

Analysis of Elemental and Isotopic Composition of Uranium Ore Concentrate Using LA-ICP-MS

D.V. Kutnii*, S.A. Vanzha, V.V. Levenets

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology" NAS of Ukraine, 1, Akademicheskaya St., Kharkov, Ukraine, 61108; *e-mail: d_kutnii@kipt.kharkov.ua

Received: February 12, 2015; Accepted: March 20, 2015

DOI: 10.17721/moca.2015.5-10

Uranium concentrate is a product of hydrometallurgical processing of uranium ore in form of mixture of oxides with general chemical formulae U_3O_8 which is the basis for the production of nuclear fuel. The work presents the results of study on direct determination of elemental and isotopic composition of uranium ore concentrate using laser ablation inductively coupled plasma mass-spectrometry (LA-ICP-MS). It is shown that the obtained data on isotopic composition of ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U is well matched with data of gamma-spectrometric measurements and thermal ionization mass-spectrometry, and ratio of $^{235}U/^{238}U$ isotope composition is close to the one observed in nature, 0.00725. Concentrations of major impurities in the range of atomic mass units from 10.811 (B) up to 232.038 (Th) were determined. It is demonstrated that the results of elemental analysis of uranium ore concentrate are well matched with literature data for the majority of the analyzed elements.

Keywords: uranium ore concentrate, mass-spectrometry, laser ablation, isotopic composition, elemental composition

Исследование элементного и изотопного состава уранового концентрата с помощью LA-ICP-MS

Д.В. Кутний*, С.А. Ванжа, В.В. Левенец

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт» НАН Украины, ул. Академическая, 1, г. Харьков, Украина, 61108; *e-mail: d_kutnii@kipt.kharkov.ua

Получена: 12 февраля 2015 г.; Принята: 20 марта 2015 г.

Урановый концентрат представляет собой продукт гидрометаллургической переработки урановой руды в виде смеси оксидов с общей химической формулой U_3O_8 , который является основой для производства ядерного топлива. В работе представлены результаты исследований по прямому определению элементного и изотопного состава уранового концентрата методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS). Показано, что полученные данные по содержаниям изотопов ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U , ^{238}U хорошо согласуются с данными гамма-спектрометрических измерений и термояонизационной масс-спектрометрии, а отношение содержаний изотопов $^{235}U/^{238}U$ близко к наблюдаемому в природе 0.00725. Определены концентрации микропримесей в интервале атомных единиц масс от 10.811 (В) до 232.038 (Тл). Показано, что результаты элементного анализа уранового концентрата хорошо согласуются с литературными данными для большинства исследуемых элементов.

Ключевые слова: концентрат урановой руды, масс-спектрометрия, лазерная абляция, изотопный состав, элементный состав

Уран, торий и плутоний, а также их химические соединения используются как основные компоненты топлива для исследовательских и энергетических ядерных реакторов. В процессе производства топливных элементов (помол, прессование и т.п.) в основной компонент топливного материала могут быть внесены различные микропримеси. Поэтому для эффективной и безопасной работы реактора чрезвычайно важно контролировать качество

ядерного топлива, в том числе и по содержанию в нем микропримесных элементов [1]. Некоторые примеси серьезным образом влияют на механические свойства ядерного топлива, например, легирование металлического урана Zr в количестве 1...2% по массе приводит к значительному упрочнению урана и снижает скорость ползучести, а добавка Nb в количестве 1.5...2% по массе повышает радиационную стойкость высокоплотного топлива [2]. С другой

стороны, присутствие в топливе микропримесей легких элементов, поглощающих нейтроны, может приводить к снижению эффективности ядерного деления.

В результате добычи и переработки урановых руд (начальная стадия производства ядерного топлива) получают урановый концентрат U_3O_8 с содержанием урана 60...95% [3]. Урановый концентрат является базовым продуктом для дальнейших стадий производства ядерного топлива: получение UF_6 и его обогащение по изотопу ^{235}U , получение обогащенного порошка UO_2 и изготовление топливных элементов. После переработки руды урановый концентрат может содержать до 20% различных примесей Fe, Si, P, V, Al, Mn, S, Ca, Mg, B, PЗЭ и др., что не позволяет использовать его для дальнейшего производства топлива и требует дополнительной очистки (аффинажа) [4]. Массовое содержание нейтроноактивных примесей в ядерно-чистом уране не должно превышать 10^{-5} ... $10^{-8}\%$, а таких примесей как V, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Nb не более 10^{-3} ... $10^{-4}\%$. Следовательно, контроль качества промежуточных продуктов ядерного топливного цикла не менее важен, чем контроль качества самого ядерного топлива.

На сегодняшний день существует ряд аналитических методов исследований характеристик ядерных материалов, которые используются как для задач контроля качества ядерного топлива, так и для ядерно-криминалистической экспертизы [5].

Гамма-спектрометрия высокого разрешения (HRGS) применяется для определения изотопного состава урана и плутония, а также для идентификации продуктов деления и активации в ядерном топливе и конструкционных материалах. В случае исследований урановых образцов метод в основном используется для определения массового содержания (обогащения) изотопа ^{235}U в интервале концентраций от обедненного урана (0.3%) до высокообогащенного урана (93%) с относительной погрешностью 1...5%. К недостаткам HRGS относится невозможность идентификации некоторых изотопов урана и плутония, например ^{236}U и ^{242}Pu , в связи с низкой интенсивностью их собственных гамма-линий.

Альфа-спектрометрия применяется для количественного определения альфа-излучающих радионуклидов с коротким периодом полураспада. В отличие от гамма-спектрометрии является разрушающим методом анализа и требует тщательной процедуры подготовки проб. В случае исследований ядерных материалов применяется для измерений концентрации изотопов ^{232}U и ^{238}Pu , а также ^{241}Am (дочерний изотоп ^{241}Pu) и ^{230}Th (дочерний изотоп ^{234}U). К недостаткам альфа-спектрометрии можно отнести достаточно жесткие требования, предъявляемые к подготовке и

проведению измерений: изготовленный образец должен быть минимально возможной толщины и располагаться внутри детектора или на минимальном расстоянии от него; внутренний объем детектора (в случае использования ионизационной камеры) должен вакуумироваться.

Рентгеновский флуоресцентный анализ (XRF) может быть использован для количественного определения содержания элементов от Be до U в жидких и твердых образцах. Пределы обнаружения концентраций элементов варьируются от десятков ppm (0,001%) в зависимости от матрицы образца, пробоподготовки и условий проведения анализа. В случае исследований ядерных материалов существует серьезная проблема при определении содержания легких элементов вследствие наложений их аналитических линий с интенсивным характеристическим излучением M и L серий тяжелых элементов матрицы.

Масс-спектрометрия применяется как для изотопного, так и для элементного анализа ядерных материалов. Существенным преимуществом масс-спектрометрии, которое лишает ее недостатков, присущих другим аналитическим методам, является то, что в данном методе детектируются непосредственно ионы анализируемых элементов (изотопов). Для аналитического контроля на объектах атомной энергетики (разработка и производство ядерного топлива, переработка отработавшего ядерного топлива, контроль окружающей среды и т.д.) применяются различные типы масс-спектрометров, которые отличаются, в основном, методом ионизации вещества:

Термоионизационная масс-спектрометрия (TIMS) – метод изотопной масс-спектрометрии, в котором анализируемое вещество наносят на нить накала из металла высокой чистоты (W, Re), через которую пропускают ток, разогревающий ее до температуры 1000...2500 °C. За счет высокой температуры анализируемое вещество испаряется и ионизируется. Метод наиболее широко применяют для максимально точного измерения изотопов Sr, Nd и U, Pb.

Масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS) – микроаналитический метод изотопной/элементной масс-спектрометрии, применяется для локального анализа образцов. Анализируемое вещество облучают сфокусированным пучком первичных ионов (O^+ , Cs^+ , Ga^+), а образующиеся вторичные ионы анализируются масс-анализатором. С помощью SIMS получают микроскопические изображения изотопных и элементных распределений с пространственным разрешением около 50 нм. Данный метод применяют в случаях, когда количество анализируемого вещества ограничено либо распределение изотопов/элементов по поверхности образца неоднородно.

Масс-спектрометрия с ионизацией в

индуктивно-связанной плазме (ICP-MS) – метод изотопной/элементной масс-спектрометрии, в котором анализируемое вещество, растворенное в кислоте, подается в виде спрея в Ar-плазму, где ионизируется при температуре 5000...8000 К. Метод применяется для высокоточных измерений содержания изотопов Pb, U и Pu, а также для определения микропримесей в матрице образца. Предел обнаружения концентраций элементов составляют от 1 ppm ($10^{-4}\%$) до 1 ppq ($10^{-13}\%$).

Масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно-связанной плазме и системой лазерной абляции (LA-ICP-MS) – метод изотопной/элементной масс-спектрометрии, в котором анализируемое вещество, испаряемое с поверхности образца с помощью лазера (обычно твердотельного Nd-YAG с длиной волны 213 нм), подается в потоке аргона в Ar-плазму, где ионизируется при температуре 5000...8000 К. Интервал измеряемых концентраций элементов составляет от 1 ppb ($10^{-7}\%$) до 100%.

Целью данной работы является разработка методики определения элементного и изотопного состава уранового концентрата с помощью LA-ICP-MS, оценка достоверности полученных данных и выработка направления для дальнейших исследований.

Методика эксперимента

Для исследований использовали пробы порошка уранового концентрата (U_3O_8) в виде прессованных таблеток. Прессование проводили с помощью пресса лабораторного гидравлического ПЛГ-20, с диапазоном рабочих усилий от 0 до 200 кН. В процессе прессования связующие материалы не использовали, усилие прессования ~ 35 Н/см². Размеры готовой таблетки составляли: высота - 3 мм, диаметр - $\varnothing$ 10 мм, плотность вещества ~ 2.2 г/см³.

Измерения элементного и изотопного состава уранового концентрата выполняли на масс-спектрометрической установке с индуктивно-связанной плазмой Element 2 (Thermo Fisher Scientific, Германия). Основные характеристики масс-спектрометра приведены в табл. 1.

Разрешение масс-спектрометра представляет собой величину, равную $M/\Delta M$, где ΔM – минимальное расстояние в а.е.м. между двумя соседними пиками при их наложении друг на друга на 10% высоты пика. Так, например, разрешение 1000 означает, что пики с массами 100.0 а.е.м. и 100.1 а.е.м. разрешаются, т.е. не накладываются вплоть до 10% их высоты. Следует отметить, что при переходе с низкого разрешения на среднее и высокое чувствительность масс-спектрометра падает примерно в 10 и 50 раз, соответственно.

Отбор и введение вещества пробы в ICP-MS выполняли с помощью системы лазерной абляции NWR 213 на основе твердотельного лазера $Y_3Al_5O_{12}$,

легированного Nd. Площадь зоны сканирования составляла 450-500 мкм, диаметр лазерного пучка 50 мкм, мощность лазера 0.13 мДж, частота 20 Гц, время набора данных 600 с, глубина анализируемого слоя ~ 150 мкм.

Предварительную калибровку масс-спектрометра проводили с помощью стандартных образцов NIST SRM 610, 612, 614, 616 (Trace Elements in Glass).

Для верификации масс-спектрометрических данных по изотопному составу использовали гамма-спектрометр на основе широкодиапазонного германиевого детектора BEGe 3830, площадь 38 см², толщина 3 см, номинальная эффективность регистрации 34%, энергетическое разрешение (FWHM) для линий: 5.9 кэВ – 0.468 кэВ; 122 кэВ – 0.572 кэВ и программный код для изотопного анализа урановых материалов MGAU (Multi Group Analysis for Uranium).

Таблица 1. Технические характеристики ICP-MS Element 2.

Чувствительность	1·10 ⁹ имп/с на 1 ppm индия (In)
Предел обнаружения	1 ppq для неинтерферирующих элементов
Темновой шум	0.2 имп/с
Динамический диапазон	10 ⁹
Разрешение по массам	низкое (300), среднее (4000), высокое (10000)
Стабильность сигнала	лучше 1% за 10 мин и лучше 2% за 1 ч

Результаты и обсуждения

Детекторная система масс-спектрометра на основе вторично-электронного умножителя имеет верхний предел регистрации скорости счетов $\sim 10^9$ имп/с. С учетом высокой чувствительности ICP-MS Element 2 аналитический сигнал от матричных элементов (изотопов) может значительно превышать этот предел при среднем и низком разрешении, что приводит к недооценки концентрации измеряемого элемента. Так, при выборе оптимального режима определения содержания основных изотопов урана (^{235}U , ^{238}U) при среднем разрешении получили значения скорости счетов $6.7 \cdot 10^6$ имп/с и $6.4 \cdot 10^9$ имп/с соответственно. В связи с этим, определение содержания основных изотопов урана выполняли при высоком разрешении (для снижения величины аналитического сигнала), а содержания микропримесей и изотопов урана (^{233}U , ^{234}U и ^{236}U) измеряли при среднем разрешении. На рис. 1 приведена часть масс-спектра уранового концентрата, используемая при определении его изотопного состава.

В табл. 2 приведены результаты анализа изотопного состава уранового концентрата с помощью LA-ICP-MS и гамма-спектрометрии (HRGS). Кроме того, в таблице приведены данные о природной распространенности изотопов ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U и аттестованные значения для стандартного образца уранового концентрата SRM 969 производства Нью-Брансуикской лаборатории, Аргон, Иллинойс, США [6].

Видно, что данные по содержанию основных изотопов урана, полученные с помощью LA-ICP-MS и HRGS, хорошо согласуются между собой в пределах погрешности измерений. Несмотря на то, что LA-ICP-MS дает несколько заниженное содержание изотопа ^{235}U в уране по сравнению с его природной распространенностью, значение отношения содержаний изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, равное 0.00711, близко к наблюдаемому в природе 0.00725 [7]. В последнем столбце таблицы

приведены значения содержаний изотопов урана в стандартном образце SRM 969 по данным [6], полученным с помощью TIMS. Учитывая то, что термоионизационная масс-спектрометрия является одним из основных методов анализа изотопного состава урана с максимальной точностью, данные LA-ICP-MS измерений достаточно достоверны. Отношение содержаний изотопов $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ в отличие от отношения $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ не является постоянной величиной и зависит от географического происхождения урановых руд [8]. Механизмом таких вариаций в содержаниях ^{234}U и ^{238}U является избирательное выщелачивание ^{234}U , вследствие радиационных повреждений кристаллической решетки при альфа-распаде ^{238}U и окисление нерастворимого четырехвалентного до растворимого шестивалентного ^{234}U в процессе альфа-распада [9].

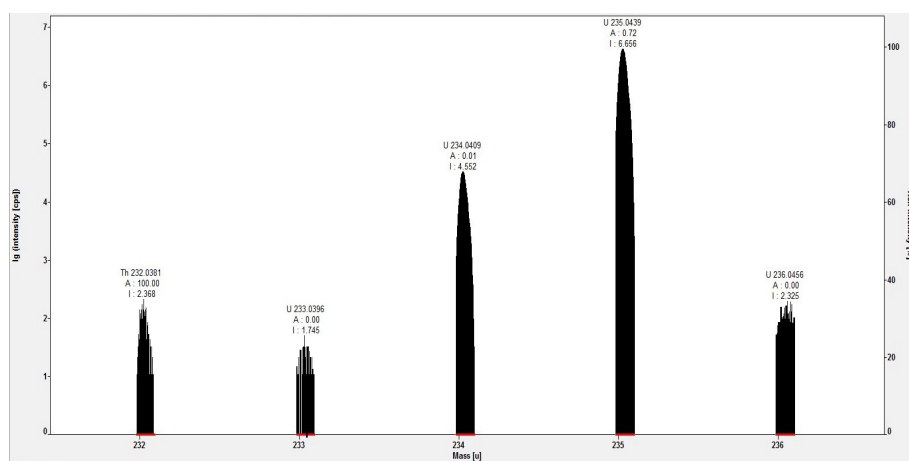


Рис. 1. Масс-спектр уранового концентрата в интервале а.е.м. от 232 до 236 для среднего разрешения масс-анализатора (4000).

Таблица 2. Результаты определения изотопного состава уранового концентрата.

	Содержание, % (LA-ICP-MS)	Содержание, % (HRGS)	Природная распространенность, %	Содержание, % (SRM 969)
^{234}U	0.0054 ± 0.0009	0.0043 ± 0.0022	0.0055	0.0052 ± 0.0002
^{235}U	0.7063 ± 0.0216	0.7430 ± 0.0405	0.7200	0.7119 ± 0.0005
^{236}U	< 0.00002	-	-	< 0.00002
^{238}U	99.2883 ± 0.9015	99.2526 ± 0.0407	99.2745	99.2828 ± 0.0004
$^{233}\text{U}/^{235}\text{U}$	$3.41 \cdot 10^{-6}$	-	-	$< 5 \cdot 10^{-5}$
$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	0.00711	-	0.00725	0.00717
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$5.44 \cdot 10^{-5}$	-	$5.54 \cdot 10^{-5}$	$5.24 \cdot 10^{-5}$

На рис. 2 приведена часть масс-спектра уранового концентрата, используемая при определении содержаний микропримесей от Ca до Zn.

Для однозначного определения абсолютных значений концентраций как основного матричного

элемента (U), так и микропримесей необходимо наличие стандартных образцов в такой же физической форме, как и исследуемый образец. В связи с этим определяли содержания примесных элементов в единицах мкг/г относительно содержания урана. В качестве величины,

характеризующей содержание урана в образце, использовали суммарную интенсивность пиков всех изотопов (^{233}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U и ^{238}U), определенную на первом этапе исследований. Данные по элементному составу уранового

концентрата приведены в табл. 3.

Для сравнения в последнем столбце таблицы приведены максимально допустимые содержания микропримесей в топливе для легководных реакторов [10].

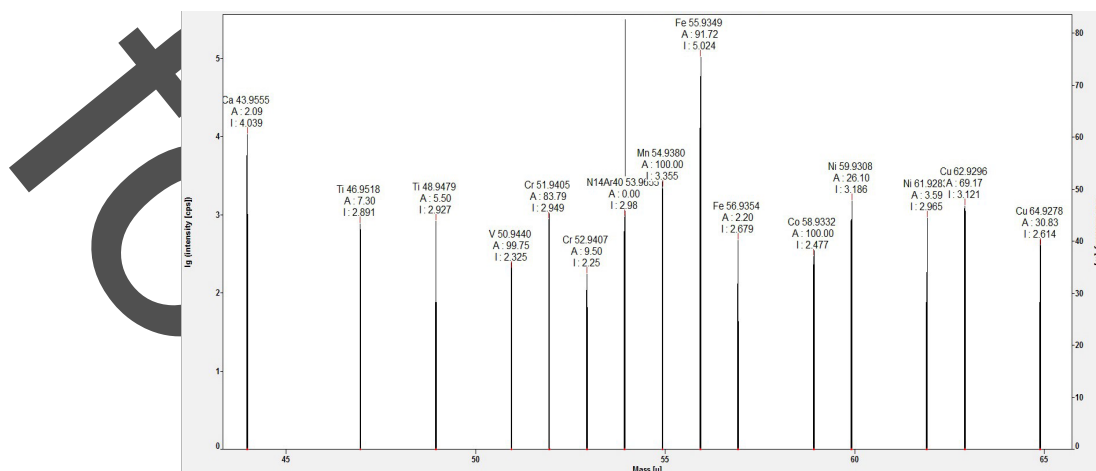


Рис.2. Масс-спектр уранового концентрата в интервале а.е.м. от 40 до 70 для среднего разрешения масс-анализатора (4000).

Таблица 3. Результаты определения элементного состава уранового концентрата.

№/№	Примесный элемент	а.е.м.	Измеренное содержание, мкг/г урана	Содержание, мкг/г урана [10]
1	B	10.811	0.60 ± 0.04	1.5
2	Mg	24.305	$< 44.77 \pm 4.07$	50
3	Al	26.982	$< 73.06 \pm 8.12$	300
4	Si	28.086	$< 209.86 \pm 23.32$	500
5	P	30.974	2.78 ± 0.21	-
6	Cl	35.453	8.44 ± 0.77	20
7	Ca	40.078	$< 165.10 \pm 20.64$	100
8	Ti	47.867	7.84 ± 0.78	40
9	V	50.942	0.23 ± 0.02	1
10	Cr	51.996	1.18 ± 0.08	500
11	Mn	54.938	$< 4.05 \pm 0.34$	10
12	Fe	55.845	16.96 ± 1.41	500
13	Ni	58.693	2.96 ± 0.21	300
14	Co	58.933	0.03 ± 0.002	6
15	Cu	63.546	1.49 ± 0.11	50
16	Zn	65.390	1.18 ± 0.09	20
17	Mo	95.940	0.73 ± 0.05	1
18	Cd	112.411	$< 3.22 \pm 0.27$	1
19	Sn	118.710	0.27 ± 0.02	5
20	Sm	150.360	$< 0.12 \pm 0.007$	$\Sigma 0.6$
21	Eu	151.964	$< 0.06 \pm 0.004$	$\Sigma 0.6$
22	Gd	157.250	$< 0.85 \pm 0.06$	$\Sigma 0.6$
23	Dy	162.500	$< 0.04 \pm 0.002$	$\Sigma 0.6$
24	W	183.840	$< 0.02 \pm 0.001$	50
25	Pb	207.200	0.04 ± 0.003	20
26	Th	232.038	0.21 ± 0.02	20

Следует отметить, что относительно большая величина погрешности определения концентрации (~ 10%) как изотопов, так и элементов, связана, в основном, с нестабильностью транспортировки продуктов лазерной абляции (аэрозоля) в индуктивно-связанную плазму. Данный эффект характерен для LA-ICP-MS, но может быть уменьшен путем проведения дополнительных исследований, направленных на подбор соответствующих параметров лазера: частота, диаметр пучка, энергия и т.п. В целом результаты элементного анализа уранового концентрата хорошо согласуются с данными, приведенными в [10] для большинства исследуемых элементов. Не однозначно выглядят результаты определения концентраций редкоземельных элементов, что свидетельствует о необходимости проведения дополнительных исследований.

Выводы

В работе изложены результаты экспериментальных исследований элементного

и изотопного состава уранового концентрата с помощью LA-ICP-MS.

Разработана методика измерений содержания изотопов урана (^{235}U , ^{238}U , ^{233}U , ^{234}U и ^{236}U) и микропримесей (от В до Th) в урановом концентрате при высоком (10000) и среднем (4000) разрешениях масс-спектрометра.

Показано, что данные по изотопному составу (изотопным отношениям), полученные с помощью LA-ICP-MS хорошо согласуются с данными HRGS и TIMS, а отношение содержаний изотопов $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ близко к наблюдаемому в природе 0.00725, что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Для усовершенствования разработанной методики необходимо выполнить дополнительные исследования по оптимизации параметров лазера и верификации полученных данных с помощью соответствующих стандартных образцов.

Литература

1. Silva C., Salvador V., Cotrim M., Pires M., Scapin M. Study of resolution enhancement methods for impurities quantitative analysis in uranium compounds by XRF // Report at the International Nuclear Atlantic Conference (INAC 2011). – Brazil. – 2011. – 8 p.
2. Кутайцев В.И. Сплавы тория, урана и плутония. – М.: Госатомиздат, 1962. – 223 с.
3. Маслов А.А., Каляцкая Г.В., Амелина Г.Н. Технология урана: Уч. пособ. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2007. – 97 с.
4. Бекман И.Н. Уран: Уч. пособ. – Москва: Изд-во Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 2009. – 305 с.
5. Hutcheon I.D., Kristo M.J., Knight K.B. Nonproliferation nuclear forensics: Mineralogical Association of Canada Short Course «Uranium: Cradle to Grave». – Winnipeg MB, 2013. – p. 377-394.
6. Uranium isotopic standard for gamma

spectrometry measurements: SRM 969. – Argonne, Illinois, USA: New Brunswick Laboratory, 2008. – 5 p. – (Certificate of Analysis).

7. Messerly J., Saetveit N., Baijc S., Baldwin D., Houk S. Analysis of enriched and depleted uranium oxide powders by LA-ICP-MS: Report. – Iowa State University USA, 2005. – 13 p.
8. Marin R.C., Sarkis E.S. Isotope ratio measurements of uranium by LA-HR-ICP-MS // Report at the International Nuclear Atlantic Conference (INAC 2011). – Brazil. – 2011. – 12 p.
9. Fujikawa Y., Fukui M., Sugahara M., Ikeda E., Shimada M. Variation in uranium ratios $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{235}\text{U}/\text{total-U}$ in Japanese soil and water samples – Application to environmental monitoring // Proceedings of the 10th International congress of the International Radiation Protection Association (IRPA-10). – Hiroshima (Japan). – 2000. – # P-4a-238. – 6 p.
10. Matussek P. Accurate determination of the ^{235}U isotope abundance by gamma spectrometry / Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH. – 1985. – 130 p.