

ICP - Mass Spectrometry

作者:

Yoshitaka Takagai
福岛大学环境放射性研究所
共生系统科学系

Yutaka Kameo
日本原子能研究开发机构 (JAEA)
核销毁与废物管理部门

Katz Suzuki
日本海洋研究开发机构海底资源
研究与开发中心

Makoto Furukawa
珀金埃尔默 (日本)

通过预富集 / 基体分离 结合带有动态反应池技 术的电感耦合等离子体 质谱仪检测锶-90

前言

2011 年日本东北大地震引发的海啸摧毁了日本东部大片沿海区域。福岛第一核电站核反应堆铀燃料棒熔毁，导致放射性同位素泄漏。其中对环境影响最大的同位素之一是锶-90 (^{90}Sr)，该同位素是铀和钚的裂变产物，半衰期为 29 年，因此能够在环境中留存相当长的时间。

^{90}Sr 本身可以衰变为钇-90 (^{90}Y)，然后再衰变成稳定的锆-90 (^{90}Zr)。当生物体摄入 ^{90}Sr 时，该元素在骨骼中积累并持续产生 β 辐射，可能对生物体产生危害。因此，评估环境中的 ^{90}Sr 污染对当地人类和环境健康问题至关重要。

当前 ^{90}Sr 测定技术通常耗时长（数天）、成本高，并且效率较低，无法实现大量样品的分析，从而快速确定源于核反应堆的 ^{90}Sr 污染程度。利用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 进行分析能够克服上述问题，但同样存在巨大的挑战： ^{90}Sr 与锆 (Zr) 主要同位素的质量数相同 (51.45% 高丰度)，会造成质谱干扰；同时 Zr 在正常环境样品例如土壤中的含量比 ^{90}Sr 高约十二个数量级 (Zr 含量在 ppm 级，Sr 含量在 sub-ppq 级)。必须克服上述挑战才能有效利用 ICP-MS 测量土壤中的 ^{90}Sr 。

按照传统的方法，利用 ICP-MS 对 ^{90}Sr 进行分析之前的预处理过程需要持续数天时间。当面临核事故等突发事件时，这种方法无法在短时间内处理大量样品。本文介绍了一种更加快速与便捷的预富集 / 基体去除方法，大大缩短了分析所需时间，仅需几分钟即可，可用于大量样品的 ICP-MS 分析。本文中选取福岛第一核电站附近的大量环境样品，对相关技术和检测过程以及结果进行简要说明和概述。有关本工作更加详细的介绍可参考已发表的学术论文¹。

实验

样品

从福岛第一核电站西北方向 10 到 20 km 存在强辐射的区域搜集土壤样品。在 2 cm 深的位置采集表层土样本 (100-150 g)。用塑料容器搜集、储存样本。

样品前处理

每个聚四氟乙烯微波消解罐中放一克干燥土壤，之后加入 10 mL 浓度为 (体积比) 10% 的硝酸。按照表 1 所示的微波消解程序进行消解，然后冷却至室温并保持 20 分钟。之后将溶液转移至塑料离心管中，并以 2500 rpm 的转速进行 10 分钟的离心操作。在进行 ICP-MS 分析前，利用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤样品，留存上清液、去除沉淀物。可将同一采样地点采集的土壤样品同时消解和过滤后，将上清液混合在一起以增加总样品量。

表 1、微波消解程序

步骤	功率 (W)	功率上升率 (W/min)	保持时间 (min)
1	0	90	---
2	900	---	5
3	900	50	---
4	1400	---	15

微波消解仪温度和压强上限分别设为 140 °C 和 1.0 MPa (10 bar)

样品分析

因为 ^{90}Sr 含量较低，分析前先对样品进行预富集处理：利用 50 mm $\times$ 4.6 mm 色谱柱 (Eichrom Technology, Lisle, IL, USA, 填料为锆离子选择性树脂，粒径 50-100 μm) 对 Sr 富集并去除其他基体元素。

所有预富集工作均是利用 FIAS 400 流动注射系统 (PerkinElmer, Shelton, CT, USA) 完成的。先利用 1.9 mL/min 的流速使样品流经色谱柱，然后以 0.75 mL/min 的流速将浓度为 20% (体积比) 的 HNO_3 泵入色谱柱，持续 90 秒，以去除质谱柱中除 Sr 之外质荷比为 90 的全部其他同质异位素。最后，用流速为 1.9 mL/min 的去离子水冲洗色谱柱 90 秒，从而洗脱 Sr。在去除基体和洗脱 Sr 步骤之间，利用浓度为 20% (体积比) 的 HNO_3 冲洗整个系统 (不包括色谱柱)，以清洗阀门。完整 FIAS 程序如表 2 所示。

表 2、Sr 预富集与基体去除 FIAS 程序

步骤	时长 (秒)	1 号泵 (rpm)	2 号泵 (rpm)	阀门位置
运行前	60	0	75	2
1	10	120	0	1
2	325	75	30	2
3	90	30	75	2
4	30	75	0	1
5	90	30	75	2
6	30	75	0	1
7	90	30	75	2
8	152	0	75	1
运行后	---	0	75	1

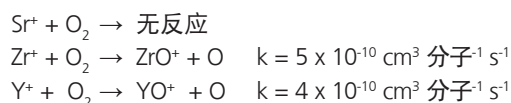
经前处理后的样品溶液直接注入超声雾化器中 (USN; Cetac Technologies, Omaha, NE, USA)，该雾化方式的灵敏度远高于常规气动雾化方式。样品经超声雾化器雾化后的气溶胶被导入 ELAN[®] DRC II ICP-MS (PerkinElmer, Shelton, CT, USA)，并利用氧气作为反应池气在 DRC 模式下检测 ^{90}Sr ；仪器参数如表 3 所示。每个样品的总分析时间是 14.6 分钟，其中大部分时间主要用于预富集程序。

表 3、ELAN DRC II 参数

参数	条件
雾化气流量	1.08 L/min
射频功率	1400 W
扫描 / 读数	5
读数 / 重复	320
重复次数	1
驻留时间	15 ms
读数时间	152 sec
反应池气体	O_2
反应池气流量	1.2 mL/min
RPq	0.70

结果与讨论

Sr、Zr、Y 和氧气的反应速率常数如下所示²：



上述反应表明， Sr^+ 不能与氧气发生反应，而 Zr^+ 和 Y^+ 均可与氧气快速反应，这说明氧气可以将干扰物 $^{90}\text{Zr}^+$ 和 $^{90}\text{Y}^+$ 从 $^{90}\text{Sr}^+$ 中有效消除。(尽管 ^{89}Y 是唯一天然存在的钇同位素，而 ^{90}Y 则是通过核反应形成的。) 虽然这些反应似乎可以解决干扰问题且无需进行基质分离，但土壤中 ^{90}Zr 和 ^{90}Sr 之间显著的含量差异 (6.5-11 $\mu\text{g/g}$ 的 Zr 与 ppq 含量的 ^{90}Sr) 构成了挑战：在电解池中用 O_2 除去所有 $^{90}\text{Zr}^+$ 时，与 O_2 分子的碰撞会导致 $^{90}\text{Sr}^+$ 动能损失。鉴于 $^{90}\text{Sr}^+$ 含量极低，这种动能损失足以造成 $^{90}\text{Sr}^+$ 灵敏度过低从而无法检测。

为了克服这一问题，特采用基质分离方法。然而，在基质分离步骤之后仍然存在显著的 Zr 信号。进一步研究表明，在分离之后色谱柱上仍有 0.23% 的 Zr 残留。然而，此种低含量的 Zr 可以用氧气轻松去除，并且不会导致 ⁹⁰Sr 灵敏度损失。因此，在预富集和基质分离之后利用反应池结合氧气反应，证实是最佳的解决方案。

超声雾化方法可进一步提升灵敏度，相对于常规雾化方法，超声雾化方法可使灵敏度提高 21.8 倍。

在分析实际样品前，对该方法进行了评估。基于 3σ 准则，⁹⁰Sr 的检出限定为溶液中 0.46 pg/L 和土壤中 0.77 pg/kg。受预浓缩色谱柱限制，本方法 ⁹⁰Sr 的线性范围为 1.39 pg/L 至 0.83 μg/L。每个样品（从前处理到检测）的分析时长为 14.6 分钟。这比测量 ⁹⁰Sr 的常规方法（使用气流探测器和样品预处理方法）要短得多，后者至少需要 14 天。（关于常规程序的具体信息，可见参考文献 1）。

表 4 记录了从福岛核电站西北 10 到 20 公里处所取三个土壤样品的分析结果（均取四个测量值的平均值）。运用本文所述方法分离样品后进行分析，同时采用常规方法进行 ⁹⁰Sr 测定。两种方法的结果在 95% 的置信水平上显示一致。之所以结果出现了少许不吻合现象，是因为 ⁹⁰Sr 在土壤中分布不均。

可用以下方程式将质量浓度转化为放射性：

$$A = \left(\frac{\ln 2}{t_{1/2}} \times \frac{m}{M_n} \times N_A \right) / 1 \text{ kg}$$

A = 放射性浓度 (Bq kg⁻¹)

t_{1/2} = 半衰期 (秒)

m = 每千克样品的核素质量 (pg)

M_n = 核素的质量数

N_A = 阿伏伽德罗常数

如表 4 所示，运用该公式，将 ICP-MS 结果 (ppq) 转换为放射性浓度 (Bq kg⁻¹)。

表 4、土壤中 ⁹⁰Sr 分析结果

样品	⁹⁰ Sr 浓度 Bq kg ⁻¹ (ppq)	
	ICP-MS 方法	常规方法
1	73.5 (14.5)	74.0 (14.6)
2	68.6 (13.5)	45.0 (8.9)
3	52.1 (10.2)	62.9 (12.4)

总结

此项研究证实了采用 ICP-MS 方法测量土壤中 ⁹⁰Sr 含量的有效性；由于土壤中 ⁹⁰Sr 含量低、Zr 含量高，因而此项分析工作颇具挑战性。运用基质分离 / 预富集步骤，可将大部分基质元素去除并对 ⁹⁰Sr 进行预富集。然而，此步骤后仍存在基质干扰，需用动态反应池进行处理。与传统的 ⁹⁰Sr 分析方法相比，本分析方法在分析效率上具有非常明显的优势。后续的研究也表明此方法同样适用于其他样品类型，包括水和食品。

虽然此项工作是在 ELAN DRC II 仪器上进行的，但预计使用 NexION® 350 和 NexION 2000 ICP-MS (PerkinElmer, Shelton, CT, USA) 会得出同等或更好的结果。ICP-MS 方法将分析时间从 14 天缩短到 14 分钟，这对于在核泄漏事故发生后进行大量样品监测工作至关重要，以确保人员健康与环境安全。

参考文献

1. Takagai, Y.; Furukawa, M.; Kameo, Y.; Suzuki, K.; *Analytical Methods*, 6, 2 (2014), 355-362.

2. Anicich, V.G.; *An Index of the Literature for Bimolecular Gas Phase Cation-Molecule Reaction Kinetics*, National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory (2003).

致谢

本文作者对日本文部科学省青年科学家 (JSPS Grant-in-Aid for Young Scientists (B) (授予号: 25870083))、新化学技术研究奖励赏 (New Chemical Technology Research Encouragement Award) 及新化学技术推进协会 (Japan Association for Chemical Innovation) 的资助表示诚挚谢意。另外，感谢福岛县环境放射性监测中心 (Environmental Radioactivity Monitoring Center of Fukushima Prefecture) 的 Mitsuyuki Konno 先生对本次研究做出的有益探讨及放射性测量工作。

珀金埃尔默企业管理（上海）有限公司
地址：上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编：201203
电话：021-60645888
传真：021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取我们全球办公室的完整列表，请访问 www.perkinelmer.com/ContactUs

©2014, PerkinElmer, Inc. 版权所有。保留所有权利。PerkinElmer® 是 PerkinElmer, Inc. 的注册商标。所有其他商标均为其各自所有者的财产。所有解释权归PerkinElmer。