

# IC-MC-ICP-MS 测量环境水样品中 钚同位素比值的方法研究

胡晓楠, 李力力, 陈彦, 朱留超, 常利

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京 102413)

**摘要:** 为了实现快速分离钚与其他基体, 准确测定钚同位素比值, 建立了离子色谱(IC)与多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)联用测定环境水样品中钚同位素比值的方法。实验选取 7.5 mol/L 硝酸作为色谱柱的上柱液, 以 0.35 mol/L HNO<sub>3</sub> 和 0.01 mol/L HF 的混合溶液为淋洗液, 用 Pu 计数最高点法(peak apex ratio)作为最终同位素比值的测定方法。实验对模拟环境水样进行测定, 测量相对标准偏差为 0.50%, 与 Pu 标准同位素比值的相对偏差为 5.7%。采用该方法对实际环境水样品进行测定, 测量相对标准偏差为 0.97%, 与传统的 TBP-7402 色谱柱离线分离法测量的钚同位素比值进行对比, 相对偏差为 1.3%。结果表明, 该方法的样品预处理简单、分离速度快、结果可靠, 具有广阔的应用前景。

**关键词:** 环境水样品; 钚; 离子色谱(IC); 多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)

**中图分类号:** O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2016)01-0173-07

**doi:** 10.7538/zpxb.youxian.2016.0001

## Determination of Pu Isotope Ratio in Environmental Water Samples by IC-MC-ICP-MS

HU Xiao-nan, LI Li-li, CHEN Yan, ZHU Liu-chao, CHANG Li

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** The environmental sampling (ES) analysis is one of important nuclear safeguards' technologies of International Atomic Energy Agency (IAEA), which has been used for detecting the undeclared nuclear activities. Plutonium is regarded as the significant element in nuclear safeguards. In the aspect of ES, bulk analysis is adept at the analysis of plutonium ratio in environmental samples. In this paper, the method of on-line analysis of plutonium ratio in water samples was established by combination of ion chromatography (IC) and multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). The separation conditions of liquid chromatographic column, the column acidity, eluent composition were optimized. The AS4A-SC anion chromatographic column was made sure as separation medium. The separation conditions in

收稿日期: 2015-04-24; 修回日期: 2015-07-31

作者简介: 胡晓楠(1989—), 男(汉族), 山东滨州人, 硕士研究生, 分析化学专业。

通信作者: 李力力(1969—), 女(汉族), 辽宁兴城人, 研究员, 从事核燃料循环与分析研究。E-mail: lillianli668@sohu.com

网络出版时间: 2016-01-18; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20160118.1605.002.html>

which the acidity of column was 7.5 mol/L and the eluent composition was 0.35 mol/L  $\text{HNO}_3$  mixed with 0.01 mol/L HF were determined by optimization experiments. The concentrations of uranium in various types of environmental water samples were measured. The interface was determined in order to combine IC and MC-ICP-MS. The effect was confirmed better when using PEEK two way valve to connect IC and MC-ICP-MS. The technique of peak apex ratio was adapted as the method for the measurement of dynamic plutonium ratio by MC-ICP-MS. The simulated water samples were measured. The RSD is 0.50%, and the relative bias compared with the plutonium certified reference material is 5.7%. The actual water samples were also measured. The RSD is 0.97%, and the relative bias is 1.3% compared with the typical separation methods by TBP and 7402 chromatography column. This method has high efficiency and fast analytical speed, which can be used for the measurement of plutonium ratio in other environmental samples with more complicated matrices.

**Key words:** environmental water sample; Pu; ion chromatography(IC); multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS)

环境取样分析是国际原子能机构(IAEA)核保障的重要技术之一,是发现未申报核活动的重要手段<sup>[1-3]</sup>。钚是核保障核查中关注的重要元素,钚的整体分析技术是获得环境擦拭样品中钚同位素信息的重要方法。相较于其他超痕量钚的分析方法(如激光共振电离质谱、加速器质谱、中子活化分析、热电离质谱等),多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)法具有分析速度快、灵敏度高、测量准确等优点,是测量环境样品中钚同位素比值的理想方法<sup>[4]</sup>。环境水样品中钚元素浓度为 $10^{-12}$  g/g量级,铀元素浓度为 $10^{-9}$  g/g量级<sup>[6-7]</sup>,因此在测量时需对水样品进行浓缩。采用质谱法测定环境水样品中痕量或者超痕量钚时,除其他基体干扰外,<sup>239</sup>Pu的测定结果主要受样品中<sup>238</sup>U与<sup>1</sup>H形成的<sup>238</sup>U<sup>1</sup>H<sup>+</sup>影响。根据文献报道<sup>[8]</sup>,MC-ICP-MS在常规运行时,要实现Pu同位素的精确测定,要求待测液中铀含量小于 $10^{-10}$  g/g,故将环境水样品中铀、钚进行高效分离是实验成功的关键因素之一。离子色谱(IC)法利用离子交换树脂对不同离子亲和力的不同将元素分离,由于离子色谱柱对样品中的盐分不敏感,更适合环境水样品的分离分析。将IC与MC-ICP-MS联用,实现IC的高分离能力与MC-ICP-MS的高分辨能力及准确的同位素比值测量能力相结合,可提高样品的分析效率。GÜNTHER-LEOPOLD等<sup>[5]</sup>将HPLC-MC-

ICP-MS应用于核燃料废液的铀钚分离,并进行钚同位素比值测定,实验结果较好。

本研究拟将IC与MC-ICP-MS联用,通过离子色谱柱的选择,色谱柱、淋洗液组成、钚钚分离流程的优化等实验条件,实现钚与其他基体元素的分离和痕量钚同位素比值的准确测定,并通过标准样品、模拟核设施废水样品、实际的放化实验室废水样品进行测定,验证该方法的可靠性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

Isoprobe型MC-ICP-MS:英国GV公司产品;ICS-5000型离子色谱仪(Ionpac AS4A-SC型弱碱性阴离子色谱柱);美国戴安公司产品;超纯水装置:美国Millipore公司产品;BP211D精密电子天平:德国赛多利斯股份公司产品;TDL型低速离心机:美国Agilent公司产品;TBP萃淋树脂、7402萃淋树脂:60~80目,均由核工业化工冶金研究院提供;硝酸:分析纯,北京化学试剂研究所产品;亚硝酸钠、氢氟酸:分析纯,均为北京益利精细化学品有限公司产品;U标准溶液(GBW(E)080173, $100 \times 10^{-6}$ ,5%  $\text{HNO}_3$ );由核工业化工冶金研究院提供;Pu标准溶液,四水硫酸钚标准溶液(0.1~0.2 g/g),实验室工作标准, $n(^{240}\text{Pu})/n(^{239}\text{Pu})=0.406\ 833$  (0.088%, $k=2$ )。

## 1.2 实验原理

在水溶液中,  $\text{Pu}^{4+}$  是最稳定的价态, 即使在较高浓度的硝酸溶液中也几乎不发生氧化反应。当  $\text{HNO}_3$  的浓度大于  $7 \text{ mol/L}$  时,  $\text{Pu}^{4+}$  可与硝酸根有效络合为  $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_5]^-$  和  $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ , 进而被阴离子色谱柱吸附, 而在此酸度下, 铀酰离子不会形成稳定的络合物, 因此可将铀去除。然后, 再用  $0.35 \text{ mol/L HNO}_3$  溶液将钚洗脱下来, 实现铀、钚的准确分离。在分析样品之前, 应使用  $\text{NaNO}_2$  溶液将  $\text{Pu}$  调至稳定的价态, 即保证  $\text{Pu}$  以  $\text{Pu}^{4+}$  形式存在, 氧化后使用加热方式去除过量的  $\text{NO}_2^-$  [9]。

## 1.3 样品制备

由于 IC 和 MC-ICP-MS 对进样液有一定的要求, 实际的环境样品中含有较多杂质, 会干扰铀、钚的分离及钚同位素比值的测定。因此, 本实验从简单基体着手, 首先进行铀钚标准溶液的分离与测定, 然后进行模拟环境水样品的分离与测定, 最后通过实际环境水样品的分离与测定来验证实验方法的可靠性。

**1.3.1 铀、钚标准样品的制备** 取  $1 \text{ mL}$  钚标准溶液, 用去离子水稀释至  $5 \text{ mL}$ , 加入  $0.1 \text{ mL}$   $4 \text{ mol/L NaNO}_2$  溶液将  $\text{Pu}$  氧化为  $\text{Pu}^{4+}$ , 静置, 待多余的  $\text{NO}_2^-$  分解后, 加入  $4.9 \text{ mL}$  钚标准溶液, 摇匀后加入  $10 \text{ mL}$   $15 \text{ mol/L HNO}_3$  溶液, 将样品液的硝酸浓度调至  $7 \sim 8 \text{ mol/L}$ 。此样品中,  $\text{U}$  的浓度为  $25 \times 10^{-6} \text{ g/g}$ ,  $\text{Pu}$  的浓度约为  $5 \times 10^{-9} \text{ g/g}$ , 共得到  $20 \text{ mL}$  铀钚标准溶液, 待测。

**1.3.2 模拟核设施废水样品的制备** 从本实验室曾测量过的核设施排出废水样品数据可知, 盐分的主要组成为硝酸钾及硝酸钠, 含量约为  $60 \text{ g/L}$ 。本实验以硝酸钠为代表, 取  $20 \text{ mL}$  1.3.1 节制备的铀钚标准溶液, 加入  $1.2 \text{ g}$  硝酸钠, 模拟核设施废液样品中盐分组成, 研究离子色谱柱对盐分的敏感度。

### 1.3.3 实际的放化实验室废水样品的前处理

从放射化学实验室取得两组废水样品, 为满足 MC-ICP-MS 检测限的要求, 每组样品取  $50 \text{ L}$ 。通过加热蒸发对样品进行减容处理, 待溶液蒸至近干时, 用  $15 \text{ mL}$   $7.5 \text{ mol/L HNO}_3$  溶液浸取沉淀  $15 \text{ min}$  后, 以  $2500 \text{ r/min}$  离心  $5 \text{ min}$ , 留存上清液; 用  $5 \text{ mL}$   $7.5 \text{ mol/L HNO}_3$

溶液浸取沉淀  $1$  次, 并于同样条件下进行离心操作, 合并  $2$  次上清液; 经  $45 \mu\text{m}$  滤膜过滤, 滤液蒸干后, 加入  $5 \text{ mL}$   $7.5 \text{ mol/L HNO}_3$  溶液, 使其酸浓度与色谱柱平衡酸浓度保持一致, 待测。

### 1.3.4 TBP-7402 色谱柱环境水样品分析过程

使用湿法装柱法将 TBP-7402 色谱柱装好, 静置平衡  $12 \text{ h}$ 。用 1.3.3 节方法处理水样品, 将处理好的水样上柱, 用  $15 \text{ mL}$   $6 \text{ mol/L HNO}_3$  平衡 TBP 色谱柱, 分多次洗涤原烧杯, 洗涤液以  $2 \text{ mL/min}$  流速通过色谱柱。用  $30 \text{ mL}$   $3 \text{ mol/L HNO}_3$  和  $0.02 \text{ mol/L}$  氨基磺酸亚铁溶液还原解吸钚, 流速  $1 \text{ mL/min}$ 。向钚解吸液中加入  $0.2 \text{ mL}$   $4 \text{ mol/L NaNO}_2$  氧化钚, 反应完全后, 加热分解多余的  $\text{NaNO}_2$ , 上 7402 色谱柱。用  $10 \text{ mL}$   $3 \text{ mol/L HNO}_3$  多次洗涤原烧杯, 洗涤液以  $2 \text{ mL/min}$  流速通过色谱柱。依次用  $20 \text{ mL}$   $6 \text{ mol/L HCl}$  和  $30 \text{ mL}$   $3 \text{ mol/L HNO}_3$  淋洗色谱柱, 流速与吸附流速相同。用  $10 \text{ mL}$   $0.15 \text{ mol/L HNO}_3$ - $0.025 \text{ mol/L}$  草酸溶液以  $0.5 \text{ mL/min}$  流速解吸钚, 解吸液直接用于质谱测量。

## 1.4 IC-MC-ICP-MS 联用的实现

使用  $7.6 \text{ mol/L HNO}_3$  作为离子色谱柱的上柱液, 进样速度为  $1 \text{ mL/min}$ 。  $10 \text{ min}$  后, 样品液由进样环通过输液泵进入离子色谱柱中, 收集流出液(此时样品液中的钚在流出液中)。上柱完成后, 以  $0.35 \text{ mol/L HNO}_3$  与  $0.01 \text{ mol/L HF}$  的混合溶液作为淋洗液将钚淋洗下来, 淋洗速度为  $0.1 \text{ mL/min}$ , 收集淋洗液。使用  $20 \text{ mL}$  液闪瓶收集洗脱液,  $1 \text{ mL}$  质谱进样小瓶收集  $\text{Pu}$  淋洗液, 采用两通阀直接连接质谱仪与离子色谱仪。由于淋洗液酸度与质谱适宜的进样液酸度相同, 可直接进行 MC-ICP-MS 钚同位素比值的测定。样品平行测定  $12$  次, 每次用时  $10 \text{ s}$ , 共消耗  $200 \mu\text{L}$  进样液。所有的分离实验均在室温下进行。

离子色谱系统与 MC-ICP-MS 系统间的接口是联用技术的关键, 它协调着色谱系统和质谱系统的输出和输入速率, 接口的存在既要不影响前一级色谱仪器对组分的分离性能, 又要同时满足后一级仪器对进样的要求和仪器的工作条件 [10]。由于 IC 淋洗液与 MC-ICP-MS 进

样液的组成相同,流速一致,故采用 PEEK 两通阀直接将两台仪器连接进行色谱联用。PEEK 两通阀能够耐受强酸的侵蚀,且死体积很小,连接十分紧密。联用时,在收集上柱液和淋洗液时打开两通阀,直接使用液闪瓶收集液体,当淋洗液开始进入色谱柱时,关闭两通阀进样即可,联用示意图示于图 1。

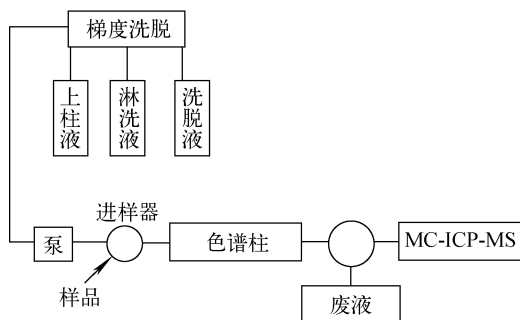


图 1 IC-MC-ICP-MS 联用示意图  
Fig. 1 Sketch map of IC-MC-ICP-MS

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子色谱法分离铀钚的条件优化

**2.1.1 离子色谱柱的选择** 根据铀和钚的分离机理,选取戴安公司生产的 AS4A-SC、AS14A、AS22A 三种阴离子色谱柱作为分离柱,考察其对铀钚分离的影响。实验结果表明,只有 AS4A-SC 型弱碱性阴离子色谱柱可以完成铀钚的分离工作,而 AS14A 型和 AS22A 型强碱性阴离子色谱柱在 1.2.2 节中的上柱液和淋洗液条件下,均不能吸附钚的络合离子,无法完成铀钚的分离工作。这可能是因为阴离子色谱柱一般的工作环境为碱性,而本实验的上柱分离过程均在强酸性条件下进行,强酸对色谱柱产生了破坏,导致强碱性阴离子色谱柱的柱效降低,对阴离子络合物的亲和力下降,致使铀钚无法分离。因此,本实验采用 AS4A-SC 型弱碱性阴离子色谱柱进行铀钚分离。

**2.1.2 最佳色谱柱条件的确定** 根据文献 [11],推断最佳色谱柱上柱液的  $\text{HNO}_3$  浓度应在 7~8 mol/L 范围内,故使用配制的铀钚标准样品溶液进行上柱液硝酸浓度条件实验。分别选取浓度为 7.0、7.2、7.4、7.6、7.8 mol/L 上柱液硝酸,在 MC-ICP-MS 上测定其分离后钚的计数,结果示于图 2。可以看出,虽然上柱液硝

酸浓度不断变化,但钚的同位素总计数均在 12 000 左右,没有明显变化,故认为 7~8 mol/L 硝酸能保证钚的有效上柱。

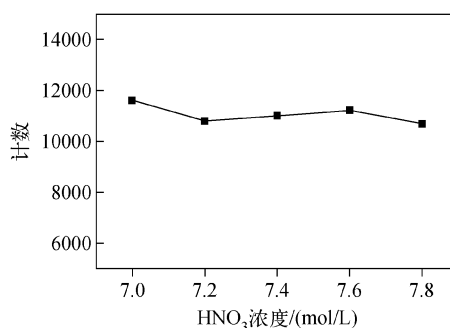


图 2 上柱液的硝酸浓度与钚总计数之间的关系  
Fig. 2 Relationship between the acidity of column and the counts of Pu

由于实验分离得到的铀溶液酸度为 7.5 mol/L,不符合 MC-ICP-MS 进样条件,故取 1 mL 铀洗脱液,加入 15 mL 去离子水将其稀释,根据 1.3.1 节制备的标准样品液浓度,推算其中铀的浓度为  $3.9063 \times 10^{-9}$  g/g。分别制备  $1.0 \times 10^{-9}$ 、 $2.0 \times 10^{-9}$ 、 $4.0 \times 10^{-9}$ 、 $6.0 \times 10^{-9}$ 、 $1.0 \times 10^{-8}$  g/g 铀标准溶液,使用 MC-ICP-MS 进行铀浓度的测定,绘制铀浓度的标准曲线,该曲线线性关系良好,示于图 3。

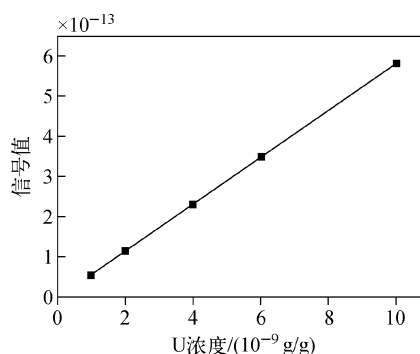


图 3 铀的标准曲线  
Fig. 3 Standard curve of uranium

选择浓度为 7.6 mol/L  $\text{HNO}_3$  作为上柱液,进行 7 组铀钚的分离实验,并测定铀浓度,结果列于表 1。可见,铀的回收率均在 94.9% 以上。实验测定时,铀的计数均在检测限以下,故以检测限计算铀的去污系数,得到的去污系

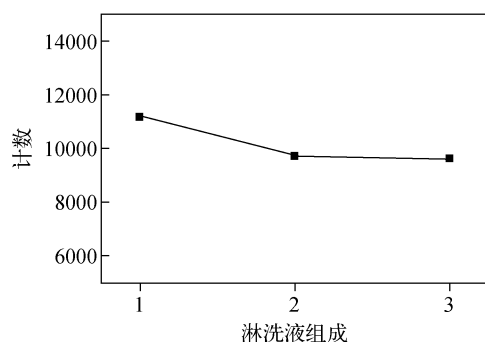
数均大于  $2 \times 10^5$ , 此时, 铀溶液中残留的微量铀不会对铀同位素比值的测定产生影响, 可以认为铀铀已经分离完全, 去污效果良好。

表 1 铀回收率的测定

Table 1 Recoveries of uranium

编号	铀浓度/( $10^{-9}$ g/g)	回收率/%
U-1	3.9482	101.1
U-2	3.8128	97.6
U-3	3.7088	94.9
U-4	3.7744	96.7
U-5	3.8695	99.1
U-6	3.8172	97.7
U-7	3.8261	97.9

**2.1.3 最佳洗脱液组成的确定** 实验最初采用 0.35 mol/L  $\text{HNO}_3$  溶液作为洗脱液, 该洗脱液可以将铀洗脱, 但铀的计数较低; 随后采用文献[12]提到的用 0.35 mol/L  $\text{HNO}_3$  与 0.01 mol/L HF 的混合溶液作为淋洗液, 此时铀的计数有明显提升。为了研究  $\text{HNO}_3$  浓度和 HF 浓度对洗脱效果的影响, 配制了 0.35 mol/L  $\text{HNO}_3$  + 0.01 mol/L HF、0.2 mol/L  $\text{HNO}_3$  + 0.01 mol/L HF、0.35 mol/L  $\text{HNO}_3$  + 0.05 mol/L HF 3 组洗脱液, 利用 MC-ICP-MS 对铀铀分离后铀同位素的总计数进行测定, 结果示于图 4。可见, 当  $\text{HNO}_3$  浓度降低或 HF 浓度升高时, 铀的计数均有明显降低, 说明淋洗液的



注: 1. 0.35 mol/L  $\text{HNO}_3$  + 0.01 mol/L HF;  
2. 0.2 mol/L  $\text{HNO}_3$  + 0.01 mol/L HF;  
3. 0.35 mol/L  $\text{HNO}_3$  + 0.05 mol/L HF

图 4 不同洗脱液组成与铀计数的关系

Fig. 4 Relationship between the eluent composition and the counts of Pu

淋洗能力下降。

3 种组成淋洗液所形成的淋洗曲线峰型示于图 5。对比发现, 峰型并未发生明显的变化。因此, 本实验参考文献[12]选用 0.35 mol/L  $\text{HNO}_3$  + 0.01 mol/L HF 混合溶液作为淋洗液。

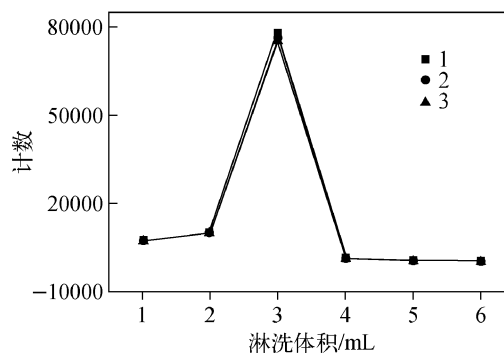


图 5 淋洗液组成不同时, 淋洗曲线对比情况

Fig. 5 Intercomparison of elution curves with different eluent compositions

## 2.2 最优动态同位素比值测定方法

使用 IC 与 MC-ICP-MS 联用分析样品中铀同位素比值时, MC-ICP-MS 可以同时对各同位素产生的离子流进行静态检测, 使离子流得到全接收。由于是同时接收, 故不受离子流信号强度不稳定因素的影响。但是, 由于铀洗脱时, 铀的浓度是不断变化的, 使得铀的同位素不断变动, 即, 在低浓度部分, 铀同位素比值波动较大; 在高浓度部分, 铀同位素比值波动较小。同位素比值计算方法主要有 3 种: 1) 用 Pu 计数最高点处的同位素比值为最终同位素比值; 2) 以随浓度变化的同位素比值的平均值为最终同位素比值; 3) 用同位素峰面积求和计算同位素比值<sup>[13]</sup>。

对 3 组铀铀标准样品进行铀同位素比值的在线测量, 在优化的仪器条件下, 测得的铀同位素比值列于表 2。

分别使用 3 种方法对所测得的同位素比值进行处理, 对比结果列于表 3。可以看出: 当仪器信号稳定时(样品 1、2), 3 种方法所得的铀同位素比值非常接近; 当仪器信号产生波动时(样品 3), 方法 2)、3) 会由于信号的波动产生较大的偏差, 而方法 1) 测得的铀同位素比值较为稳定。同时, 对于 3 种样品, 通过浓度最高点法测

得的 Pu 同位素比值与离线全接收法得到的测定值(0.384 2)接近,偏差均小于 10%,可认为该联用方法中的同位素分馏效应不影响测量结果。故本实验采用方法 1),即用 Pu 计数最高处的同位素比值作为最终同位素比值。

### 2.3 模拟核设施废水样品的测定

对配制的模拟核设施废水样品进行在线测定,实验分两组进行,共测量 12 次,动态测量方法采用 Pu 计数最高处的同位素比值法,并与钚的标准溶液直接测量比值相比较,所得结果列于表 4。可见,相对标准偏差(RSD)均在 1% 以下,测量结果较为准确,平行性良好。由此可认为,AS4A-SC 型阴离子色谱柱可以耐受环境

水样中的高盐分。

产生偏差的原因可能包括以下两点:一是模拟环境水样中钚的浓度较低;二是在线测量时,钚的浓度波动较大。在实际操作中,可以通过增加取样量和缩短测量时间来提高测量准确度。

### 2.4 实际的放化实验室废水样品的测定

对经过处理的放化实验室废水样品进行在线测定,同时与采用 TBP-7402 色谱柱方法离线测定的钚同位素比值进行对比,测量相对标准偏差均在 1% 以下,且在线测得的钚同位素比值与传统方法测得的钚同位素比值相近,结果列于表 5。

表 2 钚同位素总计数与<sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu 对照表

Table 2 Counts and isotope ratio of Pu in standard samples

测量点	计数			<sup>240</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu		
	样品 1	样品 2	样品 3	样品 1	样品 2	样品 3
1	3150	17500	16000	0.3304	0.4144	0.3822
2	16500	15000	11000	0.3486	0.4151	0.3647
3	3660	30000	2000	0.3507	0.4179	0.1547
4	3550	—	—	0.3479	—	—

表 3 3 种动态同位素比值测定方法所得的结果

Table 3 Results of determination of <sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu with three methods

样品	方法 1)	方法 2)	方法 3)	离线全接收法
1	0.3486	0.3444	0.3472	
2	0.4179	0.4158	0.4165	0.3842
3	0.3822	0.3003	0.3598	

表 4 模拟环境水样品测定结果

Table 4 Determination results of simulation environment water

样品	<sup>240</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu	RSD/%	<sup>240</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu 标准值	相对偏差/%
1	0.3836	0.74	0.4067	5.7
2	0.3822	0.50		6.0

表 5 实际环境水样品的测定结果

Table 5 Determination results of actual environmental water with different methods

样品	<sup>240</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu (IC-MC-ICP-MS)	RSD/%	<sup>240</sup> Pu/ <sup>239</sup> Pu (TBP-7402-MC)	RSD/%	相对偏差/%
1	0.393	0.9653	0.388	0.3395	1.3
2	0.374	0.0877	0.375	0.1208	0.3

### 3 结论

本实验建立了 IC-MC-ICP-MS 法测量环境水样品中 Pu 同位素比值。通过测定钚钚标准样品和模拟环境水样品,验证了方法的可靠性。利用该方法进行实际环境水样品的测定,并将其与 TBP-7402 色谱柱离线分离法的结果相比较,二者具有良好的一致性。通过比较 IC-MC-ICP-MS 在线测量方法与传统测量方法,表明了 IC-MC-ICP-MS 法具有样品预处理简单、分离速度快等特点,该方法不但可用于环境水样品中钚同位素比值的测量,也有望用于具有复杂基体的环境样品,如土壤中 Pu 同位素比值的测定。

#### 参考文献:

- [1] 李安利,赵永刚,李静,等. 核保障的微粒分析与二次离子质谱仪[J]. 质谱学报,2006,27(3): 173-177.  
LI Anli, ZHAO Yonggang, LI Jing, et al. Particle analysis in nuclear safeguards and secondary ion mass mass spectrometer [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2006, 27(3): 173-177 (in Chinese).
- [2] IAEA safeguards: Staying ahead of the game [R]. IAEA Department of Safeguards, 2007.
- [3] VOGT S, ZAHRADINK P, et al. Bulk analysis of environmental swipe samples[R]. IAEA-SM-367.
- [4] 吴剑峰,金玉仁,周国庆,等. 逆流色谱分离感应耦合等离子体质谱在线测量超痕量钚[J]. 分析化学研究报告,2005,33(10):1 397-1 400.  
WU Jianfeng, JIN Yuren, ZHOU Guoqing, et al. Determination of ultra-trace plutonium by online high-speed countercurrent chromatography coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2005, 33(10): 1 397-1 400 (in Chinese).
- [5] GÜNTHER-LEOPOLD I, WALDIS J K, WERNLI B, et al. Measurement of plutonium isotope ratios in nuclear fuel samples by HPLC-MC-ICP-MS[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2005, 242(2): 197-202.
- [6] 颜启民,刘寿荪,陈爱民,等. 北京地区土壤和水  
中钚的浓度研究[J]. 环境科学,1984,(5):10-13.  
YAN Qimin, LIU Shousun, CHEN Aimin, et al. Determination of the concentration of plutonium in soil and water in Beijing[J]. Journal of Environmental Science, 1984, (5): 10-13 (in Chinese).
- [7] 吴锦海,汪铭侠,王力,等. 上海天然水中钚含量[J]. 上海环境科学,1996,(10):35-36.  
WU Jinhai, WANG Mingxia, WANG Li, et al. Uranium content in natural water in Shanghai [J]. Shanghai Academy of Environmental Sciences, 1996, (10): 35-36(in Chinese).
- [8] 王琛. FI-MC-ICP-MS 分析擦拭样品中钚同位素比值方法研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2009.
- [9] 林木. 用钚矿浓缩物稀土杂质溯源产地的统计学方法研究[D]. 北京:中国原子能科学研究院,2013.
- [10] 牟世芬,刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [11] 刘权卫,吴继宗,肖国平,等. 钚产品中铀和钚的分离与测定方法[J]. 核化学与放射化学,2008,30(3):178-183.  
LIU Quanwei, WU Jizong, XIAO Guoping, et al. Separation and determination of neptunium and plutonium in the uranium product[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2008, 30(3): 178-183(in Chinese).
- [12] 黄立娟,张劲松,胡银,等. 离子色谱分离-峰面积比值法测定核燃料元件中的钚[J]. 核化学与放射化学,2007,29(2):85-89.  
HUANG Lijuan, ZHANG Jinsong, HU Yin, et al. Determination of Pu in spent nuclear fuel by ion chromatographic separation-peak area ratio Method[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2007, 29(2): 85-89(in Chinese).
- [13] MARK D, DELPHINE F, HOLGER H. Determination of compound-specific Hg isotope ratios from transient signals using gas chromatography coupled to multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP/MS)[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2009, 393(1): 345-355.