

A pályázat célja analitikai módszerfejlesztés inductív csatolású plazma tömegspektrometria alkalmazásával alacsony radioaktivitású minták karakterizálására.

A kutatómunka háttere, hogy a lefoglalt vagy talált nukleáris anyagokat részletes, nagy pontosságú elemzésnek kell alávetni az esemény bűnügyi és egészségügyi megítélése, valamint az anyag eredetének kiderítése céljából. A Magyar Tudományos Akadémia Izotópkutató Intézete (MTA IKI) 1996-ban megbízást kapott az országhatáron átcsempészni próbált és lefoglalt nukleáris anyagok helyszíni majd laboratóriumi azonosítására, fizikai, kémiai jellemzőinek meghatározására. A 17/1996 (I.31.) számú a nukleáris anyagok azonosítási és mérési feladataira az MTA IKI-t kijelölő kormányrendeletben meghatározott feladat igen fontos része az elkobzott alacsony radioaktivitású minták sugárbiztonsági szempontból fontos összetevőinek (pl. urán) izotóparány mérése, valamint a kis koncentrációban jelen lévő szennyező elemek minőségi és mennyiségi meghatározása.

A pályázat munkatervében négy területen terveztünk módszerfejlesztést:

- Mintaelőkészítési módszerek kifejlesztése roncsolásos elemzéshez
- Szilárdfázisú mintabeviteli eljárás kidolgozása
- Ismeretlen eredetű nukleáris minták karakterizálása nyomelem-tartalom alapján
- Ismeretlen eredetű nukleáris minták karakterizálása izotóparány alapján

A tervezett kutatómunka gyakorlati eredményeképpen egy olyan analitikai módszer együttes hoztunk létre, amely gyors, pontos válaszokkal segítheti a lefoglalt ismeretlen eredetű alacsony radioaktivitású nukleáris minták származási helyének felderítését. Ez Magyarországnak nemcsak a nemzetközi közösségben vállalt kötelezettségei megtartásának szempontjából fontos, hanem saját jól felfogott érdeke is, hiszen egy hatékony nemzeti rendszer elrettentő lehet, eltérítve a bűnözőket attól, hogy az ország területén működjenek.

Az elért eredmények bemutatása

A munka során kidolgoztuk a lefoglalt ismeretlen eredetű minták (urán-oxid fűtőelem tabletták) roncsolásos elemzéséhez szükséges mintaelőkészítési módszereket. A módszerfejlesztésnél hangsúlyt fektettünk arra, hogy az esetleges zavaró hatások már ezen lépésben csökkenthetők legyenek. Így extrakciós kromatográfiát alkalmazó tisztítási lépéssel olyan módszert fejlesztettünk ki, amely segítségével a minta nagy urántartalma – amely mind a nyomelem- mind a transzurán-tartalom meghatározását zavarja – nagymértékben csökkenthető. Az ismeretlen eredetű minták jellemzésére a minták nyomelem-tartalmának meghatározására alkalmas eljárást fejlesztettünk ki. Vizsgáltuk az elemzés során fellépő zavaró hatások kivédésének lehetőségeit, pl. az ICP-MS nagy felbontásának alkalmazásával, ill. a porlasztásos mintabevitel paramétereinek optimális megválasztásával. A módszer alkalmas 19 elem urán-oxid tablettában történő meghatározására. Törvényszéki

mintákról lévén szó nagy hangsúlyt fektettünk az elemzéshez szükséges mintamennyiség csökkentésére. A kidolgozott módszerrel 0,1-0,01 g mintából a kitűzött célnak megfelelő kimutatási határral (0,01-1,52 mg/kg) nyílik lehetőség az elemzésre. Az eredményeket számos hazai (4 előadás) és nemzetközi konferencián (1 előadás, 1 poszter) mutattuk be. Előkísérleteket végeztünk a lefoglalt minták urán-izotóparányának roncsolásos mintaelőkészítés után történő meghatározására. Elsődlegesen megvizsgáltuk az eljárás nyújtotta analitikai teljesítményjellemzőket (pontosság, bizonytalanság), ill. azok javításának lehetőségét. A 2006. évben az Európai Unió kutatóközpontjának (Joint Research Center Institute for Reference Materials and Measurements, JRC IRMM) szervezésében két körelemzésben is részt vettünk (NUSIMEP-5, REIMEP-18).

Az extrakciós kromatográfiás mátrixelválasztást alkalmazó roncsolásos (porlasztásos mintabevitelt alkalmazó) módszerek továbbfejlesztésével ritkaföldfémek meghatározására alkalmazható eljárást dolgoztunk ki. A módszer kifejlesztésének célja, egy az eddigieknél nagyobb érzékenységű, jobb kimutatási képességekkel bíró eljárás kidolgozása. A kidolgozott eljárást modell oldatokkal tesztelve megállapítottuk, hogy az alkalmas az urán mátrix elválasztására (dekontaminációs faktor  $\sim 10^5$ ) ill. a ritkaföldfémek szelektív eluálása révén az eddigi kimutatási határok javítására (kimutatási határok 0,06 - 6,70 pg/g közöttiek). Modell oldatokkal végzett visszanyerési kísérletek alapján a módszer visszanyerési hatásfoka az egyes ritkaföldfémekre 103-123% közötti. A módszert a Európai Unió Transzurán Elemek Kutatóintézetével (EC JRC ITU) közösen alkalmaztuk urán koncentrátumok ritkaföldfém profiljának meghatározására (Talanta 2009, közlésre elfogadva).

A hároméves munka során, összhangban az előre meghatározott módszerfejlesztési területekkel, behatóan tanulmányoztuk a lézer elpárologtatás (lézerabláció) alkalmazásának lehetőségét. Az eljárásnak több előnye is van. Egyrészt a közvetlen mintabevitelnél köszönhetően a mintaelőkészítésből eredő esetleges szennyeződés elkerülhető ill. a mérés vegyszer-, költség- és időigénye jelentősen csökkenthető. Másrészt, mivel a vizsgált minták törvényszéki eljárások során bizonyítékként szolgálnak, a lézerabláció alkalmazásával lehetőség nyílik a minták kvázi-roncsolásmentes vizsgálatára. Így gyakorlatilag a minták továbbra is felhasználhatók az eljárásban bizonyítékként, melynek jelentőségét ebben a speciális esetben nem szükséges részletezni.

Mivel az elért eredményekből egyértelművé vált, hogy az izotóp-összetétel a minták gyors kategorizálásában és karakterizálásában nagyobb fontosságú, mint az elem ujjlenyomat, lézerablációval történő módszerfejlesztés során elsődlegesen e paraméter vizsgálatára koncentráltunk. Olyan analitikai eljárást dolgoztunk ki, amely lehetővé teszi az összes természetes (U-234, U-235, U-238), és a legfontosabb emberi beavatkozás (neutron besugárzás) során keletkező izotóp (U-236) meghatározását. A kifejlesztett lézerablációs

módszerek teljesítőképességét egy összemérési vizsgálat keretében az Európai Unió Joint Research Centre Institute for Transuranium Elements (JRC ITU) laboratóriumának (amely világviszonylatban a nukleáris törvényszéki analitikai kutatások vezető laboratóriumának számít) független analitikai módszereivel (MC-ICP-MS, TIMS) validáltuk. Magyarországon lefoglalt urán-oxid minták JRC ITU és az MTA IKI laboratóriumában elvégzett párhuzamos elemzésével a kidolgozott módszerek validálásán túlmenően vizsgáltuk a módszerek eredet-meghatározásban való alkalmazhatóságát is. Az eredmények tükrében megállapítható, hogy a kidolgozott ICP-MS módszerek egyrészt a módszerek hibáin belül megegyező eredményt adnak a független analitikai módszerekkel. Másrészt az eddig alkalmazott módszereknél gyorsabban szolgáltatnak információt, amely alapján a lefoglalt nukleáris anyagot kategorizálni ill. karakterizálni lehet (JRC ITU Technical Note, JAAS 23 (2008) 1030-1033).

A lefoglalt nukleáris minták jellemzésére egy további igen jelentős paraméter a gyártási idő meghatározása, amely segít az anyag ellenőrzés alóli kikerülésének körülményeinek pontosabb beazonosításában. A gyártási idő meghatározására az urán bomlási sorának két elemét az U-234 és a Th-232 izotópot használtuk fel. A módszert Magyarországon lefoglalt urán-oxid tabletták vizsgálatával teszteltük (European Safeguards Research and Development Association, ESARDA Bulletin)

A munka során kifejlesztett módszereket együttesen alkalmazva, illetve roncsolásmentes analitikai módszerekkel (elsősorban gamma spektrometriával) kombinálva sikeresen alkalmaztuk Magyarországon lefoglalt urán-oxid minta elemzésére, a valószínűsíthető eredet meghatározását is beleértve. A vizsgálat eredményeiből a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen született diploma Reaktorteknika Szakirányú Továbbképzés területen.

#### További eredmények

A kutatás során kidolgozott eljárásokat nem csak a szigorúan vett kutatási témában, hanem az ahhoz kapcsolódó alkalmazási területeken is hasznosítottuk. Az így született eredmények ugyan nem képezték részét az eredeti kutatási tervnek, de mégis szervesen kapcsolódnak a vizsgált tudományos területhez, nevezetesen az ICP-MS nukleáris analitikai alkalmazásához. Ezek között a már korábban említett extrakciós kromatográfiás eljárást tovább fejlesztve módszert dolgoztunk ki környezeti minták (elsősorban talaj és vízminták) transzurán, pl. Pu-239, Pu-240 valamint Am-241 tartalmának meghatározására. A módszert hiteles anyagminták elemzésével validáltuk, és sikeresen alkalmaztuk valódi környezeti minták elemzésére (Microchem J. 85 (2007) 39-45).

Napjainkban a nemzetközi nukleáris biztosítéki ellenőrzések egyik leggyakoribb vizsgálati módszere a környezeti mintavétel illetve az ún. dörzsminta-vétel. Szintén a kutatási munka keretében kidolgozott extrakciós kromatográfiás eljárás alapján, olyan analitikai módszert

dolgoztunk ki, amely segítségével nukleáris létesítmények területén vett dörzsminták urán és plutónium izotóp-összetétele határozható meg. Az eljárás alkalmas nem-bejelentett nukleáris tevékenység felderítésére, és teljesíti a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (International Atomic Energy Agency, IAEA) által előírt követelményeket (pontosság, megbízhatóság, kimutatási határ). Az elért eredmények lehetővé teszik, hogy Magyarország is csatlakozhasson az IAEA laborhálózatához, valamint hogy Magyarországon vett dörzsminták nemzeti laboratóriumban is elemzésre kerülhessenek (JAAS, közlésre beküldve)

Végül, de nem utolsó sorban egy nukleáris technológiai alkalmazásban is sikeresen használtuk fel a kutatás során szerzett tapasztalatainkat. A Paksi Atomerőmű egy technológiai kérdésére sikerült több éves kutatómunkával egy magyarországi több kutatóintézetet felölelő projekt keretében választ adni. A munkában technológiai felületeken történő urán és transzurán izotópok akkumulációjának vizsgálatára tudtuk sikerrel alkalmazni a kutatómunka során kidolgozott módszereket (J. Radioanal. Nuclear Chem, közlésre beküldve).

Mivel a kutatások egy speciális területen a nukleáris törvényszéki analitika területén folytak a született eredményeket elsősorban nem a megszokott módon (pl. folyóiratcikk), hanem egy szűk szakmai körben, nagyrészt zártkörű konferenciákon és workshopokon tettük közvé. Az eredményeket hazai és nemzetközi konferenciákon valamint JRC ITU Technical Note (1) ill. ESARDA Bulletin (2) formájában publikáltuk. A kidolgozott módszerek analitikai alkalmazásáról 3 SCI folyóiratcikk született, további két cikk lett közlésre beküldve.