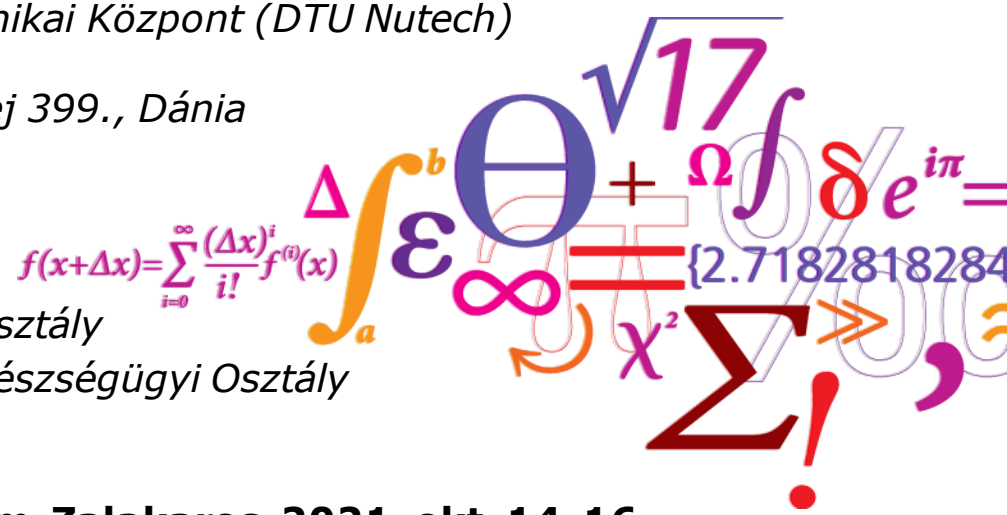
^{93}Mo és ^{94}Nb meghatározása nukleáris reaktor leszerelési hulladékában

Osváth Szabolcs, Per Roos, Nikola Markovic, Gunnar Jakobs, Jixin Qiao, Xiaolin Hou

Dánia Műszaki Egyeteme, Nukleáris Technikai Központ (DTU Nutech)
DTU Risø kampusz,
4000 Roskilde, Frederiksborgvej 399., Dánia

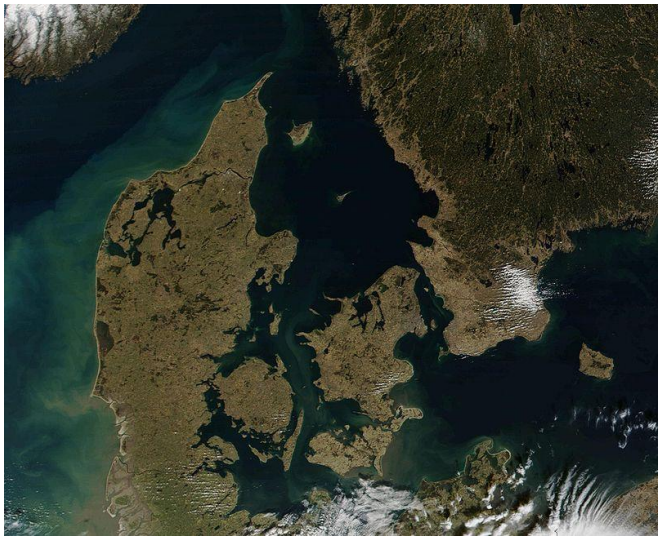
Jelenlegi munkahelyem:
Nemzeti Népegészségügyi Központ,
Sugárbiológiai és Sugáregészségügyi Főosztály
Orvosi, Lakossági és Munkahelyi Sugáregészségügyi Osztály
1221 Budapest, Anna utca 5.



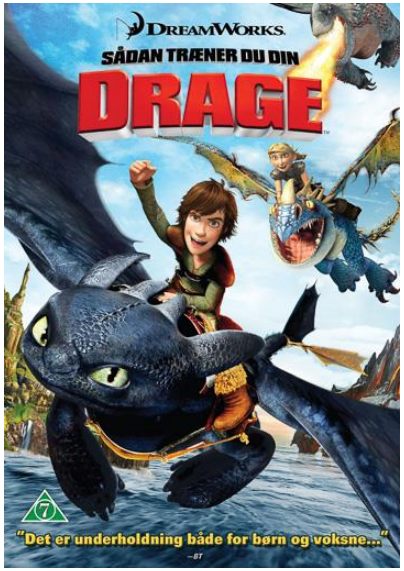
Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam, Zalakaros, 2021. okt. 14-16.
Őszi Radiokémiai Napok, 2021. október 18-20.

DTU Nutech
Center for Nukleare Teknologier

DTU



LEGO



LSC 2017
COPENHAGEN

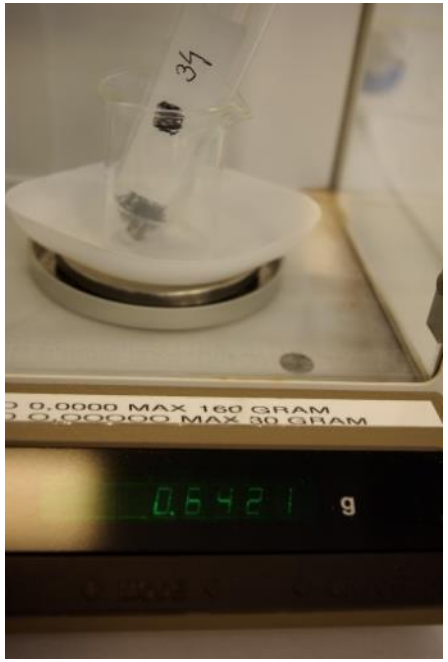
WMOC 2018
COPENHAGEN

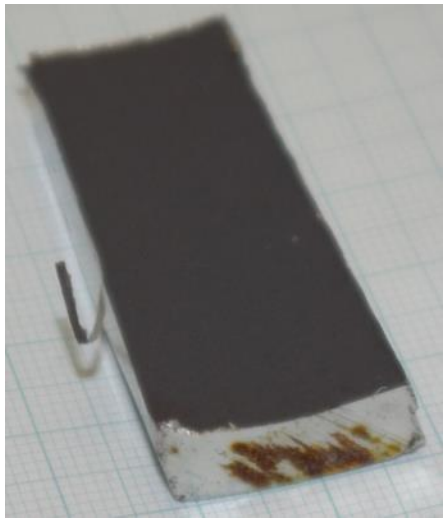
DTU

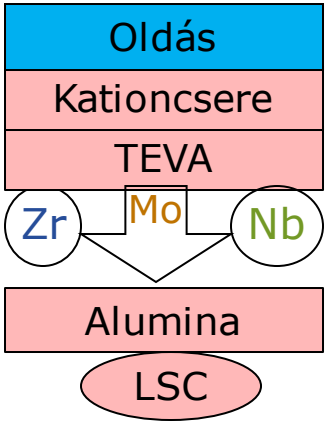
1956-2006: Risø

A minták
és a vizsgálandó radionuklidok

- Atomerőműből származó leszerelési hulladékok elemzése (amire Risøben nagy tapasztalat van):
  - Besugárzott minták (kis tömeg, aktivációs termékek)
  - Felületileg szennyezett minták (nagy felület, hasadási termékek)
  - „Az Ördög mintái” (nagy felületű, de teljes térfogatában aktív)
- Radiológiai jellemzők:
  - Rengeteg (≈ kBq-MBq) ^{60}Co és ^{55}Fe
  - ^{93}Mo/^{60}Co ≈ 10^{-5} – 10^{-3}
  - ^{93}Mo/^{93m}Nb ≈ 10^{-5} - 10^{2}
  - ^{94}Nb/^{60}Co ≈ 10^{-5} – 10^{-3}
- ^{93}Mo:
  - $t_{1/2}$ = (4,0±0,8) × 10^{3} év
  - Elektronbefogó: Röntgennel vagy LSC-vel mérhető
- ^{94}Nb
  - $t_{1/2}$ = 2,0 × 10^{4} év
  - β^{-}–γ sugárzó: gammával mérhető lenne, csak a ^{60}Co Compton-háttere zavar

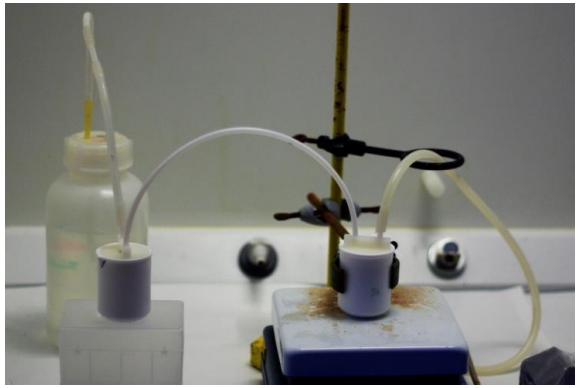




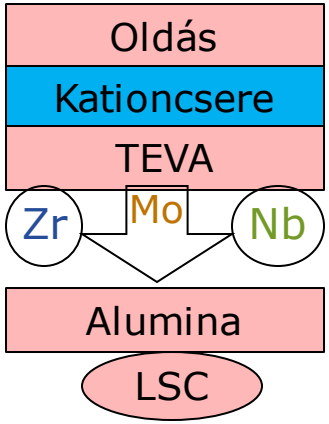


A minták oldása

- Hordozó (stabil Mo és Nb oldatának) hozzáadása
- Nedves-savas feltárás: királyvíz (cc. HNO_3 + cc. HCl) és cc. HF
  - A felületi minták (^{60}Co-) aktivitásának jelentős része oldhatatlan fekete szemcséken marad
- Egyúttal oxidáció is:
  - MoO_4^{2-}: nagyon fontos, hogy ez legyen a kémiai forma
  - Cr^{3+}, Ni^{2+} : zöld oldat
- Oldás híg HF-ban



A Mo és a Nb elválasztása. 1. oszlop: kationcserélő (Előkoncentrálás)

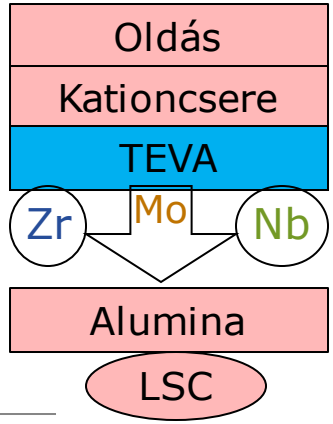


Terhelés és mosás:
0,02 M HF
(kis *c* → nagy DF)

Az oszlopon megkötődnek: kationok
(a mátrix és az aktivitás nagyja)
$^{54}Mn^{n+}$, $^{55}Fe^{3+}$, $^{60}Co^{2+}$,
$^{59}Ni^{2+}$, $^{63}Ni^{2+}$, $^{65}Zn^{2+}$, Cr^{3+}

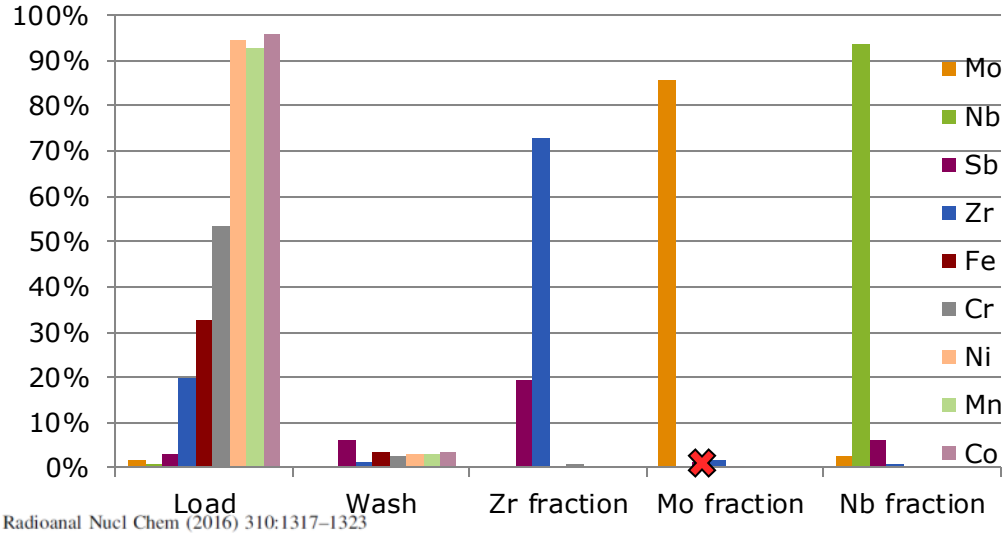
Átfolynak: anionok
^{93}Zr: ZrF_6^{2-}
^{125}Sb: SbF_6^-
^{99}Tc: TcO_4^-
^{93m}Nb and ^{94}Nb: NbF_6^-, $NbOF_5^{2-}$
^{93}Mo: $MoO_2F_3^-$, $[MoO_2F_4]^{2-}$, MoF_7^-, $MoOF_5^-$
CrO_4^{2-} (Redukálószer hatására a Mo visszanyerése is csökken.)

A Mo és a Nb elválasztása.
2. oszlop: TEVA®
(Az anionok elválasztása)



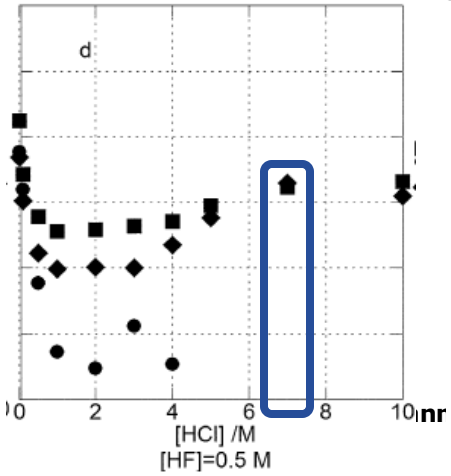
- Kvaterner ammóniumsó alapú anyag (anioncserélőkhöz hasonló TrisKem termék)

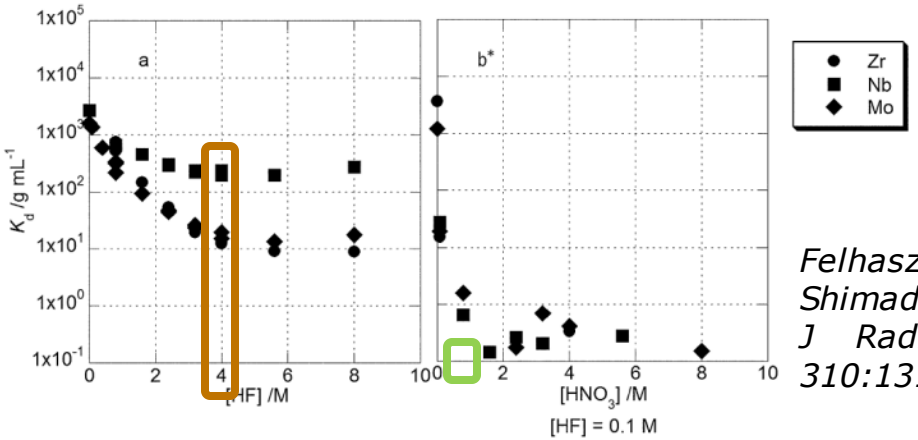
- Terhelés és mosás: 0,02 M HF
- **Zr elúció**: + **Sb** 5 ml 7 M HCl/0,5 M HF
- 3 ml 0,02 M HF *
- **Mo elúció**: 12 ml 4 M HF
  * nincs **Sb** szennyezés
- **Nb elúció**: 10 ml 1 M HNO_3



J Radioanal Nucl Chem (2016) 310:1317–1323

40 mm-es oszlop 3 ml-es frakciók			
	Zr	Mo	Nb
1.	104%	59%	91%
2.	2%	7%	0.2%
3.	0%	2%	0.1%
4.	0%	1%	-
5.	0% + 1% Nb	1% + 1% Nb	-

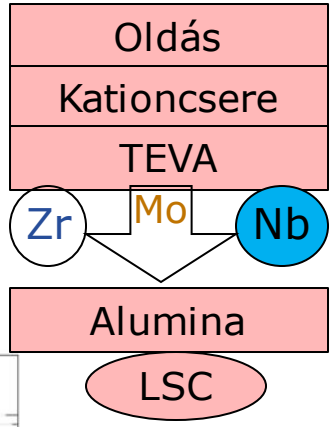


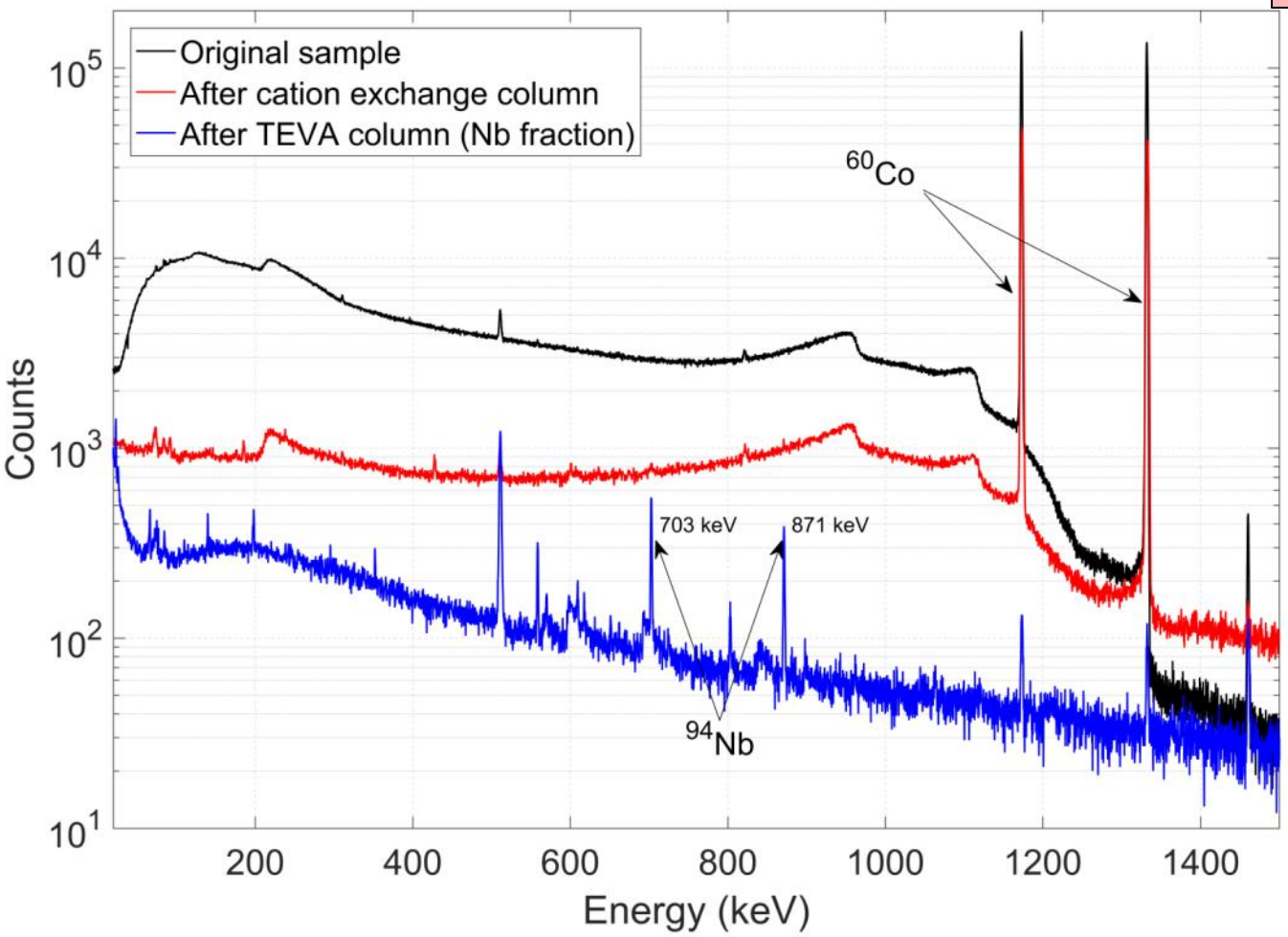


Felhasznált irodalom:
Shimada & Kameo (2016) J Radioanal Nucl Chem 310:1317-1323

25.10.2021

A ^{94}Nb mérése HPGe detektoron





10^5 Bq ^{60}Co

< 70 Bq ^{94}Nb

$2x10^2$ Bq ^{60}Co

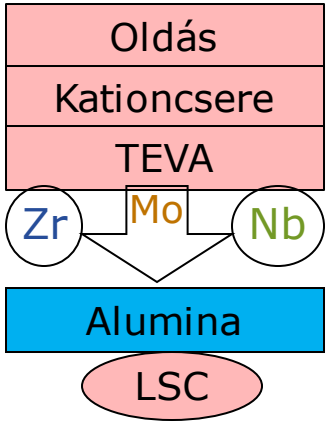
< 0,2 Bq ^{94}Nb

10^{-1} Bq ^{60}Co

0,2 Bq ^{94}Nb

(MDA = 0,04 Bq)

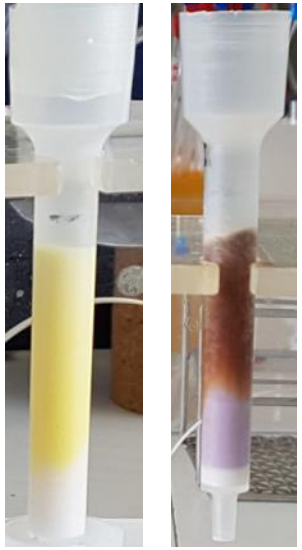
A Mo és a Nb elválasztása. 3. oszlop: Alumina (Al_2O_3) (A Mo tisztítása)



- HNO_3-as közeggel: „technogenerátor”-okban általánosan használják $^{99m}Tc/^{99}Mo$ elválasztásra
- HF-as közeggel: gyakorlatilag nincs elérhető információ

- Terhelés: 1 M HNO_3
- Mosás: 0,1 M HNO_3
  H_2O
  0,01 M NH_3
- Mo elúció: ≥1 M NH_3

A többi fém átfolyik az oszlopon (a Nb részben kötődik).



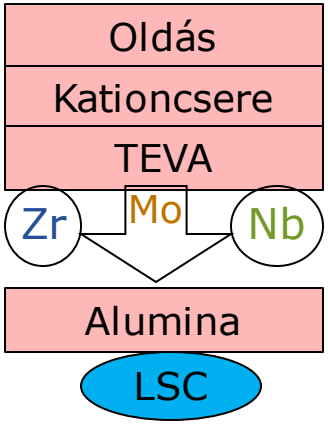
- Terhelés: ≤0,1 M HF
- Mosás:
  H_2O
  0,01 M NH_3
- Mo elúció: ≥1 M NH_3

A többi fém (pl. Nb) kötve marad az oszlopon.

- A HNO_3-val és a HF-val kapott eredmények (nagy általánosságban) hasonlóak
- Nagyobb NH_3-koncentráció → a Mo hatékonyabb elúciója
- Valamennyi Sb mindig szennyezi a Mo frakciót – kivéve, amikor cc. NH_3-val eluálunk

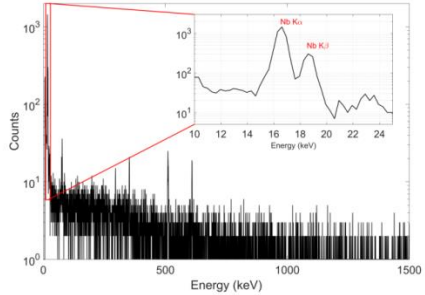
Felhasznált irodalom:
Bernhard (1994) J Radioanal Nucl Chem 177(2):321-325
Wilkinson M. V., Mondino A. V., Manzini A (2002): Study of alumina use as a separation step in Mo-99 production. http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/35/015/35015845.pdf

A ^{93}Mo mérése LSC-vel

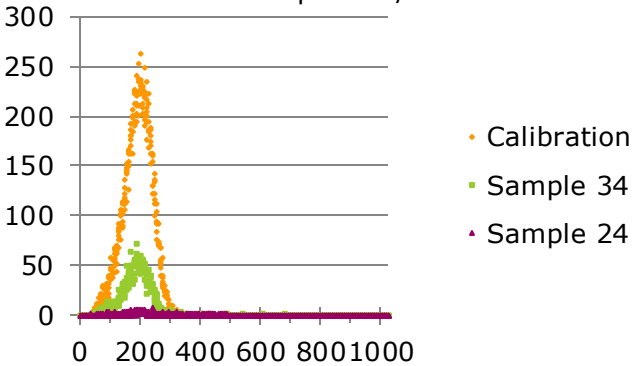


- A bepárolt Mo frakció (≈450 µl deszt. víz) + 20 ml Ultima Gold LLT (folyadékszcintillációs koktél)
- Hatásfok-kalibráció: közvetetten, a Röngen-spektrométer hatásfokához viszonyítva (ciklotronban besugárzott Nb-tól elválasztott ^{93}Mo segítségével)
- η = 52%

A mi Röntgen-spektrumunk (HPGe)
Probléma: önabszorpció



A mi LSC-spektrumunk
(jó eséllyel a 4. a világon)
Probléma: quench / kvencs



Talanta 204 (2019) 769–775

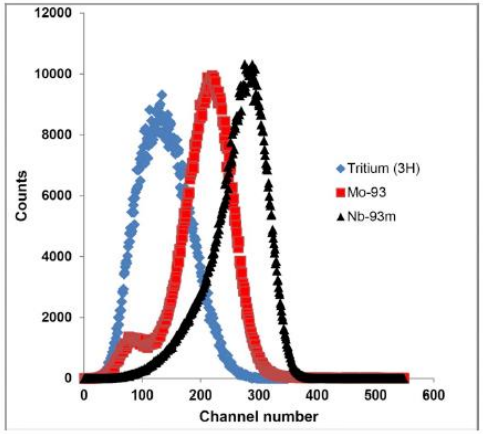


Fig. 3. LSC energy spectra for ^{93}Mo, ^{93m}Nb and ^{3}H in 20 ml UltimaGOLD LLT cocktails. The x-axis (showing channel number) is at a logarithmic scale.

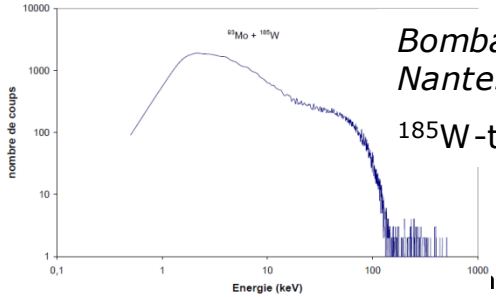
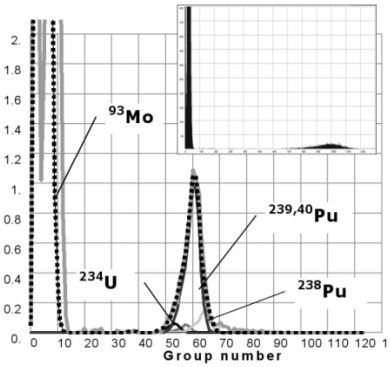


Figure 62 : Spectres de scintillation liquide de la fraction 202ME_M (temps de comptage = 600 minutes).

Bombard (2005) PhD Thesis, Nantes University, France (pp 139)

^{185}W-tel szennyezve (433 keV, 100% β$^-$)

Ermakov et al. (2005)
In: Chalupnik, Schönhofer, Noakes (eds): LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry (pp 89–98)



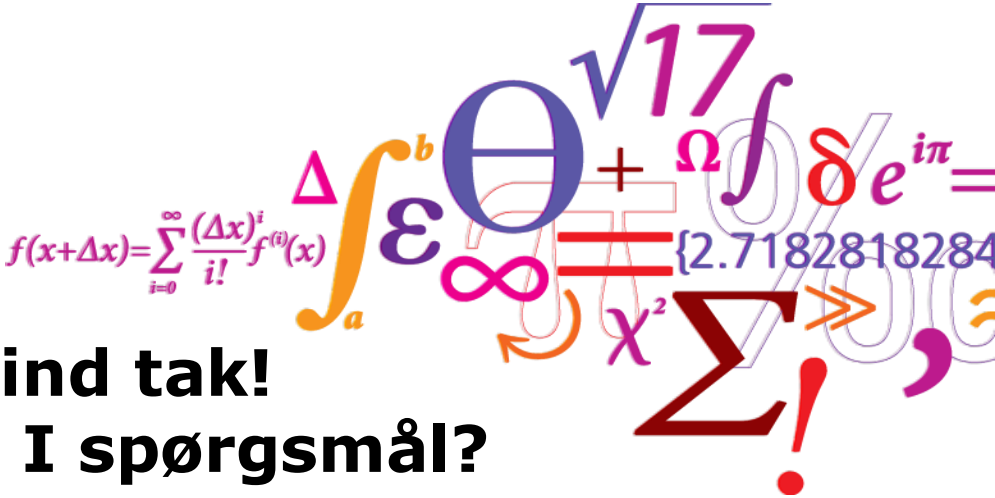
A kész módszer teljesítőképessége

- Visszanyerések ICP-OES mérésekből modellmintákon (NIST Standard Reference Material 123c; Cr-Ni-Nb rozsdamentes acél, AISI 348):
  - Mo: többnyire 85% felett
  - Nb: többnyire 75% felett
  - Zr: többnyire 70% felett
- Visszanyerések valódi mintákon: sokkal gyatrábbak (0-3-6-8-10-13-17-… -93-117%)
- Dekontaminációs tényezők:

A Mo elválasztása			
Elem	Kation-csere	TEVA Mo fr.	Alumina
Fe	$\geq 10^3$	10^3	$\geq 4*10^2$
Cr	≈ 2	500	$\geq 8*10^3$
Co	10^3	10^4	$\geq 10^2$
Ni	10^3	10^4	
Mn	10^3	10^4	
Nb	1	$5*10^2$	$\geq 2*10^4$
Zr	1	≥ 10	$\geq 7*10^2$
Sb	1	$\geq 10^3$	$\geq 10^2$
Tc	1	$3*10^2$	$4*10^2$

A Nb elválasztása		
Elem	Kation-csere	TEVA Nb fr.
Fe	$\geq 10^3$	10^5
Cr	≈ 2	10^3
Co	10^3	10^4
Ni	10^3	10^4
Mn	10^3	10^4
Mo	1	10^2
Zr	1	$\geq 10^2$
Sb	1	
Tc	1	10^3

Metal	m/m %
Fe	the rest (68.52%)
Cr	17.40%
Ni	11.34%
Mn	1.75%
Nb	0.65%
Mo	0.22%
Co	0.12%

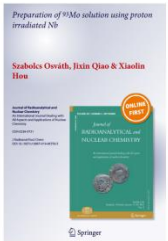


Tusind tak!
Har I spørgsmål?

http://www.nutech.dtu.dk/english

Elérhetőség: osvath.szabolcs@osski.hu

DTU Nutech
Center for Nukleare Teknologier

A témához kapcsolódó publikációk

- Bőven maradt még mit fejleszteni (pláne továbbfejleszteni) a módszeren, de a 2 éves szerződésem lejárt.
- Szabolcs Osváth: ICP-OES measurement of some transition metals in HF acid media *(előadás, NKS-B ICP User Seminar – Development and Exploration of Inductively Coupled Plasma Spectrometry, 25-27 September 2017, Roskilde, Dánia) http://www.nks.org/download/ICP_2017_pdfs/szabolcs_nks-icp-sem-2017_v06.pdf*
- Szabolcs Osváth, Xiaolin Hou, Per Roos, Jixin Qiao, Nikola Marković: Determination of ^{93}Mo (and ^{94}Nb) in nuclear decommissioning waste from a nuclear reactor *(előadás, The 18th Radiochemical Conference, 13-18 May 2018, Mariánské Lázně, Csehország)*
- Szabolcs Osváth, Xiaolin Hou, Per Roos, Jixin Qiao, Nikola Markovic: Determination of ^{93}Mo (and ^{94}Nb) in nuclear decommissioning waste from a nuclear reactor *(előadás, NKS-B RadWorkshop – Radioanalytical Chemistry for Nuclear Decommissioning and Waste Management, 8-12 October 2018, Roskilde, Dánia) http://www.nks.org/en/seminars/presentations/nks-b-radworkshop-2018.htm?dir=/Session 8*
- Szabolcs Osváth, Per Roos, Jixin Qiao, Xiaolin Hou: Separation of ^{93}Mo from irradiated Nb *(előadás, 2nd International Conference on Radioanalytical and Nuclear Chemistry (RANC), May 5-10, 2019, Budapest, Magyarország)*
- Szabolcs Osváth, Jixin Qiao, Xiaolin Hou: Preparation of ^{93}Mo solution using proton irradiated Nb *(Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 322, 3 (2019) 1833-1839) DOI: 10.1007/s10967-019-06758-5*
- Osváth Szabolcs, Per Roos, Jixin Qiao, Xiaolin Hou: ^{93}Mo elválasztása besugárzott Nb-ból *(előadás, Őszi Radiokémiai Napok, 2019. október 9-11., Balatonszárszó)*
- Cikk írása folyamatban