

Stanovenie stroncia, plutónia a amerícia v odpadových vodách z JE

**Kolektív katedry jadrovej chémie
PriFUK**

Kvapalné rádioaktívne odpady



- **Kvapalné rádioaktívne odpady sú produktmi systému špeciálnych čističiek vôd, ktoré slúžia na úpravu chemických režimov.**
- **Systemy sú založené na procesoch odparovania a iónovej výmeny.**
- **Kvapalné rádioaktívne odpady obsahujú hlavne použité regeneračné roztoky, kyselinu boritú a tiež rôzne saponáty (práčovenské vody).**

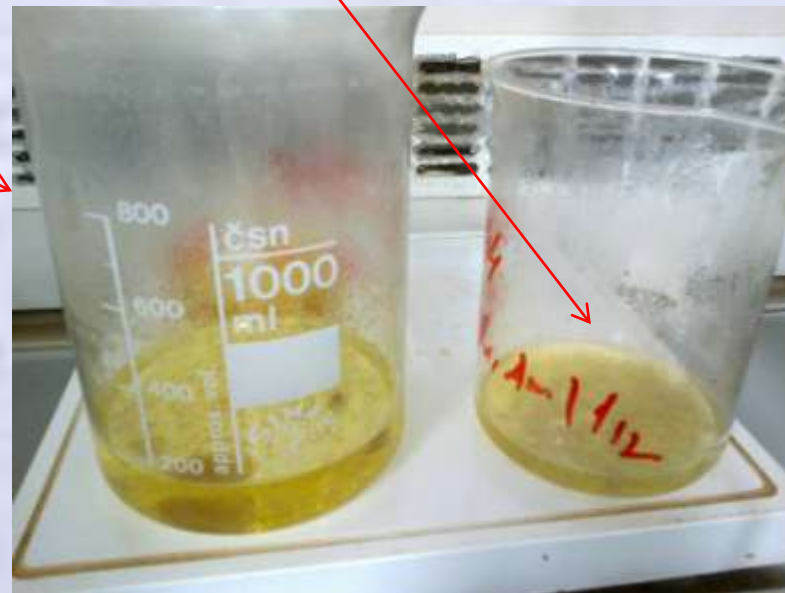
- Medzi významné monitorovacie rádionuklidy môžeme zaradiť: ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu a ^{241}Am .
- Separačné postupy používajú klasické zrážanie (ktoré často reprezentuje primárne zakoncentrovanie rádionuklidov), ionexovú chromatografiu, kvapalinovú extrakciu, extrakčnú chromatografiu, resp. ich postupnú kombináciu.
- Klasické metódy separácie sa postupne snažíme nahradzovať **novými metódami** založenými na extrakčnej chromatografii.
- Veľkou nevýhodou komerčných sorbentov, používaných pri chromatografii je **pomerne nízka kapacita k zložkám analyzovanej matrice**.
- Práve odstránenie rušivých matričných zložiek (hlavne pri separácii plutónia a amerícia) a nasledovné použitie extrakčnej chromatografie bolo cieľom našej práce.



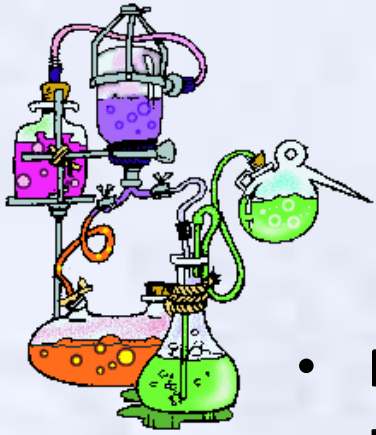
Odparovanie



- Bežne sa používa koncentrovaná HNO_3 , ktorá napomáha tiež k rozkladu prítomných organických zložiek.
- Nakoľko, sú roztoky silne alkalické, HNO_3 sa podáva postupne v malých množstvách.
- Odparok je nasledovne rozpustený v kyseline dusičnej a nasledovne opäť odparený.
- V koncovej prvej fáze úpravy vzorky sa odparok rozpustí v požadovanej kyseline na separáciu rádionuklidu

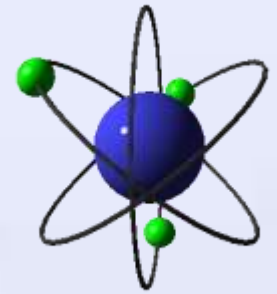


Stanovenie ^{90}Sr



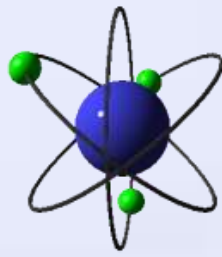
- Metódy stanovenia ^{90}Sr používajú zakoncentrovanie rádionuklidu najmä pomocou: odparovania, spoluzrážania s fosforečnanom vápenatým, spoluzrážania so šťavelanom vápenatým, za prítomnosti nosičov Y^{3+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , Ca^{2+} .
- Klasickou a veľmi často používanou metódou je metóda stanovenia pomocou kvapalinovej extrakcie s tributylfosfátom (TBF), prostredníctvom jeho dcérskeho rádionuklidu ^{90}Y (S dobou polpremeny 2,67 dňa sa ^{90}Y premieňa na ^{90}Zr).
- meracie zariadenie Tesla NA 6201, Tesla NRR 620, resp. FHT 770.

Stanovenie Pu a Am



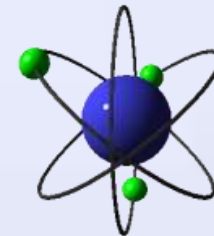
- **Metódy stanovenia plutónia a amerícia v kvapalných vzorkách používajú zakoncentrovanie rádionuklidov najmä pomocou: odparovania, spoluzrážania s $\text{Fe}(\text{OH})_3$, spoluzrážania so šťavelanom vápenatým, spoluzrážanie pomocou fluoridu lantánu.**
- **Medzi klasické metódy môžeme zaradiť kvapalinovú extrakciu (s extrakčným činidlom napr. tenoyl-tri-fluóroacetónom, tri-n-oktylfosfínoxidom, Aliquatom-336 ...), ionexovú chromatografiu.**
- **Medzi moderné metódy patrí extrakčná chromatografia na komerčných sorbentoch (TRU Resin, DGA Resin, TEVA Resin ...).**

Spoluzrážanie Am a Pu s Fe^{3+}



- Kvapalná vzorka je okyslená na pH 2 pomocou kyseliny chlorovodíkovej. Vzorku prefiltrujeme za prítomnosti stopovacieho rádionuklidu ^{242}Pu a ^{243}Am . Nasleduje úprava Pu – redukcia na Pu^{3+} s $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (resp. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) a Na_2SO_3 pri pH 2.
- Pridajú sa nosiče 12 mg Fe^{3+} na každý dm^3 vzorky (ak nie je prítomné) a následne 1 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (resp. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) a 1 g Na_2SO_3 na každý dm^3 vzorky. Zmes sa povarí 15 minút za stáleho premiešavania vzorky. (Plutónium je redukované do Pu^{3+} s $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (resp. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) a Na_2SO_3 pri pH 2)
- Nasleduje spoluzrážanie Pu a Am: $\text{Pu}(\text{OH})_3$ a transuránové prvky sú spoluzrážané s $\text{Fe}(\text{OH})_2 - \text{Fe}(\text{OH})_3$ pri pH 10.
- Vyzrážame hydroxidy so zriedeným roztokom amoniaku pri pH 10. Povaríme cca 5 minút a potom ochladíme. Skontrolujeme zrazeninu opatrne dekantujeme a nasledovne scentrifugujeme.
- Zrazeninu rozpustíme v zriedenej HCl a zopakujeme zrážanie.
- Zrazeninu rozpustíme v minimálnom objeme $8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 a v 5 ml 30% H_2O_2 , vzorku pomaly zahrievame a následne odparujeme (tento krok sa opakuje). Vzorku rozpustíme v 25 ml $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl a prenesieme do plastovej nádoby.
- Nasleduje zrážanie LaF_3 (a tiež spoluzrážanie amerícia a plutónia).

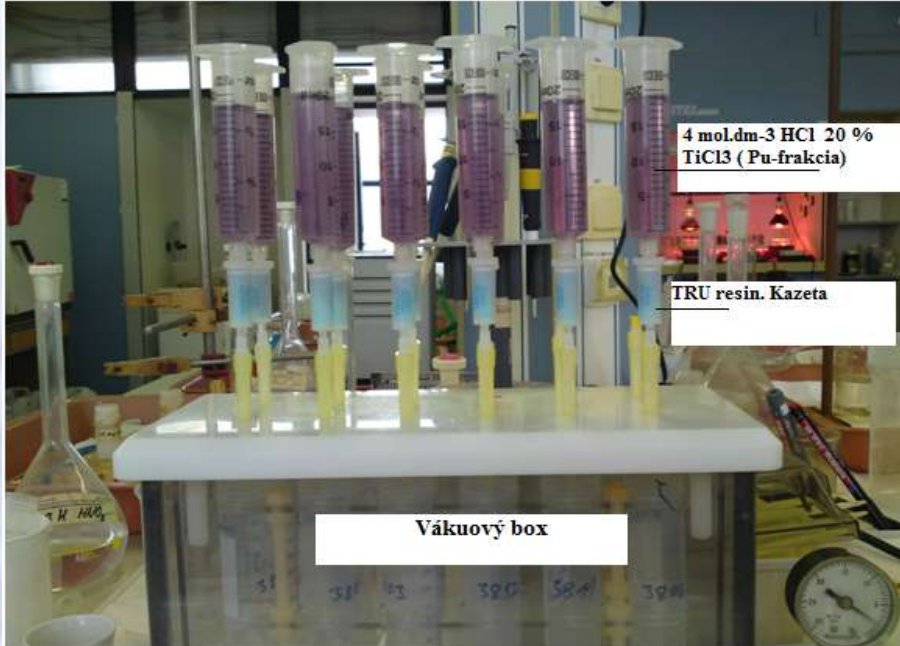
Spoluzrážanie Am a Pu s LaF_3



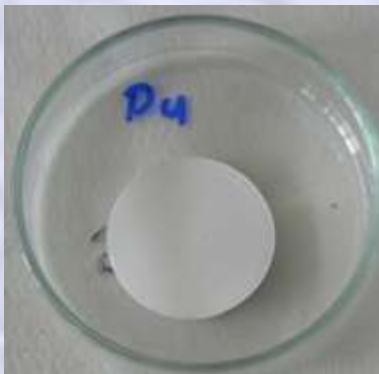
- K vzorke po spoluzrážaní s Fe^{3+} sa pridá 10 cm^3 $1,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_2OH (redukuje Fe^{3+} na Fe^{2+} , Pu je v oxidačnom stupni +3 / +4, kontrolu na Fe^{3+} môžeme uskutočniť s niekoľkými kvapkami $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4SCN) a nasleduje zrážanie aktinidov (v prípade, že nie je redukcia železa úspešná, indikácia červeného zafarbenia po pridaní NH_4SCN , pridávame cca 0,3 g kyseliny askorbovej).
- K vzorke nasledovne pridá 2 mg La^{3+} a 3 ml koncentrovanej HF vznik zrazeniny LaF_3 . (Fe^{2+} zostáva v roztoku).
- Zrazeninu (niekedy len povlak vo vnútri skúmavky) oddelíme centrifugáciou. (Týmto krokom odstránime nielen železo, ale aj prírodný urán).
- Zrazenina sa rozpustí v 20 ml 2,5 % H_3BO_3 v $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 - (horúci roztok).
- Následne sa pridá 6 ml $7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 , 7,5 ml $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ –0,5 ml $1,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ (kyselina amidosulfónová) a 1,5 ml $1,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ kyseliny askorbovej (redukcia Pu^{4+} do Pu^{3+}).
- Po 15 minútach sa pridá 1 ml $3,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaNO_2 , potrebného na oxidáciu Pu^{3+} na Pu^{4+} . Nasleduje separácia Pu a Am na komerčne dostupných sorbentoch



Stanovenie Pu a Am (TRU resin)



Časti filtračného zariadenia na prípravu preparátov pre alfa spektrometrické meranie

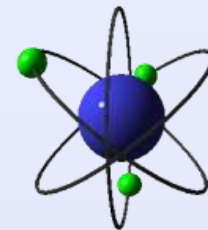


Alfa spektrometrické meracie zariadenie.

V tabuľke sú uvedené namerané hodnoty z kvapalných rádioaktívnych vôd pochádzajúcich z regenerácie ionexov a špeciálnych pracovní. Množstvo vzorky (použitého z odparku) bolo 500 ml (vzorka).

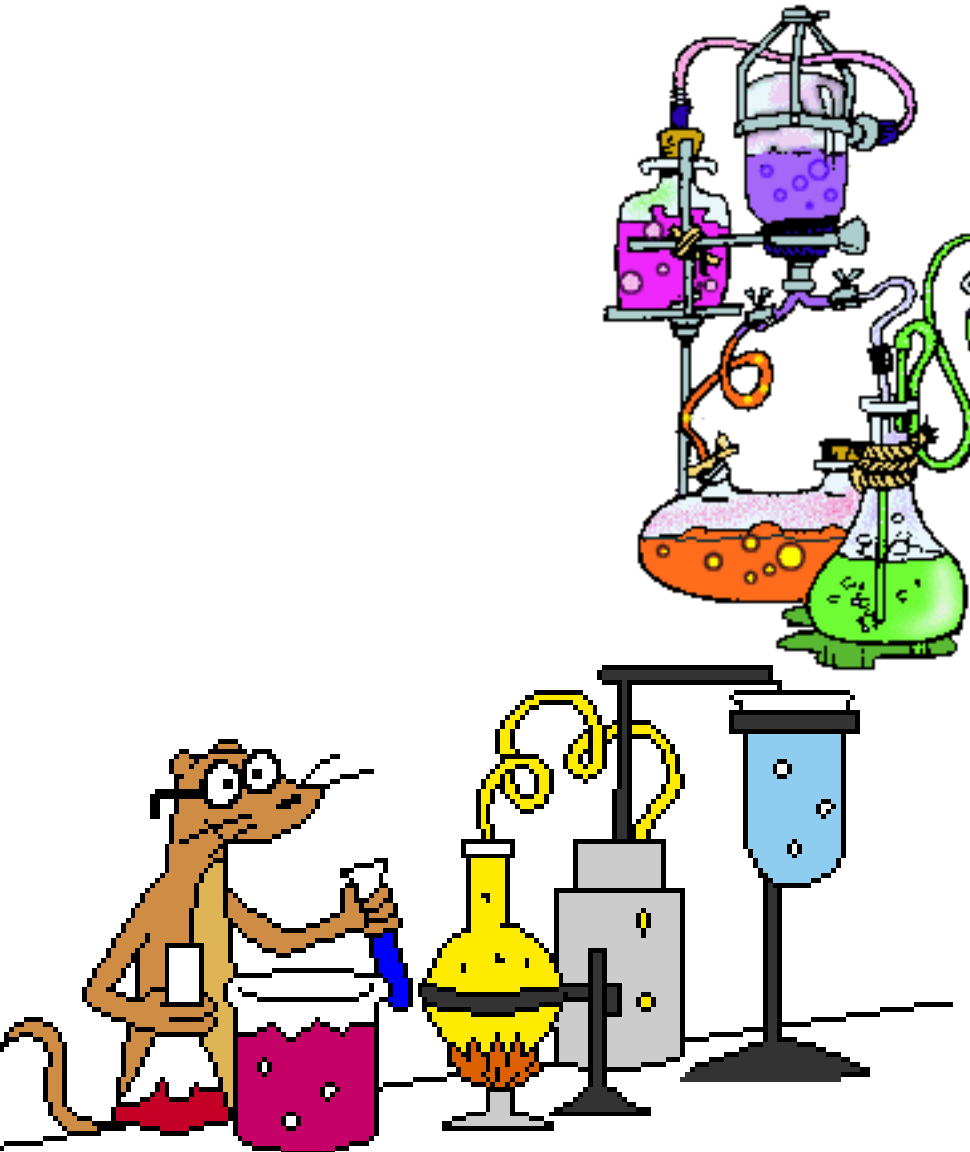


Označenie	^{90}Sr	$^{239,240}\text{Pu}$	^{238}Pu	^{241}Am
	Bq/vz	Bq/vz	Bq/vz	Bq/vz
R1	< 0,03	< 0,0008	< 0,0008	< 0,0008
R2	$0,038 \pm 0,004$	$0,053 \pm 0,010$	$0,007 \pm 0,003$	< 0,0008
R3	< 0,03	$0,051 \pm 0,009$	$0,005 \pm 0,002$	< 0,0008
P1	$0,11 \pm 0,03$	$0,018 \pm 0,005$	< 0,0008	< 0,0008
P2	< 0,01	$0,016 \pm 0,004$	< 0,0008	< 0,0008
P3	$0,08 \pm 0,02$	$0,015 \pm 0,003$	< 0,0008	< 0,0008



Záver

- Rádiochemické výťažky v prípade stanovenia stroncia sa pohybovali v intervale (64 – 86) %, v stanovení plutónia (52 – 75) %, v prípade amerícia (44 – 68) %
- Uvedené chemické postupy pri stanovení plutónia a amerícia nám v dostatočnej miere eliminujú matričné efekty a dovoľujú využiť kapacitu použitého sorbentu.
- Nevýhodou hľadiska praktickej rutinnej aplikácie je **potrebná precízna práca**, určité praktické skúsenosti pre realizáciu niektorých nepredvídaných reakcií počas jednotlivých krokov.
- Veľmi dôležitou je úprava oxidačného stavu plutónia.



Ďakujem za
pozornosť