

УДК 543.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ, КАЛЬЦИЯ И ЖЕЛЕЗА В УРАНОВЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

В.М.Голик, Т.А.Кисель, С.А.Трепачев
624130, Новоуральск Свердловской обл., Дзержинского 2,
ФГУП «Уральский электрохимический комбинат»

Поступила в редакцию 15 мая 2005 г.

В работе исследована возможность применения условий «холодной плазмы» для определения примесей в урановых материалах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Проведен выбор оптимальных параметров работы масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Для выбранных условий «холодной плазмы» и нормальных условий работы масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой исследовано матричное влияние урана. Показано, что, несмотря на значительное усиление подавления аналитических сигналов определяемых элементов в условиях «холодной плазмы», достигаемые пределы обнаружения железа, калия, кальция позволяют проводить определение этих элементов в урановых материалах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Голик Василий Михайлович - заместитель начальника ЦЗЛ УЭХК по контрольно-аналитическим работам, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, атомная и атомно-абсорбционная спектрометрия и масс-спектрометрия с ИСП урановых материалов и объектов окружающей среды.

Кисель Татьяна Ароновна - руководитель группы спектрального анализа ЦЗЛ УЭХК.

Область научных интересов: методы атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Трепачев Сергей Александрович - инженер группы спектрального анализа химико-аналитической лаборатории ЦЗЛ УЭХК, аспирант.

Область научных интересов: атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический с индуктивно-связанной плазмой анализ урановых материалов.

В настоящее время основными методами контроля содержания примесей в урановых материалах остаются методы атомно-эмиссионного спектрального анализа, позволяющие определять примеси на уровне 10^{-4} - $10^{-5}\%$. Однако в ряде случаев этого бывает недостаточно. Так, например, при изготовлении основы для стандартных образцов состава гексафторида урана и закиси-окиси урана требуется контролировать содержание примесей на более низком уровне. Одним из способов снижения пределов обнаружения примесей при анализе урановых материалов является использование современных методов анализа, например, метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП - МС).

Тем не менее, определение следовых уровней содержания ряда элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой затруднено вследствие изобарных наложений со стороны компонентов плазмообразующего газа. Так, например, изобарные наложения $^{38}\text{Ar}^{1}\text{H}^+$; $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$; $^{40}\text{Ar}^+$ на основные изотопы $^{39}\text{K}^+$; $^{56}\text{Fe}^+$; $^{40}\text{Ca}^+$, соответственно, делают невозможным определение малых количеств этих элементов. Вместе с тем эти элементы относятся к числу широко распространенных примесей, поэтому их определение в высокочистых материалах, к которым относится гексафторид и закись окиси урана, является серьезной аналитической задачей.

Во всех работах, посвященных анализу урановых материалов методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, авторы отмечают значительные трудности при определении калия, кальция, железа [1, 2]. Общий вывод в этих работах заключается в том, что невозможно определить содержание этих элементов на уровне ниже $10^{-4}\%$ по отношению к урану.

Общепринятым методом борьбы с изобарными наложениями со стороны компонентов плазмообразующего газа является применение режима «холодной плазмы». В условиях холодной плазмы, получаемой за счет увеличения расхода распыляющего газа и применения плазмы низкой мощности, снижается эффективность ионизации аргона и, как следствие, происходит уменьшение аналитических сигналов компонентов плазмообразующего газа. Как правило, использование режима «холодной плазмы» позволяет снизить пределы обнаружения на 2-3 порядка, но практически все работы, посвященные использованию этого метода, предусматривают его применение только для проб с низким содержанием матричных элементов [3,4,5]. Сложность применения метода для анализа проб с высоким содержанием матричных элементов заключается в том, что в условиях «холодной плазмы» значительно возрастает влияние матричного состава пробы. В случае анализа урановых материалов матричный элемент - уран, обладавая высокой

массой и низким потенциалом ионизации, создает самые неблагоприятные условия для проведения анализа в условиях «холодной плазмы».

Для изучения возможности применения метода «холодной плазмы» для анализа урановых материалов было изучено влияние параметров работы масс-спектрометра ELAN-6000 фирмы Perkin-Elmer: мощности ВЧ генератора (W) и расхода распыляющего газа (V_{Ar}), на величину сигналов определяемых элементов и ионов-интерферентов. Исследование влияния операционных параметров на аналитические сигналы Fe, Ca, K и ионов, вызывающих изобарные наложения проводили для диапазона мощности ВЧ генератора от 600 до 1400 Вт с шагом 100 Вт, для диапазона расхода распыляющего газового потока от 0,6 до 1,5 л/мин с шагом 0,1 л/мин. Эксперимент проводили с применением модельного раствора, содержащего 1 г/л урана и 10 мкг/л K, Ca и Fe. В качестве холостой пробы использовали раствор с содержанием урана 1г/л. При каждом изменении параметров работы масс-спектрометра проводили оптимизацию напряжения на ионной линзе с применением кобальта в качестве внутреннего стандарта. Зависимости логарифмов интенсивности сигналов аргонсодержащих ионов и ионов K, Ca, Fe от расхода распыляющего потока при значениях мощности ВЧ генератора 600 и 1400 Вт представлены на рис. 1, 2.

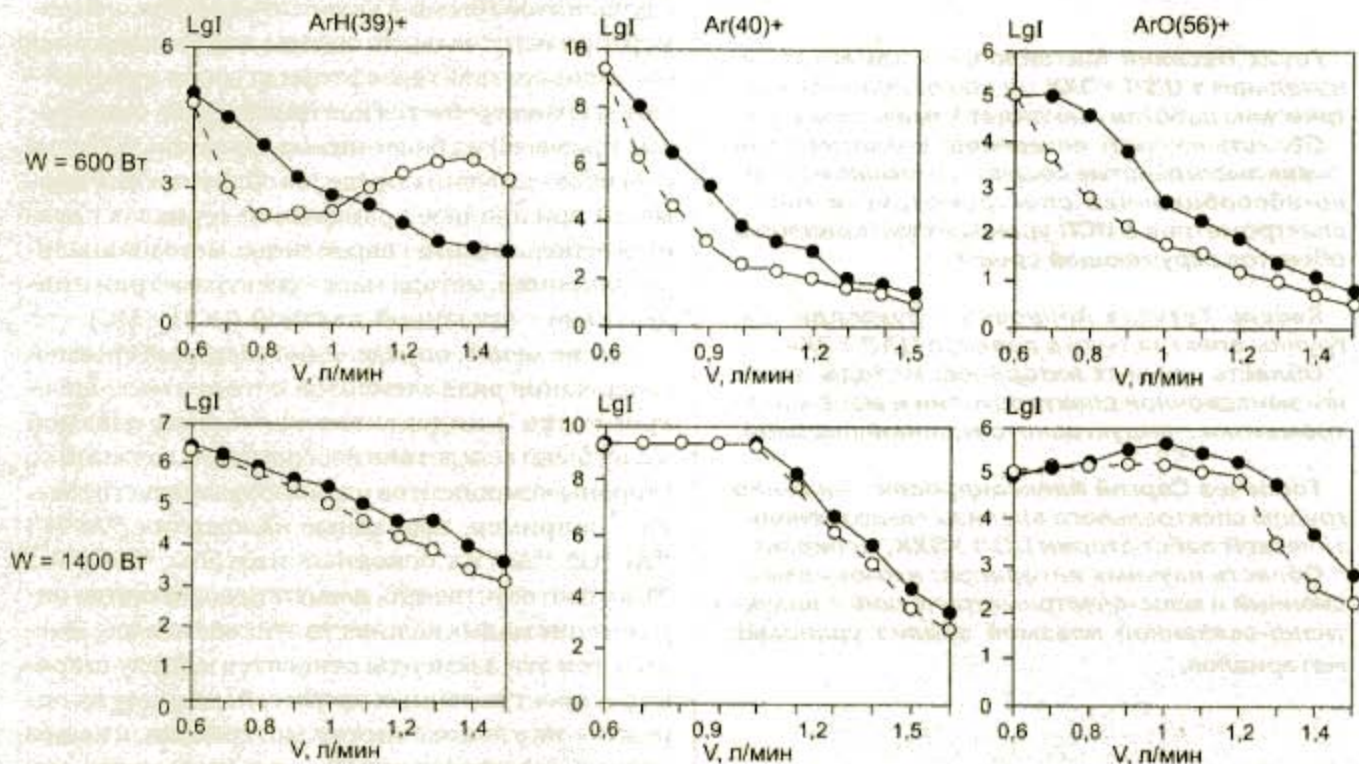


Рис. 1. Зависимость логарифма интенсивности (LgI) ионов ArH(39)⁺, Ar(40)⁺ и ArO(56)⁺ от расхода распыляющего газа (V) при разных значениях мощности плазмы (W) для 1% раствора HNO₃ (●) и раствора урана C_U - 1г/л (○)

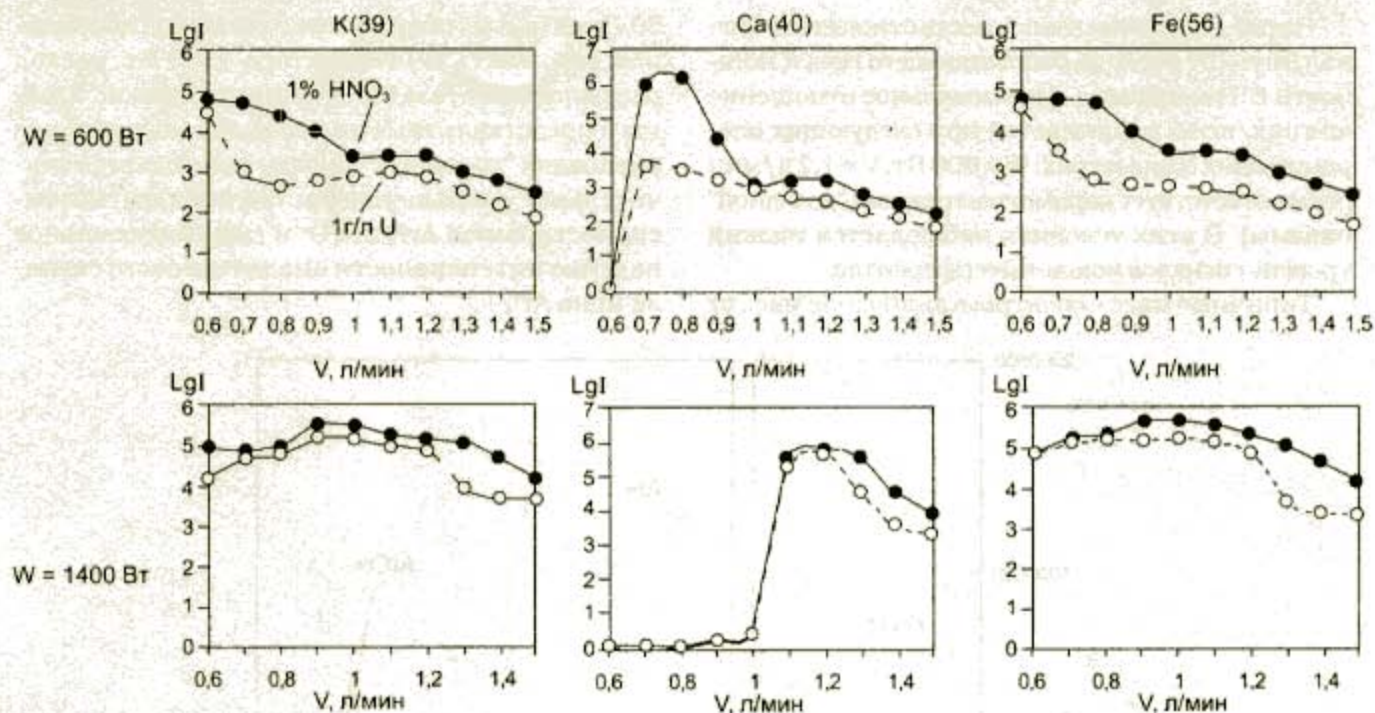


Рис. 2. Зависимость логарифма интенсивности (LgI) ионов Fe, Ca, K от расхода распыляющего газа (V) при разных значениях мощности (W) плазмы для 1% раствора HNO₃ (●-●) и раствора урана C_U - 1г/л (○-○)

Представленный графический материал показывает, что наблюдается снижение интенсивности сигналов аргонсодержащих ионов по мере роста расхода распыляющего газа. Это объясняется уменьшением степени ионизации в результате уменьшения температуры плазмы. При увеличении мощности ВЧ генератора наблюдается рост интенсивности ионов ³⁹ArH⁺, ⁵⁶ArO⁺, ⁴⁰Ar⁺

вследствие увеличения температуры плазмы. Поведение зависимостей интенсивности ионов исследуемых элементов от параметров работы масс-спектрометра аналогично поведению аргонсодержащих ионов. Интенсивность аналитических сигналов Fe, Ca, K уменьшается по мере увеличения расхода распыляющего газа и увеличивается с ростом мощности ВЧ генератора.

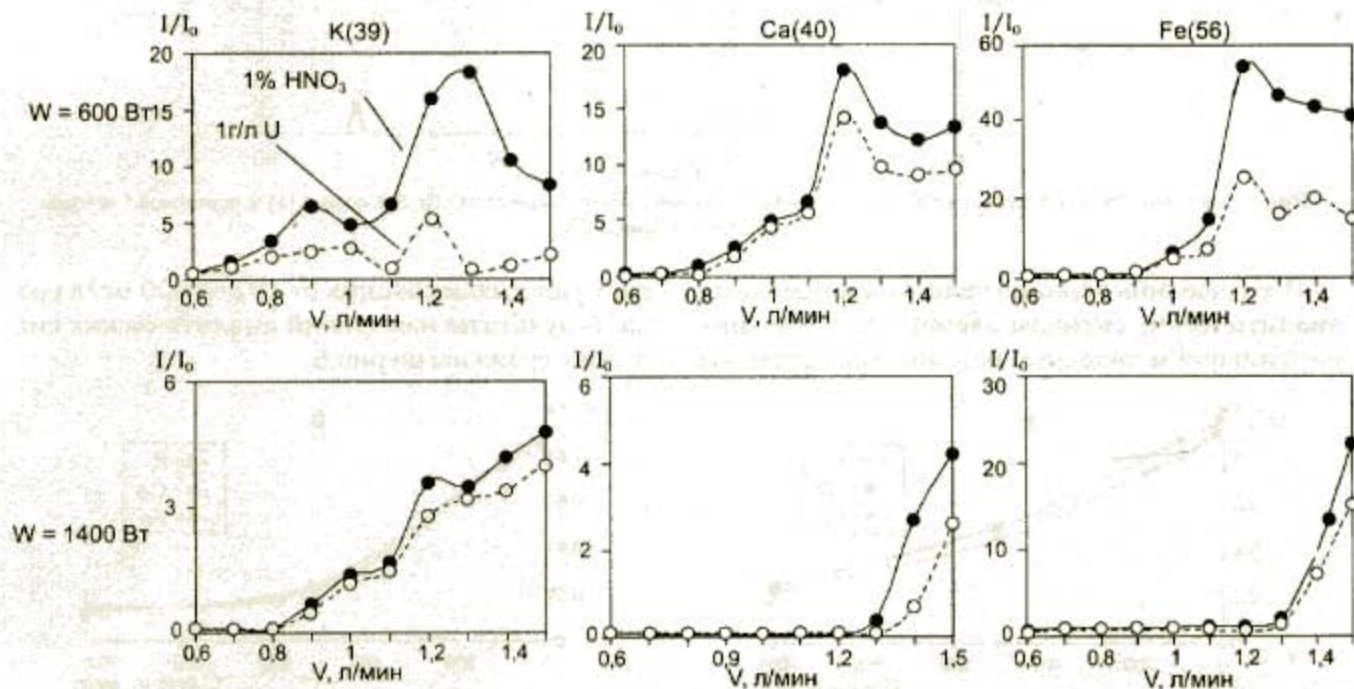


Рис. 3. Значение отношения сигнал / шум (I/I₀) для Fe, Ca, K в зависимости от расхода распыляющего газа (V) при разных значениях мощности плазмы (W) для 1% раствора HNO₃ (●-●) и раствора урана C_U - 1г/л (○-○)

На рис.3 показана зависимость отношения «сигнал/шум» от расхода распыляющего газа и мощности ВЧ генератора. Максимальное отношение «сигнал/шум» наблюдается при следующих операционных параметрах: $W = 600$ Вт, $V = 1,2$ л/мин (что соответствует параметрам режима "холодной" плазмы). В этих условиях наблюдается низкий уровень сигналов ионов-интерферентов.

Типичные масс – спектры в диапазоне масс от

30 – до 60 а.е.м., полученные в условиях "нормальной" (мощность ВЧ генератора 1100 Вт, расход распыляющего газа 0,8 л/мин) и "холодной" плазмы и представленные на рис. 4, показывают, что в условиях "холодной" плазмы наблюдается значительное уменьшение (на три порядка) интенсивности ионов ArH^+ , ArO^+ и еще более сильное падение интенсивности аналитического сигнала иона Ag^+ .

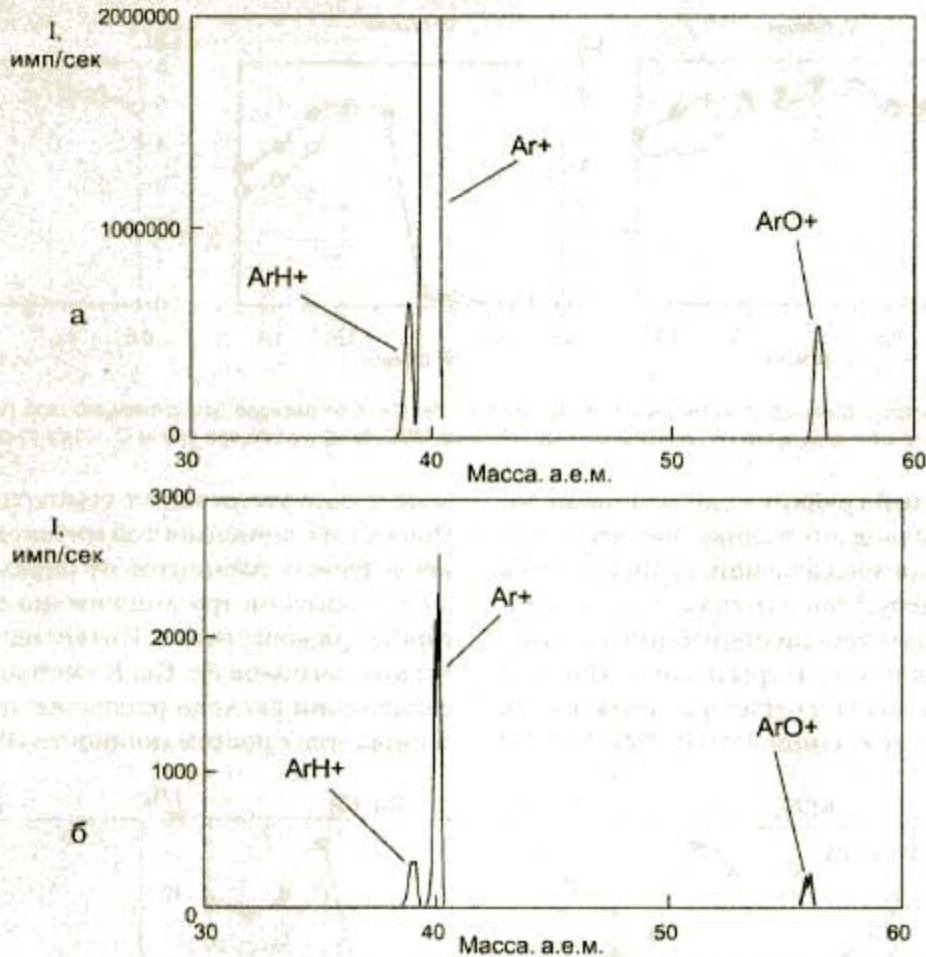


Рис.4. Масс-спектр в диапазоне масс 30 – 60 а.е.м. в условиях нормальной (1100 Вт, 0,8 л/мин) (а) и "холодной" плазмы (600 Вт, 1,2 л/мин) (б)

Исследования влияния урановой матрицы на аналитические сигналы элементов в условиях нормальной и холодной плазмы проводили на

растворах, содержащих от 10 до 1000 мг/л урана. Результаты измерений аналитических сигналов отражены на рис.5.

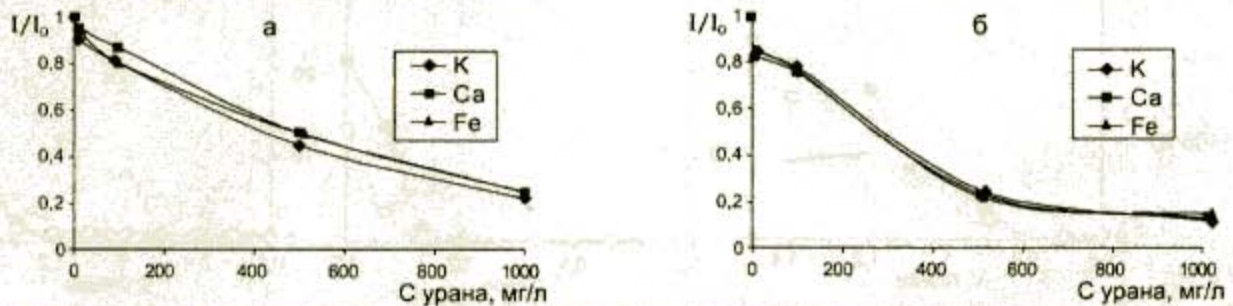


Рис. 5. Зависимость аналитических сигналов определяемых элементов от концентрации урана в условиях нормальной (а) и холодной (б) плазмы

Приведенные зависимости показывают, что подавляющее влияние урановой матрицы наблюдается как при нормальном режиме работы прибора, так в условиях «холодной» плазмы, но для «холодной» плазмы подавление аналитического сигнала элементов в 2 – 3 раза сильнее, чем в условиях нормальной плазмы.

Тем не менее, несмотря на значительное усиление матричных влияний в условиях «холодной плазмы» увеличение соотношения «сигнал/шум» оправдывает применение этого режима для определения железа, калия, кальция в урановых материалах.

В результате проделанной работы нами предложена методика для определения Fe, Ca, K в урановых материалах, в том числе, в ГФУ. Метод заключается в предварительном разбавлении пробы деионизованной водой до содержания урана 1 г/л и применении кобальта в качестве внутреннего стандарта для повышения точности анализа. Пределы обнаружения методики, рассчитанные по 3-сигма критерию, составили для Fe – 0,2 мкг/гU, Ca – 0,3 мкг/гU и K – 0,2 мкг/гU. Достиженные пределы обнаружения ограничены степенью чистоты доступных нам реактивов. По мнению авторов статьи, в случае подбора реактивов более высокой степени чистоты по опреде-

ляемым примесям и при проведении анализа в условиях «чистой комнаты» можно снизить пределы обнаружения в 5-10 раз.

Разработанная нами методика определения K, Ca и Fe была опробована на стандартном образце закиси – окиси урана (COY 21 - 1). Результаты анализа хорошо совпали с аттестованными значениями содержания примесей в стандартном образце. Относительное среднее квадратическое отклонение результатов анализа находится на уровне 10-15 %.

По предложенной методике проведен анализ основы для изготовления стандартных образцов состава закиси-окиси урана. Получены следующие результаты: содержание калия в основе - $2 \cdot 10^{-5}$, Fe - $5 \cdot 10^{-5}$, Ca - $3,5 \cdot 10^{-5}$ %. Полученные результаты подтвердили, что материал основы, используемый для изготовления стандартных образцов, отвечает требованиям, предъявляемым к материалам этого типа (т.е. содержание определяемого элемента в три раза ниже аттестованного значения в наименьшем стандартном образце). Результаты анализа стандартного образца закиси-окиси урана и пределы обнаружения Fe, Ca и K в урановых материалах в условиях «холодной плазмы» показаны в таблице.

Таблица

Результаты анализа стандартного образца O(COY-21-1) и основы для изготовления стандартных образцов закиси-окиси урана (ЗОУ)

Элемент	Предел обнаружения, мкг/гU	Среднее, мкг/гU	СКО, %	Аттестованное значение в COY 21-1, мкг/гU	Содержание в основе (ЗОУ), мкг/г U
K	0,2	4,6±0,5	12	4,4±0,3	0,2
Ca	0,3	3,8±0,4	11	3,7±0,2	0,35
Fe	0,2	4,7±0,7	15	4,6±0,4	0,5

Результаты

Выполненные исследования, показали, что использование условий холодной плазмы для анализа урановых растворов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой целесообразно, даже несмотря на значительное усиление матричного эффекта. Предложенная методика определения калия, кальция, железа в

урановых материалах по своим характеристикам значительно превосходит существующие методики. Достиженные пределы обнаружения как минимум на порядок лучше, чем достигаемые в условиях нормальной плазмы. Метод может быть с успехом применен для определения распространенных примесей (K, Ca, Fe) в особо чистых урановых материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leprovost P. Impurity Assay in Reprocessing Uranyl Nitrate / P.Leprovost, R.Schott, A.Vian. // Application of Plasma Source Mass Spectrometry II. Royal Society of Chemistry. 1993. P. 213-221.
2. Denoyer E.R. Determination of trace elements in Uranium: practical benefits of a new ICP – MS Leans System. / E.R.Denoyer, Mme. Jacques D., E.Debrah, S.D.Tanner / Atomic Spectroscopy. 1995. – January/February.
3. Луцак А.К. Режим «холодной» плазмы в методе масс – спектрометрии с индуктивно – связанной плазмой (обзор) / А.К.Луцак, А.А.Пупышев // Аналитика и контроль. 1998. № 2(4). С. 15 – 19.

4. Tanner S.D. Characterization of Ionization and Matrix Suppression in Inductively Coupled «Cold» Plasma Mass spectrometry // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 1995. V. 10. P.905-920.

5. Tanner S.D. The Application of cold plasma conditions for the determination of trace levels of Fe, Ca, K, Na, and Li by ICP – MS / S.D.Tanner, M.Paul, S.A.Beres, and E.R.Denoyer // Atomic Spectroscopy. 1995. V.16. №1. P.16-19.

* * * * *

DETERMINATION OF CA, K AND FE IN URANIUM MATERIALS BY MASS SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

V.M.Golik, T.A.Kisel, S.A.Trepachev

The article shows the ability of application of "cold plasma" conditions to detect impurities in uranium materials by Mass Spectrometry with Inductively Coupled Plasma (ICP- MS) method. The choice of optimum parameters for operation of mass spectrometer with ICP has been carried out. The matrix effect of uranium for the specified "cold plasma" conditions and the normal operation conditions of mass spectrometer with ICP has been investigated. The article shows the possibility of iron, potassium (K), calcium (Ca) detection in uranium materials by ICP- MS method owing to their detection limits, in spite of extensive amplification of suppression of the determined elements analytical signals under "cold plasma" conditions.