

Radioanalitikai módszer fejlesztése dörzsmintákban található aktinidák elemzésére

Mácsik Zsuzsanna^{*1}, Vajda Nóra², Bene Balázs¹, Varga Zsolt³

¹BME Nukleáris Technikai Intézet

²RadAnal Kft.

³MTA Izotópkutató Intézet

* macsikzs@reak.bme.hu

(A cikk közlésre elfogadva: 2009. március 13.)

Abstract – A radiochemical procedure has been adapted for the simultaneous determination of actinides by alpha-spectrometry after the separation of actinides by extraction chromatography. The procedure can be used efficiently for the analysis of swipe samples for safeguards purposes. This paper describes the procedure and its parameters (detection limit, chemical recovery) and the results of the examination of real samples.

Keywords- swipe samples, actinides, extraction chromatography, alpha spectrometry

Kivonat – Radiokémiai módszert adaptáltunk, amely alkalmas aktinidák egymás melletti meghatározására α -spektrometriával az aktinidák extrakciós kromatográfiás elválasztását követően. A módszer hatékonyan alkalmazható dörzsminták biztosítéki célú elemzése során. A cikkben bemutatjuk a radioanalitikai módszert, ismertetjük az eljárás legfontosabb jellemzőit (kimutatási határ, kémiai visszanyerés), valamint valódi minták elemzésének eredményét is.

Kulcsszavak – dörzsminta, aktinidák, extrakciós kromatográfia, α -spektrometria

I. BEVEZETÉS

A Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ) biztosítéki (safeguards) rendszerének célja nukleáris anyag nukleáris fegyverekhez történő átirányításának megakadályozása. A NAÜ a nukleáris anyag békés célú felhasználásának igazolására biztosítéki intézkedéseket alkalmaz, amelyeknek köre igen széles. A biztosítéki intézkedések szerves részét képezi az adott ország által vezetett nyilvántartás helyességének és teljességének ellenőrzése, amely az adatok vizsgálatán túl helyszíni ellenőrzéseket is jelent, amely során a biztosítéki ellenőrök az adott nukleáris létesítmény területén és azon kívül is jogosultak környezeti mintát venni. A dörzsmintavételt 1996 óta alkalmazzák rutinszerűen a NAÜ biztosítéki felügyelői a környezeti mintavételezés leghatékonyabb eszközeként a biztosítéki intézkedések sorában [1, 2].

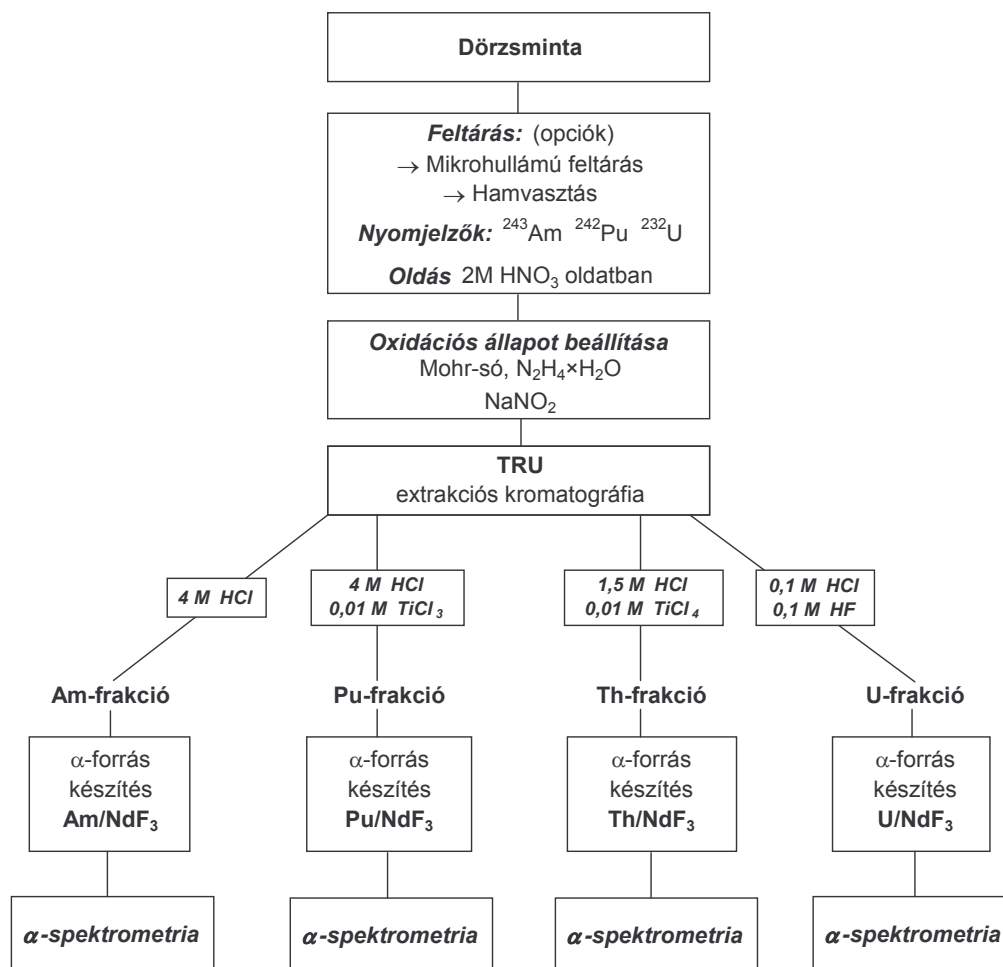
A dörzsmintavétel számos előnnyel rendelkezik a többi környezeti mintavételi típussal (levegő-, talaj-, növény-, víz- és üledék-mintavétel) szemben. A dörzsminta elemzése során csökkenthető a háttér, amely a környezeti mintáknál jelentős mértékű lehet, mivel a környezetben mindenütt jelen vannak természetes és mesterséges eredetű nukleáris anyagként számon tartott radioizotópok (urán, tórium illetve plutónium nuklidok). Ezenkívül a dörzsminták könnyűek, kisméretűek, ezért könnyen szállíthatók és tárolhatók. Végül, de nem utolsósorban a dörzsminták alkalmasak részecskeanalízisre is. A dörzsmintavétel sikerességének kulcskérdése a mintavétel helyszíne, amely azonban a többi környezeti mintavételezés során is döntő jelentőségű.

A célunk gyors, gazdaságos és hatékony (jó kémiai kitermeléssel, nagy dekontaminációs tényezőkkel jellemzett) módszer fejlesztése, amely az Országos Atomenergia Hivatal (OAH) által végzett hatósági dörzsmintavételezés során gyűjtött minták elemzésére is alkalmazható. A dörzsmintákban megtalálható

aktinidák elemzésére alkalmas radioanalitikai módszert egy nemrégiben kifejlesztett baleseti helyzetekben használható, kis mennyiségű talajminták elemzésére alkalmas módszer [3] alapján adaptáltuk. Az eljárás extrakciós kromatográfián alapul, amely lehetővé teszi a mintában található aktinidák egymás melletti meghatározását.

II. KÍSÉRLETI RÉSZ

A radiokémiai módszer a dörzsmintában található aktinidák extrakciós kromatográfiás elven történő elválasztásán alapul. Az eljárásban a mintákat teljesen feltártuk hamvasztással vagy mikrohullámú roncsolással, majd tömény salétromsavas közegben többször szárazra pároltuk, végül híg salétromsavban oldottuk fel. A megfelelő oxidációs állapot (Pu(IV), Np(IV), és valószínűleg U(IV)) beállítását Mohr-sóval, NaNO_2 -tel, valamint szükség esetén hidrazinnal végeztük. A mintákat ezek után TRU gyantával (Eichrom Co. terméke) töltött, kis térfogatú (~1 ml) extrakciós kromatográfiás oszlopra vittük az oszlop formázását követően, majd az aktinidákat egymás után elválasztottuk külön frakciókba gyűjtve (1. ábra). Az egyes frakciókból α -forrásokot készítettünk NdF_3 -os mikrocspadékos együttleválasztással, amelyeket α -spektrometriával vizsgáltunk.



1. ábra. Dörzsmintákon található aktinidák elemzésére alkalmas módszer folyamatábrája

Vakmintákat vizsgáltunk a módszer kimutatási határainak és valódi mintákat az eljárás használhatóságának meghatározása érdekében. A vakminták ^{243}Am , ^{242}Pu és ^{232}U izotópokkal nyomjelzett tiszta dörzsmintavételi szövetek voltak, míg a valódi mintákat a NAÜ standard dörzsmintavételi eljárásával vettük a radiokémia laboratóriumban található munkaasztalokról (egyenként $\sim 100\text{ cm}^2$ felületről), illetve egy esetben a minta egy a 2003-as paksi üzemzavar után vett minták elemzésére használt, savas áztatást követően többször is elmosogatott főzőpohárból származott ($A_{\text{mintavétel}} \sim 50\text{ cm}^2$) (1. táblázat).

1. táblázat. Mintavételi helyek és feltárási módok az egyes minták esetében

Mintaazonosító	Mintavételi hely	Feltárási típusa
#4	Laboratóriumi munkaasztal	Hamvasztás
#5	Főzőpohár	Hamvasztás
#6	Vakminta	Mikrohullámú feltárási
#7	Laboratóriumi munkaasztal	Mikrohullámú feltárási
#8	Laboratóriumi munkaasztal	Mikrohullámú feltárási
#9	Vakminta	Mikrohullámú feltárási
#10	Vakminta	Mikrohullámú feltárási

III. EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

A). Kimutatási határok

Az aktinidák átlagos kimutatási határait a Currie-módszer [4] alapján határoztuk meg 95 %-os konfidenciaszint mellett (2. táblázat). A mérési idők 13 000 és 325 000 s között változtak. A kimutatási határok hozzávetőleg 20 %-kal javíthatók hosszabb mérési idők, illetve tisztább detektorok és kamrák alkalmazásával.

2. táblázat. Az eljárás kimutatási határai

Izotópok	Kimutatási határ [mBq/minta]
^{241}Am	1,11
$^{239,240}\text{Pu}$	0,63
^{238}Pu	0,88
^{230}Th	4,94
^{233}U	0,77

B). Kémiai visszanyerés

Az eljárás során fellépő kémiai veszteségek meghatározása érdekében a mintákat nyomjeleztük ^{243}Am , ^{242}Pu és ^{232}U izotópokkal. A nyomjelzőket a feltárás után adtuk a mintákhoz, hogy elkerüljük a hamvasztásra használt kemence és a mikrohullámú feltáró berendezés kontaminálódását. Így a nyomjelző csak a feltárás utáni műveletek kémiai veszteségeinek korrigálására alkalmas.

A kémiai visszanyerések között nem tapasztaltunk szignifikáns különbségeket a Th kivételével (3. táblázat). A Th esetében a visszanyerés 29 és 71 % között változott, amit nem tudunk még egyértelműen értelmezni. A 2003-as paksi üzemzavar után vett minták elemzésére használt főzőpohárból származó minta esetében a Pu-visszanyerés 180 %-nak adódott. Ennek valószínűsíthető oka, hogy az üzemzavari mintákban, bár kis mennyiségben, ez az izotóp is előfordul. Például elméleti számítások szerint VVER-440 reaktorban 30 Gwnap/t U kiégettségnél a ^{242}Pu aktivitása kb. 0,3 %-a a $^{239,240}\text{Pu}$ aktivitásának [5].

3. táblázat. Kémiai visszanyerések

Mintaazonosító	Kémiai visszanyerés [%]			
	Am	Pu	Th	U
#4	80	58	52	73
#5	67	180*	42	68
#6	80	60	71	81
#7	84	67	35	73
#8	81	77	53	79
#9	76	71	30	71
#10	77	74	30	78
Átlag	78	68	45	75

*: kihagyva az átlagszámításból

C). A módszer használhatóságának vizsgálata

A módszer használhatóságának meghatározása érdekében négy dörzsmintát vizsgáltunk. A feldolgozás során készített α -források keresztszennyeződéstől mentesek voltak és az α -spektrum megfelelő energiafelbontása (félértékszélesség 60-80 keV) mutatta, hogy a források nem tartamaznak egyéb szennyezőket sem (mennyiségük < 100 μg /minta). Meg kell jegyezni, hogy a ^{237}Np várhatóan az urán frakcióban jelenik meg, de kimutatására az alfa-spektrometria nem megfelelő érzékenységgű. A minták közül kettőben tudtuk kimutatni az aktinidákat. A #4 mintában ^{230}Th -t és ^{233}U -t azonosítottunk, amely egy olyan laboratóriumi munkaasztalról származik, ahol hozzávetőleg 100 Bq/ml koncentrációjú ^{233}U , ^{230}Th és ^{239}Pu standard nyomjelző oldatokkal dolgoztak. Az #5 mintában ^{241}Am -t, ^{244}Cm -t, ^{238}Pu -t, és $^{239,240}\text{Pu}$ -t azonosítottunk, amely a 2003-as paksi üzemzavar után vett minták elemzésére használt főzőpohárból származik. Az üzemzavart követően primerkörü hűtővizet vizsgáltak. A kutatási jelentések szerint a mintákban ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{244}Cm , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{238}U és ^{234}U izotópokat találtak 10-15 kBq/l koncentrációban. Az eredmények alapján a legtöbb, az akkori mintában előforduló aktinidát sikerült azonosítani. A ^{242}Cm rövid felezési ideje miatt már nem mutatható ki.

Az egyes izotópok aktivitását izotóphígításos α -spektrometriai módszerrel határoztuk meg (4. táblázat).

4. táblázat. Az egyes mintákban azonosított izotópok aktivitása

Izotópok	Aktivitás [mBq/minta]			
	#4		#5	
²⁴¹ Am	-		44,6 ± 1,8	
²⁴⁴ Cm	-		26,3 ± 1,3	
^{239,240} Pu	-		43,0* ± 1,2	
²³⁸ Pu	-		54,2* ± 1,4	
²³⁰ Th	9,0 ± 1,6		-	
²³³ U	10,2 ± 0,7		-	

-: kimutatási határ alatt; *: becsült érték

IV.ÖSSZEFOGLALÁS

Hatékony és gyors radioanalitikai eljárást adaptáltunk dörzsmintákban megtalálható aktinidák elemzésére. A dörzsminták hozzávetőleg 1,5 nap alatt feldolgozhatók. Az α -spektrometriai mérések során mBq/minta nagyságrendű kimutatási határokat értünk el átlagosan 24 órás mérési idővel. A kémiai visszanyerések értékei Am, Pu és U esetében 60 % felett voltak.

Jelenleg az eljárás módosításán dolgozunk azon célból, hogy a minták α -spektrometriával és ICP-MS-sel (induktív csatolású plazma tömegspektrometria) párhuzamosan elemezhetők lehessenek.

IRODALOM

- [1] Donohue, D.L, Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis, Journal of Alloys and Compounds, 271-273, 1998, pp, 11-18
- [2] Safeguards techniques and equipment – 2003 Edition, International Nuclear Verification Series No, 1, IAEA Austria, August 2003, pp, 78-82
- [3] Vajda, N. Rapid method for the determination of actinides in soil and sediment samples by alpha spectrometry. (elfogadva (Radiochimica Acta))
- [4] Currie, L.A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Analytical Chemistry. Vol. 40 No. 3. March 1968. pp. 586-593
- [5] Möller W., Burmester M.: Calculation of Passive Neutron Emission from Spent WWER-440 Type Fuel; Report SAAS-347 (Staatliches Amt für Atomsicherheit und Strahlenschutz, Berlin) 1987.