

УДК 543.51: 546.791.027+ 621.385.831: 621.384.668.83

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

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ АКТИНИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МНОГОКАНАЛЬНОГО СЧЕТЧИКА ИОНОВ

Для повышения чувствительности термоионизационный масс-спектрометр был оснащен многоканальным детектором — счетчиком ионов, разработанным в ИАнП РАН. Этот детектор дает возможность регистрировать масс-спектры с высоким разрешением для правильной идентификации и учета компонентов спектрального фона при анализе ультрамалых проб. Рассмотрены параметры многоканального детектора, а также стратегия проведения изотопного анализа следовых количеств урана и плутония при его использовании. Аналитические возможности прибора и методики позволяют измерять изотопный состав в растворах проб объемом 1–10 мкл с концентрацией урана (кроме ^{238}U) и плутония от 0.01 пг/мл (для одного анализа необходимо 0.2 фг менее распространенного изотопа).

ВВЕДЕНИЕ

Постоянное развитие методов анализа ультрамалых количеств веществ, в том числе урана и трансурановых элементов, определяется несколькими причинами. В ряде случаев приходится исследовать образцы, малые по своей природе, или не представляется возможным отбор значительного количества образца. Относительное содержание интересующих компонентов в исходном образце может быть настолько низким, что после очистки и концентрирования их абсолютное количество, доступное для анализа, оказывается весьма малым. С другой стороны, малые по объему и массе образцы удобнее транспортировать и хранить, и это может оказаться решающим фактором, особенно если число образцов велико. Наконец, для снижения риска загрязнения аналитического оборудования и прибора, создания условий для безопасной работы персонала всегда желательнее уменьшить количество анализируемого опасного вещества (например, радиоактивного) до минимально необходимого уровня.

Масс-спектрометрические методы анализа зарекомендовали себя как наиболее чувствительные при определении содержания изотопов актиноидов в образцах окружающей среды и техногенного происхождения, когда требуется проводить анализы на уровне следовых количеств компонентов в пробе, т.е. в диапазоне концентраций изотопов ниже 10^{-9} г/г [1]. Методы масс-спектрометрии с индуктивносвязанной плазмой (ИСП-МС) характеризуются пределами обнаружения актиноидов на уровне концентраций 0.1–10 фг/мл [2] в очищен-

ных растворах, например в ультрачистой воде. Имеется возможность измерять изотопные отношения (ИО) с погрешностью порядка единиц процентов, расходуя субпикограммовые количества анализируемого компонента при его концентрации в специально подготовленном растворе 0.01–10 пг/мл [2–4]. Наилучшие результаты получены при использовании масс-спектрометров с двойной фокусировкой [2, 4, 5] — сложных и достаточно дорогих приборов.

Применение другого масс-спектрометрического метода — термоионизационной масс-спектрометрии (ТИМС), допускающей работу с объемами растворов проб порядка единиц микролитров, также оказывается весьма эффективным, если для проведения подобных анализов приборы оснащаются многоканальными детекторами ионов, работающими в режиме счета (многоканальными счетчиками ионов) [6–8]. Методики ТИМС и алгоритмы измерений масс-спектров смесей урана и трансурановых элементов, предложенные в ИАнП РАН для обнаружения следовых количеств компонентов [6], послужили основой для создания метода изотопного анализа актиноидов в ультрамалых пробах. Метод удалось реализовать на базе относительно простого отечественного термоионизационного масс-спектрометра МИ 1320 с использованием специально разработанного многоканального детектора ионов.

Эти работы направлены в основном на решение аналитических задач, содержание которых сводится к следующему. Анализируемые исходные образцы — пробы окружающей среды ограничены по массе (менее 0.1 г) и характеризуются не толь-

ко следовой концентрацией (как правило, порядка 10^{-12} – 10^{-9} г/г) урана и плутония, но и их низким абсолютным содержанием, особенно Pu (от десятых долей пикограмма). В образцах необходимо определять общее содержание U и Pu, а также измерять ИО урана и плутония с правильностью и воспроизводимостью не хуже 1–2 % (СКО) для пар старших (более распространенных) изотопов элементов ($^{235}\text{U} / ^{238}\text{U}$, $^{240}\text{Pu} / ^{239}\text{Pu}$) и порядка единиц-десятков процентов для младших изотопов (^{234}U , ^{236}U , ^{241}Pu , ^{242}Pu , ^{244}Pu). Важно подчеркнуть, что отсутствует информация о происхождении и составе образца (матрице и основных примесях), а также о возможном соотношении концентраций U / Pu (реально оно может достигать 10^6).

В этих условиях измерения изотопного состава в каждом конкретном образце приобретают характер отдельных экспериментов. Данная работа представляет собой краткое описание построения таких масс-спектрометрических анализов, для успешного проведения которых были найдены некоторые общие приемы. Показаны аналитические возможности метода ТИМС при определении ИО актинидов в ультрамалых пробах, в том числе в реальных пробах внешней среды.

ПОДГОТОВКА ПРОБ

Проводимые в ИАиП РАН исследования касаются непосредственно ТИМС как масс-спектрометрического окончания аналитического метода и не затрагивают проблем химической подготовки образцов. В рассматриваемых здесь экспериментах анализируемыми пробами для ТИМС являются подготовленные растворы компонентов, которые наносятся на ленты испарителей трехленточного источника ионов с помощью микродозатора с кварцевым капилляром. Количество наносимого раствора пробы для проведения одного опыта (анализа) обычно ограничено объемом 4–5 мкл, соответственно навеска — количество вещества, доступное для одного анализа, определяется концентрацией компонента в растворе.

Подготовка реальных проб внешней среды проводилась в НПО Радиевый институт им. В.Г. Хлопина (С.-Петербург). Объем конечных растворов проб в 0.1 М HNO_3 (50 мкл) позволял проводить до четырех ТИМС-анализов пробы. Концентрации основных (старших) изотопов актинидов в этих растворах составляли 10^{-12} – 10^{-7} г/мл. В процессе пробоподготовки вносились фиксированные количества изотопных меток ^{242}Pu и ^{233}U для определения абсолютного содержания актинидов в образце методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. Суть этого подхода заключается в вычислении исходного количества

элемента на основании измеряемых ИО в "меченой" аликвоте пробы.

Чувствительность метода ТИМС при анализе ультрамалых проб целесообразно выразить в виде отношения полного числа импульсов, зарегистрированных в спектральном пике данного изотопа при использовании всей навески, к массе навески изотопа. Навеска может быть вычислена по известной концентрации стандартного или модельного раствора при нанесении фиксированного объема раствора. В случае необходимости можно также оценить навеску компонента для реальной пробы по известной концентрации изотопной метки, внесенной в аликвоту пробы, и измеренному ИО (метка/изотоп) с учетом принятой величины химического выхода элемента при пробоподготовке.

Численным параметром для оценки предела обнаружения метода ТИМС при анализе следовых количеств компонентов может являться такая концентрация аналита в растворе, которая обеспечивает набор минимально обнаружимого числа импульсов при нанесении на испарители максимального объема раствора (в нашем случае 5 мкл). Этот параметр удобен и для сопоставления с методом ИСП-МС.

МНОГОКАНАЛЬНЫЙ СЧЕТЧИК ИОНОВ

Наличие многоканального счетчика ионов с одновременной регистрацией многих масс-спектральных пиков оказалось необходимым условием при разработке метода анализа ультрамалых проб и исследовании его физических основ [6, 8]. Кроме того, для правильного учета спектрального фона важно иметь относительно высокую разрешающую способность по массе, которая может быть достигнута только при высоком пространственном разрешении детектора ионов. В работах использовался многоканальный детектор (МКД) т.н. электронно-оптического типа, построенный на базе микроканальных пластин (МКП) с люминесцентным экраном, с регистрацией оптического сигнала с помощью матричного фоточувствительного прибора с зарядовой связью (ФПЗС) [8]. В МКД этого типа конструктивно заложено совершенно однозначное соответствие каналов регистрации ионов определенным участкам фокальной плоскости масс-анализатора. Все каналы детектора работают одновременно и практически независимо друг от друга. Эти качества, важные при использовании МКД в спектрометрах частиц, выгодно отличают его от других типов позиционно-чувствительных детекторов с высоким разрешением, в которых пространственные каналы определяются путем кодирования координат прихода на детектор поочередно обнаруженных частиц.

Для решения задач изотопного анализа актини-

дов детектор ионов был значительно усовершенствован. Это позволило компенсировать нестабильность параметров детектора при работе в широком диапазоне ионных токов и несколько снизить систематическую погрешность измерений. Фактически была специально разработана так называемая комбинированная многоканальная система регистрации (КСР) ионных токов, работающая в режиме счета ионов. КСР представляет собой новую схему детектора ионов для масс-спектрометра, в которой объединены МКД и два одноканальных детектора у краев входной поверхности МКД (рис. 1). Функционально эти детекторы являются аналогами обычных счетчиков ионов на базе электронных умножителей с анализирующими щелями перед входом умножителей. Конструктивно одноканальные детекторы представляют собой прямоугольные участки сборок МКП с металлическими коллекторами электронов на выходе.

Эквиваленты входных щелей одноканальных детекторов ионов образуются внутренними кромками коллекторов и краями входной диафрагмы детектора. "Мертвые" зоны между входами одноканальных детекторов и МКД — менее 100 мкм (приблизительно 0.1 а.е.м. в области масс актинидов). Все детекторы могут работать одновременно в режиме счета ионов. При этом МКД обеспечивает высокое разрешение по массе и низкий уровень темнового фона, а одноканальные детекторы несколько расширяют (сверху) динамический диапазон измерений ионных потоков. Они позволяют также проводить калибровку неравномерности чувствительности МКД и ее текущий контроль непосредственно в процессе проведения данного анализа для снижения связанной с детектором систематической составляющей погрешности измерений.

Ниже приведены параметры КСР при работе на масс-спектрометре МИ 1320.

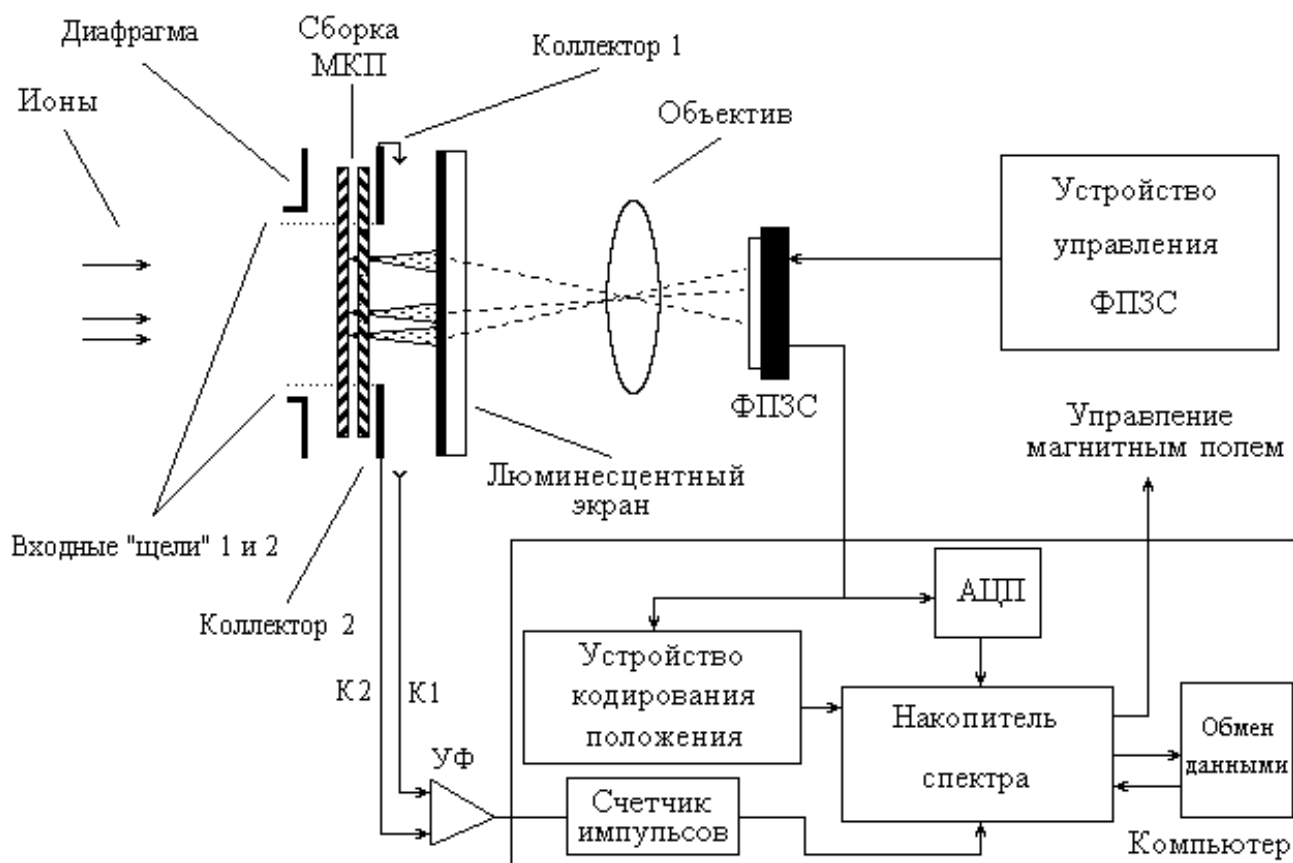


Рис. 1. Комбинированная многоканальная система регистрации ионов для масс-спектрометра. МКП — микроканальные пластины, ФПЗС — матричный фоточувствительный прибор с зарядовой связью, АЦП — аналого-цифровой преобразователь, УФ — усилители-формирователи импульсов

1) Секция МКД: размер входной поверхности 12 мм в направлении дисперсии анализатора; 390 рабочих каналов на 14 а.е.м. в области масс актинидов; пространственная дискретизация — около 30 мкм; разрешение около 50 мкм; фон менее 0.01 имп./с на спектральный пик; максимальная загрузка 1.2×10^3 имп./с на пик; погрешность калибровки пространственной неравномерности чувствительности по рабочей области — в пределах $\pm 1\%$ при загрузках менее 800 имп./с.

2) Одноканальные детекторы: ширина входной щели 0.4 мм; темновой фон менее 0.1 имп./с; максимальная загрузка 5×10^3 имп./с; нелинейность менее 0.2 % при загрузках до 2×10^3 имп./с; мертвое время 100 нс.

3) Режимы регистрации масс-спектров: одновременная регистрация до 14 пиков актинидов на МКД; регистрация части спектра на МКД и наиболее интенсивного пика на одноканальном детекторе (для расширения динамического диапазона); регистрация на одноканальном детекторе методом переключения пиков (в том числе для калибровки чувствительности МКД).

Основные аналитические характеристики масс-спектрометра МИ 1320, реализуемые с КСР ионов, позволяют проводить изотопный анализ ультрамалых проб. Измерения масс-спектров проводятся с разрешающей способностью по массе 1200–1500 на половине высоты пика при регистрации спектра актинидов на МКД. Чувствительность составляет порядка 10^6 импульсов на 10^{-12} г навески Pu на испарителях (для U приблизительно вдвое меньше из-за большего потенциала ионизации атома U) при разрешающей способности 1200 и практически реализуемой эффективности регистрации МКД около 0.5 имп./ион. Чувствительность определялась при регистрации в так называемом режиме "полного выгорания" проб стандартных растворов при концентрациях урана и плутония более 5×10^{-14} г/мл [6]. Спектральный фон в области масс актинидов не превышает 0.1 имп./с на спектральный пик (для очищенных проб).

ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

При рабочих концентрациях компонентов в конечном растворе менее 10^{-9} г/мл на испарители источника ионов наносятся пикограммовые и субпикограммовые навески. Кратко рассмотрим ход анализа и алгоритмы измерений ИО в этих условиях.

Одним из основных источников случайной составляющей погрешности отдельного измерения (одного спектра) оказываются статистические флуктуации счета импульсов. Если навески анализируемого элемента относительно велики (более

нескольких пикограмм), приходится находить компромисс между точностью определения ИО и временем анализа, жертвуя значительной частью навески. Это особенно актуально при регистрации изотопов с большим перепадом содержаний. Для полного использования навески урана массой 10 пг может потребоваться несколько часов при регистрации ионных потоков без превышения предельных нагрузок детекторов КСР. При приемлемых затратах времени для получения полезных данных фактически может быть использовано порядка 1 пг, что соответствует концентрации старшего изотопа в наносимом на испарители растворе менее 10^{-9} г/мл.

С другой стороны, при субпикограммовых навесках во многих случаях целесообразно использовать метод "полного выгорания" пробы [9], который при работе КСР реализуется путем накопления (суммирования) импульсов в пиках изотопов. При этом последовательно регистрируется на МКД и запоминается набор так называемых частных спектров до тех пор, пока навеска пробы практически полностью не израсходуется.

Измерения реальных проб осложняются из-за значительных (до шести порядков) перепадов концентраций анализируемых элементов относительно друг друга. Для существенного снижения порога обнаружения плутония в пробах с большим количеством урана используются алгоритмы измерений масс-спектров, включающие такой подбор температуры испарителей трехленточного источника ионов, чтобы осуществлялось фракционирование (для отдельного измерения спектров) соединений различных актинидов при испарении образца [6].

Часто отсутствует возможность многократного повторения регистрации спектров в одинаковых условиях из-за нестационарности регистрируемых ионных потоков и существенных изменений фона в ходе анализа.

ИО определяется как отношение полного числа импульсов, зарегистрированных в масс-спектральном пике менее распространенного изотопа (за вычетом фона) за все время анализа, к полному числу импульсов в пике старшего изотопа. Учитываются только частные спектры с приемлемым отношением пик/фон, при этом спектральные пики должны отождествляться с анализируемым компонентом по положению на шкале масс. Очевидно, что особенно при регистрации слабых пиков важным преимуществом МКД является высокое разрешение по массе, позволяющее уверенно различать и учитывать вклад спектральных пиков фона, сдвинутых более чем на 0.1–0.2 а.е.м. от "правильного" положения, определяемого дисперсией масс-анализатора.

Алгоритм проведения эксперимента определяется, исходя из результатов измерений первых об-

зорных спектров актинидов. При этом проясняются соотношения сигналов изотопов, ожидаемое общее содержание анализируемых элементов в данной навеске, характер и величина фона. Как правило, в ходе реальных анализов используются комбинации разных режимов регистрации ионов и методов измерений ИО, дополняющих друг друга.

Регистрация спектров с помощью МКД производится при загрузках на спектральный пик до 400–500 имп./с. Это обеспечивает приемлемую долговечность микроканальных пластин и хорошую воспроизводимость калибровочных характеристик МКД. Однако из-за этого ограничения для снижения, например, до 1 % (СКО) погрешности, связанной только со статистическими флуктуациями счета ионов, при отношении концентраций изотопов около 140 (естественный уран) требуется проводить накопление импульсов в течение более 3000 с.

Для реализации динамического диапазона измерений более 10^4 и в условиях повышенного уровня фона регистрируются все спектральные пики с использованием МКД, а затем — менее интенсивные при более высоких температурах испарителей, когда пучки старших изотопов смещены за пределы входной поверхности МКД. Спектральный пик одного из изотопов должен измеряться в обоих случаях в качестве реперного пика.

Измерения ИО методом переключения пиков можно производить с помощью одноканальных детекторов при относительно больших навесках элемента. В этом случае нередко может быть обеспечена меньшая систематическая погрешность, поскольку исключаются проблемы неравномерности чувствительности (в каналах МКД) и практически отсутствуют ошибки, связанные с мертвым временем системы счета импульсов. Данный метод удобно использовать для контроля неравномерности чувствительности МКД в процессе анализа, проводя измерения одного и того же ИО с переключением пиков и при установке спектральных пиков в выбранных каналах МКД. При измерениях ИО методом переключения пиков в ряде случаев оказывается необходимым применение нелинейной интерполяции значений отсчетов сигналов из-за быстрого изменения ионных потоков при выгорании пробы.

Индикатором отсутствия грубых промахов может в определенной мере служить близость значения оценки СКО однократного измерения ИО, полученной из ансамбля частных спектров, к расчетной ошибке, связанной только со статистическими флуктуациями счета импульсов в отдельном частном спектре.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Пределы обнаружения по концентрации зависят как от реализуемого значения чувствительно-

сти, обеспечивающего обнаружение заданного числа импульсов в спектральном пике анализируемого компонента, так и от фактического значения отношения сигнал/фон. Была проведена экспериментальная проверка возможностей ТИМС-анализа растворов со следовыми концентрациями актинидов при использовании описанных выше методических приемов с включением этапа нанесения пробы на ленты испарителей. Пределы обнаружения в этих "масс-спектрометрических бланках", учитывающих в том числе эффекты "памяти" прибора, составляют около 10^{-14} г/мл для всех изотопов плутония, менее 10^{-13} г/мл для младших изотопов урана и порядка 10^{-11} г/мл для ^{238}U . Пределы обнаружения определялись по критерию пик/фон ≥ 1 при условии набора в пике не менее 10 импульсов. Величина предела обнаружения U ограничивалась заметным фоновым количеством этого изотопа в химических реагентах. Для количественной оценки использовался метод масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. Пределы обнаружения младших изотопов урана выше, чем плутония, по двум причинам. Во-первых, чувствительность по U вдвое ниже, а во-вторых, при температурах испарителей источника ионов, соответствующих интенсивному ионообразованию урана, уровень спектрального фона, как правило, в несколько раз выше.

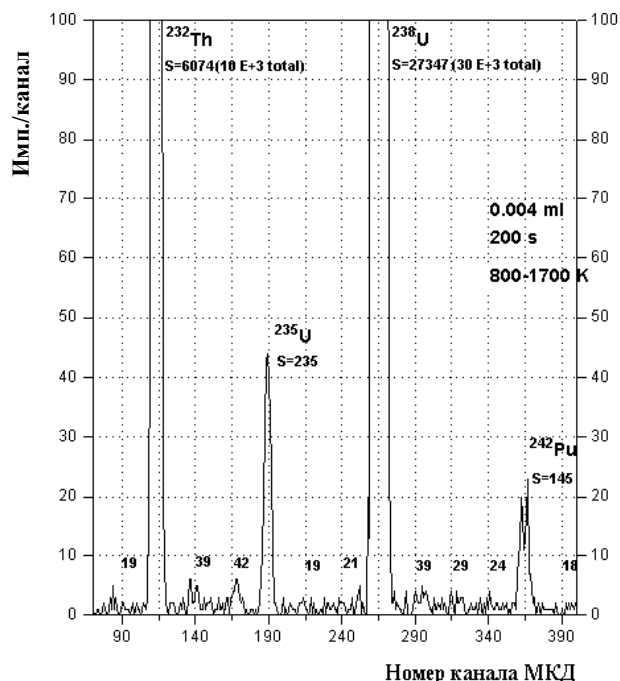


Рис. 2. Спектр "масс-спектрометрического бланка". Вертикальные пунктирные линии от 140 до 390 каналов соответствуют положению "правильных" пиков актинидов

На рис. 2 показан пример спектра бланкового раствора 1М азотной кислоты (4 мкл). Этот "масс-спектрометрический бланк" зарегистрирован в режиме полного выгорания актинидов при изменении температуры испарителей источника ионов в пределах полного рабочего диапазона от 800 до 1700 °С. Пик ^{242}Pu — результат небольшого случайного загрязнения данной аликвоты раствора. Наблюдаются также пики тория ^{232}Th , урана ^{238}U , ^{235}U и, возможно, ^{233}U . Все остальные компоненты спектра можно отождествить как спектральный фон многоатомных соединений. Числа возле пиков — полное число импульсов в 11 каналах детектора вблизи расчетных или истинных положений центров соответствующих спектральных пиков изотопов актинидов. Надежно идентифицируемый пик ^{242}Pu в данном спектре помогает наглядно иллюстрировать пределы обнаружения компонентов с использованием данных о чувствительности. В относительно "чистых" растворах, к которым безусловно можно отнести "масс-спектрометрический бланк", коэффициент использования пробы (чувствительность) по плутонию обычно хорошо воспроизводится. Таким образом, можно подсчитать, что навеска ^{242}Pu на испарителях оказалась в данном случае близка к 0.1 фг, а его концентрация в нанесенном растворе — 3×10^{-14} г/мл. Отсюда получаем, что на основании спектра рис. 2 оценки пределов обнаружения по концентрации для других изотопов актинидов действительно не превышают значений, приведенных в начале раздела.

В течение периода проведения анализов реальных проб измерялись аналитические бланки с применением метода изотопного разбавления. При этом включались все процедуры пробоподготовки, кроме озоления. Оказалось, что содержание актинидов в аналитических бланках следующее: ^{238}U — менее 0.2 нг, ^{239}Pu — около 0.1 пг в пересчете на исходный образец. Содержание младших изотопов урана — единицы-десятки пикограмм, младших изотопов плутония — единицы-десятки фемтограмм. Учитывая величины химического выхода актинидов при пробоподготовке, можно оценить, что вклад в эти величины собственно масс-спектрометрии, т.е. бланков по концентрации конечного раствора в пересчете на исходный образец, составляет не более нескольких процентов.

Для проверки правильности результатов изотопного анализа измерялись ИО урана $^{233}\text{U} / ^{236}\text{U} = 0.0425$ и $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U} = 0.00720$ в растворах стандартных образцов. Методом последовательного разбавления было приготовлено несколько растворов в диапазоне концентраций основного изотопа 10^{-10} – 10^{-6} г/мл. В качестве оценки правильности принималась относительная величина разности между стандартным значением ИО и средним значением из результатов нескольких анализов.

Полученные численные оценки лежат в пределах 0.2–0.6 %. Относительная разность между стандартным значением ИО и значением ИО в отдельном анализе обычно находилась в пределах погрешности (относительного СКО) результата данного анализа. Эти данные доказывают, в частности, приемлемое качество калибровок чувствительности МКД.

Для выявления степени влияния эффектов "памяти" и вариаций фонового урана (с предполагаемым естественным ИО $^{235}\text{U} / ^{238}\text{U} = 0.0072$) на правильность результатов проводились серии последовательных чередующихся измерений ИО урана в модельных растворах, несколько обогащенных ^{235}U . При этом эффекты "памяти" могли бы выразиться в отклонениях измеренных ИО урана в сторону уменьшения. Возможный вклад больших потоков урана ^{238}U при измерениях масс-спектров в ошибки анализа Pu оценивался по воспроизводимости результатов измерений ИО $^{240}\text{Pu} / ^{239}\text{Pu} = 0.047$ в растворах с различными относительно большими концентрациями урана. Во всех этих экспериментах не удалось выявить значимых отклонений результатов измерений от ожидаемых — они находились в пределах доверительных интервалов, которые определялись случайными ошибками отдельных опытов (СКО порядка 1%).

Результат измерений ИО в отдельном опыте является случайной величиной, параметры распределения которой определяются несколькими источниками ошибок. По-видимому, при анализе ультрамалых проб к ним в первую очередь следует отнести статистическую погрешность счета импульсов. Во-вторых, это — ошибки при учете фона, в том числе спектрального (изобар), в разных спектрах по ходу анализа при невысоком и изменяющемся отношении пик/фон. Наконец, это может быть случайное отклонение реального соотношения чувствительности каналов МКД от расчетного, связанное как с нестабильностью параметров детектора, так и со случайной составляющей погрешности калибровок чувствительности. Можно предположить, что совместное действие всех этих факторов приводит к нормальному распределению вероятности случайной величины измеренного ИО. Результаты статистической обработки экспериментальных данных не опровергают эту гипотезу.

На рис. 3 показана зависимость значения экспериментальной оценки воспроизводимости определений ИО актинидов от концентрации менее предельного изотопа. Данные относятся к анализам различных реальных проб (при измерениях ИО в диапазоне от приблизительно 10^{-4} до 0.25), а также модельных и стандартных растворов. Воспроизводимость рассчитывалась как оценка относительного СКО результата отдельного определения (анализа) из выборки, содержащей не менее 6–8 анализов каждого раствора (для стандартных и

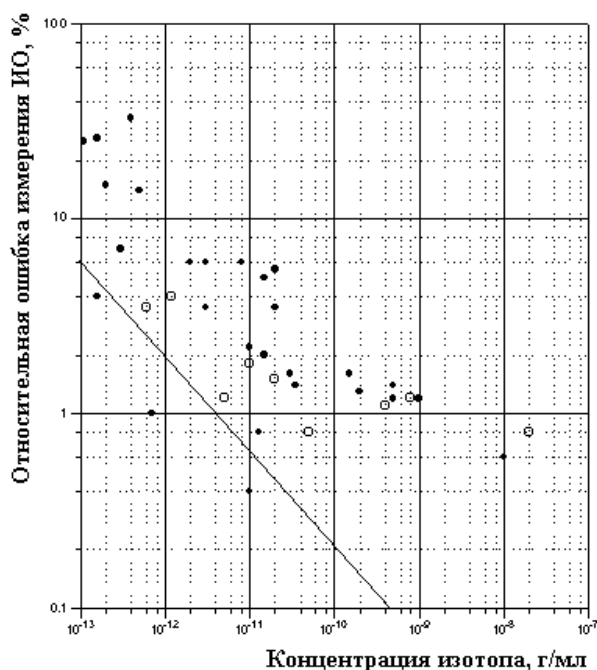


Рис. 3. Зависимость воспроизводимости результатов измерения ИО от концентрации младшего изотопа. Светлые точки — данные для стандартных и модельных растворов, темные точки — данные для реальных проб

модельных растворов) или не менее 4 анализов (для растворов реальных проб). Сплошной линией представлена расчетная оценка (СКО) вклада только статистических флуктуаций счета импульсов в погрешность измерения ИО в отдельном анализе при объеме наносимого раствора 4 мкл. Это — предельное значение ошибки, соответствующее полному использованию нанесенной пробы, накоплению суммы импульсов спектрального компонента во всем массиве регистрируемых спектров при среднем значении чувствительности для урана и плутония.

Целесообразно кратко прокомментировать закономерности, отраженные на рис. 3. В области концентраций младшего изотопа свыше 10^{-10} г/мл в реальных пробах и свыше 10^{-11} г/мл в модельных растворах достигается требуемая точность измерений порядка 1 %. Она ограничена статистическими флуктуациями счета импульсов при практически приемлемом времени анализа (не более 2–3 часов) и качеством калибровок относительной чувствительности каналов детектора.

В большинстве случаев численные значения воспроизводимости оказывались близкими к оценке погрешности среднего значения ИО из выборки результатов измерений в одном анализе. Как правило, результаты расчетов позволяли связать эти оценки с преимущественным вкладом

именно статистических флуктуаций счета импульсов в ошибку измерения ИО. В диапазоне концентраций выше 10^{-11} г/мл наблюдалась зависимость ошибок от значений измеряемых ИО, они возрастают при уменьшении ИО. Этот результат, также связанный с вкладом флуктуаций счета, отражает влияние ограниченного верхнего предела загрузок детектора ионов при заданном времени накопления спектров. Это означает, что использовалась лишь небольшая часть навески, поскольку для ее полного использования при относительно невысоких скоростях счета затраты времени становились чрезмерно велики.

При концентрациях младшего изотопа менее 10^{-11} г/мл в модельных и стандартных растворах имеет место достаточно близкое соответствие между экспериментально полученными данными и расчетными оценками.

Для реальных проб в области концентраций менее 3×10^{-11} г/мл наблюдается значительное отличие экспериментальных оценок воспроизводимости (и большой разброс) от ожидаемых величин. Важно подчеркнуть, что данные рис. 3, относящиеся к реальным пробам, представлены в зависимости от расчетных значений концентраций изотопов в конечных растворах, которые были вычислены, исходя из средней величины химического выхода при пробоподготовке. Однако реальная концентрация актинидов в растворах, предназначенных для масс-спектрометрического анализа, нередко оказывалась в 3–10 раз ниже расчетной, если судить по величинам измеряемых ионных потоков. Следовательно, заметно увеличивались флуктуации счета импульсов при малых концентрациях младших изотопов. В этой связи объяснимы более высокие значения погрешностей измерений ИО в реальных пробах по сравнению с модельными растворами, в которых концентрации изотопов были известны. Обсуждение проблем химической подготовки ультрамалых проб выходит за рамки настоящей статьи. Здесь целесообразно лишь отметить, что причиной "потерь" сигнала может быть изначальная неопределенность и разнообразие состава матрицы реальных образцов. По-видимому, этот фактор может непредсказуемо снизить выход анализируемых следовых компонентов и помешать очистке растворов, что обычно приводит к снижению чувствительности из-за ухудшения условий ионообразования в ТИМС, а также к появлению избыточного спектрального фона.

Совокупность данных, представленных на рис. 3, является иллюстрацией фактически достигнутого качества изотопных анализов актинидов в реальных ультрамалых пробах, а экспериментальные результаты, полученные на модельных и стандартных растворах, могут рассматриваться как оценки аналитических возможностей метода ТИМС в данной реализации.

ВЫВОДЫ

Использование многоканального счетчика ионов на масс-спектрометре МИ 1320 обеспечило необходимую чувствительность, снижение порогов обнаружения анализируемых компонентов и уменьшение неопределенности результатов измерений изотопных отношений в ультрамалых пробах. Это позволяет проводить анализы проб МАГАТЭ в рамках Программы контроля за нераспространением ядерного оружия.

Однако некоторые параметры детектора ионов сказываются на аналитических характеристиках метода. В частности, для реализации большого динамического диапазона измерений и уменьшения ошибок требуются значительные затраты времени.

Представляется, что трудоемкость масс-спектрометрического этапа анализа ультрамалых проб в перспективе может быть значительно снижена при условии применения многоканальной системы детектирования с более широким динамическим диапазоном измерения ионных токов по сравнению с рассмотренным прототипом. Расчетные оценки показывают, что динамический диапазон МКД, построенного на базе современных электронных устройств нового поколения, может быть расширен (со стороны верхней границы) на полтора-два порядка. Это практически устранило бы большинство проблем. Можно ожидать повышения качества анализов за счет более полного использования ультрамалых проб, существенного снижения вклада погрешности, связанной со статистическими флуктуациями счета ионов, улучшения отношения пик / фон.

Авторы выражают благодарность А.В. Степанову и Т.П. Макаровой (НПО Радиевый институт им В.Г. Хлопина) за постоянное плодотворное сотрудничество и полезное обсуждение результатов масс-спектрометрических анализов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлоцкая Ф.И., Мясоедов Б.Ф. Определение трансураниевых элементов в объектах природной среды // Радиохимия. 1996. Т. 38, вып. 3. С. 193–209.
2. Becker J.S., Dietze H.-J. Inorganic mass spectro-

metric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis // Int. J. Mass Spectrom. 2000. V. 197. P. 1–35.

3. Petty J.R., Duckworth D.C., and Van Berkel G.J. Electrochemical Sample Pretreatment Coupled On-Line with ICP-MS: Analysis of Uranium Using an Anodically Conditioned Glassy Carbon Working Electrode // Anal. Chem. 1998. V. 70, N. 6. P. 1141–1148.
4. Wollenweber D., Wildner H., Wunsch G. Uranium determination in process chemicals: on the way to sub-pg/g concentrations // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 359. P. 414–417.
5. Hamester M., Wiederin D., Wills J. et al. Strategies for isotope ratio measurements with a double focusing sector field ICP-MS // Fresenius J. Anal. Chem. 1999. V. 364. P. 495–497.
6. Каменев А.Г., Куликов Ю.В., Снятков В.С., Чубинский-Надеждин И.В. Анализ следовых количеств элементов на термоионизационном масс-спектрометре, оснащенный многоканальным детектором ионов // Научное приборостроение. 1999. Т. 9, № 1. С. 39–42.
7. Richter S., Ott U., Begemann F. Multiple ion counting in isotope abundance mass spectrometry // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1994. V. 132. P. 91–110.
8. Каменев А.Г., Чубинский-Надеждин И.В. Применение детекторов ионов с большим динамическим диапазоном в масс-спектрометрах // Научное приборостроение. 2000. Т. 10, № 1. С. 57–64.
9. Fiedler R., Donohue D., Grabmueller G., Kurosawa A. Report on preliminary experience with total evaporation measurements in thermal ionization mass spectrometry // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1994. V. 132. P. 207–215.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 14.06.2001.

MASS SPECTROMETRIC ISOTOPE TRACE ANALYSIS OF ACTINIDES BY MULTIPLE ION COUNTING TECHNIQUE

I. V. Chubinski-Nadezhdin, Yu. V. Kulikov and A. G. Kamenev

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

To gain high sensitivity of a thermal ionization mass spectrometer, the instrument was equipped with a multichannel ion counting detector designed at the IAI RAS. With the multichannel detector, it is possible to record mass spectra with good resolution. This is important for proper identification of spectral background components and for consideration of their contribution during the isotope analysis of ultra-small samples. The detector characteristics and the strategy of isotope trace analysis of U and Pu by the multiple ion counting technique are discussed. Examples of analytical performance of the instrument and related technique are given: the volumes of analyzed solutions are 1–10 μL , the detection limits of Pu and U isotopes (excluding ^{238}U) are 0.01–0.05 pg/mL , 0.2–0.5 fg of less abundant isotope is needed for one analysis.