

УДК 541.51

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

А.А.Пупышев, Б.А.Сермягин, А.И.Скориков, Л.Ю.Сычева, А.Н.Татаринов*

**Уральский государственный технический университет - УПИ*

620002, Екатеринбург, Мира, 19

Федеральное государственное унитарное предприятие "Комбинат ЭЛЕКТРОХИМПРИБОР"

624200, Лесной Свердловской обл.

main@ehp-atom.lesnoy.ru

Поступила в редакцию 17 марта 2003 г.

Описана методика измерения содержания примесных элементов в твердых изотопно-обогащенных веществах на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой "Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000". Анализ выполняется с одновременным измерением содержания до 70 примесных элементов (от Li до U) при микрограммовых количествах твердого вещества. Выполнено сопоставление собственных результатов анализа 18 образцов с данными анализов других лабораторий (ГИРЕДМЕТ и университет MacMaster (Канада)).

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры физико-химические методы анализа Уральского государственного технического университета-УПИ.

Область научных интересов: методы атомной спектроскопии, исследование термохимических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.

Автор более 260 печатных работ.

Сермягин Борис Анатольевич - начальник масс-спектрометрической лаборатории Центральной лаборатории ФГУП «Комбинат ЭЛЕКТРОХИМПРИБОР».

Область научных интересов: масс-спектрометрия, рентгеновский микроанализ.

Автор 11 печатных работ.

Скориков Александр Иванович – заместитель начальника Центральной лаборатории ФГУП «Комбинат ЭЛЕКТРОХИМПРИБОР».

Область научных интересов: масс - спектрометрия, рентгеновский микроанализ, неразрушающий контроль, экология.

Автор 12 печатных работ.

Сычева Людмила Юрьевна – инженер масс-спектрометрической лаборатории Центральной лаборатории ФГУП «Комбинат ЭЛЕКТРОХИМПРИБОР».

Область научных интересов: масс-спектрометрический химический и изотопный анализ.

Татаринов Алексей Николаевич – начальник производства обогащенных стабильных изотопов ФГУП «Комбинат ЭЛЕКТРОХИМПРИБОР».

Область научных интересов: физика и технология электромагнитного разделения изотопов.

ФГУП "Комбинат ЭЛЕКТРОХИМПРИБОР" является производителем и поставщиком обогащенных стабильных изотопов на международный и внутренний рынок. Анализ их изотопной и химической чистоты осуществляется масс-спектрометрической лабораторией предприятия [1]. В настоящей работе описана разработанная нами методика анализа химической чистоты изотопной продукции. Работа была начата в лаборатории кафедры "Физико-химические методы анализа" Уральского государственного техническо-

го университета-УПИ и продолжена в масс-спектрометрической лаборатории ФГУП "Комбинат ЭЛЕКТРОХИМПРИБОР".

Требования к химической чистоте продукции формулируются как техническими условиями на нее, так и (чаще всего) конкретными требованиями ее заказчиков. Наиболее высокие требования предъявляются к химической чистоте обогащенных стабильных изотопов, используемых в медицинских целях. Средний уровень чистоты по сумме примесных элементов обычно составляет

около 0,1 мас. Иногда, по согласованию с заказчиком, эта величина может превышать указанное значение (к этой категории относятся и обсуждаемые в настоящей работе образцы). Безусловно, подобный уровень не является с метрологической точки зрения (особенно для современных методов анализа) предельным. В данном случае для нас самой важной является проблема адекватности истинного содержания примесей в обогащенном веществе результату анализа, полученного после выполнения ряда процедур подготовки пробы. Принципиальная трудность при этом состоит в отсутствии соответствующей базы стандартных образцов, моделирующих выпускаемую продукцию, и минимумы обратной связи с потребителями продукции, так как информация о повторных результатах анализа нашей продукции поступает крайне редко. С одной стороны, это чрезвычайно приятно, поскольку качество продукции и аналитический уровень лаборатории не вызывает сомнений у потребителей. С другой стороны, аналитикам подобная информация жизненно необходима для оценки правильности применяемой методики анализа.

До приобретения нами в 1998 году масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой "Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000" анализ чистоты изотопной продукции выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) на 10–15 элементов. При этом расход изотопно-обогащенного вещества был значительным – до 250 мг на один анализ. Поскольку стоимость обогащенных изотопов достаточно высока (например, для малораспространенных изотопов она составляет сотни, а иногда и тысячи долларов за миллиграмм), проведение подобного анализа трудно не признать крайне расточительным. Кроме того, при обогащении малораспространенных изотопов часто возникала ситуация, когда количество накопленного при разделении вещества незначительно превышало навеску, требуемую для проведения анализа методом АЭС. После освоения ELAN 6000, разработки методик анализа и процедур перевода проб в раствор (с соблюдением мер обеспечения повышенной чистоты посуды, применяемых реактивов и воды) метод АЭС анализа был полностью вытеснен методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. При этом, как минимум на порядок был сокращен расход дорогостоящего изотопно-обогащенного вещества, значительно расширен круг определяемых элементов (до 70) и резко повышена оперативность проведения анализа.

Используемый нами масс-спектрометр типа

ELAN 6000 предназначен для химического анализа растворов, а анализируемые пробы поступают в лабораторию обычно в виде порошка или компактного металла. Поэтому, чрезвычайно важной для нас является проверка степени искажений химического состава исходного вещества, обусловленных процедурами отбора и приготовления пробы.

Проблема обостряется по следующим причинам:

- 1) для анализа используется достаточно малое количество вещества;
- 2) достаточно трудным представляется создание гомогенного стандартного образца химического состава, моделирующего состав анализируемых нами веществ, для проверки правильности метода анализа (хотя эта проблема достаточно легко решается для растворов).

Оценку правильности выполняемых нами измерений содержания примесных элементов в твердых изотопно-обогащенных образцах вещества удалось выполнить с помощью сравнения наших результатов с результатами анализа этих же образцов, полученными различными методами в других лабораториях.

Экспериментальная часть

Анализ химического состава изотопной продукции выполняется на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой типа "Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000". Для анализа используются следующие реактивы, материалы, вспомогательные устройства:

- 1) вода деионизованная с удельным сопротивлением не менее 18 МОм/см, полученная с помощью системы Milli-Q Element фирмы Millipore;
- 2) кислота азотная «особой чистоты» по ГОСТ 11125-84;
- 3) аргон «высокой чистоты» по ГОСТ 10157-79;
- 4) контейнеры полипропиленовые объемом 80 мл с пресс-крышкой (фирма Elkay);
- 5) микроцентрифужные полипропиленовые пробирки с крышкой, объемом 1,5 мл (фирма Elkay);
- 6) электронный дозатор с изменяемым объемом дозирования (5-100 мкл, дискретность 1 мкл), фирма BIONIT ProLINE;
- 7) электронный дозатор с изменяемым объемом дозирования (100-5000 мкл, дискретность 50 мкл), фирма BIONIT ProLINE;
- 8) стандартный раствор фирмы Perkin-Elmer, содержащий по 10 мг/л следующих элементов: Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Na, Ag, Sr, Tl, V, U, Zn.

Перед измерениями прибор прогревают в течение 40 мин. В это время измерительный тракт в течение 20 мин промывают 2,5 %-ным раствором азотной кислоты, а затем 20 мин деионизованной водой (как на ускоренных, так и на обычных оборотах перистальтического насоса). Для предварительного контроля качества деионизо-

ванной воды снимают ее масс-спектр в диапазоне от Li до U. Основные параметры прибора при выполнении измерений представлены в ниже. Время интегрирования для всех масс составляет 50 мс за исключением ^{39}K (1000 мс), ^{43}Ca (2000 мс), ^{57}Fe (1000 мс).

Параметры измерения

Мощность ВЧ-генератора	1100 Вт
Плазмообразующий поток аргона	15 л/мин
Вспомогательный поток аргона	1 л/мин
Распыляющий поток аргона	0,86-1,02 л/мин (оптимизация)
Скорость подачи анализируемого раствора	1,5 мл/мин (24 об/мин перистальтического насоса)
Время измерения	90 с
Режим детектора	Двойной
Система AutoLens	Отключена
Напряжение на линзе	От 6 до 10 В (оптимизация)
Режим сканирования	Peak jumping
Время интегрирования на пике	50-2000 мс
Число реплик	6

В соответствии с разработанной методикой подготовки проб и выполнения анализа [2] особое внимание обращают на чистоту исходных реактивов и используемой посуды. Для контроля всех стадий подготовки анализа используют масс-спектрометр – анализируют масс-спектр в диапазоне от Li до U. Результат измерения ни по одному элементу не должен превышать значений, полученных при анализе деионизованной воды. Калибровка чувствительности прибора выполняется перед каждым измерением с помощью стандартного раствора Perkin-Elmer, содержащего большинство вероятных примесных элементов. Калибровка по элементам, отсутствующим в этом растворе, выполнена при разработке методики анализа с определением коэффициентов относительной чувствительности к элементам, присутствующим в калибровочном растворе Perkin-Elmer. Это дает возможность легко рассчитать содержания всех определяемых элементов.

Для сопоставления результатов анализа были использованы данные измерений двух типов образцов:

1. Образцы хлорида рубидия природного изотопного состава высокой чистоты (2 образца). Анализ химического состава этих образцов был выполнен Испытательным аналитико-сертификационным центром ГИРЕДМЕТА (GIREDMET Testing Analytical Center). Применяемый метод

анализа – искровая масс-спектрометрия на масс-спектрометре с двойной фокусировкой JMS-01-VM2, производства фирмы JEOL, Япония. Относительное стандартное отклонение (RSD) при анализе состава примесей указано равным 0,15–0,30. Суммарное содержание примесей в обеих пробах (без учета содержания H, C, N, O, F, Cl, Br, I, Cs) составило не более 0,02 мас. % [3].

2. Результаты анализа химического состава 16 партий таллия, обогащенного изотопом ^{203}Tl , поставленных в 2000 году фирме TRACE (Канада). Партии продукта сопровождалась результатами анализов химического состава, выполненных нами. Фирма провела независимые измерения и любезно предоставила нам информацию о своих результатах. По нашим сведениям измерения выполнялись в лаборатории университета MacMaster (Канада) на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой типа ELAN 5000. Данных об их методике анализа мы не имеем, но с большой степенью вероятности можно предположить ее подобие методике, использованной нами.

Экспериментальные данные

На рис. 1 а,б приведены пределы обнаружения (LoD – Limit of Detection), полученные нами при химическом анализе микрограммовых количеств вещества (1), ГИРЕДМЕТОМ (2) и И.Д.Ковалевым и А.М.Потаповым (3) при химическом ана-

лизе изотопно-обогащенных твердых веществ с использованием лазерного масс-спектрометра "ЭМАЛ-2" [4]. Для значительного числа элементов достигнутые нами значения LoD вполне удовлетворительны и не превышают значений LoD для искрового и лазерного масс-спектрометров. Более высокие пределы обнаружения элементов

в области "легких" элементов, полученные нами, объясняются невозможностью устранения молекулярных интерференций без применения динамической реакционной ячейки (DRC). В случае необходимости чувствительность может быть достаточно легко повышена увеличением концентрации вещества в анализируемом растворе.

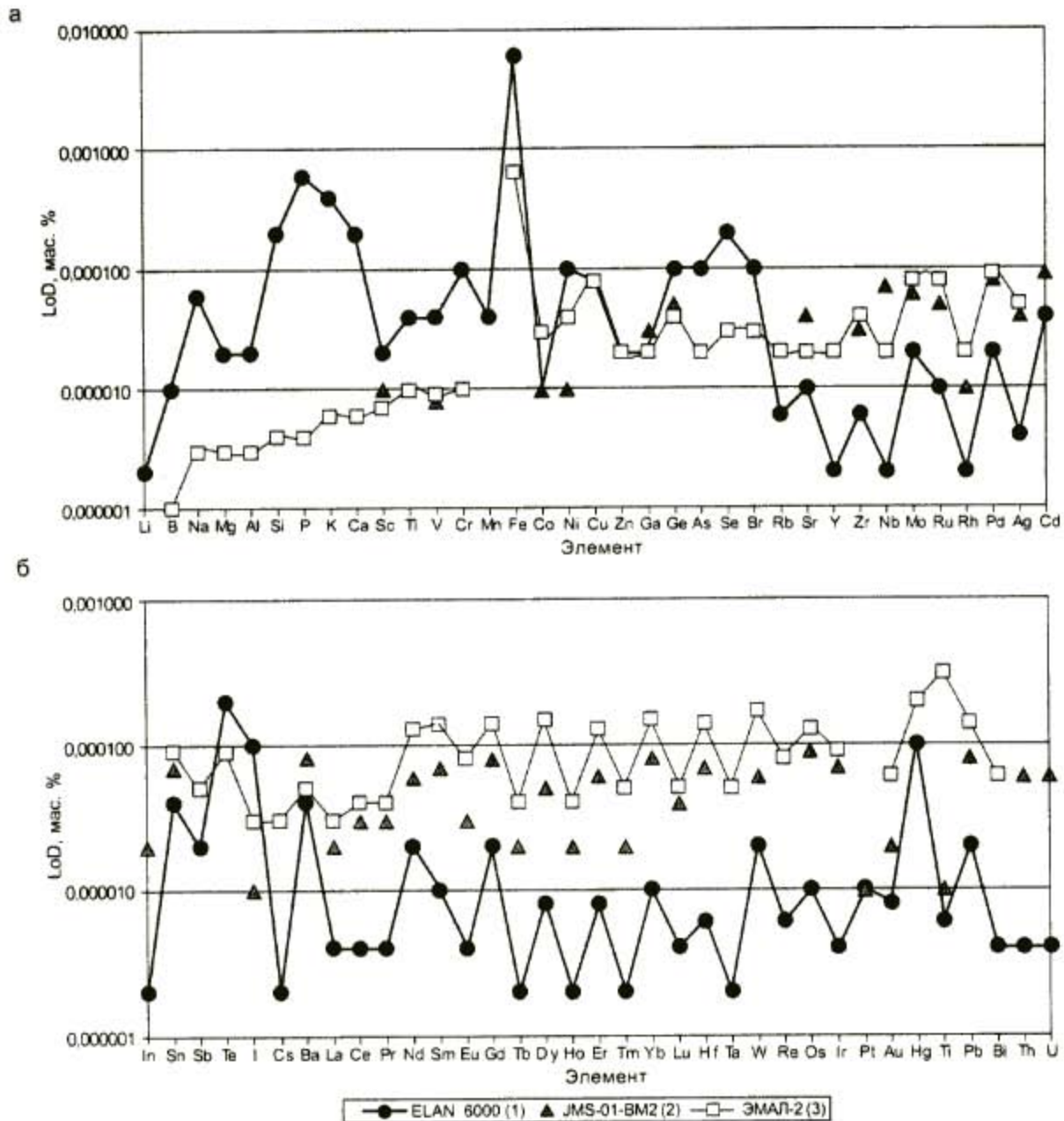


Рис.1. Сопоставление пределов обнаружения элементов, полученных в различных лабораториях при анализе изотопно-обогащенной продукции

На рис.2 сопоставлены результаты измерений содержания 9 примесных элементов (Li, Na, Al, Mn, Cu, Zn, I, Ba, Pb) в 18 образцах чистых веществ, выполненных другими лабораториями (университет MacMaster и ГИРЕДМЕТ), с соответ-

ствующими нашими результатами. Содержания остальных элементов не превышали значений пределов обнаружения. Безусловно, что для достаточно корректного анализа метрологических характеристик необходимо сравнивать данные

для каждого отдельного элемента. Для сравнения метрологических уровней двух лабораторий считаем возможным выполнение данного сопоставления в подобном обобщенном виде. В

таблице приведены сравнительные данные по найденному в образцах суммарному содержанию примесей.

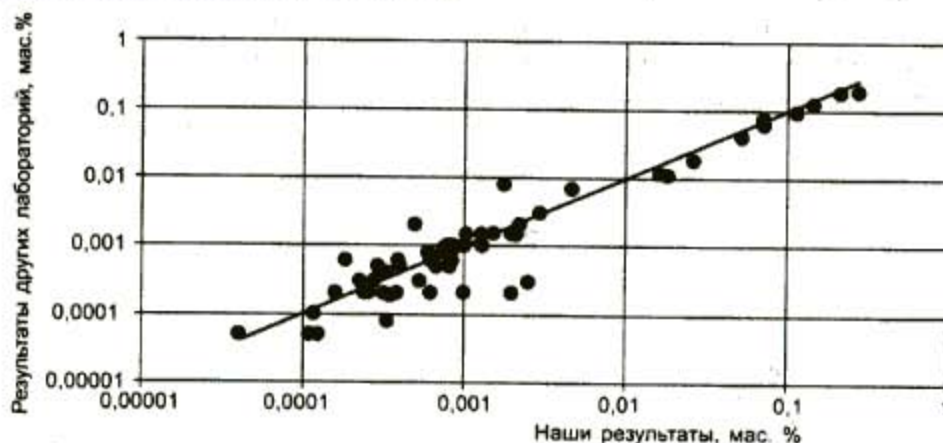


Рис.2. Сопоставление полученных разными лабораториями результатов измерений содержания примесных элементов в изотопно-обогащенной продукции

Сопоставление суммарных содержаний примесных элементов в образцах таллия и рубидия, найденных в лабораториях университета Mac Master и ГИРЕДМЕТа, с результатами масс-спектрометрической лаборатории "Комбината Электрохимприбор"

Проба	Сумма примесей (мас.%)		
	Комбинат Электрохимприбор	Университет Mac Master	ГИРЕДМЕТ
Tl-203 N1	0,007	0,005	
Tl-203 N2	0,118	0,095	
Tl-203 N3	0,145	0,129	
Tl-203 N4	0,057	0,047	
Tl-203 N5	0,077	0,064	
Tl-203 N6	0,213	0,183	
Tl-203 N7	0,028	0,020	
Tl-203 N8	0,020	0,013	
Tl 203 N9	0,283	0,200	
Tl 203 N10	0,018	0,013	
Tl 203 N11	0,010	0,001	
Tl 203 N12	0,075	0,077	
Tl 203 N13 металл	0,003	0,001	
Tl 203 N14	0,001	0,001	
Tl 203 N15 металл	0,002	0,002	
Tl 203 N16 металл	0,0003	0,0003	
RbCl проба № 1 (PH-1)	0,011		0,009
RbCl проба № 2 (PH-7)	0,010		0,010

По нашему мнению, представленные результаты показывают достаточное для практических целей совпадение данных, полученных разными лабораториями.

Выводы

1. Применение масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой "Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000" позволило обеспечить вполне прием-

лемый на данный момент времени уровень правильности химического анализа твердых изотопно-обогащенных веществ, поставляемых на международный рынок.

2. Процедуры подготовки проб для анализа (реактивы, лабораторная посуда и т.п.), используемые нами, обеспечивают получение неискаженных данных о составе продукции (в пределах

существующих требований к ней).

3. Уровень пределов обнаружения элементов в области "легких" масс требует от нас дополнительных усилий в области аппаратурного оснащения – очевидна необходимость использования аппаратуры с динамической реакционной ячейкой (DRC).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сермягин Б.А. Опыт работы масс-спектрометрической лаборатории при контроле качества продукции электромагнитного производства стабильных изотопов / Б.А.Сермягин, А.И.Скориков, Л.Н.Черепанов // Аналитика и контроль. 2002. № 3. С.285-288.
2. Сычева Л.Ю. Разработка методики измерения содержания примесных элементов в твердом изотопно-обогащенном веществе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой/ Л.Ю.Сычева, Б.А.Сермягин, А.И.Скориков: Отчет о НИР / ЦКЛ ФГУП "Комбинат Электрохимприбор". Инв. № 13170. Лесной, 2003. 50 с.
3. Хлорид рубидия. Сертификат изотопного и химического состава. Лаборатория масс-спектрометрии и хроматографии. Испытательный аналитико-сертификационный центр Гиредмета. Пробы N 1 (PH-1), 3 (PH-7). Серийные № 9920.02, 9921.02 от 04.07.2002.
4. Ковалев И.Д. Лазерный масс-спектрометрический анализ изотопно-обогащенных твердых веществ / И.Д.Ковалев, А.М.Потапов // Заводская лаборатория. 1998. № 8. С.19-23.

* * * * *

THE CHEMICAL ANALYSIS OF THE ISOTOPES-ENRICHED SUBSTANCES BY A METHOD of INDUCTIVE-CONNECTED PLASMA MASS SPECTROMETRY

A.A. Pupyshv, B.A. Sermyagin, A.I. Scorikov, L.U. Sycheva, A.N. Tatarinov

The technique of measurement of the impurities content in the solid isotopes-enriched substances by Inductive Connected Plasma Mass Spectrometer "Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000" is described. The analysis is carried out with simultaneous measurement of the contents of impurity up to 70 elements (from Li up to U) at microgramme amounts of solid substance. The amount of substance on 1 analysis - up to 3 mg of solid substance with simultaneous measurement of the impurities content of up to 70 elements (from Li up to U). The comparison of own results of the analysis 18 samples with the data of the analyses of other laboratories (GIREDMET and Mac Master University (Canada)) is executed.