

Stanovenie ťažko merateľných aktinoidov v kvapalných rádioaktívnych odpadoch

Veronika Drábová, Dušan Galanda, Silvia Dulanská, Boris Remenec, Jozef Kuruc

*Katedra jadrovej chémie, Prírodovedecká Fakulta Univerzity Komenského v Bratislave,
Mlynská dolina CH1, 842 15 Bratislava, Slovenská Republika;
drabova@fns.uniba.sk*

Abstrakt

In decommissioning of a nuclear facilities and radioactive waste treatment the activity of various radionuclides need to be measured for the waste characterization. Radiochemical separation of ^{241}Am , ^{237}Np and isotopes of plutonium was tested on model solution of evaporator concentrate sample for isolation of each of them for alpha-spectrometry analysis. This paper describes use of the molecular recognition technology product AnaLig[®]Pu-01 gel from IBC Advanced technologies, Inc. to effectively and selectively pre-concentrate, separate and recover difficult-to-measure actinides from model solution of evaporator concentrate samples which belong to the most difficult matrices to analyse. The method is suitable for analysing highly contaminated samples of radioactive waste in a relatively short time. For counting the alpha activity of ^{241}Am , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu and ^{237}Np ORTEC 576A α -spectrometer equipped with ULTRA[™] ion implanted silicon detectors (600 mm² active area) was used. The spectra were processed by using the Alpha-vision[™] 32-bit emulation software from the EG&G ORTEC company.

Kľúčové slová: Aktinoidy; Extrakčná chromatografia; Rádioaktívne odpady; Alfa spektrometria

Úvod a formulácia cieľa

Kvapalné rádioaktívne odpady z jadrových elektrární predstavujú širokú škálu odpadových vôd s rôznym chemickým zložením a rozdielnou špecifickou aktivitou. Odpady vznikajú nielen pri prevádzke jadrovej elektrárne, ale taktiež pri údržbe a rôznych opravách. Všetky kvapalné odpady z prevádzky jadrových elektrární sú produktmi systému očistiek vôd, ktoré slúžia na úpravu chemického režimu chladiča primárneho okruhu, skladovacích bazénov vyhoretého paliva, žľabov barbotážneho a ostatných havarijných systémov, systému regenerácie kyseliny boritej, čistenia od luhovej vody parogenerátorov a prepracovania organických a anorganických únikov [1].

Najbežnejším spôsobom úpravy rádioaktívnych odpadov pri prevádzke reaktorov typu VVER je odparovania za vzniku rádioaktívnych koncentrátov. Obsah solí vo väčšine skladovaných koncentrátov sa pohybuje v rozmedzí (180 ÷ 400) kg·m⁻³ pre reaktor typu VVER-440 a (150 ÷ 400) kg·m⁻³ pre VVER-1000 reaktory [2]. Rádioaktívne koncentráty obsahujú hlavne použité regeneračné roztoky (HNO₃, KOH, NaOH), technické zlúčeniny odstránené regeneráciou, taktiež obsahujú kyselinu boritú s koncentráciou boritanov až do 100 g·L⁻¹. Medzi rádionuklidy prítomné v týchto odpadoch, nazývaných aj mokré tuhé odpady,

patria štiepne produkty, produkty aktivácie konštrukčných materiálov technologických zariadení a aktinoidy [1]. Špecifická aktivita sa nachádza v rozmedzí $(3.7 \div 7.4) \cdot 10^7 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ [3 - 5].

Na základe rozhodnutia Úradu pre jadrový dozor Slovenskej Republiky je producent rádioaktívneho odpadu povinný deklarovať 19 významných rádionuklidov v odpadoch pred ich uložením na regionálne úložisko: ^{14}C , ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{137}Cs , ^{94}Nb , ^{126}Sn , ^{151}Sm , ^{41}Ca , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{79}Se , ^{93}Mo , ^{93}Zr , ^{107}Pd , ^{60}Co , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu a ^{241}Am . Mnohé z týchto rádionuklidov sú čisté žiariče beta, alfa resp. vyžarujú nízko energetické röntgenové žiarenie. Ich aktivita je často o niekoľko rádov nižšia, ako je aktivita dominantných rádionuklidov ako napr. ^{60}Co , ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{137}Cs , preto je potrebná rádiochemická separácia daného rádionuklidu pred jeho stanovením. Separácia je často časovo a technicky veľmi náročná a zahŕňa aj komplikované procedúry spracovania matrice a prípravy na samotnú separáciu rádionuklidu.

Cieľom tejto štúdie bolo vyvinúť vhodné a pokročilé analytické separačné postupy pre ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu and ^{241}Am , ktoré sú vysokotoxické rádioizotopy prítomné v rádioaktívnych koncentrátoch. Na separáciu bol použitý sorbent AnaLig[®]Pu-01 gel dodávaný spoločnosťou IBC Advanced Technologies, Inc. Pozostáva z organických molekúl naviazaných na podložke z oxidu kremičitého, presné chemické zloženie je tajomstvom spoločnosti. Separatívny proces je založený na technológii molekulového rozpoznávania, ktorá kombinuje veľkosť iónu, chémiu a geometriu pre selektívne rozpoznávanie a naviazanie špecifických iónov z roztoku. Vďaka vysokej selektivite sú použité ligandy schopné naviazať ión prítomný v roztoku v nízkych koncentráciách aj v prítomnosti vysokých koncentrácií konkurenčných iónov [6].

Materiály a metódy

Na zakoncentrovanie a purifikáciu vzorky bol v tejto štúdiu použitý sorbent DGA Resin (*N,N,N',N'*-tetraoktyldiglykolamid adsorbovaný na Amberchrom CG-71 Resin) dodaný spoločnosťou Eichrom Technologies, Inc., (Darien, Illinois).

Sorbent založený na technológii molekulového rozpoznávania bol použitý na separáciu rádionuklidov. AnaLig[®]Pu-02 gel (60 ÷ 100) mesh, produkt spoločnosti IBC Advanced Technologies, Inc. Všetky ostatné použité reagenty boli analytickej čistoty.

Príprava vzorky

Vhodnosť použitia navrhutej metódy na separáciu rádionuklidov z kvapalných vzoriek rádioaktívnych odpadov bola testovaná na modelovom roztoku rádioaktívneho koncentrátu. Bol pripravený rozpustením 40 % NaOH – 372.8 cm³, KOH – 52 g, H₃BO₃ – 286 g, NaNO₃ – 45.5 g, C₂H₂O₄ – 0.26 g, KMnO₄ – 0.026 g a detergentu – 50 μl v 2600 cm³ deionizovanej H₂O. pH modelového roztoku rádioaktívneho koncentrátu bolo upravené na ~ 13 prídavkom NaOH kvôli vyššej rozpustnosti boritanov.

Chemické zloženie takto pripraveného roztoku je totožné s chemickým zložením rádioaktívnych koncentrátov z JE Mochovce.

K 5 cm³ modelového roztoku bolo pridaných 100 μL ²⁴¹Am (A = 0.1 Bq) a 20 μL štandardného roztoku pozostávajúceho z ²³⁷Np a ²³⁸Pu na určenie rádiochemických výťažkov. Po pridaní 0.5 cm³ FeNO₃ (50 mg/ cm³ Fe³⁺) bola vzorka odparená do sucha pri teplote 150°C. Odparok bol rozpustený v 20 cm³ 5 mol·dm⁻³ HNO₃, na úpravu a stabilizáciu oxidačných stupňov sledovaných rádionuklidov bolo ku vzorke pridaných 0.5 g kyseliny askorbovej. Po 15 min. bola vzorka nanosená na kolónu naplnenú 0.5 g sorbentu DGA Resin, ktorý slúžil na elimináciu možných interferujúcich látok z matrice [7, 8].

Separácia rádionuklidov

Odparok z čistiaceho kroku vykonaného s použitím sorbentu DGA Resin, ktorý je opísaný vyššie bol rozpustený v 20 cm³ 4 mol·mol⁻¹ HNO₃. Úprava oxidačného stupňa je pre separáciu rádionuklidov pomocou sorbentu AnaLig[®]Pu-02 gel veľmi dôležitá. Pre absorpciu na sorbente AnaLig[®]Pu-02 gel musí byť plutónium prítomné v roztoku v oxidačnom stupni IV, ktorý je pre plutónium prechodným oxidačným stupňom. Na stabilizáciu oxidačného stupňa bolo použitých 0.5 g NaNO₂.

Roztok sa mierne zahrieval po dobu 15 min. 0.7 g sorbentu AnaLig[®]Pu-02 gel bolo zmiešaných s deionizovanou vodou a bola ním naplnená kolóna. AnaLig[®]Pu-02 kolóna bola kondicionovaná 20 cm³ 4 mol·dm⁻³ HNO₃ a následne bola na ňu nanosená vzorka. Eluent bol odložený. Kadička bola premytá 4 x 3 cm³ 8 mol·dm⁻³ HNO₃ a kolóna bola prepláchnutá 20 cm³ 8 mol·dm⁻³ HNO₃. Tieto tri eluenty tvoria ameríciovú frakciu.

Ďalším krokom bolo premytie kolóny 20 cm³ of 9 mol·dm⁻³ HCl. Plutónium bolo eluované 60 cm³ 0.1 mol·dm⁻³ NH₄I v 7 mol·dm⁻³ HCl. Neptúnium bolo z kolóny vyeluované 30 cm³ 0.6 mol·dm⁻³ TiCl₃ v 9 mol·dm⁻³ HCl po premytí kolóny 10 cm³ of 8 mol·dm⁻³ HNO₃ a 10 cm³ 9 mol·dm⁻³ HCl. Prietok bol nastavený na 1 cm³·min⁻¹.

Frakcie amerícia, neptúnia a plutónia boli odparené do sucha a odparok bol rozpustený v $6 \text{ cm}^3 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$. Zdroje pre alfa meranie boli pripravené mikrozážaním s NdF_3 [9-12]. Na určenie aktivity ^{241}Am , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu and ^{237}Np bol použitý ORTEC 576A α -spectrometer vybavený ULTRA™ ion implanted silicon detectors (600 mm^2 aktívna plocha). Spektrá boli analyzované programom Alpha-vision™ 32-bit emulation software od spoločnosti EG&G ORTEC company.

Výsledky a diskusia

Vzorky boli spracované a analyzované ako je uvedené v experimentálnej časti tohto príspevku. Hlavný dôraz bol kladený na vývoj vhodnej a pokročilej separačnej procedúry pre ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu a ^{241}Am zo vzoriek rádioaktívnych koncentrátov, ktoré sú výsledkom nakladania s rádioaktívnymi odpadmi v jadrových elektrárnach. Pre separáciu aktinoidov bol vybraný produkt spoločnosti IBC Advanced Technologies, Inc. resin AnaLig®Pu-02 gel.

Vyhovujúce elučné činidlá boli vybrané na základe získaných rádiochemických výťažkov. Pre elúciu amerícia boli testované roztoky kyseliny dusičnej s rôznou koncentráciou: $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $6.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ and $10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$. Rozhodli sme sa pre použitie $8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ v našej separačnej procedúre. Rádiochemické výťažky dosiahnuté použitím tohto činidla predstavovali takmer 100%.

Pre plutónium a neptúnium boli testované činidlá uvedené v Tab. 1. Každé činidlo bolo použité trikrát a boli vypočítané priemerné hodnoty výťažkov.

Tab. 1 Elučné činidlá testované pre elúciu plutónia a neptúnia zo sorbentu AnaLig®Pu-02 gel s vypočítanými výťažkami R [%]

Elučné činidlo	$R(^{238}\text{Pu}) \pm U$ [%]	$R(^{237}\text{Np}) \pm U$ [%]
$30 \text{ cm}^3 0.6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ TiCl}_3$ v $4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	80.7 ± 5.6	39.4 ± 2.7
$40 \text{ cm}^3 0.3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$	-	12.6 ± 0.8
$10 \text{ cm}^3 9 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	-	-
$30 \text{ cm}^3 0.6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ TiCl}_3$ v $4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	98.0 ± 6.8	94.7 ± 6.6
$20 \text{ cm}^3 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{I}$ v $9 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	86.5 ± 6.0	-
$40 \text{ cm}^3 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{I}$ v $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	-	-
$40 \text{ cm}^3 0.3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + 0.33 \text{ g C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	-	-
$30 \text{ cm}^3 0.03 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v $0.25 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	6.7 ± 0.6	5.7 ± 0.5
$30 \text{ cm}^3 8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$	2.2 ± 0.2	3.8 ± 0.3
$20 \text{ cm}^3 0.8 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ TiCl}_3$ v $9 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	-	91.0 ± 6.3
$60 \text{ cm}^3 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{I}$ v $7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	95.3 ± 6.6	-
$30 \text{ cm}^3 0.6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ TiCl}_3$ v $9 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	3.0 ± 0.2	92.0 ± 6.4

Pozn: $U = k \cdot u(A)$, $k \approx 2$, U – rozšírená neistota

Výsledky uvedené v Tab. 1 naznačujú, že najvhodnejším elučným činidlom pre plutónium je 60 cm^3 roztoku $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4I v $7 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl a pre neptúnium bol zvolený roztok 30 cm^3 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TiCl_3 v $9 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl .

Chemické správanie aktinoidov je veľmi ovplyvnené ich oxidačným stupňom, ktorý varíruje medzi II a VII. Preto je v mnohých separačných procedúrach práve úprava oxidačných stupňov kľúčovým krokom. Ku zmene oxidačných stupňov plutónia dochádza veľmi rýchlo a ľahko, v jednom roztoku sa môže nachádzať v dvoch alebo troch oxidačných stupňoch v dôsledku disproportionácie [13]. Najstabilnejším oxidačným stupňom neptúnia je V, ktorý nedokáže zachytiť žiadny extrakčno-chromatografický materiál, preto je pre jeho separáciu dôležité upraviť jeho oxidačný stupeň do IV alebo VI. Na konvertovanie plutónia a neptúnia do oxidačného stupňa IV pre separáciu na AnaLig®Pu-02 gel bol použitý NaNO_2 v $4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 . Fe(III) pôsobí v roztoku ako stabilizátor oxidačného stupňa Np(IV), zabraňuje jeho redukcii na Np(III) alebo oxidácii na Np(V) alebo Np(VI).

Na elúciu plutónia bol použitý čerstvo pripravený roztok $0.1 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-3}$ NH_4I v 60 cm^3 $7 \text{ mol}\cdot\text{mol}^{-3}$ HCl . Týmto roztokom bolo získané očistené plutónium ako Pu(III). Na elúciu neptúnia slúžil roztok 30 cm^3 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ TiCl_3 v $9 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl . Vypracovaný rádiochemický postup separácie s využitím spomínaných elučných činidiel poskytuje úspešnú separáciu amerícia, plutónia a neptúnia zo vzoriek kvapalných rádioaktívnych odpadov na sorbente AnaLig®Pu-02 gel, ktorý je založený na báze technológie molekulového rozpoznávania s vysokými rádiochemickými výťažkami.

Záver

Na separáciu aktinoidov zo vzoriek rádioaktívnych koncentrátov, ktoré predstavujú (85 ÷ 90) % mokrých tuhých odpadov produkovaných v jadrových zariadeniach [1] bola navrhnutá separačná procedúra využívajúca sorbent AnaLig®Pu-02 gel (60 ÷ 100) mesh dodávaný spoločnosťou IBC Advanced Technologies, Inc., ktorý je založený na technológii molekulového rozpoznávania. Na zakoncentrovanie a purifikáciu vzorky od možných interferujúcich látok z matrice bol použitý sorbent DGA Resin od spoločnosti Eichrom Technologies, Inc.

Pre sledovanie rádiochemických výťažkov bolo ku vzorkám pridávané ^{241}Am a štandardný roztok ^{237}Np a ^{238}Pu pred analýzou. Zdroje pre alfa spektrometriu boli pripravené mikrozrážaním s NdF_3 . Získané spektrá boli spracované programom Alpha-vision™ 32-bit emulation software od spoločnosti EG&G ORTEC company.

Zoznam použitej literatúry

- [1] Dulanská S., Mátel L., Galanda D. (2010) Rádioaktívne odpady. ALIJA, Skalica, p.17
- [2] IAEA (2006) Improvements of radioactive waste management at WWER nuclear power plants, IAEA Waste Technology Section, IAEA-TECDOC-1492. Vienna
- [3] Remenec B., Dulanská S., Paučová V., et al. (2011) J. Radioanal. Nucl. Chem. 290(2), p. 403
- [4] Garrett D. E. (1998) Borates – handbook of deposits, processing, properties, and use. Academic Press, Waltham, p. 453
- [5] Briggs M. (2004) Kirk-Othmer Encyclopaedia of chemical technology, boron oxides, boric acid and borates. Wiley, New York, p. 259
- [6] Izatt S. R., Bruening R. L., Izatt N. E., et al. (2009) The Application of Molecular Recognition Technology (MRT) in the Nuclear Power Cycle: From Uranium Mining and Refining to Power Plant Waste Separation and Recovery, as well as Element Analysis and Isotope Purification – 9075. In *WM2009 Conference*. Phoenix, AZ
- [7] Warwick P. E., Croudace I. W., Dale C. J., et al. (1998) Extraction Chromatography Techniques in the sequential separation of pure beta emitting radioisotopes in low-level wastes. In *Proceedings International Workshop on the Application of Extraction Chromatography in Radionuclide Measurement*. Geel
- [8] L'Annunziata M. R. (2012) Handbook of Radioactivity Analysis. Elsevier Inc., Oxford, UK, p. 1179
- [9] Perna L., Jenström J., Aldave de las Heras L., et al. (2005) J. Radioanal. Nucl. Chem. 263(2), p. 367
- [10] Hindman F. D. (1983) Anal. Chim. Acta. 55(14), p. 2460
- [11] Dulanská S., Remenec B., Mátel L., Antalík I. (2012) J. Radioanal. Nucl. Chem. 292(1), p. 97
- [12] Dulanská S., Remenec B., Durkot E., (2012) J. Radioanal. Nucl. Chem. 293(3), p. 81
- [13] Lehto J., Hou X. (2011) Chemistry and Analysis of Radionuclides: Laboratory Techniques and Methodology. Wiley-VCH, Weinheim, p. 74