



*Rýchle stanovenia alfa
rádionuklidov v odpadových
vodách*

Dušan Galanda, Ľubomír Mátel,
Monika Benkovičová

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, katedra jadrovej chémie,

Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava

galanda.dusan@centrum.sk, matel@fns.uniba.sk

Požiadavky pre ideálne separačné postupy

1. Nevyžadujú žiadnu úpravu východiskového roztoku vzorky, resp. samotnej vzorky.
2. Nevyžadujú pridávanie chemikálií.
3. Separujú všetky požadované rádionuklidy a nevšímajú si ostatné prítomné rádionuklidy.
4. Nespôsobujú resp. neprenášajú kontamináciu do odseparovaných zložiek.
5. Spojujú separáciu rádionuklidov spolu s ich zakoncentrovaním.
6. Sú energeticky nenáročné.
7. Nepracujú so zložkami, ktoré sú klasifikované ako nebezpečné odpady.
8. Separujú rádionuklidy za požadovanú časovú dobu.

Príprava vzorky a zakoncentrovanie

1. Pridáme stopovacie rádionuklidy ^{242}Pu , ^{243}Am
2. Vzorku odparíme za prítomnosti $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$
3. Odparok rozpustíme v 8M HNO_3
4. Pridaním Fe^{3+} použitím NH_4OH vyvrážame $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (pH=8)
5. Zrazeninu odfiltrujeme a rozpustíme (HCl resp. HNO_3)
6. Redukcia Fe^{3+} na Fe^{2+} , pridaním 10 cm^3 1 g 10 ml^{-1} NH_2OH (Pu je v oxidačnom stupni +3 /+4).
7. Zrážanie aktinidov. Pridaním 2 mg La^{3+} + 3 cm^3 HF – zrazenina LaF_3 . (Fe^{2+} zostáva v roztoku)

Separácia – iónovýmienná chromatografia

- prvky tvoriace aniónové dusičnanové komplexy sú zachytené na anexoch zo silných dusičnanových roztokov (Th-IV, Pa-V, Np-IV, Pu-IV, Pd-II, Au-III, Re-VII a Tc-VII) – tieto sú ľahko odseparované od nesorbovaných prvkov – Al-III, Fe-II a III, alkalické kovy, kovy alkalických zemín, trojmocné aktinidy, Be, Cd, Co, Ni, Ga, Zn, Ti, V-V, Cr-III

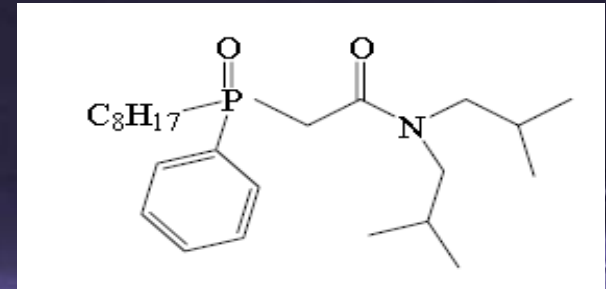
Kvapalinová extrakcia

- **HDEHP** – kationový extraktant, extrahuje trojmocné aktinidy a lantanidy kvantitatívne z roztokov HCl alebo HNO₃ s pH vyšším ako 2,5
- **TBP** – separácie troj, štvor a šesťmocných aktinidov od ostatných – TBP extrahuje 4 a 6 mocné aktinidy, 3 a 5 mocné aktinidy a štiepne produkty zostávajú vo vodnom roztoku. Pu (IV) môže byť separované od U (VI) pomocou selektívnej redukcie Pu na Pu-III
- **TIOA** – extrahuje U, Np a Pu z 8M HCl, následne sa Pu redukčne eluuje s 8M HCl – NH₄I, Np s 4M HCl – 0,02M HF a U s 0,1M HCl
- Aliquat 336 – extrahuje štvormocné a šesťmocné aktinidy z roztoku HNO₃

Extrakčná chromatografia

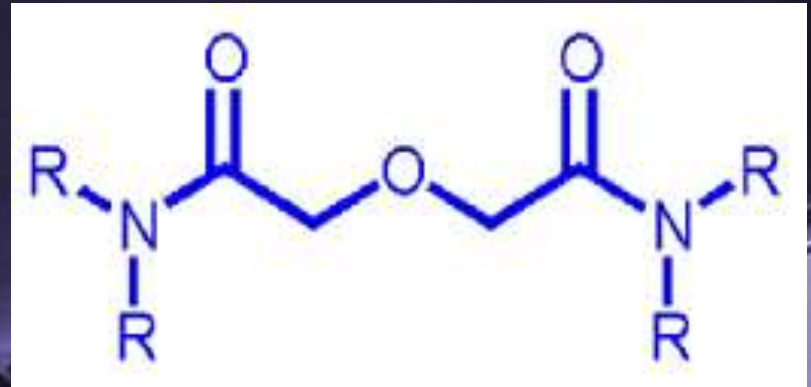
Komerčný názov	Extrahujúce činidlo	Aplikácia
Sr-Resin	bis-4,4'(5')-tetrabutylcyclohexano-18-crown-6	Sr, Pb, Po
TRU-Resin	octylphenyl-N,N-di-isobutyl carbamoylphospine oxide(CMPO)	Pu, Am, Cm, Fe, Th, U, Np, Pa
RE-Resin	CMPO	vzácne kovy
UTEVA-Resin	diamyl amyolphosphate (DAAP)	U, Th, Np, Pu
TEVA-Resin	Tri-n-octylmethylammonium chloride (Aliquat-336)	Th, Np, Pu, Tc, Am/lantanidy
Ni-Resin	dimethylglyoxime (DMG)	Ni
Actinide Resin	P-P'-di(2ethylhexyl)-methaenediphosphonic acid	Am, Pu, Th, U, aktinidy
DGA Resin	N,N,N', N'-tetra-octyldiglycolamid	Pu, Am, Cm
Ln-Resin	bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP)	lantanidy, Pa, Ra-228

TRU resin



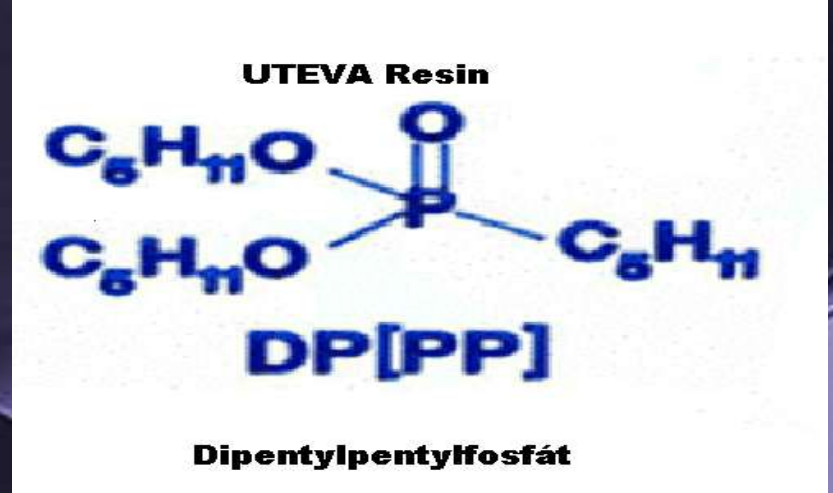
- extrakčný systém je octylphenyl-N,N-diisobutyl carbamoylphosphine oxide (CMPO) rozpuтенý v tri-n-butyl phosphate (TBP)
- komplexuje aktinidy a extrahuje ich z vodných roztokov
- 4 mocné aktinidy vykazujú extrémnu retenciu na kolóne, 6 mocný urán vykazuje retenciu o rád nižšiu
- vhodná na separáciu Th, U, Pu, Am, Cm, Fe
- veľkosť častíc 50-100 μ

DGA resin



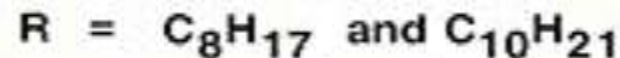
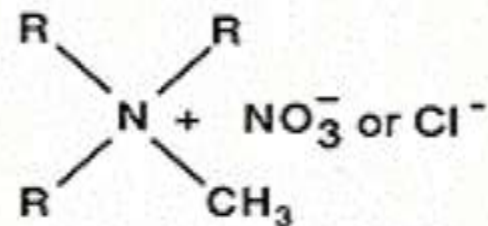
- extrakčný systém je 40 % N,N,N', N'-tetraoctyldiglycolamid (TODGA) a N,N,N', N'-tetrakis-2-etylhexyldiglycolamid (TEHDGA) sorbovaný na Amberchrome® CG-71
- komplexuje aktinidy a lantanidy
- 3 mocné katióny vykazujú silnú retenciu
- vhodná na separáciu Pu, Am, Cm, Fe
- veľkosť častíc 50-100μ

UTEVA resin



- extrakčný systém je diamyl amylophosphonate (DAAP)
- komplexuje aktinidy a extrahuje ich z vodných roztokov HNO₃ a HCl
- 4 mocné aktinidy vykazujú vysokú retenciu na kolóne,
3 mocné Am resp. Pu vykazuje retenciu niekoľko rádov nižšiu
- vhodná na separáciu U, Th, Np, Pu

TEVA resin



- extrakčný systém je alifatický kvartérny amín: Tri-n-octylmethylammonium chloride
- anex – iónovymenný sorbent extrahujúci z vodných roztokov HNO_3 a HCl
- 4 mocné aktinidy vykazujú vysokú retenciu na kolóne, 3 mocné Am resp. Pu vykazujú retenciu niekoľko rádov nižšiu
- Tc^{+7} vysoká retencia zo zriedených HNO_3 a HCl
- vhodná na separáciu Th, Np, Pu, Tc
- Am od lantanidov

TRU - modifikovaný postup separácie Am a Pu

Odparok v 8M HNO₃

Odparenie vzorky do sucha

Rozpustenie odparku

2,5 M HNO₃ nasýt. kys. askorbovou

Sorbent TRU
kondiciovať 3M HNO₃

TRU cartridge

Vacuum box system

- 1.) Premyť 2M HNO₃
- 2.) Ox na Pu⁺⁴ 2M HNO₃ - 0.1M NaNO₂
- 3.) Premyť 10 cm³ 2M HNO₃

1. 5 cm³ 9 M HCl
2. 20 cm³ 4 M HCl
3. 0,3cm³ TiCl₃ v 20 cm³ 4 M HCl

TRU cartridge
Vacuum box system

Pu

Am

vzorky odpariť dosucha,
mikrozrážanie NdF₃

Schéma separácie rádionuklidov v prírodných vzorkách pomocou extrakčnej chromatografie využitím sorbentov DGA a TRU

Zrazenina $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Rozpustiť v HCl, odparíme

Vzorka v $3,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ HCl

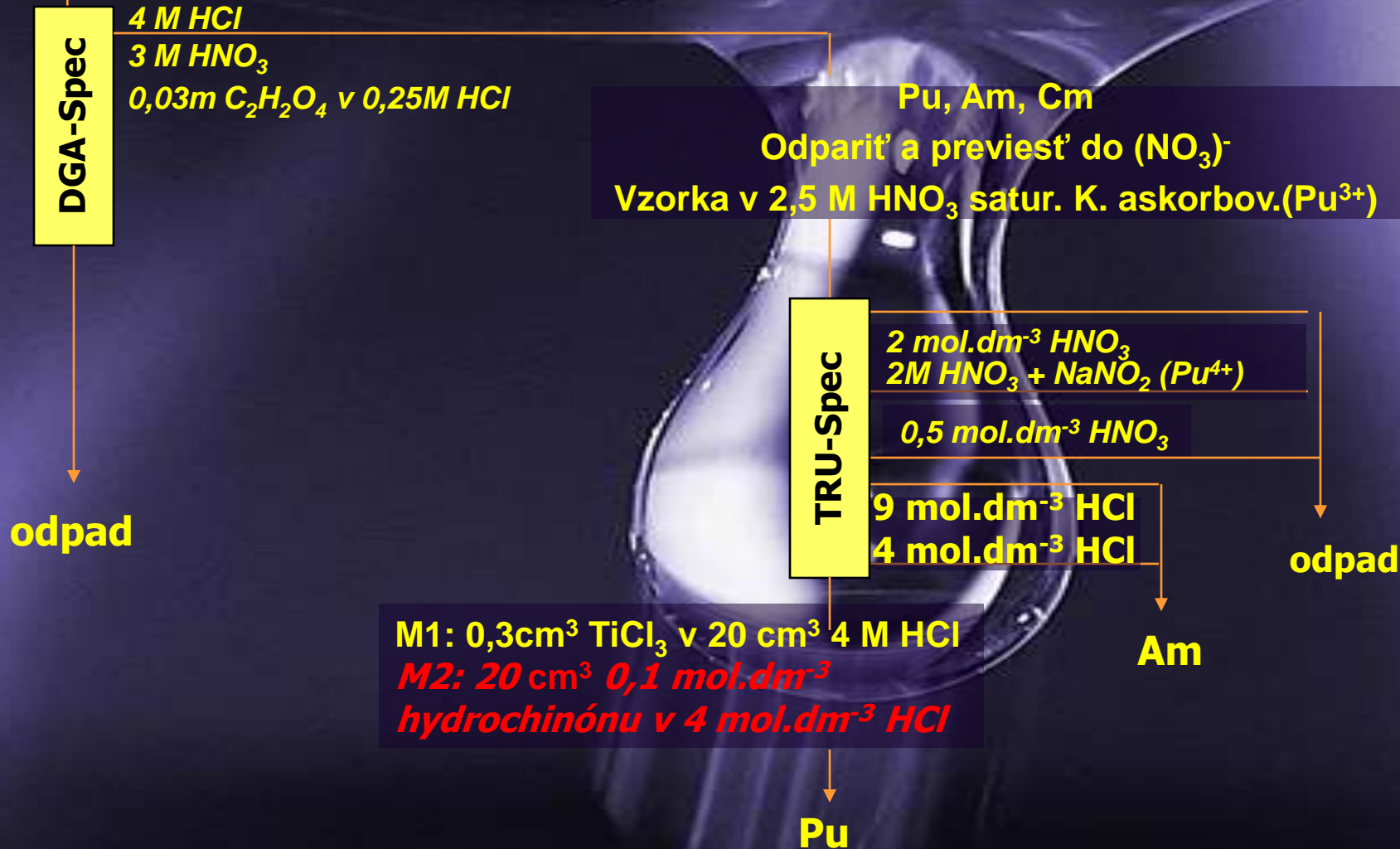
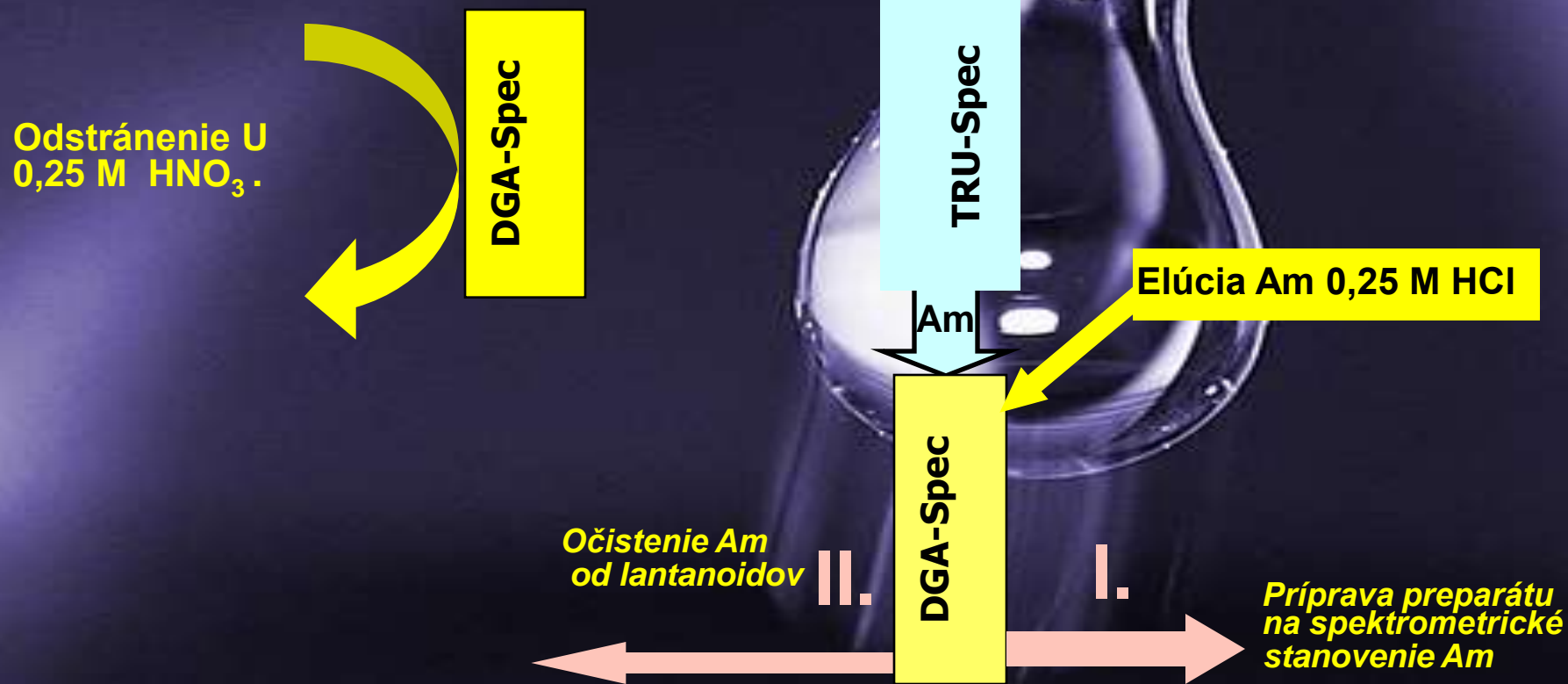
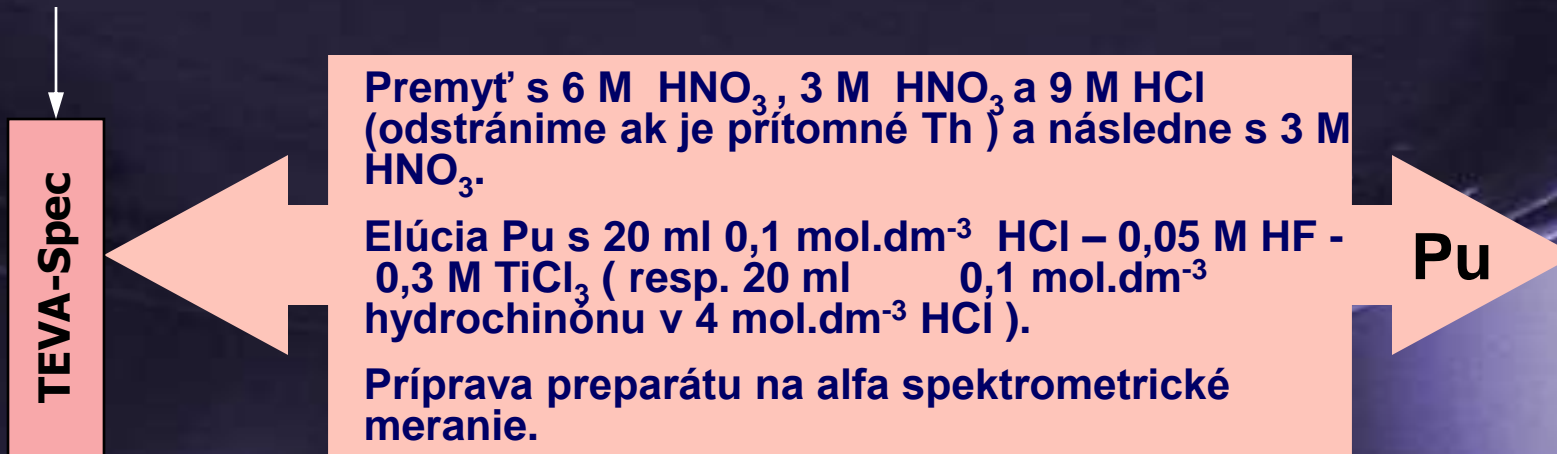


Schéma separácie rádionuklidov v prírodných vzorkách pomocou extrakčnej chromatografie využitím sorbentov TEVA, TRU a DGA

Primárna úprava vzorky:

- Pridaním Fe^{3+} použitím NH_4OH vyzrážame $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (pH=8)
- Zrazeninu rozpustíme v 8 M HNO_3) + H_2O_2 , odparíme. Opak 2x
- Odparok rozpustiť v 4M HCl
- Pridaním NH_2OH redukcia Fe^{3+} na Fe^{2+} , (Pu je v oxidačnom stupni +3 /+4).
- Zrážanie aktinidov. Pridaním 2 mg La^{3+} + 3 cm³ HF – zrazenina LaF_3 . (Fe^{2+} zostáva v roztoku)
- Zrazeninu prefiltrujeme 0,6 (0,45) μm RC filter, resp. centrifugujeme.
- Zrazeninu na filtri rozpustíme v 3 M HNO_3 - 2,5 % H_3BO_3 (horúci roztok) a nasledovne pridáme 7 M HNO_3 - 2 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - 1,5 M $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ (kyselina amidosulfónová) a 1,5 M kyseliny askorbovej – redukujeme Pu^{4+} do Pu^{3+} .
- Po cca 20 minútach pridáme 1 ml 3,5 M NaNO_2 . Pu^{3+} do Pu^{4+} .
- Naniesť vzorku na tandem TEVA, TRU A DGA.



II.

Eluát odparíme s koncentrovanou kyselinou dusičnou a 50 μ l 10 % kyseliny sírovej.

Nasledovne rozpustíme a odparíme v 5 ml koncentrovanej HNO_3 a 2 ml H_2O_2 .

Rozpustíme v 5 ml 2 mol.dm⁻³ NH_4SCN v 0,1 M HCOOH

- 1) 2 M NH_4SCN v 0,1 mol.dm⁻³ HCOOH
- 2) Nanesieme vzorku
- 3) Kolónu premyť 10 ml 1 M NH_4SCN v 0,1M HCOOH
- 4) Elúcia Am 2 M HCl

TEVA-Spec

Am

Použité stopovače a interferencie

Stopovače

^{243}Am

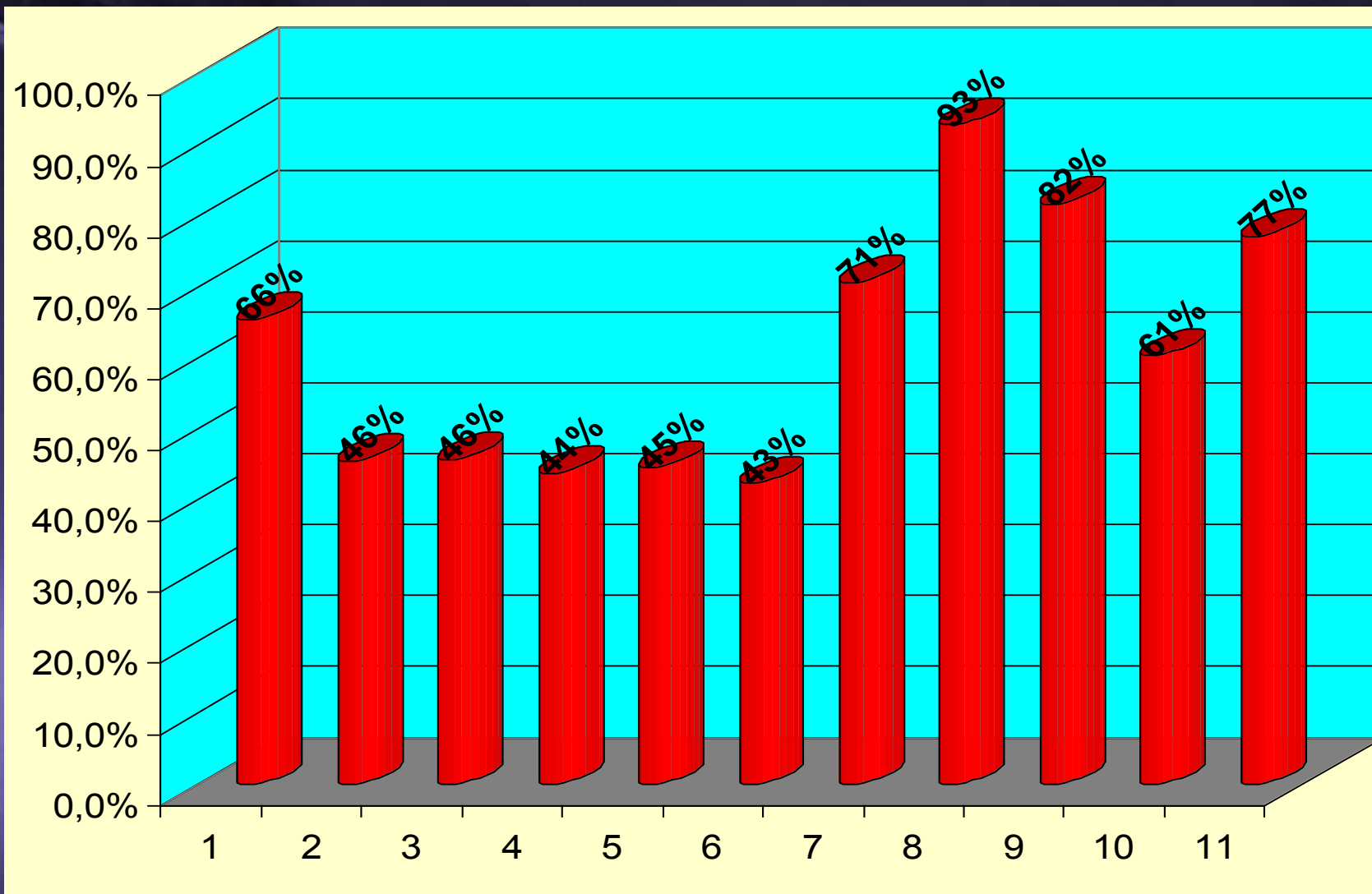
^{242}Pu

^{232}U

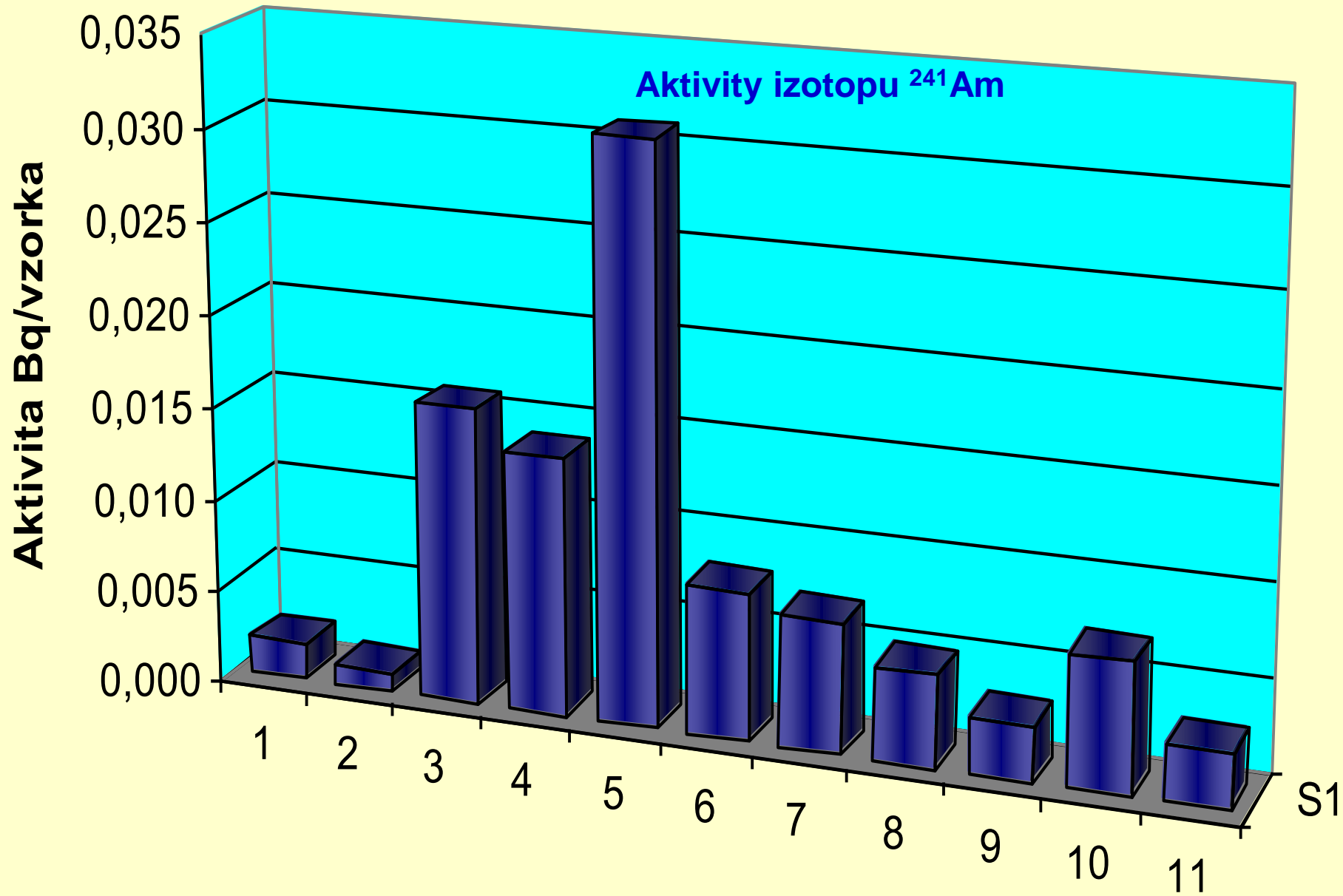
Interferencie

- aktinidy s nerozlišiteľnou alfa energiou treba chemicky odseparovať
 ^{241}Am a ^{238}Pu , ^{237}Np a ^{234}U
- Po-210 ma alfa energiu podobnú U-232
- vysoké koncentrácie fosfátov môžu interferovať

Rádiochemické výt'azky ^{243}Am



Priemerný výt'azok 61,08%



Aktivity izotopu ^{241}Am

Výt'azok [%]	A (^{241}Am) [Bq]		
65,6%	0,002	±	0,001
45,7%	0,001	±	0,000
45,9%	0,016	±	0,007
44,0%	0,014	±	0,006
44,7%	0,031	±	0,012
42,5%	0,008	±	0,004
70,8%	0,007	±	0,003
93,0%	0,005	±	0,002
81,9%	0,003	±	0,001
60,5%	0,007	±	0,003
77,3%	0,003	±	0,001

UTEVA - modifikovaný postup separácie U

Príprava vzorky

1. Odpareníe vzorky
2. Rozpustenie vzorky v 8M HNO₃

Stopovače
²³²U

Odpareníe vzorky do sucha
Rozpustenie odparku
3 M HNO₃- 1.0 M Al(NO₃)₃

Sorbent UTEVA
kondiciovať 3M HNO₃

UTEVA cartridge

Vacuum box system

- 1.) Premyť 3M HNO₃
- 2.) 5 cm³ 9M HCl
- 3.) 20 cm³ of 5 M HCl- 0.05 M H₂C₂O₄

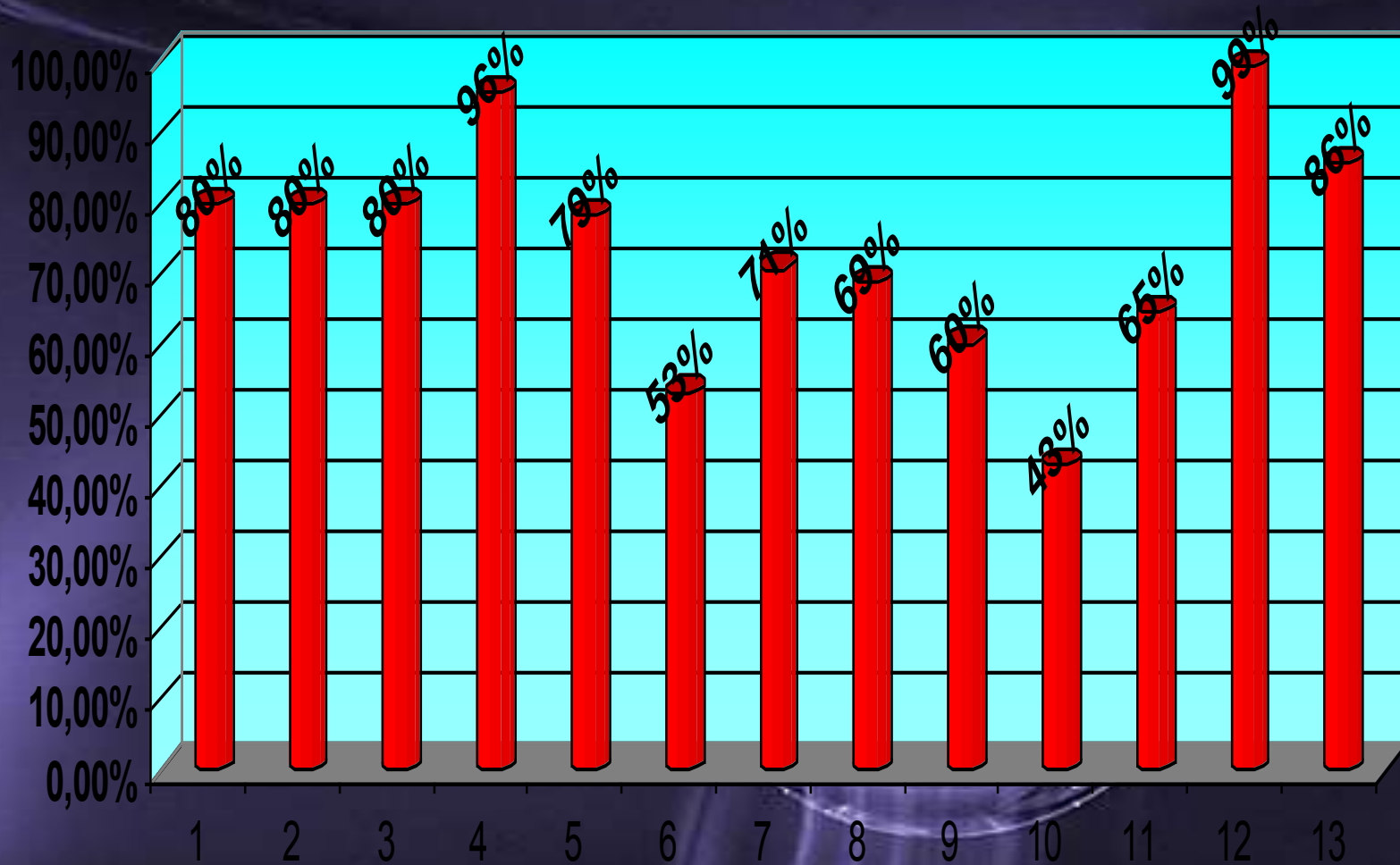


15 cm³ 0,01 M HCl

U

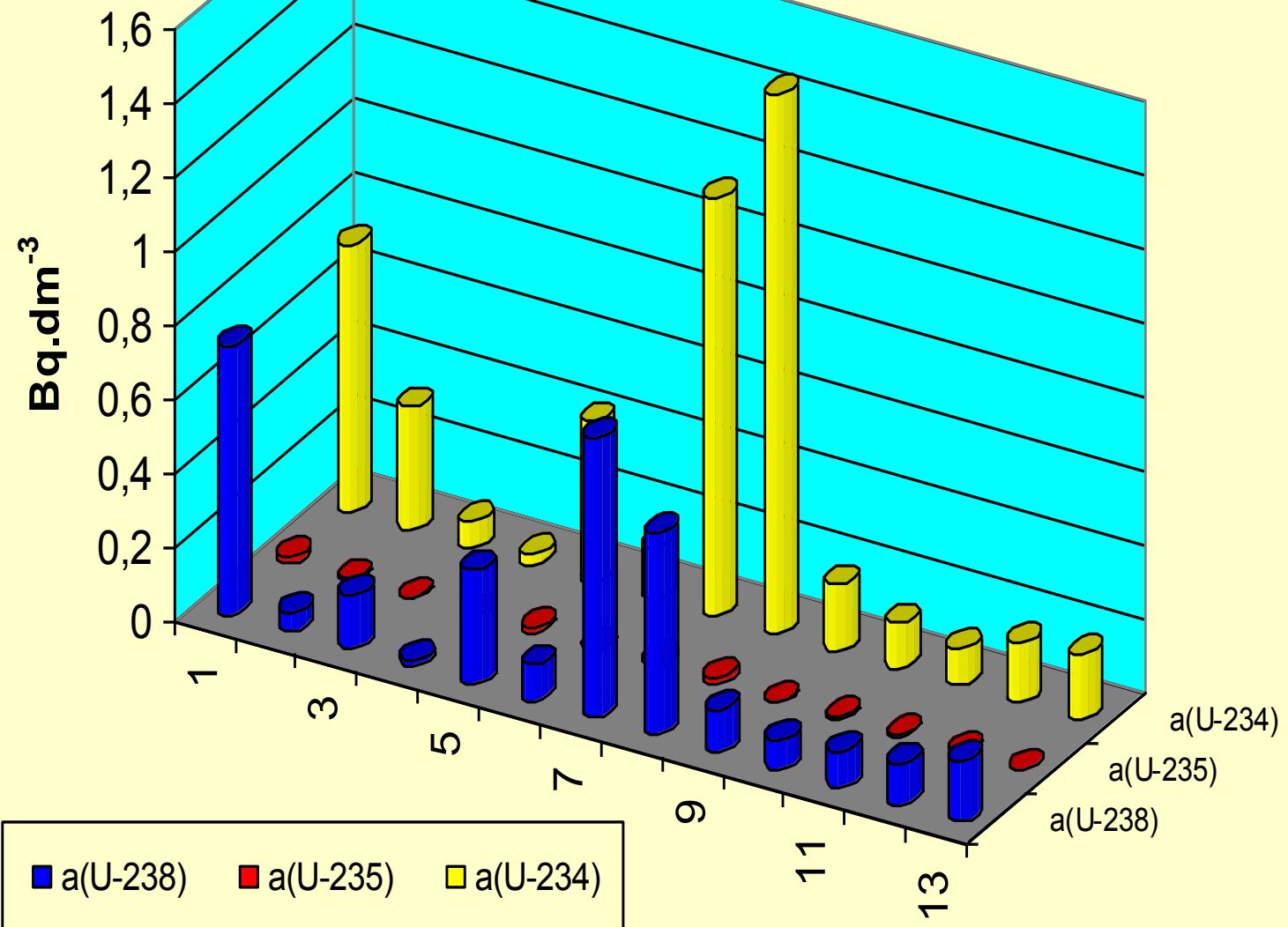
vzorku odpariť dosucha,
mikrozrážanie NdF₃ + TiCl₃

Rádiochemické výt'azky ^{232}U pre vzorky vody



Priemerný výt'azok
73,88%

Merné aktivity izotopov uránu vo vzorkách vody



Merné aktivity izotopov uránu vo vzorkách vody

Výtťažok (%)	²³⁸ U (Bq.dm ⁻³)		²³⁵ U (Bq.dm ⁻³)		²³⁴ U (Bq.dm ⁻³)	
80,0%	0,727	0,222	0,020	0,007	0,725	0,222
80,0%	0,051	0,017	0,006	0,003	0,333	0,101
80,0%	0,147	0,045	0,003	0,002	0,069	0,022
95,8%	0,016	0,006	0,000	0,000	0,028	0,010
78,5%	0,308	0,101	0,011	0,005	0,433	0,141
53,4%	0,098	0,037	0,003	0,002	0,143	0,053
70,8%	0,756	0,302	0,016	0,010	1,132	0,450
68,8%	0,545	0,195	0,021	0,010	1,455	0,517
60,3%	0,116	0,042	0,003	0,002	0,180	0,064
43,1%	0,080	0,035	0,004	0,003	0,122	0,053
64,6%	0,097	0,034	0,003	0,002	0,100	0,035
99,3%	0,113	0,036	0,004	0,002	0,162	0,052
85,8%	0,167	0,053	0,003	0,002	0,175	0,055

Výhody použitia systému Vacuum box :

- 1. výrazné zlepšenie časovej bilancie rádiochemickej analýzy**
- 2. možnosť ovplyvňovať priebeh a kvalitatívnu efektivitu analýzy**
- 3. jednoduchšia manipulácia a znížené nároky na ďalšie laboratórne pomôcky**
- 4. výrazné zníženie množstva použitých chemikálií**
- 5. možnosť zapojenia kolón v tandeme**

Pár slov na záver...



Vzhľadom na rôznorodosť pôvodu vzoriek a zložitosti matric dochádza k výskytu obmedzeného prítoku roztokov cez cartridge.

Tento problém vyplýva z minoritnej prítomnosti nerozpustných zložiek, ktoré zanášajú jemné frity cartridge.

Jednoduchým riešením je filtrácia pred cartridge, ktorá má však so sebou prináša aj negatíva.





Podakovanie:

*„ Táto práca bola podporovaná Agentúrou
na podporu výskumu a vývoja na
základe Zmluvy č. APVV-20-007105 “.*