

ИЗЧИСЛИТЕЛЕН МОДЕЛ ЗА КОРЕКЦИЯ НА МЪРТВО ВРЕМЕ И ЕФЕКТ НА МАС-ДИСКРИМИНАЦИЯ ПРИ ICP-MS ИЗОТОПЕН АНАЛИЗ НА УРАН

В. Стефанова¹, В. Кметов¹, А. Каналс²

*¹ Катедра Аналитична химия, ПУ „П. Хилендарски”,
Пловдив, България*

² Department of Analytical Chemistry, University of Alicante, Alicante, Spain

ABSTRACT

The method for uranium isotope analysis by air segmented discrete introduction (ASDI) into ICP-MS Elan 500 upgraded with Elan 5000 software was created. Measurement parameters were optimized in respect to maximum precision of ^{238}U and ^{235}U signals. Referent solution form $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (E.Merck, produced before 1970) with natural abundance of ^{238}U and ^{235}U was used. The linear dynamic range for testing solutions that allows simultaneous measuring of both U isotopes was found to be 0.005 - 1.6 mg/l of total uranium concentration.

A protocol for actual dead time calculation was based on measurement of 12 standard solutions with U concentration within the dynamic range. The signals were corrected by 12 proposed values of the dead time (from 10 to 120 ns) and isotope ratios for corrected signals were calculated. The linear regression coefficients of isotope ratio versus U concentration were calculated for any proposed dead time. The actual dead time was determined as the value at which the ratio $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ was constant over the whole tested concentration interval of uranium solutions. The actual dead time for the CEM detector of Elan 500 was found to be 35,1 ns.

The correction factor for mass-discrimination effect was statistically estimated as deviation of the average intercept of 12 regression lines from the natural distribution of the U isotopes. The determined mass-discrimination correction factor for ASDI-ICP-MS measurement of isotope ratio $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (by Elan 500) was found to be 0.978.

The efficiency of correction procedure was verified by inter laboratory comparison for isotope analysis of U in an ore sample. It was prepared at Institute of Nuclear Research and Nuclear Energy at Bulgarian Academy of Science, and tested as candidate certified reference material for α -spectrometry calibration. The method was applied for risk assessment of possible contamination with depleted Uranium in

water samples taken near to the west border of Bulgaria after the military intervention in Kosovo.

Ключови думи: ICP-MS, уран, анализ на изотопни отношения.

ВЪВЕДЕНИЕ

Определянето на изотопни отношения (IR) се прилага за геохронологични изследвания, изучаване на метаболитни процеси и екологични експертизи. Чрез изотопен анализ на Pb на морска вода е идентифициран източник на замърсяване [1], а отношението $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ е използвано като пръстов отпечатък за произхода на вина [2]. Най-голям брой изследвания са посветени на ICP-MS методи за определяне изотопните отношения на уран. Замърсяване с обеднен уран е установено в Кувейт след войните в Персийския залив [3] и в Косово - през 1999г [4], също и за оценка на последствията от Чернобилската авария 1986г [5]. Измерването на IR на U в дървесна кора е предложено като нова стратегия за мониторинг на замърсяване от ядрени и конвенционални източници [6]. Изследването на експерти от IRMM, ЕС-JRC доказва, че чисти реагенти и стандартни разтвори, предлагани от химически концерни са произведени от обеднен уран [7].

За да се оценят приносите на много малки количества замърсители, които променят нищожно изотопния състав на обекта, са необходими строги изисквания към точността и прецизността при изотопните анализи. Чрез ICP-MS се измерват сигнали на йони разделени по масови числа (отношение маса/заряд), при което възможни източници на системни грешки при отчитане на различните изотопи са ефектите: мас-дискриминация и мъртво време на детектора. Сравнително изследване на прецизността на три вида ICP-MS инструменти показва, че неопределеността расте в реда TOFMS < мултиколектор MS < QMS [8]. Мъртвото време зависи и от типа на импулсния детектор [9]. Корекция на ефекта мас-дискриминация обикновено се извършва след измерване на скъпи изотопни стандарти. Ограничен брой автори изследват изчислителни модели за корекция на мас-дискриминационен ефект [10] и мъртво време на детектора със серии от изотопни стандарти [11, 12].

Техниките за импулсно пробовъвеждане в ICP-MS като FI и ETV успешно се прилагат за изотопен анализ в съчетание с методи за концентриране [13-16].

В рамките на съвместен проект с Института по ядрена енергетика и ядрени изследвания към БАН бе поставена задача да се определи съдържанието и изотопния състав на уран в образец уранова руда, подготвян като сравнителен материал за калибриране при α -спектрометрия. За решаване на изследователската задача използвахме система за инжекционно въвеждане на проба във въздушно-сегментиран поток (ASDI) и разработени от нас алгоритми за отчитане на псевдо-постоянни сигнали, осигуряващи максимална прецизност на измерването. За корекция на систематичните отклонения при измерванията,

причинени от мъртво време на детектора и ефект на мас-дискриминация бе създаден модифициран изчислителен подход.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Използван бе масспектрометър Perkin-Elmer ELAN 500 ICP-MS модифициран със софтуер на ELAN 5000.

Инжекционното дозиране бе осъществено със система за въздушно сегментирано дискретно пробовъвеждане ASDI.

Лабораторните проби са разложени чрез киселинна минерализация след микровълново третиране в затворени съдове със система CEM

За да намалим инструменталната неопределеност при ASDI-ICP-MS изотопен анализ на уран предприехме следните стъпки:

1) чрез сканиране на масовия спектър са определени точните стойности на максимумите на спектралните пикове: съответно – 238,2 amu за ^{238}U и 235,2 за ^{235}U ;

2) сигналите са измервани в псевдо-постоянен режим в зоната на платото при инжектиране с ASDI на 250 μl пробен р-р;

3) оптимизирани са интеграционните времена: 200 ms за ^{238}U и петкратно удължено време за ^{235}U - 1000 ms;

4) от всяка инжекция са регистрирани по 5 измервания в псевдо-постоянен режим;

5) за всяка проба са измервани по 5 паралелни инжекции. Инструменталните параметри на измерването са представени в Таблица 1.

Таблица 1. Апаратурни условия за изотопен анализ на уран при измерване на псевдо-постоянен сигнал с ASDI-ICP-MS

Description:	U Isotope Ratio	Dwell time:	200 ms	Normal Resolution:		
Sweeps/Reading	1	Replicate time:	0.08	Elem.	Mass	Time factor
Replic. per inj:	5	Replicate inj.	5	U	238.2	1
Measur. mode	Continuos	Points per peak:	1	U	235.2	5

При измерване на серия от фирмени стандартни разтвори - две партии на *E. Merck № 10580 ICP-Multi VI 30* елемента и едноелементен стандартен разтвор за U на *E. Merck* установихме, че изотопните отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в трите стандарта са съответно: за двата многоелементни стандартни разтвора на Merck - IR е 0.00240 и 0.00246, а при моно стандарта - IR=0.00329 (RSD<1%). Това показва, че фирмата производител на стандартни р-ри за елементен анализ използва продукти, съдържащи обеднен уран, които са неподходящи за изотопни анализи. Получените резултати са в съгласие с публикуваните данни [7], където за продукти на фирмата E.Merck са определени $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в интервала 0.00209-0.00326. За да решим проблема със стандартните разтвори, бе

приготвен разтвор от кристална сол $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (E.Merck, производство преди 1970 г.). Измереното изотопно отношение в този разтвор е близко до естественото процентно разпространение на U изотопи в природата.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИИ

Проблемът при прецизно определяне на изотопния състав на уран с ICP-MS е, че естественото разпространение на основните му изотопи се различава с повече от два порядъка - ^{238}U (99.28%), а ^{235}U е 0.715%. При тези условия метрологичните характеристики и доминиращите шумови ефекти при ICP-MS регистриране на двата сигнала значително се различават. При ниски сигнали шумът може да се намали чрез удължено интегриране. При високи сигнали се увеличава приносът на мъртвото време (dead time – t_d) и затрудненията при масов транспорт на йонния поток. В допълнение, систематичното отклонение, породено от мас-дискриминация е засилено, защото разликата в масите на двата изотопа е 3 аму.

За импулсните детектори, с какъвто е екипиран и ELAN 500 спектрометъра, мъртвото време (t_d) се дефинира като време, през което детекторът не регистрира йони, след удара на предишния йон. Тогава времето за интегриране на сигнала t_i се разделя на време за измерване и мъртво време (уравн. 1).

$$t_i(s) = t_{measured}(s) + t_d(s) \quad (1)$$

Честотата на детекция S (counts per second – cps) е брой йони (N), регистриран за t_i интеграционно време (уравн. 2):

$$S = \frac{N}{t_i(s)} \quad (2)$$

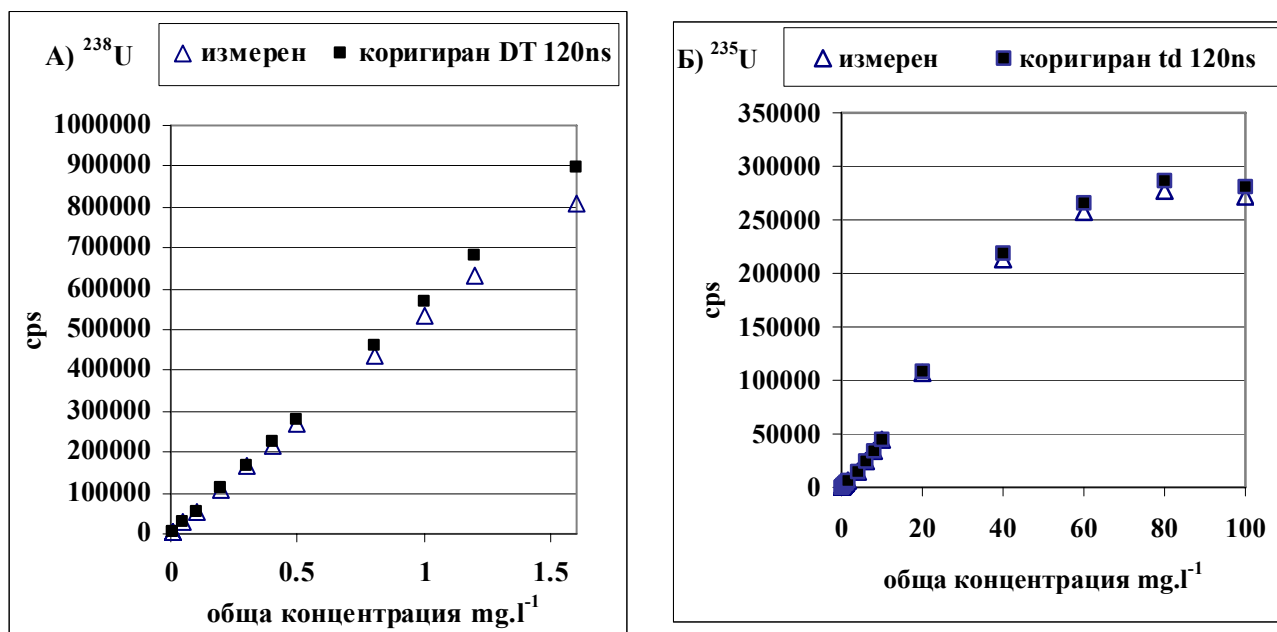
Коригираният сигнал, при зададено мъртво време на детектора t_d (s) може да се изведе от уравн. 1 и 2, и има следния вид (уравн. 3):

$$S_{corrected} = \frac{S_{measured}}{1 - S_{measured} \cdot t_d(s)} \quad (3)$$

Определен бе концентрационният интервал, в който могат да се регистрират едновременно стабилни сигнали и за двата изотопа чрез измерване на серия от 21 стандартни р-ра в интервал $0.001-100 \text{ mg.l}^{-1}$ обща концентрация на U. Сигналите са представени на фиг.1 – А) за ^{238}U и Б) за ^{235}U . И двете функции сигнал/концентрация проявяват тенденция към закривяване. При високо разпространения ^{238}U сигналът достига праговата стойност на детектора при концентрация 1.6 mg.l^{-1} , което определя и горната граница, при която ^{238}U може да бъде измерван в разтвора. Концентрационният интервал, в който се регистрират стабилни сигнали за ^{235}U е $0.005-40 \text{ mg.l}^{-1}$. Закривяването на зависимостта сигнал/концентрация е силно изразено.

Концентрационният интервал, подходящ за едновременно измерване на двата изотопа е $0.005-1.6 \text{ mg.l}^{-1}$ обща концентрация на уран в разтвора.

Фигура 1. Зависимост на сигнала от общата концентрация на уран в пробния разтвор за изотопите ^{238}U (А) и ^{235}U (Б)



Влиянието на мъртвото време на детектора е илюстрирано (фиг. 1) чрез корекция на измерените сигнали (уравн. 3) при $t_d = 120$ ns. Това е максималната стойност на t_d за детектори на ELAN 5000 открита в литературата [9, 11].

За определяне на реалното t_d на ELAN 500 приложихме подход, подобен на описания от *Nelms и съавтори* в [11]. Подходът беше модифициран, поради невъзможността да осигурим сертифицирани сравнителни материали с нарастващи изотопни отношения на уран. За изчисляване на реалното t_d и корекционният фактор на мас-дискриминация измервахме сигналите на разтвори приготвени от кристална сол $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с естествено разпределение на урановите изотопи, като следвахме следния протокол:

- 1) коригирани са сигналите, измерени в 12 разтвора (конц. интервал $0.005\text{-}1.6$ mg.l^{-1}) при 12 зададени стойности за t_d в интервала $10\text{-}120$ ns, по уравн. 3.
- 2) изчислени са изотопните отношения на коригираните сигнали.
- 3) за всяка зададена стойност на мъртвото време ($t_d = \text{const}$) е изчислено уравнение на линейна регресия на зависимостта изотопно отношение (IR) като функция от общата концентрация на уран в разтвора (mg.l^{-1}).
- 4) изчислено е уравнение на линейна регресия на зависимостта на мъртвото време от наклоните, получени в т.3.
- 5) определен е средноаритметичният отрез на всички линейни уравнения от т.3.
- 6) средноаритметичният отрез е нормиран към естественото изотопно отношение на $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$
- 7) изчислен е корекционният коефициент на мас-дискриминация

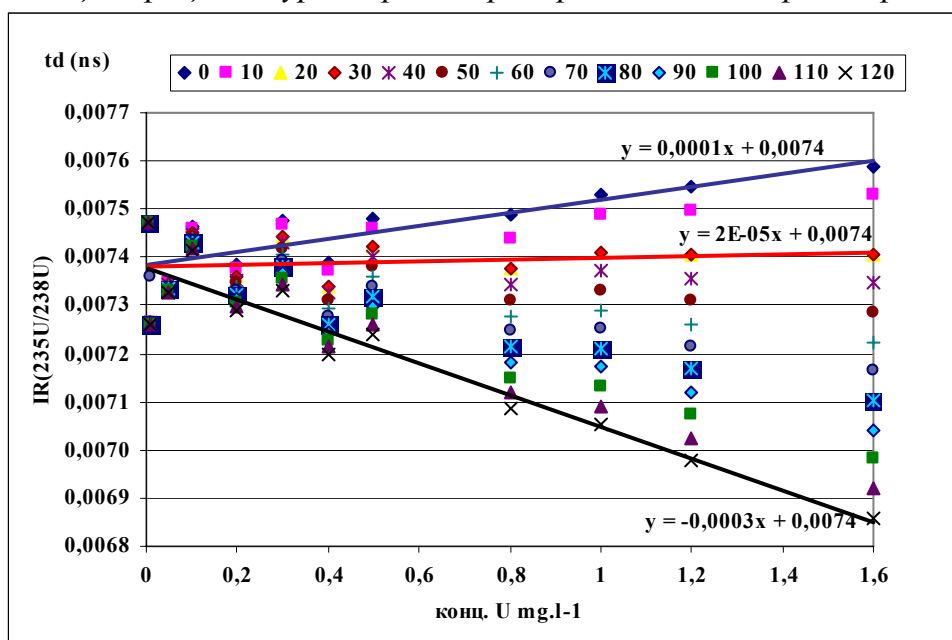
Данните за линейните зависимости на IR от общата концентрация на уран в разтвора (т.3), за всяка стойност на t_d , са представени на фиг.2 А и табл. 2.

От фиг. 2А се вижда, че при стойности на мъртвото време по-ниски от реалното, с повишаване общата концентрация на U отношението нараства,

защото високите сигнали за ^{238}U не са коригирани адекватно (изчислените стойности са по-ниски от реалните). Обратно, при по-високи стойности на мъртвото време корекцията прекомпенсира влиянието му и IR е занижено.

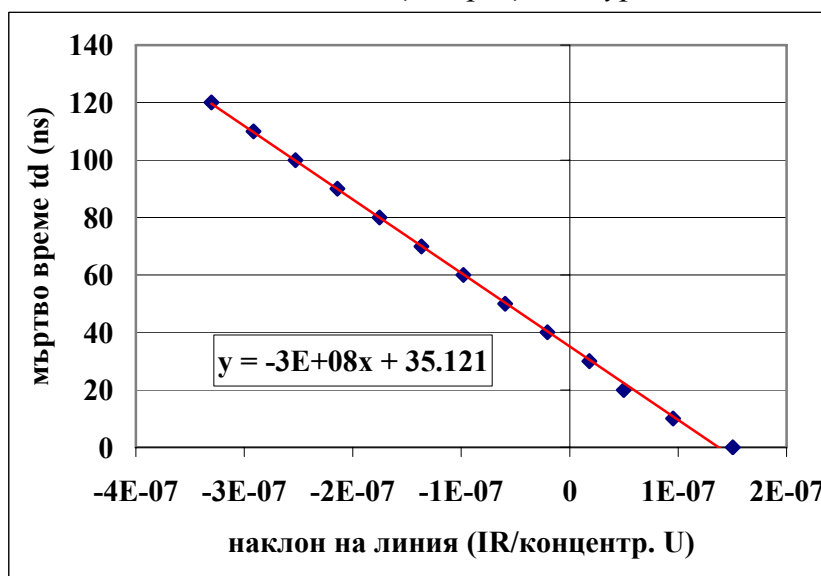
Следователно, с нарастване зададената стойност на t_d наклоните на регресионните линии намаляват, а при прекомпенсация имат отрицателни стойности. Ако мъртвото време е равно на реалното, то правата (IR/конц.U) трябва да е успоредна на абсцисата, т.е. IR ще остане постоянно при нарастване концентрацията на U в разтвора.

Фигура 2. Зависимост на изчислено изотопно отношение ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) от общата концентрация на уран в разтвора, при зададено мъртво време



За да се определи реалната стойност на мъртвото време изчислихме линейната функция - мъртво време/наклон (фиг.3).

Фигура 3. Зависимост на мъртвото време от наклона на линиите изотопно отношение/концентрация на уран



Изчислените наклони добре корелират ($R^2=0.999$) с мъртвото време. Отрезът на функцията е оценка за реалното мъртво време на детектора ($t_d=35.12$ ns) при определяне на отношението $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ с ICP-MS ELAN 500.

Измерените сигнали бяха коригирани с установеното t_d и линейната зависимост на IR от концентрацията на уран е представена в табл. 2. Вижда се, че наклонът на функцията за $t_d=35.12$ ns е най-близък до нула.

Таблица 2. Уравнения на линейна регресия на зависимостта на изотопно отношение ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) от обща концентрация на уран в разтвора за зададена стойност на мъртво време t_d (ns)

t_d (ns)	Наклон	отрез	t_d (ns)	наклон	отрез
0 (измер.)	1.5E-04	0.00737	70	-1E-04	0.00738
10	9.5E-05	0.00736	80	-2E-04	0.00736
20	5E-05	0.00739	90	-2E-04	0.00736
30	1.8E-05	0.00736	100	-3E-04	0.00736
40	-2E-05	0.00736	110	-3E-04	0.00736
50	-6E-05	0.00736	120	-3E-04	0.00736
60	-1E-04	0.00736	35.12 (изчисл.)	-2E-06	0.00736
Средноаритметичен отрез					0.00737
SD (отрез)					8.7E-06
RSD %					0.118

Както се вижда от фиг. 2 регресионните линии, показани за три стойности на мъртвото време (0, 30 и 120 ns), пресичат ординатата (IR) в една и съща точка. Отрезът на линейната зависимост на IR от концентрацията на уран в разтвора може да бъде тълкуван като оценка на мас-дискриминационния ефект, защото с намаляване на сигналите приносът на мъртвото време към системната грешка в IR клони към нула. От данните в табл. 2 е изчислен средноаритметичният отрез за 12 зададени стойности на t_d , който е $IR=0.00737$, с $RSD=0.118\%$. Средноаритметичната стойност на отреза е оценка за систематичното отклонение на IR, причинено от ефекта на мас-дискриминация при $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Отклонението на измереното IR, спрямо естественото отношение за $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ е 102.3% и позволява да се изчисли корекционният фактор за мас-дискриминационен ефект. Изчисленото от нас отклонение е близко до публикуваните данни (102-105%) за IR с ICP-MS ELAN 5000 [10].

Въз основа на получените резултати е определен корекционен фактор на мас-дискриминация 0.9776 и мъртво време на детектора 35.12 ns при ASDI-ICP-MS измерване на изотопното отношение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. Коригираните сигнали за 12 разтвора с концентрация на уран (0.005-1.6 mg.kg⁻¹) показват средна стойност на $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} = 0.00722$ с $RSD = 0.52\%$. В този интервал се съдържа референтната стойност.

При установените режими на измерване и корекция бе извършен количествен изотопен анализ на уранова руда. Резултатите са сравнени с

данните, предоставени от лаборатории, участващи в кръгов анализ на сравнителния материал и са представени в табл. 3.

Таблица 3 . Резултати от анализ на сравнителен материал уранова руда, получени с ASDI-ICP-MS и данни от четири независими лаборатории

Лаборатория	метод	²³⁸ U				²³⁵ U				²³⁵ U/ ²³⁸ U	
		конц. mg.kg ⁻¹	SD	активн. Bq.kg ⁻¹	SD	конц. mg.kg ⁻¹	SD	активн. Bq.kg ⁻¹	SD	IR	SD
ПУ- Анал. химия	ASDI-ICP-MS	169	4.2	2092*	52*	1.23	0.07	103*	5.6*	0.00721	0.00006
ИЯИЯЕ – БАН – С-я	α-спектром.	168*	-	2050	-	-	-	-	-	-	-
ЛРК – София.	γ-спектром.	175*	10*	2160	130	1.23*	0.16*	98	13	0.00703**	-
НЦРБРЗ - София	γ-спектром.	219*	16*	2702	175	1.75*	0.69*	139	55	0.00798**	-
ПУ – ЛАФ	γ-спектром.	172*	-	2122	-	-	-	-	-	-	-

Забележка: * Стойностите за концентрация или активност на уран са изчислени съгласно уравн. 4. **IR са изчислени като отношение на определените концентрации на двата изотопа. SD е стандартна неопределеност. ИЯИЯЕ –Институт по ядрени изследвания и ядрена енергия, ЛРК -Лаборатория по радиологичен контрол, НЦРБРЗ-Национален център по радиобиология и радиологична защита, ЛАФ – Лаборатория по атомна физика.

За изчисляване на връзката между концентрацията на уран (mg.kg⁻¹) и активността (A_{sample}) на двата изотопа са използвани коефициентите им на специфична активност (Ac) съответно: за ²³⁸U Ac=12.34 Bq.mg⁻¹; и за ²³⁵U Ac=79.566 Bq.mg⁻¹ съгласно уравн. 4,

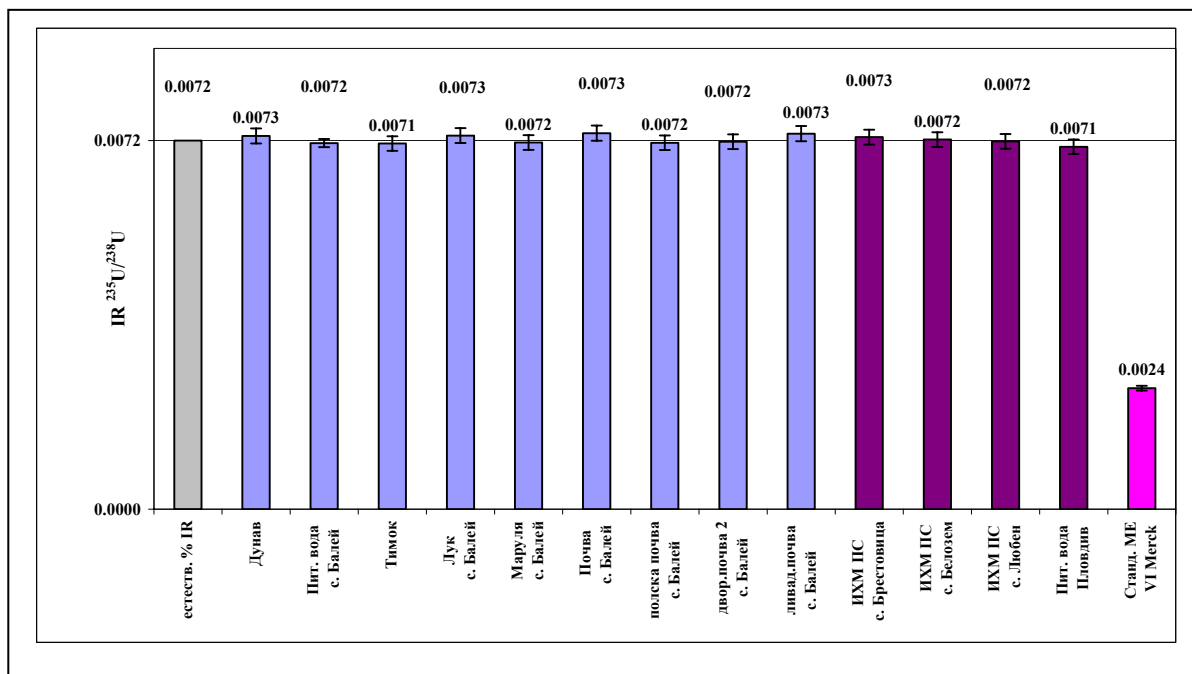
$$A_{sample} (Bq.kg^{-1}) = C(mg.kg^{-1}).Ac(Bq.mg^{-1}) \quad (4)$$

Резултатите от ASDI-ICP-MS метода за изотопен състав и изотопно отношение на ²³⁵U и ²³⁸U в сравнителния материал уранова руда са статистически неразличими от ИЯИЯЕ, ЛРК и ЛАФ-ПУ, което е обективно доказателство за точността на предложения метод. Постигнатата стандартна неопределеност с ASDI-ICP-MS е най-ниска, въпреки че той е единственият деструктивен метод. Определеното отношение на ²³⁵U/²³⁸U в рудата е неразлично от естественото.

Разработеният ASDI-ICP-MS метод за изотопен анализ на уран бе приложен за изследване риска от замърсяване с обеднен уран вследствие на конфликта в Косово през пролетта на 1999 г. Анализирани са серия от проби, взети на 29.05.1999 г. от района на с. Балей, разположено непосредствено до западната ни граница със Сърбия и водни проби от района на Пловдив, взети от контролни пунктове на Института по хидрология и метеорология-БАН. За да оценим евентуалното замърсяване на изследваните проби с обеднен уран определихме и изотопното отношение ²³⁵U/²³⁸U (фиг. 4.). Всички измерени с ASDI-ICP-MS изотопни отношения са статистически неразличими от

естественото разпространение в природата на урановите изотопи, следователно, в изследваните проби не се доказва замърсяване с обеднен уран.

Фигура 4. *Определено изотопно отношение на $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в проби от районите на с. Балеи – Видинско и Пловдив през Май 1999 г.*



Единствено в многоелементния стандартен р-р на Merck е регистрирано нарушено изотопно отношение. То е близко до състава на използваните в Косово боеприпаси с обеднен уран с отношение $^{235}\text{U}/^{238}\text{U} \sim 0.00202 \pm 0.00001$ [5].

Средните стойности на измерените с ASDI-ICP-MS отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в 9 обекта от пограничния северозападен район и 4 обекта от Пловдив са съответно 0.00723 (с.Балеи) и 0.00719 (Пловдив). Стандартната неопределеност на отношенията за двата района е респективно 0.00009 и 0.00008.

Границата на откриване на ASDI-ICP-MS метода при установяване на замърсяване с обеднен уран, която съответства на 3 пъти стандартната неопределеност на измерването е: внесената порция обеднен уран да бъде най-малко 5% от общото съдържание на U в реалните проби.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработен е ASDI-ICP-MS метод за изотопен анализ на уран.

За определяне на изотопното отношение на $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ е предложен модифициран подход за изчисляване на реалното мъртво време на детектора и корекционен фактор за ефекта на мас-дискриминация.

Постигната е по-добра прецизност на ASDI-ICP-MS метода при определяне съдържанието на ^{235}U и ^{238}U в уранова руда от тази на неструктурни методи за анализ (α - и γ -спектроскопия).

С ASDI-ICP-MS метода статистически може да се докаже замърсяване с обеднен уран, ако то надвишава 5% от общата концентрация на уран в обекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Weiss, E. A. Boyle, V. Chavagnac, M. Herwegh, J. F. Wu, *Spectrochim. Acta* 55B, 363 (2000).
2. C. M. Almeida, M. T. S. D. Vasconcelos, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 16, 607 (2001).
3. F. Bou-Rabee, *Appl. Radiat. Isot.* 46, 217 (1995).
4. S. F. Boulyga, C. Testa, D. Desideri, J.S. Becker, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 16, 1283 (2001).
5. S. F. Boulyga, J. S. Becker, A. F. Malenchenko, H. J. Dietze, *Mikrochim. Acta* 134, 215 (2000).
6. R. L. Ma, D. Bellis, C. W. Mcleod, *Analytical Chemistry* 72, 4878 (2000).
7. S. Richter, A. Alonso, R. Wellum, P. D. P. Taylor, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 14, 889 (1999).
8. A. Montaser, "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry" Wiley-VCH, New York, 1998.
9. F. Vanhaecke, G. De Wannemacker, L. Moens, R. Dams, C. Latkoczy, T. Prohaska, G. Stingeder, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 13, 567 (1998).
10. A. S. Al-Ammar, R. M. Barnes, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 16, 327 (2001).
11. S. M. Nelms, C. R. Quetel, T. Prohaska, J. Vogl, P. D. P. Taylor, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 16, 333 (2001).
12. S. Uchida, R. Garcia-Tenorio, K. Tagami, M. Garcia-Leon, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 15, 889 (2000).
13. S. Hann, T. Prohaska, G. Kollensperger, C. Latkoczy, G. Stingeder, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 15, 721 (2000).
14. L. Halicz, I. Segal, I. Gavrieli, A. Lorber, Z. Karpas, *Analytica Chimica Acta* 422, 203 (2000).
15. J. B. Truscott, B. Lee, P. Jones, E. M. Evans, J. Turner, B. Fairnan, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 14, 627 (1999).