

УДК 543.42

ПРЯМОЕ (БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАДИОХИМИЧЕСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ) ОПРЕДЕЛЕНИЕ Tc-99 В УРАНОВЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

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

Поступила в редакцию 17 июля 2005 г.

Предложена методика определения технеция-99 методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в урановых материалах без предварительного радиохимического отделения. Выбраны оптимальные параметры работы масс-спектрометра с ИСП. Изучено влияние матрицы пробы при проведении измерений. Установлен предел обнаружения и метрологические характеристики методики.

Сапрыгин Александр Викторович - начальник Центральной заводской лаборатории УЭХК, кандидат технических наук, лауреат Государственной премии РФ.

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

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.

Содержание Tc-99 в гексафториде урана (ГФУ) регламентируется стандартами Американского общества по испытанию материалов (ASTM): С787 - для коммерческого природного и регенерированного ГФУ и С996 для обогащенного ГФУ. Согласно требованиям этих стандартов содержание Tc-99 в природном ГФУ не должно превышать 1 нг/г урана, а в обогащенном 10 нг/г урана. Для определения содержания Tc-99 широко используют методы радиометрического анализа с предварительным радиохимическим выделением Tc-99. На рис. 1 приведены блок-схемы разработанной в ЦЗЛ УЭХК отраслевой методики ОИ 001.471. Методика позволяет проводить определение Tc-99 в диапазоне значений массовой доли от 0,5 до 10,5 нг/г урана с точностью 18% (ОСКО 9%). Необходимость проведения сложной радиохимической подготовки пробы, вызванная низкой селективностью β -радиометрических измерений, приводит к большой продолжительности анализа (11 часов) проб.

Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС), обладающего низкими пределами обнаружения элементов и высокой селективностью определения, позволило существенно упростить процедуру подготовки проб к анализу. Поэтому в ЦЗЛ УЭХК была разработана отраслевая методика ОИ 001.542, сочетающая в себе упрощенное радиохимическое

выделение Tc-99 и последующее измерение содержания Tc методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. блок-схема методики также приведена на рис. 1. Методика позволяет проводить определение Tc-99 в диапазоне значений массовой доли от 0,5 до 11 нг/г урана с точностью 14% (ОСКО 8%), предел обнаружения Tc-99 составляет 0,035 нг/г урана. Необходимо отметить, что продолжительность анализа пробы

ГФУ по данной методике составляет 5 часов, химический выход Tc изменяется в диапазоне от 80 до 98%, что может вносить значительную систематическую погрешность в результаты измерений. Для учета химического выхода технеция в формулу расчета результатов анализа вводят поправочные коэффициенты или используют метку изотопа Re-185 в качестве индикатора химического выхода.

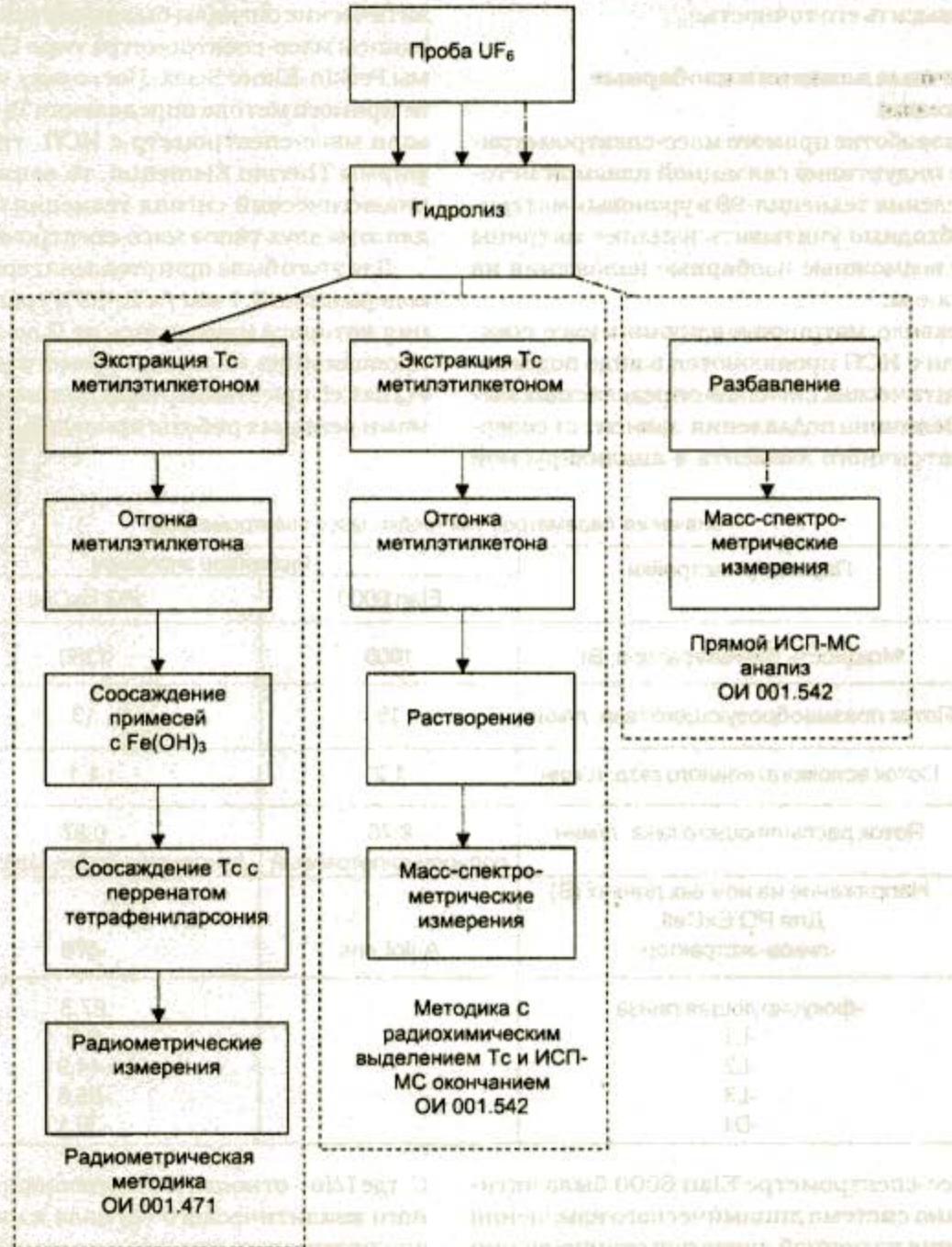


Рис.1. Блок-схемы методик определения Tc-99 с радиометрическим и масс-спектрометрическим окончанием

Однако использование метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой позволяет вообще отказаться от проведения операций

разделения урана и технеция. В работах [1,2,3,4] приведены данные по прямому (без предварительной радиохимической подготовки) определе-

нию содержания Тс-99 в урановых материалах. Анализ выполняется из растворов с концентрацией урана 1-2 г/л, пределы обнаружения составляют 0,3-0,6 нг/г урана. Несмотря на более высокие пределы обнаружения, по сравнению с вариантом, предусматривающим предварительное отделение урана, разработка и внедрение прямого ИСП-МС метода позволило бы в несколько раз сократить трудозатраты на проведение анализа и повысить его точность.

Матричные влияния и изобарные наложения

При разработке прямого масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой метода определения технеция-99 в урановых материалах необходимо учитывать влияние матрицы пробы и возможные изобарные наложения на массе 99 а.е.м.

Как правило, матричные влияния в масс-спектрометрии с ИСП проявляются в виде подавления аналитических сигналов определяемых элементов. Величина подавления зависит от содержания матричного элемента в анализируемой

пробе, его свойств (потенциала ионизации и массы ионов), а также свойств определяемых элементов [5].

При проведении исследований в ЦЗЛ УЭХК было показано, что содержание 1 г урана /л в пробе подавляет аналитические сигналы определяемых элементов в 3-5 раз [6]. Причем степень подавления зависит от массы аналита. Экспериментальные данные по влиянию урана на аналитические сигналы были получены с использованием масс-спектрометра типа Elan 6000 фирмы Perkin-Elmer Sciex. Поскольку при разработке прямого метода определения Тс-99 использовали масс-спектрометр с ИСП типа PQ ExCell фирмы Thermo Elemental, то влияние урана на аналитический сигнал технеция было изучено для этих двух типов масс-спектрометров.

Для этого была приготовлена серия растворов, содержащая 0,1 мкг/л Тс-99 и уран, концентрация которого изменялась от 0 до 2 г/л. Анализ проводили на масс-спектрометрах Elan 6000 и PQ ExCell при стандартных, рекомендуемых фирмами режимах работы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения параметров настройки масс-спектрометров

Параметр настройки	Численное значение	
	Elan 6000	PQ ExCell
Мощность ВЧ-генератора, Вт	1000	1350
Поток плазмообразующего газа, л/мин	13	13
Поток вспомогательного газа, л/мин	1,2	1,1
Поток распыляющего газа, л/мин	0,76	0,87
Напряжение на ионных линзах (В)		
Для PQ ExCell: -линза-экстрактор	AutoLens	-578
-фокусирующая линза		27,3
-L1		0,5
-L2		-44,9
-L3		-95,5
-D1		-39,1

На масс-спектрометре Elan 6000 была активизирована система динамического изменения напряжения на ионной линзе при скалировании масс-спектра (AutoLens), система ионной оптики масс-спектрометра PQ ExCell была настроена на максимальное пропускание ионов In (115 а.е.м.). Результаты экспериментов представлены на рис.2. Графики построены в координатах I/I_0 -

S , где I/I_0 – отношение интенсивности измеренного аналитического сигнала к интенсивности аналитического сигнала в растворе, не содержащем уран.

Из приведенных результатов видно, что степень подавления аналитических сигналов Тс-99 на масс-спектрометре VG PQ ExCell меньше, чем на приборе Elan 6000. Для учета влияния урана

стандартные растворы готовились на основе особо чистого гидролизованного гексафторида урана. Содержание урана в стандартных растворах и растворах проб составляло 2 г/л.

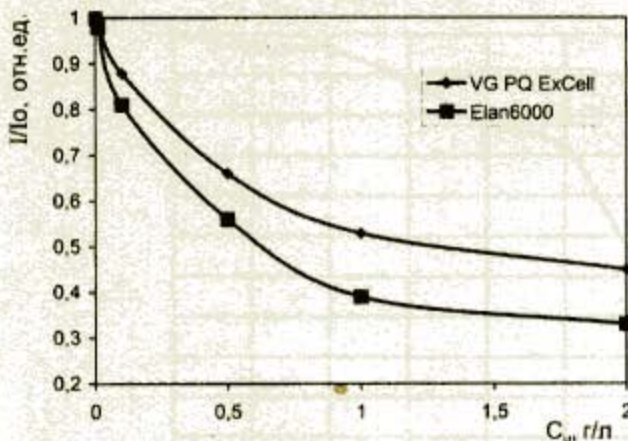


Рис. 2. Зависимости аналитического сигнала Tc-99 от концентрации урана для масс-спектрометров с ИСП Elan 6000 и PQ ExCell

Существенное влияние на результаты масс-спектрометрического с ИСП определения Tc-99 оказать изобарные наложения. При использовании аргоновой плазмы и водных азотнокислых и солянокислых растворов на массе 99 а.е.м. могут наблюдаться следующие изобарные наложения: $^{99}\text{Ru}^+$; $^{64}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$; $^{82}\text{Ni}^{37}\text{Cl}^+$; $^{59}\text{Co}^{40}\text{Ar}^+$; $^{98}\text{Mo}^1\text{H}^+$; $^{85}\text{Rb}^{14}\text{N}^+$; $^{198}\text{Hg}^{2+}$ и $^{198}\text{Pt}^{2+}$. Среди этих ионов, при определении Tc-99 в урановых материалах, наибольший вклад в фоновый сигнал на массе 99 а.е.м. могут внести $^{99}\text{Ru}^+$ и $^{98}\text{Mo}^1\text{H}^+$.

Учет вклада ^{99}Ru и ^{98}MoH в суммарный сигнал на массе 99 а.е.м. производится автоматически с использованием формулы математической коррекции результатов анализа:

$$\begin{aligned} I(^{99}\text{Tc}) &= ^{99}\text{I} - (I(^{99}\text{Ru}) + I(^{98}\text{MoH})); \\ I(^{99}\text{Ru}) &= I(^{101}\text{Ru}) \cdot 0.7427; \\ I(^{101}\text{Ru}) &= ^{101}\text{I} - I(^{100}\text{MoH}); \\ I(^{100}\text{MoH}) &= I(^{100}\text{MoH}) \cdot 2.542; \\ I(^{100}\text{MoH}) &= I(^{100}\text{Mo}) \cdot K(\text{MoH}^+) \end{aligned}$$

где $I(^{99}\text{Tc})$ – интенсивность аналитического сигнала ^{99}Tc ; ^{99}I – суммарный сигнал на массе 99 а.е.м.; $I(^{99}\text{Ru})$ – интенсивность аналитического сигнала ^{99}Ru ; $I(^{98}\text{MoH})$ – интенсивность аналитического сигнала ^{98}MoH ; $I(^{101}\text{Ru})$ – интенсивность аналитического сигнала ^{101}Ru ; ^{101}I – суммарный сигнал на массе 101 а.е.м.; $I(^{100}\text{MoH})$ – интенсивность аналитического сигнала ^{100}MoH ; $I(^{100}\text{Mo})$ – интенсивность аналитического сигнала ^{100}Mo ; $K(\text{MoH}^+)$ – коэффициент гидридообразования, равный отношению интенсивностей аналитических сигналов MoH и Mo; 0,7427 – отношение природной распространенности изотопов Ru с

массами 99 и 101 а.е.м.; 2,542 – отношение природной распространенности изотопов Mo с массами 98 и 100 а.е.м.

Эта формула позволяет производить коррекцию при определении Tc-99 при соблюдении следующих условий: изотопный состав Ru и Mo в пробах не должен сильно отличаться от природного; коэффициент гидридообразования должен быть определен для конкретного прибора и набора параметров его работы.

Подбор оптимальных параметров работы масс-спектрометра VG PQ ExCell

К числу параметров работы прибора, влияющих на чувствительность масс-спектрометра относятся: мощность ВЧ генератора, расход распыляющего газа, напряжения на ионных линзах, положение горелки относительно пробоотборного конуса. Из этих параметров наибольшую значимость имеют два первых. При выборе оптимальных параметров работы добивались максимальной чувствительности при сохранении стабильности аналитического сигнала и низкого уровня образования гидридных ионов в плазме. Последнее требование необходимо для снижения вклада со стороны иона гидрида молибдена $^{98}\text{Mo}^1\text{H}^+$ в аналитический сигнал на массе 99 а.е.м.

Потенциал ионизации технеция равен 7,28 эВ, поэтому для достижения максимальной чувствительности необходимы условия "горячей" плазмы. Для подбора оптимальных параметров работы был многократно проанализирован раствор Tc-99 с концентрацией 0,1 мкг/л при различных значениях мощности ВЧ генератора. Для каждого значения мощности были установлены оптимальные значения расхода распыляющего газа, напряжений на элементах ионной оптики и положения ИСП горелки относительно пробоотборного конуса. Зависимость относительного аналитического сигнала Tc-99 от мощности плазмы приведены на рис. 3, где I/I_{max} – отношение аналитического сигнала Tc-99 при выбранной мощности к максимальному сигналу, достигнутому в эксперименте.

Для оценки уровня образования ионов гидрида молибдена при различных режимах работы масс-спектрометра при выбранных значениях мощности ВЧ генератора были исследованы зависимости коэффициента гидридообразования $K(\text{MoH}^+)$ от расхода распыляющего газа. Для этого при различных значениях мощности ВЧ генератора и расхода распыляющего газа проанализировали раствор Mo с концентрацией 1 мг/л.

Регистрацию аналитических сигналов производили на массах 98 и 99 а.е.м., соответствующих ионам $^{98}\text{Mo}^+$ и $^{98}\text{Mo}^1\text{H}^+$. Коэффициент гидридообразования $K(\text{MoH}^+)$ был рассчитан по формуле:

$$K(\text{MoH}^+) = I(^{98}\text{Mo}^1\text{H}^+) / I(^{98}\text{Mo}^+),$$

где $I(^{98}\text{Mo}^1\text{H}^+)$ – интенсивность сигнала на массе 99 а.е.м., а $I(^{98}\text{Mo}^+)$ – интенсивность сигнала на массе 98 а.е.м.

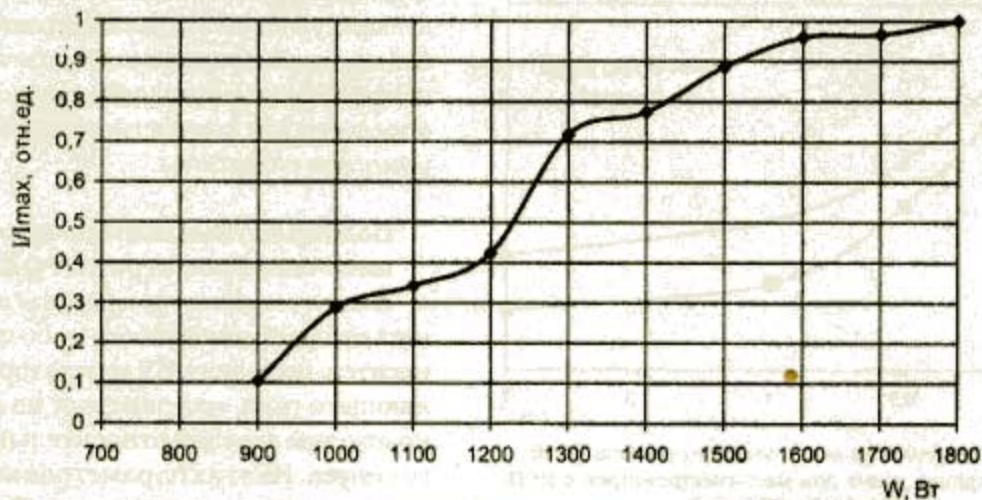


Рис. 3. Зависимость относительного сигнала (I/I_{\max}) Тс-99 от мощности ВЧ генератора (W)

Для каждого набора параметров мощности ВЧ генератора и расхода распыляющего газа производили оптимизацию положения горелки и на-

пряжения на элементах ионной оптики. Результаты расчетов приведены на рис. 4.

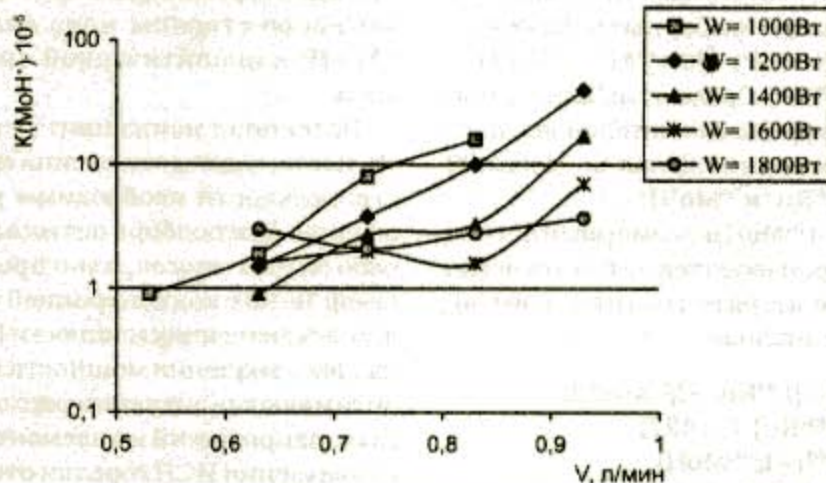


Рис. 4. Зависимости коэффициента гидридообразования молибдена $K(\text{MoH}^+)$ от расхода распыляющего газа (V) при различных значениях мощности ВЧ генератора (W).

Из приведенных данных следует, что коэффициент гидридообразования ионов Мо возрастает при повышении расхода распыляющего газа и снижается при увеличении мощности ВЧ генератора. Из приведенной на рисунке 3 зависимости следует, что при мощности ВЧ генератора 1800 Вт достигается максимальная чувствительность определения Тс, а уровень гидридообразования остается достаточно низким (см. рис. 4). При такой мощности оптимальный расход распыляющего газа составляет 0,8 л/мин, как это видно из экспериментальных данных, приведен-

ных на рис. 5.

Коэффициент гидридообразования при выбранных условиях анализа (мощность ВЧ генератора 1800 Вт, расход распыляющего газа 0,8 л/мин) равен $3 \cdot 10^{-3}$.

Оценка аналитических характеристик методики

Оценку аналитических характеристик методики определения Тс-99 в урановых материалах проводили с использованием комплекта стандартных образцов состава уранилфторида ОСО

95.680-99; ОСО 95.681-99; ОСО 95.682-99 с содержанием технеция 0,503; 5,0; 25,7 нг/г урана соответственно. Для оценки предела обнаружения, при выбранных оптимальных параметрах работы масс-спектрометра, были многократно ($n=10$) проанализированы растворы, приготовленные на основе особо чистого гидролизованного гек-

сафторида урана. Калибровку прибора проводили также при помощи растворов, приготовленных на основе особо чистого гидролизованного гексафторида урана, с добавкой образцовых радиоактивных растворов Тс-99, поставляемых НПО "Радиевый институт им. В.Г.Хлопина" (г.Санкт-Петербург).

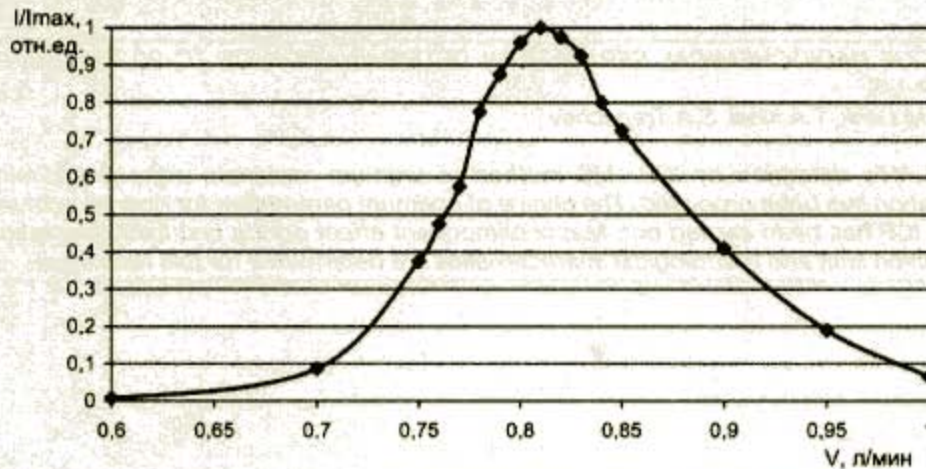


Рис.5. Зависимость относительного аналитического сигнала Тс-99 (I/I_{max}) от расхода распыляющего газа (V) при мощности ВЧ генератора 1800 Вт

Величина предела обнаружения Тс-99 в урансодержащих растворах ($C_U = 2$ г/л), рассчитанная по 3s-критерию составила 0,15 нг/г урана. Результаты многократного определения содер-

жания Тс-99 в стандартных образцах ОСО 95.680-99; ОСО 95.681-99; ОСО 95.682-99 ($n=5$) по установленной градуировочной зависимости приведены в табл.2.

Таблица 2

Результаты анализа стандартных образцов состава уранилфторида

Стандартный образец	Аттестованное значение, нг/г урана	Найденное значение, нг/г урана	ОСКО результатов анализа, %
ОСО 95.680-99	0,503	0,5	± 12
ОСО 95.681-99	5,0	5,1	± 7
ОСО 95.682-99	25,7	25,6	± 8

В результате проделанной работы предложена эффективная методика прямого определения Тс-99 в гидролизованном гексафториде урана, обладающая аналитическими характеристиками, удовлетворяющая требованиям стандартов ASTM регламентирующих качество гексафторида урана. Методика отличается от существующих радиометрической и масс-спектрометрической

с радиохимической пробоподготовкой методик, простотой, высокой производительностью и низкими трудозатратами на проведение анализа. Время на проведение анализа по прямой методике составляет менее 1 часа на партию из 10 проб, включая время на калибровку прибора и приготовление калибровочных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Don Potter, Application Note "The Determination of Technetium in a Uranic Matrix Using ICP-MS", Agilent Technologies Inc., № 5965-5148E
2. Standard Test Method for Determination of Impurities in Uranium Dioxide by ICP-MS // Annual Book of ASTM Standards, 2001. V.12. P.1287-1296
3. Mitterrand B. Determination of Tc-99, Np-237 and Th

- in Uranil Nitrate Solution from a Reprocessing Plant, Using Double Focusing ICP-MS / B.Mitterrand, P.Leprovost, J.Delaunay, A.Vian // Application of ICP-MS to Radionuclide Determinations, 1998. V.2. ASTM/.
4. Thomas U. Probst. Studies on the long-term stabilities of the background of radionuclides in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). A review of radio-

nuclide determination by ICP-MS // Fresenius J. Anal Chem, 1996. № 354. P.782-787

5. Пупышев А.А. Влияние матрицы в масс-спектрометрии с использованием индуктивно связанной плазмы / А.А.Пупышев, Н.Л.Васильева, С.В.Голик // Журнал прикладной спектроскопии, 1998. Т.65, №5. С.768-774.

6. А.В.Сапрыгин. Исследование влияния мешающих факторов при определении примесей в урановых материалах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / А.В.Сапрыгин, В.М.Голик., С.А.Трепачев, Т.А.Кисель // Аналитика и контроль, 2003. Т.4, №7. С.340-348.

* * * * *

DIRECT (WITHOUT RADIOCHEMICAL SEPARATION) DETERMINATION OF TC-99 IN URANIUM MATERIALS BY ICP-MS

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

A technique of ⁹⁹Tc detection by ICP- MS method in uranium materials without preliminary radiochemical isolation has been proposed. The choice of optimum parameters for operation of mass spectrometer with ICP has been carried out. Matrix component effect during test instrumentation is investigated. Detection limit and metrological characteristics are determined for this technique.



Matrix component concentration, %	Relative error, %	Detection limit, Bq/g	Recovery, %
0	±0.5	0.05	100
10	±1.0	0.05	100
20	±1.5	0.05	100
50	±2.5	0.05	100
100	±4.0	0.05	100