

**Hosszú felezési idejű radionuklidok meghatározása
induktív csatolású plazma tömegspektrometriával**

doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Varga Zsolt

okleveles vegyész

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémia Doktori Iskola
Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia doktori program

A doktori iskola vezetője:

Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

Programvezető:

Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár

Témavezetők:

Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár

Dr. Bíró Tamás, tudományos tanácsadó

Magyar Tudományos Akadémia Izotópkutató Intézet
Budapest, 2007.

Bevezetés, célkitűzések

A hosszú felezési idejű radionuklidok mérését széles körben használják sugárvédelmi célból, kormeghatározásra, környezeti kutatásokra, radioaktív és nukleáris hulladékok minősítésére, radioaktív hulladéktározók ellenőrzésére, nukleáris biztosítéki rendszerrel kapcsolatos vizsgálatokra (safeguards) és lefoglalt (illegálisan birtokolt) nukleáris anyagok jellemzésére.

A hosszú felezési idejű radionuklidokra nincs egységes definíció. Azokat a radionuklidokat (radioaktív nuklidokat) tekintik hosszú felezési idejűnek, amelyek felezési ideje (élettartama) vagy a radioaktív hulladék tárolása és elhelyezése, a környezet tartós elszennyeződése, vagy analitikai (méréstechnikai) szempontból hosszúnak számít. A radioaktív hulladékok esetén megállapodás szerint 30 év az a határ, amely felett a hosszú távú kockázatok és a különleges hulladék-elhelyezési követelmények miatt az adott radionuklid hosszú felezési idejűnek tekinthető. Ez alapján mintegy 60 radionuklid számít hosszú felezési idejűnek. Ezek közé tartozik a természetes eredetű ^{40}K , ^{87}Rb , ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U és ezek néhány leányeleme (például ^{226}Ra és ^{230}Th), valamint több mesterségesen előállított aktivációs (például ^{236}U vagy plutónium-izotópok), illetve hasadási termék (például ^{90}Sr és ^{99}Tc). Az analitikai méréstechnikában már nem ennyire egyértelmű a definíció. 10^2 – 10^5 éves felezési időnél húzódik az a határ, amikor a hagyományosan használt radioanalitikai módszerek esetén már vagy hosszú mérési idő, vagy nagyon jó hatásfokú detektálás szükséges a kis koncentrációban jelen levő radionuklid méréséhez az alacsony fajlagos aktivitás miatt.

Az elmúlt évtizedben a tömegspektrometriás módszereket egyre elterjedtebben használják a hosszú felezési idejű radionuklidok mérésére. Ennek az oka, hogy a készülékfejlesztések révén sikerült az egyes radionuklidok direkt mérésén (számláláson) alapuló tömegspektrometriás módszerekkel olyan alacsony kimutatási határt elérni, amely már a 10^2 – 10^3 év felezési időnél összemérhetővé válik a radioaktív bomlást kísérő sugárzás detektálásán alapuló radioanalitikai módszerekével. Hosszabb felezési idő esetén a radioanalitikai módszerek kimutatási határa egyre kedvezőtlenebbé válik a csökkenő fajlagos aktivitás miatt, így minél hosszabb egy radionuklid felezési ideje, annál célszerűbb tömegspektrometriás detektálást alkalmazni az adott radionuklid mérésére.

A szervetlen tömegspektrometriás módszerek közül az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS) terjedt el leginkább igen alacsony kimutatási határa, megfelelő precizitása, multielemes mérési lehetősége és viszonylag egyszerű üzemeltetése révén. Az ICP-MS berendezések közül is elsősorban a kettős fókuszálású, mágneses szektorral ellátott

Hazai konferencia-előadások és poszterek

Varga Zsolt, Stefánka Zsolt, Bíró Tamás, Radionuklidok elemzése induktív csatolású plazma tömegspektrometriával, *Centenárium Vegyészkonferencia*, Sopron, 2007. május 29 - június 1. (szóbeli előadás)

Varga Zsolt, Stefánka Zsolt, Környezeti transzuránok tömegspektrometriás és radiokémiai analízise, *Őszi Radiokémiai Napok*, Siófok, 2006. október 11-13. (szóbeli előadás)

Varga Zsolt, Stefánka Zsolt, Az induktív csatolású plazma tömegspektrometria felhasználási lehetőségei nukleáris minták analízisére, *IV. Nukleáris Technikai Szimpózium*, Budapest, 2005. december 1-2. (szóbeli előadás)

Varga Zsolt, Vajda Nóra, Stefánka Zsolt, Plutónium meghatározása induktív csatolású plazma tömegspektrometriával, *Őszi Radiokémiai Napok*, Mátraháza, 2005. október 12-14. (szóbeli előadás, Hevesy György Előadói Nívódíj 3. hely)

Varga Zsolt, Myroslav V. Zoriy, J. Sabine Becker, Mintaelőkészítési módszerek ^{226}Ra ásványvizekből induktív csatolású plazma tömegspektrometriával történő meghatározására, *48. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Hajdúszoboszló, 2005. július 4-6. (szóbeli előadás)

Z. Varga, Zoriy, M., Becker, J. S., Mintaelőkészítési módszerek Ra-226 ásványvizekből induktív csatolású plazma tömegspektrometriával történő meghatározására, *III. Nukleáris Technikai Szimpózium*, Budapest, 2004. december 2-3. (szóbeli előadás)

Nemzetközi konferencia-előadások és poszterek

Varga, Z., T. Bíró, Z. Stefánka, Determination of Long-lived Radionuclide Impurities in Uranium-oxide, *29th ESARDA Annual Meeting*, Aix en Provence, Franciaország, 2007. május 22-24. (szóbeli előadás)

Varga, Z., N. Vajda, Z. Stefánka, Applicability of Transuranic Isotope Ratios for Origin Assessment, *29th ESARDA Annual Meeting*, Aix en Provence, Franciaország, 2007. május 22-24. (poszter)

Varga, Z., Z. Stefánka, Ultratrace-Level Environmental Transuranic Analysis by ICP-SFMS for Origin Assessment, *2007 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Taormina, Olaszország, 2007. február 18-23. (szóbeli előadás)

Záray, Gy., Zs. Varga, V. G. Mihucz, E. Tatár, I. Virág, R. van Grieken, M. Kázmer, Investigation of Uranium Pollution in a Former Uranium Mining Area in Hungary, *2007 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Taormina, Olaszország, 2007. február 18-23. (szóbeli előadás)

Varga, Z., Ultra-trace Level Ra-226 Analysis by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *2007 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Taormina, Olaszország, 2007. február 18-23. (poszter)

Varga, Z., G. Surányi, N. Vajda, Z. Stefánka, Assessment of Possible Sources of Artificial Long-Lived Radionuclides in Environmental Samples by Measurement of Isotopic Composition, *10th Environmental Radiochemical Analysis Symposium*, Oxford, Egyesült Királyság, 2006. szeptember 13-15. (poszter)

Varga, Z., G. Suranyi, Z. Stefánka, Environmental long-lived radionuclide analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry and radioanalytical methods, *1st European Chemistry Congress*, Budapest, 2006. augusztus 27-31. (poszter)

Varga, Z., G. Suranyi, N. Vajda, Z. Stefánka, Rapid methods for the determination of long-lived radionuclides in environmental samples by ICP-SFMS and radioanalytical techniques, *15th Radiochemistry Conference*, Marianske Lázně, Csehország, 2006. (szóbeli előadás)

Varga, Z., Stefánka, Z., Rapid sequential methods for separation and pre-concentration of anthropogenic radionuclides followed by a-spectrometry and ICP-SFMS detection, *XII. Italian-Hungarian Spectrochemical Symposium*, Pécs, 2005. október 23-27. (szóbeli előadás)

készülékeket (ICP-SFMS) alkalmazzák a hosszú felezési idejű radionuklidok mérésére a nagy érzékenységnek és alacsony háttérnek köszönhetően. Bár ezekkel a készülékekkel nagyon alacsony kimutatási határ érhető el, a komplex környezeti mintákban igen kis koncentrációban (például aktinidák esetében körülbelül $fg\ g^{-1}$, azaz $10^{-15}\ g\ g^{-1}$ nagyságrendben) jelen levő radionuklidok pontos és megbízható méréséhez megfelelő, sokszor bonyolult mintaelőkészítés szükséges. A mintaelőkészítés célja a mérendő komponensnek a mátrixtól való lehetőség szerint teljes, szelektív elválasztása, mivel ilyen kis koncentráció-tartomány mérésekor a mintában még kis mennyiségben levő elemek is a tömegspektrumban esetlegesen spektrális zavarást, így pozitív mérési hibát okozhatnak.

Doktori (Ph.D.) munkám célja új analitikai módszerek kidolgozása és alkalmazása volt induktív csatolású plazma kettős fókuszálású, mágneses szektorral ellátott tömegspektrometriával (ICP-SFMS) hosszú felezési idejű radionuklidok mérésére. Az értekezés ezen nuklidok alkalmazásának két fő területével foglalkozik. Az első terület a legjelentősebb mesterséges transzurán radionuklidok, a plutónium és amerícium környezeti mintákból történő meghatározására kidolgozott módszereket és alkalmazásaikat mutatja be. A kidolgozott analitikai módszerekkel az irodalomban található eljárásoknál gyorsabban és egyszerűbben határozható meg környezeti minták (talaj, üledék, biológiai minták) plutónium (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu és ^{241}Pu) és amerícium (^{241}Am) koncentrációja és izotóparánya. A módszereket alkalmaztam több különböző helyről származó, transzuránnal erősebben (korábbi atomfegyver kísérleti-telepek, Csernobil) és kevésbé szennyezett (hazai, osztrák és dél-franciaországi) minta analízisére. A kapott eredmények alapján megvizsgáltam a plutónium-szennyezés eredet-meghatározási lehetőségeit különböző izotóparányok ($^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ és $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$) alapján. Több forrásból származó plutónium-szennyezés esetén modell alkalmazásával mennyiségileg meghatároztam az egyes komponensek plutónium-hozzájárulását a vizsgált mintákban, és vizsgáltam a különböző paraméterek hatását az eredmény bizonytalanságára. A környezetbe került plutónium-szennyezés idejének becslésére modellt dolgoztam ki, amelynek alapja a ^{241}Pu ($T_{1/2} = 14,35$ év) és leányeleme, az ^{241}Am ($T_{1/2} = 432,2$ év) arányának időfüggő változása. Ez különösen amiatt fontos, hogy meg lehessen különböztetni korábbi szennyezést (például Csernobil) egy esetleges új keletű kibocsátástól.

Az értekezés második része a hosszú felezési idejű radionuklidok alkalmazási lehetőségeit tárgyalja lefoglalt nukleáris anyagok jellemzése (karakterizálása) céljából. Ezen adatoknak fontos szerepe van az anyag elkobzását követő törvényszéki eljárás során. Módszert dolgoztam ki urán-oxid alapú nukleáris minták gyártási idejének meghatározására

(kormeghatározás) a $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ arány izotóphígításos ICP-SFMS módszerrel történő mérése alapján. A lefoglalt nukleáris minták származási helyének meghatározásához fontos további információt nyújt az, hogy a minta tartalmaz-e korábbi neutron-besugárzásból (újrafeldolgozásból, reprocessálásból) származó uránt. Ebből a célból olyan mintaelőkészítést dolgoztam ki, amely egyetlen mintából teszi lehetővé a kormeghatározás mellett a korábbi neutron-besugárzás (újrafeldolgozás) kimutatását is az ^{236}U és a plutónium-izotópok mérése révén. Mivel a lefoglalt nukleáris minták bizonyítékként szolgálnak a törvényszéki eljárás során, ezért a roncsolásos módszer mellett kvázi-roncsolásmentes lézerablációs ICP-SFMS módszereket is kidolgoztam a gyártási idő és korábbi neutron-besugárzásra (újrafeldolgozásra) jellemző nuklidok meghatározására.

Tudományos eredmények

1. Analitikai módszer kidolgozása a fontosabb plutónium-izotópok (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu és ^{241}Pu) koncentrációjának és izotóparányának meghatározására környezeti mintákból

Új analitikai eljárást dolgoztam ki a fontosabb plutónium-izotópok (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu és ^{241}Pu) koncentrációjának és izotóparányának meghatározására környezeti mintákból (talaj, üledék, biológiai minták) izotóphígításos ICP-SFMS technikával. A minta roncsolását vagy teljes oldását követő szelektív, CaF_2 -alapú csapadékos együttleválasztás és extrakciós kromatográfias elválasztás előnyösen alkalmazható mind ICP-SFMS, mind alfa-spektrometriás meghatározás mintaelőkészítésére. A kifejlesztett CaF_2 alapú együttleválasztás az irodalomban korábban leírt módszereknél gyorsabban és egyszerűbben elvégezhető, hatékonyabban választja el a mérendő elemeket a mátrixtól és a mérés pontosságát hátrányosan befolyásoló, spektrális zavarásokat okozó komponensektől. A csapadékos együttleválasztás jól illeszthető a TEVATM gyantát alkalmazó extrakciós kromatográfias elválasztáshoz. A mintaelőkészítési módszer robusztussága révén nagyobb mintamennyiség feldolgozását, így nagyobb előkoncentrációt tesz lehetővé még bonyolultabb mátrixok (például talaj vagy üledék) esetén is. A módszer kimutatási határa (1 gramm bemérésre vonatkoztatva a ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu és ^{241}Pu izotópokra rendre 0,02 mBq; 9,0 fg g⁻¹; 1,7 fg g⁻¹ illetve 3,1 fg g⁻¹) megfelelő az alacsony aktivitású (például hazai) környezeti minták analízisére. Igazoltam, hogy a kidolgozott mintaelőkészítési módszer alkalmas alfa-spektrometriás meghatározáshoz is.

- Z. Varga, G. Surányi, N. Vajda, Z. Stefánka, Improved sample preparation method for environmental plutonium analysis by ICP-SFMS and alpha-spectrometry, *Journal Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 2007, **274**, 87-94
- Z. Varga, Surányi, G., Vajda, N., Stefánka, Z., Determination of plutonium and americium in environmental samples by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry and alpha spectrometry, *Microchemical Journal*, 2007, **85**, 39-45
- Z. Varga, G. Surányi, N. Vajda, Z. Stefánka, Rapid methods for the determination of long-lived radionuclides in environmental samples by ICP-SFMS and radioanalytical techniques, *Czechoslovakian Journal of Physics*, 2006, **56**. Suppl. D., D177
- Z. Varga, Origin and Release Date Assessment of Environmental Plutonium by Isotopic Composition, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (elfogadva, nyomdában)

Egyéb közlemények

- M. Zoriy, Z. Varga, C. Pickhardt, P. Ostapczuk, R. Hille, L. Halicz, I. Segal, J. S. Becker, Determination of ^{226}Ra at ultratrace level in mineral water samples by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, **7**, 514-518
- Z. Varga, Ultra-trace Level Radium-226 Determination in Sea-Water Samples by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (elfogadva, nyomdában)
- Z. Varga, Preparation and Characterization of Manganese-dioxide Impregnated Resin for Radionuclide Pre-concentration, *Applied Radiation and Isotopes*, 2007, **65**, 1095-1100
- K. Gméling, K. Németh, U. Martin, N. Eby, Z. Varga, Boron Concentrations of Volcanic Fields in Different Geotectonic Settings, *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2007, **159**, 70-84
- Horváth, A. Beck, A. Sárkány, Gy. Stefler, Z. Varga, O. Geszti, L. Tóth, L. Guzzi, Silica-supported Au Nanoparticles Decorated by TiO₂: Formation, Morphology, and CO Oxidation Activity, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 15417-15425
- Varga Zsolt, Myroslav V. Zoriy, J. Sabine Becker, Mintaelőkészítési módszerek ^{226}Ra ásványvizekből induktív csatolású plazma tömegspektrometriával történő meghatározására, *Fizikai Szemle*, 2005/4, 140-143

7. Urán-oxid alapú nukleáris anyagok gyártási idejének meghatározása és korábbi neutron-besugárzás (újrafeldolgozás) kimutatása lézerablációs ICP-SFMS technikával

Kvázi-roncsolásmentes lézerablációs (LA) mintabevitelt alkalmazó ICP-SFMS módszert fejlesztettem ki urán-oxid alapú nukleáris anyagok gyártási idejének meghatározására a $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ arány mérése révén, valamint a korábbi neutron-besugárzásra jellemző nuklidok (^{236}U és plutónium-izotópok) mérésére. A kidolgozott módszerekkel az irodalomban leírt eljárásoknál gyorsabban és egyszerűbben végezhető el az elemzés. További előnye a kidolgozott módszereknek, hogy nem igényelnek kémiai mintaelőkészítést és mindössze néhány mikrogramm mintából elvégezhető a kormeghatározás és a korábbi neutron-besugárzásra jellemző nuklidok mérése. A mennyiségi meghatározáshoz mátrixillesztett kalibrációt és az ún. relatív érzékenységi faktor-módszert alkalmaztam. Megmutattam, hogy a pontos gyártási idő meghatározáshoz szükséges a spektrális interferenciák elválasztása nagyobb felbontás ($R = 4000$) használatával. Bár a kidolgozott lézerablációs módszer ICP-SFMS kimutatási határa mintegy két nagyságrenddel nagyobb, mint a roncsolásos módszeré, mérésekkel igazoltam, hogy megfelelő precizitású gyártási idő határozható meg még fiatal, alacsony dúsítású nukleáris minták esetében is. Lézerablációs ICP-SFMS módszerrel a plutónium-izotópok a spektrális zavaró hatások miatt általában nem mérhetők urán-oxidban, így a korábbi neutron-besugárzás (újrafeldolgozás) legjobb indikátora az ^{236}U jelenléte, amely viszont lézerablációs ICP-SFMS technikával a roncsolásos módszerrel összemérhető kimutatási határral határozható meg.

Publikációs lista

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. Z. Varga, Application of inductively coupled plasma mass spectrometry for low-level environmental Am-241 analysis, *Analytica Chimica Acta*, 2007, **587**, 165-169
2. Z. Varga, G. Surányi, N. Vajda, Z. Stefánka, Rapid sequential determination of americium and plutonium in sediment and soil samples by ICPSFMS and alpha-spectrometry, *Radiochimica Acta*, 2007, **95**, 81-872
3. Z. Varga, Surányi, G., Production date determination of uranium-oxide materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2007, **599**, 16-23

2. Analitikai módszer kidolgozása ^{241}Am környezeti mintákból történő meghatározására ICP-SFMS technikával

Új izotóphígításos ICP-SFMS analitikai módszert dolgoztam ki környezeti minták ^{241}Am koncentrációjának meghatározására, amely az általánosan használt radioanalitikai módszereknél gyorsabban és egyszerűbben végezhető el. Az elért kimutatási határ ($0,86 \text{ fg g}^{-1}$) összemérhető az alfa-spektrometriával elérhető kimutatási határral és mintegy két nagyságrenddel jobb, mint gamma-spektrometria alkalmazása esetén. A módszerfejlesztés során mérésekkel igazoltam, hogy a mintaelőkészítéshez használt CaF_2 -alapú csapadékos együttléválás és extrakciós kromatográfia alkalmas a meghatározás pontosságát és kimutatási határát hátrányosan befolyásoló esetlegesen fellépő spektrális zavarások hatékony eltávolítására. Környezeti minták és hitelesített referenciaanyagok (hazai környezeti minták és biológiai minták) mérésével igazoltam, hogy a módszer alacsony kimutatási határa révén alkalmas kis aktivitású minták mérésére is.

3. Szekvenciális módszer kidolgozása plutónium és ^{241}Am környezeti mintákból történő meghatározására ICP-SFMS technikával

Új analitikai eljárást dolgoztam ki környezeti minták plutónium és ^{241}Am koncentrációjának és izotóparányának egyetlen mintából, szekvenciális módon történő meghatározására izotóphígításos ICP-SFMS módszerrel, amellyel gyorsan, egyszerűen lehet egyetlen mintából elvégezni az elemzést. Igazoltam, hogy a mintaelőkészítéshez alkalmazott CaF_2 -alapú, szelektív csapadékos együttléválás és a tandem-elrendezésű, kétoszlopos extrakciós kromatográfiai elválasztás hatékonyan választja el a mérendő komponenseket a mátrixtól és a mérést zavaró komponensektől. A CaF_2 alapú előkoncentráálás révén az irodalomban leírt hasonló módszerekhez képest javítható a módszer szelektivitása és robusztussága, valamint gyorsabb és egyszerűbb meghatározás valósítható meg. Meghatároztam a módszer kimutatási határát, amely körülbelül $1-10 \text{ fg g}^{-1}$ -nak adódott a vizsgált radionuklidokra. A kapott kimutatási határ – bár kissé magasabb, mint az egyes elemekre optimalizált módszereké – megfelelő a kis aktivitású minták (biológiai minták, hazai környezeti minták) mérésére.

4. Környezeti plutónium-szennyezés eredetének becslésére kidolgozott módszer és modell

Megvizsgáltam a környezeti minták plutónium-szennyezés eredetbecslésének lehetőségeit különböző plutónium izotóparányok ($^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ és $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$) alapján. Ehhez az irodalmi adatok mellett több különböző helyről származó, transzuránnal erősebben (korábbi atomfegyverkísérleti-telepek, Csernobil) és kevésbé szennyezett (hazai és dél-franciaországi) minta mérésével kapott eredményeket használtam fel, amelyeket a környezeti minták mérésére kidolgozott analitikai módszerekkel határoztam meg. Megadtam az eredetbecslésre használható különböző plutónium izotóparányok alkalmazhatósági területeit, és mennyiségileg meghatároztam az egyes izotóparányokkal minimálisan kimutatható szennyezés mértékét a globális kihullásra és a csernobili balesetből származó plutónium mennyiségére vonatkozóan. Kimutattam, hogy a transzurán-szennyezés eredetének becslésére minél több izotóparány mérése szükséges a szennyezők típusának és pontos számának megállapításához, mivel nem megfelelő számú plutóniumizotóp-arány mérése hibás eredetbecsléshez vezethet. A kidolgozott módszert alkalmaztam hazai, osztrák és dél-franciaországi környezeti mintákban levő plutónium-szennyezés eredetének becslésére. A vizsgált mintákban egy kivételével a plutónium-tartalom több mint 98%-ban az 1950-es, 1960-as évek légköri atomfegyver-kísérleteiből származik, Csernobil részesedése 2% alatti. Egy hazai minta plutónium-tartalma viszont döntő többségében (> 95%) a csernobili balesetben kibocsátott transzurán-szennyezéssel megegyező izotóparányú plutóniumot tartalmaz, ami a csernobili baleset hazai inhomogén kihullásával magyarázható.

5. Környezeti plutónium-szennyezés idejének becslésére szolgáló módszer kidolgozása

Módszert dolgoztam ki környezeti mintákban a plutónium-szennyezés idejének (korának) becslésére a rövid felezési idejű ^{241}Pu és a bomlása során keletkező ^{241}Am izotóparány-mérése alapján. A módszer alkalmazhatóságának feltétele, hogy ne következzen be frakcionálódás a két mérendő elem között. Irodalmi adatok és saját mérések révén igazoltam, hogy széles rétegű talaj- és mohaminta esetén a frakcionálódás elhanyagolható, és ezeknek a mintáknak az elemzésével jó becslést lehet adni a szennyezés idejére vonatkozóan. Mérések alapján kimutattam, hogy a hazai, osztrák és dél-franciaországi minták szennyezésének ideje a légköri atomfegyver-

kísérletek 1963-as maximumának felel meg, ami megerősíti az izotóparány-mérésen alapuló eredet-meghatározásra vonatkozó becslést. A hazai, csernobili izotóparányt tartalmazó minta plutónium-szennyezésének ideje az 1986-os balesetnek felel meg, így alátámasztja azt a feltételezést, hogy a transzurán-szennyezés nem egy friss reaktor-eredetű kibocsátás eredménye. A módszer révén lehetőség van a szennyezés idejének pontos meghatározására, ami különösen fontos egy esetlegesen bekövetkező új keletű szennyezés azonosítására és lehetővé teszi az azonos típusú transzurán-szennyezések elkülönítését, mivel ezekben az esetekben az izotóparány-mérésen alapuló pontos eredetbecslés nem alkalmazható.

6. Urán-oxid alapú nukleáris anyagok gyártási idejének meghatározása és korábbi neutron-besugárzás (újrafeldolgozás) kimutatása roncsolásos ICP-SFMS módszerrel

Új analitikai eljárásokat dolgoztam ki urán-oxid alapú nukleáris anyagok gyártási idejének (korának) meghatározására és korábbi neutron-besugárzást követő újrafeldolgozás (reprocessálás) kimutatására ICP-SFMS technikával. A kidolgozott módszerrel az általánosan használt alfa-spektrometriával és termikus ionizációs tömegspektrometriával szemben egyszerűbben, kisebb mintamennyiség felhasználásával, fiatalabb és/vagy alacsonyabb dúsítási fokú urán-minta gyártási ideje határozható meg. A gyártási idő meghatározása a $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ arány nagyprecizitású izotóphígításos ICP-SFMS mérésén alapszik. Az ^{234}U -tartalom pontos meghatározásához a nagy urán-koncentráció miatt tömegszerinti hígítást alkalmaztam, a ^{230}Th mintaelőkészítéséhez kétlépcsős extrakciós kromatográfiás elválasztást dolgoztam ki. Abból a célból, hogy minél kisebb mintamennyiségből minél több információt lehessen kinyerni, a mintaelőkészítést úgy dolgoztam ki, hogy azonos mintából a kormeghatározás mellett egyidejűleg a korábbi neutron-besugárzás (újrafeldolgozás) is kimutatható legyen az ^{236}U és plutónium-izotópok mérése révén. Mérésekkel alátámasztottam, hogy az ^{236}U -tartalom érzékenyebb indikátora a korábbi neutron-besugárzásnak, mint a plutónium-izotópok jelenléte, azonban ha lehetőség van a plutóniumizotóp-arány meghatározására, további információt nyerhetünk a nukleáris anyag eredetéről (például besugárzási körülmények, reaktor típusa), ami a törvényszéki vizsgálatnál fontos kiegészítő adat lehet.