

Сравнительный анализ методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и альфа-спектрометрии для измерения активности плутония в биосубстратах

В.Р. Баталов¹, М.В. Ишунина², А.В. Ефимов², А.Б. Соколова²

¹ Производственное объединение «Маяк», Озерск, Россия

² Южно-Уральский институт биофизики Федерального Медико-биологического агентства России, Озерск, Россия

В настоящий момент самыми распространенными методами для измерений активности трансураниевых элементов в биологических пробах являются альфа-радиометрия и альфа-спектрометрия. Из них альфа-спектрометрия – наиболее чувствительный и избирательный метод. Однако данный метод не обладает достаточным уровнем чувствительности для контроля труднорастворимых соединений плутония в организме. К примеру, при поступлении труднорастворимых соединений плутония на уровне предельного годового поступления через год в суточном количестве мочи ожидается около 0,4 мБк Pu. Так как нижний предел измерений альфа-спектрометрического метода составляет около 0,5 мБк, то в течение как минимум первых 2 лет персонала, работающий с труднорастворимыми соединениями плутония, не обеспечен достоверным контролем уровней поступления. Для решения данной проблемы была разработана методика анализа, основанная на измерении активности плутония методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Методика позволяет измерять плутоний на масс-спектрометре в суточном количестве мочи и в пробах крови после отделения от интерферирующих изотопов методом анионообменной хроматографии. Этот метод обладает гораздо меньшим временем измерения и существенно более высокой чувствительностью по отношению к долгоживущим изотопам, что позволяет снизить нижний предел измерений в пять раз по сравнению с альфа-спектрометрическим методом. Также методика позволяет отдельно измерять активность изотопов плутония-239 и плутония-240, энергии которых неразличимы на альфа-спектре. Выполнены параллельные измерения активности плутония двумя методами в 88 пробах суточной мочи персонала федерального государственного унитарного предприятия «Производственного объединения «Маяк», работающего преимущественно с труднорастворимыми соединениями плутония. Анализ результатов измерений в этих пробах показал отсутствие статистически значимых различий между полученными результатами. Также эти результаты свидетельствуют о лучшей применимости метода масс-спектрометрии для активностей ниже нижнего предела измерений альфа-спектрометрии. Разработанный метод анализа может быть применен для оценки уровней текущего поступления труднорастворимых соединений плутония, для ретроспективной дозиметрии, а также в качестве экспресс-метода при оценке поступления в нештатных ситуациях по содержанию плутония в крови.

Ключевые слова: внутренняя дозиметрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, альфа-спектрометрия, плутоний.

Введение

Обеспечение информацией об индивидуальных дозах внутреннего облучения персонала радиационно опасных предприятий, обусловленных инкорпорированным плутонием, является одной из основных задач внутренней дозиметрии. Оценки поступления и доз внутреннего облучения в рамках проведения индивидуального дозиметрического контроля (ИДК) основываются на результатах определения содержания изотопов плутония в суточном количестве мочи (СКМ). Традиционным методом измерения содержания радионуклидов в СКМ является альфа-спектрометрия по-

сле радиохимической подготовки. Для проведения измерений используют альфа-спектрометр, с помощью которого проводят регистрацию энергетических спектров альфа-излучения, испускаемого исследуемыми радионуклидами в счетных образцах. Метод позволяет надежно определять активность ²³⁸Pu, ^{239,240}Pu на уровне 0,5 мБк в СКМ¹. Существенными недостатками метода являются длительность времени измерения (до 3 дней) и невозможность разделения ²³⁹Pu и ²⁴⁰Pu из-за близости энергий (5244 и 5256 кэВ соответственно [2,3]). Также использование альфа-спектрометрического метода не удовлетворяет требованиям организации контроля внутреннего облучения от труд-

¹ Методика измерений активности изотопов плутония, америция и урана в пробах биосубстратов альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой. Свидетельство об аттестации № СП-26-3-РА.RU.311952-2023. Озерск, 2023. 47 с. [Measurement technique for plutonium, americium and uranium isotopes in biosubstrates using alpha spectrometry method with radiochemical preparation. Certificate of attestation No. СП-26-3-РА.RU.311952-2023. Ozersk, 2023. 47 p. (in Russ.)]

Баталов Вадим Робертович

Производственное объединение «Маяк»

Адрес для переписки: 456784, Россия, Челябинская область, г. Озерск, ул. Ленина, д. 31; E-mail: vrbatalov@mail.ru

норастворимых соединений плутония, поскольку не обеспечивает требуемого нижнего предела измерений (НПИ) при периоде контроля, равном одному году [4,5,6].

Эффективной альтернативой традиционному методу определения активности долгоживущих радионуклидов в биосубстратах является масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [7], основанная на измерении отношения массы иона к его заряду. Квадрупольные масс-спектрометры получили наиболее широкое распространение в различных областях элементного анализа благодаря сравнительно небольшой стоимости и высокой чувствительности. Исследуемый раствор в виде аэрозоля вводится в центральный канал плазменного факела. В плазме происходит его эффективное испарение, диссоциация большинства соединений, атомизация элементов и ионизация атомов. Образующиеся ионы выделяются из плазмы через отверстие пробоотборника и, увлекаемые газодинамическим потоком, попадают в вакуумную камеру, где происходит фокусировка ионно-оптической системой и разделение по массам (m/z) с помощью квадрупольного масс-анализатора. Далее в реакционной ячейке, при необходимости, могут отсеиваться interfering ионы, а затем ионы аналита детектируются электронным умножителем.

На протяжении последних десятилетий метод ИСП-МС в сочетании с классическими способами пробоподготовки успешно применяется многими лабораториями для измерения изотопов $^{239,240}\text{Pu}$ в СКМ. Так, авторами в работе [8] достигнут предел измерения активности ^{239}Pu , равный 0,115 мБк в СКМ после предварительного концентрирования методом соосаждения плутония с фосфатом кальция и последующего выделения аналита методом экстракционной хроматографии на смоле TRU. В качестве методов ввода проб в масс-спектрометр применяли электротермическое испарение и ультразвуковой распылитель. В работах [9, 10] сообщается о пределе измерений ^{239}Pu , равном 0,3 мБк в 1 л мочи при способе пробоподготовки, идентичном предыдущему исследованию, и 0,015 мБк ^{238}U в 1 л мочи без предварительного концентрирования на смоле. Результаты исследований [11] показали, что ИСП-МС обеспечивает определение активности ^{239}Pu в 200 г синтетической мочи на уровне 1,6 мБк (с расширенной неопределенностью $\pm 35\%$), что соответствует активности 8 мБк в 1 л мочи.

В настоящее время перспективным направлением в области радиационной защиты является разработка быстрых и эффективных способов оценки поступления актинидов в организм, что особенно актуально при остром ингаляционном или раневом поступлении. Так, авторы [12] разработали экспресс-метод определения изотопов плутония (^{239}Pu и ^{240}Pu) в 1 л мочи с использованием тандемной квадрупольной ИСП-МС в сочетании с высокоэффективной системой ввода пробы (APEX- Ω). Пробоподготовка с использованием анионита AG-MP1 и TEVA занимает 8 ч. Пределы измерений для метода оцениваются в 1,9 мБк для ^{239}Pu , 1,2 мБк для ^{240}Pu в 1 л мочи. Авторы [13] разработали ускоренный способ определения изотопов плутония в аликвоте мочи 20 мл. Пределы измерений составили 0,057 мБк/мл для ^{239}Pu , 0,034 мБк/мл для ^{240}Pu и 0,046 мБк/мл для ^{241}Pu

соответственно. Таким образом, в большинстве работ авторы исследуют либо синтетическую, либо фоновую мочу с введенной меткой; крайне мало публикаций относится к персоналу радиационно опасных производств. Многие авторы анализируют аликвоту мочи, а не все суточное количество, что потенциально уменьшает пределы измерений радионуклидов. Нами не найдены ни зарубежные, ни отечественные статьи, касающиеся ИДК персонала, работающего с труднорастворимыми соединениями плутония.

Основными преимуществами использования метода ИСП-МС являются: 1) низкий предел измерений; 2) определение изотопного состава; 3) увеличение скорости аналитических процессов. Указанные достоинства ИСП-МС метода послужили основанием для разработки и внедрения метода масс-спектрометрии с применением квадрупольного ИСП-МС в ФГБУН ЮУриБФ при проведении биофизического обследования персонала ФГУП «ПО «Маяк» [14].

Целью данной работы является проверка применимости разработанной «Методики измерений активности изотопов плутония-239,240 и изотопов урана-235,238 в биологических пробах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой»² для задач индивидуального дозиметрического контроля. В задачи исследования входило сравнение результатов параллельных измерений проб мочи персонала «ПО «Маяк», работающего преимущественно с труднорастворимыми соединениями плутония, выполненными методами альфа-спектрометрии и ИСП-МС.

В ходе измерений на масс-спектрометре из 5 мл раствора отбирается около 1 мл и, соответственно, остается около 80% раствора с аналитом. Для сравнения измерений одних и тех же проб двумя методами остаток этого раствора после измерения на ИСП-МС электролитически осаждается на стальную подложку и измеряют с использованием альфа-спектрометра в течение 2,5 дней. Такой подход позволяет с наименьшими потерями провести измерение двумя методами. В работе [15] описан другой подход, где сначала измеряли подложку на альфа-спектрометре, а затем смыв с этой подложки анализировали с помощью ИСП-МС. На наш взгляд, такой подход может увеличить потери, т.к. правильность и полнота выполнения электролиза сильно влияет на химический выход. Для сравнения двух методов выбрали персонал, работающий преимущественно с труднорастворимыми соединениями, в составе которых присутствует ^{238}Pu незначительно, т.к. этот изотоп не измеряется методом ИСП-МС. Выбор данной категории персонала позволит консервативно оценить применимость разработанной методики при выполнении текущего ИДК персонала предприятий ядерно-топливного цикла.

Материалы и методы

Радиохимическая пробоподготовка

Схема пробоподготовки представлена на рисунке 1. В СКМ добавляли концентрированную HNO_3 и H_2O_2 из расчета 10 мл на 1 л мочи, вводили метку ^{242}Pu активностью 11 мБк. Нагревали пробу на плите и кипятили в течение 30 мин. Плутоний выделяли из мочи методом аммиачного соосаждения с фосфатами кальция и магния. Для этого при

² Методика измерений активности изотопов плутония-239,240 и изотопов урана-235, 238 в биологических пробах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Свидетельство об аттестации МИ № СП-21-3-РА.RU.311952-2021. Озерск, 2021. 38 с. [Measurement technique for plutonium-239, 240 and uranium-235, 238 isotopes in biological samples using mass spectrometry with inductively coupled plasma. Certificate of attestation No. СП-21-3-РА.RU.311952-2021. Ozersk, 2021. 38 p. (in Russ)]

постоянном помешивании по каплям добавляли концентрированный раствор аммиака до начала выпадения осадка (рН 8–9), который затем отделяли центрифугированием. Полученный осадок озоляли смесью 3 мл концентрированной HNO_3 и 1 мл H_2O_2 до полного разложения органической матрицы, после чего при нагревании растворяли в 85 мл 9 М HCl с добавлением 100 мг NaNO_2 для стабилизации плутония в четырехвалентном состоянии. Затем раствор пропускали через колонки со смолой AG1-X4 для отделения плутония от мешающих примесей (уменьшения влияния матрицы, отделения от урана). Разделение на смоле включало в себя следующие этапы: насыщение смолы 60 мл 9 М HCl ; перевод раствора пробы в 9 М HCl в колонку и

сорбцию плутония на смоле; промывку смолы раствором 85 мл 9 М HCl , затем раствором 120 мл 8 М HNO_3 ; десорбцию фракции, содержащей плутоний, в чистый химический стакан с использованием 85 мл раствора 1,2 М HCl с добавлением 20 мг $\text{NH}_2\text{OH HCl}$. Элюат выпаривали, избегая пересушивания осадка, озоляли смесью 1 мл концентрированной HNO_3 и 1–2 капли H_2O_2 , выпаривали. Полученный раствор переводили в пластиковую вials с помощью 5 мл раствора HNO_3 с массовой концентрацией 5% и выполняли измерения активности плутония на масс-спектрометре Agilent 8800 Triple Quad. Остаток раствора после анализа электролитически осадил на стальную подложку и выполнили измерения на альфа-спектрометре Ortec Octete PC.

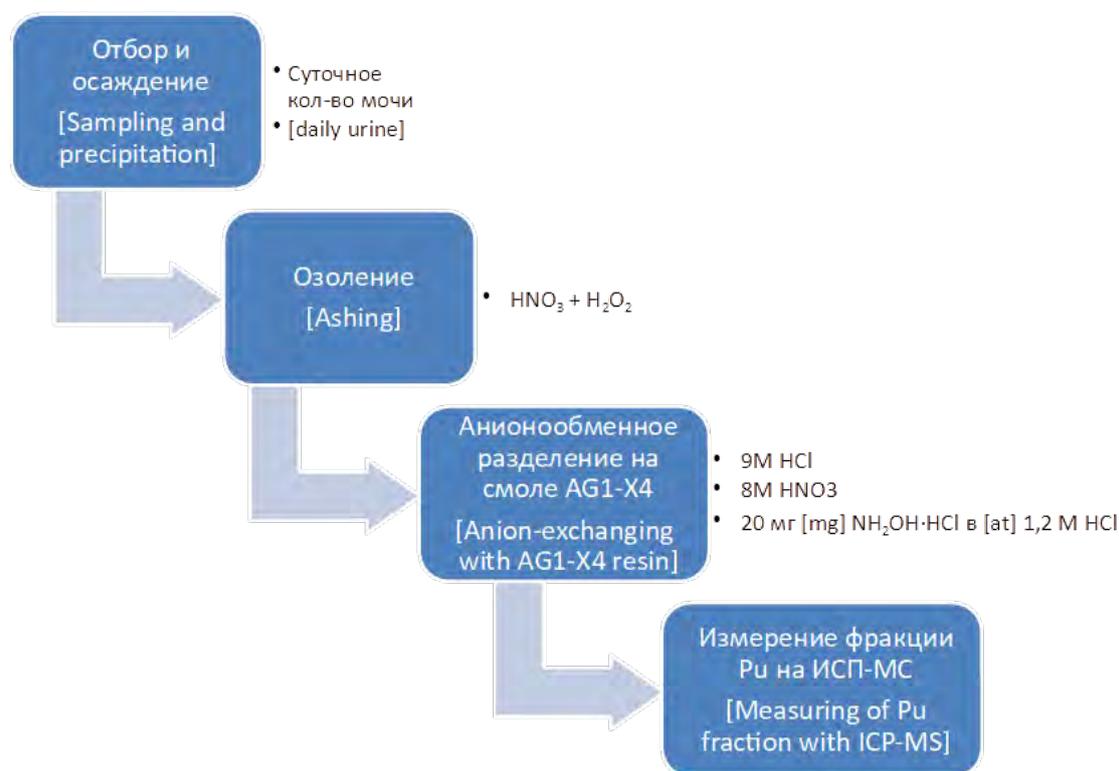


Рис. 1. Схема пробоподготовки суточного количества мочи
[Fig. 1. Scheme of daily urine sample preparation]

Результаты и обсуждение

Сравнение результатов параллельных измерений проб методами ИСП-МС и альфа-спектрометрии

Было проведено 88 параллельных измерений двумя методами проб мочи персонала, работающего преимущественно с труднорастворимыми соединениями плутония. Несколько проб с высокими уровнями содержания плутония с приблизительно известной активностью плутония были намеренно отобраны из архива проб мочи для сравнения результатов измерений при разных уровнях. Результаты измерений 16 проб оказались ниже пределов измерений обоих методов измерений. Остальные полученные

данные приведены на рисунке 2 в логарифмической шкале, показана неопределенность, рассчитанная согласно используемым методикам измерения.

Данные, представленные на рисунке 2, свидетельствуют, что все результаты измерений, выше НПИ альфа-спектрометрии (0,5 мБк), попадают в 95% доверительный интервал обеих методик измерений, а некоторые пробы из диапазона меньшего НПИ альфа-спектрометрии выходят за границы доверительного интервала метода ИСП-МС. Для шести проб с активностью выше 0,1 мБк/СКМ (ИСП-МС) результаты измерений альфа-спектрометрии оказались меньше нуля (после вычета фона), поэтому они не представлены на логарифмическом графике.

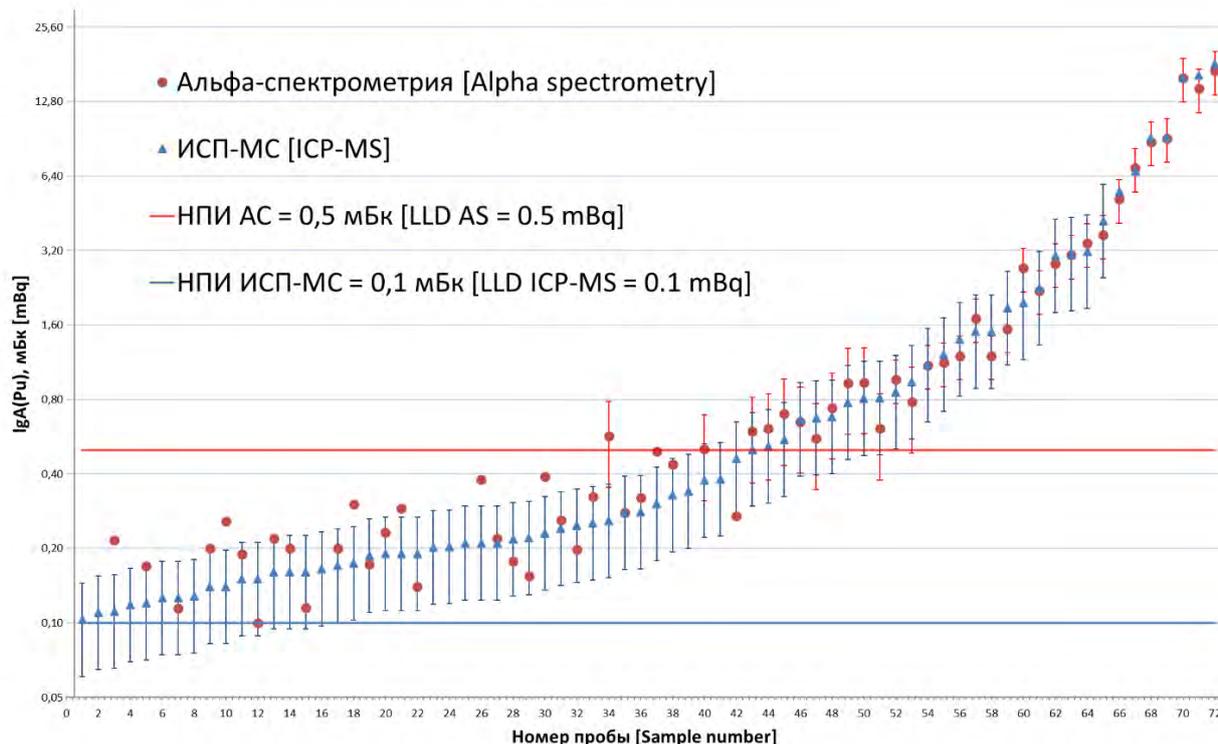


Рис. 2. Сравнение результатов параллельных измерений плутония в пробах персонала различными методами в логарифмической шкале (с 95% доверительным интервалом – расширенной неопределенностью результата измерения)

[Fig.2. Comparison of results of the parallel measurements of plutonium in the workers' samples by different methods on a logarithmic scale (with a 95% confidence interval – expanded uncertainty of a measurement result])

Был проведен корреляционный анализ Пирсона результатов, полученных двумя методами [16]. При активности плутония ниже НПИ альфа-спектрометрии полученный коэффициент корреляции равен 0,391, при активности плутония выше НПИ альфа-спектрометрии полученный коэффициент корреляции равен 0,997, что свидетельствует о тес-

ной линейной связи результатов измерений при активности, больше 0,5 мБк в пробе.

Результаты парного теста Стьюдента, выполненного для различных выборок из результатов измерений (все результаты, результаты выше 0,5 мБк, результаты ниже 0,5 мБк), представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты парного теста Стьюдента

[Table 1

Results of the paired Student's t-test]

Все результаты [All results]	Результаты от 0,1 до 0,5 мБк [Results from 0.1 to 0.5 mBq]	Результаты от 0,5 и выше [Results from 0.5 and above]
t = 1,5236, df = 71, p-value = 0,1320	t = 0,3041, df = 41, p-value = 0,7626	t = 1,5231, df = 29, p-value = 0,1386
95% доверительный интервал [95% confidence interval]		
-0,1304 ÷ 0,0174	-0,0488 ÷ 0,0360	-0,2966 ÷ 0,0434
Разность между средними [Difference between means]		
0,0565	0,0064	0,1266

Согласно результатам парного теста Стьюдента, значения измерений, выполненных методами ИСП-МС и альфа-спектрометрии, статистически значимо в среднем не различаются ни для данных, меньших НПИ альфа-спектрометрии

(p = 0,76), ни для данных, больших НПИ альфа-спектрометрии (p = 0,14), ни для всего набора результатов (p = 0,13).

Был проведен ортогональный регрессионный анализ, представленный на рисунке 3.

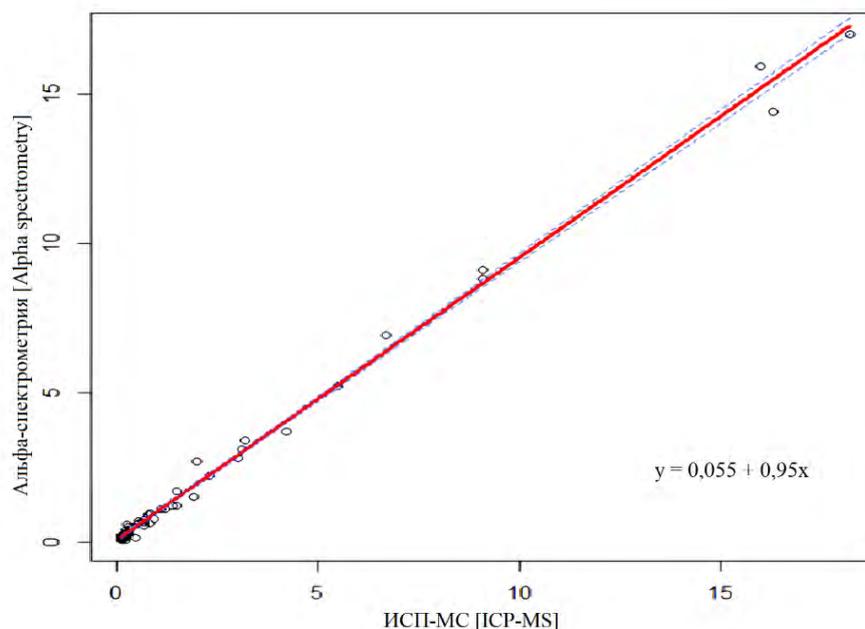


Рис. 3. Ортогональный регрессионный анализ полученных результатов
[Fig.3. Orthogonal regression analysis of the obtained results]

Анализ показал, что отсечка полученной прямой по оси y статистически значимо не отличается от нуля (границы 95% доверительного интервала: от $-0,01$ до $+0,12$), в то время, как наклон прямой статистически значимо отличается от единицы (границы доверительного интервала: от $0,93$ до $0,96$). Этот факт может свидетельствовать о наличии статистически значимого систематического смещения (5%). Оно может быть вызвано занижением результатов альфа-спектрометрии (необходимо вычитать меньший фон) или завышением результатов масс-спектрометрии (необходимо вычитать больший фон), или двумя этими факторами в совокупности. Следует учесть, что данное смещение существенно меньше 95% доверительного интервала – расширенной неопределенности результатов измерений обоих методов.

Заключение

Разработана и апробирована методика измерений плутония в биосубстратах с использованием масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Благодаря этой методике нижний предел измерения плутония уменьшен на порядок по сравнению с другими используемыми методами, что позволит осуществлять индивидуальный дозиметрический контроль персонала, работающего с труднорастворимыми соединениями плутония, с рекомендуемыми интервалами между измерениями.

Применение метода ИСП-МС сокращает время измерения проб с 5 дней до 5 минут; следовательно, этот метод следует развивать в направлении экспресс-оценки в случаях нештатных поступлений (анализ аликвот крови и мочи). К недостаткам метода можно отнести невозможность измерений ^{238}Pu [1], который также может поступать в организм персонала некоторых радиационно опасных производств, из-за интерференции с природным ураном, присутствующим повсеместно.

Проведенный статистический анализ сравнения активности проб суточной мочи, измеренной двумя методами, показал отсутствие статистически значимых различий между полученными результатами. Некоторые результаты ниже НПИ альфа-спектрометрического метода не попадали в доверительный интервал результатов метода ИСП-МС; также некоторые результаты, выше НПИ ИСП-МС, на альфа-спектрометре показали значения ниже нуля, что свидетельствует о лучшей применимости метода масс-спектрометрии при анализе результатов от $0,1$ до $0,5$ мБк/СКМ. Это может быть использовано при анализе распределения дозовой нагрузки для определенных категорий персонала, а также для ретроспективной дозиметрии.

Сведения о личном вкладе авторов в работу над статьей

Баталов В.Р. проанализировал данные, написал черновик рукописи и представил окончательный вариант в редакцию журнала.

Ишунина М.В. выполнила анализ литературных данных, отредактировала промежуточный вариант статьи.

Ефимов А.В. выполнил анализ литературных данных, отредактировал промежуточный вариант статьи.

Соколова А.Б. отредактировала промежуточный вариант статьи.

Благодарности

Авторы благодарят рецензентов за тщательный анализ статьи.

Информация о конфликте интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов при выполнении работы и подготовки данной статьи.

Сведения об источнике финансирования

Работа выполнена в рамках в рамках Государственного контракта № 11.306.22.2 от 18.07.2022 по теме «Решение актуальных вопросов внутренней дозиметрии персонала и населения» (шифр «Радиометрия-22») в рамках реализации федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016 г.- 2020 г. и на период до 2030 года».

Литература

1. Baglan N., Cossonnet C., Pitet P. et al. On the Use of ICP-MS for Measuring Plutonium in Urine // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2000, Vol. 243, № 2. P. 397–401.
2. Bé M.-M., Chiste V., Dulieu C. et al. Table of Radionuclides. Pavillon de Breteuil, F-92310 Sèvres, France: Bureau International des Poids et Mesures, 2008. Vol. 4. P. 133–252.
3. Bé M.-M., Chiste V., Dulieu C. et al. Table of Radionuclides. Pavillon de Breteuil, F-92310 Sèvres, France: Bureau International des Poids et Mesures, 2004. Vol. 2. P. 151–242.
4. Ephimov A.V., Batalov V.R. Applying of ICP-MS for Individual Dosimetric Control of Plutonium Intake. Health Physics Society, 64th Annual Meeting Abstracts, 2019. P. 35.
5. Соколова А.Б., Ефимов А.В., Джунушалиев А.Б. Анализ соответствия действующей системы индивидуального дозиметрического контроля внутреннего облучения, обусловленного поступлением плутония, актуальным рекомендациям МКРЗ // Радиационная гигиена. 2022. Т. 15, № 3. С. 50-57.
6. Баталов В.Р., Соколова А.Б., Ефимов А.В., Джунушалиев А.Б. Оценка применимости метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для задач специального индивидуального дозиметрического контроля // Радиационная гигиена. 2022. Т. 15, № 4. С. 77–87.
7. Becker J.S. Mass spectrometry of long-lived radionuclides // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2003. Vol. 58, № 10. P. 1757–1784.
8. Wyse E., Fisher D.R. Radionuclide Bioassay by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP/MS) // Radiation Protection Dosimetry. 1994. Vol. 55. P. 199–206.
9. Kuwabara J., Noguchi H. Development of rapid bioassay method for plutonium // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2002. Vol. 252, № 2. P. 273–276.
10. Kuwabara J., Noguchi H. Development of Rapid Urine Analysis Method for Uranium. 2000. P. 4.
11. McCurdy D. Intercomparison study of inductively coupled plasma mass spectrometry, thermal ionization mass spectrometry and fission track analysis of μBq quantities of ^{239}Pu in synthetic urine // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2001. Vol. 249, № 1. P. 121–131.
12. Wu Y., Xu Y., Xing. S. et al. Rapid determination of ultra-trace plutonium in large volume of urine samples by tandem quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2021. Vol. 184. P. 106259.
13. Yang G., Zheng J., Kim E. et al. Rapid analysis of ^{237}Np and Pu isotopes in small volume urine by SF-ICP-MS and ICP-MS/MS // Analytica Chimica Acta. 2021. Vol. 1158. P. 338431.
14. Ефимов А.В., Соколова А.Б., Сулова К.Г. Основные итоги научно-практической деятельности Южно-Уральского института биофизики в области радиационной безопасности // Вопросы радиационной безопасности. 2023. № 3. С. 4-15.
15. Hernández-Mendoza H., Chamizo E., Delgado A. et al. Comparison of methods and application of alpha spectrometry and mass spectrometry techniques for ^{239}Pu determination in biological samples // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. The Royal Society of Chemistry. 2011. Vol. 26, № 7. P. 1509–1513.
16. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 816 с. ISBN 5-9221-0707-0

Поступила: 24.05.2024

Баталов Вадим Робертович – инженер-физик лаборатории ядерно-физических методов анализа центральной заводской лаборатории Производственного объединения «Маяк». **Адрес для переписки:** 456784, Россия, Челябинская область, г. Озерск, ул. Ленина, д. 31; E-mail: vrbatalov@mail.ru

ORCID: 0000-0001-8807-9494

Ишунина Мария Владимировна – начальник группы радиохимического анализа Южно-Уральского института биофизики Федерального медико-биологического агентства России, Озерск, Россия

ORCID: 0000-0002-0737-4131

Ефимов Александр Владимирович – заведующий отделом радиационной безопасности и дозиметрии Южно-Уральского института биофизики Федерального медико-биологического агентства России, Озерск, Россия

ORCID: 0000-0003-1110-6559

Соколова Александра Борисовна – кандидат биологических наук, научный сотрудник Южно-Уральского института биофизики Федерального медико-биологического агентства России, Озерск, Россия

ORCID: 0000-0002-6036-4178

Для цитирования: Баталов В.Р., Ишунина М.В., Ефимов А.В., Соколова А.Б. Сравнительный анализ методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и альфа-спектрометрии для измерения активности плутония в биосубстратах // Радиационная гигиена. 2024. Т. 17, № 4. С. 88–95. DOI: 10.21514/1998-426X-2024-17-4-88-95

Comparative analysis of inductively coupled plasma mass spectrometry and alpha spectrometry methods to measure plutonium activity in biosubstrates

Vadim R. Batalov¹, Mariya V. Ishunina², Alexander V. Efimov², Alexandra B. Sokolova²

¹ Mayak Production Association, Ozersk, Russia

² Southern Urals Biophysics Institute of the Federal Medical Biological Agency of Russia, Ozersk, Russia

Currently, the most common methods to measure the activity of transuranium elements in biological samples are alpha radiometry and alpha spectrometry. Of these, alpha spectrometry is the most sensitive and selective method. However, this method is not sufficiently sensitive to control hardly soluble compounds of plutonium in the human body. For example, upon an intake of hardly soluble compounds of plutonium at the level of annual limit of intake, a year later, Pu in a daily urine sample is expected to be 0.4 mBq. Since the lower limit of measurement of alpha spectrometry is about 0.5 mBq, during the first 2 years as minimum, the workers who have contact with hardly soluble compounds of plutonium are not provided with a reliable monitoring of intakes. To solve this problem, a new technique of analysis was developed based on the plutonium activity measurement using the method of inductively coupled plasma mass spectrometry. This technique allows measuring plutonium by mass spectrometer in daily urine samples and blood samples after separation from interfering isotopes by anionic exchange chromatography. The method takes much less measurement time and is much more sensitive to long-lived isotopes. It enables reducing the lower limit of measurement by a factor of five compared to the alpha spectrometry method. Also, the technique for the first time allows to measure separately the activity of plutonium-239 isotopes and plutonium-240 isotopes, the energies of which are indistinguishable on alpha spectra. The plutonium activity was measured by the two methods in parallel in 88 daily urine samples collected from the personnel of the federal state unitary enterprise "Mayak Production Association" working primarily with hardly soluble compounds of plutonium. The analysis of the measurements of these samples demonstrated no statistically significant differences between the results obtained. Also, these results testify to better applicability of mass spectrometry for the activities below the lower limit of measurement of alpha spectrometry. The developed method of analysis can be applied to estimate the levels of current intake of hardly soluble compounds of plutonium, for retrospective dosimetry and as an express method to obtain the intake estimates by the plutonium activity in blood in non-routine situations.

Key words: internal dosimetry, inductively coupled plasma mass spectrometry, alpha spectrometry, plutonium.

Authors' personal contribution

Batalov V.R. analyzed data, prepared the article draft and represented the final version of the manuscript for publication in the journal.

Ishunina M.V. analyzed literature data, revised the intermediate version of the manuscript.

Efimov A.V. analyzed literature data, revised the intermediate version of the manuscript.

Sokolova A.B. revised the intermediate version of the manuscript.

Acknowledgments

The authors are grateful to the reviewers for their thorough analysis of the article.

Conflict of interests

The authors declare that they have no conflicts of interest when conducting the study and preparing this article.

Sources of funding

The work was carried out within the framework of the State Contract No. 11.306.22.2 as of 18.07.2022 entitled "Solution of the topical issues of internal dosimetry of personnel and population" (code "Radiometry-22") within the implementation

of federal target program "Nuclear safety and radiation protection for 2016-2020 and for the period till 2030".

References

1. Baglan N, Cossonnet C, Pitet P, Cavadore D. On the Use of ICP-MS for Measuring Plutonium in Urine. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2000;243(2): 397–401.
2. Bé M-M, Chiste V, Dulieu C, Browne E, Chechev V, Kuzmenko N, et al. Table of Radionuclides. Pavillon de Breteuil, F-92310 Sèvres, France: Bureau International des Poids et Mesures; 2008. Vol. 4. P. 133–252.
3. Bé M-M, Chiste V, Dulieu C, Browne E, Chechev V, Kuzmenko N, et al. Table of Radionuclides. Pavillon de Breteuil, F-92310 Sèvres, France: Bureau International des Poids et Mesures; 2004. Vol. 2. P. 151–242.
4. Ephimov AV, Batalov VR. Applying of ICP-MS for Individual Dosimetric Control of Plutonium Intake. Health Physics Society, 64th Annual Meeting Abstracts; 2019. P. 35.
5. Sokolova AB, Efimov AV, Dzhunushaliev AB. Analysis of correspondence between the current individual monitoring system of internal exposure caused by plutonium intake and the relevant ICRP recommendations. *Radiatsionnaya Gygiena = Radiation Hygiene*. 2022;15(3): 50–57 (In Russian).
6. Batalov VR, Sokolova AB, Efimov AV, Dzhunushaliev AB. Evaluation of the applicability of the inductively coupled plasma mass spectrometry method for special individual dosimetry monitoring. *Radiatsionnaya Gygiena = Radiation Hygiene*. 2022;15(4): 77–87 (In Russian).

Vadim R. Batalov

Mayak Production Association

Address for correspondence: Lenina Str., 31, Ozersk, Russia, 456784; E-mail: vrbatalov@mail.ru

7. Becker JS. Mass spectrometry of long-lived radionuclides. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003;58(10): 1757–1784.
8. Wyse E, Fisher DR. Radionuclide Bioassay by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP/MS). *Radiation Protection Dosimetry*. 1994;55: 199–206.
9. Kuwabara J, Noguchi H. Development of rapid bioassay method for plutonium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2002;252(2): 273–276.
10. Kuwabara J, Noguchi H. Development of Rapid Urine Analysis Method for Uranium; 2000. P. 4.
11. McCurdy D. Intercomparison study of inductively coupled plasma mass spectrometry, thermal ionization mass spectrometry and fission track analysis of μBq quantities of ^{239}Pu in synthetic urine. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2001;249(1): 121–131.
12. Wu Y, Xing S, Dai X, Yuan N, Luo M, Xu Y. Rapid determination of ultra-trace plutonium in large volume of urine samples by tandem quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2021;184: 106259.
13. Yang G, Zheng J, Kim E, Zhang Sh, Seno H, Kowatari M, et al. Rapid analysis of ^{237}Np and Pu isotopes in small volume urine by SF-ICP-MS and ICP-MS/MS. *Analytica Chimica Acta*. 2021;1158: 338431.
14. Efimov AV, Sokolova AB, Suslova KG. Main results of scientific and practical activities of Southern Ural Biophysics Institute in the field of radiation safety. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti = Radiation Safety Problems*. 2023;3: 4-15 (In Russian).
15. Hernández-Mendoza H, Chamizo E, Delgado A, García-León M. Comparison of methods and application of alpha spectrometry and mass spectrometry techniques for ^{239}Pu determination in biological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry. The Royal Society of Chemistry*. 2011;26(7): 1509–1513.
16. Kobzar AI. Applied mathematical statistics. For engineers and researchers. Moscow: FIZMATLIT; 2006. 816 p. ISBN 5-9221-0707-0 (In Russian).

Received: May 24, 2024

For correspondence: Vadim R. Batalov – Engineer-physicist, Laboratory of nuclear-physical methods of analysis of the Central Plant Laboratory, “Mayak” Production Association (Lenina Str., 31, Ozersk, Russia, 456784; E-mail: vrbatalov@mail.ru)

ORCID: 0000-0001-8807-9494

Mariya V. Ishunina – Head of Group, Southern Urals Biophysics Institute of the Federal Medical Biological Agency of Russia, Ozersk, Russia

ORCID: 0000-0002-0737-413

Alexander V. Efimov – Head of Department of Radiation Safety and Dosimetry, Southern Urals Biophysics Institute of the Federal Medical Biological Agency of Russia, Ozersk, Russia

ORCID: 0000-0003-1110-6559

Alexandra B. Sokolova – Researcher, Candidate of Biological Sciences, Southern Urals Biophysics Institute of the Federal Medical Biological Agency of Russia, Ozersk, Russia

ORCID: 0000-0002-6036-4178

For citation: Batalov V.R., Ishunina M.V., Efimov A.V., Sokolova A.B. Comparative analysis of inductively coupled plasma mass spectrometry and alpha spectrometry methods to measure plutonium activity in biosubstrates. *Radiatsionnaya Gygiena = Radiation Hygiene*. 2024. Vol. 17, No. 4. P. 88–95. DOI: 10.21514/1998-426X-2024-17-4-88-95