

*На правах рукописи*



Кузьмина Наталья Валерьевна

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, ФОСФОРА, СЕРЫ И ХЛОРА  
В УРАНОВЫХ МАТЕРИАЛАХ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОГО  
ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ  
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

Специальность 02.00.02 Аналитическая химия

**Автореферат**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2013 г.

Работа выполнена в Центральной заводской лаборатории ОАО «Уральский электрохимический комбинат»

**Научный руководитель:**

**Голик Василий Михайлович**, кандидат технических наук, ОАО "УЭХК",  
Центральная заводская лаборатория

**Официальные оппоненты:**

**Пупышев Александр Алексеевич**, доктор химических наук, профессор,  
ФГАОУ ВПО "УРФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина",  
профессор кафедры физико-химических методов анализа

**Карандашев Василий Константинович**, кандидат химических наук, ФГБ УН  
"Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов  
Российской академии наук" (ИПТМ РАН),  
заведующий лабораторией ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа

**Ведущая организация:**

ОАО "Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии"  
(НИИХТ), г. Москва

Защита диссертации состоится « 18 » ноября 2013 г. на заседании  
диссертационного совета Д 212.285.09 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский  
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по  
адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28, ауд. Мт-301 в 15-00.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский  
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Автореферат разослан « 16 » октября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.285.09

 И. Ф. Ямщиков

## Общая характеристика работы

Кремний (Si), фосфор (P), сера (S) и хлор (Cl) относятся к элементам, образующим летучие фториды, и их содержание ограничивается как в природном, так и обогащенном по изотопу уран-235 гексафториде урана. Современная система контроля качества обогащенной урановой продукции (ОУП), функционирующая на разделительных заводах атомной отрасли, предполагает использование стандартных образцов, моделирующих состав проб. Для их изготовления необходима основа - высокочистые закись-окись урана и гексафторид урана (ГФУ), аттестованные на содержание примесей. Для аттестации основы требуются методики, способные определять содержание элементов-примесей на уровне  $5 \cdot 10^{-4} \%$  к урану и ниже.

Существующие методики определения содержания кремния, фосфора и хлора в ГФУ, основаны на спектрофотометрическом методе анализа, содержат трудоемкие и длительные операции пробоподготовки, включающие в себя отделение определяемых элементов от урановой матрицы, и не позволяют одновременно определять содержание всех необходимых примесных элементов, а какая-либо методика определения содержания серы в ГФУ вообще отсутствует. В связи с этим **актуальным** является разработка новых информативных и ресурсоэффективных методик определения элементов-примесей в урановых материалах разделительного производства.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), благодаря уникальным по чувствительности и производительности характеристикам для элементного и изотопного анализа, широко применяется на практике в ЦЗЛ ОАО «УЭХК» для определения низких уровней содержания металлов и радиоактивных элементов в пробах гидролизованного гексафторида урана, однако его применение для определения Si, P, S и Cl ограничивается низкой эффективностью ионизации указанных неметаллов, присутствием в спектре спектральных наложений, вызываемых полиатомными ионами, и высоким уровнем фонового сигнала. Исследования в области масс-спектрометрии высокого разрешения с применением масс-спектрометра нового поколения, имеющего магнитный и электростатический анализаторы, показали, что данный прибор может обеспечить высокую чувствительность и низкий уровень фона при определении следовых количеств неметаллов в различных объектах. А использование динамической реакционной системы (ДРС) в сочетании с квадрупольным анализатором позволяет эффективно устранять спектральные наложения в методе ИСП-МС и улучшать предел обнаружения некоторых элементов на несколько порядков величины. К сожалению, работ, посвященных исследованию методик анализа урановых материалов, с применением подобного устройства и масс-спектрометра высокого

разрешения в научной литературе не найдено. Подробные экспериментальные данные о величине матричного эффекта, вызываемого ураном, о выборе оптимальных инструментальных режимов работы масс-спектрометров высокого разрешения отсутствуют, как отсутствуют такие сведения для квадрупольного масс-спектрометра с динамической реакционной ячейкой, заполненной различными газами.

**Целью работы** явилась разработка комплекса высокопроизводительных методик определения содержания кремния, фосфора, серы и хлора, основанных на методе ИСП-МС, полностью удовлетворяющих требованиям международных стандартов и зарубежных Заказчиков к качеству гексафторида урана, нарабатываемого на разделительных заводах ГК "Росатом", позволяющих аттестовать урановые материалы высокой чистоты, обеспечивающих снижение трудоемкости, уменьшение времени анализа, повышение точности определения неметаллических примесей в урановых материалах.

**Для выполнения намеченной цели необходимо было:**

- исследовать матричные влияния и спектральные наложения при прямом определении содержания примесных элементов неметаллов в урановых материалах;
- исследовать способы устранения спектральных помех и выбрать оптимальные параметры работы масс-спектрометра высокого разрешения Element-2 и масс-спектрометра Elan DRC II с динамической реакционной ячейкой, заполненной различными реакционными газами, при прямом определении кремния, фосфора, серы и хлора;
- изучить факторы, влияющие на увеличение интенсивности фонового сигнала при определении элементов-примесей и способы их минимизации;
- разработать современные чувствительные и высокопроизводительные методики определения кремния, фосфора, серы и хлора в урановых материалах. Оценить аналитические и метрологические характеристики разработанных методик, аттестовать их в метрологической службе Госкорпорации.

**Объектами исследования** настоящей диссертационной работы является обогащенный гексафторид урана, нарабатываемый в ОАО "УЭХК" и поставляемый на экспорт по контрактам с зарубежными Заказчиками, гексафторид природного урана, обедненный гексафторид урана и закись-окись урана высокой чистоты.

**Методологическую и теоретическую основу исследований** составили научные труды отечественных и зарубежных авторов в области анализа веществ и материалов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Используемые методы исследования метрологических характеристик методик измерений основаны на действующих ГОСТах, ОСТах, другой нормативной

документации, разработанной метрологической службой ОАО "Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов" им. академика А. А. Бочвара.

**Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:**

- Исследованы матричные влияния и спектральные наложения при прямом определении кремния, фосфора, серы и хлора в растворах соединений урана методом ИСП-МС
- Впервые, применительно к урановым материалам, показана возможность устранения мешающего влияния спектральных помех и повышения чувствительности определения "проблемных" для ИСП-МС элементов с помощью прямого разделения по массам с использованием масс-спектрометра с высокой разрешающей способностью;
- Исследованы теоретические основы действия «химического» разрешения полиатомных ионов и ионов определяемых элементов. Произведена теоретическая оценка реакционной способности кислорода ( $O_2$ ), водорода ( $H_2$ ), аммиака ( $NH_3$ ) и метана ( $CH_4$ ) по отношению к кремнию, фосфору, сере, хлору и полиатомным ионам, вызывающим спектральные наложения. Установлены термодинамические и кинетические характеристики возможных ионно-молекулярных реакций нейтральных молекул реакционных газов с полиатомными ионами и ионами определяемых элементов;
- Проведены экспериментальные исследования по выбору оптимального реакционного газа для эффективного устранения мешающего влияния полиатомных наложений на прямое ИСП-МС определение кремния, фосфора, серы и хлора в урановых материалах. Результаты теоретической оценки хорошо согласуются с экспериментальными данными по выбору газов;
- Получены новые данные о величине матричного эффекта урана на аналитические сигналы и пределы обнаружения кремния, фосфора, серы и хлора при измерениях, выполняемых на масс-спектрометре Element-2 в режиме разрешения  $R = 4000$ , и квадрупольном масс-спектрометре Elan DRC II с динамической реакционной ячейкой, заполненной  $O_2$  или  $NH_3$ .

**Практическая значимость работы**

- Изучено влияние параметров работы масс-спектрометров на аналитические сигналы определяемых элементов-примесей, выбраны оптимальные условия проведения анализа растворов с концентрацией урана, равной  $1 \text{ г/дм}^3$ ;
- Исследованы факторы, влияющие на увеличение интенсивности фонового сигнала при определении элементов-примесей, предложены способы их минимизации;

– В результате проведенных исследований разработаны и внедрены в существующую систему аналитического контроля качества ОУП в разделительном производстве ОАО "УЭХК" новые методики:

1) прямая экспрессная методика определения серы в диапазоне значений массовых долей от 10 до 100 мкг/г U с использованием магнито-секторного масс-спектрометра Element-2 в режиме разрешения  $R = 4000$  с оригинальным *способом* градуировки без применения чистого урана, обеспечивающим снижение предела обнаружения серы до 5 мкг/г U при концентрации урана в растворе 1 г/дм<sup>3</sup>. Метод защищен патентом РФ № 2387990. Методика аттестована в ранге отраслевой инструкции ОИ 001.703-2010 (рс ФР. 31.2011.00629);

2) прямая экспрессная методика определения хлора на уровне 15 мкг/г U с использованием магнито-секторного масс-спектрометра Element-2 в режиме разрешения  $R = 4000$ , превосходящая по метрологическим характеристикам ранее применяемый спектрофотометрический метод с предварительным отделением хлора, защищенная патентом РФ № 2410681. Методика аттестована в ранге отраслевой инструкции ОИ 001.667-2008 (рс ФР.31.2009.00438);

3) прямая экспрессная методика определения низких уровней содержания кремния в урановых материалах в диапазоне значений массовых долей от 5 до 50 мкг/г U при выбранных оптимальных параметрах работы динамической реакционной ячейки, в которую подается постоянный поток аммиака. Метод защищен патентом РФ № 2456591;

4) высокочувствительная методика определения кремния с предварительным отделением дистиляцией. Предел обнаружения кремния для масс-спектрометра с высоким разрешением Element-2 составляет 0,1 мкг/г U. Методика реализована при аттестации высокочистой закиси-оксида урана;

5) прямая экспрессная высокочувствительная методика прямого определения фосфора в диапазоне значений массовых долей от 1 до 100 мкг/г U. Предел обнаружения фосфора для масс-спектрометра с высоким разрешением Element-2 составляет 0,1 мкг/г U. Методика реализована при аттестации высокочистой закиси-оксида урана;

6) прямая экспрессная методика одновременного определения кремния, фосфора и серы в гексафториде урана с использованием динамической реакционной ячейки, в которую подается постоянный поток кислорода при измерениях, выполненных на оксидных (гидроксидных) массах. Пределы обнаружения кремния, фосфора и серы для масс-спектрометра Elan DRC II составляют 7, 2, 1 мкг/г U, соответственно.

7) прямая экспрессная методика одновременного определения кремния, фосфора, серы и хлора в гексафториде урана с использованием магнито-секторного

масс-спектрометра Element-2 в режиме разрешения  $R = 4000$ . В методике реализован способ очистки раствора уранилфторида, используемого в качестве основы для приготовления градуировочных растворов, от примесей, образующих летучие фториды, позволяющий улучшить воспроизводимость и правильность результатов анализа. Методика аттестована в ранге отраслевой инструкции ОИ 001.743-2012. Экономический эффект от замены химических методик составил примерно 1 млн. рублей в год.

**На защиту выносятся следующие основные положения:**

- способы выбора разрешения масс-спектрометра и оптимального реакционного газа ячейки для устранения спектральных наложений при прямом ИСП-МС определении кремния, фосфора, серы и хлора в урансодержащих растворах;
- результаты исследований величины матричного эффекта урана для магнито-секторного масс-спектрометра с ИСП Element-2 в режиме среднего разрешения и квадрупольного масс-спектрометра с ИСП Elan DRC II с газонаполненной реакционной ячейкой;
- оптимальные условия ИСП-МС определения низких уровней содержания примесных элементов-неметаллов в растворах с массовой концентрацией урана  $1 \text{ г/дм}^3$ ;
- экспрессные методики прямого ИСП-МС определения элементов-неметаллов Si, P, S, Cl в гексафториде урана в широком диапазоне концентраций с применением масс-спектрометра высокого разрешения и масс-спектрометра, оснащенного динамической реакционной ячейкой;
- применение разработанных высокочувствительных методик определения примесей элементов неметаллов для аттестации закиси-оксида урана высокой чистоты.

**Личный вклад автора** состоит в постановке целей и формулировке задач исследований, выборе теоретических и экспериментальных методов решения поставленных задач. Автор принимал непосредственное участие в получении теоретических и экспериментальных данных, разработке методик выполнения измерений и их метрологической аттестации, анализе полученных результатов и их интерпретации, составлении отчетной документации, подготовке материалов докладов и публикаций, внедрении результатов исследований в производство.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается метрологической аттестацией аналитических методик, внесением их в Федеральный реестр, результатами проведения внутреннего оперативного контроля, результатами исследований стандартных образцов состава закиси-оксида урана, сопоставлением результатов с данными, полученными при использовании аттестованных спектрофотометрических методик, а также научно-исследовательскими работами, проведенными на УЭХК.

**Апробация диссертационной работы.** Основные результаты диссертации докладывались на XVII Уральской конференции по спектроскопии, г. Новоуральск; VII Научной конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока", г. Томск; отраслевой научно-практической конференции молодых специалистов и аспирантов "Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность", г. Северск; IV, V съездах Всероссийского масс-спектрометрического общества "Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы", г. Москва; XIX ежегодном международном семинаре "Спектрометрический анализ. Аппаратура и обработка данных на ПЭВМ", ГОУ "ГЦИПК" г. Обнинск.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 работ, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, входящих в Перечень ВАК РФ, ("Аналитика и контроль", "Масс спектрометрия"), 6 – в материалах российских и международных конференций и семинаров. По выполненным экспериментальным разработкам получено 3 патента РФ. Результаты исследований подробно изложены в более чем 15 научно-исследовательских отчетах.

**Структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографического списка. Работа изложена на 142 страницах текста, содержит 37 рисунков и 31 таблицу. Библиография включает 200 наименований.

### **Основное содержание работы**

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертационной работы и ее цель, сформулированы задачи исследований, отражены научная новизна и практическая значимость результатов исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* выполнен обзор публикаций (1985-2012 г.г.), задачей которого было выявить наиболее перспективные направления развития различных методов определения кремния, фосфора, серы и хлора. Основное внимание уделено методу масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), способному обеспечить многоэлементное определение с высокой точностью и низкими трудозатратами. Обсуждены возможности и ограничения метода ИСП-МС на примерах исследования проб объектов различного происхождения. Анализ литературных данных показал, что основной проблемой при регистрации сигналов, соответствующих изотопам Si, P, S и Cl, являются спектральные наложения полиатомных ионов на основе N, C и O и низкая эффективность ионизации атомов указанных элементов. Рассмотрены способы повышения чувствительности и устранения влияния спектральных наложений при количественном определении содержания кремния, фосфора, серы и хлора в водных растворах. Выполненный обзор публикаций показал отсутствие работ, посвященных



исследованию методик анализа урановых материалов, с применением магнито-секторного масс-спектрометра и масс-спектрометра с динамической реакционной ячейкой, несмотря на принципиальную возможность проведения ИСП-МС измерений содержаний неметаллов в водных растворах.

Во **второй главе** рассмотрены характеристики, устройство, конструкционные особенности масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой типа Element-2 и Elan DRC II. Рассмотрены требования к процедурам подготовки и ввода проб для выполнения измерений на масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой Element-2 и Elan DRC II.

Для снижения содержания кремния, фосфора, серы и хлора в растворе уранилфторида, используемом в качестве урансодержащей основы для приготовления аттестованных смесей и градуировочных растворов ("холостая" проба), предложено проводить дополнительную очистку данного раствора методом отгонки летучих соединений. Для предотвращения поступления загрязнений из окружающей среды все операции по подготовке растворов и АС проводили в специализированном ламинарном боксе с вертикальным однонаправленным нисходящим воздушным потоком.

**Третья глава** посвящена подробному исследованию спектральных и матричных помех, возникающих при ИСП-МС определении низких уровней содержания кремния, фосфора, серы и хлора в урановых материалах и способам их устранения с использованием масс-спектрометров с ИСП: Element-2 с разрешающей способностью  $R=4000$  и Elan DRC II, оснащенного динамической реакционной системой (ДРС).

Для подтверждения возможности устранения полиатомных наложений на изотопы  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  при повышении разрешающей способности масс-спектрометра Element-2 был просканирован участок масс-спектра в диапазоне 28-35 а.е.м. при анализе растворов с массовой концентрацией кремния, фосфора, серы и хлора  $100 \text{ мкг/дм}^3$  в режиме среднего ( $R=4000$ ) разрешения.

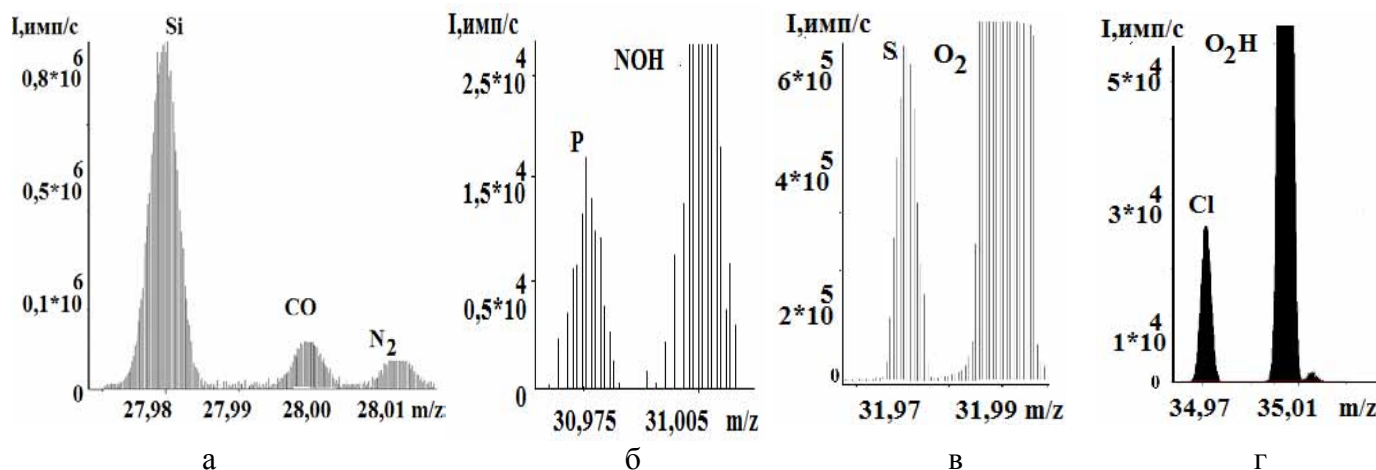


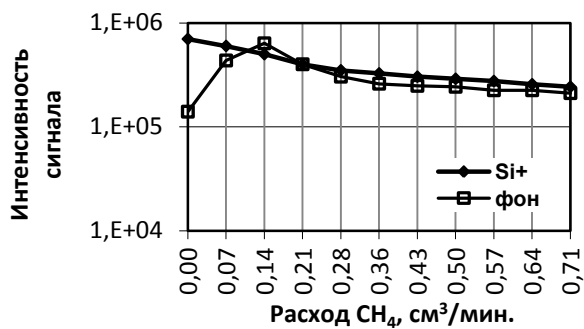
Рисунок 1 – Участки масс-спектра, полученные для изотопа  $^{28}\text{Si}$  (а),  $^{31}\text{P}$  (б),  $^{32}\text{S}$  (в),  $^{35}\text{Cl}$  (г) в режиме среднего разрешения  $R = 4000$ .

Согласно полученным экспериментальным данным (см. рис 1 (а-г)) пики определяемых элементов и полиатомных ионов полностью разделены при значениях разрешающей способности прибора, равной 4000, и позволяют проводить уверенные измерения изотопов определяемых элементов.

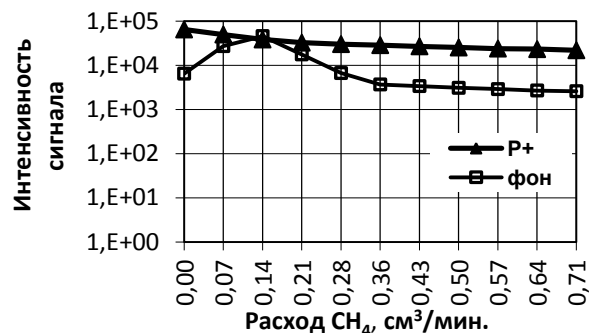
Теоретически было обосновано и экспериментально подтверждено, что проблема спектральных помех может успешно решаться при помощи динамической реакционной ячейки масс-спектрометра Elan DRC II, благодаря эффективности и избирательности ионно-молекулярных реакций, протекающих в ячейке («химическое» разрешение). Полиатомные мешающие ионы, попадающие в ячейку в ионном пучке вместе с ионами определяемого элемента, взаимодействуют с молекулами реакционно-способного молекулярного газа и устраняются из потока ионов, либо в результате протекающих реакций ион определяемого элемента преобразовывается в полиатомный ион с массовым числом, свободным от наложений. Селективность реакций достигается выбором реакционного газа и электрическими параметрами квадруполя ячейки. Реакционный газ подбирается индивидуально для каждого определяемого элемента. Для выбора подходящего для прямого ИСП-МС определения кремния, фосфора, серы и хлора реакционно-способного газа предварительно была выполнена детальная оценка кинетических и термодинамических характеристик возможных ионно-молекулярных реакций. Согласно произведенной теоретической оценке, для определения кремния на массе основного изотопа  $m/z=28$  а.е.м. подходят: аммиак, метан, водород, но наиболее подходящим реакционным газом является аммиак, поскольку в сравнении с другими газами реакции полиатомных ионов ( $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ) с  $\text{NH}_3$  протекают с более высокой скоростью. Теоретически, аммиак подходит также для определения фосфора, серы и хлора. Однако нужно учитывать, что с аммиаком также могут реагировать и определяемые ионы. Метан рекомендован для определения кремния и фосфора. Исходя из термодинамических характеристик, ионно-молекулярные реакции полиатомных ионов с метаном термодинамически дозволены. Расчетным путем установлено, что кислород является достаточно инертным по отношению к полиатомным ионам, мешающим определению кремния, фосфора и сера на  $m/z=28, 31, 32$  а.е.м. ( $\text{N}_2^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ,  $\text{NOH}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ), в то время как ионы  $\text{Si}^+$ ,  $\text{P}^+$ ,  $\text{S}^+$ , благодаря высоким значениям прочности связи с кислородом (энергия диссоциации молекул  $\text{SiO}$ ,  $\text{PO}$ ,  $\text{SO}$  составляет 795, 594, 517 кДж/моль) легко вступают во взаимодействие с кислородом, образуя оксидные/гидроксидные ионы  $\text{SiO}^+$ ,  $\text{SiOH}^+$ ,  $\text{PO}^+$ ,  $\text{SO}^+$  с массами, свободными от наложений ( $m/z=44, 45, 47, 48$  а.е.м, соответственно). Преимущество применения кислорода в качестве реакционного газа заключается в том, что ионы определяемых

элементов претерпевают качественное изменение, т.е. меняют отношение массы к заряду. Результатом модификации является смещение определяемых ионов относительно диапазона масс, «закрытого» помехами в область, свободную от наложений. При этом необходимо убедиться, что полиатомные ионы не взаимодействуют с кислородом с образованием иона такой же массы и учесть возможные изобарные наложения.

Критерием оценки газа по реакционной способности и селективности по отношению к полиатомным и определяемым ионам экспериментальным способом является зависимость интенсивности аналитического сигнала от расхода газа. График зависимости сигнала от расхода газа в случае быстрой и эффективной реакции должен быть линейным (в логарифмических координатах по шкале интенсивности), причем относительная скорость ионно-молекулярной реакции пропорциональна углу наклона прямой. Если же с увеличением расхода газа ионный сигнал не изменяется (или изменяется незначительно), то реакция – эндотермическая или медленная и неэффективная. Для получения зависимости интенсивности сигнала от расхода реакционного газа на масс-спектрометре Elan DRC II, работающем в режиме ДРС, были исследованы раствор деионизованной воды (фоновый раствор) и растворы кремния, фосфора, серы и хлора с концентрацией 1 мг/дм<sup>3</sup> в деионизованной воде (аттестованные растворы). В ходе эксперимента расход реакционного газа варьировали в диапазоне от 0 до 1 см<sup>3</sup>/мин. с шагом 0,1 см<sup>3</sup>/мин. Для каждого раствора были получены зависимости интенсивности аналитических сигналов: на массах основных изотопов кремния и фосфора,  $m/z = 28, 31$  а.е.м., от расхода каждого из следующих реакционных газов: O<sub>2</sub>, смеси (H<sub>2</sub> + He), CH<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub>; хлора,  $m/z = 35$  а.е.м. от расхода NH<sub>3</sub> и на массах оксидных (гидроксидных) ионов кремния, фосфора, серы на  $m/z = 44, 45$  а.е.м. (SiO<sup>+</sup>, SiOH<sup>+</sup>), 47 а.е.м. (PO<sup>+</sup>), 48 а.е.м. (SO<sup>+</sup>) от расхода O<sub>2</sub>. Сигналы, полученные при анализе деионизованной воды, интерпретировали как "фоновые" сигналы от полиатомных ионов. Аналитические сигналы Si, P, S и Cl были рассчитаны по разнице сигналов, измеренных на массах определяемых элементов в аттестованном растворе и деионизованной воде. Полученные зависимости представлены на рисунках 2-4 в координатах: интенсивность сигнала по логарифмической шкале – расход реакционного газа.



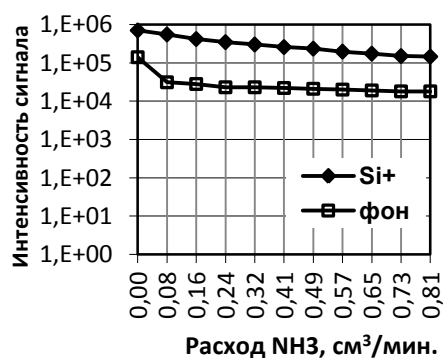
а



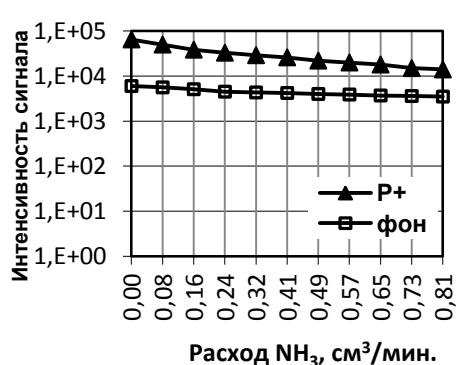
б

Рисунок 2 – Оценка реакционной способности метана

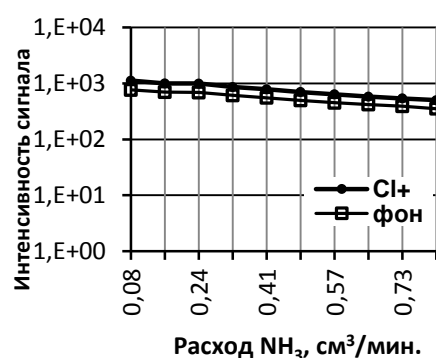
Экспериментальные данные (рис. 2, а, б) показывают отсутствие эффективных взаимодействий метана с полиатомными ионами. Увеличение расхода метана приводит вначале к резкому усилению фоновых сигналов на массах 28, 31 а.е.м. Данный факт можно объяснить тем, что при вводе метана в ячейку происходят побочные ионно-молекулярные реакции, в результате которых образуются новые мешающие полиатомные ионы, например,  $\text{CO}$ ,  $\text{CON}$ . Причиной этого может быть реакция углерода с кислородом или кислородсодержащими примесями, следовые количества, которых могут присутствовать в метане, плазмообразующем газе или поступать вместе с пробой.



а



б



в

Рисунок 3 – Оценка реакционной способности аммиака

Из рис. 3 (а) видно, что с увеличением расхода аммиака происходит снижение сигнала, как в фоновом, так, и в аттестованном растворе. Резкое снижение фоновых сигналов в начале графика свидетельствует о достаточно быстрой реакции ионов  $\text{CO}^+$  и  $\text{N}_2^+$  с аммиаком (скорость реакции характеризуется углом наклона). Снижение сигнала в аттестованном растворе может быть обусловлено протекающими реакциями кремния с аммиаком с образованием ион-молекулярных комплексов  $\text{Si}(\text{NH}_3)^+$ ,  $\text{Si}(\text{H}_2\text{O})^+$  и  $\text{SiNH}_2^+$ . Несмотря на возможные потери кремния, реакции аммиака с мешающими ионами протекают быстрее, чем с ионами кремния, что указывает на возможность применения аммиака в качестве реакционного газа для определения кремния по изотопу  $^{28}\text{Si}$ .

Исходя из термодинамических характеристик, ионно-молекулярные реакции полиатомных ионов с  $m/z = 31, 35$  а.е.м. с аммиаком термодинамически дозволены. Однако вид кривых на рисунке 3 (б, в) показывает отсутствие эффективных взаимодействий аммиака с полиатомными ионами, мешающими определению фосфора и хлора. Следовательно, данный газ не подходит для устранения спектральных наложений при определении фосфора и хлора.

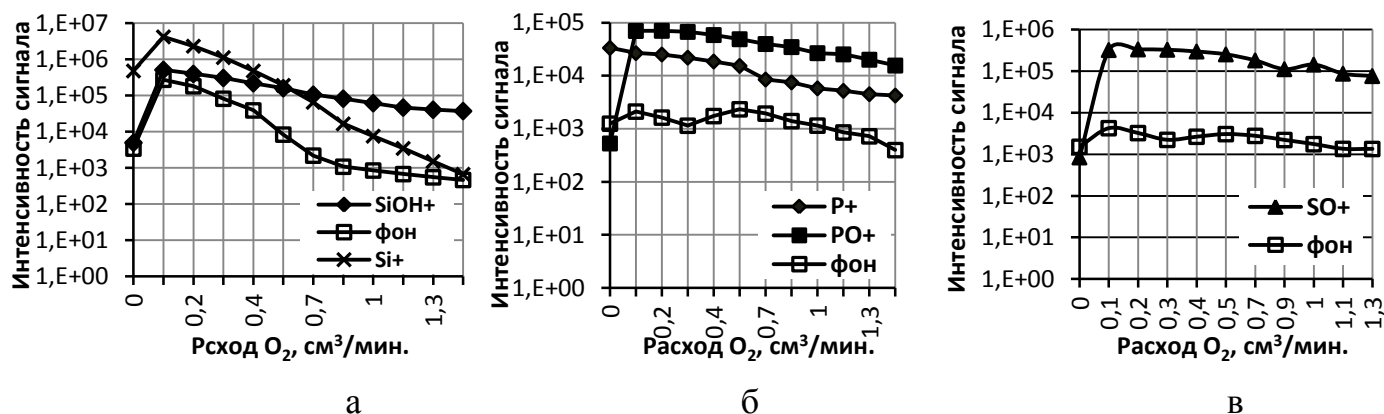


Рисунок 4 – Оценка реакционной способности кислорода

Из приведенных на рисунке 4 зависимостей видно, что с увеличением расхода газа интенсивность сигналов кремния, фосфора и серы, зарегистрированных на  $m/z = 45, 47, 48$  а.е.м., возрастает на два порядка величины, в то же время происходит значительное (на 2-3 порядка величины) снижение сигнала Si на  $m/z=28$  а.е.м., P<sup>+</sup> на  $m/z=31$  а.е.м. при анализе аттестованного раствора при увеличении расхода кислорода с 0,1 до 1 см<sup>3</sup>/мин. и при увеличении расхода кислорода в ячейке до 1 см<sup>3</sup>/мин. Данный факт является подтверждением образования ионов SiO<sup>+</sup>, SiOH<sup>+</sup>, PO<sup>+</sup>. Отметим, что, несмотря на незначительное увеличение сигнала фона в начале графиков на оксидных (гидроксидной) массах, интенсивность сигналов SiOH<sup>+</sup>, PO<sup>+</sup> и SO<sup>+</sup> значительно превышает интенсивности сигналов полиатомных ионов при высоком расходе кислорода.

Критерием оценки при выборе оптимального расхода реакционного газа была выбрана величина отношения аналитического сигнала к фоновому (*сигнал/фон*). Графический вид зависимости данной величины от расхода реакционных газов для разных ионов приведен на рисунке 5.

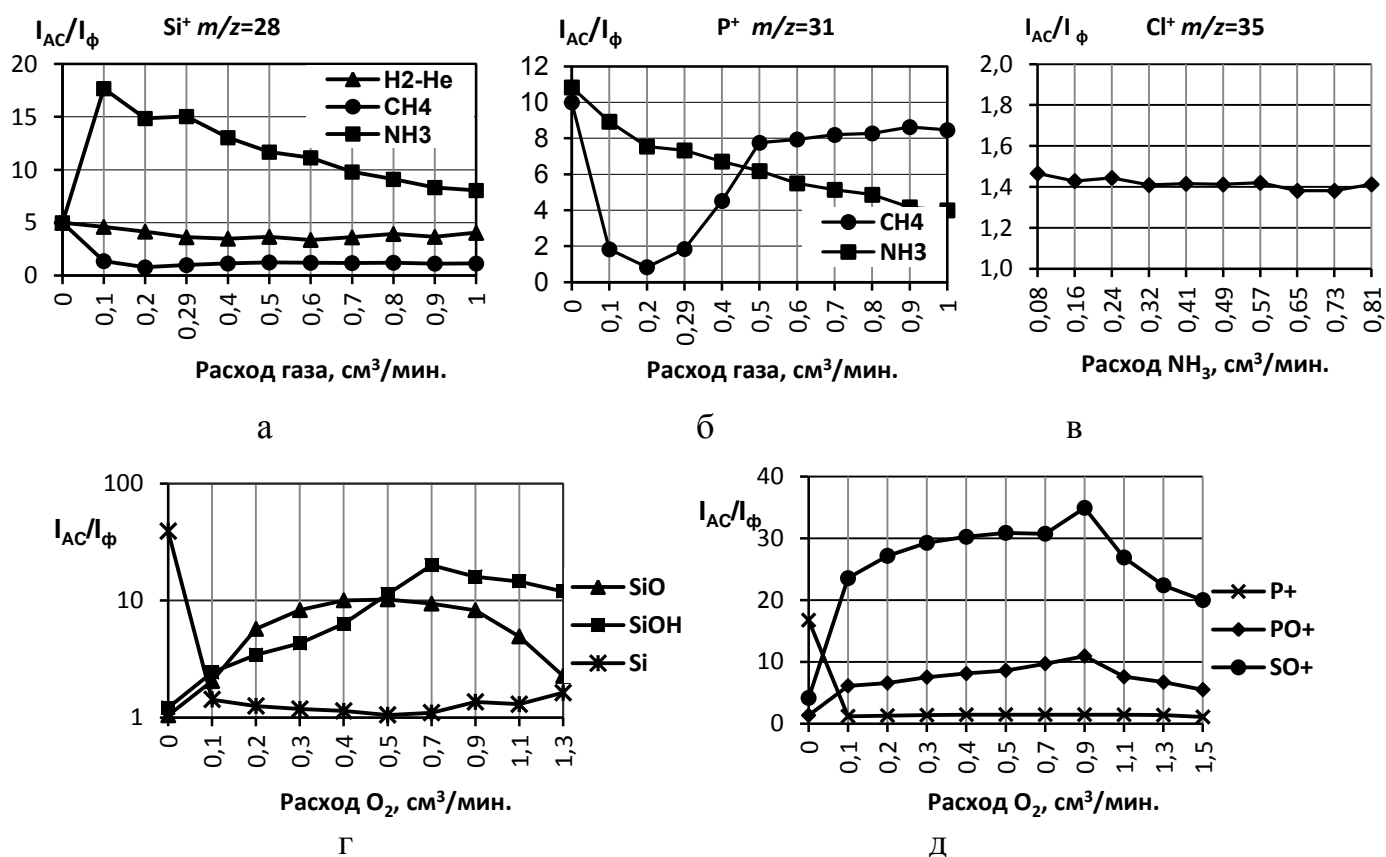


Рисунок 5 – Выбор оптимального реакционного газа

Из рисунка 5 видно, что наилучшее соотношение *сигнал/фон* при определении **кремния** достигается при использовании аммиака в качестве реакционного газа и измерениях на массе основного изотопа и кислорода - при измерениях на массе иона гидроксида кремния. В этих условиях происходит значительное уменьшение фонового сигнала по сравнению с аналитическим сигналом определяемого элемента, что говорит об эффективности "химического" разрешения мешающих ионов и кремния, и высокой реакционной способности аммиака по отношению к полиатомным ионам. Наилучшее соотношение *сигнал/фон* для **фосфора и серы** достигается при измерениях с кислородом на оксидных массах  $PO^{+}$ ,  $SO^{+}$  ( $m/z = 47, 48$  а.е.м.). Прямое ИСП-МС определение **хлора** при помощи ДРС является нецелесообразным.

Экспериментально было установлено, что способность динамической реакционной ячейки устранять спектральные наложения определяется не только типом реакционного газа и его расходом, но также высокочастотной ( $RPq$ ) и постоянной составляющей ( $RPa$ ) напряжения, приложенного к квадруполю ячейки. Оптимизация данных параметров позволила установить оптимальную ширину полосы пропускания масс квадруполя ячейки при определении кремния, фосфора и серы. Согласно экспериментальным данным, увеличение величины постоянного напряжения, приложенного к стержням квадруполя ячейки ( $RPa > 0$ ) приводит к понижению

чувствительности определяемых элементов. При изучении влияния параметра  $RPq$  на интенсивность аналитического сигнала определяемых ионов была рассчитана по формуле (1) (при  $RPa=0$ ) нижняя граница полосы пропускания  $m_{ниж}$  и установлена зависимость интенсивности аналитических сигналов от значения высокочастотного напряжения, приложенного к квадруполью ячейки. Величину параметра  $RPq$  варьировали в диапазоне от 0,1 до 0,9 В с шагом 0,1 В при постоянном расходе аммиака в ячейке, равной 0,1 см<sup>3</sup>/мин. при определении кремния на  $m/z=28$  а.е.м. и 0,9 см<sup>3</sup>/мин. кислорода – при определении кремния, фосфора и серы на  $m/z=45, 47, 48$  а.е.м.

$$m_{ниж} = \frac{RPq}{0,956} \cdot m_{ан} \quad (1)$$

Для окончательного выбора оптимального значения параметра  $RPq$  была построена зависимость отношения *сигнал/фон* от  $RPq$ . Графический вид зависимости представлен на рисунке 6 а, б

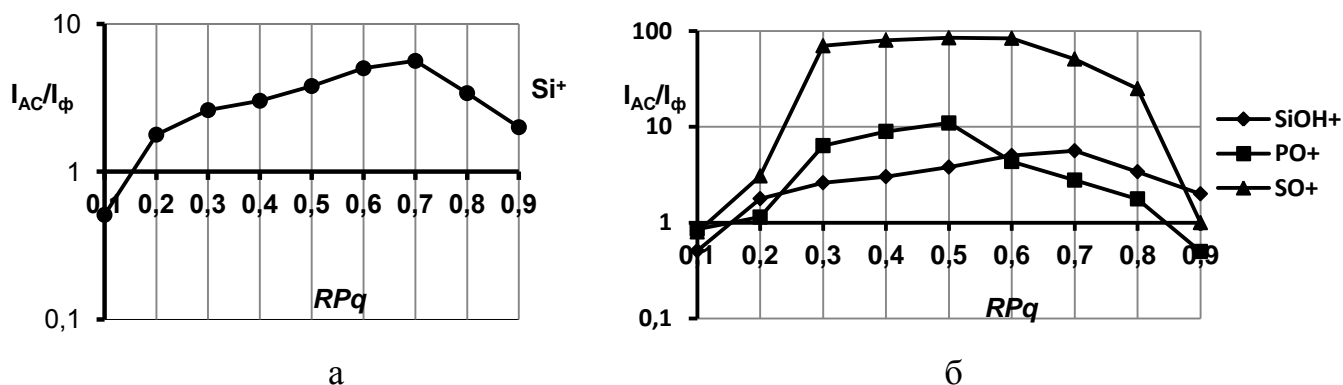


Рисунок 6 - Зависимость величины отношения *сигнал/фон* ( $I_{AC}/I_{\phi}$ ) при измерениях на массах: (а)  $m/z=28$  а.е.м., (б)  $m/z=45, 47, 48$  а.е.м. от  $RPq$ .

Согласно расчетным данным, при  $RPq > 0,7$  В  $m_{ниж}=32$  а.е.м., т.е. ионы, имеющие массу меньше, чем 30-32 а.е.м. становятся нестабильными и будут удаляться из ячейки, что приведет к потерям определяемых ионов  $^{28}Si$ ,  $^{31}P$ ,  $^{32}S$ ,  $^{35}Cl$  и, соответственно, к уменьшению аналитического сигнала. Экспериментальным подтверждением этого вывода является уменьшение величины отношения *сигнал/фон* (см. рис. 6).

При низких значениях  $RPq < 0,5$   $m_{ниж}=15$  а.е.м., создаются благоприятные условия для протекания побочных реакций с участием мешающих ионов с более легкой массой (например,  $^{12}C^+$ ,  $^{12}CH^+$ ,  $^{14}N^+$ ,  $^{14}NH^+$  и нейтральными молекулами газа, ведущих к образованию новых мешающих ионов с массовыми числами 28, 47, 48 а.е.м. (уменьшение величины *сигнал/фон* на рис. 6).

Согласно полученным данным, наилучшее соотношение аналитического сигнала к фоновому было достигнуто при  $RPq = 0,7$  при измерениях с аммиаком на массе основного изотопа кремния, и при  $RPq = 0,5$  с кислородом при измерениях на массах 45,

47, 48 а.е.м., соответствующих ионам  $\text{SiOH}^+$ ,  $\text{PO}^+$ ,  $\text{SO}^+$ .

При разработке новых методик анализа нами были выявлены и исследованы матричные эффекты, влияющие на результаты анализа. На рисунке 7 представлены экспериментальные зависимости интенсивности аналитического сигнала кремния, фосфора, серы и хлора от содержания урана в растворах с известной добавкой определяемых элементов при измерениях, выполненных на масс-спектрометре Element-2 в режиме среднего разрешения и Elan DRC II в режиме работы ячейки с газом. Зависимости приведены в нормализованных координатах  $I/I_0$  – концентрация урана, где:  $I$  – сигнал аналита в присутствии урана;  $I_0$  – сигнал аналита без урана.

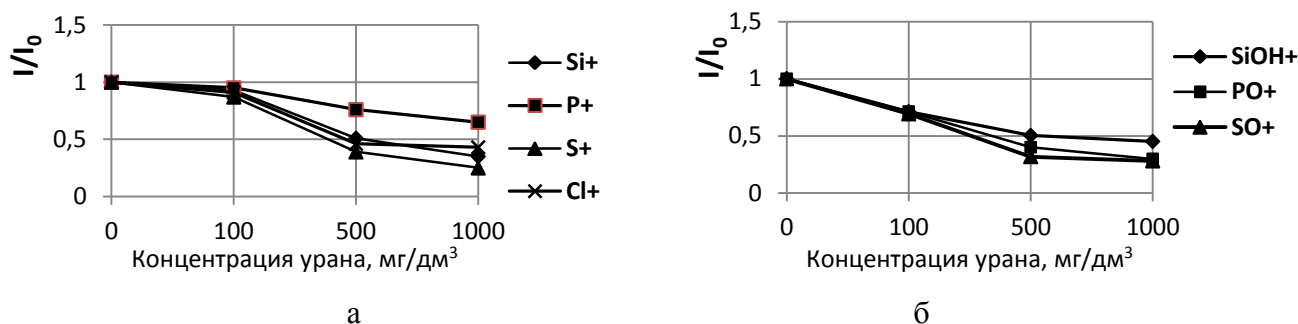


Рисунок 7 – Зависимость величины относительного аналитического сигнала от концентрации урана в растворе при: а) измерениях  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  на масс-спектрометре Element-2; б) при измерениях на массовых числах  $\text{SiOH}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{PO}$ , выполненных на масс-спектрометре Elan DRC II.

Экспериментальные данные (рисунок 7) показывают, что увеличение содержания урана в анализируемом растворе приводит к заметному уменьшению интенсивности аналитических сигналов кремния, фосфора, серы и хлора независимо от типа масс-спектрометра. Следует отметить, что при измерениях на масс-спектрометре высокого разрешения подавляющее действие урана менее выражено. В отличие от квадрупольного масс-спектрометра Elan DRC II, в масс-спектрометре Element-2 для ускорения ионов используется более высокое ускоряющее напряжение ( $\sim 8000$  В), что увеличивает эффективность транспортировки ионов элементов (особенно с низкой массой) за счет увеличения средней кинетической энергии ионов и уменьшения разброса по энергиям, вследствие чего кулоновские силы расталкивания действуют не столь эффективно, и подавляющее действие урана проявляется в меньшей степени.

В тоже время, расчетами было установлено и экспериментально подтверждено, что присутствие урана в растворе в одинаковой степени влияет на изменение интенсивности аналитических сигналов неметаллов как в аттестованных, так и "холостых" растворах, и повышение содержания урана не приводит к значительному ухудшению абсолютного предела обнаружения кремния, фосфора, серы и хлора.



Согласно полученным данным пределы обнаружения кремния, фосфора, серы и хлора, рассчитанные к единице объема раствора ( $\text{нг/см}^3$ ), имеют близкие значения. Оптимальной концентрацией урана в растворе принята величина  $1 \text{ г/дм}^3$ . При такой концентрации урана в растворе рассчитанные пределы обнаружения кремния, серы и хлора в 5-10 раз ниже установленного предельно допустимого значения содержания этих элементов в ГФУ.

Из-за существенных матричных влияний урана на интенсивность аналитических сигналов при выбранной концентрации  $1 \text{ г/дм}^3$  единственным способом получения достоверных результатов при прямом ИСП-МС анализе гидролизованного гексафторида урана является использование образцов сравнения, приготовленных с максимально близким к исследуемым образцам матричным составом.

**Четвертая глава** посвящена разработке комплекса современных аналитических методик определения содержания кремния, фосфора, серы и хлора в широком диапазоне концентраций в урановых материалах. Приведены результаты разработки одноэлементных методик прямого ИСП-МС определения массовой доли кремния, фосфора, серы и хлора в урановых материалах с использованием масс-спектрометра высокого разрешения и квадрупольного масс-спектрометра, оснащенного динамической реакционной ячейкой, заполненной аммиаком или кислородом. Учитывая низкую эффективность ионизации указанных элементов в индуктивно-связанной плазме при разработке методик для достижения наилучшей чувствительности определения кремния, фосфора, серы и хлора было изучено влияние операционных параметров работы масс-спектрометров на величину сигнала элементов примесей в урановых материалах в режиме среднего разрешения и режиме работы реакционной ячейки. Полученные результаты показывают, что самое существенное влияние на интенсивность аналитического сигнала оказывает изменение мощности ВЧ генератора и расхода распыляющего газа для масс-спектрометра Element-2, параметры  $RPa$ ,  $RPq$  и расход реакционного газа ячейки для масс-спектрометра Elan DRC II. Подбор оптимальных условий измерения позволил увеличить чувствительность определения и улучшить пределы обнаружения кремния, фосфора, серы и хлора.

Пределы обнаружения разработанных ИСП-МС методик определения содержания кремния с использованием масс-спектрометра высокого разрешения и динамической реакционной ячейки не отвечают требованиям анализа особо чистого урана и его соединений, например, национального стандартного образца состава закиси-окиси урана (ГСО 9559-2010 комплект – СОУ Ч). Для надежного определения низких концентраций (на уровне  $1 \text{ мкг/г}$  урана) нами была разработана высокочувствительная методика масс-

спектрометрического с ИСП определения кремния в урановых материалах, предусматривающая дистилляционное отделение кремния от урановой основы в виде легколетучего фторида и поглощением последнего раствором гидроксида натрия, и измерении полученного раствора на масс-спектрометре Element-2 в режиме  $R=4000$ . Показано, что использование концентрирования кремния и высокой разрешающей способности масс-спектрометра позволяет существенно улучшить предел обнаружения кремния: как минимум в 30 раз в сравнении с прямой ИСП-МС методикой. Предел обнаружения кремния в растворе гидролизованного гексафторида урана для Element-2 составляет 0,1 мкг/г U.

Применение индивидуального подхода к каждому примесному элементу имело большую практическую значимость для решения методологических вопросов при разработке прямых ИСП-МС методик анализа ГФУ. Было разработано семь новых методик. Произведена оценка аналитических и метрологических характеристик. Для проверки правильности разработанных методик были проанализированы стандартные образцы состава закиси-окиси урана ГСО 7678-99 (СОУ ФД). Измеренные содержания элементов-неметаллов хорошо согласуются с аттестованными значениями, что свидетельствует о том, что методики могут также использоваться и для анализа твердых урансодержащих материалов. Разработанные методики ИСП-МС определения Si, P, S и Cl в урановых материалах полностью удовлетворяет требованиям спецификаций международных стандартов ASTM, отличаются высокой производительностью и лучшими метрологическими характеристиками в сравнении с одноэлементными спектрофотометрическими методиками определения кремния, фосфора и хлора, которые использовали до настоящего времени для аттестации обогащенного и природного ГФУ в ЦЗЛ ОАО «УЭХК».

Произведен комплекс работ по унификации прямых методик определения содержания указанных неметаллов. Поскольку определение низких уровней содержания хлора методом квадрупольной масс-спектрометрии практически невозможно, для разработки методики одновременного определения содержания кремния, фосфора, серы и хлора в уране из одной навески был выбран масс-спектрометр высокого разрешения Element-2. Разработанная методика была аттестована в ранге отраслевой инструкции ОИ 001.743-2013 в широком диапазоне концентраций определяемых элементов. Доверительные границы суммарной погрешности не превышают 25 %.

### **Основные результаты и выводы**

1. Впервые в аналитической практике получены данные об использовании магнито-секторного масс-спектрометра с ИСП Element-2 и квадрупольного масс-

спектрометра с ИСП Elan DRC II с реакционной динамической ячейкой, заполняемой различными реакционно-способными газами ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), для количественного ИСП-МС определения содержания кремния, фосфора, серы и хлора в урановых материалах разделительного производства и особо чистых урановых материалах. Определены оптимальные условия минимизации спектральных помех.

2. Экспериментально изучено матричное влияние урана на прямое определение примесей кремния, фосфора, серы и хлора в растворе гидролизованного ГФУ методом масс-спектрометрии с ИСП при использовании масс-спектрометра Element-2 в режиме среднего разрешения  $m/\Delta m = 4000$  и Elan DRC II в режиме использования динамической реакционной ячейки с газом. Показано, что при увеличении концентрации урана в растворе до  $1 \text{ г/дм}^3$  величина аналитических сигналов указанных примесей может уменьшаться на  $60 \div 80 \%$  в зависимости от элемента и типа масс-спектрометра. В сравнении с масс-спектрометром Element-2 с разрешающей способностью  $m/\Delta m = 4000$ , величина матричного эффекта урана для квадрупольного масс-спектрометра Elan DRC II с газонаполненной динамической реакционной ячейкой больше на 10-20 %.

3. Расчетами было установлено и экспериментально подтверждено, что присутствие урана в растворе в одинаковой степени влияет на изменение интенсивности аналитических сигналов неметаллов как в аттестованных растворах, так и растворах "холостых" проб и повышение содержания урана не приводит к значительному ухудшению предела обнаружения кремния, фосфора, серы и хлора.

4. Разработаны экспрессные методики определения содержания кремния, фосфора, серы и хлора в растворах гидролизованного ГФУ с использованием масс-спектрометра высокого разрешения Element-2. Выбраны оптимальные условия проведения анализа. Для всех разработанных методик определения примесей продолжительность анализа составляет 1 час, включая время подготовки пробы. Погрешность определения для всех элементов не превышает 25 %. При этом:

- методики прямого определения кремния и фосфора в растворах гидролизованного ГФУ, по воспроизводимости и правильности получаемых результатов превосходят ранее описанные и применяемые для этой цели варианты спектрофотометрического определения. Пределы обнаружения кремния и фосфора по разработанным методикам составили 3 и 0,1 мкг/г урана, соответственно.

- методика определения серы в растворе гидролизованного ГФУ с предложенным уникальным способом градуировки масс-спектрометра, не имеет аналогов в России, защищена патентом РФ № 2387990. Предел обнаружения серы равен 1 мкг/г урана.

- методика прямого определения содержания хлора в растворе гидролизованного ГФУ, позволяет определять хлор на уровне 10 мкг/г урана. Предложено несколько приемов для улучшения пределов обнаружения хлора и точности его определения, защищенные патентом РФ № 2410681. По метрологическим характеристикам разработанный прямой способ определения хлора превосходит спектрофотометрический метод с предварительным отделением хлора, и является в 5-6 раз более производительным.

- высокочувствительная методика масс-спектрометрического с ИСП определения кремния с предварительным отделением методом дистилляции и измерении в режиме среднего разрешения, имеет уникальный предел обнаружения  $^{28}\text{Si}$ , равный 0,1 мкг/г урана.

5. Впервые проведены теоретические исследования действия "химического" разрешения полиатомных ионов и ионов кремния, фосфора, серы и хлора при измерениях растворов соединений урана на масс-спектрометре Elan DRC II с динамической реакционной ячейкой, заполняемой различными реакционно-способными газами:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ . Выполненный нами анализ характерных реакций и учет их протекания позволил использовать обоснованный подход к выбору оптимального реакционного газа. Экспериментально подтвержден выбор аммиака и/или кислорода, используемого в ячейке, для определения кремния, фосфора и серы. На основе проведенных исследований разработаны эффективные методики прямого определения кремния, фосфора и серы в растворах гидролизованного ГФУ, использующие Elan DRC II с реакционной ячейкой. Выбраны оптимальные условия проведения измерений. Экспериментально достигнутые пределы обнаружения кремния, фосфора и серы составили 7, 2, 1 мкг/г урана, соответственно. Для всех разработанных методик определения примесей продолжительность анализа с использованием режима работы реакционной ячейки составляет 1,2 час, включая время подготовки пробы. Погрешность определения для всех элементов не превышает 25 %.

6. Проведены работы по усовершенствованию методики определения низких уровней содержания  $^{28}\text{Si}$  и  $^{31}\text{P}$  в различных урановых материалах на основе предложенного способа определения кремния с реакционной ячейкой, заполненной аммиаком, защищенного патентом РФ № 2456591, позволяющего отделять ионы аналита от продуктов побочных реакций и спектральных наложений, и способа предварительной очистки раствора уранилфторида, позволяющего повысить надежность градуировки, улучшить воспроизводимость и правильность ИСП-МС измерений. Проведена актуализация отраслевой инструкции ОИ 001.646-2009.

7. С целью снижения трудозатрат и повышения экспрессности выполнения анализа природного и обогащенного гексафторида урана выполнен комплекс работ по унификации прямых методик, использующих масс-спектрометр высокого разрешения Element-2 и разработана высокопроизводительная методика одновременного определения кремния, фосфора, серы и хлора в гексафториде урана. Трудоемкость определения указанных примесей в одной пробе ГФУ составляет 1,2 чел./час. Методика прошла процедуру метрологической аттестации в ранге отраслевой инструкции ОИ 001.743-2012. Экономический эффект от замены трудоемких химических методик, основанных на спектрофотометрическом методе анализа, в системе аналитического контроля качества ГФУ ЦЗЛ ОАО "УЭХК" составляет 1 млн. рублей в год.

8. Разработанный комплекс методик успешно внедрен в систему контроля качества производства обогащенного гексафторида урана, произведенного на разделительном производстве УЭХК. Методики определения содержания кремния, фосфора, серы и хлора зарегистрированы в отраслевом и федеральном реестре аттестованных МВИ в качестве отраслевых инструкций и позволяют с необходимой точностью определять содержания лимитируемых элементов-примесей согласно требованиям международных спецификаций ASTM C787, ASTM C996.

9. Разработанные методики были использованы для решения конкретной технологической задачи по оценке «чистоты» закиси-оксида урана по содержанию кремния и фосфора и в итоге позволили аттестовать основу для изготовления стандартных образцов на качественно новом уровне.

**Основное содержание диссертации представлено в следующих публикациях:**

**Статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:**

1 Голик В.М., Кузьмина Н.В., Трепачев С.А., Голик С.В. Определение В, Si, P, S, Cl и Br в урановых материалах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [Текст] // Масс-спектрометрия. – 2010. – Т. 7, № 1. – С. 29–34.

2 Сапрыгин А.В., Голик В.М., Кузьмина Н.В. Трепачев С.А. [и др.] Исследование возможности прямого определения кремния методом ИСП-МС с использованием динамической реакционной ячейки [Текст] // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 5, № 1. – С. 64–77.

3 Голик В.М., Кузьмина Н.В., Сапрыгин А.В., Трепачев С.А. Применение высокого разрешения и динамической реакционной ячейки для повышения чувствительности прямого определения кремния в урановых материалах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [Текст] // Масс-спектрометрия. – 2012. – Т. 9, № 2. – С. 139–148.

## Патенты РФ:

4 Пат. 2410681 Российская Федерация, МПК G01N31/00. Способ определения содержания хлора в уране [Текст] / Кузьмина Н. В., Голик С. В., Трепачев С. А. : заявитель и патентообладатель ОАО "Уральский Электрохимический комбинат" (RU). – 2009115066 : заявл. 20.04.2009 ; опубл. 27.01.2011, Бюл. № 3. – 9 с.

5 Пат.2387990 Российская Федерация, МПК G01N31/00. Способ определения массовой доли серы в урановых материалах [Текст] / Березин А.Д., Голик С.В., Кузьмина Н.В., С.А. Трепачев : заявитель и патентообладатель ОАО "Уральский Электрохимический комбинат"(RU). – 2009101496 : заявл. 19.01.2009 ; опубл. 27.04.2010, Бюл. № 12. – 8 с.

6 Пат. № 2456591 Российская Федерация, МПК G01N31/00. Способ определения содержания кремния в урановых материалах [Текст] / Кузьмина Н.В., Сапрыгин А.В., Голик В.М., Трепачев С.А. : заявитель и патентообладатель ОАО "Уральский Электрохимический комбинат" (RU). : – 2011118780 : заявл. 10.05.2011 ; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. – 9 с.

## Другие публикации:

7 Кузьмина Н.В., Голик С.В. Определение серы в гексафториде урана методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно-связанной плазмой [Текст] // XVIII Уральская конференция по спектроскопии : Тез. докл. – Новоуральск, 2007, – С. 82–84.

8 Кузьмина Н.В., Голик В.М., Голик С.В. Определение серы и хлора в гексафториде урана методом масс-спектрометрии с ИСП высокого разрешения [Текст] // Аналитика Сибири и Дальнего востока : Тез. докл. VII Научной конференции. – Томск, 2008, – С.103.

9 Кузьмина Н.В., Голик В.М., Трепачев С.А. Определение неметаллических примесей в урановых материалах методом масс-спектрометрии с ИСП [Текст] // Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы : Тез. докл. IV съезда Всероссийского масс-спектрометрического общества III Всероссийской конференции с международным участием. – Москва, 2009, – С. 118.

10 Кузьмина Н.В., Голик В.М., Трепачев С.А., Голик С.В. Определение содержания кремния в гексафториде урана с использованием современных масс-спектрометров с ИСП [Текст] // Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность : Тез. докл. отраслевой научно-практической конференции молодых специалистов и аспирантов. – Северск, 2010, – С. 70–74.

11 Кузьмина Н.В., Сапрыгин А.В., Трепачев С.А. Определение кремния в гексафториде урана методом масс-спектрометрии с ИСП с использованием режима высокого разрешения и динамической реакционной ячейки [Текст] // Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы : Тез. докл. V съезда Всероссийского масс-спектрометрического общества IV Всероссийской конференции с международным участием. – Москва, 2011, – С. 49.

12 Кузьмина, Н.В., Голик В.М., Сапрыгин А.В. Определение некоторых элементов-неметаллов в гексафториде урана методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой [Текст] // Спектрометрический анализ. Аппаратура и обработка данных на ПЭВМ: Сб. материалов девятнадцатого ежегодного семинара, Обнинск, 18-24 ноября 2012 г. – Обнинск: ФГОУ «ГЦИПК», 2012. –Ч. 1 – С. 80-86.