

УДК: 546.791.02.235: 543.51: 621.039.3

## ВЛИЯНИЕ ФТОРА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОТНОШЕНИЯ $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ В ГЕКСАФТОРИДЕ УРАНА С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОИОНИЗАЦИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

А.В.Сапрыгин, Б.Г.Джаваев, А.А.Макаров  
Уральский электрохимический комбинат  
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского, 2  
bgd@ueip.ru

Поступила в редакцию 5 октября 2002 г.

При прецизионном определении отношения  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  в урановых соединениях методом термоионизационной масс-спектрометрии (ТИМС) дана количественная оценка искажения результата анализа, обусловленная наличием в пробе фтора: занижение на 0,04-0,05 % отн. по сравнению с анализом оксидов урана. Показано, что оценка воспроизводимости при этом также составляет около 0,04 % отн. Предложена модель процессов испарения, атомизации и ионизации урана в ионном источнике, построенная на основании опытных данных. Рассмотрены различные способы подготовки проб и дана оценка их использования.

**Сапрыгин Александр Викторович** - начальник ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат технических наук, лауреат Государственной премии РФ.

Область научных интересов: радиометрические и масс-спектрометрические методы анализа урановых материалов и объектов окружающей среды.

**Джаваев Борис Григорьевич** - руководитель группы ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината, кандидат физико-математических наук.

Область научных интересов: анализ гексафторида урана масс-спектрометрическими методами.

**Макаров Александр Анатольевич** - инженер ЦЗЛ Уральского электрохимического комбината.

Область научных интересов: прецизионный изотопный анализ урановых материалов методами ТИМС, ICP-MS-MS, EIMS, метрологическое обеспечение анализа.

В последнее время значительно возросла роль методик измерения изотопного состава урана с помощью термоионизационных масс-спектрометров, что связано с возможностью использования приборов во всем диапазоне обогащений изотопом  $^{235}\text{U}$ . А такие задачи, как определение содержания изотопа  $^{233}\text{U}$  в гексафториде урана (ГФУ), изотопов  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  и  $^{236}\text{U}$  в ГФУ, обеднённом по  $^{235}\text{U}$ , прецизионное определение  $^{234}\text{U}$  и  $^{236}\text{U}$  в стандартных образцах изотопного состава урана (СО ИСУ), тем более требуют специального подхода. В связи с этим в последние годы были проведены следующие работы по улучшению характеристик метода.

1. Используется методика, позволяющая уменьшить влияние предыдущей пробы до величины не более  $3 \cdot 10^{-5}$  % по величине ионного тока.

2. Разработана методика [1], позволяющая абсолютным методом определить содержание изотопов  $^{234}\text{U}$  и  $^{236}\text{U}$  с погрешностью 0,4 отн. % или 0,4 мкг/г U в зависимости от содержания изотопа. Погрешность может быть уменьшена до 0,1 отн. % при использовании относительного метода.

3. Разработана методика определения содержания изотопа  $^{235}\text{U}$  в момент поднятия тока накала катода, позволяющая снизить относительное среднее квадратическое отклонение результатов измерений (ОСКО) до 0,02 отн. % [2].

Работы по развитию метода позволили выявить особенность - результат анализа зависит от "предыстории" пробы, а именно: результат анализа проб, полученных гидролизом из ГФУ, был систематически занижен на величину около 0,05 отн. %

по сравнению с результатами для проб, полученных из оксидов урана.

Для изучения возможного матричного эффекта, связанного с подготовкой проб, был выбран материал для исследования - МСО 0272:2001 п.0455/3. Выбор обусловлен тем, что для данного МСО предусмотрено две формы хранения: в виде гексафторида и закиси-оксида урана. Первичным продуктом является гексафторид, а закись-окись получена при пиролизе. Гексафторид был гидролизован, переведен в уранилнитрат и отобран в новые стеклянные бюксы № 59, 60 и 61; закись-окись, полученная при пиролизе, переведена в уранилнитрат и отобрана в новые стеклянные бюксы № 62, 63 и 64 согласно методике [1].

Исследования проводились на твердофазном масс-спектрометре MAT-262 №468 фирмы Finnigan MAT (производство ФРГ) с 13-позиционным источником ионов магазинного типа. Был

использован двухлучевой источник ионов. Один из катодов (испаритель) служит для внесения пробы в область ионного источника и испарения этой пробы. Другой катод (ионизатор) предназначен для ионизации атомов, находящихся на его поверхности. Использовать двухлучевой источник достаточно легко, он дает хорошие аналитические характеристики и высокий коэффициент использования пробы. Для более точной интерпретации явлений была выбрана методика с определением результата анализа в момент поднятия тока накала катода [2]. Выбор обусловлен тем, что методика хорошо зарекомендовала себя в ЦЗЛУЭХК (оценка воспроизводимости около 0,02 отн. %).

Загрузка проб в прибор проводилась по схеме, приведенной в табл. 1. Согласно этой схеме было проанализировано 2 магазина: М647 и М648 по 12 проб каждый (13-я позиция отводится под образец для калибровки прибора).

Таблица 1

Схема загрузки проб в масс-спектрометр

Позиция	Проба	Позиция	Проба	Позиция	Проба	Позиция	Проба
1	№59	4	№60	7	№62	10	№63
2	№59	5	№61	8	№62	11	№64
3	№60	6	№61	9	№63	12	№64

На рис. 1 и 2 приведены измеренные отношения изотопов  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  проб № 59 - 61 и № 62 - 64 соответственно. Видно, что, независимо от условий проведения анализа, кривые фракционирования для проб из закиси-оксида урана расположены более компактно. Для времени с момента поднятия тока накала катода более 4 мин (результаты стабилизируются после переходных процессов) размах кривых составляет около 0,1 отн. % по сравнению с 0,2 отн. % для проб из гидролизата (в обоих случаях нижняя кривая не рассматри-

валась как явный промах). При этом для времени с момента поднятия тока накала катода 4 мин результаты измерений изотопных отношений для проб из закиси-оксида находятся в диапазоне 0,046875 - 0,046925, а проб из гидролизата - в диапазоне 0,04683 - 0,04691. Среднее результатов расчета отношения изотопа  $^{235}\text{U}$  к изотопу  $^{238}\text{U}$  для проб из закиси-оксида составляет 0,046908, ОСКО - 0,016 %. Для проб из гидролизата соответствующие величины составляют 0,046891 и 0,036 %.

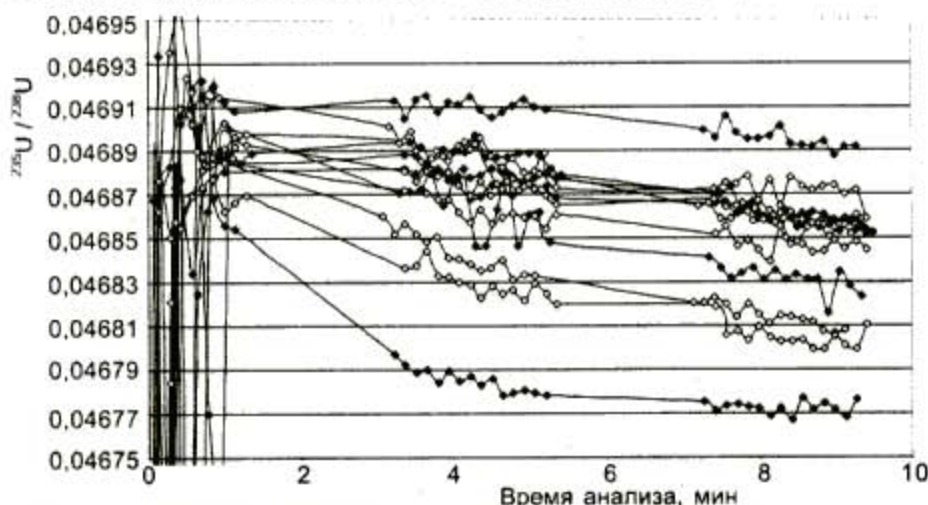


Рис.1. Измеренное отношение изотопов  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  в пробах, полученных из гексафторида урана. Магазины М647 (—○—) и М648 (—◆—) - пробы № 59 - 61

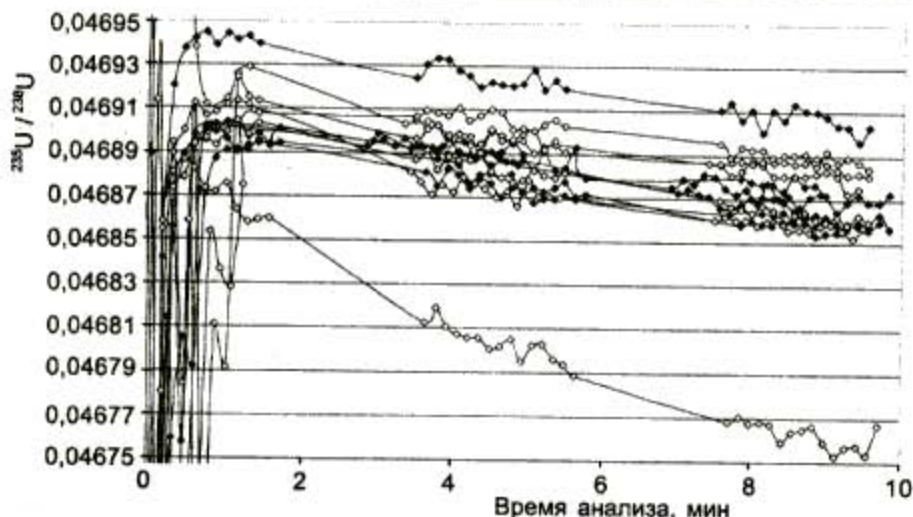


Рис.2. Измеренное отношение изотопов  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  в пробах, полученных из закиси-оксида урана. Магазины М647 (—○—) и М648 (—◆—) - пробы № 62 - 64

Подготовка проб № 59 - 61 и № 62 - 64 в основном отличается степенью удаления из пробы фтора. В связи с этим были проведены исследования по определению содержания фтора в растворах проб с разной предварительной подготовкой. Был использован потенциометрический метод определения [3]. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что трехкратное упаривание гидролизата урана в концентрированной азотной кислоте до влажных солей не приводит к полному удалению фтора. В свежеприготовленной

пробе остается около 1,6 % фтора от первоначального количества (соответствует тому, что около 5 % всего урана находится в виде уранилфторида). За полгода хранения пробы в стеклянном бюксе большая часть фтора, видимо, реагирует со стеклом и улетает в виде  $\text{SiF}_4$ . В пробе остается около 0,1 - 0,2 % фтора от первоначального количества (соответствует тому, что 0,3 - 0,6 % всего урана находится в виде уранилфторида). Пирогидролиз пробы позволяет удалить фтор из анализируемой пробы до содержания менее 0,006 мас. % к урану.

Таблица 2  
Содержание фтора в пробах урана с разной предварительной подготовкой

Проба	Дата подготовки пробы, способ подготовки	Дата анализа	Содержание фтора, мас. % к урану
Гидролизат	- гидролиз	-	47,9 (согласно расчету по стехиометрии $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 4\text{HF}$ )
Фторид уранила	- -	-	16,0 (согласно расчету по стехиометрии $\text{UO}_2\text{F}_2$ )
Гидролизат	09.2001 гидролиз, упаривание	09.2001	0,774
№59	03.2001 гидролиз, упаривание	09.2001	0,0520
№60	03.2001 гидролиз, упаривание	09.2001	0,0423
№61	03.2001 гидролиз, упаривание	09.2001	0,0924
Гидролизат	09.2001 пирогидролиз	09.2001	<0,006
Гидролизат	09.2001 пирогидролиз	09.2001	<0,006

Для подтверждения влияния фтора на результат анализа в бюксы № 60, 61, 63 и 64 был добавлен раствор фтористого водорода из расчета содержания фтора 50 мас. % к урану. Анализ этих

проб немного отличен от проводившегося ранее. При нанесении проб на катод производилась сушка пробы без прокаливания до бурого цвета во избежание пирогидролиза пробы на катоде.

Далее эти пробы имеют идентификаторы № 59\* - 64\*. Схема загрузки проб в прибор аналогична приведенной в табл. 1, и согласно этой схе-

ме был проанализирован магазин М655. На рис.3 приведены кривые фракционирования этих проб.

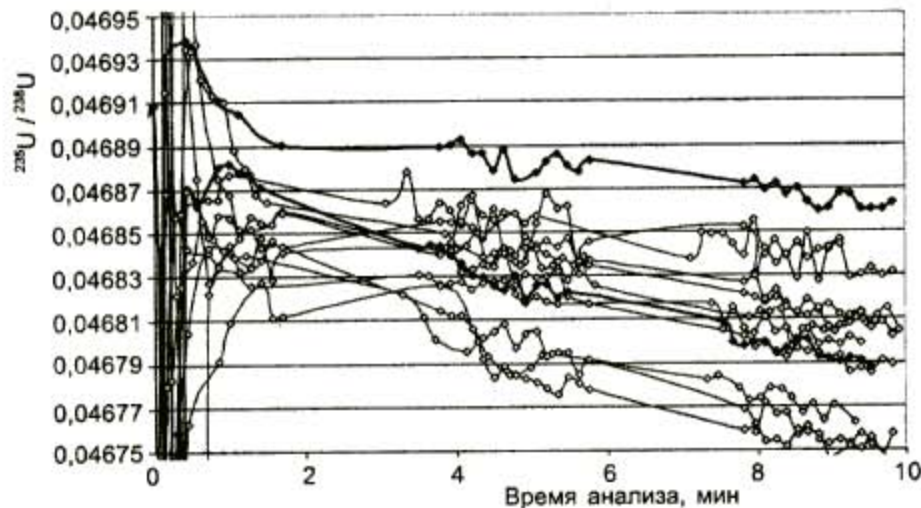


Рис.3. Измеренное отношение изотопов  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  в пробах № 59\* - 61\*, 63\* - 64\* (—○—) при наличии в них фтористого водорода и в пробе № 62\* (—●—) при отсутствии фтористого водорода (магазин М655)

Из рис. 3 видно, что самый высокий результат анализа дала проба № 62\* - единственная проба, полученная путем пиролизом и не имеющая фтора. Все остальные результаты этого магазина могут быть занижены из-за меньшего отгона фтора в момент прогрева пробы при ее нанесении на катод и тем самым характеризуют поведение фторсодержащей пробы.

Для пробы № 62\* отношение изотопа  $^{235}\text{U}$  к изотопу  $^{238}\text{U}$  составляет 0,046903. Среднее результатов расчета доли изотопа  $^{235}\text{U}$  к изотопу  $^{238}\text{U}$  для проб с присутствием фтора составляет 0,046868 и ОСКО - 0,014 %, что значительно ниже среднего результата для проб из закиси-оксида на 0,000040 или на 0,085 отн. %. Эта величина в

пределах точности метода не зависит от условий проведения анализа и может быть объяснена разницей масс испаряющихся соединений урана на 27 - 48 а.е.м.

Для дальнейшего исследования влияния пробоподготовки к содержимому бюксов № 61\* и 64\* был добавлен мелкодисперсный порошок  $\text{SiO}_2$ . Содержимое бюксов № 59\* - 64\* было упарено до суха и разбавлено азотной кислотой (0,8 М раствор) до концентрации 0,5 мас. % по урану. Далее эти пробы имеют идентификаторы № 59\*\* - 64\*\*. Пробы были загружены в магазин М657 согласно схеме, аналогичной приведенной в табл. 1, и тщательно прокалены до бурого цвета. На рис.4 приведены кривые фракционирования этих проб.

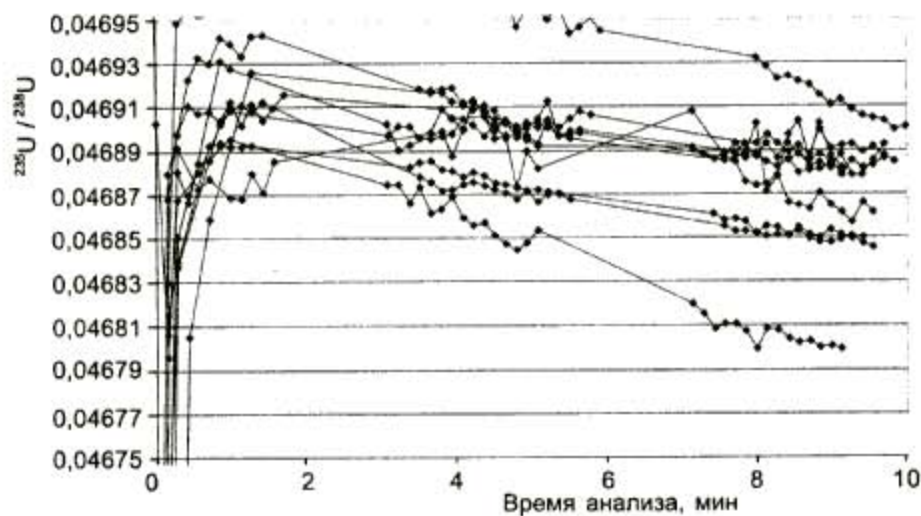


Рис.4. Измеренное отношение изотопов  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  в пробах № 59\*\* - 64\*\*, полученных при разной подготовке проб (магазин М657)

Из рис.3 и 4 видно, что результаты анализа магазина М657 легли выше, чем для магазина М655. Но, за исключением проб № 59\*\* и 62\*\*, анализ шел тяжело, нестабильно, а для пробы №№ 63\*\* параллельное определение не получилось. Это отчасти видно по характеру кривых на рис.4. Результаты анализа проб № 59\*\* - 64\*\* близки к результатам, характерным для проб из закиси-окиси.

Для подтверждения идентичности проб на

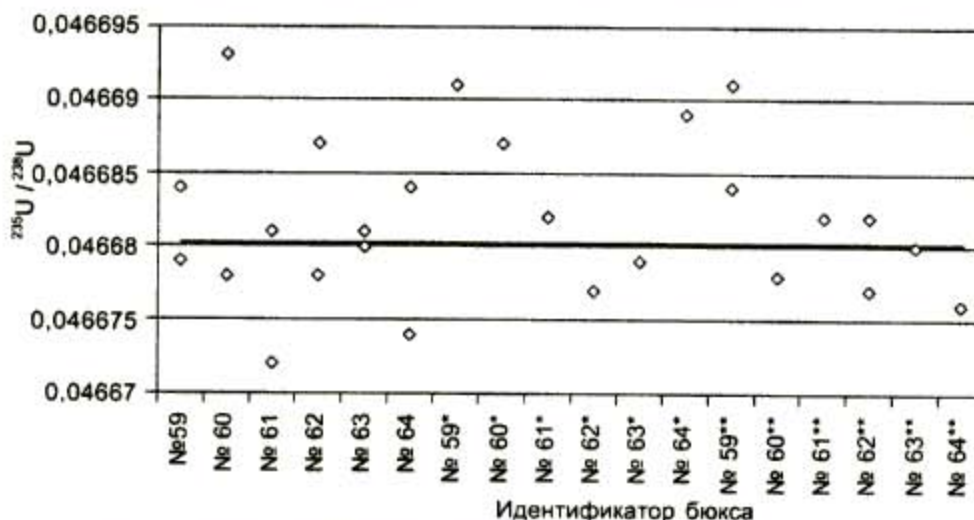


Рис.5. Результаты определения отношений изотопа  $^{235}\text{U}$  к изотопу  $^{238}\text{U}$  методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Сплошная линия - аттестованное значение  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Пояснения в тексте

На рис.6 приведены результаты расчета отношения изотопа  $^{235}\text{U}$  к изотопу  $^{238}\text{U}$  в пробах № 59 - 64, № 59\* - 64\* и № 59\*\* - 64\*\*. Наблюдаемое на рис. 6 несоответствие измеренного и аттестованного значений объясняется фракционированием урана при испарении пробы и может быть скорректировано при проведении относительных измерений. Из рис.6 также видно, что коэффи-

циент фракционирования при анализе фторсодержащих соединений урана ниже примерно на 0.08 отн. % (пробы № 59\* - 61\*, 63\* - 64\*). Поскольку в пробах, полученных из гидролизата (пробы № 59 - 61), присутствуют как фторсодержащие соединения, так и оксиды, то результаты анализа таких проб будут зависеть от соотношения фторсодержащих соединений и оксидов.

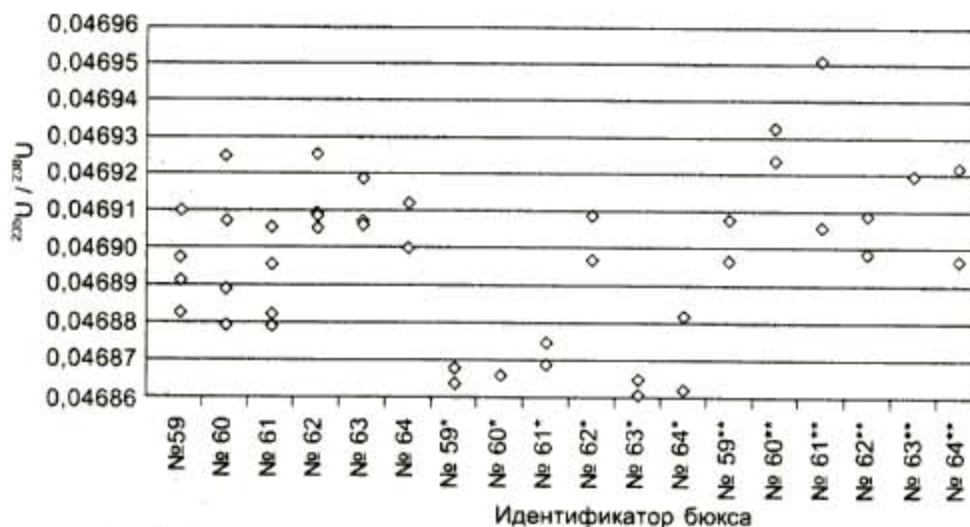


Рис.6. Результаты расчета отношений изотопа  $^{235}\text{U}$  к изотопу  $^{238}\text{U}$  методом термоионизационной масс-спектрометрии. Пояснения в тексте

При этом можно ожидать систематического занижения результатов на 0,04 - 0,05 отн. %, а погрешность методики составит также 0,04-0,05 отн. %. Этот эффект может быть обусловлен только тем, что присутствие фтора в анализируемой пробе является причиной испарения урана в другом виде, нежели его испарение в пробе из окислов.

Для определения разницы испаряющихся видов был исследован спектр фторсодержащей пробы. Кроме присутствия ионов группы  $U^+$ , в спектре отмечено существование ионов групп  $UO^+$  и  $UO_2^+$ . Ионов групп  $UF^+$  и  $UOF^+$  в спектре замечено не было. Поведение ионов группы  $UO_2^+$  характеризуется нестабильностью и быстрым снижением интенсивности во времени. Поведение ионов группы  $UO^+$  характеризуется большей стабильностью и ростом интенсивности при повышении тока накала испарителя даже при снижении тока накала ионизатора. Это говорит о том, что ионы группы  $UO^+$  являются термоионами и образуют-

ся непосредственно на испарителе.

Для подтверждения этого предположения был проведен следующий эксперимент. Для увеличения выхода термоионов был использован ренийвый испаритель, на который нанесли фторсодержащую пробу ГСО 7980-2002 П-187 (аттестованное значение  $^{235}U/^{238}U - 0,90152 \pm 0,00010$ ). Изначально производилась сушка пробы без прокаливания до ее бурого цвета. При этом определение отношения  $^{235}UO/^{238}UO$  в момент поднятия тока накала катода провести не удалось из-за неконтролируемой возгонки пробы и ее потери. Поэтому при подготовке пробы было использовано обычное прокаливание, но во время анализа ток накала испарителя был увеличен, а ток накала ионизатора уменьшен таким образом, чтобы интенсивности ионных токов  $U^+$  и  $UO^+$  стали примерно равными. При этих условиях последовательно определяли отношения  $^{235}U/^{238}U$  и  $^{235}UO/^{238}UO$ . Результаты определений представлены на рис. 7.

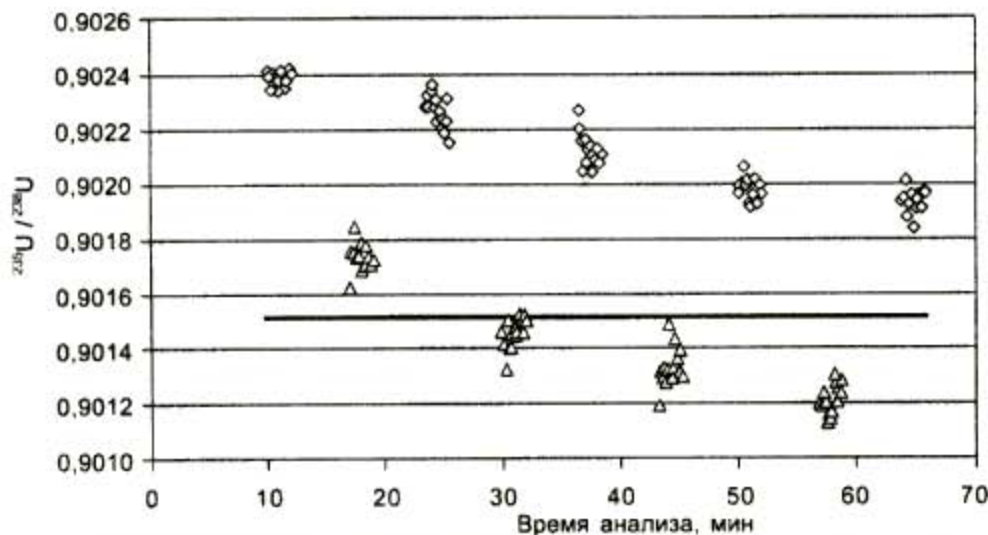


Рис.7. Результаты определений отношения  $^{235}U/^{238}U$  (◇) и  $^{235}UO/^{238}UO$  (△) во времени. Сплошная линия - аттестованное значение  $^{235}U/^{238}U$

Из рис. 7 видно, что коэффициент фракционирования тех соединений урана, которые образуют термоионы  $UO^+$ , ниже коэффициента фракционирования соединений урана, образующих ионы  $U^+$ , на 0,08 отн. %. Аналогичная картина наблюдается при использовании в качестве испарителя и танталовой фольги, но условия анализа более тяжелые. Это говорит о том, что присутствие фтора способствует образованию летучих при температуре около 1400 К соединений урана, несущих дополнительную массу около 30 - 35 а.е.м. и образующих термоионы на испарителе.

На основании приведенных выше и наблюдаемых нами на практике данных можно сделать

вывод о существовании следующего механизма ионизации.

1. При поднятии температуры ионизатора от 1300 до 1500 К наблюдается образование термоионов  $UO^+$  и  $UO_2^+$ . Существование урановых соединений на ионизаторе, приводящее к появлению этих термоионов даже в малых количествах, не вполне понятно, ведь ионизатор предварительно прогревается до температуры около 2100 К. Скорее всего, это явление обусловлено миграционными процессами с испарителя.

2. При температуре ионизатора от 1500 до 1900 К эмиссии ионов  $Re^+$ ,  $U^+$ ,  $UO^+$  и  $UO_2^+$  не наблюдается.

3. При дальнейшем поднятии температуры ионизатора (1900 - 2000 К, эмиссии ионов  $Re^+$  нет) значительная часть энергии в виде излучения передается испарителю (расстояние между катодами 0,5 - 1,0 мм), и испаритель разогревается до температуры около 1400 К. В зависимости от предшествующей подготовки пробы может наблюдаться появление термоионов  $UO^+$  и  $UO_2^+$ , образуемых на испарителе.

4. Последующий рост тока накала ионизатора (до температуры 2200 - 2300 К) приводит к эмиссии ионов  $Re^+$ . При соответствующей подготовке пробы наблюдается дальнейшее образование термоионов  $UO^+$  и  $UO_2^+$ , интенсивности их ионных токов нестабильны во времени, а скачкообразное повышение токов накала катодов может привести к неконтролируемой возгонке пробы и ее дальнейшей потере.

5. Подбором значения тока накала испарителя устанавливается такая скорость испарения пробы урана, которая требуется для проведения анализа. При этом соединения урана в разном виде покидают испаритель. Часть их образует термоионы  $UO^+$  и  $UO_2^+$ ; а часть достигает ионизатора, где соединения атомизируются и ионизируются в виде  $U^+$ . Полученные ионы вытягиваются ускоряющим полем и направляются в анализатор.

6. Иногда отмечается резкий скачок ионного тока  $U^+$  или  $UO^+$ . Явление до конца не исследовано. Высказаны предположения об образовании на поверхности ионизатора или испарителя пленок с повышенной работой выхода, аналогичных описываемым в работе [5].

На основании полученных данных мы видим, что при определении изотопного состава урана

твердофазным методом имеет место систематическое искажение результатов анализа, обусловленное различным содержанием фтора в пробах. В практике работы нашей лаборатории и по другим источникам [6] подобный эффект наблюдался при анализе сульфатов и хлорсодержащих соединений урана. Так, например, в методике ASTM [7] применяют СО ИСУ с происхождением, аналогичным происхождению пробы.

Для повышения точности измерений необходимо более полно отгонять фтор из проб, а не проводить измерения со фторсодержащими СО ИСУ. Для этого было рассмотрено 3 способа: пирогидролит пробы; добавка мелкодисперсного порошка двуокиси кремния после первого упаривания пробы в концентрированной азотной кислоте; трехкратное упаривание и прокаливание пробы (а не упаривание до влажных солей).

Пирогидролит - очень трудоемкая операция, не применимая для большого потока товарных проб. Она может быть использована при аттестации СО ИСУ. Добавка мелкодисперсного порошка двуокиси кремния может привести к изотопному загрязнению пробы, а при нанесении пробы на катод - к загрязнению катода инородным веществом, искажающим процесс испарения. Наиболее реальным представляется путь прокаливания пробы досуха при ее упаривании в концентрированной азотной кислоте. Это незначительно увеличивает трудозатраты при пробоподготовке, но способствует повышению точности результатов анализа.

*Авторы выражают благодарность Калагиной Любови Евгеньевне за помощь при определении содержания фтора в пробах.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. ОИ 001.477-99. Уран. Методика масс-спектрометрического определения изотопного состава в твердой фазе Новоуральск: УЭХК, 1999. 36 с.
2. Сапрыгин А.В. Точный метод определения отношения  $^{235}U/^{238}U$  в окислах урана с помощью ТИМС / А.В. Сапрыгин, Б.Г. Джаваев, А.А. Макаров // Аналитика и контроль. В печати.
3. ИП 16.384-88. Фторид-ион. Потенциометрический метод определения в природных сточных водах и в воздухе. Новоуральск: УЭХК, 1988. 40 с.
4. ОИ 001.539-2002. Гексафторид урана. Методика определения содержания изотопов урана масс-спектрометром с индуктивно связанной плазмой и многоколлекторным приемником ионов. Новоуральск: УЭХК, 2002. 35 с.
5. Smith D.H. A Simple Method to Enhance Thermal Emission of Metal Ions / D.H. Smith, J.A. Carter // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1981. V.40. P.211-215.
6. Heinonen O.J. An Investigation of Some Chemical Aspects of Precise Isotopes Ratio Measurement of Uranium and Neodymium / O.J. Heinonen, P. Salonen, K. Uusheimo // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1983. V.48. P.397-400.
7. C1413-99. Standard Test Method for Isotopic Analysis of Hydrolysed Uranium Hexafluoride and Uranyl Nitrate Solutions by Thermal Ionization Mass Spectrometry // Annual Book of ASTM Standards. 2001. V.12.01. P.890-893.

#### FLUOR INFLUENCE ON RATIO $^{235}U/^{238}U$ DETERMINATION BY TIMS IN URANIUM HEXAFLUORIDE A.V.Saprygin, B.G.Djavaev, A.A.Makarov

*The ratio  $^{235}U/^{238}U$  in hydrolyzed uranium hexafluoride obtained by TIMS is decreased on 0,04-0,05 % rel. then the same of uranium oxides. The model of evaporation, atomization and ionization processes of uranium in ion source is offered. The various ways of sample preparation are considered.*