



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA ENERGIATUDOMÁNYI KUTATÓKÖZPONT

# Nemzeti törvényszéki analitikai könyvtár (Library) kiegészítése egyéb típusú nukleáris anyagok vizsgálatával és új paraméterekkel

*Tálos Katalin, Kovács-Széles Éva*

*Magyar Tudományos Akadémia Energiatudományi Kutatóközpont*

*OAH MMT, 2017. június 08., Budapest*

# Vállalt feladatok

- Egyéb típusú nukleáris anyagok vizsgálata és adatainak bevitele az adatbázisba:
- Az adatbázis kiegészítéséhez más típusú, Magyarországon megtalálható nukleáris anyagok (pl. uranil-acetát, tórium-nitrát) karakterizálása
- Módszerfejlesztés egyes paraméterek pontosítására, új paraméterek megadása: ritkaföldfém-tartalom
- Adatok bevitele az NNFL programba (közel 80 minta), valamint a program tesztelése keresési modellekkel
- Új paramétereket bevezetése (pl. LIBS ujjlenyomat-szerű spektrumok felvétele és azok kemometriás kiértékelése, ESCA mérések)



# Vizsgált minták

## U- és Th-tartalmú laboratóriumi vegyszerek

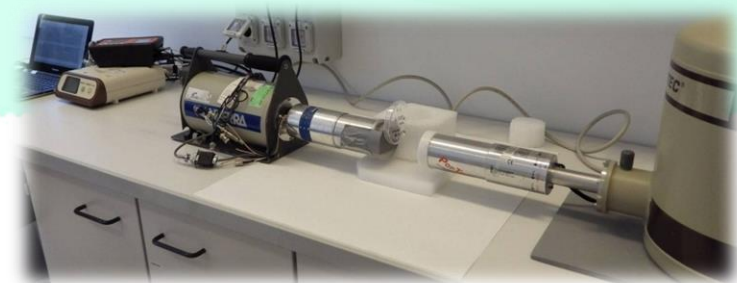
(uranil-acetát, uranil-nitrát, tórium-oxid, tórium-nitrát, tórium-hidroxid, uranil-szulfát, tórium-szulfát, stb.)

- korábbi lefoglalásokból származó, illetve talált nukleáris anyagok
- 2016 januárjából származó 50 minta
- más minták: ismert gyártóval rendelkező nukleáris laboratóriumi vegyszerek



# Vizsgálati módszerek

- Fizikai vizsgálatok
- SEM
- Fourier-transzformációs Infravörös Spektroszkópia (FTIR)
- Gamma-spektrometria
- Induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS):
  - urán izotóp-összetétel
  - urán- és tórium-tartalom egységnyi anyagra vonatkoztatva
  - ritkaföldfém-tartalom és profilok
  - egyéb elemtartalom
  - kormeghatározás (gyártási idő)
  - ólom izotóparány
  - reprocesszálttság vizsgálat (U-236-tartalom)
- Lézer Indukált Plazma Spektrometriai (LIBS) elemzések

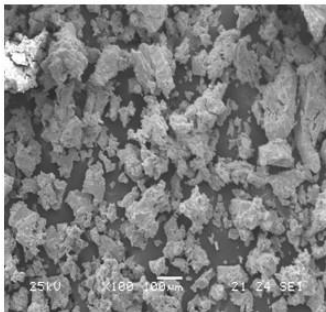




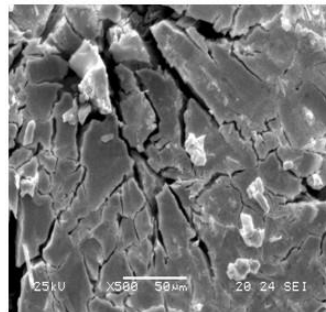
# Vizsgálati eredmények: Fizikai vizsgálatok

Az uranil-acetát és uranil-nitrát minták élénksárga színűek, a tórium-tartalmú vegyületek fehérek. Kristályos, vagy porszerű formájukban, valamint színmélységükben olykor eltérés mutatkozik, gyártótól és vegyülettől függően. Az uranil-acetátok inkább porszerű, míg a nitrátok kristályos, nagyobb kristályokat tartalmazó anyagok (morfológiai vizsgálatukat a következő fejezet tartalmazza).

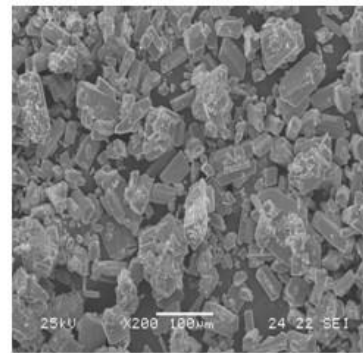
L0001\_22



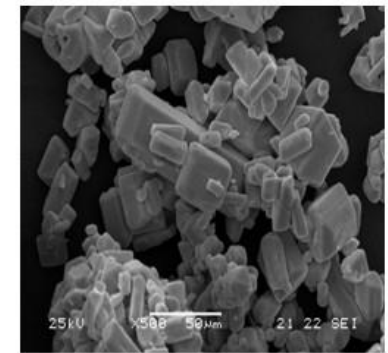
L0001\_15\_2



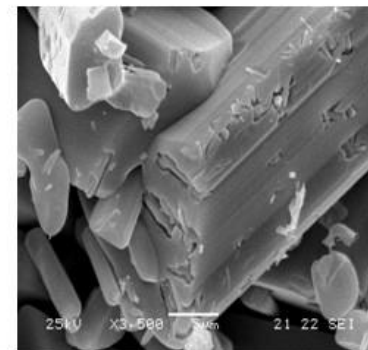
L0001\_1



L0001\_8\_4



L0001\_11



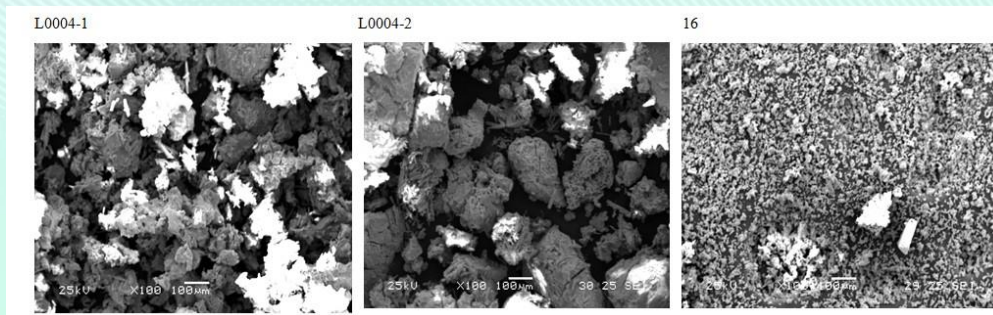
Uranil-nitrátok

Uranil-acetátok

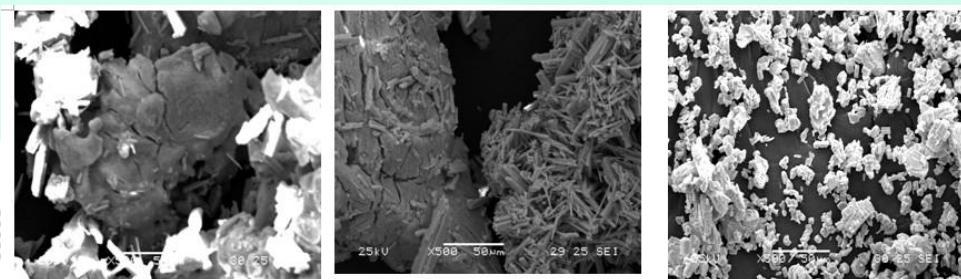
# Vizsgálati eredmények:

## Fizikai vizsgálatok

- Elektronmikroszkópos felvételek alapján egymástól jól elkülöníthetők a különböző vegyszerek
- Egy csoportba tartozó, de különböző gyártójú minták (pl. uranil-acetát, vagy uranil-nitrát típusú minták) között jelentős szerkezeti különbségek → különböző gyártási eljárás
- SEM felvételek és morfológiai vizsgálatok alapján az egyes gyártók jól elkülöníthetők
- Az ismeretlen, „gyártóval nem rendelkező” mintákat besorolhatók egy-egy gyártóhoz



Uranil-acetátok



L0004-1

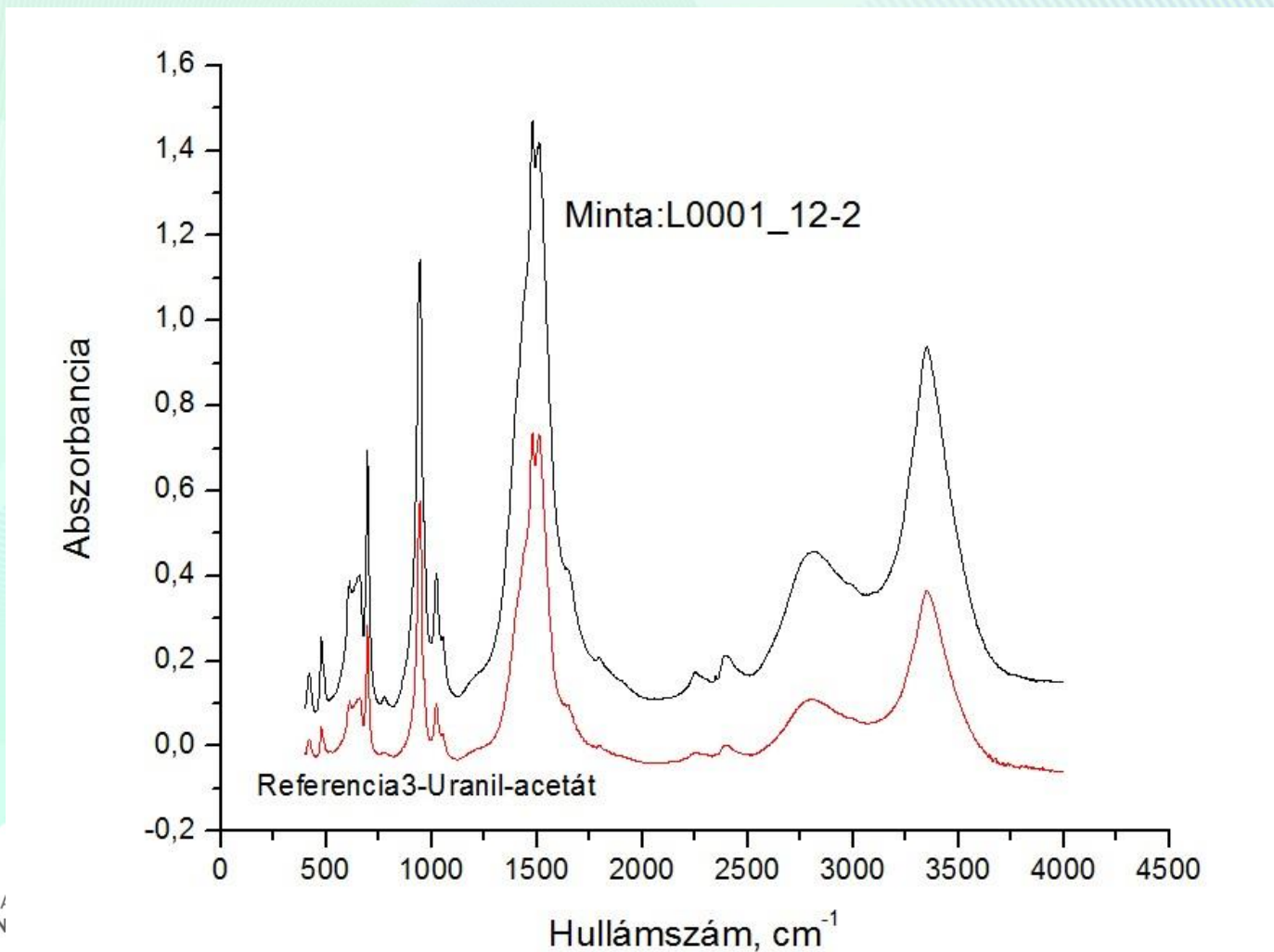
L0004-2

16



# Vizsgálati eredmények: IR vizsgálatok

IR vizsgálattal az anyagok kémiai szerkezete jól azonosítható volt



# Vizsgálati eredmények: ICP-MS eredmények – izotóp összetétel

Legtöbb anyag **természetes összetételű urán**  
néhány **szegényített urán** tartalmú minta és ezek közül néhányban **U-236**  
**izotóp-tartalmat is mértünk**

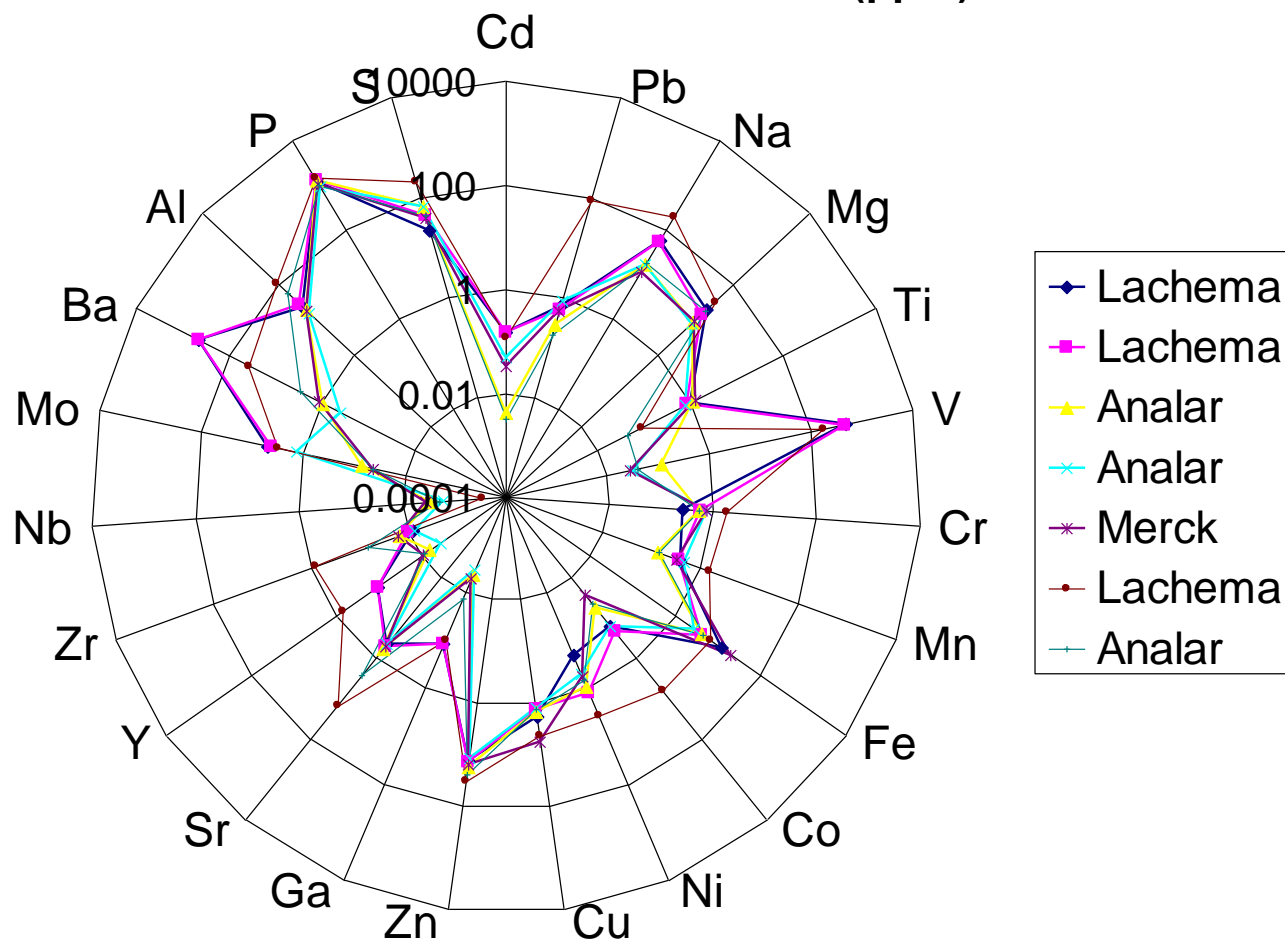
U-236 jelenléte → anyagokat valószínűleg a használt/kiégett nukleáris  
üzemanyag újrafeldolgozásának (reprocesszálás) melléktermékeként  
gyártották

U-236 nem csak az alapanyagból származhat, hanem gyártási  
szennyezésből is. A vegyszerek olyan urándúsító üzemben készültek, ahol  
reprocesszált anyagot is felhasználnak dúsításhoz, így az U-236 csak  
technológiai szennyezés az anyagokban, de ebben az esetben is urán-  
dúsítóban gyártották ezeket az anyagokat



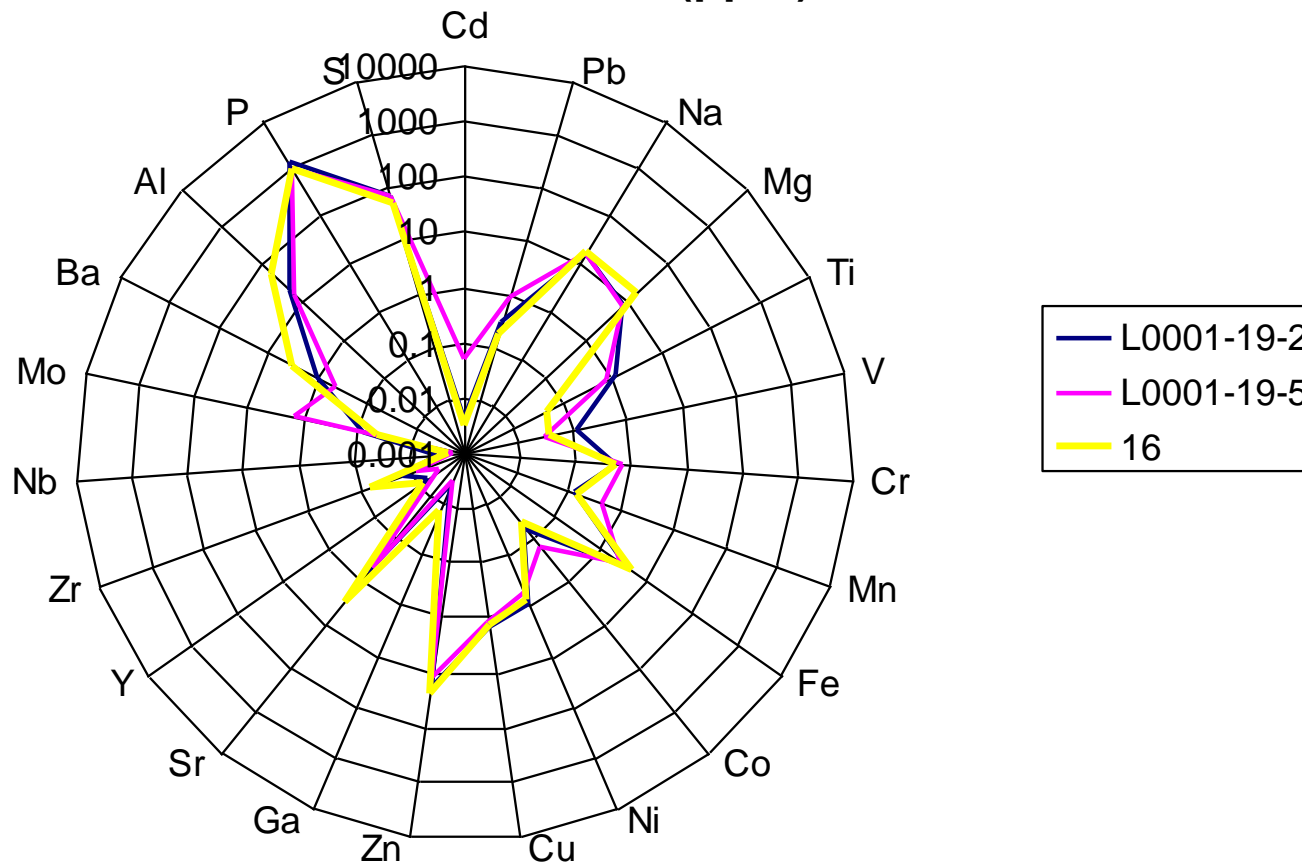
# Vizsgálati eredmények: ICP-MS eredmények – szennyező elemek

Különböző gyártmányú uranil-acetátok  
elemösszetételének összevetése (ppm)



# Vizsgálati eredmények: ICP-MS eredmények – szennyező elemek

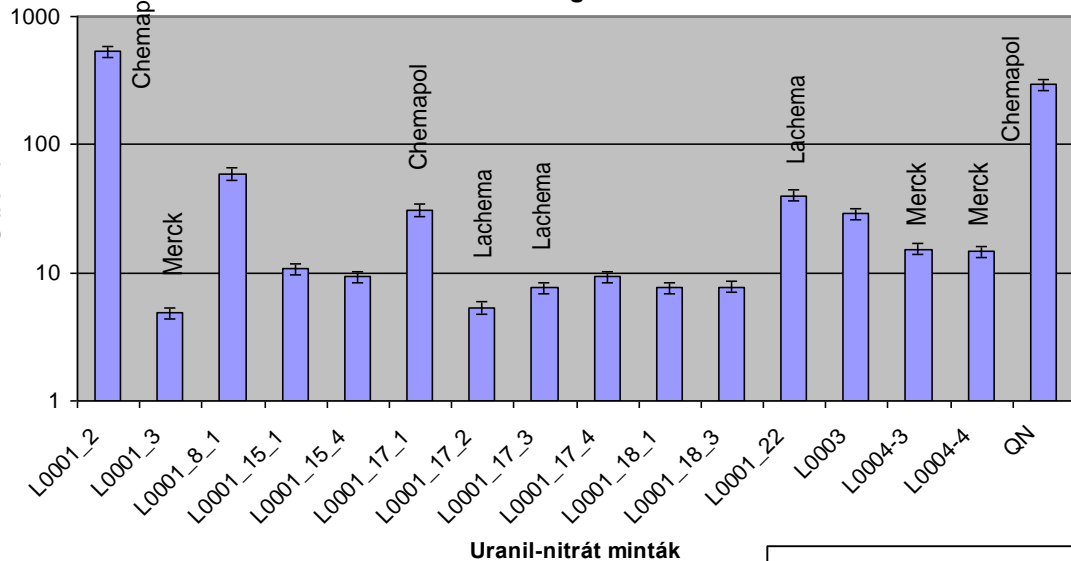
"Analar gyártmányú" uranil-acetátok elemösszetételének  
összevetése (ppm)



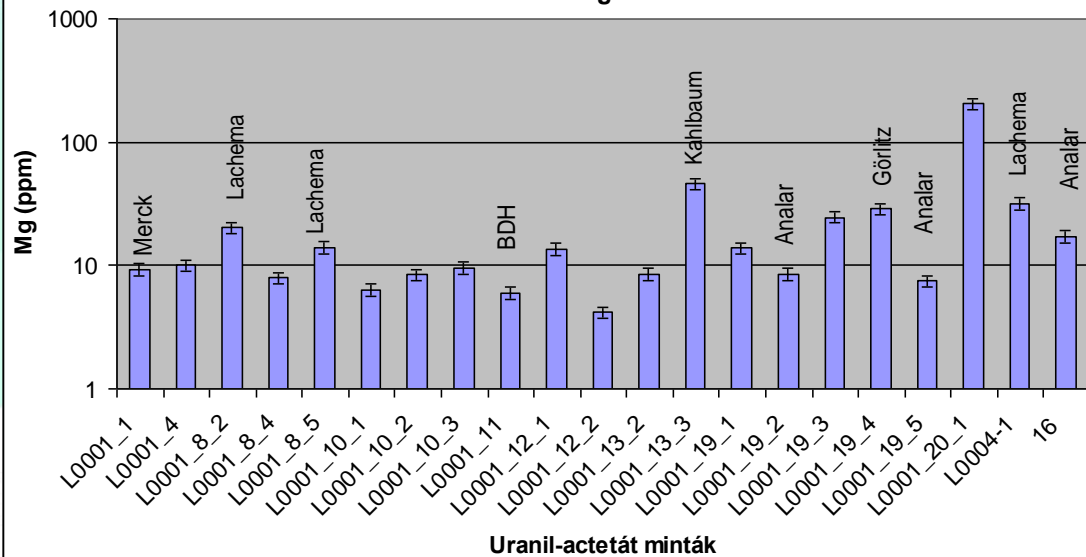


# Vizsgálati eredmények: ICP-MS eredmények – szennyező elemek

## Uranil-nitrátok Mg-tartalma

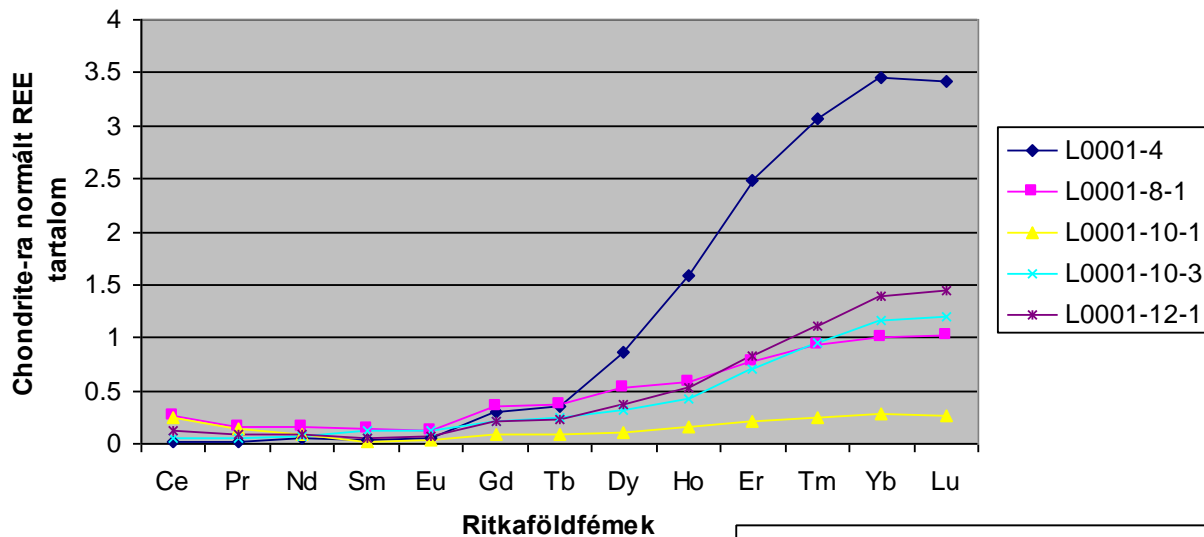


## Uranil-acetátok Mg-tartalma

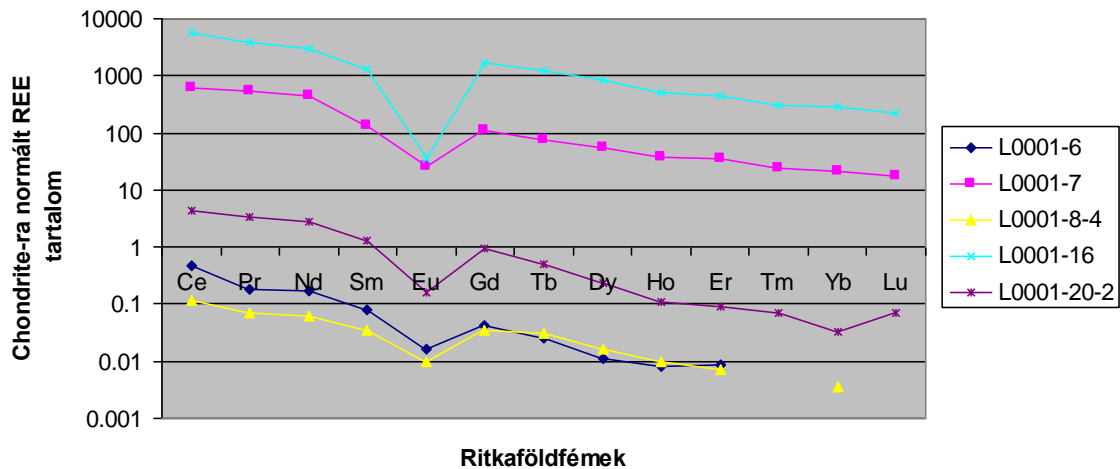


# Vizsgálati eredmények: ICP-MS eredmények – REE profilok

REE profilok



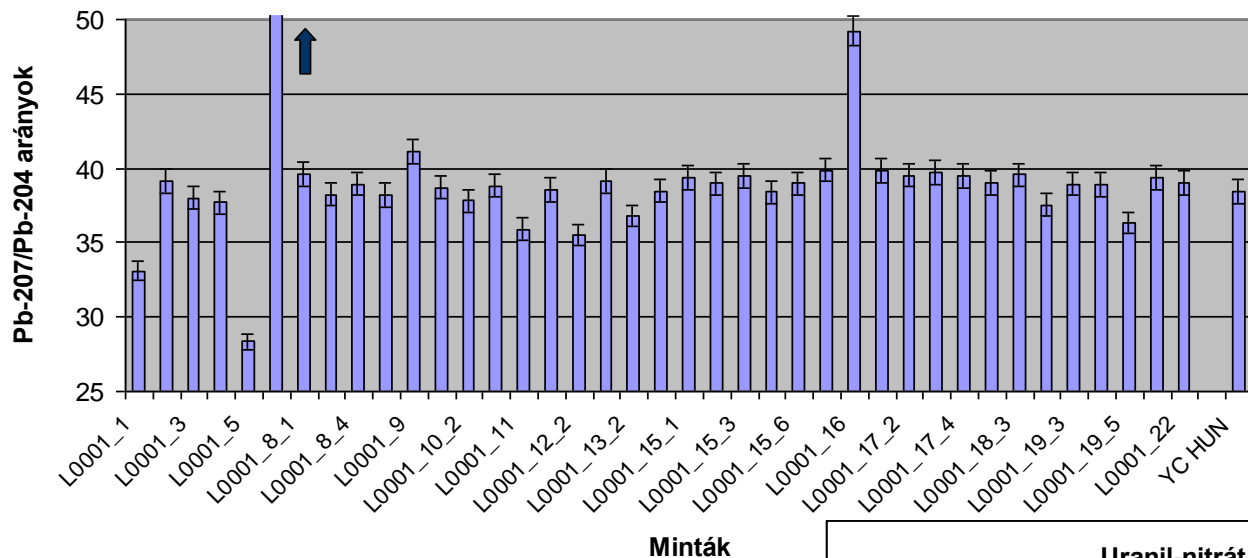
REE profilok



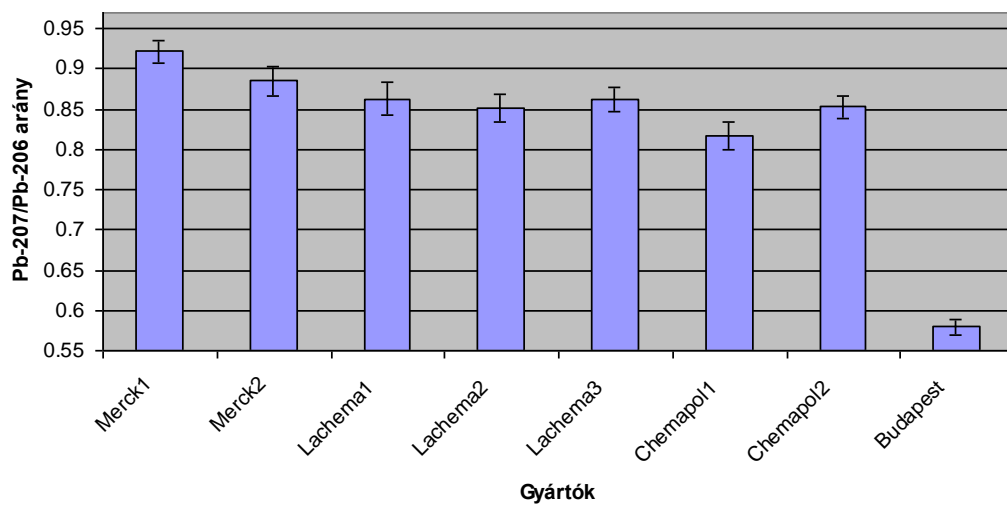


# Vizsgálati eredmények: ICP-MS eredmények – Pb arányok

## Pb-208/Pb-204 arányok



## Uranyl-nitrát minták Pb-207/Pb-206 aránya



# Vizsgálati eredmények: ICP-MS eredmények – gyártási idő

| Minta neve | Gyártási ideje | 68%-os konf. (év) | 95%-os konf. (év) |
|------------|----------------|-------------------|-------------------|
| L0001_1    | 1971.02.01     | 1,16              | 2,32              |
| L0001_2    | 1970.10.26     | 1,31              | 2,61              |
| L0001_3    | 1978.07.14     | 1,07              | 2,12              |
| L0004_3    | 1970.10.10     | 0,9               | 1,78              |
| L0004_4    | 1967.11.08     | 0,9               | 1,8               |
| QN000208   | 1973.07.14     | 0,92              | 1,83              |
| 16         | 1968.12.25     | 1,06              | 2,1               |

## REFERENCIA ANYAGOK

|        |            |      |      |
|--------|------------|------|------|
| cmx4_1 | 2005.02.03 | 0.21 | 0.41 |
| cmx4_2 | 2005.01.16 | 2.27 | 4.52 |
| cmx4_3 | 2003.04.25 | 0.26 | 0.52 |
| RRA    | 2003.09.25 | 0.35 | 0.7  |
| RRB    | 2004.07.28 | 0.29 | 0.58 |

| REFERENCIA | Gyártási idő |
|------------|--------------|
| RRA (2010) | 2003.03.01   |
| RRB (2010) | 2004.01.01   |
| cmx4 (1)   | 2005.01.01   |
| cmx4 (2)   | 2004.10.01   |
| cmx4 (3)   | 2002.10.01   |



# Vizsgálati eredmények: Következtetések

Az anyagok valódi eredetének meghatározása nem volt eredményes. Oka: a dobozok felirata alapján kevés gyártóról van információ, ezért statisztikai okokból egyértelmű összefüggéseket nem lehet levonni az adatok kis száma miatt

## **Megkülönböztetési nehézségek:**

a különböző évjáratokból származó anyagok, ahol az egyes gyártási sarzsok származhatnak más-más gyártási alapanyagból egyes gyártók használhatják ugyanazt a kiindulási alapanyagot és/vagy ugyanazt a gyártástechnológiát

*Szükség lenne:*

- az egyes gyártók technológiai eljárásaira, akár több évtizedre visszamenőleg
- a gyártói beszállítók és alapanyag beszerzés adataira, gyártási idők és sarzsok adataira

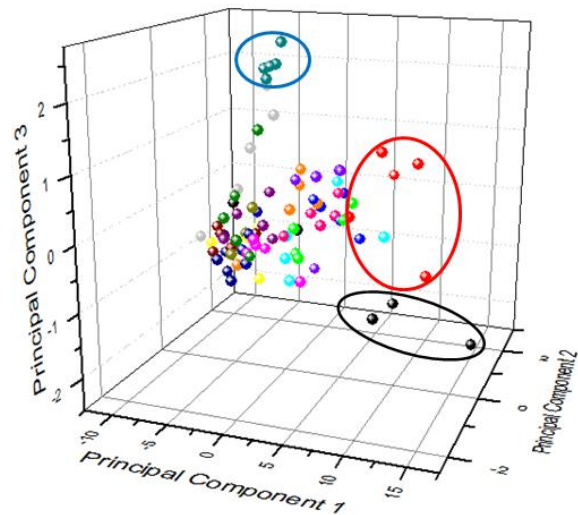
Ilyen gyártói adatbázis nem elérhető.

Gyártástechnológiája sok esetben gyártói titok.

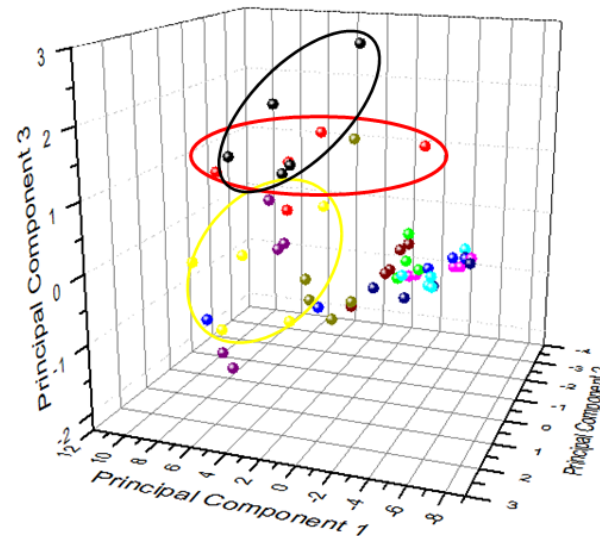
Néhány gyártó már nem létezik és adatai már nem elérhetők.

# LIBS ujjlenyomat spektrumok felvétele és azok kemometriás összevetése

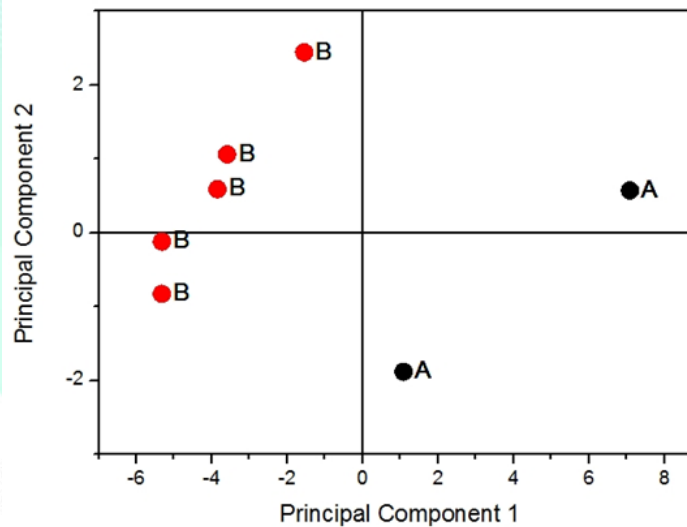
uranyl-acetát PCA



uranyl-nitrát PCA

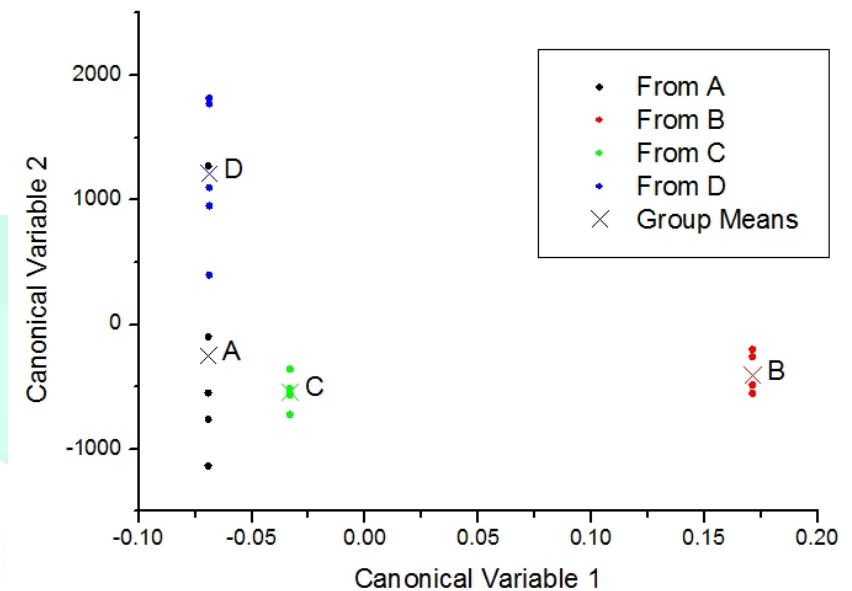
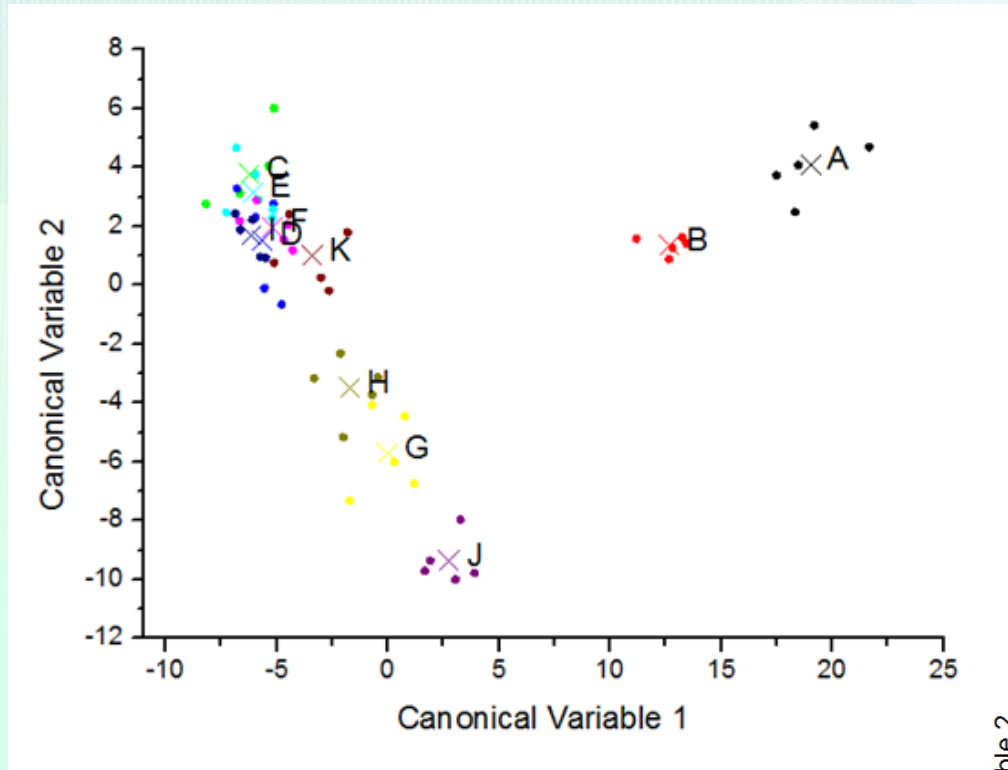


uranyl-szulfát PCA

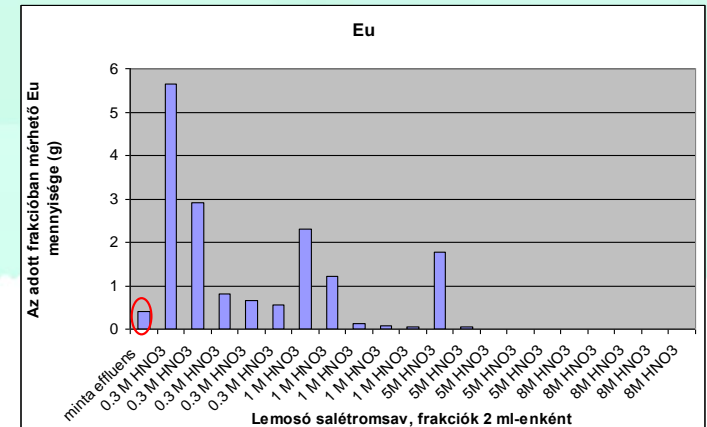
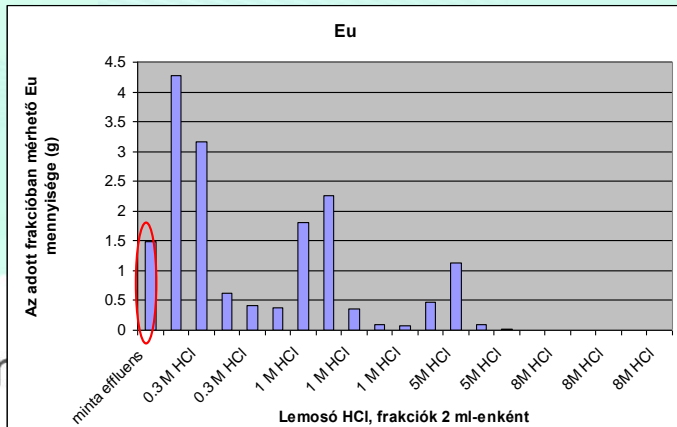
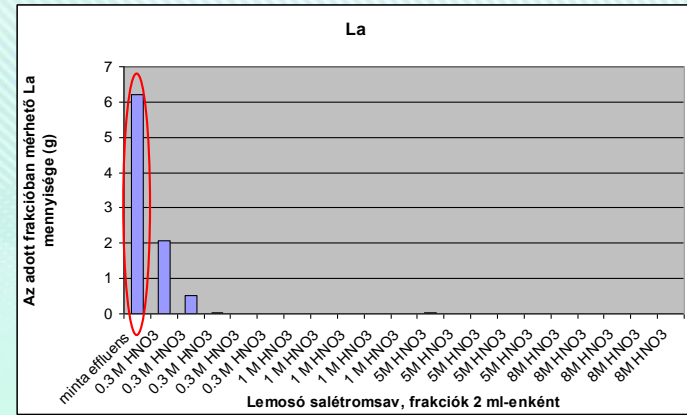
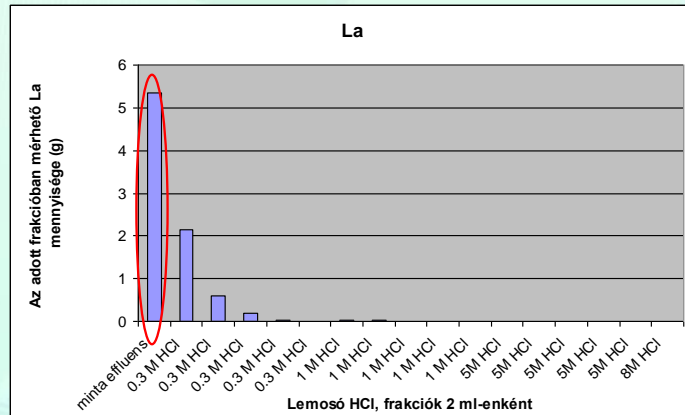
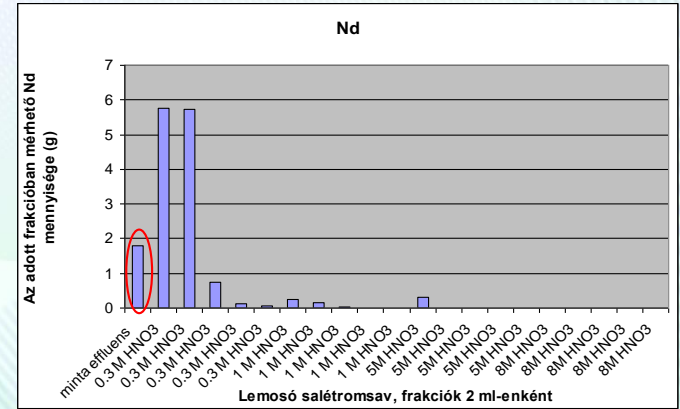
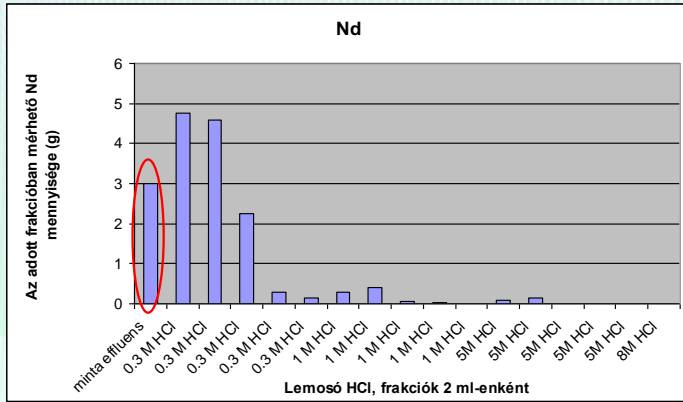




# LIBS ujjlenyomat spektrumok felvétele és azok kemometriás összevetése – diszkriminancia analízis



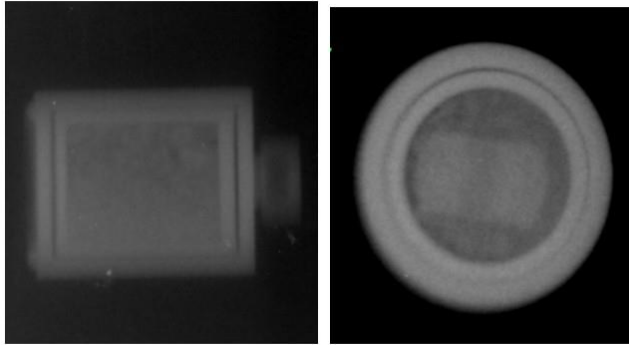
# Módszerfejlesztés ritkaföldfém-profilok pontosabb meghatározásához





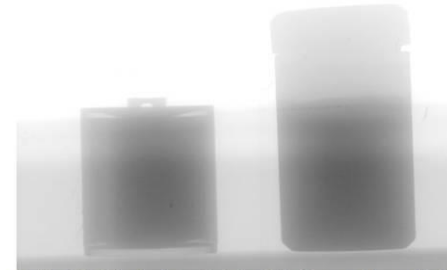
# PuBe források eredetmeghatározása

A LINAC fékezési sugárzásával készített felvételek

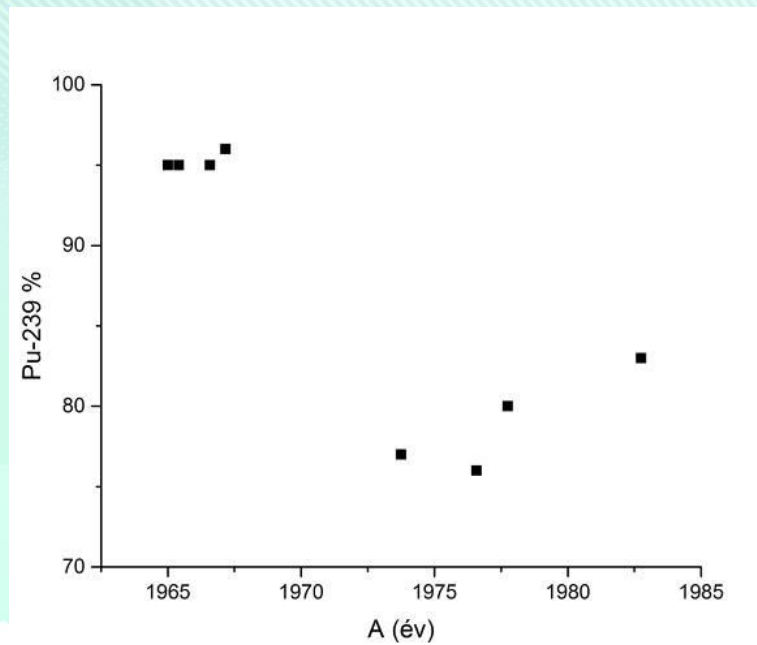
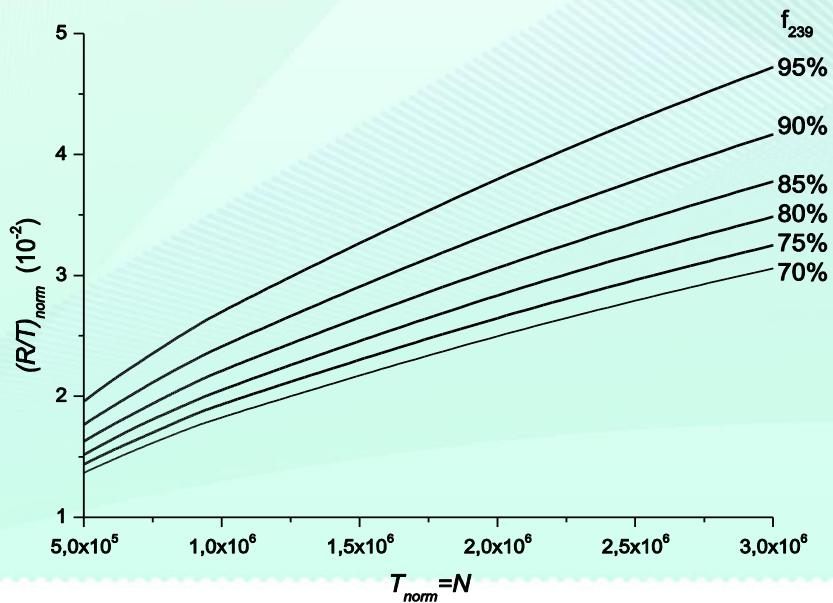


PuBe 407

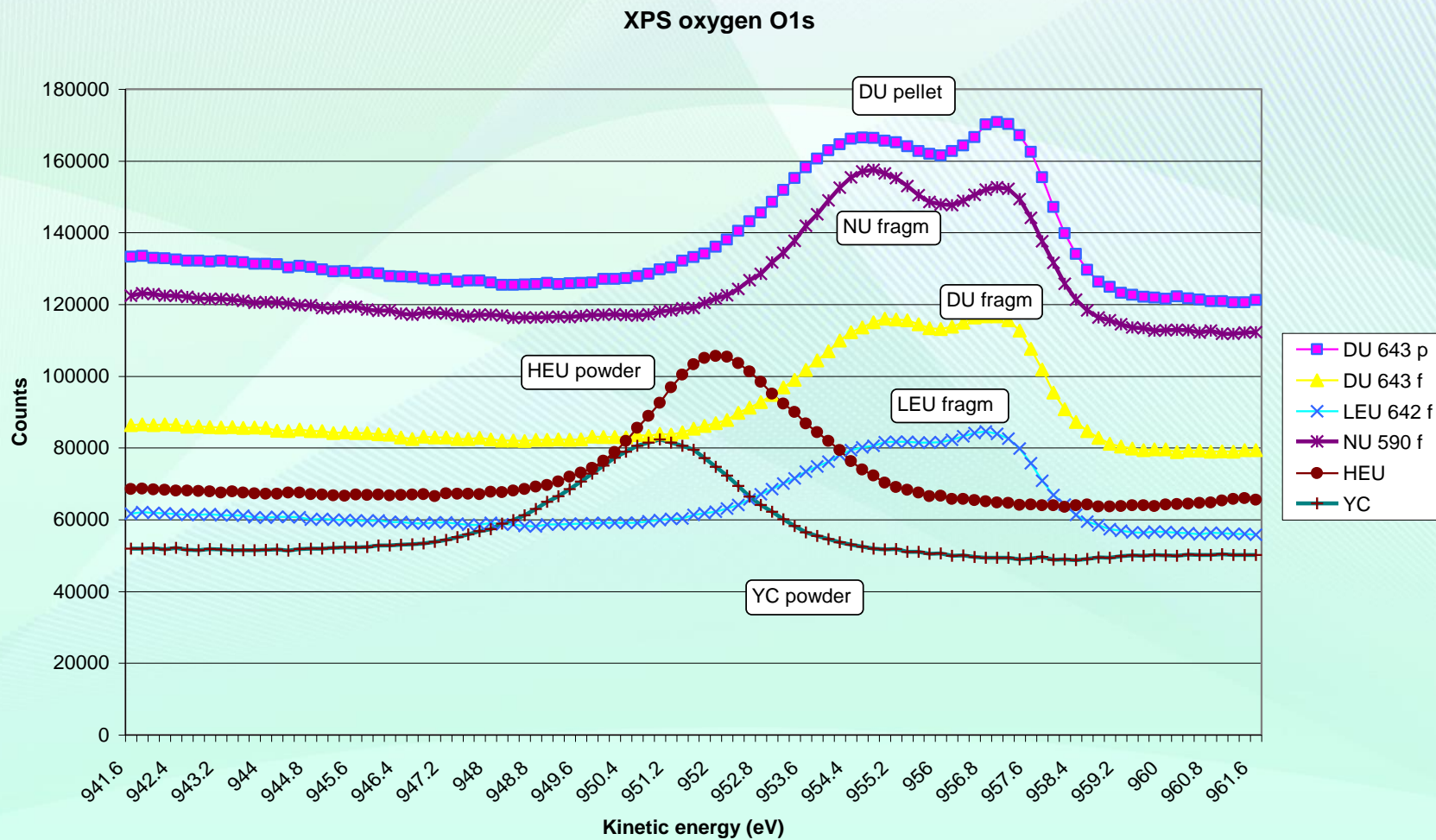
Az AEKI röntgenberendezésével készített felvételek



PuBe 701 (balra) és PuBe 479 ólomtokban (jobbra)



# XPS és AES technikák nukleáris törvényszéki analitikai alkalmazása





# Összefoglalás

- A nukleáris törvényszéki analitikai könyvtár adatbázisának fejlesztése, a program finomítása és tesztelése az adatok betöltésével
- Új típusú nukleáris anyagok elemzése (pl. uranil-nitrát, uranil-acetát, valamint U- és Th-tartalmú laboratóriumi vegyszerek)
- PuBe források lehetséges eredetjelölő paramétereinek vizsgálata
- Új módszer fejlesztése a ritkaföldfémek elválasztására
- Új típusú eredetjelölő paraméterek bevezetése LIBS és XPS/AES vizsgálatokkal
- Kemometriai módszerekkel minták csoportosítása, eredet elkülönítés céljából - LIBS spektrumokra alkalmazva

# Jövőbeli terveink

- A gyártói és gyártástechnológiai információk széleskörű felkutatása és begyűjtése
- Ismert gyártóval és gyártási paraméterekkel rendelkező „referencia” anyagok beszerzése és elemzése
- Kemometriai módszerek kiterjesztése az ígéretes eredetjelölő paraméterekre
- A kemometriai adatelemzés beintegrálása az NNFL könyvtárprogramba



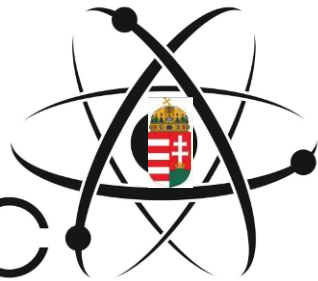
# Köszönetnyilvánítás

Szeretnénk köszönetet mondani Dr. Bíró Tamásnak (MTA EK) és Dr. Surányi Gergelynek (MTA Geofizikai Kutatócsoport) a hasznos szakmai tanácsokért, információkért, számításokért és a munkához nyújtott nélkülözhetetlen segítségükért. Köszönet illeti Dr. Galbács Gábort és csapatát (SZTE) a LIBS mérésekért és kemometriai elemzésért, valamint Bátor Gergőt (Pannon Egyetem) és Fél Kornélt (MTA EK) a könyvtár programjainak finomhangolásáért, az adatok betöltéséért és a program teszteléséért. Köszönet illeti Gonter Katalint (MTA EK) az elektronmikroszkópos mérésekért, Koczog Évát (MTA EK) az FTIR mérésekért, valamint az MTA EK SBL tagjait (Fél Kornél, Henn Bernadett, Táló Katalin, Dr. Völgyesi Péter, Bartha Hajnal, Dr. Kocsonya András, Dr. Lakosi László, Dr. Hlavathy Zoltán) igen hatékony munkájukért és az energiájukért, amit abba fektettek, hogy ez a jelentés elkészülhessen.

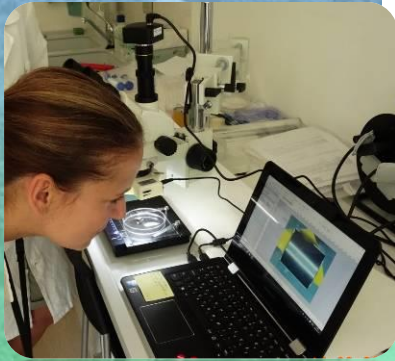




# NUCLEAR FORENSIC LABORATORY



*Köszönöm a megtisztelő figyelmet!*



**CRIME SCENE DO NOT CROSS**