

Egyszerű módszer aktinidák meghatározására talaj- és üledékmintákból

Szeregy Patrícia

Vajda Nóra, Groska Judit, Zagyvai Márton, Molnár Zsuzsa,
Bokori Edit
Radanal Kft

2016.04.28., Hajdúszoboszló

Aktinidák U, Th, Pu, Am

Természetes vagy mesterséges

- Talajban, környezetben előfordulnak (U, Th)
- Nukleáris szennyeződések
- Erőművi hulladékok

Tulajdonságok

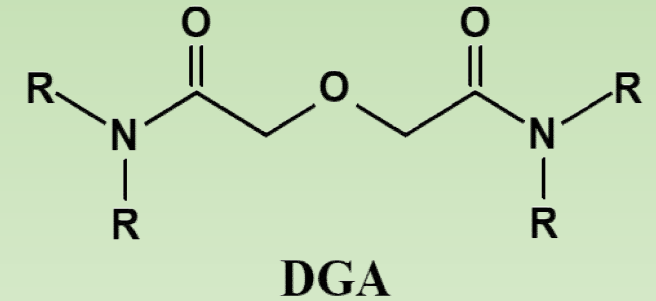
- Nyomnyi mennyiségek (talajban)
- Alfa-bomló izotópok
- Nehezen mérhetőek
- Hosszú felezési idő

Miért szükséges?

- Erőművi hulladékok elemzése
- Környezeti monitoring
 - Elválasztástechnika fejlesztése
 - Modell kísérletek

Módszer

- Extrakciós kromatográfia
- Inert hordozóra felvitt Diglikol-amid alapú gyanta^[1]
- Kicsi kromatográfiás oszlop és tömeg (0,5 g gyanta, 7 mm)
- Komplexként kötődnek a gyantán ($\text{ThCl}_4 \cdot (\text{DGA})_2$, $\text{Am}(\text{FeCl}_4^-)_3 \cdot (\text{DGA})_3$)
- Több féle módszer, de csak egy adott izotóp elválasztására
- Multielem elválasztáshoz több féle gyanta → drágább, hosszabb
(UTEVA, TRU, TEVA, ioncserélő gyanták)

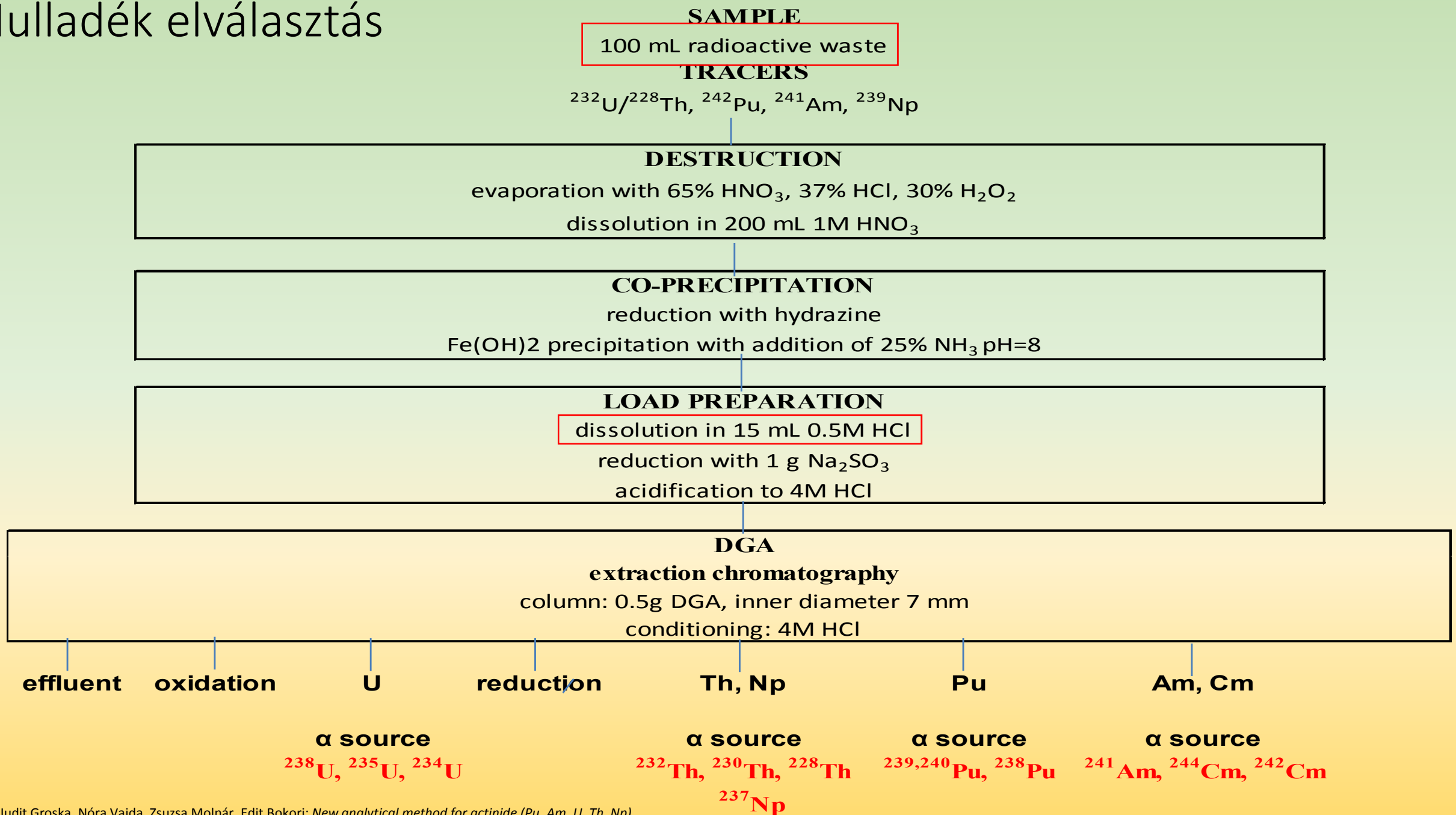


- DGA használatával egy kis oszlopon az összes aktinidát elválasztjuk
- Rövidebb idő, olcsóbb, kevesebb reagens szükséges



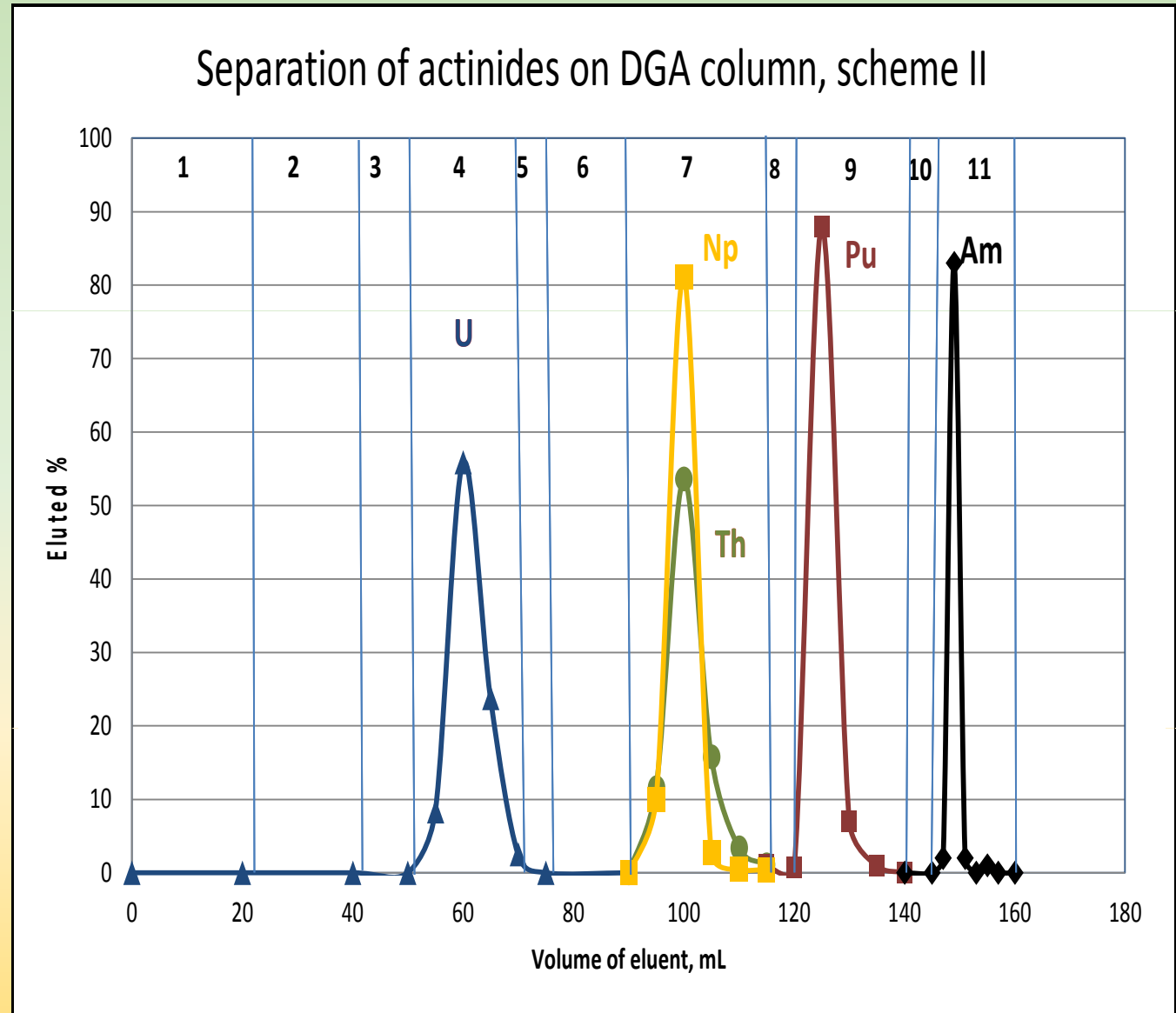
[1]http://www.triskem-international.com/iso_album/ft_resine_dga_en_151210.pdf

Hulladék elválasztás



Módszer eredményei hulladékokra

- Módszert optimalizálni kellett
- Modell-kísérletekkel
- Nyomjelzők használata
(^{232}U , ^{228}Th , ^{242}Pu , ^{243}Am)
- Terhelő közeg kialakítása
- Reagensek feltérképezése
- Oxidáló/redukáló szerek
- Komplexképzők
- Megfelelő hőmérséklet



Hulladék eredménytáblázat

Kémiai kitermelések alfa forrásokból (%)					
		<i>U</i>	<i>Th</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>
H14-7	U forrás	80	<0.5	2	<0.5
	Th forrás	<0.5	61	<0.5	<0.5
	Pu forrás	<0.5	<0.5	81	<0.5
	Am forrás	<0.5	<0.5	<0.5	63
H14-6	U forrás	106	<0.5	<0.5	<0.5
	Th forrás	<0.5	56	<0.5	<0.5
	Pu forrás	<0.5	<0.5	66	<0.5
	Am forrás	<0.5	<0.5	<0.5	53

- Magas kitermelések
- Tiszta frakciók
- Nem volt keresztzennyezés

Talaj minták előkészítése

- Minta vétel (4-10g)
- Felhasznált minták:
IAEA-300,326,367 és 375
- Hamvasztás (szerves összetevők roncsolása)
- Mikrohullámú vagy savas roncsolás (HF, HNO₃, HCl)
- Bepárlás, bepárlási maradék 0,5M HCl-as közegbe való vétele (kb 30-50 ml)
- Redukció (1-3g Na₂SO₃)
- NH₄SCN próba a redukció sikerességére
- cc. HCl hozzáadása 4M-os közegig
- A kapott 50-110 ml terhelő oldatot a gyantára visszük



Talaj minták elválasztása

Elúció: aktinidák oxidációs állapotának változtatásával, komplexképzéssel, híg savval

DGA oszlop (500 mg)		IAEA-300 SEDIMENT			
Kondicionálás:	0	20	mL	4 M HCl	
Terhelés:	1	kb 100	mL	effluens	
Mosás Ca-tól	2	20	mL	4 M HCl	
Oxidáció	3	10	mL	30 °C 4 M HNO ₃	
U frakció	4	15	mL	30 °C 0,5 M HNO ₃	
U mosó	5	5	mL	30 °C 0,5 M HNO ₃	
Redukció	6	15	mL	30-40 °C 4 M HCl	/0,05 M Mohr-só
Th, Np frakció	7	25	mL	40 °C 0,5 M HNO ₃	/0,5% oxálsav/ 0,01 M Mohr-só
Th mosó	8	5	mL	40 °C 0,5 M HNO ₃	/0,5% oxálsav/ 0,01 M Mohr-só
Mosó	9	5	mL	40 °C 0,5 M HNO ₃	/0,5% oxálsav
Pu frakció	10	20	mL	40 °C 0,5 M HNO ₃	/0,5% oxálsav /0,01 M K ₂ S ₂ O ₈
Mosó	11	5	mL	40 °C 0,5 M HNO ₃	/0,5% oxálsav
Am frakció	12	10	mL	40 °C 0,5 M HCl	
Oszlop mosás	13	20	mL	0,1 M HCl	/0,5% oxálsav

Talaj minta eredmények

Talaj minta eredmények						
Minta kód	Minta típusa	Minta tömege (g)	Kémiai kitermelések alfa-forrásból (%)			
			<i>U</i>	<i>Th</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>
IAEA-300	üledék	4	5	100	73	85
IAEA-326	talaj	4	57	71	81	88
	talaj	8	0	23	56	70
IAEA-375	talaj	4	66	85	75	91
	talaj	8	69	79	52	63

- Változó eredményeket kaptunk
- Nagy térfogatú minták (80-110 ml)
- 4 g talajból általában jobb eredmények
- Am, Pu kitermelések mindig magasak, de szennyezték a frakciók egymást
- U,Th kitermelés kétséges

Miért? Miben más a talaj a hulladéktól?

- Talaj összetétele
- Talajban lévő szerves és szervetlen komponensek
(Fe, Ca és Al)
- Zavarhatják az aktinidák kötődését
- Modell kísérlettel elemeztük

Modell-kísérletek – Batch-kísérletek

Talajok Ca, Fe és Al koncentráció tartományai

- Ca: 2500-26000 ppm
- Fe: 10000-70000 ppm
- Al: 50000-100000 ppm

Batch(egyensúlyi)-kísérletek koncentráció tartományai

- Nyomjelzőkkel
(^{239}Pu , ^{241}Am , ^{230}Th , ^{233}U)
- Ca: 250-2600 ppm
- Fe: 1000-7000 ppm
- Al: nem zavarja a kötődést
- Na_2SO_3 : 20000 ppm 100 mL 4 M HCl-as közegben

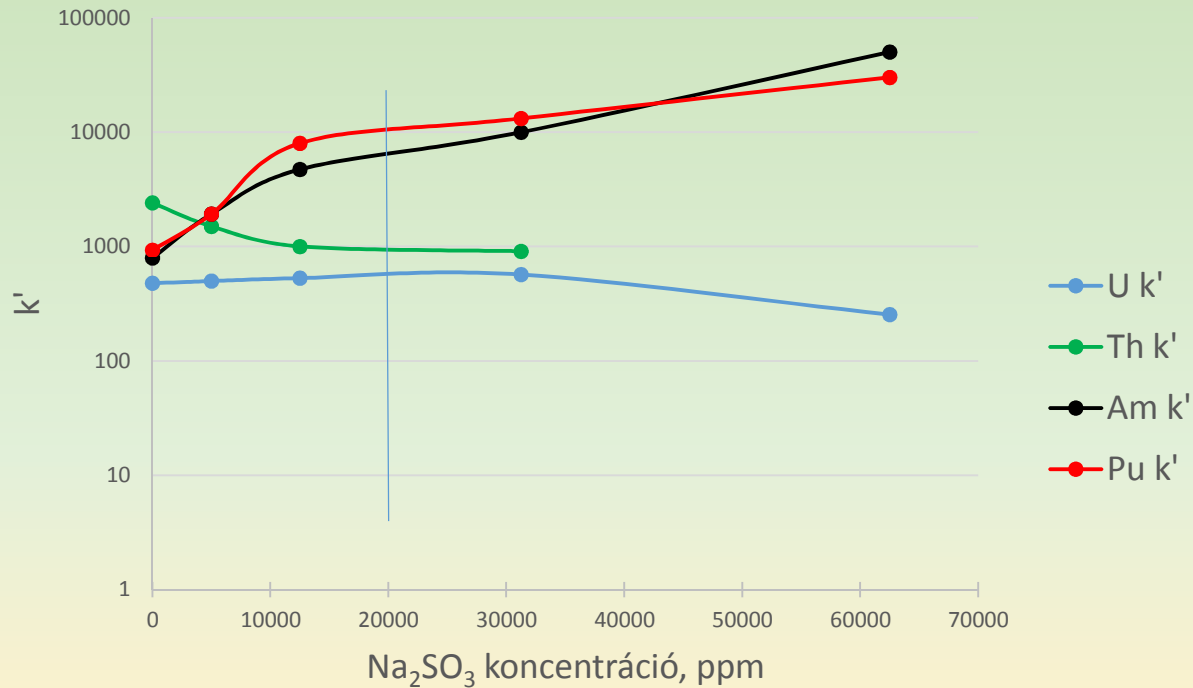
Cél

- Megoszlási hányados (D) számítása
- Retenciós faktor (k') számítása
- Retenciós térfogat számítása



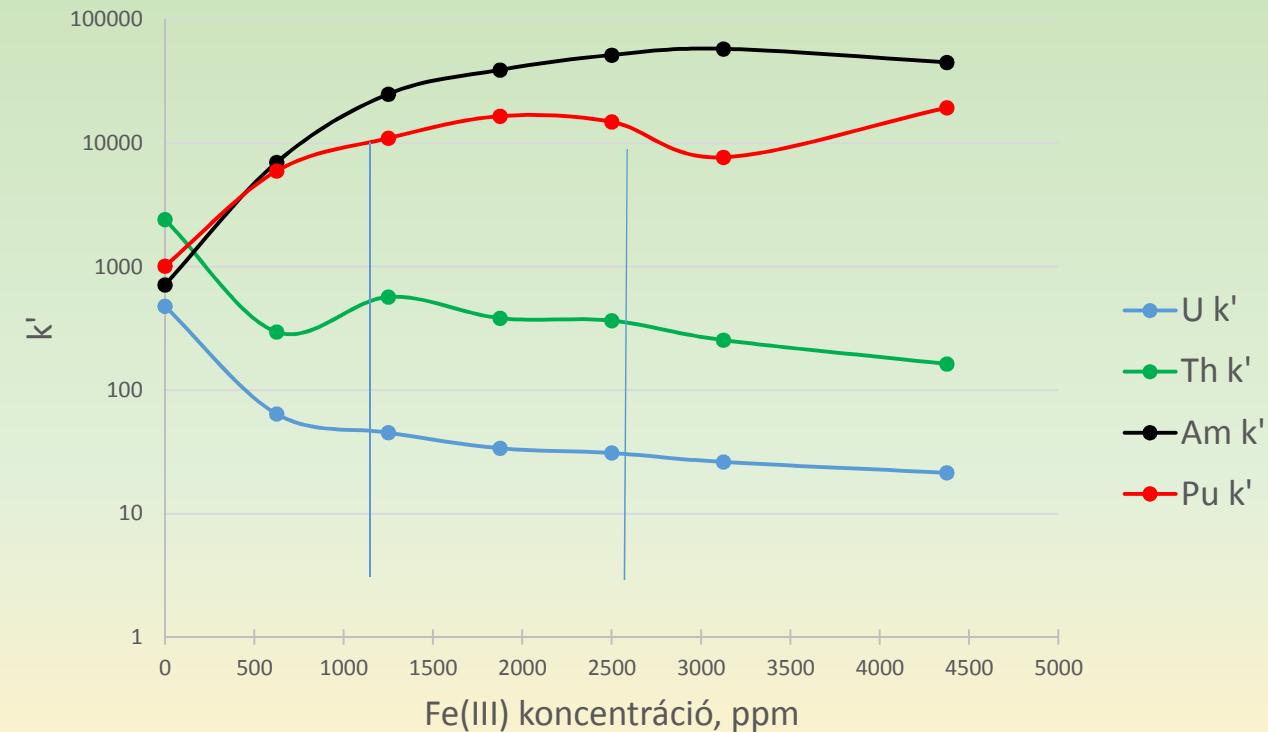
Modell-kísérletek – Batch-kísérletek 2.

Aktinidák retenciója DGA-n 4M-os HCl-as közegből Na_2SO_3 jelenlétében



- Mi esetünkben a k' közel azonos szám a retenciós térfogattal
- 100 ml-ből biztonságosan kötődjön min. 100-150-es k' kell
- Kék vonalakkal jelzett tartomány a normál talaj koncentrációk

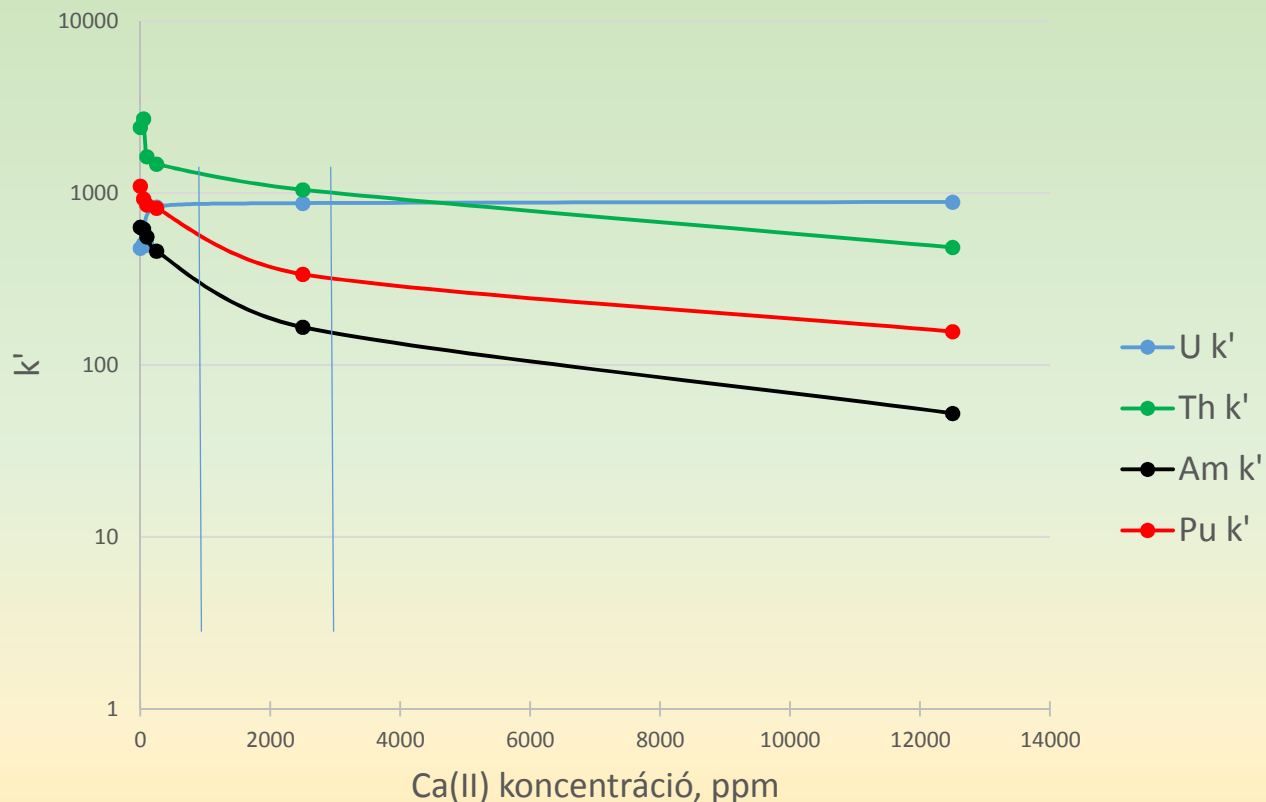
Aktinidák retenciója DGA-n 4M HCl-as közegből Fe(III) jelenlétében



Szulfid-ionok és a Fe(III) jelenléte növeli a k' -t Am és Pu esetében. Th a tartományokban 1000 körüli értékeket vesz fel, de az U Fe(III) jelenlétében kétséges.

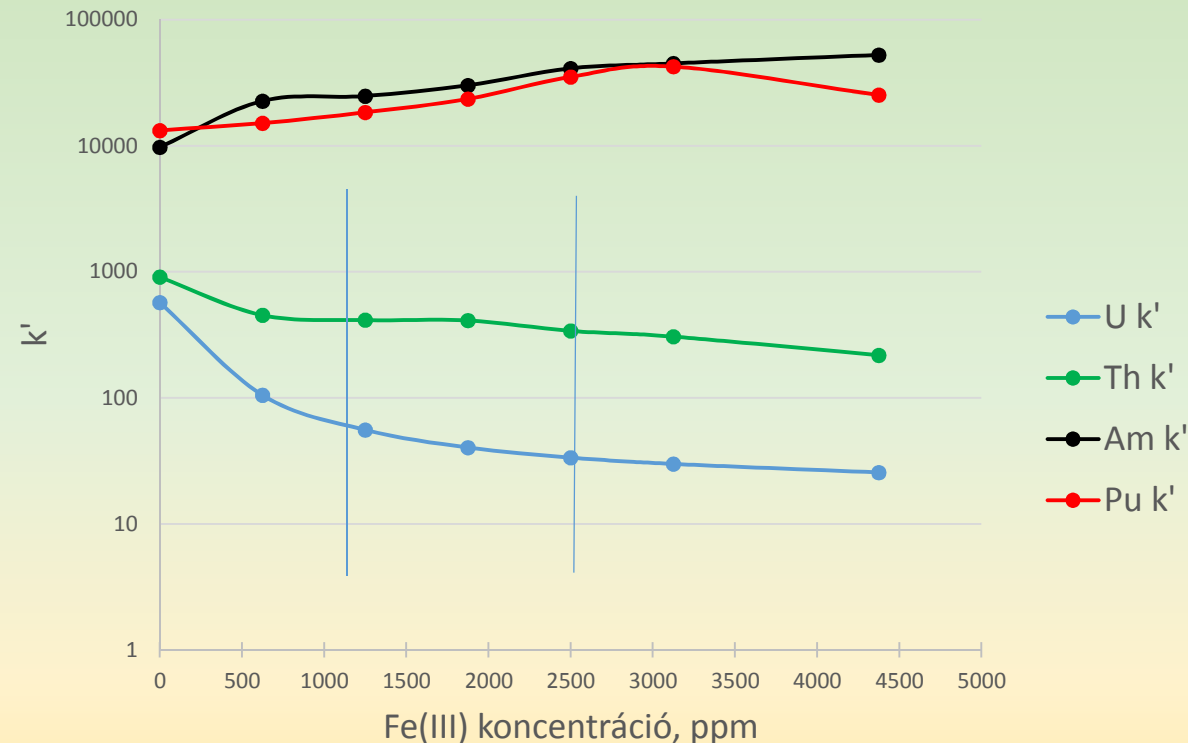
Modell-kísérletek – Batch-kísérletek 3.

Aktinidák retenciója DGA-n 4M HCl-as közegből **Ca(II)** jelenlétében



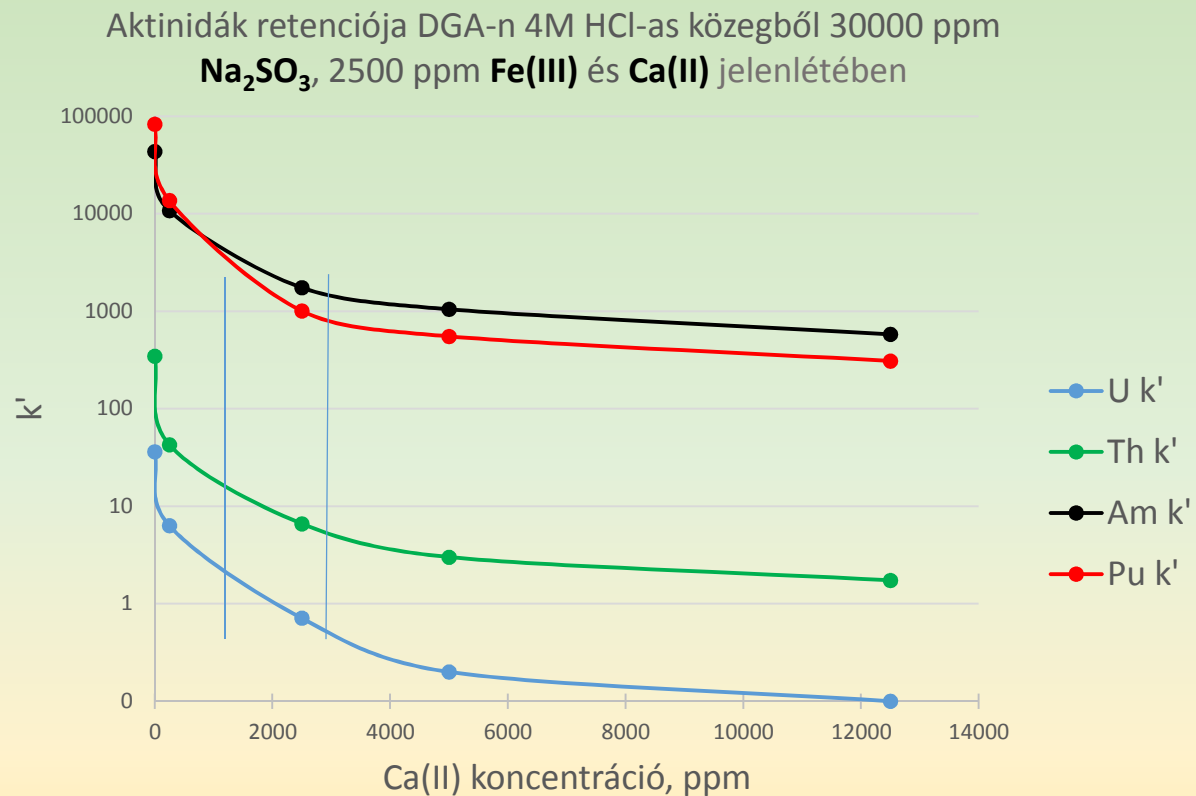
Ca-ionok növekvő koncentrációja csökkenti a k' -t, U esetében javít!

Aktinidák retenciója DGA-n 4M HCl-asközegből 30000 ppm **Na₂SO₃** és **Fe(III)** jelenlétében



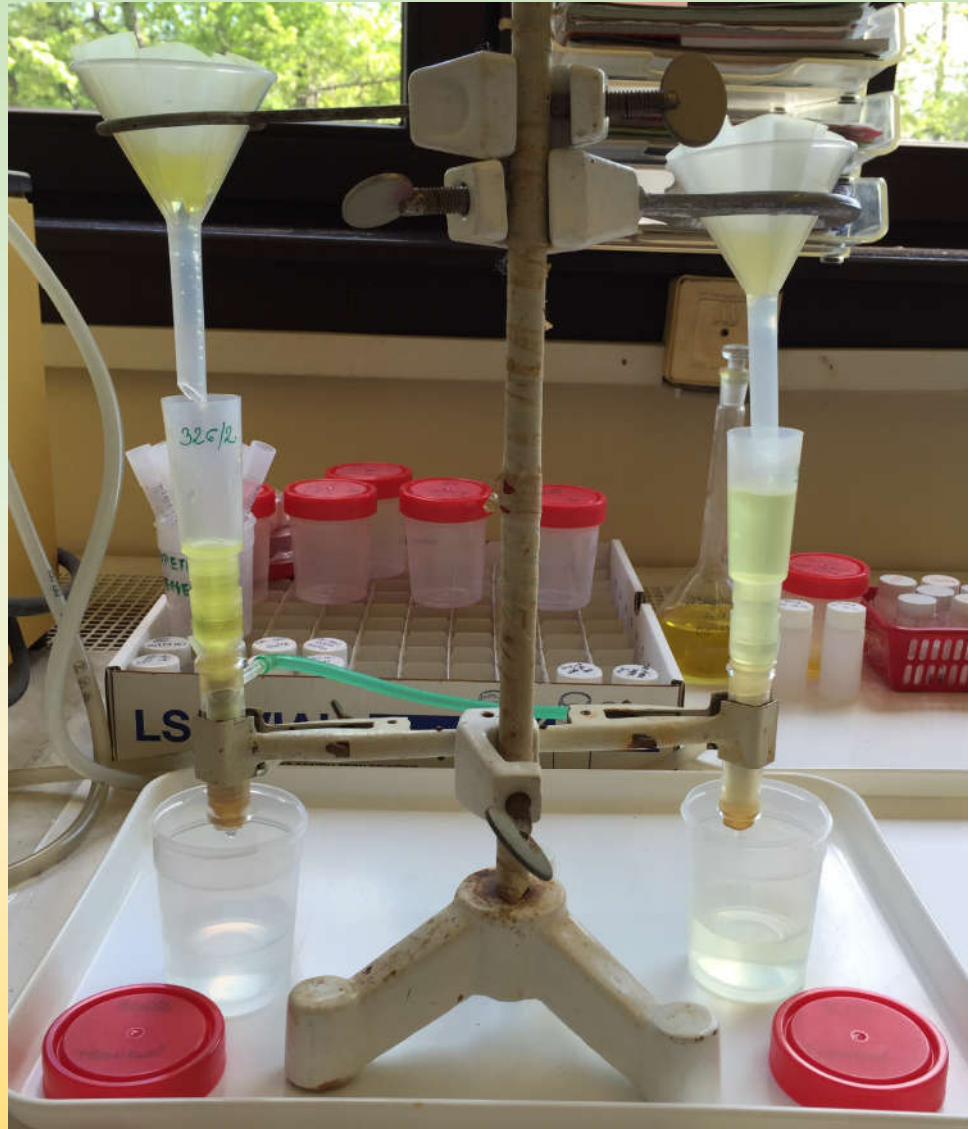
Összetett kísérlet, állandó szulfit koncentráció, Am, Pu esetében kiváló a k' , az urán itt is kétséges.

Modell-kísérletek – Batch-kísérletek 4.



- Szulfid és vas jelenléte javít a kötődésen
- Magas Ca tartalom kiszorítja a Th, Pu és Am aktinidákat, míg az U kötődését nagyban javítja!
- Az általános talaj koncentráció tartományoknál még működik
- Talaj ismeretében kell eldönteni a minta tömegét (4-10 g)

IAEA-326/267



326-os minta magas Ca tartalommal
367-es minta magas Ca és Fe tartalommal

Kémiai kitermelések alfa-forrásból (%)				
	<i>U</i>	<i>Th</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>
IAEA-326	85	35	54	60
IAEA-367	100	23	85	30

Eredmények, konklúzió

- Talaj és üledék mintákat teljesen el kell roncsolni (szerves komplexek)
- Nagy térfogatot terhelhetünk (80-100 ml) kis oszlopon (0,5 g) 2g Na_2SO_3 jelenlétében (reduktív közeg)
- Tiszta frakciók, kevés reagens, gyors munka
- Am és Pu magas kitermeléssel és tisztasággal választható el akár 10 g talajból
- U és Th kitermelések függenek a minta tulajdonságaitól, de tiszta frakciók, megfelelő előkoncentráció (FeOH) után valószínűleg meghatározhatóak

Köszönöm a figyelmet!

