

УДК 543.51:546.791.6'161

## РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ИЗОТОПА ТЕХНЕЦИЙ-99 В УРАНОВЫХ МАТЕРИАЛАХ

**С.Л. Иванов<sup>1</sup>, Н.В. Кузьмина<sup>1</sup>, А.В. Просвирякова<sup>1</sup>, А.Ю. Лейкин<sup>2</sup>,  
А.В. Сапрыгин<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Открытое акционерное общество «Уральский электрохимический комбинат» (ОАО «УЭХК»)

Российская Федерация, 624130, Новоуральск, ул. Дзержинского, 2  
[czl@ueip.ru](mailto:czl@ueip.ru)

<sup>2</sup>Московское представительство Интертек Корпорейшн  
Российская Федерация, 119333, Москва, Ленинский проспект, 55/1, стр. 2

<sup>3</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Российская Федерация, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Поступила в редакцию 18 сентября 2013 г.,  
после исправления – 5 ноября 2013 г.

Описан комплекс методик определения содержания изотопа технеций-99 (<sup>99</sup>Tc) в урановых материалах, основанный на методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Приведены результаты исследования матричного влияния урана на аналитический сигнал <sup>99</sup>Tc для двух моделей масс-спектрометров. Исследованы возможности метода для определения содержания <sup>99</sup>Tc в различных вариантах: с предварительным отделением урана и прямого анализа. Разработанные масс-спектрометрические методики, основанные на экстракционно-хроматографическом разделении урана и <sup>99</sup>Tc на смолах UTEVA и TEVA (Eichrom Technologies), отличаются низкими пределами обнаружения (0.0006-0.02 нг/г). Предлагаемые условия прямого масс-спектрометрического определения содержания <sup>99</sup>Tc позволяют отказаться от «жестких» условий работы масс-спектрометров, требующих установления высокой мощности высокочастотного генератора (1600 Вт). Основными достоинствами разработанного комплекса являются значительное сокращение длительности и трудоемкости выполнения анализа по сравнению с радиометрическими методиками. Внедрение разработанных методик позволит усовершенствовать комплекс методик, используемых в системе контроля качества урановых материалов, действующих на предприятиях атомной отрасли.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, изотоп технеций-99, фториды урана, оксиды урана, экстракционно-хроматографическое разделение.

**Иванов Станислав Леонидович** – начальник лаборатории контроля разделительного производства урана Центральной заводской лаборатории ОАО «УЭХК», кандидат технических наук.

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

Автор более 10 публикаций.

**Кузьмина Наталья Валерьевна** – инженер-химик 1 категории группы спектрального анализа лаборатории контроля разделительного производства урана Центральной заводской лаборатории ОАО «УЭХК».

**Область научных интересов:** аналитическая химия урана и его соединений, химический и спектрометрический анализ урановых материалов.

Автор более 10 публикаций.

**Просвирякова Анастасия Владимировна** – инженер-спектрометрист группы спектрального анализа лаборатории контроля разделительного производства урана Центральной заводской лаборатории ОАО «УЭХК».

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

**Лейкин Алексей Юрьевич - специалист по оборудованию для элементного анализа Московского представительства INTERTECH Corporation, кандидат химических наук.**

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

**Автор более 10 публикаций.**

**Сапрыгин Александр Викторович – начальник Центральной заводской лаборатории ОАО «УЭХК», доктор технических наук, лауреат Государственной премии РФ, профессор кафедры физико-химических методов анализа ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».**

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

**Автор более 140 публикаций.**

## ВВЕДЕНИЕ

Российские разделительные предприятия, в том числе ОАО «УЭХК», обеспечивают низкообогащенным гексафторидом урана (ГФУ) атомные электростанции внутри страны, а также рынки других стран, что требует высокого качества выпускаемой продукции. В международном сборнике стандартов Американского общества по испытанию материалов (ASTM) в спецификациях C787, C996 [1] и в отраслевых технических условиях атомной промышленности [2-4] приведены основные требования, предъявляемые к качеству сырьевого и обогащенного по изотопу уран-235 (<sup>235</sup>U) ГФУ. В соответствии с наиболее жесткими требованиями стандартов, содержание <sup>99</sup>Tc в природном ГФУ не должно превышать 1 нг/г, а в обогащенном ГФУ – 10 нг/г. Помимо этого, в ОАО «УЭХК» существует не менее важная аналитическая задача, требующая определения содержания <sup>99</sup>Tc на более низком уровне: аттестация основы (в форме уранилфторида) для изготовления государственных (ГСО) и отраслевых стандартных образцов (ОСО), аттестованных по содержанию <sup>99</sup>Tc. В табл. 1 представлены

основные требования по содержанию <sup>99</sup>Tc, предъявляемые к урановым материалам.

Содержание <sup>99</sup>Tc может быть определено различными традиционными методами, такими как колориметрия [6], радиометрия [6], оптическая эмиссионная спектрометрия [7], масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и т.д. Наиболее широко для определения содержания <sup>99</sup>Tc в урановых материалах используются методы радиометрии с предварительным радиохимическим выделением <sup>99</sup>Tc [1, 8, 9] и ИСП-МС, предполагающие как прямое определение содержания <sup>99</sup>Tc [1, 10-12], так и определение после предварительного отделения урановой матрицы. Для выделения <sup>99</sup>Tc используют методы соосаждения [9, 13, 14], экстракции [1, 15, 16] и экстракционной хроматографии [1, 17-23].

Разработанный ранее и действующий в настоящее время на Уральском предприятии атомной отрасли ОАО «УЭХК» комплекс методик определения содержания <sup>99</sup>Tc в урановых материалах включает в себя методики, основанные на использовании методов радиометрии и ИСП-МС. Отметим, что указанные методики используются и на родственных предприятиях атомной отрасли. Блок

**Таблица 1**

Требования, предъявляемые к урановым материалам по содержанию <sup>99</sup>Tc

Документация	Материал	Массовая доля <sup>99</sup> Tc <sup>1</sup> , нг/г
ASTM C787 [1]	Коммерческий природный ГФУ	≤ 1.0
	Регенерированный ГФУ	≤ 500
ASTM C996 [1]	Обогащенный коммерческий ГФУ	≤ 10
	Обогащенный регенерированный ГФУ	≤ 5000
ТУ 95.466 [2], ТУ 95.2523 [3], ТУ 95.2524 [4]	ГФУ марки Н (полученный из ТФУ или оксидов урана, изготовленных из природного сырья)	не нормируется, но определяется в случае содержания изотопа уран-236 более 125 мкг/г
	ГФУ марки РС (полученный из оксидов урана, изготовленных из вторичного сырья)	не нормируется, но определяется в случае содержания изотопа уран-236 более 400 мкг/г
Сборник материалов [5]	Регенерированный ГФУ	≤ 16

Примечание: <sup>1</sup> – массовая доля <sup>99</sup>Tc – отношение массы <sup>99</sup>Tc к рассчитанной массе урана в ГФУ.

схемы действующих методик, регламентированных отраслевыми инструкциями, ОИ 001.471-2009 [8], ОИ 001.575-2009 [10], ОИ 001.542-2002 [24], приведены на рис. 1, характеристики методик – в табл. 2.

Несмотря на то, что действующие методики обеспечивают аналитические характеристики, достаточные для удовлетворения современных требований, предъявляемых к качеству урановых материалов (табл. 1), с другой стороны указанные методики отягощены наличием недостатков:

- радиометрическая методика, являющаяся близким аналогом методики С761 [1], длительна и трудоемка, вследствие проведения сложной радиохимической подготовки образца, вызванной низкой селективностью  $\beta$ -радиометрических измерений;
- менее продолжительная методика, сочетающая в себе упрощенную радиохимическую подготовку образца и последующее ИСП-МС определение, отличается неполным химическим выходом  $^{99}\text{Tc}$  (80-98 %), что требует введения корректирующего коэффициента или использования индикатора ( $^{185}\text{Re}$ );
- простая, экспрессная методика прямого ИСП-МС определения, являющаяся близким аналогом методики, регламентированной стандартом ASTM C1287 [1], отличается большим на порядок пределом обнаружения, который обеспечивается только в «жестких» условиях работы масс-спектрометра (высокого значения мощности генератора – 1600 Вт) и максимально рекомендуемого для масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой (ИСП) содержания матричного компонента – 2 г/л.

Перечисленные недостатки методик могут быть устранены при использовании новых сорбционных материалов и возможностей современного аналитического оборудования.

Известен ряд современных масс-спектрометрических методик, в том числе регламентируемых международным стандартом ASTM (C1387, C1310) [1], позволяющих проводить опреде-

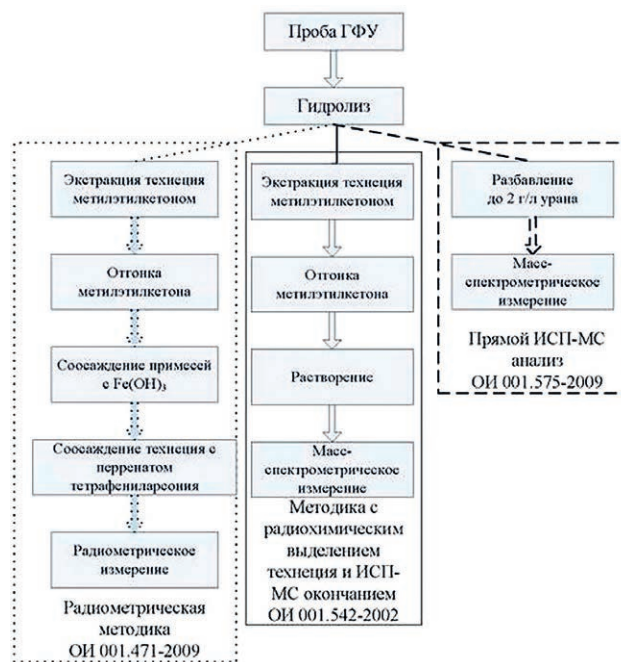


Рис. 1. Блок-схемы методик определения  $^{99}\text{Tc}$  в урановых материалах

ление содержания  $^{99}\text{Tc}$  в почвах и растительности [25, 26], а также в урановых материалах С1771 [1]. Указанные методики основаны на использовании твердофазных экстрагентов TEVA и UTEVA производства фирмы Eichrom Technologies (США). Следует отметить, что применение указанных экстрагентов известно как в «классическом» варианте проведения экстракционно-хроматографического разделения, так и в виде автоматизированных процессов отбора и подготовки образцов для проточно-инжекционного анализа (С1310) [1]. В процессе изучения литературных данных примеров практического применения смолы TEVA для разделения  $^{99}\text{Tc}$  и урана при анализе урановых материалов найдено не было. Для ИСП-МС анализа ура-

Таблица 2

Характеристики действующих и разработанных в ОАО «УЭХК» методик определения содержания  $^{99}\text{Tc}$  в урановых материалах

Методика	Предел обнаружения, нг/г	ОСКО при $n = 20$ , %	Трудоёмкость проведения анализа 1 образца ГФУ, чел.час.	Длительность проведения анализа 1 образца ГФУ, ч.
ОИ 001.471-2009 [8]	0.020	9	5.4	11
ОИ 001.542-2002 [24]	0.035	8	3.5	5
ОИ 001.575-2009 [10]	0.15	10	0.4	0.5
ИСП-МС определение после разделения урана и $^{99}\text{Tc}$ на смоле UTEVA	0.006 (Element 2) 0.02 (XSeries II)	8	0.5	0.7
ИСП-МС определение после разделения урана и $^{99}\text{Tc}$ на смоле TEVA	0.0006 (Element 2) 0.002 (XSeries II)	8	0.6	0.8
Прямое ИСП-МС определение	0.03 (Element 2) 0.35 (XSeries II)	5	0.4	0.5

новых материалов, требующего предварительного разделения урана и ряда примесей, наиболее часто применяется смола UTEVA. В работах [27, 28] показано, что смола UTEVA, обладающая высокой селективностью по отношению к урану и ряду примесей, позволяет эффективно извлекать уран на уровне 99.98 % [29, 30]. Предел обнаружения, достигаемый по ИСП-МС методике, предполагающий предварительное разделение урана и  $^{99}\text{Tc}$  на смоле UTEVA, согласно С1771 [1], составляет 0.057 нг/г, что на порядок ниже предела обнаружения, достигаемого с применением прямой ИСП-МС методики (С1287) [1].

Основной проблемой прямого ИСП-МС определения содержания примесей в урановых материалах является сильное подавление интенсивности аналитических сигналов определяемых элементов в результате матричного влияния [31]. Достижение высокой чувствительности масс-спектрометров требует выполнения тонкой настройки параметров работы масс-спектрометров при использовании модельных растворов, аналогичных по матричному составу анализируемым [32].

Учитывая вышесказанное, усовершенствовать действующие в настоящее время методики можно двумя путями:

1. Замена сложных методик, предполагающих радиохимическое разделение урана и  $^{99}\text{Tc}$ , современными, основанными на экстракционно-хроматографическом разделении с использованием современных сорбционных материалов и автоматизированных систем ввода и подготовки образцов к ИСП-МС анализу;
2. Повышение чувствительности квадрупольных масс-спектрометров за счет подбора оптималь-

ных параметров работы или использование более чувствительных магнито-секторных приборов для снижения пределов обнаружения.

Целью настоящей работы является разработка комплекса современных ИСП-МС методик определения содержания  $^{99}\text{Tc}$  в урановых материалах, которые, исключая недостатки, присущие существующим методикам, обеспечат правильное и быстрое определение  $^{99}\text{Tc}$  в соответствии с современными требованиями, предъявляемыми к качеству урановых материалов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Аппаратура

Для проведения измерений использовали следующее оборудование:

- масс-спектрометр XSeries II (Thermo Scientific) с квадрупольным масс-анализатором и установленным плазменным экраном, устраняющим вторичный разряд между плазмой и пробоотборным конусом;
- масс-спектрометр с магнито-секторным масс-анализатором Element 2 (Thermo Scientific), работающий в режиме низкого разрешения ( $m/\Delta m = 300$ ).

Установленные на масс-спектрометрах системы ввода образца были выполнены из инертных материалов, устойчивых к воздействию фтористоводородной кислоты.

Для автоматизации процессов ввода и хроматографического разделения в качестве приставок к масс-спектрометру XSeries II использовали автосамплер ASX520 (Cetac) и систему проточно-инжекционного анализа PrepLab (Thermo Scientific).

### Материалы и реактивы

Для разделения урана и  $^{99}\text{Tc}$  использовали две полипропиленовые хроматографические колонки длиной 3 см и диаметром 1 см, заполненные смолами UTEVA и TEVA производства фирмы Eichrom Technologies с размером зерна 50-100 мкм. Объем смолы в каждой колонке составлял 2 мл (0.8 г). Основные характеристики используемых смол представлены в табл. 3. Способы изготовления указанных смол, а также области их применения подробно описаны в литературе [28, 33].

Для проведения экспериментальных работ использовали модельные растворы и аттестованные смеси (**АС**), приготовленные на основе:

- ГСО 8180-2002 урановых материалов (СОУ) СОУ Тс-1, СОУ Тс-2, СОУ Тс-3, аттестованных по содержанию  $^{99}\text{Tc}$ ;
- ОСО 95 681-2005П, аттестованный по содержанию  $^{99}\text{Tc}$ ;
- рабочего эталона первого разряда, аттестованного по удельной активности  $^{99}\text{Tc}$ , паспорт № 5253, ампула № 1297/1/4;
- уранилфторида, полученного гидролизом ГФУ, отобранного из отвала разделительной цепочки, чистого по содержанию  $^{99}\text{Tc}$ .

Таблица 3

Характеристики использованных сорбентов

Характеристика сорбента	Значение	
	UTEVA	TEVA
Активный компонент	Диамилфосфат	Четвертичная аммониевая соль (торговая марка – Aliquat-336)
Носитель	Amberlite XAD-7	
Размер частиц, мкм	50-100	
Массовая доля активного вещества, %	40	
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.386	
Свободный объем, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup> смолы	0.65	
Емкость по урану, мг/см <sup>3</sup>	37	не сорбирует уран

Таблица 4

Оптимальные параметры работы масс-спектрометра XSeries II с полиамидным концентрическим распылителем, конической распылительной камерой и импактором (при мощности ВЧ-генератора 1350 Вт, расходе плазмообразующего газа 13.6 л/мин, расходе вспомогательного газа 0.8 л/мин, потенциале на фокусирующей линзе L2 равном -73.7 В, Pole Bias D2 равном -185 В)

Параметр настройки		Концентрация урана, г/л							
		0	0.1	0.25	0.5	0.75	1	1.5	2
Расход распыляющего газа, л/мин		1	0.98	0.96	0.94	0.92	0.9	0.88	0.86
Потенциалы на ионных линзах, В	Экстрагирующая линза	-498	-404	-552	-694	-694	-694	-694	-694
	Фокусирующая линза	10.6	12.2	12.2	13.4	14.1	14.8	14.3	14.6
	L1	-1170	-1130	-1161	-1106	-1004	-1110	-1000	-1000
	L3	-173.3	-193.7	-196.9	-200	-196.9	-196.9	-173.3	-173.3
	Pole Bias	-3	-5	-5	-5	-4.9	-3.5	-4.9	-4.9
	D1	-63.5	-62.7	-62.7	-62.7	-62.7	-62.7	-62.7	-62.7
	DA	-65.1	-100.4	-94.1	-110.4	-110.4	-110.4	-110.4	-110.4
	Hexapole Bias	-1.5	-2.4	-3	-3	-3	-1.8	-3	-3

### Выполненные эксперименты

В процессе разработки методик были выбраны оптимальные параметры работы масс-спектрометров, условия проведения экстракционно-хроматографического разделения урана и  $^{99}\text{Tc}$  на смолах TEVA и UTEVA, выполнена оценка матричного влияния урана на аналитический сигнал  $^{99}\text{Tc}$ , рассчитаны аналитические характеристики предлагаемых методик.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Выбор оптимальных параметров работы масс-спектрометров

Критерием выбора оптимальных параметров работы масс-спектрометров для определения  $^{99}\text{Tc}$  на низком уровне в урановых материалах являлась максимальная чувствительность при сохранении стабильности аналитического сигнала и минимальном уровне образования мешающих ионов. Последнее требование необходимо для снижения вклада в аналитический сигнал  $^{99}\text{Tc}$  иона  $^{98}\text{Mo}^1\text{H}^+$ . Выбор оптимальных параметров работы масс-спектрометров осуществляли при последовательном варьировании расхода распыляющего потока газа, потенциалов на линзах ионной оптики и положения горелки относительно пробоотборного конуса. При изменении параметров измеряли ин-

тенсивность аналитического сигнала на массах 98 и 99 а.е.м. Установленная при этом мощность высокочастотного (ВЧ) генератора соответствовала стандартному режиму работы масс-спектрометров и не превышала 1350 Вт.

Поскольку, изменение состава и концентрация растворенного вещества могут существенно влиять на эффективность распыления, температуру плазмы, состав ионного пучка и объемный заряд за скиммером, обуславливающий матричный эффект, [34-36] для поиска оптимальных параметров работы масс-спектрометра, а именно системы ввода образца и ионной оптики, использовали модельный раствор, аналогичный по своему составу анализируемому образцу. Учитывая, что определение содержания  $^{99}\text{Tc}$  может осуществляться как из растворов, содержащих уран, так и из растворов после отделения урана, использовали модельные растворы, содержащие по 0.5 мкг/л  $^{99}\text{Tc}$  и различные концентрации урана (0; 0.1; 0.25; 0.5; 0.75; 1; 1.5 и 2 г/дм<sup>3</sup>) на фоне 1 %  $\text{HNO}_3$ .

Выбранные оптимальные параметры работы масс-спектрометров представлены в табл. 4 и 5. Зависимость нормированного сигнала  $^{99}\text{Tc}$  от расхода распылительного газа для масс-спектрометра XSeries II представлена на рис. 2.

Таблица 5

Оптимальные параметры работы масс-спектрометра Element 2 с микроконцентрическим распылителем и инертной двухпроходной камерой Скотта (при мощности ВЧ-генератора 1200 Вт, расходе плазмообразующего газа 16 л/мин, расходе вспомогательного газа 0.8 л/мин, потенциале на экстрагирующей линзе равном -2000 В) - см. табл. 4

Параметр настройки		Концентрация урана, г/л							
		0	0.1	0.25	0.5	0.75	1	1.5	2
Расход распылительного газа, л/мин		0.82	0.82	0.81	0.81	0.8	0.8	0.79	0.78
Потенциалы на ионных линзах (В):	-фокусирующая линза	-920	-811	-739	-660	-634	-732	-638	-630
	- Y-Deflection	-3.3	3.8	-3.6	3.6	-3.9	-1.9	-3.5	-3.3
	- X-Deflection	2.04	1.25	2.25	2.98	2.8	2.3	2.79	2.02
	- Shape	130	131	130	115	115	87.5	115	107

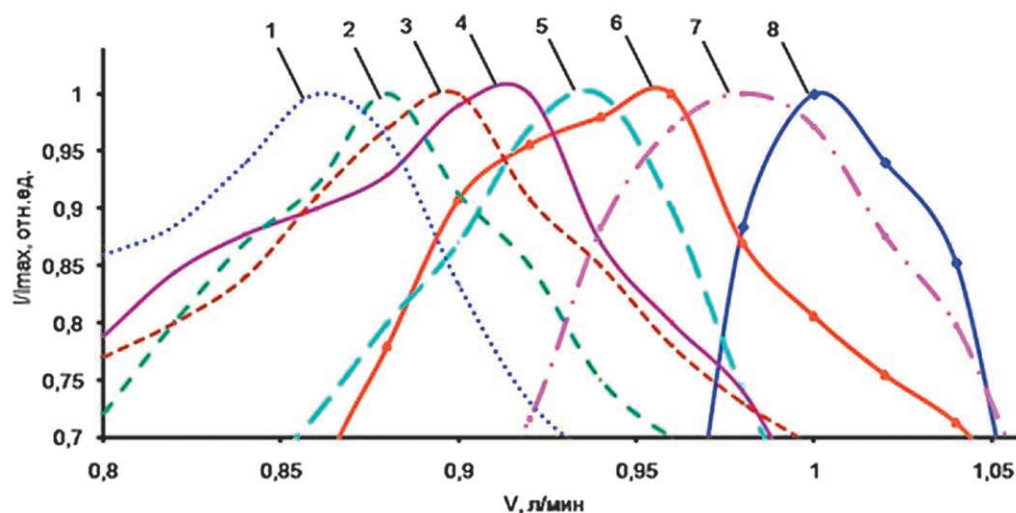


Рис. 2. Зависимость нормированного сигнала <sup>99</sup>Tc от расхода распылительного газа при анализе растворов с различным содержанием урана (масс-спектрометр XSeries II), г/л: 1 – 2; 2 – 1.5; 3 – 1; 4 – 0.75; 5 – 0.5; 6 – 0.25; 7 – 0.1; 8 – 0

Нормированный сигнал определяли как отношение сигнала (*I*) к максимальному сигналу (*I*<sub>max</sub>), зафиксированному в эксперименте для каждого модельного раствора. Как видно из представленных экспериментальных данных, для достижения максимальной чувствительности <sup>99</sup>Tc при увеличении концентрации урана в растворе требуется снижение расхода распыляющего газа (и уменьшение количества поступающего в плазму образца). Помимо расхода газа в распылителе, наиболее чувствительными к изменению концентрации урана в растворах являются следующие параметры: потенциал на экстрагирующей (табл. 4) и фокусирующей (табл. 4, 5) линзах ионной оптики. Изменение значения потенциала на фокусирующей линзе при увеличении концентрации урана связано с необходимостью фокусировки ионного пучка, рассеянного в результате кулоновского взаимодействия ионов определяемого элемента и тяжелых ионов урана на стадии прохождения пучка через систему ионной оптики. При увеличении концентрации урана подача на экстрагирующую линзу более низкого значения потенциала, влияющего на экстракцию ионов и плотность объемного заряда за скиммером, а также придающего положительным ионам ускоряющий импульс, направленный

в сторону масс-анализатора, увеличивает интенсивность аналитического сигнала определяемого элемента. Это наблюдение согласуется с данными работ [37-40], в которых показано, что понижение потенциала на экстракторе способствует снижению матричного влияния основы.

При выбранных оптимальных параметрах работы спектрометра рассчитанные значения коэффициентов гидридообразования и относительное среднее квадратичное отклонение (ОСКО) 10 результатов параллельных определений интенсивности аналитического сигнала <sup>99</sup>Tc для рассмотренных масс-спектрометров сопоставимы, однако чувствительность по <sup>99</sup>Tc различается на порядок (табл. 6).

### Оценка матричного влияния урана

Уран как элемент с низким потенциалом ионизации (6.2 эВ) и большой атомной массой (238 а.е.м.) является одним из самых неблагоприятных матричных элементов с точки зрения подавления сигналов других определяемых элементов. Матричный эффект урана может проявляться как на стадии транспорта ионов через интерфейс и систему ионной оптики, поскольку тяжелые ионы урана способствуют рассеянию ионного пучка за счет кулоновского взаимодействия, так и на стадии испа-

Таблица 6

Некоторые характеристики масс-спектрометров

Характеристика	Масс-спектрометр	Концентрация урана, г/л							
		0	0.1	0.25	0.5	0.75	1	1.5	2
Интенсивность сигнала <sup>99</sup> Tc, имп/ (с·ppb)	XSeries II	6·10 <sup>4</sup>	3·10 <sup>4</sup>	2·10 <sup>4</sup>	2.5·10 <sup>4</sup>	1·10 <sup>4</sup>	6·10 <sup>3</sup>	5·10 <sup>3</sup>	3·10 <sup>3</sup>
	Element 2	2·10 <sup>5</sup>	2·10 <sup>5</sup>	1·10 <sup>5</sup>	8·10 <sup>4</sup>	7·10 <sup>4</sup>	6·10 <sup>4</sup>	4·10 <sup>4</sup>	4·10 <sup>4</sup>
ОСКО ( <i>n</i> = 10), %	XSeries II	3	3	3	4	4	5	5	5
	Element 2	2	2	3	3	4	4	5	5
Коэффициент гидридообразования	XSeries II	8·10 <sup>-6</sup>	8·10 <sup>-6</sup>	8·10 <sup>-6</sup>	5·10 <sup>-6</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>	1·10 <sup>-5</sup>
	Element 2	6·10 <sup>-6</sup>	6·10 <sup>-6</sup>	6·10 <sup>-6</sup>	6·10 <sup>-6</sup>	6·10 <sup>-6</sup>	6·10 <sup>-6</sup>	6·10 <sup>-6</sup>	5·10 <sup>-6</sup>

рения и ионизации образца. Увеличение концентрации урана как легкоионизируемого элемента приводит к смещению равновесия реакций ионизации в плазме.

Зависимость влияния урана на интенсивность аналитического сигнала  $^{99}\text{Tc}$  приведена на рис. 3 и 4 в координатах « $I/I_0 - C(U)$ », где  $I$  – интенсивность аналитического сигнала  $^{99}\text{Tc}$  в присутствии матричного элемента,  $I_0$  – аналогичный сигнал в отсутствии матрицы,  $C(U)$  – содержание урана в растворе.

Как видно из представленных экспериментальных данных, подавляющее влияние урана на аналитический сигнал  $^{99}\text{Tc}$  наблюдается уже при концентрации урана в растворе  $10 \text{ мг/дм}^3$  и возрастает с ее увеличением. Степень подавления зависит от конструктивных особенностей масс-спектрометров. Более высокая степень подавления аналитического сигнала  $^{99}\text{Tc}$  наблюдается на квадрупольном масс-спектрометре XSeries II. Следует отметить, что представленные на рис. 3 (крив. 1) данные были получены при оптимальных параметрах работы масс-спектрометров, выбранных при использовании модельного раствора, не содержащего уран (табл. 4, графа 2; табл. 5, графа 2). Корректировка оптимальных параметров работы масс-спектрометров XSeries II (табл. 4, графы 2-9) и Element 2 (табл. 5, графы 2-9) при изменении концентрации урана в растворе позволяет снизить до 30 % величину матричного влияния (рис. 3, крив. 2). Скорректированные оптимальные параметры выбраны при использовании модельных растворов, идентичных по содержанию матричного элемента анализируемым растворам. Учитывая тот факт, что присутствие урана в растворах приводит к значительному подавлению интенсивности аналитических сигналов  $^{99}\text{Tc}$ , и соответственно к ухудшению предела обнаружения  $^{99}\text{Tc}$ , количественное определение в этих условиях возможно только при выравнивании содержания урана в анализируемых и градуировочных растворах.

Методики прямого ИСП-МС определения содержания  $^{99}\text{Tc}$ , предполагают предварительное разбавление образца гидролизованного ГФУ до содержания урана в растворе  $2 \text{ г/л}$  [10]. Необходимость соблюдения указанного условия объясняется достижением наименьшего значения предела обнаружения  $^{99}\text{Tc}$  [11]. Учитывая, что рассматриваемые масс-спектрометры при выбранных оптимальных параметрах работы отличаются высокой чувствительностью, появилась возможность использовать большее разбавление образца, что позволит отказаться от «жестких» условий работы приборов. При увеличении степени разбавления концентрация урана в образце уменьшается, одновременно с этим уменьшается и концентрация  $^{99}\text{Tc}$ . С одной стороны, уменьшение концентрации  $^{99}\text{Tc}$  приводит к снижению интенсивности аналитического сигнала  $^{99}\text{Tc}$ . С другой стороны, уменьшение концентрации урана приводит к снижению величины подавления

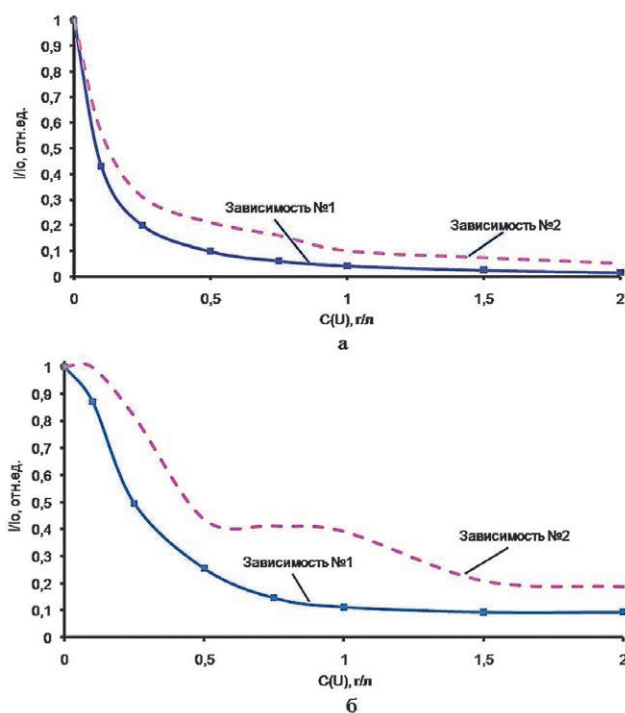


Рис. 3. Зависимость нормированного сигнала  $^{99}\text{Tc}$  от содержания урана при выбранных оптимальных параметрах работы масс-спектрометров: а – XSeries II; б – Element 2

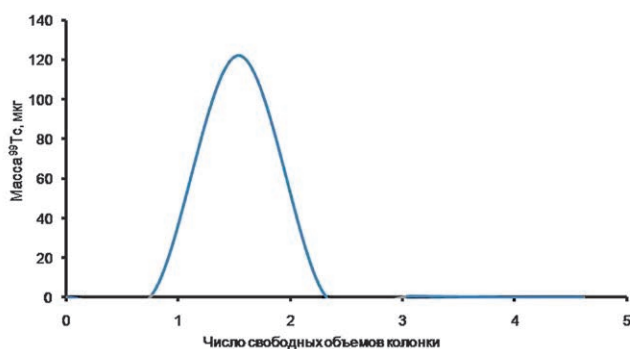


Рис. 4. Кривая элюирования  $^{99}\text{Tc}$  раствором 5 моль/л азотной кислоты (смола UTEVA)

сигнала  $^{99}\text{Tc}$  за счет матричного эффекта. Критериями выбора концентрации урана в растворе, оптимальной для определения содержания  $^{99}\text{Tc}$  на низких уровнях, является максимальная чувствительность при сохранении стабильности аналитического сигнала  $^{99}\text{Tc}$  и минимальное значение предела обнаружения  $^{99}\text{Tc}$ . Для проведения эксперимента серию градуировочных растворов, приготовленную на основе ГСО 8180-2002, и АС на основе ОСО 95 682-2005П, последовательно разбавляли до содержания урана в растворе от  $2$  до  $0.1 \text{ г/л}$ . В соответствии с рекомендациями ИЮПАК [41] оценку пределов обнаружения проводили по 3-сигма критерию при многократном измерении фоновых сигналов растворов «холостых» образцов при выбранных оптимальных параметрах работы спектрометров (табл. 4, 5). В качестве «холостых» образцов использовали растворы, содержащие уран ( $0.1; 0.25; 0.5; 0.75; 1; 1.5$  и  $2 \text{ г/л}$ ), приготовленные на основе уранил-

фторида. Полученные значения массовых долей <sup>99</sup>Tc в АС, а также рассчитанные значения ОСКО 10 результатов параллельных определений содержания <sup>99</sup>Tc в АС и предела обнаружения <sup>99</sup>Tc представлены в табл. 7.

Как видно из представленных данных, увеличение степени разбавления образца приводит к ухудшению аналитических характеристик. Как и следовало ожидать, при использовании магнитосекторного масс-спектрометра Element 2 обеспечивается на порядок более низкий предел обнаружения <sup>99</sup>Tc (0.02 нг/г) по сравнению с пределом обнаружения, достигаемым при использовании квадрупольного масс-спектрометра XSeries II. Учитывая полученные данные, необходимо отметить, что для обеспечения «жестких» требований стандарта ASTM C787 [1] необходимо проводить разбавление образца до содержания урана в растворе не менее 0.5 г/л и выполнять измерение на масс-спектрометре Element 2, либо не менее 1 г/л и выполнять измерение на масс-спектрометре XSeries II.

Возможность достижения наименьших пределов обнаружения при использовании квадрупольных масс-спектрометров может быть обеспечена после устранения матричного влияния, например, путем экстракционно-хроматографического разделения урана и <sup>99</sup>Tc.

### Экстракционно-хроматографическое разделение урана и <sup>99</sup>Tc

Основой для количественного определения содержания <sup>99</sup>Tc, предполагающего предварительное экстракционно-хроматографическое разделение на смоле UTEVA, послужил метод, который уже использовали авторы работы [30] для определения содержания 32 примесей в ГФУ. Механизм сорбции на смоле UTEVA основан на образовании прочных комплексных соединений урана с молекулами диамилламилфосфоната. По разработанной ИСП-МС методике анализа ГФУ [30] был проанализирован модельный раствор, приготовленный на основе ОСО 95 681-2005П, содержащий 5 нг/г <sup>99</sup>Tc, по следующей схеме:

- разбавление раствора до содержания урана в нем 50 г/дм<sup>3</sup> на фоне 5 моль/л азотной кислоты;

- отбор аликвоты раствора (0.5 мл), содержащий 25 мг урана на фоне 5 моль/л азотной кислоты;
- введение отобранной аликвоты с помощью перистальтического насоса Gilson в хроматографическую колонку со смолой UTEVA;
- элюирование <sup>99</sup>Tc из колонки 5 моль/л раствором азотной кислоты;
- порционный сбор элюата на выходе из колонки;
- ИСП-МС детектирование <sup>99</sup>Tc и урана в элюате.

Максимальное количество урана, равное 25 мг, введенное в колонку со смолой UTEVA объемом 2 мл, ограничено необходимостью обеспечения высокой степени извлечения урана (99.98 %) [30].

На рис. 4 приведена зависимость массы <sup>99</sup>Tc от числа свободных объемов колонки, равного 1.3 мл. Из приведенной на рис. 4 зависимости видно, что при введении модельного образца объемом 0.5 мл, для вымывания <sup>99</sup>Tc из колонки со смолой UTEVA необходим объем элюента (5 моль/л HNO<sub>3</sub>) эквивалентный трем свободным объемам колонки (3.9 мл). Масса урана в собранном объеме элюата не превысила 0.01 мг. Это подтверждает, что при выбранных условиях колонкой удерживается 99.98 % введенного урана.

Оптимальные условия разделения урана и <sup>99</sup>Tc на смоле TEVA необходимо было выбрать экспериментальным путем, ввиду отсутствия подобных данных для анализа урановых материалов. Изучение практического применения смолы TEVA [1, 25, 26] показало, что экстракционно-хроматографическое разделение урана и <sup>99</sup>Tc на колонке со смолой TEVA основано на селективном поглощении и удерживании смолы <sup>99</sup>Tc в азотнокислом растворе (0.1-1 моль/л), в то время как уран в этих условиях практически не сорбируется. Элюирование <sup>99</sup>Tc из колонки возможно при использовании более концентрированных растворов азотной кислоты (более 5 моль/л). Эксперимент по выбору оптимальных условий экстракционно-хроматографического разделения на смоле TEVA был выполнен с использованием модельного раствора, содержащего 287 г/дм<sup>3</sup> урана, что соответствует средней концентрации урана в образцах гидролизованного ГФУ, и 0.87 нг/г <sup>99</sup>Tc в среде 0.1 М HNO<sub>3</sub>, по следующей схеме:

Таблица 7

Параметры процедуры прямого ИСП-МС определения содержания <sup>99</sup>Tc при  $n = 10$  и  $P = 0.95$

Прибор	Параметр	Массовая концентрация урана, г/л						
		0.1	0.25	0.5	0.75	1	1.5	2
XSeries II	Массовая доля <sup>99</sup> Tc в АС, нг/г	4.0	4.5	4.5	5.1	4.9	5.0	5.0
	ОСКО, %	20	15	10	7	5	5	5
	Предел обнаружения, нг/г	2.6	2.4	1.6	0.8	0.35	0.35	0.30
Element 2	Массовая доля <sup>99</sup> Tc в АС, нг/г	4.5	4.5	4.7	4.7	4.9	4.9	4.8
	ОСКО, %	11	10	9	7	4	3	3
	Предел обнаружения, нг/г	0.7	0.4	0.2	0.06	0.03	0.03	0.02



- отбор аликвоты раствора (0.5 мл), содержащий 144 мг урана;
- введение отобранной аликвоты с помощью перистальтического насоса Gilson в хроматографическую колонку со смолой TEVA;
- элюирование урана раствором азотной кислоты (0.1; 0.5; 1 моль/л);
- порционный сбор элюата на выходе из колонки;
- элюирование <sup>99</sup>Tc раствором азотной кислоты (4; 5; 6 моль/л);
- порционный сбор элюата на выходе из колонки;
- ИСП-МС детектирование <sup>99</sup>Tc и урана в элюате.

На рис. 5, а приведена зависимость массы урана от числа свободных объемов колонки (1.3 мл), а на рис. 5, б – зависимость массы <sup>99</sup>Tc от числа свободных объемов колонки. Из рис. 5, а видно, что увеличение концентрации азотной кислоты в элюенте ведет к смещению хроматографического пика урана. При элюировании из колонки урана 0.1 моль/л раствором азотной кислоты необходим объем элюата, эквивалентный восьми свободным объемам колонки (10.4 мл). Из приведенных на рис. 5, б зависимостей видно, что при использовании в качестве элюента 5 моль/л азотной кислоты для вымывания <sup>99</sup>Tc минимально потребуется объем, эквивалентный восьми свободным объемам колонки (10.4 мл). Масса урана в собранном объеме элюата не превысила 0.005 мг.

Эффективность разделения урана и <sup>99</sup>Tc, оцененная по величине химического выхода <sup>99</sup>Tc, была экспериментально доказана методом «введено-найдено» (табл. 8). Для этого АС объемом 0.5 мл, приготовленные на основе ОСО 95 681-2005П, а также на основе уранилфторида с добавкой аликвоты рабочего эталона, содержащие по (0.125 ± 0.005) мкг <sup>99</sup>Tc, проводили через все стадии экстракционно-хроматографического разделения на смолах UTEVA и TEVA. Химический выход <sup>99</sup>Tc при соблюдении выбранных условий разделения составил 99 %.

**Аналитические характеристики методик**

Полученные результаты показали, что определение содержания <sup>99</sup>Tc в урановых материалах на требуемом уровне может быть реализовано тремя путями:

- прямое ИСП-МС определение из растворов, содержащих от 0.5 до 1 г/л урана;
- ИСП-МС определение из разбавленных растворов ГФУ, содержащих 50 г/л урана, после предварительного экстракционно-хроматографического разделения урана и <sup>99</sup>Tc на смоле UTEVA;
- ИСП-МС определение из гидролизованного ГФУ после предварительного экстракционно-хроматографического разделения урана и <sup>99</sup>Tc на смоле TEVA.

Блок-схемы предлагаемых методик представлены на рис. 6, аналитические характеристики – в табл. 2.

Следует отметить, что разработанные методики, предполагающие экстракционно-хромато-

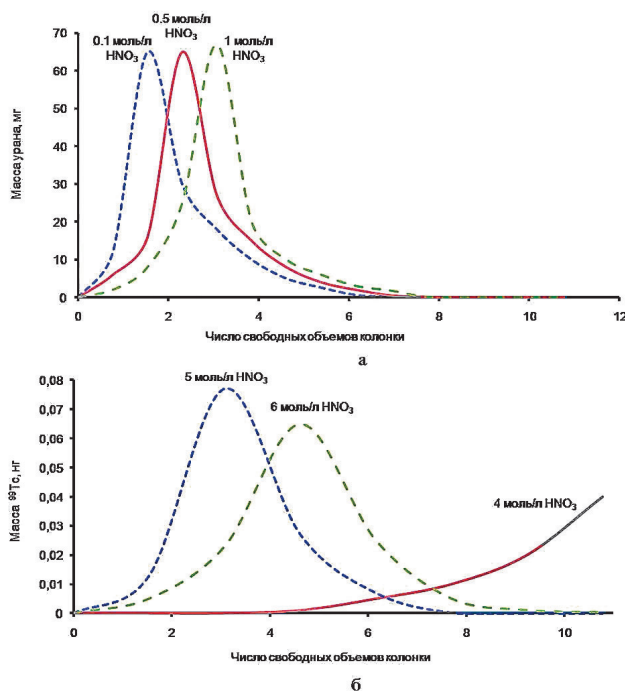


Рис. 5. Кривые элюирования: а – урана; б – <sup>99</sup>Tc (смола TEVA)

**Таблица 8**

Результаты определения содержания <sup>99</sup>Tc в АС, при n = 10 и P = 0.95

Смола	Масса <sup>99</sup> Tc, нг		Химический выход, %
	Введено	Найдено	
UTEVA	0.125 ± 0.005	0.124 ± 0.009	99
TEVA		0.125 ± 0.009	99

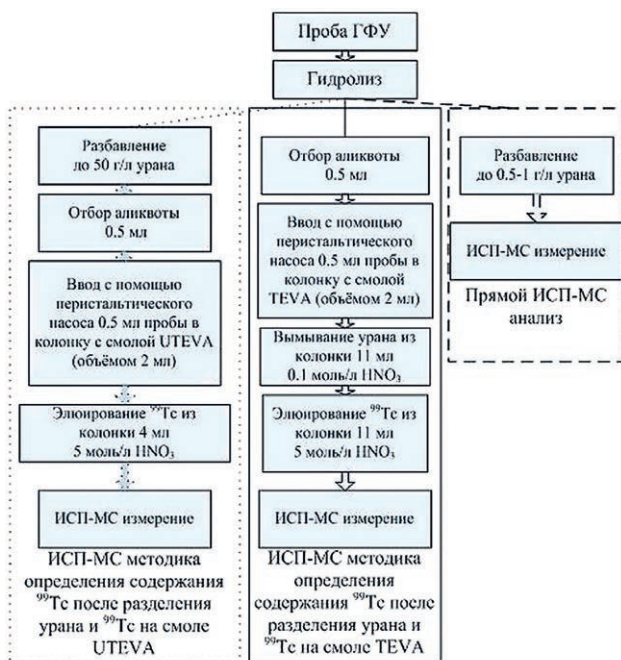


Рис. 6. Блок-схемы разработанных методик определения <sup>99</sup>Tc в урановых материалах

графическое разделение урана и  $^{99}\text{Tc}$ , могут быть автоматизированы при использовании единого измерительного комплекса, включающего в себя последовательно соединенные автосамплер, проточно-инжекционную систему и масс-спектрометр XSeries II. Управление этим комплексом осуществляется по разработанному алгоритму, реализованному в программном обеспечении масс-спектрометра. Детектирование  $^{99}\text{Tc}$  в элюате осуществляется по массе 99 а.е.м. в режиме реального времени (Transient TRA).

Достигнутые аналитические характеристики разработанных методик обеспечивают определение содержания  $^{99}\text{Tc}$  в соответствии с современными требованиями, предъявляемыми к урановым материалам [1-5]. Как и следовало ожидать, наименьшая величина предела обнаружения достигается при измерении на масс-спектрометре Element 2. Причем следует отметить, что достигаемый по прямой методике предел обнаружения сопоставим с радиометрической методикой [8], а предел обнаружения, достигаемый после предварительного экстракционно-хроматографического разделения на рассмотренных смолах, на 2-3 порядка ниже. Достигнутый предел обнаружения  $^{99}\text{Tc}$  по методике, предполагающей предварительное отделение урана на смоле UTEVA и последующее ИСП-МС измерение на квадрупольном масс-спектрометре, сопоставим с радиометрической методикой и в 3 раза ниже предела обнаружения, достигнутого в подобной методике стандарта ASTM C1771 [1]. Использование методики, предполагающей разделение на смоле TEVA и последующее ИСП-МС измерение на квадрупольном масс-спектрометре, обеспечивает предел обнаружения меньший на порядок по сравнению с радиометрической методикой [8]. Однако следует отметить, что указанная методика предполагает выполнение одноэлементного анализа.

Полученные аналитические характеристики подтверждают возможность расширения перечня элементов, определяемых по существующим прямым ИСП-МС методикам анализа урановых материалов [31, 42, 43], предполагающим предварительное разбавление образца ГФУ до содержания в нём 1 г/л урана, и методике, предполагающей предварительное отделение урана на смоле UTEVA [30], включив в них  $^{99}\text{Tc}$ , что позволит унифицировать систему аналитического контроля качества урановых материалов.

Следует добавить, что при выполнении ИСП-МС измерения аналитического сигнала  $^{99}\text{Tc}$  рекомендуется учитывать спектральные наложения изотопа  $^{98}\text{Ru}$  и иона  $^{98}\text{Mo}^{\text{I}}\text{H}^+$ , используя математическую коррекцию [11].

Правильность разработанных методик подтверждена методом «введено – найдено» путем многократного ( $n = 10$ ) определения содержания  $^{99}\text{Tc}$  в стандартном образце состава уранилфторида ОСО 95 681-2005П, аттестованного по массовой доле  $^{99}\text{Tc}$  ( $5.00 \pm 0.27$ ) нг/г, (табл. 7, 8). Харак-

теристика случайной составляющей погрешности ОСКО сопоставима с аттестованными методиками анализа урановых материалов [8, 10].

Представленные в табл. 2 характеристики методик определения содержания  $^{99}\text{Tc}$  в урановых материалах показали явное преимущество разработанных методик по сравнению с существующими. Трудоемкость и продолжительность разработанных экстракционно-хроматографических методик определения содержания  $^{99}\text{Tc}$  в урановых материалах значительно ниже по сравнению с методиками, предполагающими экстракционное отделение урана, и сопоставимы с прямыми методиками анализа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее подходящим вариантом определения содержания  $^{99}\text{Tc}$  в урановых материалах является методика прямого ИСП-МС определения на масс-спектрометре Element 2 после предварительного разбавления образца. В качестве альтернативного варианта возможно использование методики определения содержания  $^{99}\text{Tc}$  на квадрупольном масс-спектрометре XSeries II после предварительного экстракционно-хроматографического разделения  $^{99}\text{Tc}$  и урана на смоле UTEVA в случае необходимости проведения многоэлементного анализа или на смоле TEVA в случае необходимости определения только технеция.

Разработанные методики после прохождения метрологической аттестации могут быть внедрены в систему аналитического контроля качества урановых материалов, действующих на предприятиях атомной отрасли. Учитывая, что методики сопоставимы по трудоемкости и длительности, выбор методики зависит от оснащенности лаборатории аналитическим оборудованием и материалами, а также от поставленной аналитической задачи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. ASTM International. Standards worldwide. [Электронный ресурс]: <http://www.astm.org> (дата обращения 27.06.2013).
2. Урана гексафторид, обогащенный изотопом уран-235 от 1.0 до 5.0 %: технические условия ТУ 95.466-2007. М.: ВНИИХТ, 2007. 22 с.
3. Урана гексафторид сырьевой сублиматного производства: технические условия ТУ 95.2523-2011. М.: ВНИИХТ, 2011. 26 с.
4. Урана гексафторид сырьевой разделительного производства: технические условия ТУ 95.2524-94. М.: ВНИИХТ, 1994. 15 с.
5. Murata M. Reprocessed uranium experience on conversion and enrichment in Japan // Proc. Technical Committee Meeting held in Vienna (Austria), August. 2007. ISBN 978-92-0-157109-0. ISSN 1684-2073. 202 с.
6. Спицын В.И., Кузина А.Ф. Технеций. М.: Наука, 1981. 210 с.
7. Определение  $^{99}\text{Tc}$  в водных растворах различного катионного состава с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой

- Varian 725-ES / Н.В. Сапожникова [и др.] // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 6. С. 542-545.
8. Отраслевая инструкция ОИ 001.471-2009. Технеций-99. Методика радиометрического определения в закиси-окси и гексафториде. Новоуральск: УЭХК, 2009. рсФР.31.2009.00456. 45 с.
  9. Chu N.Y., Foldstein J. Radiochemical determination of technetium-99 // *Talanta*. 1984. V. 3, № 10A. P. 809-813.
  10. Отраслевая инструкция ОИ 001.575-2009. Технеций-99. Методика масс-спектрометрического с индуктивно-связанной плазмой определения содержания в гексафториде и закиси-окси урана. Новоуральск: УЭХК, 2009. рсФР.31.2009.00440. 38 с.
  11. Прямое (без предварительного радиохимического отделения) определение Тс-99 в урановых материалах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / А.В. Сапрыгин [и др.] // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 4. С. 410-416.
  12. Potter D. The Determination of Technetium in a Uranic Matrix Using ICP-MS // *Agilent Technologies*. Publication number 5965-5148EN. 2000. 5 с.
  13. Monoshima N., Sayad N. Determination of Tc-99 in coastal seawater collected in Fukuoka // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1995. V. 197, № 2. P. 245-251.
  14. Richter R.C., Koirtjohann S.R., Jurisson S.S. Determination of technetium-99 in aqueous solutions by inductively coupled plasma mass spectrometry: effects of chemical form and memory // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V. 12, № 5. P. 557-562.
  15. Ihsannullah K. Significance and initial investigations for the separation of molybdenum from the anion exchange resin prior to technetium analysis by ICP-MS // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1995. V. 191, № 1. P. 67-73.
  16. Медведева И.Б., Кузнецова Н.А., Ровный С.И. Сорбция Тс(VII) волокнистыми сорбентами // *Атомная энергия*. 2003. Т. 94, № 5. С. 367-374.
  17. Optimization and application of ICP-MS and alpha-spectrometry for determination of isotopic ratios of depleted uranium and plutonium in samples collected in Kosovo / S.F. Boulyga [et al.] // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. V. 16, № 11. P. 1283-1289.
  18. Technetium-99 distribution in Pacific Ocean / N. Monoshima [et al.] // *Radiochimia*. 1977. V. 39, № 4. P. 321-324.
  19. Richter R. C., Koirtjohann S. R., Jurisson S. S. Determination of technetium-99 in aqueous solutions by inductively coupled plasma mass spectrometry: effects of chemical form and memory // *J. Anal. At. Spectrom.* 1997. V. 12, № 5. P. 557-562.
  20. Alvarado J. S., Erikson M. D. Determination of long-lived radioisotopes using electrothermal vaporization inductively coupled plasma // *J. Anal. At. Spectrom.* 1996. V. 11, № 10. P. 923-928.
  21. Beals D. M. Determination of technetium-99 in aqueous samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996. V. 204, № 2. P. 253-263.
  22. Smith M. R., Wyse E. J. Radionuclide detection and analysis: a comparison of radiation counting and mass-spectrometric (ICP-MS) capabilities // *Materials of the 38th ASMS conference on mass spectrometry and allied topics*. 1990. V. 1735. P. 1439-1440.
  23. Ihsanullah K. Methods for the separation of technetium from ruthenium for inductively coupled plasma mass spectrometry // *Separation Science and Technology*. 1994. V. 29, № 6. P. 781-797.
  24. Отраслевая инструкция ОИ 001.542-2002. Технеций-99. Методика масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения в ЗОУ и ГФУ. Новоуральск: УЭХК, 2002. 35 с.
  25. Separation of Tc-99 in soil and plant sample collected around the Chernobyl reactor using a Tc-selective chromatographic resin and determination of nuclide by ICP-MS / S. Uchida [et al.] // *Appl. Rad. Isot.* 2000. V. 53, № 1-2. P. 69-73.
  26. Tc-99 Faster than ever // *Eichrom Ideas*. 1998. V. 5. № 2. P. 2.
  27. Horwitz E. P., Chiarizia R., Dietz M. L., Diamond H. Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography // *Anal. Chim. Acta*. 1993. V. 281, № 2. P. 361-372.
  28. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: Application to the characterization of high-level nuclear waste solutions / E.P. Horwitz [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 1995. V. 310, № 1. P. 63-78.
  29. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography / E.P. Horwitz [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. 1992. V. 266, № 1. P. 25-37.
  30. Разработка масс-спектрометрической с индуктивно-связанной плазмой методики анализа гексафторида урана с хроматографическим разделением урана и примесей на колонке со смолой UTEVA / В.М. Голик [и др.] // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15, № 2. С. 174-181.
  31. Голик В.М., Кисель Т.А., Трелачев С.А. Определение содержания примесей в урановых материалах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Масс-спектрометрия*. 2005. Т. 2, № 4. С. 291-296.
  32. Evans E.H., Caruso J.A. Optimization strategies for the reduction of non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochimica Acta*. 1992. V. 47B, № 8. P. 1001-1012.
  33. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А. Твердофазные экстрагенты для концентрирования и разделения радионуклидов. Новые возможности // *Радиохимия*. 2011. Т. 53, № 1. С. 34-41.
  34. Evans E.K, Giglio J.J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review // *J. Anal. At. Spectrom.* 1993. V. 8, № 1. P. 1-18.
  35. Tan S. H., Horlick G. Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1987. V. 2. № 8. P. 745-763.
  36. Agatemor C., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review // *Analytica Chimica Acta*. 2011. V. 706, № 1, P. 66-83.
  37. Wang J., Shen W.-L., Sheppard B. S., Evans E. H., Caruso J. A., Fricke F. L. Effect of ion-lens tuning and flow injection on non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1990. V. 5, № 6. P. 445-449.
  38. Wang J., Evans E. H., Caruso J. A. Minimization of non-spectroscopic matrix interferences for the determination of trace elements in fusion samples by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.* 1991. V. 6, № 8. P. 605-608.
  39. Evans E. H., Caruso J. A. Optimization strategies for the reduction of non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1992. V. 47, № 8. P. 1001.
  40. Карандашев В. К., Лейкин А. Ю., Жерноклеева К. В. Снижение матричного эффекта в ИСП-МС за счет оптимизации настроек ионной оптики // *Журнал аналитической химии*. 2014. Т. 69, № 1. С. 1-9.

41. Бланк А.Б. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: «Институт монокристаллов». 2005. 305 с.  
 42. Определение В, Si, P, S, Cl и Br в урановых материалах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.М. Голик [и др.] // Масс-спектрометрия. 2010. Т. 7, № 1. С. 29-34.

43. Голик В.М., Тrepачев С.А., Кисель Т.А. Использование масс-спектрометрии с ИСП для определения содержания Th, Sm, Eu, Gd, Dy в урановых материалах // Сборник ВАИТ. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Техническая физика и автоматизация. 2006. Вып. 60. С. 123-129.

## QUANTITATIVE DETERMINATION OF TECHNETIUM ISOTOPE ( $^{99}\text{Tc}$ ) IN URANIUM MATERIALS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS-SPECTROMETRY

S.L. Ivanov<sup>1</sup>, N.V. Kuzmina<sup>1</sup>, A.Yu. Leykin<sup>2</sup>, A.V. Prosviryakova<sup>1</sup>,  
 A.V. Saprygin<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Open Joint Stock Company «Ural Electrochemical Integrated Plant (JSC «UEIP») ul. Dzerzhinskogo, 2, Novouralsk, 624130, Russian Federation  
 prosviryakova\_av@mail.ru

<sup>2</sup>Moscow representative office INTERTECH Corporation  
 Leninsky prospekt, 55/1, b.2, Moscow, 119333, Russian Federation

<sup>3</sup>FSAEI HPE «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin» ul. Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

### Abstract

The methods for the quantitative determination of technetium isotope ( $^{99}\text{Tc}$ ) in uranium materials based on inductively coupled plasma mass-spectrometry are described. The results of the investigation of uranium matrix effect on the analytical signal of  $^{99}\text{Tc}$  for two mass-spectrometer models are presented. Different approaches for the quantification of  $^{99}\text{Tc}$  in uranium materials are investigated including direct analysis and analysis with preliminary uranium separation. The methods for the quantification of  $^{99}\text{Tc}$  consisting of chromatographic separation of uranium and  $^{99}\text{Tc}$  using UTEVA and TEVA resins with consequent ICP-MS detection were developed. The detection limits of the developed methods are within the range of 0.0006 to 0.02 ng/g U. The choice of optimum conditions for quantitative determination of  $^{99}\text{Tc}$  by direct ICP-MS analysis allowed avoiding «tough» ICP-MS operating conditions which consist in high forward power equal to 1600 W. The developed methods require much less time and effort compared to radiometry methods. The introduction of the developed methods allow improving the existing standards for the quality control of the uranium materials in nuclear industry.

**Keywords:** Inductively coupled plasma mass-spectrometry, technetium isotope, uranium fluorides, uranium oxides, chromatographic separation.

### REFERENCES

1. ASTM International. Standards worldwide. Available at: <http://www.astm.org> (accessed 27 June 2013).
2. Tekhnicheskie usloviia 95.466-2007. Urana geksaftorid ot 1.0 % do 5.0 % obogashcheniia po izotopu urana-235 [Specification 95.466-2007. Uranium hexafluoride enriched from 1.0 % to 5.0 %  $^{235}\text{U}$ ]. Moscow, VNIHT, 2007. 22 p. (in Russian)
3. Tekhnicheskie usloviia 95.2523-2011. Urana geksaftorid syr'evoi sublimatnogo proizvodstva [Specification 95.2523-2011. Feeding uranium hexafluoride of sublimate manufacture]. Moscow, VNIHT, 2011. 26 p. (in Russian)
4. Tekhnicheskie usloviia 95.2524-94 Urana geksaftorid syr'evoy razdelitel'nogo proizvodstva [Specification 95.2524-94. Feeding uranium hexafluoride of separate manufacture]. Moscow, VNIHT, 1994. 15 p. (in Russian)
5. Murata M. Reprocessed uranium experience on conversion and enrichment in Japan // Proc. Technical Committee Meeting held in Vienna (Austria). August. 2007. 202 p.
6. Spitsyn V.I., Kuzina A.F. Tekhnetsii [Technetium]. Moscow, Nauka, 1981. 210 p. (in Russian)
7. Sapozhnikova N.V., Naumova Ju.A., Egorova O.N., Lumpov A.A., Babin V.A. [Determination of  $^{99}\text{Tc}$  in a water solution with

- using optical emission spectrometry with inductively coupled plasma Varian 725-ES]. Radiohimija [Radiochemistry], 2012, vol. 54, no 6, pp. 542-545 (in Russian).
8. Otralevaia instruktsiia 001.471-2009. Tekhnetsii-99. Metodika radiometricheskogo opredeleniia v zakisi-okisi i geksaftoride [Standard 001.471-2009. Technetium-99. Standard test method for analysis of uranium uranic oxide and uranium hexafluoride by radiometry]. Novouralsk, UEIP, 2009. rsFR.31.2009.00456. 45 p. (in Russian)
9. Chu N. Y., Foldstein J. Radiochemical determination of technetium-99. Talanta, 1984, vol. 3, no. 10A, pp. 809-813.
10. Otralevaia instruktsiia 001.575-2009. Tekhnetsii-99. Metodika mass-spektrometricheskogo s induktivno-sviazanoi plazmoi opredeleniia soderzhaniia v geksaftoride i zakisi-okisi urana [Standard 001.575-2009. Technetium-99. Standard test method for analysis of uranium hexafluoride and uranium uranic oxide by inductively coupled plasma mass-spectrometry]. Novouralsk, UEIP, 2009. rsFR.31.2009.00440. 38 p. (in Russian)
11. Saprygin A.V., Golik V.M., Kisel T.A., Trepachev S.A. [Direct (without radiochemical separation) determination of Tc-99 in uranium materials by ICP-MS]. Analitika i kontrol' [Analytics and control], 2005, vol. 9, no. 4, pp. 410-416 (in Russian).

12. Potter D. The Determination of Technetium in a Uranic Matrix Using ICP-MS // *Agilent Technologies. Publication number 5965-5148EN*, 2000, 5 p.
13. Monoshima N., Sayad N. Determination of Tc-99 in coastal seawater collected in Fukuoka. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 1995, vol. 197, no. 2, pp. 245-251.
14. Richter R.C., Koirtzohann S.R., Jurisson S.S. Determination of technetium-99 in aqueous solutions by inductively coupled plasma mass spectrometry: effects of chemical form and memory. *J. Anal. At. Spectrom*, 1997, vol. 12, no. 5, pp. 557-562. doi: 10.1039/A606483C.
15. Ihsannullah K. Significance and initial investigations for the separation of molybdenum from the anion exchange resin prior to technetium analysis by ICP-MS. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 1995, vol. 191, no. 1, pp. 67-73.
16. Medvedeva I.B., Kuznetsova N.A., Rovnyi S.I. Sorbtсия [Tc(VII) sorption by fibrous sorbents]. *Atomnaia energiya* [Nuclear energy], 2003, vol. 94, no 5, pp. 367-374 (in Russian).
17. Boulyga S.F., Testa C., Desideri D., Becker J.S. Optimization and application of ICP-MS and alpha-spectrometry for determination of isotopic ratios of depleted uranium and plutonium in samples collected in Kosovo. *J. Anal. At. Spectrom*, 2001, vol. 16, no. 11, pp. 1283-1289. doi: 10.1039/B103178N.
18. Monoshima N., Sayad M., Kakiuchi H., Maeda Y. Technetium-99 distribution in Pacific Ocean. *Radiochimia*, 1977, vol. 39, no. 4, pp. 321-324.
19. Alvarado J. S., Erikson M. D. Determination of long-lived radioisotopes using electrothermal vaporization inductively coupled plasma. *J. Anal. At. Spectrom*, 1996, vol. 11, no. 10, pp. 923-928. doi: 10.1039/JA9961100923.
20. Beals D. M. Determination of technetium-99 in aqueous samples by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 1996, vol. 204, no. 2, pp. 253-263.
21. Smith M. R., Wyse E. J. Radionuclide detection and analysis: a comparison of radiation counting and mass-spectrometric (ICP-MS) capabilities. *Materials of the 38th ASMS conference on mass spectrometry and allied topics*, 1990, vol. 1735, pp. 1439-1440.
22. Ihsannullah K. Methods for the separation of technetium from ruthenium for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Separation Science and Technology*, 1994, vol. 29, no. 6, pp. 781-797.
23. Otrasleyvaia instruktsiia 001.542-2002. Tekhnetsii-99. Metodika mass-spektrometricheskogo s induktivno sviazanoi plazmoi opredeleniia v ZOU i GFU [Standard 001.542-2002. Technetium-99. Standard test method for analysis of uranium uranous uranic and oxide hexafluoride by inductively coupled plasma mass-spectrometry]. Novouralsk, UEIP, 2002, 45 p. (in Russian).
24. Uchida S., Tagami K. Separation of Tc-99 in soil and plant sample collected around the Chernobyl reactor using a Tc-selective chromatographic resin and determination of nuclide by ICP-MS. *Appl. Rad. Isot.*, 2000, vol. 53, no. 1-2, pp. 69-73.
25. Tc-99 Faster than ever. *Eichrom Ideas*, 1998, vol. 5, no. 2, pp. 2.
26. Horwitz E. P., Chiarizia R., Dietz M. L., Diamond H. Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 1993, vol. 281, no. 2, pp. 361-372.
27. Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R., Diamond H., Maxwell III S.L., Nelson M.R. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: Application to the characterization of high-level nuclear waste solutions. *Anal. Chim. Acta*, 1995, vol. 310, no. 1, pp. 63-78.
28. Horwitz E.P., Dietz M. L., Chiarizia R., Essling A. M., Graczyk D. Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 1992, vol. 266, no. 1, pp. 25-37.
29. Golik V.M., Golik S.V., Prosviryakova A.V., Saprygin A.V., Trepachev S.A. [Usage of UTEVA resin for separation of uranium and impurities produced non-volatile and volatile fluorides in uranium hexafluoride]. *Analitika i kontrol'* [Analytical and control], 2011, vol. 15, no 2, pp. 174-181 (in Russian).
30. Golik V.M., Kisel T.A., Trepachev S.A. [Quantitative determination of impurities in uranium materials by mass spectrometry with inductively coupled plasma]. *Mass-spektrometriia* [Mass spectrometry], 2005, vol. 2, no 4, pp. 291-296 (in Russian).
31. Evans E.H., Caruso J.A. Optimization strategies for the reduction of non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 1992, vol. 47B, no. 8, pp. 1001-1012.
32. Mokhodoeva O.B., Miasoedova G.V., Zakharchenko E.A. [Solid-phase extractants for radionuclide preconcentration and separation. New possibilities]. *Radiokhimiia* [Radiochemistry], 2011, vol. 53, no. 1, pp. 34-41 (in Russian).
33. Evans E.K, Giglio J.J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review. *J. Anal. At. Spectrom*, 1993, vol. 8, no. 1, pp. 1-18. doi: 10.1039/JA9930800001.
34. Tan S. H., Horlick G. Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom*, 1987, vol. 2, no. 8, pp. 745-763. doi: 10.1039/JA9870200745.
35. Agatemor C., Beauchemin D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Analytica Chim. Acta*, 2011, vol. 706, no. 1, pp. 66-83.
36. Wang J., Shen W.-L., Sheppard B. S., Evans E. H., Caruso J. A., Fricke F. L. Effect of ion-lens tuning and flow injection on non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom*, 1990, vol. 5, no. 6, pp. 445-449. doi: 10.1039/JA9900500445.
37. Wang J., Evans E. H., Caruso J. A. Minimization of non-spectroscopic matrix interferences for the determination of trace elements in fusion samples by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom*, 1991, vol. 6, no. 8, pp. 605-608. doi: 10.1039/JA9910600605.
38. Evans E. H., Caruso J. A. Optimization strategies for the reduction of non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta. Part B*, 1992, vol. 47, no. 8, pp. 1001-1010.
39. Karandashev V. K., Leikin A. Iu., Zhernokleeva K. V. [Reduction of matrix effects in ICP-MS by optimizing settings of ion optics]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of analytical chemistry], 2014, vol. 69, no. 1. pp. 1-9 (in Russian, unpublished).
40. Blank A.B. [Analytical chemistry in study and production of inorganic functional materials]. Kharkov, Institut monokristallov [Institute for Single Crystals], 2005, 305 p. (in Russian).
41. Golik V.M., Golik S.V., Trepachev S.A., Kuzmina N.V. [Determination of B, Si, P, S, Cl и Br in uranium materials by mass spectrometry with inductively coupled plasma]. *Mass-spektrometriia* [Mass spectrometry], 2010, vol. 7, no. 1, pp. 29-34 (in Russian).
42. Golik V.M., Trepachev S.A., Kisel T.A. [Determination of Th, Sm, Eu, Gd, Dy in uranium materials by mass spectrometry with inductively coupled plasma]. *Sbornik VANT. Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Tehnicheskaja fizika i avtomatizacija* [Collected volume VANT. Problems of atomic science and technologies. Technical physics and automatic], 2006, vol. 60, pp. 123-129 (in Russian).