

**NEHEZEN MÉRHETŐ RADIONUKLIDOK  
MEGHATÁROZÁSA ATOMERŐMŰVI HULLADÉKOKBAN  
PhD téziszfüzet**

Szerző: Osváth Szabolcs

Témavezető: Vajda Nóra

BME NTI  
2012.

## A kutatások előzményei

A nukleáris üzemanyagciklusban keletkező radionuklidok jelentős része hosszú felezési idejű, ezért radioaktív hulladékok jellemzésekor fontos meghatározni aktivitáskoncentrációjukat. Ezen izotópok többsége „nehezen mérhető”, azaz alacsony aktivitáskoncentrációban van jelen (mint például az aktivációs termék  $^{94}\text{Nb}$ ), vagy nem bocsát ki könnyen mérhető  $\gamma$ -sugárzást. Ez utóbbi csoportba tartoznak például az (üzemanyag fő összetevőjeként jelen lévő illetve aktivációs termék) aktinoidák, melyek többnyire  $\alpha$ -bomlók, a tiszta  $\beta$ -bomló (hasadási termék)  $^{90}\text{Sr}$  és a (hasadási és aktivációs termék)  $^{93}\text{Zr}$ , az (aktivációs termék)  $^{93\text{m}}\text{Nb}$ , mely izomer átalakulással vagy elektronbefogással bomlik, és csak Röntgen-sugárzást bocsát ki.

Ezeknek a radionuklidoknak a mérését kémiai elválasztásnak kell megelőznie. Egyetemi tanulmányaim végén és doktoranduszként egy olyan összetett radioanalitikai módszer fejlesztésébe kapcsolódtam be, melynek segítségével egyetlen atomerőművi folyékony hulladékmintából meghatározhatóak az említett radionuklidok. Doktori kutatásaim során a  $^{93\text{m}}\text{Nb}$ , a  $^{94}\text{Nb}$ , a  $^{237}\text{Np}$  és a  $^{93}\text{Zr}$  meghatározásával foglalkoztam részletesen.

A  $^{93\text{m}}\text{Nb}$  és a  $^{94}\text{Nb}$  elemzésére szolgáló módszer fejlesztése során alapvetően 3 szakirodalmi forrásra támaszkodtam: a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  csapadékos elválasztás ötletét Espartero-tól (1998) vettem, az anioncserés kromatográfiához Hegedűs (1985) eredményeit használtam fel, a Nb-izotópok Sb-tól való elválasztásának megoldásához pedig Lederer (1992) munkája volt nagy segítségemre. Az aktinoidák elemzésével kapcsolatosan rendkívül sok módszert publikáltak az elmúlt fél évszázadban. Ebbe a sorba illeszkedik témavezetőmnek a BME NTI-ben kifejlesztett kombinált eljárása [6] is, mely számos elem (elsősorban aktinoidák) elválasztására és radioaktív izotópjainak mérésére ad lehetőséget. Ebbe a kutatásba bekapcsolódva a  $^{237}\text{Np}$  elemzését eleve a Th, az U, a Pu, az Am és a Cm elemzésével kombináltam. Az általunk is használt extrakciós kromatográfiás anyag, a dipentil-pentil-foszfónát (UTEVA) Horwitz (1992) munkásságának köszönhetően jelent meg és terjedt el. Az aktinoidák oxidálását Ward (1954) eredményeit felhasználva,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -tal,  $\text{AgNO}_3$  katalizátor jelenlétében sikerült a legeredményesebben elvégezni. A Zr UTEVÁ-n való viselkedését illetően a Maxwell (1998) közleményében szereplő információkat használtam fel.

## Célkitűzések

Napjainkban egyre nagyobb jelentőségük van a nehezen mérhető radionuklidok meghatározására szolgáló megbízható és pontos módszereknek. A radioaktív hulladékok kezelését és temetését csak összetételük ismeretében lehet elvégezni. Nukleáris létesítmények leszerelése során a kihívás még nagyobb, hiszen alacsonyabb aktivitáskoncentrációkat kell meghatározni, melyek eredményeképpen az anyagot akár fel is szabadíthatják a hatósági felügyelet alól. A környezetvédelem bizonyos aspektusai egyre terjednek a közgondolkodásban, ezért a radioaktív anyagok mennyiségének környezeti mintákból és élelmiszerekből történő meghatározására is egyre nagyobb igény mutatkozik. Mindennek a Fukushima Daiichi-i atomerőmű súlyos balesete ad szomorú aktualitást.

Doktori kutatásom célja nehezen mérhető radionuklidok ( $^{93m}\text{Nb}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{237}\text{Np}$  és  $^{93}\text{Zr}$ ) folyékony radioaktív hulladékokból (konkrétan atomerőművi bepárlási maradékokból) történő elválasztására és elemzésére alkalmas radioanalitikai módszerek fejlesztése volt, elsősorban az igen hatékony extrakciós kromatográfiás technika alkalmazásával. Általános törekvés a radioanalitikai eljárásokat – munka-, idő- és pénzkímélés céljából – összekapcsolni, azaz olyan összetett módszereket kifejleszteni, melyek nem csak egy, hanem minél több elem izotópjainak a mérését teszik lehetővé. Ezért a  $^{237}\text{Np}$  elemzését más aktinoidákkal együtt kívántam elvégezni, és végül meg akartam vizsgálni az általam kifejlesztett módszerek egymással és más eljárásokkal való kombinálásának lehetőségeit.

A módszerek fejlesztése magában foglalta a radioanalízis lépéseinek optimalizálását, a legalkalmasabb reagensek kiválasztását, és az egyes kísérleti körülmények jelentőségének vizsgálatát. Meg kellett határoznom az eljárások fontosabb teljesítményjellemzőit (a visszanyeréseket és a dekontaminációs faktorokat), továbbá az egyes mintákban az egyes radionuklidok aktivitáskoncentrációját. Ezen kívül a segítségükkel kísérletileg meghatározott aktivitáskoncentrációkat össze kellett vetnem elméleti számításokon alapuló értékekkel, hogy így igazoljam a módszerek megbízhatóságát.

## Vizsgálati módszerek

A  $^{93m}\text{Nb}$ ,  $^{94}\text{Nb}$ ,  $^{237}\text{Np}$  és  $^{93}\text{Zr}$  meghatározására szolgáló radioanalitikai eljárások fejlesztése érdekében, a kísérleti körülmények optimalizálására modellkísérleteket végeztem. A kész eljárásokat atomerőműből származó folyékony hulladékmintákon (bepárlási maradékokon) teszteltem. Az egyes elemek, elemcsoportok elválasztására csapadékleválasztást (együttleválasztást), továbbá anioncserés és extrakciós kromatográfiát alkalmaztam. A kémia veszteségek követésére (a visszanyerések meghatározására) nyomjelzőket ( $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{239}\text{Np}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ) használtam.

A Nb-izotópok elemzésére szolgáló módszerben a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  csapadékot többszöri  $\text{HNO}_3$ -as bepárlással állítottam elő, majd  $\text{HCl}$ -ban diszpergáltam. A Nb-ionokat anioncserélő oszlopon  $\text{HF}$ -as közegből kötöttem meg és  $\text{HBr}/\text{HF}$  savkeverékkel mostam le.

Az aktinoidákat híg savas közegből  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  csapadékon előkoncentráltam, és a csapadék feloldása után  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -tal ( $\text{AgNO}_3$  katalizátor jelenlétében) oxidáltam. Az egyes aktinoidákat UTEVA töltetű oszlopon extrakciós kromatográfiával választottam el, kihasználva, hogy különböző összetételű és töménységű savakkal szelektíven eluálhatóak.

A  $^{93}\text{Zr}$  előkoncentráálására  $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  csapadékot, a csapadék feloldására  $\text{HF}$ -at, a főlegben lévő  $\text{F}^-$ -ionok maszkírozására  $\text{H}_3\text{BO}_3$ -at használtam. A  $^{93}\text{Zr}$  izolálását szintén UTEVA oszlopon végeztem.

A vizsgált radionuklidok mennyiségének meghatározását félvezető detektorokkal szerelt  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, és Röntgen-spektrométerekkel, továbbá ELEMENT2 típusú induktív csatolású plazma tömegspektrométerrel (ICP-MS) végeztem.

## Új tudományos eredmények

1. Kidolgoztam egy  $^{93m}\text{Nb}$  és  $^{94}\text{Nb}$  meghatározására alkalmas eljárást. A módszer oxidcsapadék leválasztásán, anioncserés kromatográfián, illetve gamma- és Röntgenspektrometrián alapul; segítségével (4 órás mérés esetében)  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  Bq/ml  $^{94}\text{Nb}$  illetve  $10^{-2}$ - $10^{-1}$  Bq/ml  $^{93m}\text{Nb}$  kimutatási határok érhetőek el. Ezzel az eljárással atomerőművi bepárlási maradékokat elemeztem; a mért  $^{93m}\text{Nb}/^{94}\text{Nb}$  aktivitásarányokat elméleti úton számolt értékekkel vettem össze, alátámasztva az eredmények helyességét. [1, 4, 5]
2. Kidolgoztam egy viszonylag gyors és egyszerű eljárást, mely a Th, U, Pu, Am és Cm radionuklidok mellett  $^{237}\text{Np}$  meghatározására is alkalmas. A módszer az aktinoidák együttes oxidálásán, UTEVÁ-n történő kromatográfiás elválasztásán, továbbá alfa-spektrometriás illetve ICP-MS mérésén alapul; segítségével a  $^{237}\text{Np}$  ICP-MS mérése esetében  $2 \times 10^{-10}$  Bq/l kimutatási határ és 10-10 Bq/l háttér-ekvivalens koncentráció, a többi aktinoida esetében 1 mBq/l kimutatási határ érhető el. Ezzel az eljárással atomerőművi bepárlási maradékokat elemeztem; a mért  $^{237}\text{Np}/^{239,240}\text{Pu}$  aktivitásarányokat elméleti úton számolt értékekkel vettem össze, alátámasztva az eredmények helyességét. Megmutattam, hogy 1 M  $\text{HNO}_3$ -as közegben  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -tal  $\text{AgNO}_3$  katalizátor jelenlétében az Am is oxidálható, de a kromatográfia körülményei között redukálódik, és nem kötődik UTEVÁ-n. [2, 3, 4]
3. Kidolgoztam egy viszonylag gyors és egyszerű módszert, mely  $^{93}\text{Zr}$  meghatározására alkalmas. A módszer oxidcsapadék leválasztásán, UTEVÁ-n történő kromatográfiás elválasztáson és ICP-MS mérésén alapul; segítségével 0,02 Bq/l kimutatási határ és 0,05 Bq/l háttér-ekvivalens koncentráció érhető el. Ezzel az eljárással atomerőművi bepárlási maradékokat elemeztem. [3, 4]
4. A Nb-izotópok, az aktinoidák és a  $^{93}\text{Zr}$  meghatározására szolgáló módszerek kombinálásával összetett elemzési eljárást dolgoztam ki; mely Th, U, Np, Pu, Am, Cm radionuklidok,  $^{90}\text{Sr}$ , továbbá  $^{93}\text{Zr}$  vagy  $^{93m}\text{Nb}$  és  $^{94}\text{Nb}$  meghatározására alkalmas. [4]

## Irodalmi hivatkozások listája

- Espartero, A. G., Suárez, J. A., Rodríguez, M. (1998)  
Determination of  $^{93m}\text{Nb}$  and  $^{94}\text{Nb}$  in medium and low level radioactive wastes  
Appl. Radiat. Isot. 49, 1277–1282
- Hegedus, F. (1985)  
Fast Neutron Dosimetry by Means of the Scraping Sampling Method  
In: Genthon, J. P. and Röttger, H. (eds.): Proc. Reactor Dosimetry  
Geesthacht, Germany, 381-390
- Horwitz, E. P., Dietz, M. L., Diamond, H., Essling, A. M., Graczyk, D. (1992)  
Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography  
Anal. Chim. Acta, 266, 25-37
- Lederer, M. (1992)  
The Periodic Table for Chromatographers  
John Wiley & Sons Ltd., Chichester
- Maxwell, S. L., Jones, V. D. (1998)  
Rapid Separation Methods to Characterize Actinides and Metallic Impurities in Plutonium Scrap Materials at SRS  
In: 39th annual meeting – institute of nuclear materials management  
Naples, FL
- Ward, M., Welch, G. A. (1954)  
The oxidation of americium to the hexavalent state  
J. Chem. Soc. 4038–4039

## Az eredmények hasznosítása

A kutatások eredményeként bevételszerző munka keretében elsőként határoztuk meg a Paksi Atomerőműből származó bepárlási maradékokban a  $^{93m}\text{Nb}$ , a  $^{94}\text{Nb}$ , a  $^{237}\text{Np}$  és a  $^{93}\text{Zr}$  aktivitáskoncentrációját [8].

## A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [1] Sz. Osváth, N. Vajda, Zs. Molnár: Determination of long-lived Nb isotopes in nuclear power plant wastes. *Appl. Radiat. Isot.*, 66 (2008) 24-27
- [2] Sz. Osváth, N. Vajda, Zs. Molnár: Development of a complex method for the determination of actinoides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 281, 3 (2009) 461-465
- [3] Sz. Osváth, N. Vajda, Zs. Stefánka, É. Széles, Zs. Molnár: Determination of  $^{93}\text{Zr}$  and  $^{237}\text{Np}$  in nuclear power plant wastes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 287, 2 (2011) 459-463
- [4] Sz. Osváth, N. Vajda, Zs. Molnár, É. Széles, Zs. Stefánka: Determination of  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{93}\text{Zr}$  and other long-lived radionuclides in medium and low-level radioactive waste samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286, 3 (2010) 675-680
- [5] Sz. Osvath, N. Vajda, Zs. Molnar: Determination of Long-lived Radionuclides in Medium and Low Level Radioactive Wastes. In: *The 15<sup>th</sup> International Conference on Nuclear Engineering (ICONE-15)*, April 22-26, 2007, Nagoya, Japan

## További tudományos közlemények

- [6] N. Vajda, Zs. Molnár, É. Kabai and Sz. Osváth: Simultaneous determination of long-lived radionuclides in environmental samples, In: Peter Warwick (ed.): *Environmental Radiochemical Analysis II*; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2003; pp. 185-196.
- [7] N. Vajda, Zs. Molnár, Sz. Osváth: Extraction Chromatography and Liquid Scintillation Counting for the Analyses of Long-Lived Radionuclides, In: Stanislaw Chalupnik, Franz Schönhofer, John Noakes (eds.): *LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*; Radiocarbon, University of Arizona, pp. 251-258.
- [8] Vajda Nóra, Osváth Szabolcs: Urán, transzurán, stroncium, vas, nikkel és nióbbium izotópok elemzése hulladékokban (kutatási jelentés, BME-NTI-405/2007)
- [9] Osváth Szabolcs, Vajda Nóra, Molnár Zsuzsa: Hosszú felezési idejű Nb-izotópok meghatározása atomerőművi hulladékokban (előadás és konferenciacikk, IV. Nukleáris Technikai Szimpózium, 2005. december 1-2., Budapest)
- [10] Osváth Szabolcs, Vajda Nóra, Széles Éva, Stefánka Zsolt, Molnár Zsuzsa: Nehezen mérhető radionuklidok meghatározása atomerőműi hulladékokban (Hevesy különdíjat nyert előadás és konferenciacikk, Őszi Radiokémiai Napok, 2010. október 20-22., Keszthely)