

**Szelektív és érzékenységnövelő,
terepen alkalmazható gyorsesztt
kidolgozása nukleáris biztosítéki célú
LIBS vizsgálatokhoz**

Tálos Katalin, Kovács-Széles Éva

Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont

OAH MMT, 2016. június 28., Budapest



Bevezető

a *LIBS* technika alkalmas

nukleáris törvényszéki és nukleáris biztosítéki célú
minták gyors, kvázi roncsolás - mentes, helyszíni
elemzésére

Rendelkezésre áll

LIBSCAN25+, Applied Photonics Ltd., Anglia

Probléma

Terepi elemzéseknél sok esetben a hordozható készülék
érzékenysége nem elegendő a kisebb mennyiségben
jelenlévő urán detektálásához

Cél

A módszer érzékenységének és szelektivitásának
növelése



Vállalt feladatok

1. Különféle extrakciós kromatográfiás gyanták (TRU, UTEVA, TEVA, CS) **szelektivitásának és kapacitásának** vizsgálata U, Th, illetve Cs ionokra, kétféle mintamátrixban (csurgalékvíz és vizelet), ICP-MS mérések alkalmazásával. Az elérhető dúsítási tényező felmérése.
2. Mintaelőkészítési és mintaprezentációs módszerek működőképességének demonstrálása, valamint többféle **mintaelőkészítési/dúsítási** eljárás vizsgálata.
3. U-tartalmú sók elemzésével a LIBSCAN25+ rendszer **érzékenységének** vizsgálata U elemzéshez.



I. Extrakciós kromatográfiás gyanták szelektivitásának és kapacitásának vizsgálata

Cél: terepen alkalmazható LIBS nyomnyi mennyiségű radioaktív anyag kimutatására

Eddig elért kimutatási határ: **100-1000ppm**

Csökkenthető dúsítással: extrakciós kromatográfia

Kísérletek befejezése, megismétlése, dúsítási tényezők meghatározása

Kompromisszum:

Nagy precizitás, reprodukálhatóság, magas visszanyerés, eszközök minimalizálása, kompakt mérete, minimális eluens és mintamennyiség



Kísérleti összeállítás

Mintamátrixok

Csurgalékvíz

Komponens	Koncentráció (ppm)
Bórsav	18000
Ca ²⁺	300
K ⁺	80
Mg ²⁺	5
Na ⁺	45
Li ⁺	0,2
Mn ²⁺	0,4

Vizsgálandó elemek

U, Th, Cs

Gyanták

TRU, TEVA, UTEVA

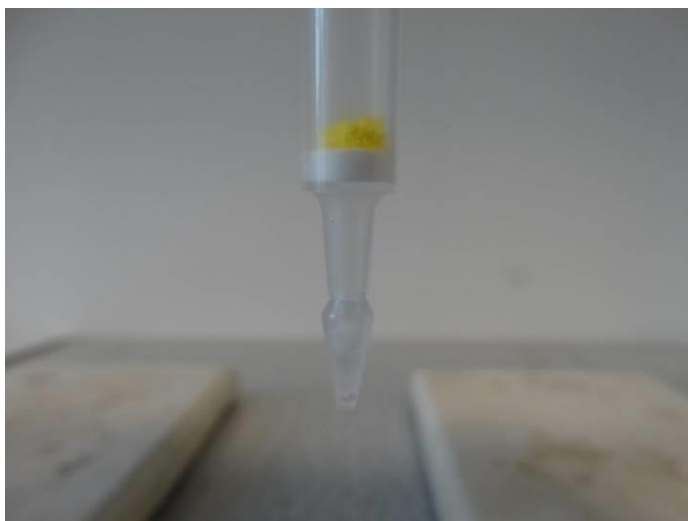
Emberi vizelet

Komponens	Mennyiség (g/1250 mL)
Karbamid	6,0-180,0
Kreatinin	0,3-0,8
Ammónia	0,4-1,0
Húgysav	0,08-0,2
Nátrium	2,0-4,0
Kálium	1,5-2,0
Kalcium	0,1-0,3
Magnézium	0,1-0,2
Klorid	4,0-8,0
Bikarbonát	—
Foszfát	0,7-1,6
Szervetlen szulfát	0,6-1,8
Szerves szulfát	0,06-0,2



Elválasztás során alkalmazott eluensek

	TRU	TEVA	UTEVA	CS	
U	0,01M HCl + 0,1M HF	0,01M HCl	0,01M HCl	-	-
Th	0,2M HF + 4M HCl	9M HCl	9M HCl	-	-
Cs	-	-	-	5M NaOH	5M NH ₄ NO ₃





Eredmények

Cs

Mátrix	Eluens	Cs koncentráció (ppm)	Visszanyerés (%)	Visszanyerés RSD (%)
Csurgalékvíz	NaOH	391,1	71,39	5,92
	NH ₄ NO ₃	221,5	40,44	3,52
Vizelet	NaOH	340,9	47,93	4,7
	NH ₄ NO ₃	175,9	24,73	4,13

- Mátrixtól függetlenül a **NaOH** hatékonyabb eluens, mint az NH₄NO₃
- Gyanta ioncserélő komponenséhez **nagy** a Cs⁺ ionok **affinitása**, 5 M koncentrációjú NH₄NO₃ oldat sem elegendő a leszorításhoz
- A **visszanyerés növelésére**: az elúciós térfogat, vagy a roncsolási idő megnövelése
- A gyantát nedvesen tárolandó! Elmaradása befolyásolhatja a szelektivitást és a kapacitást
- Az elért, átlagosan **15,7-szeres** dúsítási faktor (RSD=0,12%) elmarad a célként kitűzött 50-szeres értéktől

Okozhatja az eluens túlságosan kis térfogata, az eluens és a töltet közötti érintkezés rövid ideje vagy nem megfelelő érintkezés



Eredmények

U

Mátrix	Gyanta	Koncentráció (ppm)	Visszanyerés (%)	Visszanyerés RSD (%)
Csurgalékvíz	TRU	65,08	98,35	
	TEVA	3,781	5,12	9,27
	UTEVA	61,15	84,14	2,94
Vizelet	TRU	67,73	95,29	3,46
	TEVA	2,949	3,94	0,14
	UTEVA	66,65	85,69	0,29

- **TRU** és az **UTEVA** gyantákkal mind a két mátrix esetén jó a visszanyerés

- **TEVA** gyanta esetén 3 M HNO_3 közegben az U(VI) ionok affinitása csupán 10^0 nagyságrendbe esik

ok: az ionok nagyon kis része kötődött meg a gyantán (a megfigyelés összhangban van a gyanta gyártójának ajánlásával)

- vizeletmátrix esetén alacsonyabb visszanyerés

ok: vizeletmátrix **foszfát** tartalma → adszorpcióval kompetitív folyamatban komplexet képez az urán(VI)-ionokkal

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -ot hozzáadásával csökkenthető a foszfátok zavaró hatása



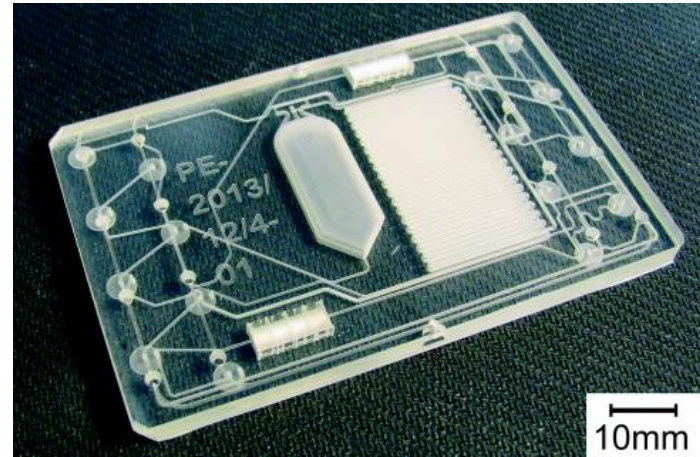
Eredmények

Th

Mátrix	Gyanta	Koncentráció (ppm)	Visszanyerés (%)	Visszanyerés RSD (%)
Csurgalékvíz	TRU	4,920	8,94	1,42
	TEVA	52,91	91,5	1,51
	UTEVA	5,345	9,09	31,9
Vizelet	TRU	4,910	8,21	3,18
	TEVA	45,91	74,67	0,83
	UTEVA	5,407	8,76	77,2

- **TEVA** gyantával sikerült számottevő visszanyerést elérnünk
- Mind csurgalékvíz, mind vizeletmátrixban eredményesen alkalmazható
- A Th(IV) ionok megkötődését feltehetően befolyásolják a mátrixban jelenlévő **szulfát- és foszfát-ionok**
- Tórium dúsításra az U-éhoz hasonló értékeket kaptunk

II. Mintaelőkészítési és mintaprezentációs módszerek vizsgálata



Tipikus mikrofluidikai chipek

A LIBS mérés kétféle módon történhet:

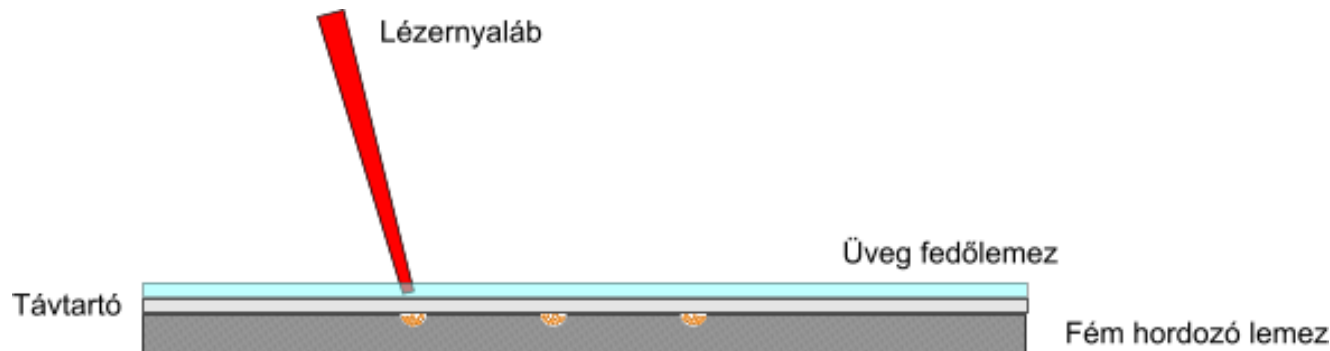
a gyanta szemcsék közvetlen ablációja révén
a kiszorított ionok detektálásával az effluensben

Kritikus rész: a LIBS detektor illesztése a chip-hez

- Lézer indukált plazma nagyon magas hőmérsékletet megolvaszthatja chip anyagát
- A plazma képződését lökéshullám képződése kíséri, ami az EXC töltet szemcséit átrendezheti
- Fókuszálás polimer anyagon problémás



A gyantaszemcsék közvetlen mérése miniatűr, zárt cellában



Telített gyantaszemcsék közvetlen elemzése

Módszer fontos része a **folyadékkezelés** - szűrőzött cella
Szükséges pontos pozicionáló rendszer a lézernyaláb „célra
tartásához”

Terepen kissé nehézkes

Egyszerű, kisméretű eszközök

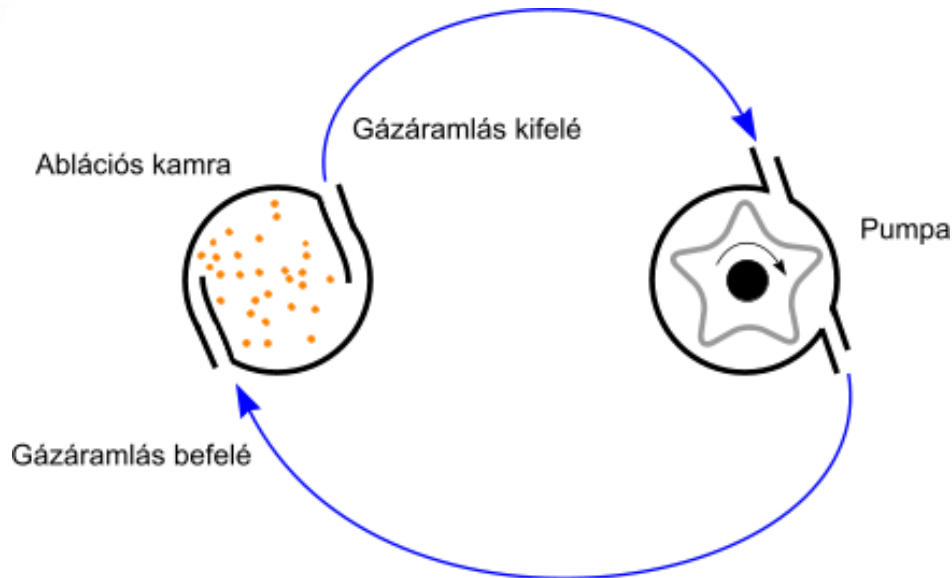
Gyors folyamat

Nagyon kis mennyiségű gyantát igényel

Nagyfokú dúsítás érhető el vele



Mobilizált gyanta szemcsék mérése aeroszol fázisban, zárt cellában



Gázáramlás keringetése
az ablációs kamrában

Az extrakciós gyanta szemcsék nagyobb átmérőjűek **10 mikronnál**

Mobilizálásuk: aerodinamikailag megfelelően kialakított, zárt ablációs cellában, keringető gázáramlás segítségével

A szemcsék **recirkulálthatók**, megszáráthatók

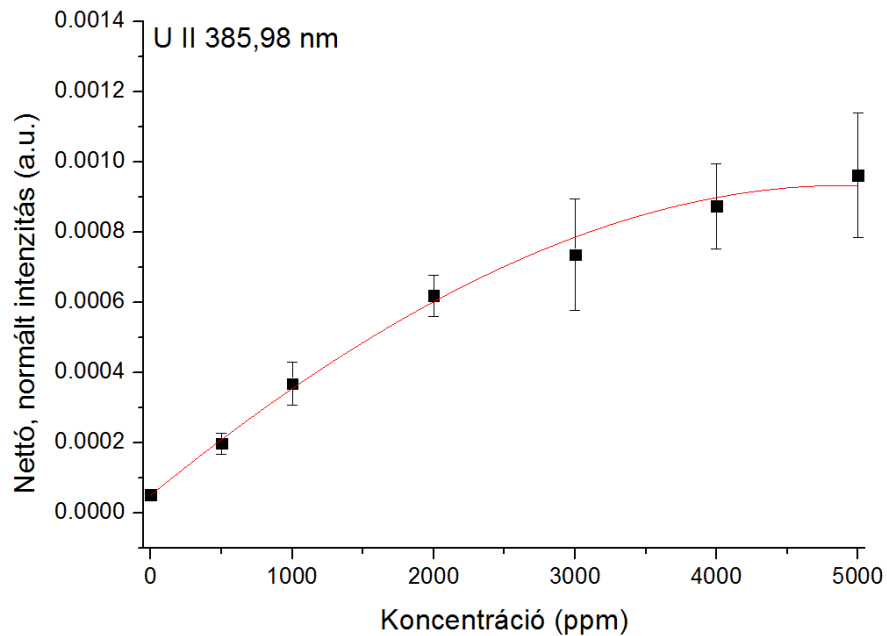
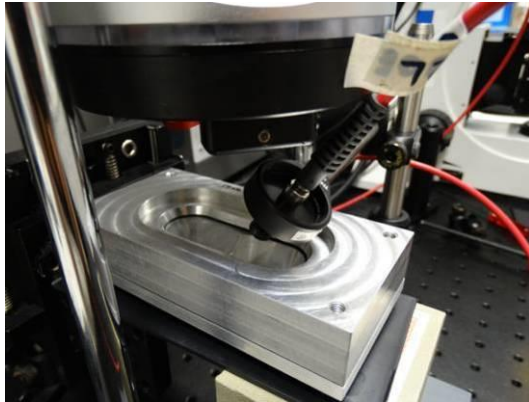
Ablációs ablak: nagyszámú lézerimpulzust elvisel, hatékony fénygyűjtést is lehetővé tesz

Legkörülményesebb

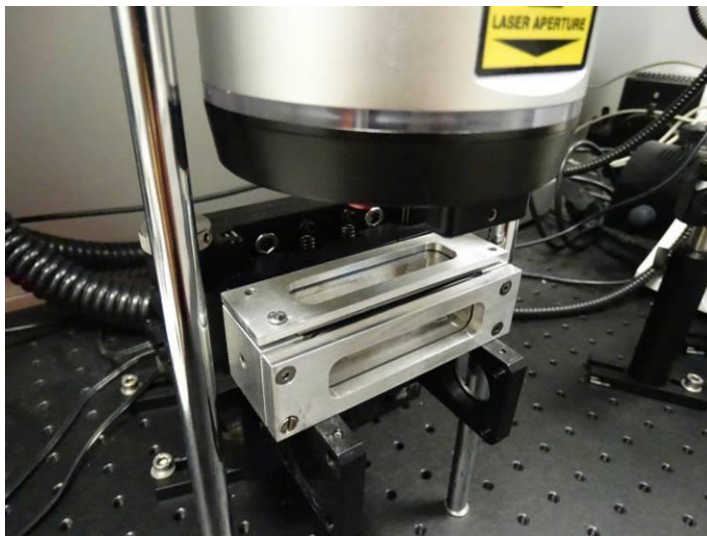


Mintareprezentációs módszerek alkalmazhatósága

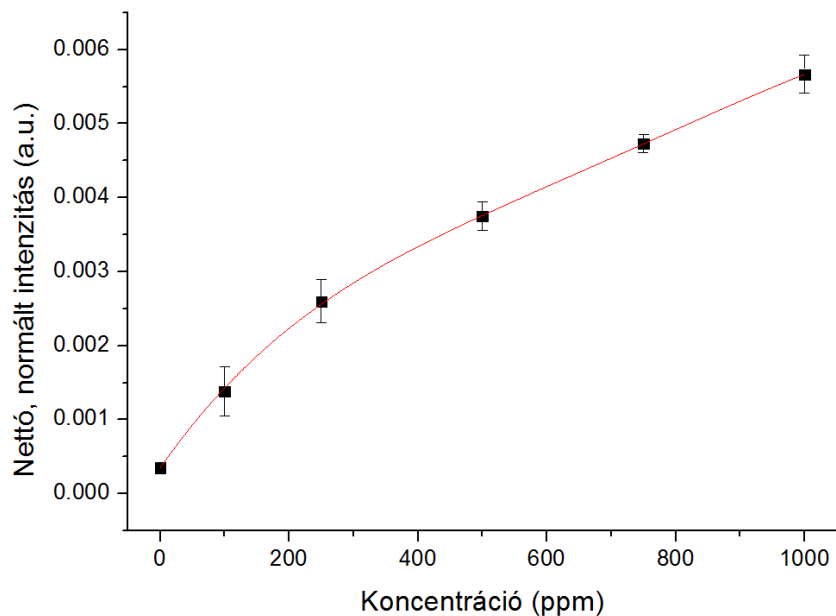
Filterrel való felvitás és kis térfogatú mintacellában való mérés



Üvegszálás filteren
felvett urán kalibráció
(U II 385,98 nm vonal)



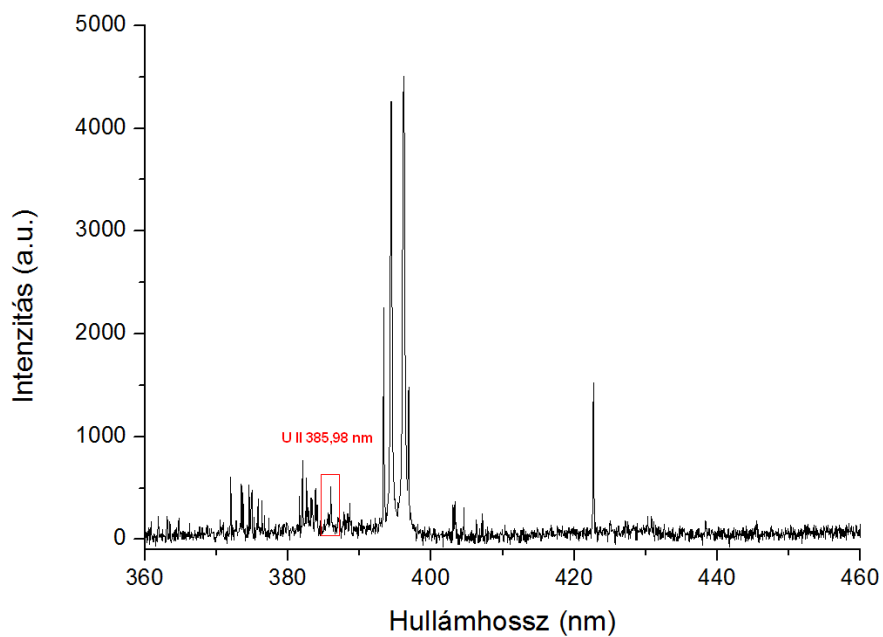
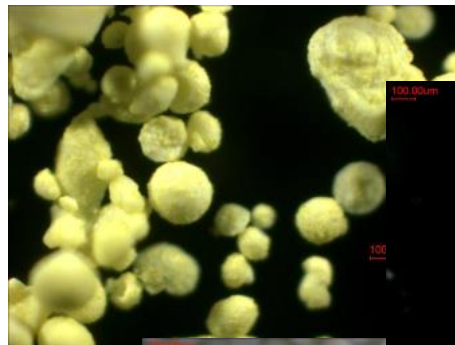
Tárgylemezre cseppentés és nagy
térfogatú mintacellában való mérés



Tórium kalibrációs
görbéje a tárgylemezes
mintaprezentációs
mód esetében



A gyantaszemcsék közvetlen mérése minimális térfogatú mintacellában



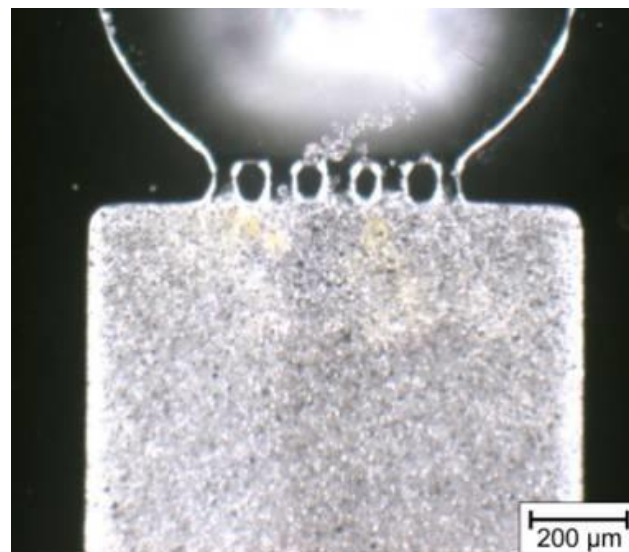
Spektrum uránnal telített
TRU tölteten



A gyantaszemcsék mikrofluidikai csatornában való elhelyezése



Cr(III) és **Cr(VI)** ionok elválasztása és kvantitatív meghatározása ionpár képzésen alapul – C18 kromatográfiás töltet szemcsékből kialakított mikrokolonna segítségével



A jelen mikrofluidikai csatornáink 1000 mikron szélessége megfelelő lenne a szemcsék befogadására, azonban magasságuk nem



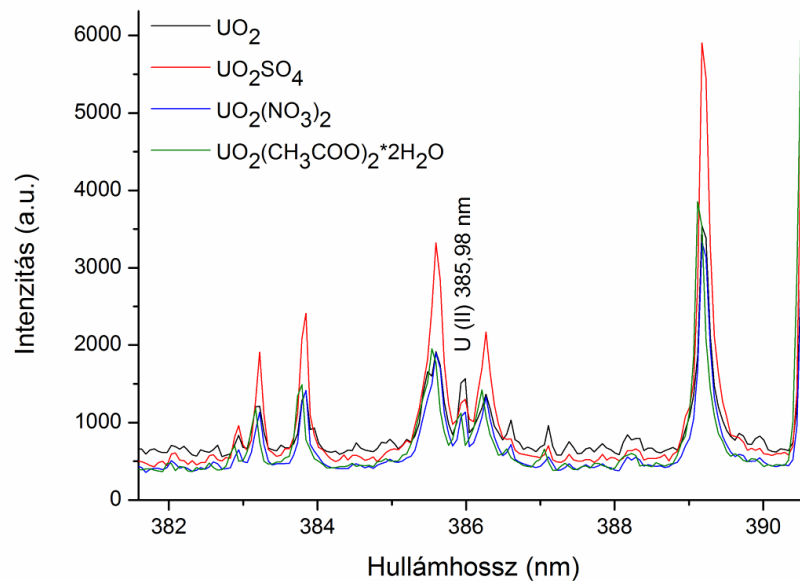
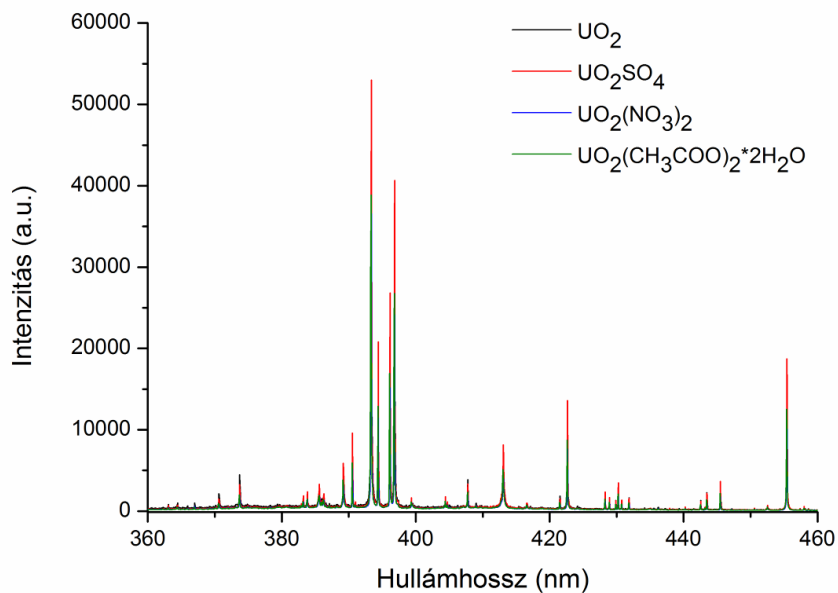
A LIBS módszerrel elért kimutatási határok összehasonlítása elemenként a két legeredményesebb mintaprezentációs módszerek esetében

Elem	LOD (ppm), filteren	LOD dúsítással (ppm), filteren	LOD (ppm), tárgylemezen
Cs	30	2-3	1-2
U	100	3	-
Th	30	3	18



III. LIBSCAN25+ rendszer érzékenységének vizsgálata

intenzitás/érzékenység-különbségek vizsgálata





Összefoglalás

LIBS elemzésekhez, olyan gyors, szelektív helyszíni eljárás kidolgozása, amely terepi körülmények között egyszerűen és gyorsan alkalmazható, és nukleáris biztosítéki, valamint nukleáris védelettségi célokra is alkalmas.

- Elődúsítási vizsgálatok
- Minta prezentáció működőképessége
- U érzékenység – U sók közötti összefüggés

Jövő

Kísérletek folytatása a mikrofluidikai chipes és az áramló gyanták direkt mérésének vonalán

Törvényszéki könyvtár (adatbázis) kiegészítéseként LIBS spektrumok felvételével a lefoglalt és hazai eredetű nukleáris anyagokra



Köszönjük a figyelmet!

***Köszönetnyilvánítás
Dr. Galbács Gábor
Metzinger Anikó***