的 5 mL 4 mol/L HNO₃ 溶液按图 1 所示流程,经调价分离过程(无浸取消解步骤),用 ICP-MS 测定,质量扫描范围为 $m/z = 233 \sim 245$,测量 Pu 同位素丰度的比值。

2 结果和讨论

2.1 上柱酸度对柱吸附镅和钚的影响

含镅和钚的样品经氨基磺酸亚铁还原后上柱,不同浓度 HNO₃ 介质的 TOA 色层柱对 Np(IV)和 Pu(III)的吸附结果列于表 2。由表 2 可见,Pu(III)在不同浓度 HNO₃ 介质中均不被 TOA 色层柱吸附而穿透。用 15 mL 4 mol/L

HNO₃ 洗涤可以使三价钚全部通过色层柱。实验中根据镅的色层分离流程和钚的色层分离流程,选择 4 mol/L HNO₃ 介质为上柱条件。

2.2 尿素对分离的影响

经过第 1 次上柱洗涤下来的 Pu(III),用

NaNO₂ 氧化,为消除样品中 NO₂⁻ 对镅的氧化,实验比较了未加和加入尿素后加热分解 HNO₂,测量最后洗脱镅和钚的回收率,结果列于表 3。表 3 结果表明,加入尿素后对镅、钚的回收率影响不明显,通过在电热板上加热可有效去除 NO₂⁻。

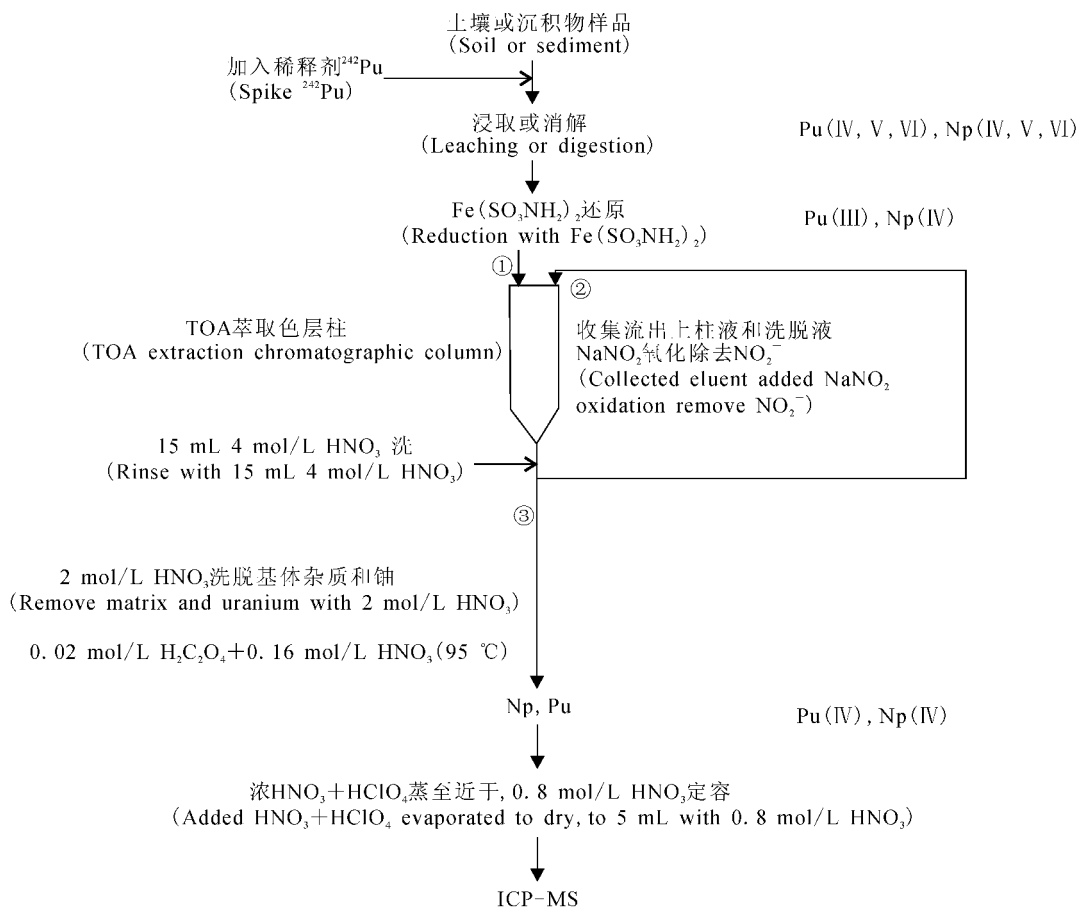


图 1 ICP-MS 联合测量环境样品中镅和钚的流程

Fig. 1 Procedure flowchart for determination of neptunium and plutonium by ICP-MS

2.3 分离流程的回收率及流程本底

实验中分别称取 5.00 g 经预处理的底土土壤样品,分别加入 1.215 ng 镅和 1.217 ng 钚标准,按图 1 流程,用王水-HF-H₂O₂ 酸解、离心,取上清液,加热蒸发至近干。加入 8 mol/L HNO₃ 蒸至近干,用约 10 mL 4 mol/L HNO₃ 溶解完成样品的预处理过程。然后用 1 mol/L 氨基磺酸亚铁还原,样品中的镅和钚化合价分别为 Pu(III) 和 Np(IV),上柱后镅被吸附在柱上,而钚以三价不被吸附。将流出液再用 2 mol/L NaNO₂ 氧化,使 Pu(III) 转变为 Pu(IV)。样品加热除尽 NO₂⁻ 后第二次上柱。用 30 mL 2 mol/L HNO₃ 洗涤基体及铀。最后用 30 mL 95 °C 的 0.02 mol/L

H₂C₂O₄ + 0.16 mol/L HNO₃ 洗脱镅和钚,接于聚四氟乙烯烧杯中。蒸发至近干时滴加 3~5 滴 HClO₄ 和浓 HNO₃,最后蒸发至近干的样品用 0.8 mol/L HNO₃ 定容于已加入 Bi 内标的 5 mL 刻度管中供 ICP-MS 测量。计算镅和钚的全程回收率,结果列于表 4。

试剂本底(blank1)为量取 10 mL 4 mol/L HNO₃ 按上述流程(不包括样品预处理过程)操作;方法本底(blank2)为称取 5.00 g 经预处理后的本底土壤样品,按上述流程进行操作分析;同样用 ICP-MS 测量,得到试剂本底和方法本底,数据列于表 4。

表 2 不同 HNO₃ 浓度上柱对 TOA 色层柱吸附 Np (IV) 和 Pu (III) 的影响

Table 2 Influence of nitric acid concentration

in loading solution on the adsorption of Np(IV) and Pu(III)

c(HNO ₃) / (mol · L ⁻¹)	R / %					
	1st 10 mL		2nd 10 mL		3rd 10 mL	
	²³⁷ Np	²³⁹ Pu	²³⁷ Np	²³⁹ Pu	²³⁷ Np	²³⁹ Pu
1.0	3.1	93.4	0	4.9	0	0
2.0	0	92.0	0	5.5	0	0
4.0	0	93.0	0	5.2	0	0
6.0	0	92.5	0	3.4	0	0
8.0	0	88.2	0	4.6	0	0

表 3 尿素对镎和钚回收率的影响

Table 3 Recovery of neptunium and plutonium with or without urea added

	R(²³⁷ Np) / %	R(²³⁹ Pu) / %
加入尿素 (Urea added)	98.3 ± 1.4	97.1 ± 1.8
未加尿素 (No urea added)	98.1 ± 1.8	97.6 ± 2.5

注 (Note): n = 3

2.4 同位素稀释 ICP-MS 分析

稳定同位素稀释法的基本原理是在样品中加入已知量的某一被测元素的浓缩同位素后,测定该浓缩同位素与该元素的另一参考同位素的信号

表 4 TOA 色层法同时分离镎和钚的回收率

Table 4 Recovery of neptunium and plutonium in soil samples after using the TOA extraction chromatography

样品 (Samples)	²³⁹ Pu			²³⁷ Np		
	ρ _{det} / (μg · L ⁻¹)	m _{add} / ng	R / %	ρ _{det} / (μg · L ⁻¹)	m _{add} / ng	R / %
blank1	0.000 98	-	-	0.001 00	-	-
blank2	0.001 02	-	-	0.000 59	-	-
1#	0.221 49	1.217	91.0	0.236 68	1.215	97.4
2#	0.234 26	1.217	95.6	0.227 91	1.215	93.8
3#	0.211 00	1.217	90.8	0.241 04	1.215	99.2
			(92.7 ± 3.1)			(96.8 ± 2.7)

注 (Note): 括号中数值为平均值 (The data in the parentheses are the average)

强度之比。从加入和未加入浓缩同位素稀释剂样品中的比值变化可计算出样品中该元素的浓度。该方法可用于至少具有 2 个同位素的任何元素。同位素稀释质谱法的应用中需要测量稀释剂、稀释前和稀释后的样品。图 2 表示通过 ²⁴²Pu 稀释剂测量计算 ²³⁹Pu 和 ²⁴⁰Pu 的含量。

设 ²³⁹Pu 和 ²⁴²Pu 在样品中的物质的量分别是 z 和 n, 在稀释剂中的物质的量分别是 z_y 和 n_y, 则稀释后样品中的物质的量分别为 z + z_y 和 n + n_y, 上述 3 个样品中的 ²³⁹Pu 和 ²⁴²Pu 的同位素丰度比值均可用质谱仪测量直接给出, 分别设为 R_x、R_y 和 R_b, 则可得到如下关系式:

$$R_x = \frac{z}{n}, R_y = \frac{z_y}{n_y}, R_b = \frac{z + z_y}{n + n_y}$$

由于稀释剂中的同位素丰度比值 (R_y) 已知, 通过测定 R_x 和 R_b, 可得到公式:

$$z = \frac{R_y - R_b}{R_b - R_x} R_x n_y \quad (1)$$

由于 z = M(²³⁹Pu)_x m_x, n_y = M(²⁴²Pu)_y m_y, 代入 (1) 式:

$$M(²³⁹Pu)_x = \frac{R_y - R_b}{R_b - R_x} R_x \frac{m_y}{m_x} M(²⁴²Pu)_y \quad (2)$$

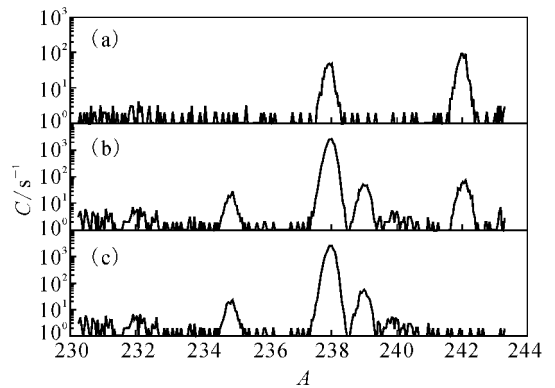


图 2 稀释剂 IRMM-044 (a), 加入稀释剂的钚标准溶液 (b) 和未加入稀释剂的钚标准溶液 (c) 的质谱扫描图
Fig. 2 Mass spectrum of spike IRMM-044 (a), sample after added spike (b) and sample without spike (c)

式中, R_b, 稀释后样品的 n(²³⁹Pu) / n(²⁴²Pu); R_x, 未知样品的 n(²³⁹Pu) / n(²⁴²Pu); R_y, 稀释剂的 n(²³⁹Pu) / n(²⁴²Pu); m_x, 未知样品的质量; m_y, 所加稀释剂的质量; M(²³⁹Pu)_x, 每 kg 样品的 ²³⁹Pu

摩尔数; $M(^{242}\text{Pu})_y$, 每 kg 稀释剂的 ^{242}Pu 摩尔数。

同样, 样品中 ^{240}Pu 的量为:

$$M(^{240}\text{Pu})_x = \frac{R_y - R_b}{R_b - R_x} R_x \frac{m_y}{m_x} M(^{242}\text{Pu})_y, \quad (3)$$

因为环境样品和生物样品中没有 ^{242}Pu , 而稀释剂中的 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 含量甚微, 则式(2)和式

(3)中的 $R_x - R_b \approx R_x$, 使 $\frac{R_y - R_b}{R_b - R_x} R_x = \frac{R_b - R_y}{R_x - R_b} R_x \approx$

$\frac{R_b - R_y}{R_x} R_x = R_b - R_y$ 。则式(1)和(2)分别为:

$$M(^{239}\text{Pu})_x = (R_b - R_y) \frac{m_y}{m_x} M(^{242}\text{Pu})_y. \quad (4)$$

$$M(^{240}\text{Pu})_x = (R_b - R_y) \frac{m_y}{m_x} M(^{242}\text{Pu})_y. \quad (5)$$

表 5 TOA 萃取色层分离镎和钚 ICP-MS 测量样品结果

Table 5 Activity concentrations of Np and Pu measured in the samples with ICP-MS and TOA extraction chromatography

样品 (Sample)	$a(^{239}\text{Pu})/(\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1})$	$a(^{240}\text{Pu})/(\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1})$	$a(^{239+240}\text{Pu})/(\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1})$	$w(^{237}\text{Np})/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$
IAEA-135	0.116 ± 0.005	0.091 ± 0.006	0.203 ± 0.010	0.0144 ± 0.0005

注(Note): IAEA-135 标准推荐值为 $a(^{239+240}\text{Pu}) = 0.213 \text{ Bq/g}$ (The recommended reference value of IAEA-135 is $a(^{239+240}\text{Pu}) = 0.213 \text{ Bq/g}$)

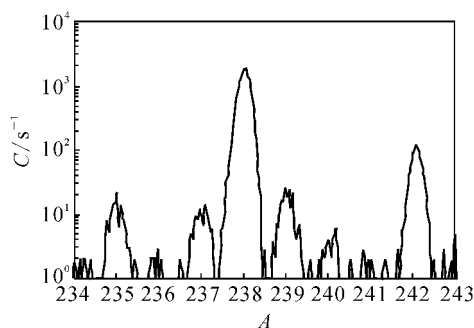


图 3 IAEA-135 沉积物标样 ICP-MS 扫描图

Fig. 3 Part of the mass spectrum for IAEA-135 sediment

3 结论

本工作在实验室已建立的 TOA 萃取色层法分离环境样品中镎及钚流程的基础上^[3-4], 通过氧化还原反应调节镎和钚的价态, 改变酸度, 用单色层柱实现镎和钚与环境样品的基体元素及铀的分离, 实现了镎和钚的 ICP-MS 同时测定。应用稀释剂 ^{242}Pu , 通过同位素稀释 ICP-MS 法测量痕量 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的含量, 以 IAEA 标样进行了验证, Pu 的测定值与标样的推荐值较好吻合 (标样中无 Np 的标准值), 实验证明了 ICP-MS 同时测定 Np 和 Pu 的可行性。

通过对 R_b 的质谱测量, 根据式(4)和(5)算出 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 的含量。

2.5 样品分析结果

称取 5.00 g IAEA-135 沉积物标样, 加入 1.949 5 ng 稀释剂 ^{242}Pu 。按本实验流程进行操作, 经过还原、上柱、洗涤钚、氧化再上柱、洗涤杂质和铀、洗脱镎和钚, 最后定容于 0.8 mol/L HNO_3 中, 用 ICP-MS 测量, 结果列于表 5。与 IAEA 推荐值比较可见, 本方法测量钚的准确度和精密度令人满意。

在该流程中, 因为没有镎示踪剂, 计算结果用流程平均回收率获得最后结果。ICP-MS 测量样品的扫描图示于图 3。

参考文献:

- [1] Lariviere D, Taylor V F, Evans R D, et al. Review: Radionuclide Determination in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2006, 61: 877-904.
- [2] Sidhu R. Radchem 2005 - Radiochemical Analysis in Emergency and Routine Situations, NKS-129, ISBN 87-7893-191-6[M]. Norway: Institute for Energy Technology, 2006.
- [3] Ji Yanqin, Li Jinying, Luo Shanggen, et al. Determination of Traces of ^{237}Np in Environmental Samples by ICP-MS After Separation Using TOA Extraction Chromatography[J]. Fresenius' J Anal Chem, 2001, 371: 49-53.
- [4] 吉艳琴, 李金英, 罗上庚. 放射化学分离结合 ICP-MS 法测量土壤样品中的钚[J]. 辐射防护, 2008, 28(2): 72-78.
- [5] Kalmykov St N, Aliev R A, Sapozhnikov Yu D, et al. Determination of Np-237 by Radiochemical Neutron Activation Analysis Combined With Extraction Chromatography[J]. Appl Radiat Isot, 2004, 60: 595-599.