

МИНИСТЕРСТВО ЭНЕРГЕТИКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН»  
Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии»  
(Филиал «ИРБЭ» РГП «НЯЦ РК»)

УДК 546.791:547.49:539.12.08

**Колбин Владимир Валерьевич**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА В МОЧЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С  
ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ, КАК БИОФИЗИЧЕСКОГО  
МЕТОДА ВНУТРЕННЕЙ ДОЗИМЕТРИИ**

**Работа, представляемая на конференцию-конкурс НИОКР  
молодых ученых и специалистов  
Национального ядерного центра Республики Казахстан**

(прикладные исследования)

Руководители:

Мухамедияров Н.Ж.,  
и.о. начальника лаборатории элементного анализа (ЛЭА), магистр

Дюсембаева М.Т.,  
начальник ЛЭА, доктор PhD

г. Курчатов, 2020 г.

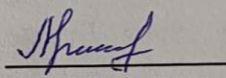
АВТОР

**Колбин Владимир Валерьевич**

*инженер 2 категории лаборатории элементного анализа  
отдела аналитических исследований  
института радиационной безопасности и экологии НЯЦ РК,  
1990 года рождения,  
магистратура (Томский Политехнический Университет), 2012 г.,  
специальность – экология и природопользование,  
квалификация по диплому – эколог,  
работает с 2017 г. в отделе аналитических исследований  
института радиационной безопасности и экологии НЯЦ РК,  
общий стаж работы 5 лет*

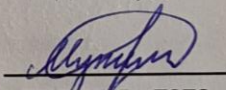
СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Инженер 2 категории лаборатории ЛЭА

  
подпись, дата

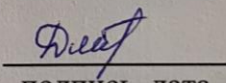
Колбин В.В.

И.о. начальника лаборатории элементного  
анализа

  
подпись, дата

Мухамедияров Н.Ж.

Начальник лаборатории элементного анализа

  
подпись, дата

Дюсембаева М.Т.

**КОЛБИН ВЛАДИМИР ВАЛЕРЬЕВИЧ**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА В МОЧЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ, КАК БИОФИЗИЧЕСКОГО МЕТОДА ВНУТРЕННЕЙ ДОЗИМЕТРИИ**

**Работа, представляемая на конференцию-конкурс НИОКР молодых ученых и специалистов  
Национального ядерного центра Республики Казахстан  
от Филиала «ИРБЭ» РГП «НЯЦ РК»**

**071100, г. Курчатов, ул. ул. Бейбіт атом, 10,  
тел. (7-322-51) 2-31-25, 2-51 (вн.)  
факс (7-322-51) 2-31-25  
E-mail: kolbin@nnc.kz**

**РЕФЕРАТ**

Конкурсная работа содержит 26 страниц, 14 иллюстраций, 12 таблиц, 6 источников.

**УРАН В МОЧЕ, ВНУТРЕННИЙ СТАНДАРТ, МАТРИЦА, МАТРИЧНЫЙ ЭФФЕКТ, ИРИДИЙ, УРАН.**

**Объект исследования:** уран в моче.

**Актуальность.**

На сегодняшний день Казахстан является мировым лидером по добыче урана. Уран способен накапливаться в органах-концентраторах, в том числе и в почках, и выводиться из организма с мочой, таким образом нахождение урана в моче может служить индикатором накопления этого элемента в организме. Мониторинг урана в моче человека – основная часть дозиметрического контроля внутреннего облучения.

**Цель работы:** Определение содержания общего урана в моче человека методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и его применения в качестве биофизического метода внутренней дозиметрии.

**Задачи исследования:**

1. Расширение диапазона определяемых концентраций урана в моче, снижение фактического предела обнаружения урана;
2. коррекция матричного влияния путём применения оптимального внутреннего стандарта, для повышения точности анализа;
3. Получение данных для расчёта активности урана, как показателя поглощённой дозы.

**Новизна:** Методическая схема определения урана в моче основана на использовании квадрупольной масс – спектрометрии с индуктивно – связанной плазмой (ИСП-МС). Данный способ является наиболее эффективным методом измерения, в сравнении с лазерно-люминисцентным, электрохимическим и радиометрическим [1], с радиохимическим выделением – который чаще используется в мировой практике. Ключевым преимуществом метода ИСП-МС является то, что он обеспечивает поточный метод анализа, массовое измерение образцов, что способствует экономической выгоде. Следует отметить почти полное отсутствие аттестованных методик определения урана в моче методом ИСП-МС в нормативной базе РК. Притом существует большая заинтересованность и насущная потребность в определении уровня содержания урана в организме человека.

**Практическая ценность:** Методика определения массовой концентрации урана в моче человека подлежит применению в рамках проведения мониторинга с целью оценки и контроля доз облучения населения, проживающего в зоне влияния техногенных и

природных объектов. Также - для мониторинга персонала, подвергающегося воздействию повышенного облучения на производстве и при непосредственной работе с ураносодержащими материалами.

**В результате работ:** представлены экспериментальные исследования по выбору внутреннего стандарта с целью коррекции матричного эффекта, возникающего при определении урана в моче человека методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. В качестве внутренних стандартов использовались моноэлементные стандартные растворы Sc-45, Rh-103, In-115, Ir-193, Th-232. Были определены уровни падения чувствительности аналитических сигналов внутренних стандартов и внесённых добавок урана под влиянием матричного эффекта. Найдено соотношение измеренной концентрации внутренних стандартов в фоновом растворе 5% азотной кислоты и в матрице имитатора мочи, в сравнении с ураном. На основании этого рассчитаны эмпирические коэффициенты, характеризующие разницу матричного влияния на аналитические сигналы внутреннего стандарта и сигналы урана. Проведена проверка применения коррекции по внутреннему стандарту с использованием высчитанных эмпирических коэффициентов и измеренных значений аналитических сигналов внутреннего стандарта в пробах и в фоновом растворе. Наиболее подходящим из представленных элементов в качестве внутреннего стандарта по различным критериям определен иридий. По результатам экспериментов разработана методика выполнения измерений урана в моче с использованием иридия в качестве внутреннего стандарта.

**Личный вклад автора:** выбор методологии исследований, приготовление и аттестация искусственной биоматрицы мочи и аттестованных смесей урана, проведение поэтапных серий экспериментов по подбору внутреннего стандарта, определению влияния матрицы на подавление аналитического сигнала урана, параметров измерений методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), расчёты пределов обнаружения и наработка статистики для расчёта параметров контроля качества измерений.

|  |    |
|--|----|
| Введение.....  | 6  |
| 1 Объекты и методы исследований.....   | 6  |
| 2 Результаты и их обсуждение.....  | 7  |
| 2.1 Аттестация матричного раствора имитатора мочи.....   | 7  |
| 2.2 Обоснование используемых характеристик и параметров измерений на основании<br>проведённых экспериментов.....                                       | 7  |
| 2.3 Оценка матричного эффекта.....   | 11 |
| 2.4. Выбор оптимизированных параметров измерений для оборудования<br>ИСП-МС Agilent.....   | 12 |
| 2.5. Проведение экспериментов по выбору внутреннего стандарта.....   | 13 |
| 2.6. Определение отношения содержания: матрица / 0,5 % HNO <sub>3</sub> .....  | 15 |
| 2.7. Эксперименты по утверждению единственного внутреннего стандарта.....  | 17 |
| 2.8. Анализ данных экспериментов по каждому поддиапазону измерений.....  | 19 |
| 2.9. Аттестация АСУ.....   | 24 |
| 2.10. Определение фактического предела обнаружения урана в матрице мочи для<br>масс-спектрометрического метода измерений на приборе Agilent 7000х..... | 25 |
| Заключение.....  | 25 |
| Список использованных источников.....  | 26 |

## ВВЕДЕНИЕ

По данным Всемирной ядерной ассоциации [2] Казахстан располагает 1,7 миллионами тонн разведанных запасов и ресурсов урана. По уровню добычи урана на протяжении ряда лет наша страна занимает первое место в мире. Соответственно, разработка и применение методик определения содержания урана в организме человека является крайне актуальной задачей. Уран способен накапливаться в органах-концентраторах[3], в том числе и в почках, и выводиться из организма с мочой, таким образом нахождение урана в моче может служить индикатором накопления этого элемента в организме в соответствии с известными закономерностями скорости выведения урана из организма в зависимости от уровня его содержания [4].

### 1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

#### *Объекты исследования.*

Объектом исследования является определение содержания общего урана в моче человека с целью дальнейшего расчёта активности урана, как показателя поглощённой дозы.

Экспериментальные исследования проводятся с применением метода квадрупольной масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой для измерений содержания урана в моче человека. В работе используется масс-спектрометр на основе индуктивно-связанной плазмы типа Agilent 7700 ICP-MS, принцип действия которого основан на ионизации атомов анализируемой пробы. При этом образец анализируется в индуктивно-связанной аргоновой плазме. Из образующегося потока ионов производится выделение изотопов с определенным соотношением массы к заряду и их регистрация на детекторе масс-спектрометра.

Эксперименты по выбору внутреннего стандарта позволяют расширить применение аналитических возможностей лабораторий, повысить точность и чувствительность их методического функционала, эффективно оценивать вклад дозовой нагрузки урана на внутреннее облучение людей [5].

#### *Матричный эффект*

Макрокомпоненты проб с низкими энергиями ионизации (К, Na, Ca, Mg и некоторые другие) могут влиять на интенсивность сигнала при определении примесных элементов методом МС-ИСП, искажая результаты анализа (так называемый матричный эффект). Для его исключения наиболее эффективным способом является разбавление готовых растворов проб деионизованной водой до максимально возможного уровня, который лимитируется концентрацией определяемых примесных элементов.

Для реальных проб мочи возможно появление систематических погрешностей, обусловленных неучтенными матричными влияниями, т.к. моча является сложным биологическим объектом, который содержит органические и неорганические компоненты: азотистые продукты распада белков, хлориды, сульфаты, фосфаты и др.

#### *Приготовление матричного раствора имитатора мочи.*

Оценка матричного влияния на содержание урана в моче, подбор внутреннего стандарта и расчёт коэффициентов для проведения коррекции результатов измерений проводились на искусственно приготовленном матричном растворе имитатора мочи. Состав матричного раствора и содержание основных макрокомпонентов должно соответствовать их содержанию в биоматрице человека [6]. Также он должен быть достаточно стабильным для проведения серий экспериментов без образования осадка. С

этой целью была приготовлена искусственная биоматрица. Аттестованные смеси урана (АСУ) готовятся на растворе имитатора мочи.

*Подготовка аналитической пробы:*

а) лабораторную пробу выдерживают в помещении лаборатории в течение 2 ч до достижения температуры окружающего воздуха, затем тщательно перемешивают.

б) 10 см<sup>3</sup> лабораторной пробы отбирают цилиндром, помещают в центрифужную пробирку и центрифугируют не менее 2-х проб со скоростью 4500 об/мин в течение 5 мин.

в) непосредственно перед измерением проводят разбавление пробы:

- в полипропиленовую пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup> вносят последовательно пипеточным дозатором 1 см<sup>3</sup> центрифугата и 1 см<sup>3</sup> промежуточного раствора внутреннего стандарта, добавляют с помощью пипетки или бюретки 8 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты с массовой долей 5% и тщательно перемешивают.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Аттестация матричного раствора имитатора мочи

Аттестация содержания макрокомпонентов в растворе имитатора мочи проводилась на масс спектрометре Agilent 7700х, с учётом разбавления 1:100000 и построением градуировочных линий с точками 1 и 10 мкг/дм<sup>3</sup>. Было проведено измерение в трехкратной повторности. Усреднённые значения аттестованного содержания макроэлементов в матрице мочи представлен в таблице 1.

**Таблица 1 – Аттестованное содержание макроэлементов в матрице мочи**

| Значение               | Ca                |       | K                 |       | Mg                |       | Na                |       |
|------------------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|
|                        | г/дм <sup>3</sup> | % СКО | г/дм <sup>3</sup> | % СКО | г/дм <sup>3</sup> | % СКО | г/дм <sup>3</sup> | % СКО |
| Биоматрица человека    | 0,1-0,2           |       | 1,3-2,3           |       | 0,04-0,1          |       | 2,0-3,5           |       |
| Расчётная концентрация | <b>0,12</b>       |       | <b>2,09</b>       |       | <b>0,16</b>       |       | <b>2,36</b>       |       |
| Аттестованное значение | <b>0,12</b>       | 0,46  | <b>2,27</b>       | 0,32  | <b>0,16</b>       | 0,23  | <b>2,30</b>       | 0,53  |
| Отклонение, %          | 0,0               |       | 8,6               |       | 0,0               |       | 2,5               |       |

Таким образом, отклонение аттестованных значений от расчётной концентрации макроэлементов в матрице мочи не превысило 8,6 %.

### 2.2. Обоснование используемых характеристик и параметров измерений на основании проведённых экспериментов

С целью определения и утверждения оптимальных способов и параметров измерений были проведены сравнительные эксперименты. На основе полученных результатов определены:

- предпочтительные способы пробоподготовки (сравнение параметров разбавления и автоклавного разложения; применение центрифугирования);

- Выбор оптимизированных параметров измерений для оборудования ИСП-МС Agilent (подводимая мощность к плазме; расход распыляющего газа (аргон); тип сканирования; режим детектирования; число сканирований на измерение; число реплик; задержка перед чтением; время измерения; время промывки);
- параметры кратности разбавления образцов (определение степени разбавления для реальных проб мочи в зависимости от пределов обнаружения урана);
- оценка влияния матрицы (Влияние присутствия солей на подавление сигналов при анализе);
- проверка отсутствия спектральных наложений, оценка влияния ионов свинца на результаты анализа (вклад возможных помех от присутствия свинца в зависимости от пределов обнаружения урана).

### 2.2.1. Обоснование предпочтительных способов пробоподготовки (сравнение разбавления и автоклавного разложения)

#### Результаты анализа проб, подготовленных разными способами

В таблицах 2, 3 приведены результаты измерения содержания урана методом добавок в пробах мочи, подготовленных разными способами, с учетом исходного содержания урана в исследуемых пробах. Содержание урана в моче после разбавления 5%  $\text{HNO}_3$  (мкг/  $\text{дм}^3$ ), представлено в таблице 2.

Таблица 2 - Содержание урана в моче после разбавления 5%  $\text{HNO}_3$ , мкг/  $\text{дм}^3$

| № пробы        | Внесено урана                  | Измерено урана |               | Расчётные данные |                              |
|----------------|--------------------------------|----------------|---------------|------------------|------------------------------|
|                | $C_{\text{изм}} (\text{АСУ}5)$ | $X$            | $X_n$ (blank) | $X-X_n$          | Относительная погрешность, % |
| 1              | 10                             | 9,73           | 0,34          | 9,39             | 6,1                          |
| 2              | 10                             | 9,59           | 0,20          | 9,39             | 6,1                          |
| 3              | 10                             | 9,40           | 0,12          | 9,28             | 7,2                          |
| 4              | 10                             | 9,61           | 0,11          | 9,50             | 5,0                          |
| 5              | 10                             | 9,39           | 0,30          | 9,09             | 9,1                          |
| 6              | 10                             | 9,72           | 0,10          | 9,62             | 3,8                          |
| 7              | 10                             | 9,21           | 0,06          | 9,15             | 8,5                          |
| 8              | 10                             | 9,24           | 0,06          | 9,19             | 8,1                          |
| 9              | 10                             | 9,44           | 0,09          | 9,35             | 6,5                          |
| 10             | 10                             | 9,54           | 0,04          | 9,50             | 5,0                          |
| <b>Среднее</b> | <b>10</b>                      | <b>9,49</b>    | <b>0,14</b>   | <b>9,35</b>      | <b>6,5</b>                   |

где:  $C$  - Аттестованное значение АСУ;

$X$  – результат контрольного измерения АСУ;

$X_n$  (blank) – измеренное значение в матрице мочи без добавления урана;



Содержание урана в моче после автоклавного разложения, мкг/ дм<sup>3</sup>, представлено в таблице 3.

**Таблица 3 - Содержание урана в моче после автоклавного разложения, мкг/ дм<sup>3</sup>**

| № пробы        | Внесено урана    | Измерено урана |               | Расчётные данные |                              |
|----------------|------------------|----------------|---------------|------------------|------------------------------|
|                | $C_{изм}$ (АСУ5) | $X$            | $X_n$ (blank) | $X - X_n$        | Относительная погрешность, % |
| 1              | 10               | 9,76           | 0,40          | 9,36             | 6,5                          |
| 2              | 10               | 10,00          | 0,22          | 9,78             | 2,2                          |
| 3              | 10               | 9,39           | 0,11          | 9,28             | 7,2                          |
| 4              | 10               | 9,30           | 0,14          | 9,16             | 8,4                          |
| 5              | 10               | 9,54           | 0,35          | 9,19             | 8,1                          |
| 6              | 10               | 9,41           | 0,09          | 9,32             | 6,8                          |
| 7              | 10               | 9,39           | 0,08          | 9,31             | 6,9                          |
| 8              | 10               | 9,50           | 0,08          | 9,42             | 5,8                          |
| 9              | 10               | 9,39           | 0,11          | 9,28             | 7,2                          |
| 10             | 10               | 9,44           | 0,05          | 9,39             | 6,1                          |
| <b>Среднее</b> | <b>10</b>        | <b>9,51</b>    | <b>0,16</b>   | <b>9,35</b>      | <b>6,5</b>                   |

Как видно из таблиц 2 и 3, результаты определения добавки урана ( $C$ ) в разбавленных и разложенных пробах хорошо согласуются. Значения относительной погрешности результатов измерения образцов, подготовленных разбавлением, находятся в интервале от 3,8 % до 9,1 %. Относительная погрешность результатов при измерении разложенных образцов составляет от 2,2 % до 8,1 %. Систематическое занижение результатов измерения концентрации введенной добавки (в среднем 6,5 %) можно объяснить влиянием матрицы.

При этом автоклавное разложение - значительно более трудоёмкий и длительный процесс, усложняющий работу с образцами, тогда как автоклавирование не даёт преимуществ в получаемых результатах измерений, в сравнении с разбавлением. Таким образом, установлено, что образцы мочи можно анализировать без минерализации.

### 2.2.2. Определение кратности разбавления образцов

На рисунке 1 приведена зависимость относительного отклонения измеренного содержания аттестованной смеси урана ( $C_{изм}$ ) в растворе искусственной биоматрицы мочи от степени разбавления, число измерений  $n = 3$ . Добавка урана ( $C_{доб.}$ ) 10 мкг/дм<sup>3</sup>, кратность разбавления 3% раствором HNO<sub>3</sub> составила 2, 5, 10, 20, 50 и 100.



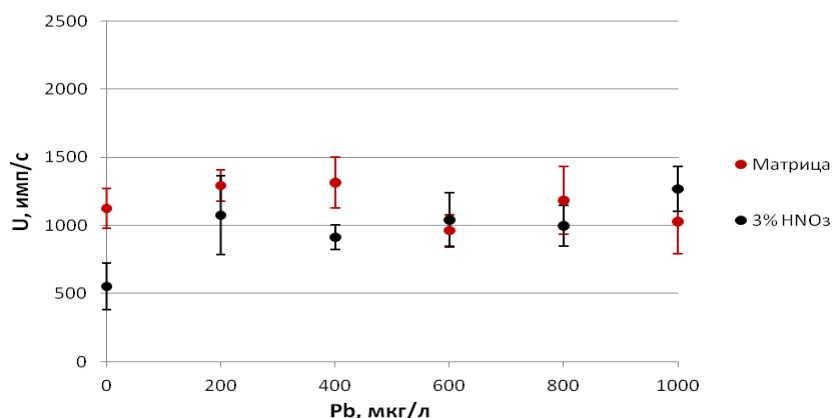
**Рисунок 1.** Влияние степени разбавления на определение концентрации урана

Как видно из графика, относительная погрешность измерения урана уменьшается с увеличением кратности разбавления за счёт ослабления матричного влияния. При разбавлении в 100 и 50 раз относительное отклонение измеренной концентрации от значения внесённой добавки менее 1 %. При факторе разбавления 20, 10, 5 и 2 матричное занижение составило 1,6 %, 6,6 %, 10,5 % и 15,4 % соответственно.

Для реальных проб мочи выбрана кратность разбавления 10, так как при большей степени разбавления определяемые значения содержания урана могут оказаться ниже предела определения метода.

### 2.2.3. Проверка отсутствия спектральных наложений, влияния ионов свинца на результаты анализа

Результаты измерений интенсивности сигнала урана (U, имп/с) в растворах 3 % HNO<sub>3</sub> (3 % HNO<sub>3</sub>) и в растворах искусственной биоматрицы (Матрица) с добавкой свинца (Pb, мкг/л) представлены на рисунке 2, число измерений n = 3.



**Рисунок 2.** Влияние свинца на определение урана

Из графика видно, что интенсивность сигнала урана в растворах азотной кислоты и искусственной биоматрицы мочи не зависит от концентрации внесённой добавки свинца и не превышает 1300 имп/с. То есть вклад возможной помехи от присутствия свинца ниже уровня сигнала, соответствующего пределу обнаружения урана (9000 имп/с).

### 2.3. Оценка матричного эффекта

Методом добавок с использованием образца «чистой» мочи, разбавленного 5 % азотной кислотой в 10 раз, выполнена оценка матричного влияния на результат масс-спектрометрического определения концентрации урана в диапазоне от 1 до 50 нг/дм<sup>3</sup>.

Результаты определения содержания урана в моче и 5% азотной кислоте представлены на графике (рис. 3), из которого видно, что систематическое матричное занижение концентрации урана в моче имеет линейную зависимость и не превышает 20 %.

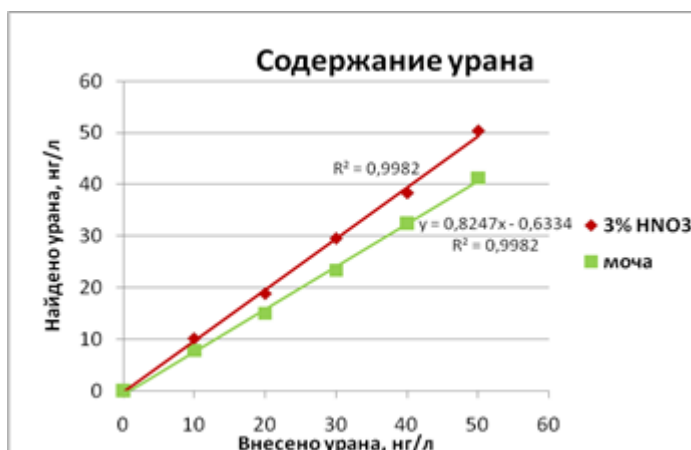


Рисунок 3. Влияние матрицы мочи на определение концентрации урана

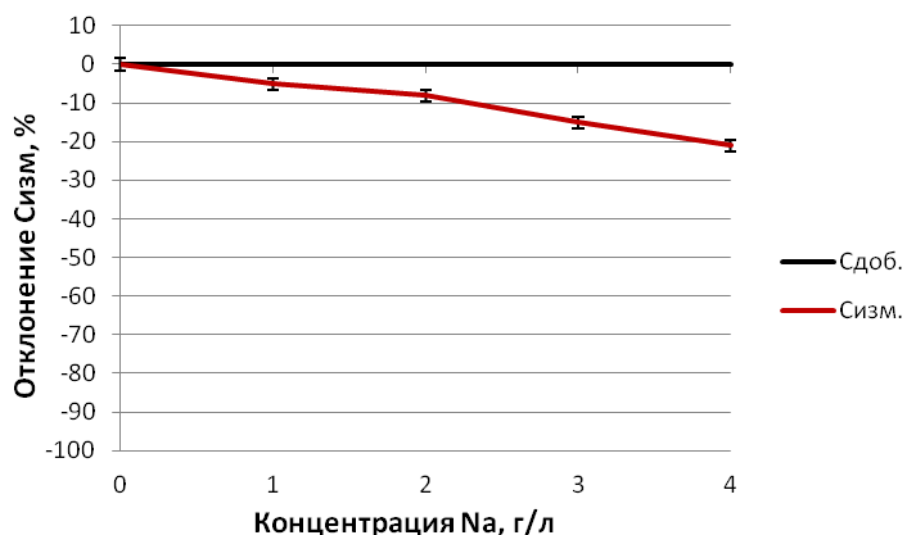
Установлено, что присутствие солей оказывает наибольшее воздействие на подавление сигналов при анализе.

Относительное отклонение измеренного содержания добавки урана (*Сизм.*) от концентрации внесенной добавки урана (*Сдоб.*) в растворах карбамида и натрия, разбавленных в 10 раз 5 % HNO<sub>3</sub>, представлено на рисунках 4 и 5, число измерений  $n = 3$ .

Концентрация внесенной добавки урана 1 мкг/дм<sup>3</sup>.



Рисунок 4. Влияние концентрации карбамида на определение урана в моче



**Рисунок 5.** Влияние концентрации натрия на определение урана в моче

Из приведенных графиков видно, что содержание карбамида незначительно влияет на определение урана, лишь при концентрации  $25 \text{ г/дм}^3$  значение результата снижается на 3%, что указывает на отсутствие необходимости автоклавной минерализации для разложения органической составляющей матрицы исследуемых проб.

В растворах с концентрацией натрия 1, 2, 3 и 4  $\text{г/дм}^3$  матричное занижение составило 5, 8, 15 и 21 % соответственно, то есть с увеличением содержания натрия в растворе относительная погрешность определения урана увеличивается, что подтверждает применимость дополнительного разбавления для снижения матричного эффекта. Однако это неприемлемо при исследовании проб с небольшим содержанием урана.

#### 2.4. Выбор оптимизированных параметров измерений для оборудования ИСП-МС Agilent

Масс-спектрометрические измерения выполняли на квадрупольном масс-спектрометре Agilent-7700x (Agilent Technologies).

В процессе экспериментальных исследований был выбран оптимальный инструментальный режим работы масс-спектрометра, параметры прибора и метод измерения приведены ниже:

- подводимая мощность к плазме: 1450-1550 Вт;
- расход распыляющего газа (аргон): 1,07 – 1,09 л/мин;
- тип сканирования: сканирование пика (3 точки);
- режим детектирования: dual;
- число сканирований на измерение: 100;
- число реплик: 3;
- задержка перед чтением: 20 с;
- время измерения: 1 с;
- время промывки: 40 с.

Для автоматической настройки параметров работы масс – спектрометра Agilent 7700x использовали стандартный раствор  $1 \text{ мкг/дм}^3$  Ce, Co, Li, Mg, Tl, Y в 2%  $\text{HNO}_3$ .

Градуировочные растворы с содержанием урана 0; 0,1; 1; 10  $\text{мкг/дм}^3$  готовили разбавлением мультиэлементного стандартного раствора урана №9300233 с аттестованным значением содержания элементов  $10 \text{ мг/дм}^3$ .

В эксперименте применялись реактивы: концентрированная азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ос.ч); мультиэлементный стандартный раствор урана №9300233  $10 \text{ мг/дм}^3$ , ГСО ионов свинца ( $1 \text{ г/дм}^3$ ).

Для приготовления всех растворов использовали получаемую на установке «Водолей» деионизованную воду с удельной проводимостью не более  $0,15 \text{ мкСм/см}$ .

## 2.5. Проведение экспериментов по выбору внутреннего стандарта

Проведена серия предварительных экспериментов ИСМ-МС Agilent в  $5\% \text{ HNO}_3$  и в матрице мочи ( $n=12$ ) с целью оценки влияния матрицы на внутренний стандарт. В качестве внутренних стандартов использовались следующие моноэлементные СО:

Sc-45, Rh-103, In-115, Ir-193, Th-232.

Градуировочные растворы с содержанием Sc, Rh, In, Ir, Th, U с концентрациями 1 и  $10 \text{ мкг/дм}^3$  приготовлены путём разбавления следующих СО:

**Sc-45** (СО состава ионов скандия CGSC1,  $996 \text{ мкг/см}^3 \pm 5 \text{ мкг/см}^3$ . Номер в госреестре № KZ.03.02.02221-2015);

**Rh-103** (СО CGRH1 состава ионов родия,  $1000 \text{ мкг/см}^3 \pm 6 \text{ мкг/см}^3$ . Номер в госреестре № KZ03.02.02707-2017);

**In-115** (СО состава раствора ионов индия для ICP-MS № MSIN-10PPM,  $9,997 \text{ мкг/см}^3 \pm 0,056 \text{ мкг/см}^3$ . Номер в госреестре № KZ.03.02.02599-2016);

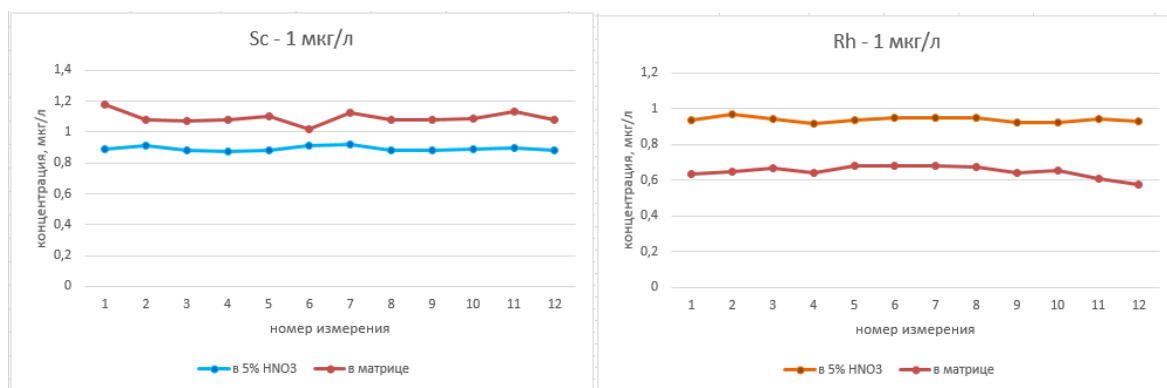
**Ir-193** (СО состава ионов иридия-193 CGIR1,  $1000 \text{ мг/дм}^3$  ( $999 \pm 3 \text{ мкг/см}^3$ ). Номер в госреестре № KZ.03.02.02703-2017);

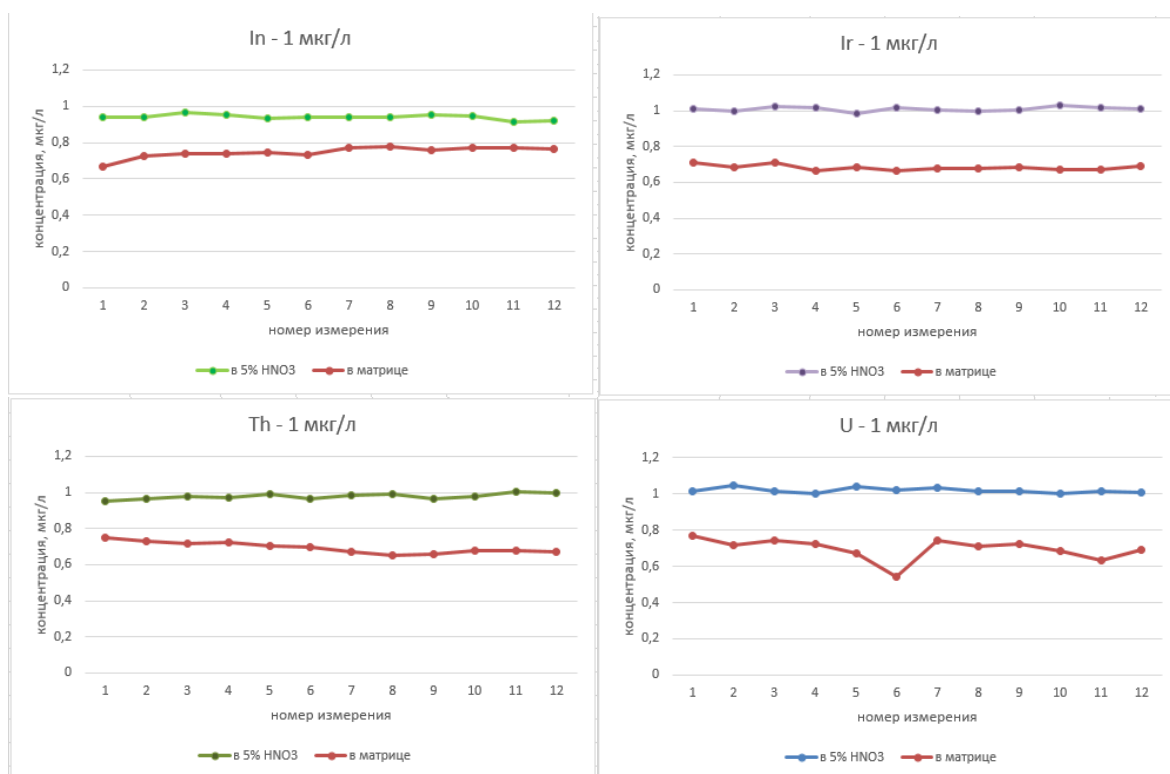
**Th-232** (СО состава ионов тория CGTH1,  $1000 \text{ мкг/см}^3 \pm 4 \text{ мкг/см}^3$ . Номер в госреестре №KZ.03.02.02362-2016);

Мультиэлементный раствор СО урана №9300233 ( $10 \text{ мкг/см}^3 \pm 0,5\%$ ). Номер в госреестре.№ KZ.03.02.02416-2016.

Приготовление из СО основных ( $10 \text{ мг/дм}^3$ ), исходных ( $1 \text{ мг/дм}^3$ ) и рабочих ( $100 \text{ мкг/дм}^3$ ) растворов внутренних стандартов на  $5\% \text{ HNO}_3$  производилось в соответствии с внутренними документированными процедурами лаборатории. Концентрация внутренних стандартов в процессе измерений -  $1 \text{ мкг/дм}^3$ , на  $5\% \text{ HNO}_3$ .

В каждый образец внесено  $1 \text{ мкг/дм}^3$  СО урана с целью определения отношения содержания урана и внутренних стандартов в матрице к их содержанию в  $5\% \text{ HNO}_3$ .





**Рисунок 6.** Влияние матрицы мочи на аналитические сигналы урана и внутренних стандартов.

Измеренное содержание (мкг/л) СО в растворах 5% HNO<sub>3</sub> и в матрице мочи ( $n=12$ ) приведено в таблице 4.

**Таблица 4 - Измеренное содержание (мкг/л) СО в растворах 5% HNO<sub>3</sub> и в матрице мочи ( $n=12$ )**

| Элемент | в 5 % HNO <sub>3</sub> |         | в матрице мочи |         |
|---------|------------------------|---------|----------------|---------|
|         | среднее                | медиана | среднее        | медиана |
| Sc      | 0,89                   | 0,89    | 1,08           | 1,09    |
| Rh      | 0,94                   | 0,94    | 0,65           | 0,65    |
| In      | 0,94                   | 0,94    | 0,75           | 0,75    |
| Ir      | 1,01                   | 1,01    | 0,69           | 0,69    |
| Th      | 0,98                   | 0,98    | 0,69           | 0,69    |
| U       | 1,02                   | 1,01    | 0,70           | 0,71    |

В таблице 4 даны усреднённые значения содержания искомым элементов. Как видно из представленных графиков (рисунок 7), наблюдается влияние матрицы (подавление сигнала) для всех элементов кроме Sc. Медианные значения измерений совпадают со средними.

Падение чувствительности под влиянием матрицы мочи (интенсивность, CPS) показано в таблице 5.

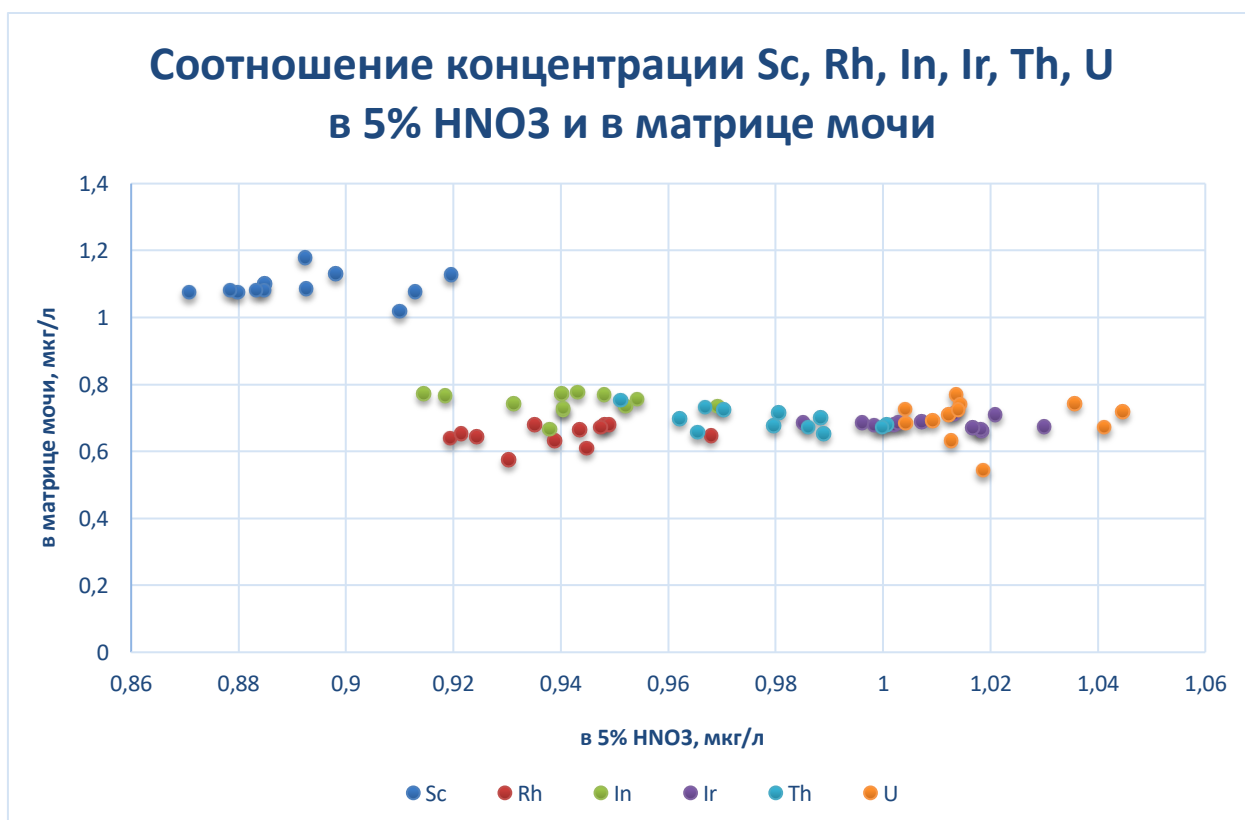
**Таблица 5 - Падение чувствительности под влиянием матрицы мочи (интенсивность, CPS)**

| Элемент | начальные | конечные  | % отклонения |
|---------|-----------|-----------|--------------|
| Sc      | 79072,70  | 73468,04  | -7,1%        |
| Rh      | 82986,94  | 75435,13  | -9,1%        |
| In      | 101807,50 | 116968,70 | 14,9%        |
| Ir      | 56986,75  | 55157,62  | -3,2%        |
| Th      | 110292,70 | 98681,13  | -10,5%       |
| U       | 94023,54  | 84511,13  | -10,1%       |

Как видно из таблицы 5, для тория и родия наиболее характерно сходное матричное влияние по сравнению с ураном.

### 2.6. Определение отношения содержания: матрица/0,5 % HNO<sub>3</sub>.

Проведён промер добавки СО U (1 мкг/ дм<sup>3</sup>) в матрице и в 5 % HNO<sub>3</sub>. Определение отношения содержания: матрица/5 % HNO<sub>3</sub>. Сравнение данных с промерами внутренних стандартов.



**Рисунок 7.** Соотношение концентрации измеряемых элементов в 5 % HNO<sub>3</sub> и в матрице мочи.

Как видно из графика, по соотношению результатов измерений элементов в 5 % HNO<sub>3</sub> и в матрице мочи ближе всего к U находится иридий и торий. Для родия и индия показатель соотношения по оси абсцисс находится в пределах 0,92 - 0,95, то есть, испытывая сходное матричное влияние, в идентичных условиях анализа показывает более низкую концентрацию в фоновом растворе 5% HNO<sub>3</sub>. Тогда как матричное влияние на скандий значительно отличается от остальных элементов.

Проценты отношения импульсов измеряемых элементов в матрице мочи к 5% HNO<sub>3</sub> представлены в таблице 6.

**Таблица 6– Процент отношения импульсов измеряемых элементов в матрице мочи к 5% HNO<sub>3</sub>**

|                              | Sc         | Rh        | In        | Ir        | Th        | U         |
|------------------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                              | CPS        | CPS       | CPS       | CPS       | CPS       | CPS       |
| 5% HNO <sub>3</sub>          | 62557      | 123227    | 143734    | 80760     | 143183    | 124404    |
| Матрица мочи                 | 74116      | 85017     | 113977    | 54678     | 101857    | 85091     |
| Отношение матрица/кислота, % | <b>118</b> | <b>69</b> | <b>79</b> | <b>68</b> | <b>71</b> | <b>68</b> |

Согласно таблице 6, по родию также наблюдается схожее соотношение измеренных интенсивностей в матрице и 5 % HNO<sub>3</sub>, но при этом найденное значение Rh в 5 % ниже, чем U, Th и Ir.

Определены эмпирические коэффициенты  $K_{эм}$  (разница матричного влияния на аналитические сигналы внутреннего стандарта и сигналы урана) для каждого внутреннего стандарта (таблица 7).

**Таблица 7– Эмпирические коэффициенты (разница матричного влияния на аналитические сигналы внутреннего стандарта и сигналы урана)**

|          | Sc           | Rh           | In           | Ir           | Th           | U        |
|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------|
|          | 58%          | 99%          | 86%          | 101%         | 96%          | 100%     |
| $K_{эм}$ | <b>1,423</b> | <b>1,009</b> | <b>1,137</b> | <b>0,990</b> | <b>1,038</b> | <b>1</b> |

Согласно приведённым данным, наиболее близкое значение к единице (матричное влияние на аналитический сигнал урана) имеют родий и иридий.

Проведена проверка применения коррекции по внутреннему стандарту с использованием высчитанных эмпирических коэффициентов (таблица 8).

**Таблица 8 - Проверка применения коррекции по внутреннему стандарту с использованием эмпирического коэффициента**

| Элемент | Коэффициент | разброс значений отклонения, % | Средний % отклонения | медиана отклонения, % |
|---------|-------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------|
|         |             |                                |                      |                       |



|    |      |           |    |    |
|----|------|-----------|----|----|
| Sc | 1,42 | -33 / -14 | 21 | 19 |
| Rh | 1,01 | -26 / +14 | 1  | 0  |
| In | 1,14 | -22 / +6  | 2  | 2  |
| Ir | 0,99 | -20 / +9  | 0  | 1  |
| Th | 1,04 | -24 / +12 | 1  | 0  |

По данным таблицы 8, наименьший разброс значений и процент отклонения результатов измерения урана в матрице мочи при использовании коррекции по внутреннему стандарту наблюдается при использовании иридия в качестве внутреннего стандарта. Для тория и родия медиана отклонения равна нулю, но разброс значений выше, чем по иридию.

#### **Выбор внутреннего стандарта:**

По результатам экспериментов определены элементы, наиболее подходящие в качестве внутреннего стандарта для коррекции матричного влияния биоматрицы мочи на содержание урана:

#### **Торий**

- наиболее близок по массе к урану;
- сходное с ураном матричное влияние;
- сходное соотношение содержания в матрице мочи и в 5 % азотной кислоте;
- при коррекции по внутреннему стандарту медиана отклонения равна нулю.

#### **Иридий**

- сходное соотношение содержания в матрице мочи и в 5 % азотной кислоте;
- наименьший разброс значений и процент отклонения результатов измерения урана в матрице мочи при использовании коррекции по иридию;
- при коррекции по внутреннему стандарту медиана отклонения равна 1 %.

#### **Родий**

- сходное с ураном матричное влияние;
- при коррекции по внутреннему стандарту медиана отклонения равна нулю;

### **2.7. Эксперименты по утверждению единственного внутреннего стандарта**

Проведены серии измерений методом ИСП-МС с добавками Rh, Ir и Th как внутренних стандартов, с последующей коррекцией влияния матрицы.

Эксперимент состоял из следующих этапов:

- Приготовление аттестованных смесей урана (АСУ) на матрице мочи (из рабочего раствора 100 мкг/л). АСУ2 – 0,5 мкг/дм<sup>3</sup>U; АСУ3 – 1 мкг/дм<sup>3</sup>U.
- Сравнение результатов измерений АСУ2 и АСУ3 (n=10) с использованием разных внутренних стандартов (Ir, Rh, Th).

Схема измерений:

- 1) Градуировка
- 2) Измерение раствора контроля качества ( $Q_c$ )
- 3) Измерение 5 % HNO<sub>3</sub>
- 4) Измерение внутреннего стандарта (1 мкг/дм<sup>3</sup>)

- 5) Измерение 7 образцов
- 6) Измерение 5 % HNO<sub>3</sub>
- 7) Измерение внутреннего стандарта (1 мкг/дм<sup>3</sup>)
- 8) Измерение 7 образцов
- 9) Перекалибровка

Далее необходимо повторить пункты 3-8 (в зависимости от количества проб).

Анализ полученных результатов с коррекцией по внутреннему стандарту и использованием эмпирического коэффициента. Сравнение с торием. Утверждение внутреннего стандарта на основе критерия сходимости матричного влияния с СО U.

### Коррекция урана в матрице мочи по внутреннему стандарту

Определение концентрации урана в матрице мочи с коррекцией по внутреннему стандарту вычисляется по формуле (1):

$$X = \frac{k \cdot C \cdot I_S}{I_x} \quad (1)$$

где:  $k$  – эмпирический коэффициент, представляющий разницу матричного влияния на аналитические сигналы внутреннего стандарта и сигналы урана;

$C$  – концентрация урана в пробе, рассчитанная ПО масс-спектрометра, мкг/дм<sup>3</sup>;

$I_S$  – измеренная интенсивность ионного сигнала внутреннего стандарта в растворе сравнения, приготовленного на 5% азотной кислоте, имп/с (cps);

$I_x$  – измеренная интенсивность ионного сигнала внутреннего стандарта в растворе пробы, имп/с (cps).

Проведено 3 независимых серии измерений с добавлением Rh, Ir и Th в АСУ 2 ( $n = 10$ ) и АСУ 3 ( $n = 10$ ) в качестве внутренних стандартов. Полученные результаты скорректированы с учётом аналитических сигналов внутреннего стандарта в пробах и в растворе сравнения. Усреднённые значения массовой концентрации общего урана в пробах АСУ 2 и АСУ 3 представлены в таблице 10.

**Таблица 9–Усреднённые значения массовой концентрации общего урана в пробах АСУ 2 и АСУ 3**

| Аттестованная смесь урана | Аттестованное значение содержания U, мкг/дм <sup>3</sup> | Внутренний стандарт | Полученная усреднённая концентрация U, мкг/дм <sup>3</sup> ± Δ ( $n = 10$ ) | Расширенная неопределённость, $U(X)$ % |
|---------------------------|--|---------------------|---|--|
| АСУ 2                     | 0,5  | Rh-103              | 0,54 ± 0,13   | 13,37                                  |
| АСУ 3                     | 1  |                     | 1,05 ± 0,18   | 21,61                                  |
| АСУ 2                     | 0,5  | Ir-193              | 0,50 ± 0,12   | 16,94                                  |
| АСУ 3                     | 1  |                     | 0,92 ± 0,17   | 12,30                                  |
| АСУ 2                     | 0,5  | Th-232              | 0,51 ± 0,12   | 12,92                                  |
| АСУ 3                     | 1  |                     | 1,02 ± 0,18   | 12,01                                  |

Наиболее близкие к аттестованным значениям результаты определения урана в АСУ 2 получены после проведения коррекции по иридию и торию (таблица 9). Для АСУ3 - по родию и торию. При этом среднее СКО определения урана в матрице мочи без проведения коррекции по внутреннему стандарту составляет 8,69 %. Оценка результативности коррекции по внутреннему стандарту представлена в таблице 10.

**Таблица 10 – Оценка результативности коррекции по внутреннему стандарту**

| Внутренний стандарт | Концентрация U без коррекции по внутр. станд., мкг/дм <sup>3</sup> | Полученная усреднённая концентрация U, мкг/дм <sup>3</sup> ± Δ (n = 10) | Аттестованное значение содержания U, мкг/дм <sup>3</sup> | Процент отклонения от аттестованного содержания |
|---------------------|--|---|--|---|
| Rh-103              | 0,43   | 0,54 ± 0,13   | 0,5  | 7   |
|                     | 0,84   | 1,05 ± 0,18   | 1  | 5   |
| Ir-193              | 0,52   | 0,50 ± 0,12   | 0,5  | 1   |
|                     | 0,85   | 0,92 ± 0,17   | 1  | 8   |
| Th-232              | 0,42   | 0,51 ± 0,12   | 0,5  | 2   |
|                     | 0,85   | 1,02 ± 0,18   | 1  | 2   |

Наименьший процент отклонения от аттестованного содержания урана в АСУ2 и АСУ3 наблюдается после коррекции по торю, наибольший – при использовании родия (таблица 10). Т.к. торий это элемент ядерного цикла и на его приобретение необходима лицензия, в качестве внутреннего стандарта выбран Ir-193.

## 2.8. Анализ данных экспериментов по каждому поддиапазону измерений

Измерения проводились на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7700х. В процессе анализа использовались:

- градуировочные растворы 0,1; 1; 10 мкг/дм<sup>3</sup> U, приготовленные на 5 %-ной азотной кислоте;

- 0,1; 1; 10 мкг/дм<sup>3</sup> Ir, приготовленные на 5 %-ной азотной кислоте.

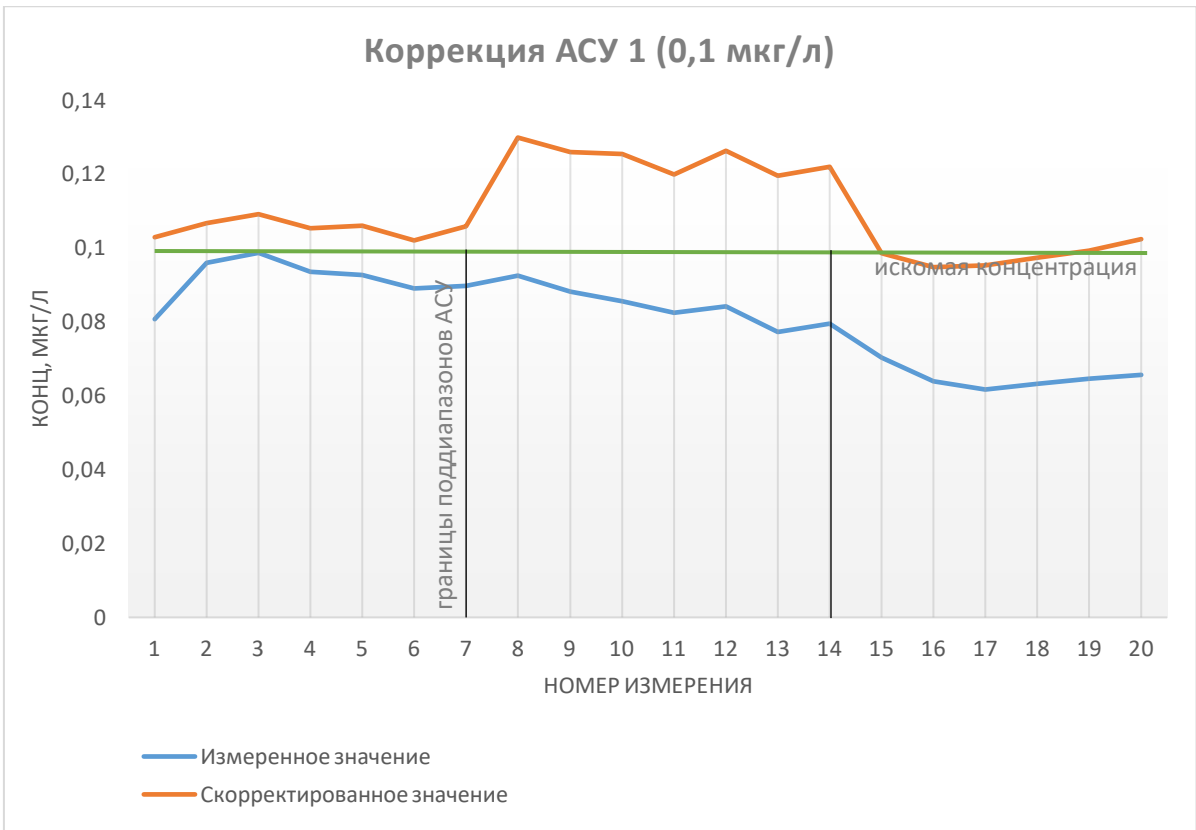
- раствор внутреннего стандарта Ir с концентрацией 1 мкг/ дм<sup>3</sup>, приготовленный на 5 %-ной азотной кислоте;

- 6 аттестованных смесей U – АСУ1, АСУ2, АСУ3, АСУ4, АСУ5, АСУ6, приготовленных на матрице мочи с аттестованными значениями содержания U = 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 50 мкг/ дм<sup>3</sup> соответственно; с добавлением 1 мкг/ дм<sup>3</sup> внутреннего стандарта Ir.

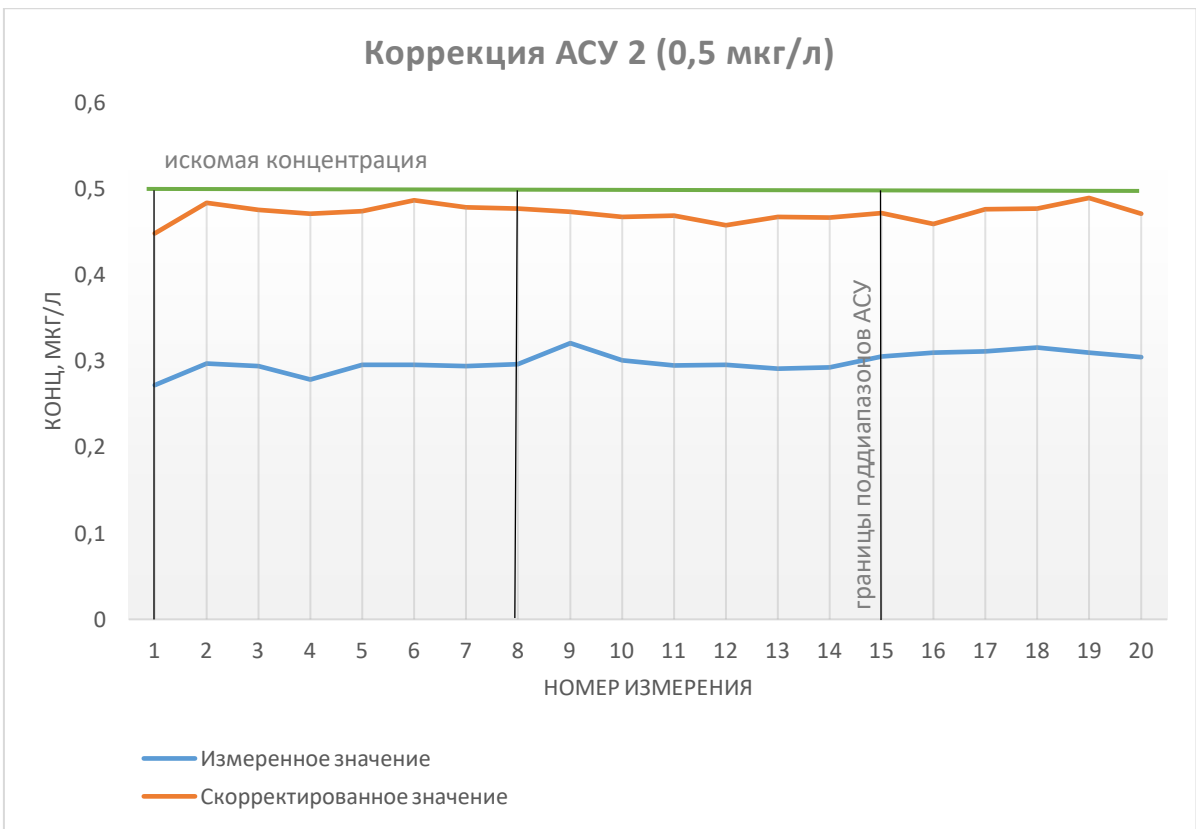
Для каждой АСУ было проведено 10 (n = 10) измерений в условиях повторяемости, соответственно, суммарное количество замеров – 100. Измерения проводились в 3 этапа, последовательными партиями – №1: АСУ1 и АСУ2, №2: АСУ3 и АСУ4, №3: АСУ5 и АСУ6.

Для каждой партии осуществлялась следующая схема измерений: каждые 7 образцов – однократный промер внутреннего стандарта Ir 1 мкг/дм<sup>3</sup>, приготовленного на 5 %-ной азотной кислоте, исходя из условия  $\frac{S}{C} \leq 16$ , где S – партия образцов, G – количество градуировок. (Соответственно,  $\frac{40}{5} \leq 16$ ). Каждые 14 образцов проводилась перекалибровка.

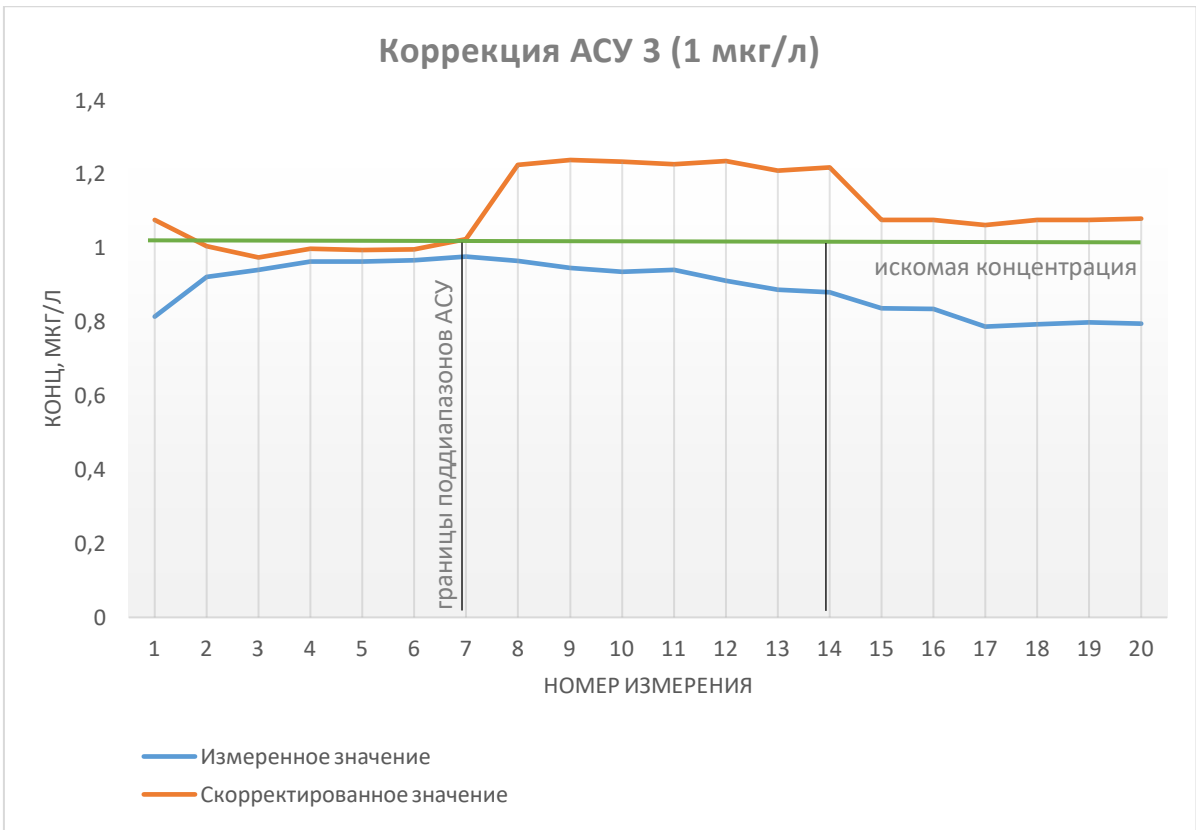
Результаты измерений поддиапазонов АСУ1-АСУ6, скорректированных по внутреннему стандарту, представлены на графиках 8 - 13 и в таблице 11.



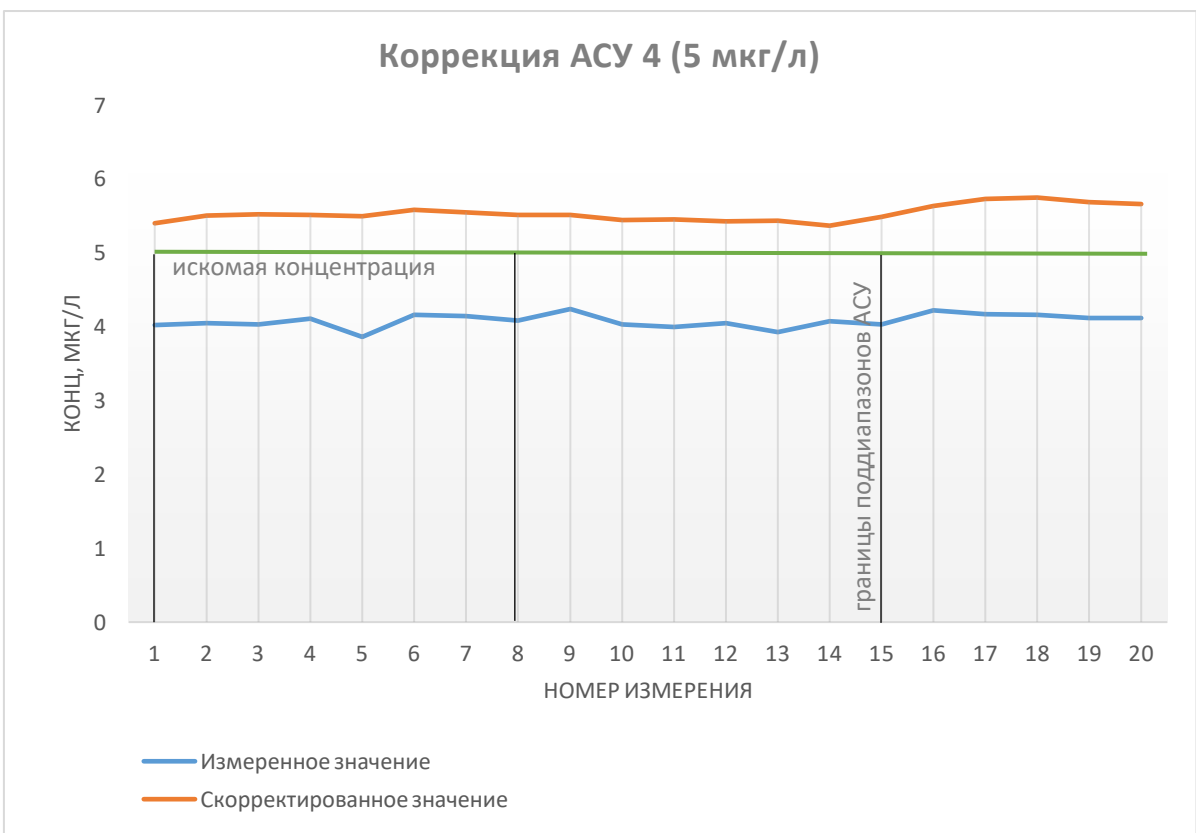
**Рисунок 8.** Коррекция поддиапазонов АСУ1 (0,1 мкг/дм<sup>3</sup>) по внутреннему стандарту Іг.



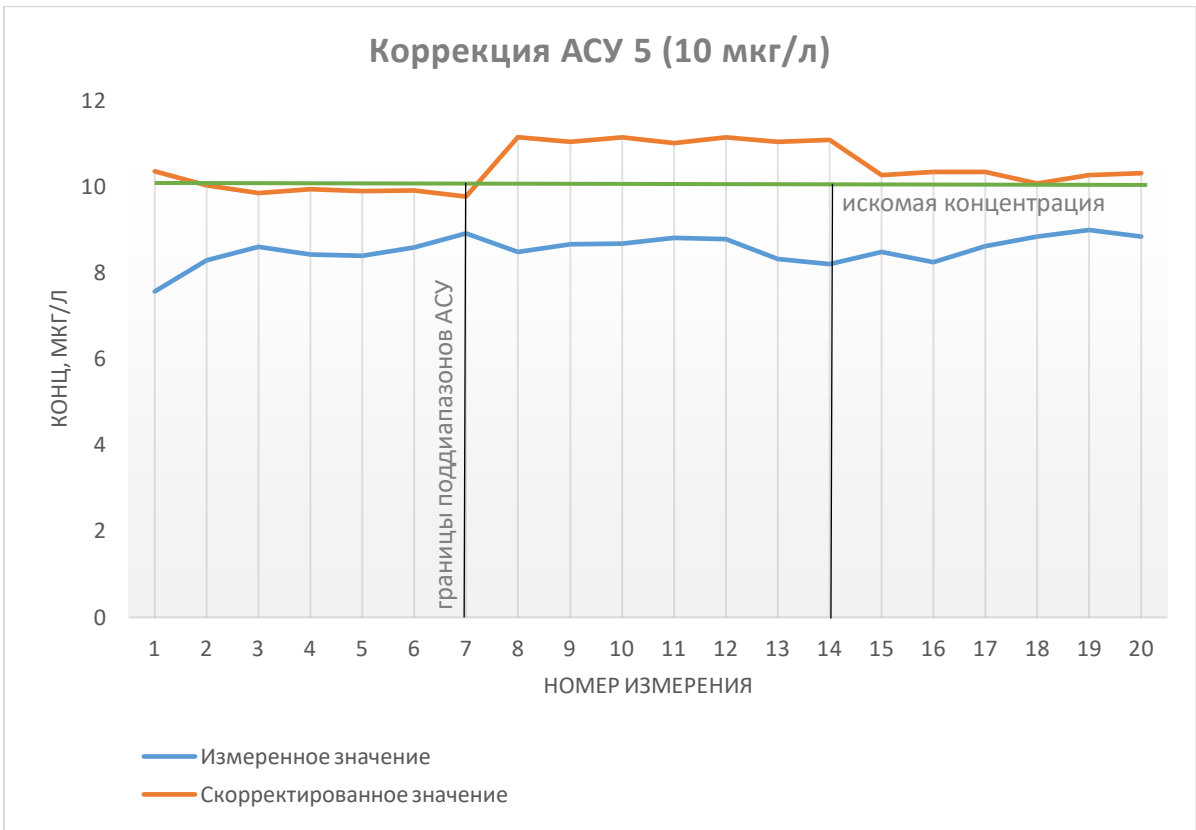
**Рисунок 9.** Коррекция поддиапазонов АСУ2 (0,5 мкг/дм<sup>3</sup>) по внутреннему стандарту Іг.



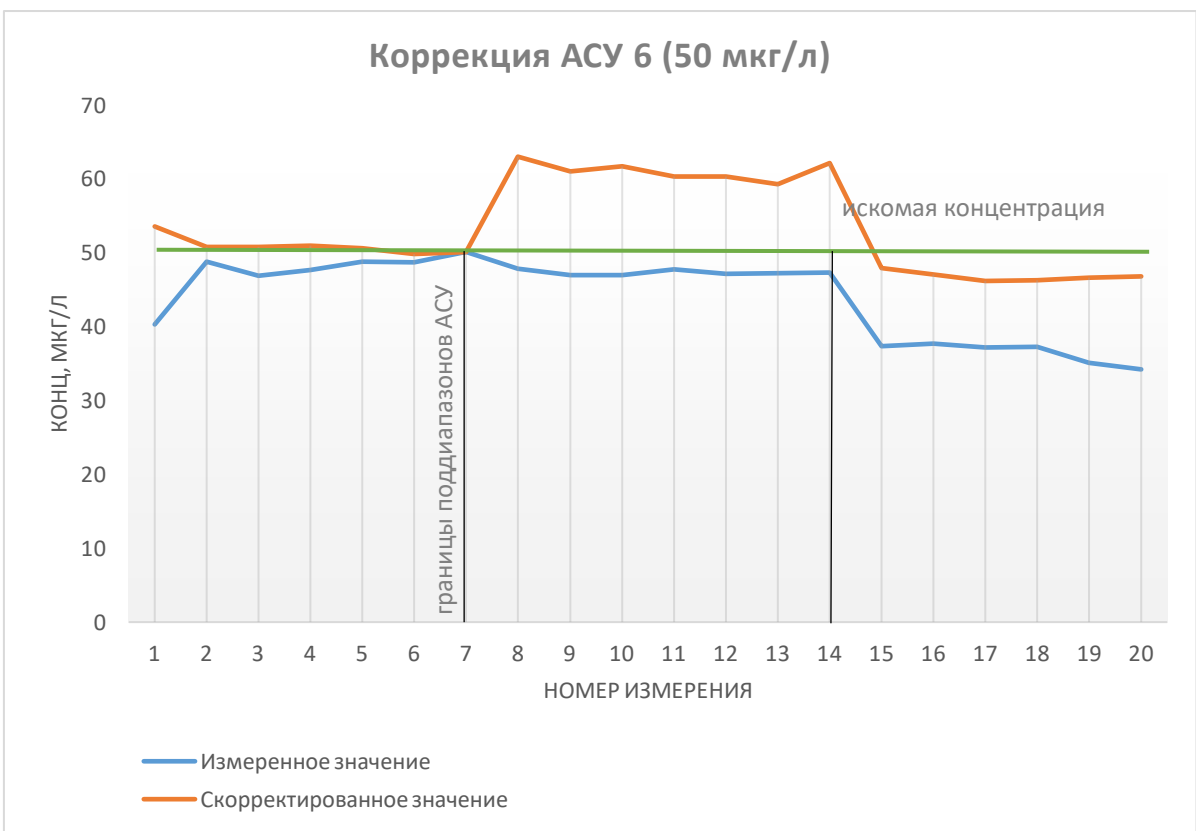
**Рисунок 10.** Коррекция поддиапазонов АСУ3 (1 мкг/дм<sup>3</sup>) по внутреннему стандарту Ir.



**Рисунок 11.** Коррекция поддиапазонов АСУ4 (5 мкг/дм<sup>3</sup>) по внутреннему стандарту Ir.



**Рисунок 12.** Коррекция поддиапазонов АСУ5 (10 мкг/дм<sup>3</sup>) по внутреннему стандарту Iг.



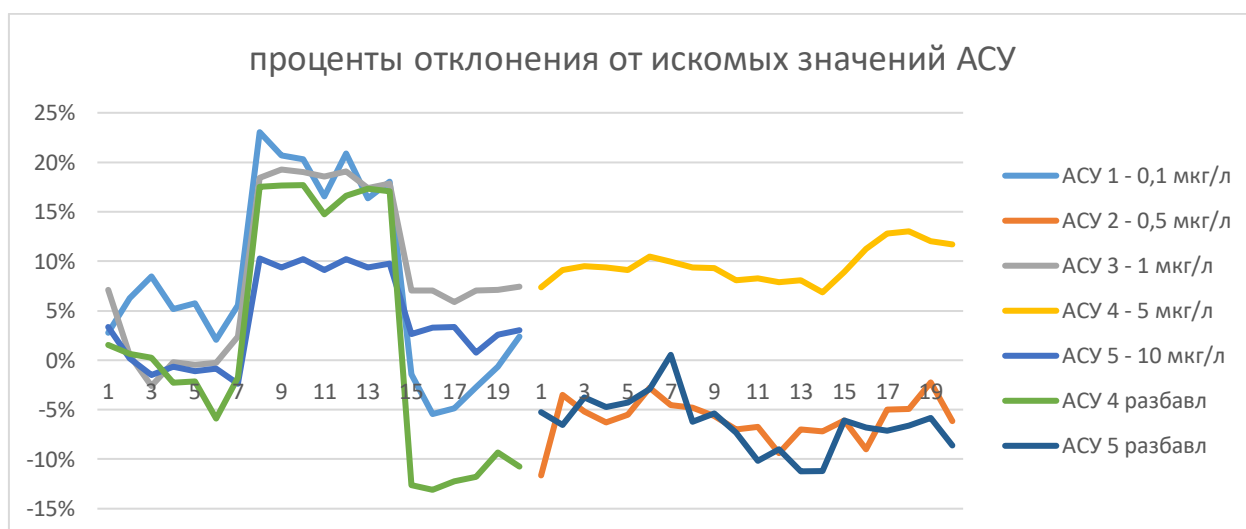
**Рисунок 13.** Коррекция поддиапазонов АСУ6 (50 мкг/дм<sup>3</sup>) по внутреннему стандарту Iг.

Как видно из графиков на рисунках 8-13, среднее и медианное отклонение содержания урана в АСУ, скорректированного по внутреннему стандарту, составляет 5 % (по данным 120 измерений).

Процент отклонения скорректированного по иридию урана по поддиапазнам АСУ (между промерами внутреннего стандарта) представлен в таблице 11.

**Таблица 11 - Процент отклонения скорректированного по иридию урана по поддиапазнам АСУ (между промерами внутреннего стандарта)**

| Порядок измерения                  | Поддиапазоны АСУ |            |           |           |           |           | Среднее отклон. по АСУ |
|------------------------------------|------------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------------------|
|                                    | 1                | 2          | 3         | 4         | 5         | 6         |                        |
| АСУ 1                              | 5%               | 19%        | -3%       | -         | -         | -         | <b>7%</b>              |
| АСУ 2                              | -                | -          | -         | -5%       | -7%       | -5%       | <b>-6%</b>             |
| АСУ 3                              | 1%               | 19%        | 7%        | -         | -         | -         | <b>9%</b>              |
| АСУ 4                              | -                | -          | -         | 10%       | 8%        | 12%       | <b>10%</b>             |
| АСУ 5                              | 0%               | 10%        | 3%        | -         | -         | -         | <b>4%</b>              |
| Среднее отклонение по поддиапазнам | <b>2%</b>        | <b>16%</b> | <b>2%</b> | <b>3%</b> | <b>1%</b> | <b>4%</b> |                        |



**Рисунок 14.** Сравнение процентного отклонения результатов измерений от аттестованных значений АСУ.

По результатам измерений (таблица 11, график 14) среднее отклонение полученных данных по содержанию урана после коррекции по внутреннему стандарту для каждой АСУ находилось в пределах 10 %. Сравняя средний процент отклонения по отдельным поддиапазнам (каждые 7 измерений) следует отметить 16 %-ное завышение скорректированных данных по урану во втором поддиапазоне измерений.

В процессе измерений наблюдается рост импульсов (cps) в каждом анализируемом растворе, что нивелируется периодической перекалибровкой (каждые 10-14 образцов).

## 2.9. Аттестация АСУ

Определение концентрации урана в матрице мочи с коррекцией по внутреннему стандарту Ig производилось по формуле:

$$X = \frac{0,99 \cdot C \cdot I_s}{I_x} \quad (2)$$

где: 0,99 - эмпирический коэффициент, учитывающий разницу матричного влияния на аналитические сигналы Ig и U, отн. ед.;

C – концентрация урана в пробе, рассчитанная ПО масс-спектрометра, мкг/дм<sup>3</sup>;

I<sub>s</sub> – измеренная интенсивность ионного сигнала внутреннего стандарта в растворе сравнения, приготовленного на 5 % азотной кислоте, имп/с (cps);

I<sub>x</sub> – измеренная интенсивность ионного сигнала внутреннего стандарта в растворе пробы, имп/с (cps).

Результаты анализа представлены в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 \quad (3)$$

, где X – результат единичного определения концентрации урана в пробе мочи, мкг/дм<sup>3</sup>;

Δ - границы абсолютной погрешности измерения концентрации урана в пробе мочи, мкг/дм<sup>3</sup>, при доверительной вероятности P = 0,95, определяемой как **0,23·X**. Здесь 0,23 – эмпирический коэффициент, полученный из усреднённых результатов показателя точности.

В таблице 12 представлены полученные в ходе эксперимента усреднённые значения массовой концентрации общего урана в пробах АСУ1 – АСУ6.

**Таблица 12 – Усреднённые значения массовой концентрации общего урана в пробах АСУ1 – АСУ6**

| Аттестованная смесь урана (в двух повторностях) | Аттестованное значение содержания U, мкг/дм <sup>3</sup> | Полученная усреднённая концентрация X <sub>ср</sub> , мкг/дм <sup>3</sup> ± Δ (n=10) | Расширенная неопределённость, U(X) % |
|---|--|--|--------------------------------------|
| АСУ1 (1)  | 0,1  | 0,11±0,03  | 13,42                                |
| АСУ1 (2)  |  | 0,11±0,02  | 12,55                                |
| АСУ2 (1)  | 0,5  | 0,47±0,11  | 12,54                                |
| АСУ2 (2)  |  | 0,47±0,11  | 12,88                                |
| АСУ3 (1)  | 1  | 1,08±0,25  | 13,25                                |
| АСУ3 (2)  |  | 1,13±0,26  | 11,89                                |
| АСУ4 (1)  | 5  | 5,50±1,21  | 12,48                                |
| АСУ4 (2)  |  | 5,56±1,17  | 11,82                                |
| АСУ5 (1)  | 10   | 10,30±2,37   | 12,30                                |
| АСУ5 (2)  |  | 10,59±2,43   | 11,99                                |
| АСУ6 (1)  | 50   | 54,27±12,48  | 12,66                                |
| АСУ6 (2)  |  | 52,31±12,03  | 12,00                                |

С учётом расширенной неопределённости погрешность получаемых результатов измерений после коррекции по внутреннему стандарту находится на уровне 12%.



## 2.10. Определение фактического предела обнаружения урана в матрице мочи для масс-спектрометрического метода измерений на приборе Agilent 7000x

Приборный предел обнаружения (П.О.) определяется как концентрация, которой соответствует интенсивность аналитического сигнала, в три раза превышающая стандартное отклонение фонового сигнала ( $\sigma_f$ ).

Характеристика калибровочной зависимости с учётом угла наклона калибровочного графика может быть определена как отношение разностей аттестованного содержания градуировочных растворов урана к их измеренной концентрации. Таким образом, предел обнаружения урана в матрице мочи определяется по формуле (4):

$$\text{П. О.} = 3\sigma_f \cdot \frac{C_{\text{ст}}}{I_{\text{ст}1} - I_{\text{ст}0}} \cdot \Phi_p \quad (4)$$

,где:  $\sigma_f$  – стандартное отклонение фонового сигнала (матрица мочи), имп/с (cps);  
 $C_{\text{ст}}$  – аттестованная концентрация первого градуировочного раствора урана, мкг/дм<sup>3</sup>;  
 $I_{\text{ст}1}$  и  $I_{\text{ст}0}$  – измеренная интенсивность первого и нулевого (в 5% HNO<sub>3</sub>) градуировочных растворов урана, имп/с (cps);  
 $\Phi_p$  – фактор разбавления образцов.

Измерения проводились в матричном растворе имитатора мочи ( $n = 10$ ) при десятикратном разбавлении. Предел обнаружения урана в матрице мочи составил 0,1 мкг/дм<sup>3</sup>. Предел обнаружения урана в фоновом растворе 5 % HNO<sub>3</sub> составил 0,06 мкг/дм<sup>3</sup>.

### Заключение

В процессе исследований по определению общего урана в моче человека проведена серия последовательных экспериментов. Разработан и аттестован матричный раствор имитатора мочи. Состав матричного раствора и содержание основных макрокомпонентов соответствует его содержанию в биоматрице человека. На основе матричного раствора имитатора мочи приготовлены аттестованные смеси урана (АСУ) с концентрациями 0,1; 0,5; 1; 5; 10; 50 мкг/дм<sup>3</sup>.

Проведена оценка влияния матрицы мочи на Sc, Rh, In, Ir, Th с тем, чтобы определить наиболее подходящий элемент в качестве внутреннего стандарта. Определены эмпирические коэффициенты (разница матричного влияния на аналитические сигналы внутреннего стандарта и сигналы урана) для каждого элемента. По результатам исследований качестве внутреннего стандарта для коррекции матричного эффекта выбран Ir-193.

Среднее и медианное отклонение содержания урана в растворе матрицы мочи с добавкой урана, скорректированного по внутреннему стандарту, составляет 5% (по данным 120 измерений). Предел обнаружения урана в матрице мочи составил 0,1 мкг/дм<sup>3</sup>. Предел обнаружения урана в фоновом растворе 5 % HNO<sub>3</sub> составил 0,06 мкг/дм<sup>3</sup>.

Получаемые данные позволили производить расчёт активности урана, в Бк/л, для быстрой, массовой и экспрессной оценки поглощённой дозы, т.к. точность и производительность метода ИСП-МС значительно превосходит возможности других существующих методов внутренней дозиметрии.

На основе проведённых экспериментов разработана методика определения урана в моче человека в диапазоне от 0,1 мкг/дм<sup>3</sup> до 50 мкг/дм<sup>3</sup> методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием внутреннего стандарта иридия. Осуществлён оперативный контроль качества результатов измерений, включающий в себя оперативный контроль повторяемости, промежуточный контроль

прецизионности, контроль точности. На основе результатов анализа определены эмпирические коэффициенты, применимые для контроля качества разработанной методики.

#### **Список использованных источников:**

1. Агаева Н.В., Бердинова Н.М., Быченко А.Н., Гусева Н.В., Ежова С.В., Желтов Д.А., Рязанова Л.А., Эдомская М.А. Определение содержания общего урана в моче человека методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Институт ядерной физики НЯЦ РК, г. Алматы | Известия НАН РК, май-июнь 2012, №3 (393), с. 14.
2. OECD-NEA & IAEA, Uranium 2018: Resources, Production and Demand ('Red Book'). WorldNuclearAssociation, TheNuclearFuelReport 2015, 2017 & 2019.
3. Барановская Н.В., Игнатова Т.Н., Рихванов Л.П. Уран и торий в органах и тканях человека | Вестник Томского государственного университета. 2010. № 339.
4. Jackson S., Dolphin G.W. The estimation of internal radiation dose from metabolic and urinary excretion data for a number of important radionuclides // Ibid. 1966. V. 12, N 4. P. 481–500.
5. Кириллова Т.Г., Дюсембаева М.Т., Мухамедияров Н.Ж. Определение содержания урана в моче методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Филиал «Институт радиационной безопасности и экологии» РГП НЯЦ РК | Вестник НЯЦ РК, выпуск 1, март 2019, 85 с.
6. Малая медицинская энциклопедия: в 6-ти томах // Гл.ред. Покровский В.И. Т.3. 1992, - 608 с.