

环境样品中核素钚的分析方法和研究展望

曾理^{1,2}, 王中良^{1,3,*}

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 天津师范大学天津市水环境与水资源重点实验室, 天津 300387)

摘要: 本文介绍了人工放射性核素 Pu 的辐射特性、环境水平和来源, 讨论了核素 Pu 的环境样品的前处理、分离和提纯方法、化学产额示踪剂的选择以及其放射性能谱分析技术(α 能谱和液体闪烁计数器)和质谱分析技术(电感耦合离子质谱, 热电离质谱, 共振离子质谱和加速器质谱)在测定时需要考虑的一系列问题, 最后概括了核素 Pu 在环境地球化学中的应用方向。

关键词: 钚; Pu; 放射性测定; 质谱; 环境样品; 全球大气降尘

中图分类号: O652 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9250(2011)01-0105-08

环境中的放射性核素,除了自然来源,还有很大一部分放射性核素是在人类生活和生产中释放到环境中的。环境中的人工放射性核素,主要是来自于1945年到1980年间大规模的大气核试验和1986年的切尔诺贝利事故^[1-3],随着大气降尘散落到全球。随着核能的开发和大范围利用,它在给人类带来利益的同时,也使得局部地区环境中人工放射性核素的水平有所增加^[4]。在全世界范围内大规模应用核能的同时,放射性废料将会成为对环境产生危险的潜在来源。

核素 Pu 因为具有较强的毒性和非常长的半衰期,所以它在评价放射性废料对环境的影响和制定

放射性废料处置方案时据有特殊的地位。核素 Pu 在环境样品中的含量很低,很难用仪器直接测量,在测定环境样品中 Pu 元素时,困难不仅在于含量低,制样过程中容易丢失,容易被其它 α 核素所交叉污染,而且还由于在复杂的生态条件下,它们具有复杂多变的化学形态。在环境中, Pu 的迁移能力主要和它的氧化态有关。水溶液中, Pu 离子呈现 III, IV, V 和 VI 这四种氧化态^[5];在酸性介质中 Pu 的低价态(III, IV)相对稳定,然而高价态(V, VI)仅在 pH 值较高的介质中较为稳定^[6,7];在多孔介质中, V 和 VI 的离子较 III 和 IV 更容易迁移^[5]。

表 1 环境中主要 Pu 同位素的辐射特性^[8]

Table 1 Radiation characteristics of important plutonium isotopes in the environment

质量数	半衰期(a)	主要衰变模式	主要的辐射能(Mev)	生成来源
²³⁸ Pu	87.7	α	α 5.499 (70.9%) 5.456 (29.0%)	²⁴² Cm daughter ²³⁸ Np daughter
²³⁹ Pu	2.411×10^4	α	α 5.157 (70.77%) 5.144 (17.11%) 5.106 (11.94%) γ 0.129	²³⁹ Np daughter
²⁴⁰ Pu	6.561×10^3	α	α 5.168 (72.8%) 5.124 (27.1%)	Multiple n capture
²⁴¹ Pu	14.35	β	α 4.896 (83.2%) 4.853 (12.2%) β^- 0.021 γ 0.149	Multiple n capture
²⁴¹ Am	432.7	α	α 5.486 (84%) 5.443 (13.1%) γ 0.059 (35.7%)	²⁴¹ Pu daughter Multiple n capture

收稿日期: 2010-11-16; 改回日期: 2011-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(40573005; 40773011)、973 计划前期研究专项(2010CB434806)、中科院重要方向项目(kzcx2-yw-137)联合资助。

第一作者简介: 曾理(1983—), 男, 博士研究生, 主演从事环境地球化学研究。E-mail: zengli@vip.gyig.ac.cn.

* 通讯作者: 王中良, 博士, 研究员, 从事环境地球化学研究。E-mail: wangzhongliang@vip.skleg.cn.

本文对 Pu 元素在环境中的水平、化学特性、样品预处理和分离提纯方法以及各种探测技术进行了

简单的综述,并介绍了核素 Pu 在环境学研究中的作用。

表 2 Pu 元素在环境中的放射性水平

Table 2 Radioactivity level of plutonium elements in the environment

样品类别	样品来源	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$
土壤 (Bq/kg)	前苏联 ^[10]	0.07	0.1~7	0.07
	日本 ^[11]		0.32	
	中国中部 ^[12]		0.019~0.502	0.172~0.220
	中国西北部 ^[13]		0.005~0.157	0.168~0.192
	伊朗 ^[14]		0.008~0.036	
	韩国 ^[15]	0.006~0.062	0.18~1.85	
生物 (mBq/kg)	日本长崎 ^[16]		64.5	
	云杉 ^[17]		9.4	
	雪杉 ^[17]		30	
	鱿鱼肝脏 ^[18]		2.7~52	0.177~0.237
	比目鱼 ^[19]	0.17	0.94	
	青鱼 ^[19]	0.86	2.22	
	鳕鱼 ^[19]	0.45	2.35	
	鲱鱼 ^[19]	0.076	0.33	
水体 (mBq/m ³)	波美拉尼亚海 ^[20]		150	
	北太平洋 ^[21]		1~10	0.17~0.28
	南太平洋 ^[22]		0.5~4.1	
	西太平洋 ^[23]		1.5~6.3	
	爱尔兰海 ^[24]		1.042~3.81 mBq·L ⁻¹	
	日本海 ^[25]		3.61~8.54	0.19~0.33
	黄海 ^[25]		3.4~22.3	0.19~0.33
沉积物 (Bq/kg)	朝鲜海峡 ^[25]		3.09~15.1	0.21~0.31
	巴伦支海西北部 ^[26]	<0.01~0.22	<0.01~2.74	
	中国长江三角洲 ^[27]		0.716	0.238
	南中国海 ^[28]		0.002~0.157	0.227~0.300
	苏禄海 ^[28]		0.002~0.508	0.257~0.281
	西加洛林群岛 ^[29]		0.04~0.22	
	中国东海 ^[30]		0.01~2.496	0.21~0.33
中国西南湖泊 ^[31]		0.056~2.782	0.185	

表 3 大气中 Pu 元素的来源^[9]

Table 3 Sources of plutonium elements in the atmosphere

放射性核素	1979 年前大气层	核电站归一化排放量	乏燃料处理归一化	切尔诺贝利事故期间
	核试验 (Bq)	(Bq/GW·a)	排放量 (Bq/GW·a)	的释放 (Bq)
^{238}Pu	3.30×10^{14}	1.00×10^7	4.00×10^7	3.00×10^{13}
^{239}Pu	7.40×10^{15}	1.00×10^7	7.80×10^6	2.60×10^{13}
^{240}Pu	5.20×10^{15}	1.00×10^7	6.70×10^6	3.70×10^{13}
^{241}Pu	1.70×10^{17}	2.80×10^8	1.50×10^9	5.50×10^{15}
^{242}Pu	1.60×10^{13}		1.80×10^4	7.40×10^{10}

1 Pu 元素的环境水平

目前环境中主要的 Pu 同位素是 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{240}Pu 和 ^{241}Pu 。有关它们的主要核参数及估计的环境总量列于表 1。其中半衰期最短的 ^{241}Pu

(14.4 a) 是唯一发射低能 β 辐射的 Pu 核素,其自身的环境问题较小。可是其子体是半衰期为 433 a 的 ^{241}Am ,因而提高了其在环境中的重要性。表 1 中以 kg 表示的存在量,最高的是半衰期较长的 ^{239}Pu ,其次是 ^{240}Pu ,而放射性强度则按下列顺序递减:

$^{241}\text{Pu} > ^{239}\text{Pu} > ^{240}\text{Pu} > ^{241}\text{Am} > ^{238}\text{Pu}$ 。

表 2 列出国内外一些学者报道的核素 Pu 在土壤、生物以及水体中的放射性水平。从中我们不难看出在远离大气核武试验场区域的 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比值符合大气降尘值(0.18),引起太平洋区域 $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ 比值高于大气降尘值的原因应该是源自美国在马绍尔群岛的核武器试验场。比较日本长崎土壤的 $^{239+240}\text{Pu}$ 值和在当地采集的雪杉年轮中 $^{239+240}\text{Pu}$ 值,可以发现核素 Pu 并不容易在生物体中富集。表 3 列出 Pu 元素在大气中的来源。从表 3 能够看出,目前存在于环境中的 Pu 元素主要来自大气层核试验和核事故。

2 环境样品中 Pu 同位素的分离和富集

2.1 水体样品的预处理

环境水体样品的预处理分为野外和实验室两个阶段。在野外阶段,首先要将采集到的水体样品过滤,目的是去除水体中的悬浮物质,获得溶解的组分,滤膜在消化后可以测定吸附在悬浮物质上的组分。在将水体样品存储于容器之前应调解其酸碱度,使 pH 值为 1~2,这是因为在酸性环境下 Pu 离子不易吸附在容器表面。示踪剂应在酸化后加入,就不会导致示踪剂的水解。环境水体样品中 Pu 的含量是远低于其他环境样品的,因此,就会采集大量的样品以期满足仪器的检出限,所以,处理环境水体样品时会使用共沉淀的方法到达缩小样品体积的目的。Lindahl 等人使用 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 MnO_2 共沉淀海水中的 Pu,样品体积为 30~110 L,回收率为 $78 \pm 6\%$ ($k=2$)^[32];Harrison 等人使用 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 作为共沉淀的载体 Pu 的回收率 $> 50\%$ ^[33];Skwarzec 等以 MnO_2 为共沉淀载体时,Pu 的回收率在 $50\% \sim 90\%$ ^[34]。

吸附有核素 Pu 的沉淀物用过滤或者离心的方法与液体分离,然后用 HNO_3 或 HCl 溶解等待进一步的分离和富集。

2.2 土壤样品的预处理

从野外采集回实验室的土壤样品先在干燥箱里 $60 \sim 105^\circ\text{C}$ 烘干^[35-41]后研磨,在马弗炉中 $400 \sim 700^\circ\text{C}$, 2~24 h 除掉土壤样品中的有机物质^[35,39,42,43]。可以根据土壤样品的来源,只有源自大气降尘的样品仅需用 8 mol HNO_3 部分消化^[31],而来自核设施周边的样品则需完全消化^[13],这是因

为来自大气降尘的 Pu 只吸附在样品的表面。消化后的液体蒸干后,根据分离和富集方法的不同,调配溶液待用。

2.3 化学产额示踪剂的选择

在环境样品分离和测量的过程中不可避免的会损失到一部分的 Pu,为此就要加入同位素示踪剂,以便使用化学回收率校正 Pu 同位素的含量。环境样品中的 Pu 同位素示踪剂早年选用过 ^{238}Pu 作示踪剂,但是由于 1964 年以 ^{238}Pu 作辅助能源的 SNAP-9A 卫星在印度洋上空烧毁后,增加了环境中 ^{238}Pu 的含量,因而不使用 ^{238}Pu 作示踪剂了。目前常用 ^{236}Pu 或 ^{242}Pu 作示踪剂。 ^{236}Pu 的半衰期为 2185 a, α 能量较高(5.77 MeV, 69%; 5.72 MeV, 31%),对较低能量 Pu 的 α 能谱分析有干扰,会出现 ^{236}Pu 峰能谱的“拖尾”现象,从其衰变产物 ^{232}U 和 ^{228}Th 产生的 α 粒子干扰 ^{238}Pu 的能谱。所以普遍采用 ^{242}Pu ($T_{1/2} = 3.76 \times 10^5$ a, $E_\alpha = 4.90$ MeV) 作示踪剂,其优点是:半衰期长,其 α 能量比待测的 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 和 ^{240}Pu 都低,而且衰变产生的子体 ^{238}U 可以忽略^[44]。

2.4 价态的调整

环境中,Pu 会因为氧化态的不同,其化学行为也有着很大的差异。因此,就需要 Pu 在分离和富集的过程中保持单一的氧化态,Pu(III)或 Pu(IV)^[39,40]。

2.5 提纯和浓缩

2.5.1 溶剂萃取

溶剂萃取法常被用来分离环境样品中的 Pu 元素,常用的萃取剂有 TOA-二甲苯、TTA-苯、HDEHP 和 HOPO。Momoshima 等人报道了用 10% (w/v) TOA-二甲苯从松针和沉积物中分离提取 Pu^[42]。Norisuye 等人就报道了使用 TTA-苯从大量海水中提取 Pu 的过程,回收率达到了 $96 \pm 2\%$ ^[45]。Ramebäck 等人报道了使用 HDEHP 分离镎、钚和镅用于能谱和质谱的测定^[46]。Ayrarov 等人报道了使用 HOPO 分离 Pu 的方法,Pu 的回收率达到了 92.7% ^[47]。

2.5.2 萃取色谱法

最近,萃取色谱法因其分离时间短、容易操作和实用性强的优点成为了分离环境样品中 Pu 的常用方法。TEVA, TRU 和 UTEVA 是三种常用的萃取柱。Varga 等人报道了使用基于 TEVA 的萃取色谱法分离海藻和沉积物中的 Pu^[48];Kaye 等人报

道了用 TRU 分离水箱底泥和土壤样品中的 Pu^[49]; Toribio 等人报道了联合使用 UTEVA 和 TRU 分离土壤和沉积物中的 Pu^[50]; Ayrarov 等人报道了联合使用 TEVA 和 TRU 分离土壤和沉积物中的 Pu^[47]。

2.5.3 离子交换色谱法

阴离子交换法用于富集和分离环境中的核素 Pu, 是因为 Pu(IV) 在 HNO₃ 的浓溶液中容易与 NO₃⁻ 吸附, 形成阴离子络合物。最常用的阴离子交换剂有 Dowex 1×8、Dowex AG×8、AG MP-1 等。交换吸附体系一般为 7~8 M HNO₃。Zheng 等人用阴离子交换法分离了中国西北部土壤^[13] 和西南部湖泊沉积物中的 Pu^[31]。

2.6 检测源的制备

作为放射性核素, Pu 的分析技术可分为能谱和质谱两类。若是 Pu 使用质谱进行测定, 那么最后的溶液只需要保存在 HNO₃ 的弱酸环境中; 若是能谱测定, 则需将 Pu 电镀或是电沉积到银片或不锈钢片上。

3 Pu 同位素的分析技术

对于环境样品中放射性核素 Pu 的分析技术, 按照原理的不同可分为能谱技术和质谱技术两种。目前环境中总主要的 Pu 同位素是: ²³⁸Pu、²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 和 ²⁴¹Pu。这几种 Pu 的同位素中除了 ²⁴¹Pu 只发出 β 粒子外, 其它的同位素都发出 α 粒子, 所以 α 能谱法作为一种传统的放射性计数法在 Pu 同位素的分析方面仍然发挥着重要的作用^[41,48]。但是 α 能谱通常只能测定 ²³⁸Pu 和 ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, 因为 ²³⁹Pu 和 ²⁴⁰Pu 发出 α 粒子有着几乎相同的能量 (²³⁹Pu: 5.16 MeV; ²⁴⁰Pu: 5.17 MeV), 不过 Arnold 报道了根据 ²³⁹Pu 和 ²⁴⁰Pu 发出 X 射线强度的不同, 使用 X 光谱分别测定这两种同位素丰度的方法^[51]。α 能谱虽然拥有操作简单和价格低廉等优点, 但是其分析时间太长, 不适合紧急情况的测定。测定只能发出 β 粒子的 ²⁴¹Pu 通常使用能量分辨率偏低的液体闪烁计数器, Kwong 等人就报道了用液体闪烁计数器分析 ²⁴¹Pu 时的检出限达到了 11 mBq^[52,53]。质谱技术中 ICP-MS 被广泛的使用于 Pu 同位素的测定当中^[54], 这是因为 ICP-MS 有着灵敏度高、测定时间短和能够获得同位素比值等优点。但是在用 ICP-MS 测定环境样品中的 Pu 含量时, 最重要的问题就是来自 U 的干扰。U 的质量浓度是 Pu 的 10⁶~

10⁹, 由 U 带来了大量具有相同质量数的粒子, 例如, ²³⁸U, ²³⁸UH⁺, ²³⁸UH₂⁺ 和 ²⁴¹Am, 他们就分别与 ²³⁸Pu、²³⁹Pu、²⁴⁰Pu 和 ²⁴¹Pu 重叠。所以, 在样品制备时, 要将上述粒子去除完全。TIMS 相较于 ICP-MS, 在灵敏度和同位素比值测定方面更有优势。Buesseler 等人^[55] 和 Efurd 等人^[56] 就使用 TIMS 分析了环境样品中 ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu。而且, 因为 TIMS 的离子源激发方式异于 ICP-MS(在 TIMS 中 Pu 先于 U 激发), 所以 U 同位素不会干扰到 Pu 的测定。RIMS 在分析时具有很好的选择性, 能够有效的去除其它元素的干扰。使用高灵敏度的质谱 RIMS 和 AMS 测定环境样品中的 Pu 同位素时, 检出限能够分别到达 10⁶~10⁷, 相当于 1~10 μBq ²³⁹Pu^[57] 和 0.5~2 μBq^[58,59]。

两种分析技术各有优缺点: 放射性能谱分析技术操作方便, 样品分离流程简洁, 若是待测元素分离完全, 也能达到较低的检出限, 缺点就是分析时间过长, 由于仪器价格便宜可以多配置同时测定, 就能满足大量样品的测定需要; 质谱分析技术优点明显, 灵敏度高, 检出限低, 分析时间短, 缺点就是价格昂贵, 分析成本高, 对实验人员的仪器操作能力有较高的要求。

4 Pu 同位素在环境地球化学中的应用

因为环境中 Pu 的来源清楚, 并且全球大气降尘中 ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 的比值一定(约 0.18), 所以可以运用 Pu 同位素指示其环境地球化学的循环行为。

4.1 水体研究

Pu 同位素能够有效的指示水体的物理和生物地球化学过程。核素 Pu 在水中是通过水体的流动、扩散和颗粒物间的交换这些方式迁移的。水体的研究展示了 Pu 浓度随着深度变化的剖面^[60,61], 并指示了 Pu 在水体中的迁移特点。另外, Pu 氧化型和减少型的比率能够有效的示踪水流横向流动的过程^[62]; 两个海湾间水体中 ²³⁸Pu/²³⁹⁺²⁴⁰Pu 的活度比和 Pu 的氧化态比值能够示踪两个海湾水体的交换过程^[63]。

4.2 沉积物研究

沉积物是区域有机物质和污染物的汇, 了解这些污染物质的分布和迁移过程对区域内的生物地球化学循环过程有着重要的意义。沉积物中混合动力学、沉积速率和沉积剖面的研究^[64-67] 揭示了沉积物

中化学污染物的随着深度变化的规律和过程。

4.3 示踪来源

环境中 Pu 的来源主要有大气核试验的降尘、核设施以及核废料,在这些潜在的污染源中²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 的值不尽相同^[68],借此就可以根据样品²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 值判断污染物的来源。张永三认为日本大气降尘中²⁴⁰Pu/²³⁹Pu 比值高于全球大气降尘比值的原因是受到了中国 20 世纪 70 年代核武试验的影响,并假设日本和韩国在 20 世纪 80 年代后大气降尘中的 Pu 部分来自土壤^[69]。

4.4 替代¹³⁷Cs 示踪侵蚀

放射性核素¹³⁷Cs 在环境地球化学的研究应用中主要是示踪区域内的侵蚀^[70],一系列的研究表明 Pu 和 Cs 在陆地生态系统中有着很好的线性相关^[71-73],并且在发生迁移时两种元素能够牢固的吸附在土壤颗粒的表面。但是,从核武试验时代产生的人工放射性核素¹³⁷Cs 已经至少衰减掉了总量的 60%($T_{1/2}=30.01$ a),这会降低¹³⁷Cs 作为土壤和沉积物侵蚀示踪剂的灵敏度。相反,只有 0.2% 的 Pu 衰减掉了,而且核武试验释放出来的²³⁹⁺²⁴⁰Pu 总量是¹³⁷Cs 的 6 倍。因此,Pu 可以更好的替代¹³⁷Cs 完成示踪区域土壤和沉积物侵蚀的工作。

参 考 文 献

- [1] Eisenbud M, Thomas G, Environmental Radioactivity, fourth ed. [M]. Academic Press, CA, 1997.
- [2] Kosta Telegadas. Estimation of maximum credible atmospheric radioactivity concentrations and dose rates from nuclear tests[J], Atmospheric Environment (1967), 1979, 13: 27-334.
- [3] Hingorani S B, Khandekar R N, Anand S J S. Determination of short-lived radionuclides in fresh fall-out debris for identification of nuclear weapon tests[J]. Talanta, 1976, 23: 313-316.
- [4] Amiro B D, Protection of the environment from nuclear fuel waste radionuclides: a framework using environmental increments[J], The Science of The Total Environment, 1993, 128: 157-189.
- [5] Choppin G R, Actinide speciation in the environment[J]. Radiochim. Acta 2003. 91:645-649.
- [6] Choppin G R, Bond A H, and Hromadka P M, Redox speciation of plutonium[J]. Radioanal. Nucl. Chem. 1997. 219: 203-210.
- [7] Silva, R J, and Nitsche H, Actinide environmental chemistry[J]. Radiochim. Acta 1995. 70/71: 377-396.
- [8] Morss L R, Edelstein N M, Fuger J, The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements[J], Springer, Dordrecht, 2006.
- [9] Yamamoto M, Progress and Problems for Analyses and Measurements of Long-lived Radionuclides in Environmental Samples[J]. JCAC, 1988, 15: 15.
- [10] Myasoedov B F, Pavlotskaya F I. Measurement of Radioactive Nuclide in the Environment[J]. Analyst, 1989, 114 (3): 255.
- [11] Yamamoto M, Sha L, Kofuji H, et al. Distribution and Behavior of Transuranium Elements in Paddy Surface Soil [A]. International Workshop Proceeding on Improvement of Environmental Transfer Models and Parameters [M]. Frisessel M J, Brown R M, S Uchida, Japan, 1996, 198-206.
- [12] Dong Wei, Tims G S, Fifield L K, Guo Qiuju. Concentration and characterization of plutonium in soils of Hubei in central China[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2010, 101(1): 29-32.
- [13] Zheng Jian, Yamada Masatoshi, Wu Fengchang, Liao Haiqing, Characterization of Pu concentration and its isotopic composition in soils of Gansu in northwestern China[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2009, 100(1): 71-75.
- [14] Aliabadi M., J. Amidi, N. Alirezazadeh, A. Attarilar, Environmental study of fall-out ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in soil samples in Iran [J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2005, 79(3): 309-314.
- [15] Kim C S, Lee M H, Kim C K, Kim K H, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu and ²³⁸Pu concentrations in surface soils of Korea[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 1997, 40(1): 75-88.
- [16] Kudo A, Suzuki T, Santry D C, Mahara Y, Miyahara S, Garrec J P, Effectiveness of tree rings for recording Pu history at Nagasaki, Japan[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 1993, 21(1): 55-63.
- [17] Garrec J P, Suzuki T, Mahara Y, et al. Plutonium in tree rings from France and Japan[J]. Applied Radiation and Iso-

- topes, 1995, 46(11): 1271–1278.
- [18] Oikawa S, Yamamoto M, Plutonium concentration and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomic ratio in liver of squid collected in the coastal sea areas of Japan[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2007, 93(3): 170–180.
- [19] Skwarzec B, Struminska D I, Borylo A. Bioaccumulation and distribution of plutonium in fish from Gdansk Bay[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2001, 55(2): 167–178.
- [20] Struminska D I, Skwarzec B. Plutonium concentrations in waters from the southern Baltic Sea and their distribution in cod (*Gadus morhua*) skin and gills[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2004, 72(3): 355–361.
- [21] Hirose K, Aoyama M, Kim C S, *et al.* Plutonium isotopes in seawater of the North Pacific: Effects of close-in fallout [J]. *Radioactivity in the Environment*, 2006, 8: 67–82.
- [22] Hirose K, Aoyama M, Fukasawa M, *et al.* Plutonium and ^{137}Cs in surface water of the South Pacific Ocean[J]. *Science of The Total Environment*, 2007, 381(1–3): 243–255.
- [23] Hirose K, Aoyama M, Miyao T, *et al.* Plutonium in seawaters of the western North Pacific[J]. *J Radioanal Nucl Chem* 2001(248): 771 – 776.
- [24] Eroglu A E, McLeod C W, Leonard K S, *et al.* Determination of plutonium in seawater using co-precipitation and inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasonic nebulisation[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1998, 53(6–8):1221–1233.
- [25] Kim C K, Kim C S, Chang B U, *et al.* Plutonium isotopes in seas around the Korean Peninsula[J]. *The Science of The Total Environment*, 2004,318(1–3):197–209.
- [26] Zaborska A, Mietelski J W, Carroll J, *et al.* Sources and distributions of ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$ radionuclides in the north-western Barents Sea[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010, 110(4): 323–331.
- [27] Pan S M, Tims S G, Liu XY, *et al.* ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ concentrations and the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio in a sediment core from the sub-aqueous delta of Yangtze River estuary[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, In Press, Corrected Proof, 2010, Available online.
- [28] Dong W, Zheng J, Guo Q, *et al.* Characterization of plutonium in deep-sea sediments of the Sulu and South China Seas [J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2010,101(8): 622–629.
- [29] Moon D S, Hong G H, Kim Y, *et al.* Accumulation of anthropogenic and natural radionuclides in bottom sediments of the Northwest Pacific Ocean[J]. *Deep-Sea Res. II: Top. Stud. Oceanogr.* 2003, (5): 2649–2673.
- [30] Wang Z L, Yamada M, Plutonium activities and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratios in sediment cores from the east China sea and Okinawa Trough: Sources and inventories[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005,233(3–4): 441–453.
- [31] Zheng J, Wu F C, Yamada M, *et al.* Global fallout Pu recorded in lacustrine sediments in Lake Hongfeng, SW China [J]. *Environmental Pollution*, 2008,152(2):314–321.
- [32] Lindahl P, Keith-Roach M, Worsfold P, *et al.* Ultra-trace determination of plutonium in marine samples using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 671(1–2): 61–69.
- [33] Harrison J J, Zawadzki A, Chisari R, *et al.* Separation and measurement of thorium, plutonium, americium, uranium and strontium in environmental matrices[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, In Press, Corrected Proof, 2010 Available online.
- [34] Skwarzec B. Radiochemical methods for the determination of polonium, radiollead, uranium and plutonium in environmental samples[J]. *Chem. Anal. (Warsaw)* 1997. 42; 107–115.
- [35] Jakopic R, Tavcar P, Benedik L. Sequential determination of Pu and Am radioisotopes in environmental samples; a comparison of two separation procedures[J]. *Applied Radiation and Isotopes* 2007, 65(5): 504–511.
- [36] Ketterer M E, Hafer K M, Link C L, *et al.* Resolving global versus local/regional Pu sources in the environment using sector ICP-MS [J]. *Anal. At. Spectrom.*, 2004,19:241–245 .
- [37] Boulyga S F, Desideri D, Meli M A, *et al.* Plutonium and americium determination in mosses by laser ablation ICP-MS combined with isotope dilution technique[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2003, 226(3): 329–339.
- [38] Warwick P E, Croudace I W, Oh J S. Radiochemical determination of ^{241}Am and Pu (α) in environmental materials [J]. *Anal. Chem.* 2001 ,73: 3410–3416.
- [39] Rubio M P, Martián A, Crespo Vázquez M T, *et al.* Analysis of plutonium in soil samples[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2000, 53(12)259–264.

- [40] Moreno J, Vajda N, Danesi P R, *et al.* Combined procedure for the determination of ^{90}Sr , ^{241}Am and Pu radionuclides in soil samples[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1997, 226(1-2):279-284.
- [41] Momoshima N, Kakiuchi H, Maeda Y, *et al.* Identification of the contamination source of plutonium in environmental samples with isotopic ratios determined by inductively coupled plasma mass spectrometry and alpha-spectrometry[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 1997, 221:213-217.
- [42] Tonouchi S, Habuki H, Katoh K, *et al.* Determination of plutonium by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2002, 252(2):367-371.
- [43] Lee S H, La Rosa J, Gastaud J, *et al.* The development of sequential separation methods for the analysis of actinides in sediments and biological materials using anion-exchange resins and extraction chromatography[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005, 263(2):419-425.
- [44] Sha L, Transuranium elements in the environment and recent advance in the ir radiochemical analyses[J]. *radiation protection*, 1998, 18(3):205-218.
- [45] Norisuye K, Okamura K, Sohrin Y, *et al.* Large volume preconcentration and purification for determining the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotopic ratio and $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ alpha-activity ratio in seawater[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005, 267(1):183-193.
- [46] Ramebäck H and Skilberg M. Separation of neptunium, plutonium, americium and curium from uranium with di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (HDEHP) for radiometric and ICP-MS analysis[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1998, 235(1-2):229-234.
- [47] Ayranov M, Krahebuhl U, Sahli H, *et al.* Radiochemical separation of actinides from environmental samples for determination with DF-ICP-MS and alpha spectrometry[J]. *Radiochim. Acta* 2005, 93:249-257.
- [48] Varga Z, Suranyi G, Vajda N, *et al.* Improved sample preparation method for environmental plutonium analysis by ICP-SFMS and alpha-spectrometry[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2007, 274:87-94.
- [49] Kaye J H, Strebin R S, Orr R. Rapid, quantitative analysis of americium, curium and plutonium isotopes in Hanford samples using extraction chromatography and precipitation plating[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, 194:191-196.
- [50] Toribio M, Garcia J F, Rauret G, *et al.* Plutonium determination in mineral soils and sediments by a procedure involving microwave digestion and extraction chromatography[J]. *Anal. Chim. Acta* 2001, 447:179-189.
- [51] Arnold D. Improved determination of plutonium content and isotopic ratios in low activity samples by α -particle and underground L X-ray measurement[J]. *Appl. Radiat. Isot.* 2006, 64 (10-11): 1137-1140.
- [52] Kwong L L W, La Rosa J J, Lee S H, *et al.* Liquid scintillation spectrometry of beta-emitters in marine samples[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2001, 248: 751-755.
- [53] Kwong L L W, Gastaud J, La Rosa J, *et al.* Determination of ^{241}Pu in marine samples using co-precipitation with rare earth fluoride and liquid scintillation spectrometry, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, 261: 283-289.
- [54] Varga Z, Suranyi G, Vajda N, *et al.* Rapid sequential determination of americium and plutonium in sediment and soil samples by ICP-SFMS and alpha-spectrometry[J]. *Radiochim. Acta* 2007, 95: 81-87.
- [55] Buessler K O, Halversen J. The geochemistry of fallout plutonium in the North Atlantic; II. $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratios and their significance[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 5:425-444.
- [56] Efurud D W, Steiner R E, Roensch F R, *et al.* Determination of the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio in global fallout at two locations in the Northern Hemisphere, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005, 263: 387-391.
- [57] Sankari M, Kumar P V K, Suryanarayana M V, Optimization of the conditions for simultaneous non-selective excitation of plutonium isotopes for isotope ratio measurements in resonance ionization mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2006, 254:94-100.
- [58] Ohtsuka Y, Takaku Y, Kimura J, *et al.* Development of rapid plutonium analysis for environmental samples by isotope dilution/inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line column[J]. *Anal. Sci.* 2005, 21: 205-208.
- [59] Priest N D, Pich G D, Fifield L K, *et al.* Accelerator mass spectrometry for the detection of ultra-low levels of plutonium in urine, including that excreted after the ingestion of Irish Sea sediments[J]. *Rediat. Res.* 1999, 152: S16-S18.
- [60] Yamada M, Zheng J. Determination of $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratio in coastal surface seawaters from the western North Pacific

- ic Ocean and Japan Sea[J]. Applied Radiation and Isotopes 66, 103–107.
- [61] Zheng J, Yamada M. Plutonium isotopes in settling particles: transport and scavenging of Pu in the Western Northwest Pacific[J]. Environmental Science & Technology, 40:4103–4108.
- [62] Baxter, M S, Fowler S W, Povinec P P. Observations on plutonium in the oceans[J]. Applied Radiation and Isotopes 46:1213–1223.
- [63] Sanchez A L, Gastaud J, Holm E, *et al.* Distribution of plutonium and its oxidation states in Framvaren and Hellvik fjords, Norway[J]. Journal of Environmental Radioactivity 22:205–217.
- [64] Zheng J, Yamada M. Sediment core record of global fallout and Bikini closein fallout Pu in Sagami Bay, western Northwest Pacific margin[J]. Environmental Science & Technology, 38:3498–3504.
- [65] Zheng J, Yamada M. Investigating Pu and U isotopic compositions in sediments: a case study in Lake Obuchi, Rokkasho Village, Japan using sector-field ICP-MS and ICP-QMS[J]. Journal of Environmental Monitoring 7: 792–797.
- [66] Zheng J, Yamada M. Vertical distributions of $^{239+240}\text{Pu}$ activities and $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratios in sediment cores: implications for the sources of Pu in the Japan Sea[J]. Science of the Total Environment, 340:199–211.
- [67] Zheng J, Yamada M. Determination of Pu isotopes in sediment cores in the Sea of Okhotsk and the NW Pacific by sector field ICP-MS[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 267:73–83.
- [68] Taylor R N, Worneke T, AndrewMilton J, *et al.* Plutonium isotope ratio analysis at femtogram to nanogram level by multicollector ICP-MS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, 16: 279–284
- [69] Zhang Yongsan, Zheng Jian, Yamada Masatoshi, *et al.* Characterization of Pu concentration and its isotopic composition in a reference fallout material Science of The Total Environment, 2010, 408(5):139–1144.
- [70] Zhang Xinbao, HE Xiubin, Wen Anbang, *et al.* The ^{137}Cs Nuclear Tracing Technique for Soil Erosion and Sedimentation Studies[J]. research of soil and water conservation, 2007, 14[2]:152–154, 157.
- [71] Hanson W C. Ecological considerations of the behaviour of plutonium in the environment [J]. Health Physics 28, 529–537.
- [72] Hakonson T E, Watters R L, Hanson W C. The transport of plutonium in terrestrial ecosystems [J]. Health Physics 40, 63–69.
- [73] Alberts J J, Muller R N. The distribution of $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , and ^{137}Cs in various particle size classes of Lake Michigan sediments [J]. Journal of Environmental Quality 8, 20–22.

The Analytical Method of Radionuclide Pu in Environmental Samples and Research Prospect

ZENG Li^{1,2}, WANG Zhong-Liang^{1,3}

- (1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049, China;
3. Tianjin Key Laboratory of Water Environment and Resources, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

Abstract: This paper dealt with the radiation characteristics, environmental concentrations, and the source of artificial radionuclide Pu, and described the pre-treatment, separation, and purification of environmental samples. The radiometric methods, alpha-spectrometry, liquid scintillation counters, and mass spectrometric methods, inductively coupled plasma mass spectrometry, accelerator mass spectrometry, thermal ionization mass spectrometry, and resonance ionization mass spectrometry were reviewed for the determination of plutonium. Finally, the research prospect was summarized.

Key words: plutonium; Pu; radiometric; mass spectrum; environmental sample; global fallout