

· 专论与综述 ·

环境样品中 ^{237}Np 的 ICP-MS 分析研究进展

王江, 韩小元*, 张瑞荣, 王煜

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

摘要: 近年来, 环境样品中 ^{237}Np 的准确测量受到越来越多的关注。随着质谱技术的发展, 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 成为研究和测量环境样品中 ^{237}Np 的重要手段。文章从样品制备、定量方法、干扰降低、进样系统改进、与色谱联用等方面, 对 ICP-MS 分析环境样品中 ^{237}Np 的研究进展作了评述。

关键词: 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS); ^{237}Np 环境样品

中图分类号: X837; O614.35⁺2 文献标识码: A 文章编号: 1006-2009(2010)03-0011-07

Analysis Advance of ^{237}Np in Environmental Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

WANG Jiang HAN Xiao-yuan*, ZHANG Ru-rong WANG Yu

(Northwest Institute of Technology, Xi'an, Shanxi 710024, China)

Abstract In recent years, it was focus on accurate measurement of ^{237}Np in environmental samples. With development of mass spectrometry techniques, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) had become a powerful tool for study and measurement of ^{237}Np in environment. A review was given for the study on measurement of ^{237}Np in environmental samples by ICP-MS, in which sample preparation, quantitative method, interferences correction, improving sample introduction system were summarized and discussed.

Key words Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); ^{237}Np Environmental samples

自 1945 年美国进行首次核试验, 特别是 1986 年前苏联发生切尔诺贝利原子能发电站泄漏事故以来, 放射性核素监测及污染控制得到了众多国家的高度重视^[1]。 ^{237}Np 作为其中一种放射性核素, 放射性相对于其他裂变和活化产物来说较低, 但因其半衰期长 ($T_{1/2} = 2.14 \times 10^6$ a), 在环境中经化学反应、形态变化、生物浓缩、沉降吸收或吸附反应等过程后, 积蓄在土壤、水系或生物体内, 长期对公众构成危害^[2]。因此, ^{237}Np 是核废物管理的主要关注核素。为了研究 ^{237}Np 与地质介质的相互作用及其在生态环境中的行为, 必须以定量分析方法为基础。

^{237}Np 的分析方法主要有 α 谱仪法^[3]、中子活化分析法 (NAA)^[4]、热电离质谱法 (TMS)^[5] 和加速器质谱法 (AMS)^[6]。 α 谱仪法和 NAA 法干扰较大, 前者测量 ^{237}Np 时 (4.788 MeV 和 4.771 MeV) 易受 ^{234}U (4.776 MeV 和 4.725 MeV) 的干扰, ^{230}Th

和 ^{231}Po 也会对 ^{237}Np 的能峰产生干扰; 后者测量 ^{237}Np 时铀会产生干扰, 且环境样品中 ^{237}Np 的含量相对铀而言低很多, 因而干扰非常严重^[7]。TMS 法和 AMS 法虽然能提供更低的检出限和更高的精密密度, 但样品预处理过程比较复杂, 因而应用较少^[8]。

电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 具有前处理简单、分析速度快、灵敏度高、检出限低等特点, 越来越广泛地应用于环境样品中 ^{237}Np 的分析。Hursthouse 等^[9] 和 Rosenberg^[10] 分别用 ICP-MS、NAA 和 α 谱仪分析了 ^{237}Np 及其他锕系元素, 结果表明, 相对于其他分析方法, ICP-MS 的灵敏度更

收稿日期: 2009-08-31 修订日期: 2010-04-26

作者简介: 王江 (1984-), 男, 浙江义乌人, 助理工程师, 本科, 从事放射性核素质谱分析工作。

* 通信作者: 韩小元 (1976-), 男, 山西浑源人, 副研究员, 博士, 从事放射性核素质谱分析工作。

好, 精度更高, 检出限更低, 且样品前处理及测量时间更短。近年来, 国内外学者从样品制备、定量方法、降低干扰、进样系统改进、与色谱联用等方面对环境样品中 ^{237}Np 的 ICP-MS 分析方法开展了大量研究工作, 今就其发展现状作评述。

1 样品预处理

表 1 ICP-MS 分析环境样品中 ^{237}Np 的预处理方法实例

Table 1 Examples of sample preparation for the determination of ^{237}Np using ICP-MS

样品类型	预处理方法	说明	文献
爱尔兰海水	用去离子水稀释后, 酸化至 pH 值 = 2, 加入 0.4 mol/L KMnO_4 调价, 1 h 后用 NaOH 将 pH 值调至 8~9, 经两次 MnO_2 共沉淀后, 用阴离子交换法 (TEVA 树脂) 联合萃取色层法分离	测定结果的相对不确定度为 10%, 作者认为不确定度主要由 ^{239}Np 示踪剂给出的回收率带来	[11]
尿液	用超纯 HNO_3 稀释 20 倍后直接测量		[12]
尿液	用 TRU 萃取树脂萃取, 用 HNO_3 除去基体元素后, 用不同浓度的 HC 和草酸洗脱	方法对 ^{237}Np 等 5 种锕系元素的检出限为 0.01 ng/L ~ 2 ng/L	[13]
土壤	用 HF-王水溶液浸取, 用 HNO_3 溶解后, TOA 萃取色层柱预富集, 2 mol/L HNO_3 洗涤, 再用不同浓度的草酸和 HNO_3 洗脱	^{237}Np 的全程回收率 > 90%, 铀去污因子 > 105	[14]
土壤	用硼酸盐溶解, TEVA 树脂分离纯化	用硼酸盐在 10 min ~ 20 min 内处理样品, 对 ^{237}Np 的全程回收率达到 (80 ± 5)%	[15]
水库水表下沉积物	用 HNO_3 / HCl/HF 浸取后, 连续注射进样系统进样, 由在线 TEVA 树脂分离纯化后直接测量		[16]
河底沉积物	用王水浸取后, 阴离子交换树脂分离纯化		[17]
河底沉积物	用 HF/王水、高浓度 HCl 和 HNO_3 浸取, 经 NH_4OH 共沉淀后, 用 TEVA 树脂阴离子交换法分离纯化		[18]
土壤和河底沉积物	用锂-硼酸盐为助熔剂, 在高温中熔融, 用 HNO_3 溶解, 加入 PEG 使其中的硅酸盐沉淀, 加入氨基磷酸亚铁调价后, 用 TEVA 树脂分离纯化	方法对 ^{237}Np 的检出限达到 1.0×10^{-15} g/g	[19]
海藻	用 HCl 溶解, LaF_3 沉淀 Np(IV) , 经阴离子交换柱后用 HCl 洗涤, 再用 TTA-二甲苯萃取		[20- 21]
水相铀样品	加入 $\text{HNO}_3 - \text{NaNO}_3$ 后, 用 TBP 萃淋树脂分离铀和镅, 再用 7402 季铵盐萃淋树脂柱提纯	流程对铀去污因子为 1.6×10^6 , ^{237}Np 的回收率 > 80%, 方法对 $0.1 \mu\text{g/L} \sim 1.0 \mu\text{g/L}$ 范围内水相铀样品的精密度优于 10%	[22]
核废料	用 7 mol/L HNO_3 溶解后, 分别用 4 mol/L HNO_3 和 1 mol/L HNO_3 稀释	用标准加入法分析, 方法对 ^{237}Np 的检出限为 $0.45 \mu\text{g/L}$	[23]

2 ICP-MS 定量方法

ICP-MS 定量方法主要有外标法、标准加入法及同位素稀释法, 在环境样品 ^{237}Np 的分析中均有应用。

2.1 外标法

外标法是 ICP-MS 使用最广泛的定量方法。使用外标法定量分析环境样品中的 ^{237}Np 主要面临回收率示踪剂的选择问题。在 ^{237}Np 的同位素中, 没有既适合作为 ^{237}Np 的产率示踪剂, 又可用 ICP-MS 直接测量的同位素^[24]。目前使用最多的

环境样品中 ^{237}Np 的含量非常低, 需要通过预处理, 去除基体元素, 并使样品中的 ^{237}Np 转化为可溶形式或可交换基团, 以便与加入的指示剂进行同位素交换, 富集纯化后制成适合于 ICP-MS 分析的样品液。不同类型样品的预处理方法不同, 部分实例见表 1。

示踪剂为 ^{239}Np ^[9-11, 19, 21, 25], 但由于其半衰期较短, 且环境样品中含有质量数相同的 ^{239}Pu 对 ^{239}Np 的测量造成谱线干扰, 因而不能用 ICP-MS 直接测量。需先用 γ 谱仪测量 ^{239}Np 的含量, 得到 ^{237}Np 的回收率, 再用 ICP-MS 测量 ^{237}Np 最后得到样品中 ^{237}Np 的含量, 整个分析过程较繁琐, 耗时较长。 ^{235}Np 虽然半衰期较长 ($T_{1/2} = 396$ d), 但只能用 X 射线光谱测定^[25], 所以不适合作为 ^{237}Np 的产率示踪剂。 ^{236}Np ($T_{1/2} = 1.2 \times 10^5$ a) 需要用氚核轰击 ^{235}U 才能得到^[8], 一般不易获得。因此, Desileri

等^[26]认为产率示踪剂的缺失成为 ICP-MS 定量分析 ^{237}Np 的阻碍。

为了解决这一难题, 陈庆江等^[24]研究了用 ^{242}Pu 为示踪剂分析环境样品中的 ^{237}Np 和 $^{239, 240}\text{Pu}$ 认为用 ^{242}Pu 作为 ^{237}Np 的示踪剂必须满足 3 个条件: ① ^{237}Np 和 ^{242}Pu 的化学行为在整个分析过程中必须一致或者相近; ②两者的化学平衡必须尽可能在最早的阶段建立; ③必须有一个合适的流程, 使其满足测量仪器的要求, 并且在仪器检测能力范围内两者互不干扰。为了验证 ^{242}Pu 作为示踪剂的可行性, 先在深层土样 (不含 ^{237}Np 和 ^{242}Pu) 中加入已知量的 ^{237}Np 和 ^{242}Pu 用 ICP-MS 测量, 得到流程前后 ^{237}Np 和 ^{242}Pu 的计数比值 $R_{\text{前}}$ 和 $R_{\text{后}}$, $R_{\text{前}}/R_{\text{后}} = 1.006$ ($\text{RSD}_{R_{\text{前}}} = 1.6\%$, $\text{RSD}_{R_{\text{后}}} = 2.1\%$); 然后在深层土样和海水样 (其中 ^{237}Np 和 ^{239}Pu 的量已知) 中加入已知量的 ^{237}Np 和 ^{239}Pu 用 α 谱仪测量, 得到土样的 $R_{\text{前}}/R_{\text{后}} = 1.004$ ($\text{RSD} = 3.3\%$), 水样的 $R_{\text{前}}/R_{\text{后}} = 1.019$ ($\text{RSD} = 1.9\%$)。这两个实验说明经过流程的 Np 和 Pu 损失同步, 证明了 ^{242}Pu 作为 ^{237}Np 示踪剂的可行性, 为 ^{237}Np 的定量分析提供了一种新方法。

上面的方法假定 ^{242}Pu 和 ^{237}Np 的离子化效率相同, 实际上, ^{242}Pu 和 ^{237}Np 的离子化效率非常接近, 仪器对两者响应的差异不会很大。有研究表明^[8], 两者在仪器响应上的差异 $< 1\%$ (见图 1), 相对于经过分离流程的 $^{237}\text{Np}/^{242}\text{Pu}$ 的不稳定性可以忽略。Lariviere 等^[27]通过 Saha 方程对两者的离子化效率作详细计算, 结果均为 99%。也有文献研究了校正 ^{242}Pu 和 ^{237}Np 离子化效率差异及仪器信号漂移的方法。Lindahl 等^[20]通过反复测量 ^{242}Pu 和 ^{237}Np 混合标液, 得到其响应比值, 再根据标液和样品中 $^{237}\text{Np}/^{242}\text{Pu}$ 的测量值, 可以得到样品中 ^{237}Np 的浓度, 其校正方法可用以下公式表示:

$$R_{237/242} = R_{237/242m} \times \frac{R_{\text{skl}}}{R_m}$$

式中, $R_{237/242m}$ 为测量所得样品中 237 a 处和 242 a 处的信号比; R_{skl} 为标液中 ^{237}Np 和 ^{242}Pu 的浓度比; R_m 为测量所得标液中 237 a 处和 242 a 处的信号比。

以上对比值的校正解决了两种元素不同的离子化效率及仪器不稳定两个问题, 进一步完善了用 ^{242}Pu 作为示踪剂分析环境样品中 ^{237}Np 的方法。

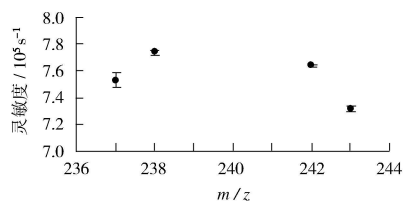


图 1 一些锕系元素在 ICP-SF-MS 上的灵敏度^[8]

Fig 1 Sensitivity of several actinides by ICP-SF-MS^[8]

2.2 标准加入法

标准加入法准确度较高, 但使用时比较费时、费力, 因而实际应用较少。Barrero Moreno 等^[28]用 ICP-QMS 标准加入法分析 ^{237}Np 的检出限为 $0.006 \mu\text{g/L}$ 。Perna 等^[23]和 Egorov 等^[29]用连续进样技术联合 ICP-MS 标准加入法分析了核废料中的 ^{237}Np 。

2.3 同位素稀释法

稳定同位素稀释法对于元素分析是一个非常实用的方法, 从原理上讲, 可用于任何质谱技术^[30]。同位素稀释法在测量 ^{239}Pu 等长寿命放射性核素中具有准确度高的特点, 但在定量分析 ^{237}Np 的过程中存在稀释剂难以选择的问题。 ^{237}Np 的同位素主要有 ^{239}Np , ^{235}Np , ^{236}Np 3 种, 而 ^{239}Np 和 ^{235}Np 都不能用 ICP-MS 直接测量, 测量 ^{237}Np 的稀释剂主要是 ^{236}Np 。Kenna 等^[18, 31]以 ^{236}Np 为稀释剂, 用同位素稀释法分析了西伯利亚鄂毕湾环境样品中的 ^{237}Np 检出限可达 0.5 fg/g 测量精度为 $1\% \sim 5\%$ 。由于 ^{236}Np 获取困难, 对大多数研究者来说, 该方法并不合适^[32]。

3 干扰降低

ICP-MS 的干扰可分为两大类: 谱线干扰和非谱线干扰 (基体效应), 前者又分为同量异位素干扰、多原子离子干扰、难溶氧化物离子干扰及双电荷离子干扰^[30]。通过各种方法降低甚至消除这些干扰, 是 ICP-MS 分析环境样品中 ^{237}Np 的关键。

3.1 谱线干扰

^{237}Np 不存在同量异位素干扰, 由于质量数较高, 一般不表现由低质量数核素产生的氧化物、氮化物等多原子离子及双电荷离子的谱线干扰^[7]。理论上 $^{236}\text{UH}^+$ 会对 ^{237}Np 产生多原子离子干扰, 但由于 ^{236}U 并不是天然存在的同位素, 因而该干扰并

不重要^[15]。受 ICP-MS 丰度灵敏度的限制, ^{238}U 强峰拖尾对 ^{237}Np 会产生谱线干扰。由于环境中的 ^{238}U 含量很高, ^{238}U 强峰拖尾成为 ^{237}Np 测量过程中最主要的干扰^[33]。吉艳琴等^[14] 通过测量 ^{238}U 标准溶液(100 ng/g), 得到其在 237 a 处的响应, 计算出 ^{238}U 对 237 a 处的干扰因子为 1.5×10^{-5} 。

优化仪器参数能有效降低谱线干扰。Riglet 等^[34] 用 ICP-QMS 分析大量铀中的痕量 ^{237}Np 时, 通过在 237 a 处对四级杆增加一个连续的偏移电压, 抑制了 ^{238}U 峰在 237 a 处的影响, 但两者的灵敏度均有所降低。实验还证明, 当 ^{237}Np 为 $0.048 \mu\text{g/L} \sim 48.5 \mu\text{g/L}$, ^{238}U 为 $10 \text{ mg/L} \sim 100 \text{ mg/L}$ 时, 偏移电压设置在 $5 \text{ V} \sim 8 \text{ V}$ 之间最佳。Mitterrand 等^[35] 将 ^{238}U 在 237 a 处的强峰拖尾看成其背景值的一部分, 认为提高 ICP-MS 的分辨率能有效降低 ^{237}Np 的背景值, 分别在 30Q 3 000 和 7 500 分辨率下测量 ^{237}Np 的信号值与背景值, 结果显示分辨率越高, 两者的比值越高(分别为 0.03 1.42 和 2.56)。分辨率升高意味着灵敏度降低, 在分析环境样品中的 ^{237}Np 时会在一定程度上提高检出限。

不管分离流程和仪器参数优化如何有效, ^{238}U 对 ^{237}Np 始终在不同程度上存在谱线干扰, 需要通过校正的方法使干扰降到最低水平。Kinard 等^[36] 通过测量一系列 ^{238}U 的标准溶液(不含 ^{237}Np), 用其在 237 a 与 238 a 处的计数比值得到校正系数, 在测量实际样品时根据 238 a 处的计数, 可以得到 237 a 处由强峰拖尾形成的信号, 扣除这部分信号, 可得到 ^{237}Np 的净信号。由于仪器每次的开机状态不同, 为了使校正结果更准确, 最好使用当次开机测量得到的校正系数。

3.2 非谱线干扰

基体效应分为两类: ①由溶液中溶解或未溶解的固体所产生的物理效应; ②基体对测量元素产生的抑制和增强效应。文献[30]对基体效应作了详细阐述, 认为对于高盐溶液, 根据特殊基体将待测溶液的 TDS 限制在 $< 2 000 \text{ mg/L}$, 能使测量基本不受影响; 而基体元素造成的抑制增强效应相对比较复杂, 是测量痕量核素需解决的主要问题。该文献提供了以下方法克服这种效应: ①将样品稀释, 使基体元素质量浓度低于 $500 \text{ mg/L} \sim 1 000 \text{ mg/L}$, 但由于该方法以牺牲检测限为代价, 因而对于环境样品中 ^{237}Np 等痕量元素的分析并不适用; ②内标校

正法, 也是使用最广泛的方法。在选择内标元素时, 首先要考虑样品中的元素组成, 天然存在于样品中的元素不能作为内标元素; 其次加入的内标元素不应受到干扰, 也不能对被测元素产生干扰。用于校正 ^{237}Np 的内标有很多种, 包括 ^{115}In ^[9]、 ^{165}Ho ^[34]、 ^{169}Tm ^[37]、 ^{209}Bi ^[15, 29, 38]、 ^{236}U ^[11]、 ^{243}Am ^[18, 31] 等。 ^{115}In 是采用最多的内标元素, 但其质量数与 ^{237}Np 相差较大, 并不适合作内标。后面几种元素的质量数较为接近, 在环境中的含量也很低, 但 ^{236}U 作为 ^{237}Np 定量分析的内标时, 加入量不能太大, 否则会产生强峰拖尾干扰及 $^{236}\text{U}^{\text{H}^+}$ 复合离子干扰。

通过优化仪器参数, 如射频发生器功率、氦气流量、ICP 采样位置、离子透镜电压, 以及在外层等离子体流中加入 N_2 等, 已被证明可以有效减小抑制效应, 标准加入法也可用于该目的^[30]。

4 ICP-MS 技术改进

改进 ICP-MS 技术, 以进一步提高仪器灵敏度和测量精密性, 已成为当今研究的热点, 对 ^{237}Np 的测量也不例外。

4.1 调节仪器参数

Chiappini 等^[39] 通过增大 ICP-QMS 初级泵的泵速, 使仪器接口区的气压变小, 从而使灵敏度提高了 3 倍, 背景噪声和对 ^{237}Np 等铜系元素的检出限均得以降低。

4.2 硬件改进

随着 ICP-MS 技术的不断发展, 其结构不断优化, 如扇形磁场技术的出现及屏蔽技术的使用, 都大大改善了仪器性能。此外, 进样系统也成为很多实验室研究的重点, 使用不同的雾化器及各种联用技术不仅提高了灵敏度和测量精密性, 也进一步缩短了分析时间, 减少了样品消耗, 有效降低了放射性污染。

4.2.1 仪器改进

提高分辨率可降低谱线干扰, 而 ICP-QMS 较低分辨率使其在分析低含量铜系元素时受到很多限制, 最好的解决办法是使用双聚焦扇形磁场质谱(SF-ICP-MS)。SF-ICP-MS 高达 10 000 的分辨率及 3% 的传输率使其能克服许多 ICP-QMS 存在的谱线干扰^[40], 更高的灵敏度与更低的背景噪声使其在分析 ^{237}Np 时的检出限大大低于 ICP-QMS。Becker 等^[41] 比较了两种仪器分析 ^{237}Np 等

铜系元素的灵敏度,发现 SF-ICP-MS 的灵敏度比 ICP-QMS 高两倍。Liezers 等^[42]认为,相对于灵敏度的提高,低分辨率下 SF-ICP-MS 的低检出限更重要的是依靠其更低的背景,这导致其需要更长的测量时间(相对于 ICP-QMS),从而削弱了 ICP-MS 在时间上的优势。

屏蔽技术是在炬管和线圈之间加一个接地的金属圈(通常是银、铂、钨等良导体),它能降低等离子体的电压,减小多原子离子干扰,优化第一级真空中界面的等离子体布局,从而提高离子传输效率^[43]。Becker 等^[41]比较了不同仪器(ICP-QMS 和 SF-ICP-MS)使用不同雾化器[同心雾化器、超声雾化器、微量雾化器和直接注射高效雾化器(DHEN)],在使用和不使用屏蔽线圈的情况下测量 ^{237}Np 等长寿命核素时的灵敏度,发现使用屏蔽线圈后,除 DHEN-SF-ICP-MS 外所有其他情况下灵敏度都提高了数倍。作者认为在 DHEN-SF-ICP-MS 中使用屏蔽线圈时灵敏度降低的原因是 DHEN 引入大量水,使得等离子体的温度和密度都有所降低,而且复合离子产率增大也会导致分析物离子损失。McLean 等^[43]使用相同的仪器,在不同射频功率和进样量条件下对 ^{237}Np 等长寿命核素的灵敏度进行了统计,发现射频功率和进样量都有一个使得灵敏度最高的最佳值,最佳射频功率约为 1 100 W,高于此值后灵敏度会随之下降。作者还对屏蔽线圈装置作了改进,使其在等离子体点火时不接地而在测量过程中接地,提高灵敏度的同时也保证了点火顺利。文献[41]中射频功率设置为 1 500 W(当使用 DHEN 时,1 500 W 被证明能使原子离子化最完全,从而使等离子体的量达到最大),在这种情况下灵敏度有可能比使用普通雾化器时还要低。因此,当使用屏蔽线圈的 DHEN-SF-ICP-MS 分析 ^{237}Np 时,应寻找一组最佳的仪器参数,使其发挥最有效的作用。

4.2.2 进样系统改进

不同种类的雾化器(气动雾化器、超声雾化器和 DHEN 等)有各自的优缺点,在分析不同特点的样品时可以选择相应的雾化器。Becker 等^[44]使用 ICP-QMS 分析环境中 ^{237}Np 等铜系元素时,采用了交叉流雾化器、超声雾化器(U-6000AT)及微量雾化器(MCN100),经比较发现,使用超声雾化器的灵敏度最高,但其进样体积(2.2 mL/min)远高于微量雾化器(0.085 mL/min),且使用微量雾

化器得到的检出限(0.106 ng/L)比超声雾化器(0.186 ng/L)低,若对样品浓缩,则使用微量雾化器得到的检出限将远远低于超声雾化器。因此,微量雾化器更适合环境样品中低水平 ^{237}Np 的分析。DHEN 很好地解决了灵敏度与进样量之间的矛盾,文献[41, 43, 45]对其优点作了详细分析。DHEN 的结构与传统的气动同心雾化器很相似,但不使用雾化室,100% 的样品被直接注射进入炬管产生等离子体。这种进样技术不仅提高了样品利用率,大大减少了分析所需的样品量,同时降低了由雾化室带来的记忆效应、基体效应及酸的影响,也使放射性污染降到最低。Becker 等^[45]使用 DHEN-ICP-QMS 分析 ^{237}Np 等长寿命核素时发现,该进样方法的灵敏度比交叉流雾化器提高了约 50%,比微量雾化器提高了近两倍。但 DHEN 也有其自身的缺点,由于不使用雾化室,缺少了去溶剂的过程,复合离子产率大大提高,从而使多原子离子干扰变得严重^[46]。

当使用 ICP-MS 分析环境样品中的 ^{237}Np 时,与其他铜系元素特别是 ^{238}U 的分离及消除基体干扰是其中最重要的步骤。由于分离流程与测量分开,造成了时间上的浪费,也可能带来二次污染。在线分离技术将这两个过程所需的设备结合在一起,同步分离测量,大大缩短了综合分析时间,其中 ICP-MS 与色谱联用是应用较广泛的技术,有研究者^[13, 23, 28, 47-49]成功联合色谱和 ICP-QMS 分析了 ^{237}Np 及其他铜系元素。色谱联用分析 ^{237}Np 的检出限普遍比单独使用 ICP-QMS 时高,使用 SF-ICP-MS 时检出限有所改善,能达到 fg/g 量级^[48]。连续注射分离系统与 ICP-MS 联用技术(SI-ICP-MS)也被成功运用于环境中 ^{237}Np 的分析^[16, 29]。Kim 等^[8]还对连续注射系统作了改进,实现了进样的自动操作,对 ^{237}Np 的检出限为 2.5 pg/L。Kuczewski 等^[50]将自制的毛细管电泳系统与 ICP-MS 联用,在 15 min 内从含有 Np 、 U 、 La 、 Th 等元素的混合溶液中将各元素分离。

激光烧蚀(LA)与 ICP-MS 联用是一项支持固体直接进样的质谱技术,已成功应用于固体样品中长寿命放射性核素的分析^[51]。Gastel 等^[52]使用 LA-ICP-MS 分析 ^{237}Np 等长寿命核素时,由于没有天然标准,利用人工合成的各核素混合标准及空白定量分析,ICP-QMS 和 SF-ICP-MS 的检出限分别 10 ng/g 和 1 ng/g 水平。Becker 等^[53]利用超

声雾化器联合 LA-ICP-QMS 分析环境样品中的 ^{237}Np 检出限达到 0.05 ng/g

5 结论与展望

ICP-MS 的出现, 使环境样品中 ^{237}Np 的测量水平得到很大提高。随着仪器性能的不断升级, 进样技术和分析方法的不断完善, ICP-MS 对 ^{237}Np 的分析能力也不断增强。如 ^{242}Pu 作为 ^{237}Np 示踪剂的论证, 使得在 ICP-MS 上对 ^{237}Np 定量分析成为可能; 直接注射高效雾化器代替传统的进样系统, 有效提高了样品的利用效率; 与其他仪器特别是色谱的联用技术, 实现了在线预处理, 大大节省了分析时间。随着科技的不断进步, ICP-MS 将在环境样品 ^{237}Np 的分析中发挥越来越重要的作用。

[参考文献]

- [1] 齐文启, 陈光, 席俊清, 等. 放射性核素污染及监测 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(4): 10-22
- [2] 齐文启, 陈光, 席俊清, 等. 放射性核素污染及监测 (续一) [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(5): 11-23
- [3] DODATE JM, SARTORIF M. ^{239}Np as a tracer of ^{237}Np in effluent samples and low level nuclear waste [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles 2007, 272(1): 11-15
- [4] KALMYKORST N, ALIEV R A, SAPOZHNIKOV D YU. Determination of Np-237 by radiochemical neutron activation analysis combined with extraction chromatography [J]. Radiation and Isotopes 2004(60): 595-599.
- [5] BEASLEY T M, KELLEY J M, MAITIT C. $^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$ atom ratios in integrated global fallout: a reassessment of the production of ^{237}Np [J]. J Environ. Radioactivity, 1998, 38(2): 133-146
- [6] KEITH-ROACH M J, DAY J P, FIELD L K, et al Measurement of ^{237}Np in environmental water samples by accelerator mass spectrometry [J]. Analyst 2001(126): 58-61.
- [7] 吉艳琴, 罗上庚, 李金英. 环境样品中痕量铀、钍、镭和钷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.
- [8] KIM C S, KIM C K, LEE K J. Simultaneous analysis of ^{237}Np and Pu isotopes in environmental samples by ICP-SF-MS coupled with automated sequential injection system [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004(19): 743-750
- [9] HURSTHOUSE A S, BAXTER M S, MCKAY K, et al Evaluation of methods for the assay of neptunium and other long-lived actinides in environmental matrices [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1992, 157(2): 281-294.
- [10] ROSENBERG R J. Non-conventional measurement techniques

- for the determination of some long-lived radionuclides produced in nuclear fuel: a literature survey [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles 1993, 171(2): 465-482
- [11] LA ROSA J, GASTAND J, LAGAN L, et al Recent developments in the analysis of transuranics (Np, Pu, Am) in seawater [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2005, 263(2): 427-436
- [12] BOUVER-CAPELY C, RITT J, BAGIAN N, et al Potentialities of mass spectrometry (ICP-MS) for actinides determination in urine [J]. Applied Radiation and Isotopes 2004(60): 629-633
- [13] HANG W, ZHU L W, ZHONG W W, et al Separation of actinides at ultra-trace level from urine matrix using extraction chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004(19): 966-972
- [14] JI Y Q, LI J Y, LUO S H, G, et al Determination of traces of ^{237}Np in environmental samples by ICP-MS after separation using TOA extraction chromatography, fresenius [J]. J Anal Chem., 2001(371): 49-53.
- [15] AYRANOV M, KRAHENBUHL U, SAHLIH, et al Determination of neptunium in soil by ICP-MS [J]. Radichim. Acta 2005(93): 631-635.
- [16] YOON Y, KIM C S, YANG D Y, et al Distribution of environmental radionuclides in sediment cores of the Jinheung catchment [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2008, 276(1): 187-191.
- [17] MORRIS K, BUTERWORTH J C, LIVENS F R. Evidence for the remobilization of sellafield waste radionuclides in an intertidal salt marsh West Cumbria U. K. [J]. Estuarine Coastal and Shelf Science 2000(51): 613-625.
- [18] KENNA T C, SAYLES F L. The distribution and history of nuclear weapons related contamination in sediments from the Ob River, Siberia as determined by isotopic ratios of plutonium and neptunium [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2002(60): 105-137
- [19] ROLLIN S, SAHLIH, HOLZER R, et al Pu and Np analysis of soil and sediment samples with ICP-MS [J]. Appl Radiat Isotopes 2009, doi 10.1016/j.apradiso.2009.01.041.
- [20] LINDAHL P, ROOS P, HOLM E, et al Studies of Np and Pu in the marine environment of Swedish-Danish waters and the North Atlantic Ocean [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2005(82): 285-301.
- [21] LINDAHL P, ROOS P, ERKSSON M, et al Distribution of Np and Pu in Swedish Lichen samples (Cladonia stellaris) contaminated by atmospheric fallout [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2004(73): 73-85.
- [22] 王孝荣, 林灿生, 刘峻岭, 等. 铀中微量 ^{237}Np 的分析 [J]. 核化学与放射化学, 2002, 24(1): 16-20.
- [23] PERNA L, BOCCIF, HERAS L A, et al Studies on simultaneous separation and determination of lanthanides and actinides by ion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry

- try combined with isotope dilution mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002(17): 1166- 1171
- [24] CHEN Q J, DAHLGAARD H, NIELSEN S P, et al ^{242}Pu as tracer for simultaneous determination of ^{237}Np and $^{239, 240}\text{Pu}$ in environmental samples[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2002, 253(3): 451- 458.
- [25] ASSINDER D J A review of the occurrence and behaviour of neptunium in the Irish Sea[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1999(44): 335- 347.
- [26] DESIDERI D, MELIM A, ROSELLI C, et al Determination of ^{236}U and transuranium elements in depleted uranium ammunition by α -spectrometry and ICP-MS[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2002(374): 1091- 1095
- [27] LARVIERE D, TAYLOR V F, EVANS R D, et al Radionuclide determination in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta(Part B)*, 2006(61): 877- 904.
- [28] BARRERO MORENO JM, BETTIM, GARCIA ALONSO J I Determination of neptunium and plutonium in the presence of high concentrations of uranium by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12: 355- 361.
- [29] EGOROV O B, O'HARA M J, FARMER III O T, et al Extraction chromatographic separations and analysis of actinides using sequential injection techniques with on-line inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) detection[J]. *Analyst* 2001(126): 1594- 1601
- [30] 贾维斯 KE, 格雷 AL, 霍克 RS. 电感耦合等离子体质谱手册 [M]. 尹明, 李兵, 译. 北京: 原子能出版社, 1997
- [31] KENNA T C. Determination of plutonium isotopes and neptunium-237 in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with total sample dissolution[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002(17): 1471- 1479.
- [32] KETTERER M E, SZECHENYI S C. Determination of plutonium and other transuranic elements by inductively coupled plasma mass spectrometry: a historical perspective and new frontiers in the environmental sciences[J]. *Spectrochimica Acta(Part B)*, 2008(63): 719- 737
- [33] HOU X L, POOS P. Critical comparison of radio metric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples[J]. *Analytica Chimica Acta* 2008(608): 105- 139
- [34] RIGLET C, PROVITNA O, DAUTHERIBES JEAN-LUC, et al Determination of traces of neptunium-237 in enriched uranium solutions using inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1992, 7: 923- 927
- [35] MITTERRAND B, LEPROVOST P, DELQUINAY J, et al Determination of technetium-99, neptunium-237 and isotopes of thorium in uranyl nitrate solutions from a reprocessing plant using double-focusing ICP-MS[M] / MORROW R W, CRAN J S. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to radionuclide determinations. Second Volume ASTM STP 1344, American Society for Testing and Materials 1998: 64- 75.
- [36] KNARD W F, BILNER N E, COLEMAN C J, et al Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to the determination of actinides and fission products in high level radioactive wastes at the Savannah River Site[M] / MORROW R W, CRAN J S. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to radionuclide determinations. ASTM STP 1291, West Conshohocken. American Society for Testing and Materials 1995: 48- 58
- [37] WENGER H U, MAZOUZI A A, ATCHISON F, et al Isobaric production cross sections from 0. 6 GeV proton irradiation of neptunium and thorium using mass spectrometry[J]. *Nuclear Physics A*, 2006(764): 1- 14
- [38] BAGLAN N, BOUVIER-CAPELY C, COSSONNET C. Determination of ^{237}Np at trace level: evaluation of various analytical procedures[J]. *Radiochim. Acta* 2002(90): 267- 272
- [39] CHIAPPIN I R, TALLADE JEAN-MICHEL, BREBION S. Development of a high-sensitivity inductively coupled plasma mass spectrometry for actinide measurement in the femtogram range [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1996, 11: 497- 503.
- [40] BALARAM V. Inductively coupled plasma mass spectrometry techniques in the elemental and isotopic analysis of lanthanides and actinides[J]. *J. Indian Chem. Soc.*, 2002, 79: 479- 485.
- [41] BECKER J S, DIETZE HANS-JOACH M. Application of double-focusing sector field ICP mass spectrometry with shielded torch using different nebulizers for ultratrace and precise isotope analysis of long-lived radionuclides[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999(14): 1493- 1500.
- [42] LEZERS M, TYE C T, MENNE D, et al Ultra-low level (pg/L) actinide determinations and superior isotope ratio precisions by quadrupole ICP-MS[M] / MORROW R W, CRAN J S. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to radionuclide determinations. ASTM STP 1291, West Conshohocken. American Society for Testing and Materials 1995: 61- 72
- [43] MCLEAN J A, BECKER J S, BOUYGAS F, et al Ultratrace and isotopic analysis of long-lived radionuclides by double-focusing sector field inductively coupled plasma mass spectrometry using direct liquid sample introduction[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001(208): 193- 204
- [44] BECKER J S, SOMAN R S, SUTTON K L, et al Determination of long-lived radionuclides by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using different nebulizers[J]. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999(14): 933- 937
- [45] BECKER J S, DIETZE HANS-JOACH M. Ultratrace and isotopic analysis of long-lived radionuclides by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using a direct injection high efficiency nebulizer[J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(15): 3077- 3084

(下转第 21 页)

基联苯、蒽等 14 种目标物的内标; 屈 - d12 为联苯胺、芘等 12 种目标物的内标; 芘 - d12 为苯并 (b) 荧蒽、苯并 (a) 芘等 6 种目标物的内标。

在《环境空气和废气 二恶英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱 - 高分辨质谱法》(HJ 77. 2-2008) 中, 规定采样前加入采样内标, 提取前加入提取内标, 进样前加入进样内标, 其中前两种内标用于控制采样及提取过程的目标物回收, 进样内标用于定量, 这是高分辨质谱分析常用的质控手段。随着仪器的更新发展, 更好的质控措施将不断得以应用。

[参考文献]

- [1] HESTER T. Organization for economic cooperation and development[M]. New York: Harremoos, 2001: 17-36
- [2] 王志霞, 陆雍森. 区域持久性有机物的健康风险评估方法研究[J]. 环境科学研究, 2007, 23(3): 152-157.
- [3] 刘征涛. 持久性有机污染物的主要特征和研究进展[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3): 93-102
- [4] 田裘学. 健康风险评估的不确定性及其癌风险评估[J]. 甘肃环境监测, 1999, 12(4): 202-206
- [5] 刘志全, 禹军, 徐顺清. 我国环境污染对健康危害影响的现状及其对策研究[J]. 环境保护, 2005(4): 31-34
- [6] 刘晓茹, 冯惠华, 张燕. 我国水环境有机污染现状与控制对策[J]. 水利技术监督, 2002(5): 58-60
- [7] 王文蜀, 曹斌, 于良, 等. 环境介质中有毒有机污染物研究进展[J]. 环境教育, 2007(7): 82-83
- [8] MATTHEW M, MARTIN S, HEIKE P, et al The origin and sig-

nificance of short-term variability of semi-volatile contaminants in air[J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41(9): 3249-3253.

- [9] JAMES M A, URS S, MARTIN S, et al Modeling the global fate and transport of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and precursor compounds in relation to temporal trends in wildlife exposure[J]. Environ. Sci. Technol., 2009, 43(24): 9274-9280
- [10] CHARLOTTA R, DUONG T P, DIN Q O, et al Perfluorinated compounds in delivering women from south central Vietnam[J]. J. Environ. Monit., 2009, 11: 2002-2008
- [11] PAN Y Y, SHI Y L, WANG Y W, et al Investigation of perfluorinated compounds (PFCs) in mollusks from coastal waters in the Bohai Sea of China[J]. J. Environ. Monit., 2010, 12: 508-513.
- [12] 黄业茹. 环境中“新型”持久性有机污染物的质谱分析[J]. 环境监控与预警, 2009, 1(1): 18-23.
- [13] 周灿平, 裴冰. 环境突发事件中挥发性有机物监测仪器解析[J]. 环境监测管理与技术, 2009, 21(3): 69-70
- [14] 尹雪峰, 李晓东, 陆胜勇, 等. 模拟烟气中痕量有机污染物生成的在线实时监测[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(17): 29-33
- [15] 陈进顺, 袁东星, 刘宝敏. 水体有机磷含量在线自动滴定检测装置[J]. 分析仪器, 2005(2): 13-15.
- [16] ANDRZEJ S, MONIKA M, BARBARA F W, et al Application of a sensor system for determining the kind and quantity of two component VOC mixtures in air after the use of solvents[J]. J. Environ. Monit., 2009, 11: 1942-1951.
- [17] USEPA Method 8270D, Semivolatile organic compounds by gas chromatography-spectrometry (GC/MS)[S].

本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 17 页)

- [46] BECKER J S. Mass spectrometry of long-lived radionuclides[J]. Spectrochim. Acta (Part B), 2003(58): 1757-1784.
- [47] BETT IM, HERAS L A, PERNA L, et al Hypenated techniques for speciation of uranium and other actinides
- [48] PETERSON D S, PLIDNIS A A, GONZALES E R. Optimization of extraction chromatography separations of trace levels of actinides with ICP-MS detection[J]. J. Sep. Sci., 2007(30): 1575-1582
- [49] TRUSCOTT J B, JONES P, FAIRMAN B E, et al Determination of actinides in environmental and biological samples using high-performance cation exchange ion chromatography coupled to sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2001(928): 91-98.
- [50] KUCZEWSKI B, MARQUARDT C M, SEIBERT A, et al Separation of plutonium and neptunium species by capillary electro-

phoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry and application to natural groundwater samples[J]. Anal. Chem., 2003(75): 6769-6774

- [51] BECKER J S. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and laser ablation ICP-MS for isotope analysis of long-lived radionuclides[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2005(242): 183-195.
- [52] GASTEL M, BECKER J S, KUPPERS G, et al Determination of long-lived radionuclides in concrete matrix by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Spectrochim. Acta (Part B), 1997(52): 2051-2059
- [53] BECKER J S, PICKHARDT C, DIETZE HANS-JACH M. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for the trace, ultra-trace and isotope analysis of long-lived radionuclides in solid samples[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2000(202): 283-297.