

УДК 543.51:546.799+621.384.83

АНАЛИЗ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕРМОИОНИЗАЦИОННОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ, ОСНАЩЕННОМ МНОГОКАНАЛЬНЫМ ДЕТЕКТОРОМ ИОНОВ

© А.Г. Каменев, Ю.В. Куликов, В.С. Снятков, И.В. Чубинский-Надеждин

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург.

Поступила в редакцию 25 января 1999 г.

Применение на термоионизационном масс-спектрометре специально разработанной многоканальной системы детектирования ионов позволило использовать новую методику анализа, включающую целенаправленное фракционирование актинидов при испарении в источнике ионов. Благодаря этому существенно снижены пороги обнаружения актинидов в многокомпонентных пробах. При прямом анализе не подвергнутых очистке и радиохимической обработке растворов почвенной вытяжки с содержанием урана, близким к природному, загрязнения плутонием обнаруживаются на уровнях до 1 ppt; в микропробах (1–5 мкл) очищенных растворов пороги обнаружения актинидов около 0,1 ppt.

При определении содержания радиоактивных изотопов актинидов техногенного происхождения в объектах окружающей среды — плутония (238 , 239 , ^{240}Pu), нептуния (^{237}Np), америция (^{241}Am) и кюрия (242 , ^{244}Cm) — нередко требуется проведение анализов на уровне следовых количеств компонентов в пробе. Существуют различные методы элементного анализа актинидов в диапазоне концентраций от 10^{-9} г/г (ppb) до 10^{-12} г/г (ppt) и ниже [1]. К числу наиболее чувствительных относятся масс-спектрометрические методы, в том числе масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) [1–3]. Все они требуют предварительной подготовки многокомпонентных проб для обогащения анализируемым компонентом и/или удаления мешающих компонентов.

Относительно высокая вероятность образования положительных ионов актинидов путем термической (поверхностной) ионизации может обеспечить необходимую чувствительность метода термоионизационной масс-спектрометрии (ТИМС) при анализе на уровне следовых количеств в ультрамалых пробах. Для решения подобных задач необходимо использовать масс-спектрометры с многоканальными детекторами ионов [4–7].

На примере анализа модельных многокомпонентных проб, содержащих различные актиниды, в [8] было показано, что процесс испарения таких проб при работе источника ионов с термической ионизацией сопровождается фракционированием входящих в их состав актинидов, и это может быть использовано для улучшения пределов обнаружения и для идентификации некоторых изотопов актинидов. Применение так называемого ме-

тода полного выгорания пробы с интегрированием сигналов всех анализируемых изотопов от начала до конца испарения пробы [4, 9] позволило избежать ошибок в определении состава проб, связанных с фракционированием их компонентов.

Основная цель настоящей работы заключалась в определении порогов обнаружения актинидов в многокомпонентных пробах, которые могут быть достигнуты на термоионизационном масс-спектрометре, оснащённом многоканальной системой детектирования, позволяющей целенаправленно использовать процесс фракционирования актинидов при испарении. Для этого исследовались температурные режимы работы источника ионов с различными многокомпонентными пробами, проводилась градуировка прибора по стандартным пробам, оценивалась правильность метода. При прямом измерении следовых количеств актинидов представляли интерес следующие объекты анализа: 1) не подвергнутые очистке и радиохимической обработке растворы почвенной вытяжки с содержанием урана близким к природному, загрязненной плутонием на уровнях до 10^{-5} и меньше по отношению к урану; 2) микропробы благородных металлов без специальной пробоподготовки; 3) растворы со следовыми концентрациями актинидов, подобные пробам, анализируемым с использованием обычных масс-спектрометрических методик [1–3].

Исследования выполнялись на секторном магнитном масс-спектрометре МИ 1320 с термоионизационным источником ионов трехленточного типа. Прибор был оснащён разработанной нами позиционно-чувствительной системой детектирования ионов [10], которая обеспечивала одновременную регистрацию спектра в диапазоне масс от

M_{\min} до M_{\max} , удовлетворяющем соотношению $M_{\max} / M_{\min} = 1,07$. В состав системы входили детектор ионов электронно-оптического типа, состоящий из двух микроканальных пластин, люминесцентного экрана, объектива, матричного фотоувствительного прибора с зарядовой связью и электронная система управления, регистрации и обработки сигналов в реальном масштабе времени. Рабочая часть пространственной шкалы детектора в направлении дисперсии масс-анализатора содержала 340 каналов (около 40 мкм/канал). На единицу массы в области масс актинидов приходилось 20–21 каналов детектора, а разрешающая способность по массе составляла от 800 до 2000 на уровне 50% амплитуды спектрального пика в зависимости от степени открытия входной щели масс-анализатора. Собственные шумы системы детектирования не превышали 0,01 имп/с на спектральный пик в области масс актинидов. Время накопления спектра в режиме счета ионов обычно устанавливалось в диапазоне 5–100 с, накапливалось до 200 спектров.

Для калибровки прибора в качестве исходных стандартных проб использовались растворы урана, плутония и нептуния в HNO_3 с концентрациями 3,5 ppb, 1,0 ppb (^{239}Pu) и 0,7 ppb (^{237}Np), соответственно. Калибровочные растворы с меньшими концентрациями актинидов получали путем последовательного разбавления исходных проб дистиллированной водой и азотной кислотой. Модельные пробы, подготовленные на основе почвенной вытяжки, получали следующим образом: 50 г золы, образовавшейся при термической обработке почвы, растворяли в 50 мл 7,5 М HNO_3 и добавляли KBrO_3 . Затем в полученный раствор вносили уран и плутоний и осуществляли 10 кратное разбавление дистиллированной водой. В результате концентрации урана и плутония составляли, соответственно, около 0,2 ppt и 1 ppt. Пробы, приготовленные таким способом, являются хорошими моделями реальных проб объектов окружающей среды, загрязненных плутонием [1]. Пробы золота и серебра готовили, растворяя 3–6 мг металла из археологических образцов в 1 мл царской водки (Au) или азотной кислоты (Ag) с последующим разбавлением в 3 раза дистиллированной водой. Используемые при пробоподготовке реагенты и вода контролировались предварительно на содержание микропримесей U, Np и Pu.

Было обнаружено только присутствие урана на уровне 10–30 ppt. При проведении экспериментов объем пробы, наносимой на испарители, составлял от 0,5 до 5 мкл.

Методика проведения измерений была аналогична предложенной нами в работе [8]. С момента включения нагрева испарителей начиналась регистрация масс-спектра в диапазоне масс от 227 а.е.м. до 243 а.е.м., которая осуществлялась позиционно-чувствительным детектором. До начала появления в спектре изотопов актинидов происходил отжиг пробы для уменьшения фоновых линий, длительность и температурный режим которого зависели от типа пробы. При появлении в спектре линий изотопов актинидов температурно-временной режим процесса испарения изменялся в зависимости от интенсивностей присутствующих в спектре линий изотопов актинидов. При этом фактически требовалось обеспечить регистрацию набора спектров, в которых наблюдались приемлемые значения отношения пик/фон. Количественная информация о содержании актинидов в пробе — интегральный спектр — вычислялась на основании обработки массивов частных спектров, на которых изотопы данных актинидов зафиксированы от момента появления до исчезновения вследствие полного выгорания.

Применяемые при количественных оценках коэффициенты использования пробы определялись для урана, нептуния и плутония по результатам анализа исходных стандартных проб. Правильность предложенной методики измерения следовых количеств актинидов подтверждается сопоставлением результатов анализов примесей в стандартных пробах, выполненных на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (PLASMA QUAD 3) и на нашем ТИМС-приборе. Результаты измерения исходной стандартной пробы плутония двумя методами приведены в таблице 1.

Концентрация ^{239}Pu при анализе методом ТИМС считалась известной. В этой пробе обнаружены примеси урана, ^{240}Pu и америция. Видно, что имеет место хорошее согласие между данными двух методов (концентрация америция была оценена по чувствительности ТИМС-прибора к плутонию). При анализе методом ИСП-МС все четыре изотопа присутствовали в спектре в течение всего времени поступления раствора пробы в источник ионов. В методе ТИМС благодаря различию в скоростях испарения наблюдаются доста-

Таблица 1. Результаты измерения стандартной пробы Pu двумя методами

	U-238	Pu-239	Pu-240	Am-241
Метод ИСП-МС	0,17 ppb	1,0 ppb	48 ppt	2 ppt
Метод ТИМС	0,18 ppb	1,0 ppb	47 ppt	2 ppt

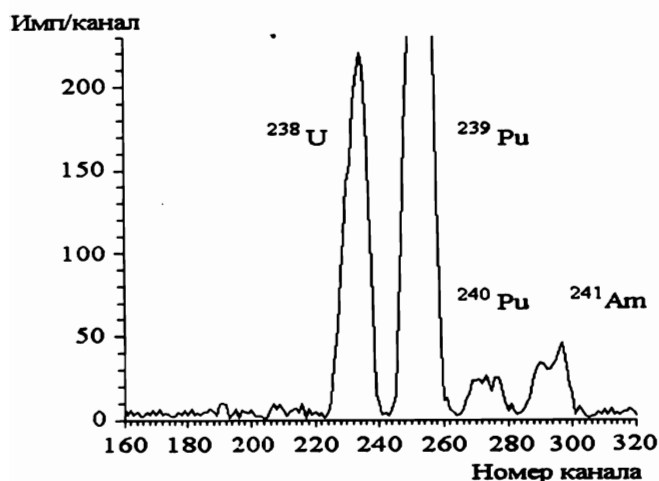


Рис. 1. Масс-спектр пробы Pu с концентрацией 1 ppb при температуре испарителей 950 °С.

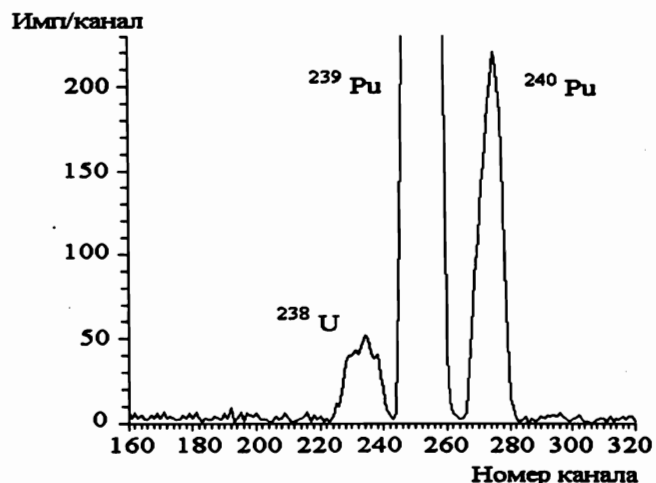


Рис. 2. Масс-спектр пробы Pu с концентрацией 1 ppb при температуре испарителей 1500 °С.

точно локализованные температурные интервалы, которые соотносятся с преимущественным испарением каждого из актинидов. Таблица 2, рис. 1 и рис. 2 показывают изменения в соотношениях между интенсивностями линий изотопов актинидов для различных температурных диапазонов испарения. Отношение $^{239}\text{Pu} / ^{240}\text{Pu}$ остается постоянным до полного выгорания плутония из пробы. Наблюдаются два диапазона температур испарения, которые характеризуются относительным обогащением спектра изотопами урана. Причина этого может заключаться в том, что в пробе при ее нанесении на испаритель, нагревании и испарении в вакууме происходят сложные процессы, приводящие к образованию химических соединений урана с различной упругостью паров.

На рис. 1 и рис. 2 приведены частные масс-спектры при двух температурах испарения: 950 °С, отвечающей максимальной величине сигнала америция, и 1500 °С, когда максимален сигнал плутония. Объем нанесенной пробы составлял 0,5 мкл, время накопления каждого частного спектра 100 с. Полное время выгорания ^{239}Pu около 1000 с, а ^{241}Am — 300 с. Наблюдаемое в спектре рис. 1 отношение пик/фон для ^{241}Am приблизительно на порядок превышает наблюдаемое в спектре, полу-

ченном методом ИСП-МС.

Проверка сохранения чувствительности по мере снижения концентраций актинидов, калибровка и оценка порогов обнаружения проводились при анализе разбавленных стандартных проб. В качестве критерия обнаружения компонента в пробе было выбрано одновременное выполнение двух условий: 1) отношение пик/фон не менее 1; 2) при анализе калибровочной пробы с данной концентрацией компонента деградация коэффициента использования пробы (чувствительности) не превышает 50%. На рис. 3 представлен частный масс-спектр пробы с концентрацией плутония около 0,1 ppb. Объем нанесенной на испарители пробы составлял 2 мкл, время накопления частного спектра 100 с. Полное время выгорания ^{239}Pu около 300 с.

Порог обнаружения плутония в подобных пробах, не содержащих значительного количества компонентов, вызывающих возрастание фона, составил приблизительно 0,05 ppb. При тех же условиях порог обнаружения нептуния был оценен на уровне 0,15 ppb. Экспериментально определенный порог обнаружения урана был ограничен уровнем его фонового содержания в используемых реагентах (10–30 ppb), в то время как ожидаемое значение составляет 0,1–0,2 ppb.

Таблица 2. Изменения максимальной скорости счета (имп./с) в зависимости от температуры испарения пробы

Температура, °С	U	Pu	Am	Фон
600–800	40	14	0,5	0,7
900–1100	8	120	3	0,5
1300–1500	3	360	0,2	0,4
1700–1850	55	22	0	0,6

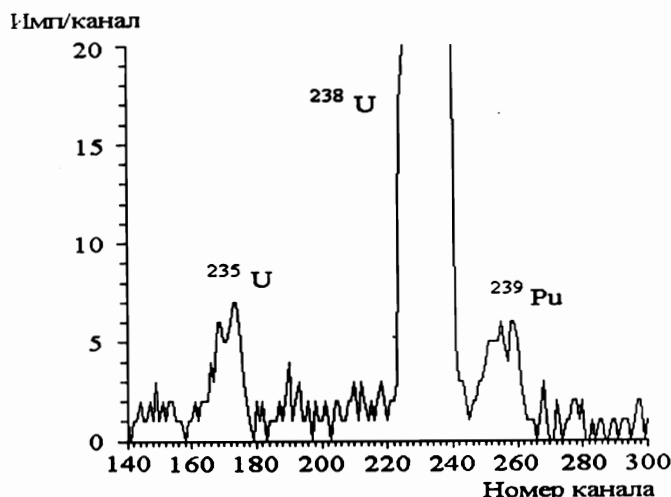


Рис. 3. Масс-спектр пробы Pu с концентрацией 0,1 ppt. Температура испарителей 1400–1600°C (максимальный сигнал Pu).

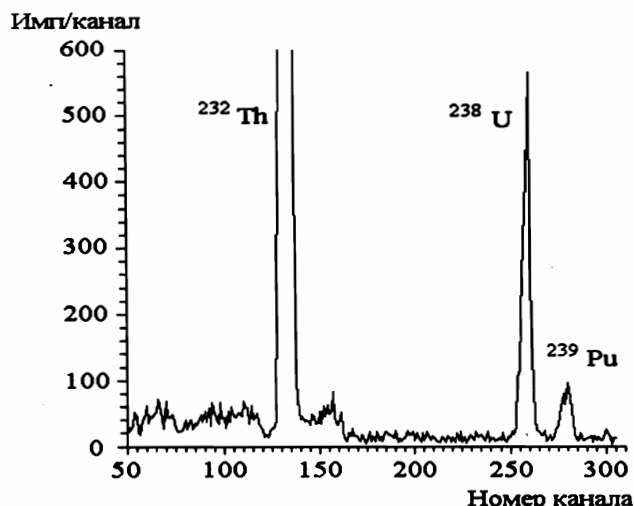


Рис. 4. Масс-спектр пробы, приготовленной на основе почвенной вытяжки. Температура испарителей 1650 °С (максимальный сигнал Pu). Объем пробы 4 мкл. Время накопления частного спектра 50 с.

На рис. 4 приведен частный масс-спектр пробы, приготовленной на основе почвенной вытяжки, при температуре испарителей 1650°C. Спектр характеризуется повышенным уровнем фона, который связан со сложным составом пробы. Проба выдерживалась около 3 часов при температурах испарителей менее 1200°C для снижения уровня фона и уменьшения его зависимости от температуры. Это позволило сравнительно быстро поднимать температуру в диапазоне интенсивного испарения плутония и обеспечить приемлемое отношение пик/фон.

Величина сигнала плутония, концентрация которого составляла около 1 ppt, иллюстрирует достижимый уровень порога обнаружения в многокомпонентных пробах, не подвергнутых какой-либо очистке и/или концентрированию. Напомним, что концентрация только урана более, чем на пять порядков превышала концентрацию плутония.

Анализ микропроб золота и серебра, взятых с археологических находок, проводился с целью определения содержания естественного урана в зависимости от происхождения и возраста образцов. Обнаружено, что концентрация урана в растворах проб колеблется от 20 ppt до 200 ppt, что соответствовало концентрации в исходных пробах металлов в пределах от 3 ppt до 0,11 ppt.

При анализе растворов золота в спектре активных наблюдались также две линии со значениями масс 237 а.е.м. и 241 а.е.м. Идентификация линий 237 и 241 а.е.м. затруднена. Уточнение положения пика 237 а.е.м. при повышенном до 2000 разрешении масс-спектрометра показало, что он

сдвинут относительно известного положения линии изотопа ^{237}Np более, чем на 0,1 а.е.м. в сторону меньших масс. Отношение интенсивностей линий 237/241 на протяжении периода их одновременной регистрации составляло 35–55. Ограниченная точность оценок отношения интенсивностей связана с малым значением потока ионов: число зарегистрированных ионов в линии 241 а.е.м. было вблизи порога обнаружения. В качестве одного из возможных предположений, базирующегося на оценках положения спектральных пиков и отношении интенсивностей, можно считать, что эти линии отвечают иону состава AuCa. Отношение изотопов $^{40}\text{Ca} / ^{44}\text{Ca}$ составляет 46,6. На долю остальных изотопов Ca приходится менее 1%, поэтому другие линии изотопов соединения AuCa не могли быть обнаружены.

При работе с растворами золота были зарегистрированы положительные ионы золота. Этот элемент обладает сравнительно высоким потенциалом ионизации (9,2 эВ), поэтому коэффициент поверхностной ионизации золота очень мал. При ограниченном количестве элемента в пробе поток ионов золота недостаточен для регистрации обычными системами детектирования. В проведенных экспериментах концентрация золота в растворе составляла порядка миллиграмма на миллилитр. Суммарное количество ионов золота, зарегистрированных при полном испарении пробы, составило $(3-10) \cdot 10^4$ в зависимости от объема наносимой пробы. Вычисленный нами коэффициент использования пробы по золоту составил $5,4 \cdot 10^{-12}$. Оценка порога обнаружения дала значение порядка 1 ppt. Можно ожидать достижения такой же чувствительности при определении микроконцен-

траций других благородных металлов: платины (потенциал ионизации 8,9 эВ) и иридия (9,1 эВ).

Обобщая приведенные выше результаты, можно сделать следующие выводы. Предложенная аппаратно-методическая реализация ТИМС при определении следовых количеств актинидов обеспечивает пределы обнаружения порядка 0,1 ppt для плутония, нептуния, америция и урана, т.е. соответствует современному уровню ИСП-МС при анализе проб, прошедших предварительную пробоподготовку. Имеются важные дополнительные преимущества: 1) в ряде случаев можно проводить прямой анализ проб, не подвергнутых специальной очистке и концентрированию, с порогом обнаружения порядка 1 ppt; 2) имеется возможность использовать температуру испарения для идентификации спектральных линий различных актинидов. ТИМС с многоканальным детектором, работающим в режиме счета ионов, может быть использована для определения микроколичеств элементов, обладающих высокими потенциалами ионизации, например, благородных металлов в растворах на уровне концентраций порядка 1 ppt.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлоцкая Ф.И., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1996. Т. 38, вып. 3. С. 193–209.
2. Елохин В.А., Чернецкий С.М., Чопоров Д.Я. // ЖАХ. 1991. Т. 46, вып. 9. С. 1669–1674.
3. Becker J.S., Dietze H.-J. // Abstr. Papers 14th International Mass Spectrometry Conference. 1997. Aug. 25–29, 1997. Tampere. Finland. P. 82.
4. Frieder R., Donohue D. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1994. V.132. P. 207–215.
5. Richter S., Ott U., Begemann F. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1994. V.136. P. 91–100.
6. Беляев Б.Н., Туз В.Т., Фирсанов Г.А. // ПТЭ. 1988. № 5. С. 121–123.
7. Беляев Б.Н., Гаврилов В.М., Домкин В.Д. и др. //Межд. конференция. Радиоактивные отходы, хранение, транспортировка, переработка. Влияние на человека и окружающую среду. Тез. докладов. 1996. Санкт-Петербург, 14–18 октября 1996. В–61.
8. Каменев А.Г., Чубинский-Надеждин И.В., Ефимов И.А. // Атомная энергия. 1996. Т. 80, № 1. С. 43–47.
9. Gallis E.L., Abernathey R.M. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1991. V. 103. P. 93–105.
10. Каменев А.Г., Чубинский-Надеждин И.В., Ефимов И.А. и др. // Научное приборостроение. 1991. Т.1, № 1. С. 107–114.

ELEMENTAL TRACE ANALYSIS BY THERMAL IONIZATION MASS SPECTROMETRY WITH A MULTICHANNEL ION DETECTOR

A.G. Kamenev, J.V. Kulikov, V.S. Sniatkov, I.V. Chubinski-Nadezhdin

Institute for Analytical Instrumentation RAS, St.Petersburg

The evaluation of capabilities of thermal ionization mass spectrometry in trace analysis of U, Np, Pu, Am in samples without preparatory extraction/purification procedures is presented. The total evaporation method was used along with multichannel ion detection in the ion counting mode. In soil ashes extracts, the detection threshold of Pu was found at concentrations of about 1 ppt. In dissolved metal microsamples, U concentrations were determined in the range 0.02–0.2 ppb (3–110 ppb in analysed metal). The detection threshold of actinides in purified liquid microsamples (1–5 μ l) was estimated to be about 0.1 ppt.