

Mikromérleggel kombinált elektrokémiai radioaktív nyomjelzés technika

Répánszki Réka¹, Kerner Zsolt²
¹Országos Atomenergia Hivatal, ²MTA EK
Repanszki@haea.gov.hu

A kézirat beérkezett: 2016.07.07.

Közlésre elfogadva: 2016.08.08.

Combination of the electrochemical quartz crystal microbalance with radiotracer technique. Quartz crystal microbalance (QCM) is a suitable technique for measuring the modest mass changing on the crystal, but it does not provide any information about the reason of the changing and nothing about the adsorbed ion. It is necessary to combine the QCM with another ion specific method likes the radiotracer technique. Using electrochemistry, the chloride adsorption can be observed which can be verified by β -spectrometry.

EQCM, ^{36}Cl , cyclic voltammogram, in-situ beta spectrometry

A kvarc kristály mikromérleg alkalmas a kvarccal együtt rezgő tömeg kismértékű megváltozásának detektálására, azonban a mérleg nem ad információt a tömegváltozás okáról, az adszorbeálódott anyag fajtáról. Ezért szükséges a módszert anyag specifikus technikákkal, pl. radioaktív nyomjelzéssel (jelen esetben β -spektroszkópiával) kiegészítve alkalmazni. Elektrokémiai mérések lehetőségét kialakítva, könnyen vizsgálhatóvá válik az adszorbeálódott ^{36}Cl kémiai formája is.

EQCM, ^{36}Cl , ciklikus voltammogram, in-situ β -spektrometria

BEVEZETÉS

Az atomerőművek primerköri szerkezeti anyagain felhalmozódó szennyeződés sugárvédelmi, üzemeltetési és hulladékkezelési szempontból is fontos problémát jelent, mivel a felületen több-kevesebb radioaktív és inaktív anyag megkötődhet. A korróziós termékek a hűtőközeggel a reaktor aktív zónájába kerülve, a neutronsugárzás hatására felaktiválódhatnak, és radioaktív kobalt, nikkelt, vas, mangán és ezüst formájában a szerkezeti anyagokon kirakódhatnak. Üzemzavar esetén, a kazetták, fűtőelemek szivárgása során további szennyeződések fordulhatnak elő, főként hasadási termékek és urán, oldott vagy kolloid formában. Minden erőműben bizonyos üzemidő elteltével, a korróziós-eróziós folyamatok miatt egyes berendezéseket tisztítani, javítani, esetlegesen cserélni kell.

A Paksi Atomerőmű üzemelése során, a 2. blokkon a korróziós folyamatok felgyorsultak, ezek termékei a kör legmelegebb pontján, a reaktorzónában rakódtak ki. 2003 áprilisában, a leállított reaktor tervszerű éves karbantartásának idején a lerakódásokkal szennyezett kazettákat kémiai tisztításnak vetették alá, mely során az utolsó tisztítási sorozatban történt súlyos üzemzavar miatt a teljes primer kör elszennyeződött. Ekkor a tisztítás munkaterületének használt egyes akna, a reaktor és a pihentető medence is azonos hűtőkörön voltak.

Az események után fordult az érdeklődés a hasadási és korróziós termékek lerakódása felé, mely normál üzemmenet, átrakási, rakodási, raktározási folyamatok során is fontos lehet a felületi aktivitás becslése és a személyi sugárvédelem szempontjából [1, 2].

AZ ALKALMAZOTT MÉRÉSTECHNIKA ELMÉLETI HÁTTERE

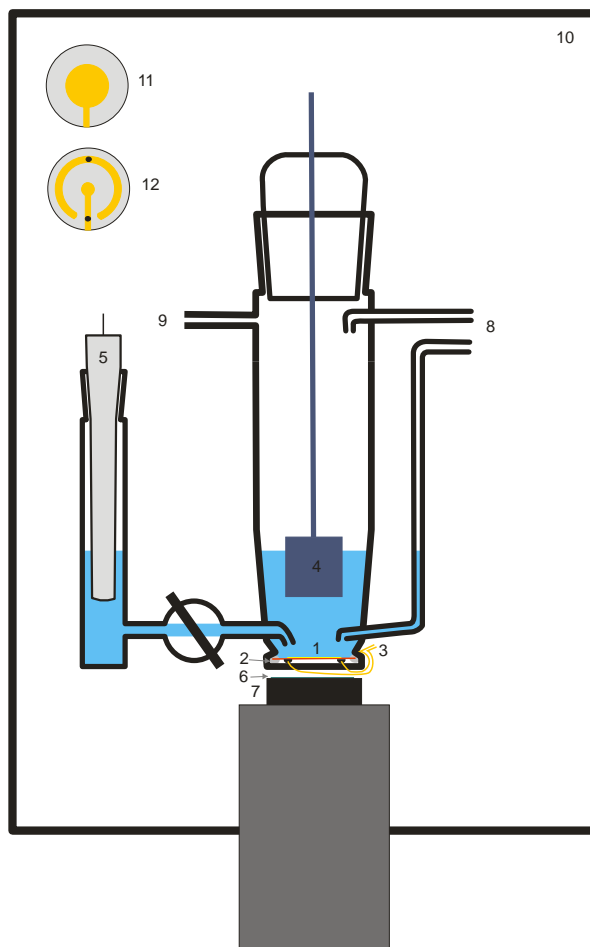
Ismert, sikerrel alkalmazott technika az in-situ elektrokémiai nyomjelzés. Ennek legegyszerűbb változatában a minta egy vékony fólia, melynek egyik oldalát a vizsgált fémrel vonják be, ami elektródként is funkcionál [3]. Az oldat egy vagy több komponense radioaktív, tipikusan β - vagy α -sugárzó. A fólia alatt elhelyezett detektor segítségével mérhető a fémrétegen lévő (adszorbeált, levált stb.) aktív anyag mennyisége. Az oldat sugárzása adja a háttérrel, mely jó esetben kisebb aktivitású a vizsgált mintához képest, illetve kisebb intenzitást ad a detektorra, mint a jó hatásfokkal mérhető adszorptívum. A módszerrel lehetőség van az adszorpció tanulmányozására 10^{-6} - 10^{-4} mol/dm³ koncentráció-tartományban, <1% felület borítottság mellett. Ezekre a koncentrációkra más mérésekből csak extrapolációval lehet következtetni.

A mérőrendszer

Olyan mérőcellát építettünk (1. ábra), amelyben fólia helyett egy vékony kvarckristály van, így az aktivitásmérés mellett tömegváltozás mérésére is lehetőség van. Az alul nyitott üvegedénybe rugalmas szilikongumi ragasztóval rögzítettük a kvarc kristály lapkát. A kristály hátoldalán (alsó oldalán) található párolt arany kontaktushoz szénpasztával 0,05 mm átmérőjű arany huzalokat rögzítettünk, és ezzel a kristályt az oszcillátorhoz csatlakoztattuk. A detektort a kristály alatt kb. 5 mm-re helyeztük el. A fotoelektron-sokszorozó ablakára szilikonolajjal rögzítettük a szcintillátor lapkát. A cellát fénymentesen záró, földelt Faraday-kalitkában helyeztük el. Mérés előtt az oldatot 99,996% tisztaságú argon gáz átbuborékolásával oxigénmentesítettük, mérés közben pedig argont áramoltattunk az oldat fölött. Az elektrokémiai méréshez hagyományos háromelektrodos elrendezést alakítottunk ki. A munkaelektrodunk a kvarcra párologtatott aranyréteg. (Ehhez az oszcillátoron keresztül csatlakoztunk.) A referenciaelektrodot – egy telített kalomel elektrodot – egy üvegcsappal elválasztott külön térrészben helyeztük el, hogy az elektródból esetleg szivárgó kálium-klorid ne szennyezhesse az oldatot. A referenciaelektrodot egy perklórsav oldattal feltöltött Luggin-kapilláris kapcsolta a cellához. Az ellenelektrodként használt kb. 4 cm² felületű platínamezt a cella belsejében, a munkaelektroddal szemben rögzítettük. Előnye, hogy nagy áramok is átvezethetők így a cellán, viszont az ellenelektrodon képződő termékek (pl. oxigén) szennyeznek az oldatot. Továbbá a kvarckristály és az ellenelektrod között fellépő kapacitív csatolás elhangolja a rezgőkört. Ezért a platínamezt a demonstrációs kísérletek során egy platinahuzalra cseréltük.

A mérőrendszer az alábbi eszközöket tartalmazza:

- Stanford Research Systems STM25 típusú – frekvenciaszámlálót, oszcillátort és 1,3 cm² felületen, 100 nm aranyréteggel ellátott, 2,5 cm átmérőjű AT vágású kvarckristály lapkát tartalmazó – EQCM mérőberendezés
- NDI 65/25 szcintillációs mérőfej 20 mm átmérőjű, 0,5 mm vastag béta-plasztik szcintillátorral (Gamma Műszaki Zrt.)
- EF453 potenciosztát (Elektroflex kft., Szeged)
- házi készítésű üvegcella



1. ábra: A kombinált elektrokémiai mikromérleges-nyomjelzéses mérőcella vázlata. 1/ rezgő kvarclap arany réteggel, 2/ rugalmas ragasztás, 3/ 0,05 mm átmérőjű arany vezetékek, 4/ platina lemez ellenelektrod, 5/ telített kalomel referenciaelektrod, 6/ plastik szcintillátor, 7/ fotoelektron sokszorozó, 8/ gázbevezetések, 9/ gázkivezetés, 10/ fényszigetelt Faraday-kalitka, 11/ kvarclap felső oldala (munkaelektrod), 12/ kvarclap alsó oldala (rezgőkör hozzávetései)

A vizsgált β -sugárzó ionok

A fontosabb, mérhető tiszta β -sugárzó nuklidok tulajdonságait (felezési idő, maximális β -energia) az 1. táblázat foglalja össze. Meghatároztuk, hogy a minta oldattal érintkező felületéről a detektor felé haladó elektronok hány százaléka jut át a 0,025 cm vastagságú kvarcon és a 0,5 cm vastagságú levegőrétegen (I/I_0) a következő, béta-sugárzásra még monoenergiás esetben is csak közelítőleg érvényes az alábbi összefüggés segítségével:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-0,693 \frac{\sum x_i \rho_i}{d_{1/2}}\right)$$

ahol $d_{1/2}$ az adott energiájú sugárzásra jellemző, felületi sűrűség dimenzióban [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$] kifejezett felezési rétegvastagság, x_i az egyes rétegek vastagsága [cm], ρ_i a sűrűsége [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$].

1. táblázat. Néhány fontosabb, gamma sugárzás nélküli β -bomló nuklid jellemző nukleáris adatai (* természetes radioaktív izotóp)

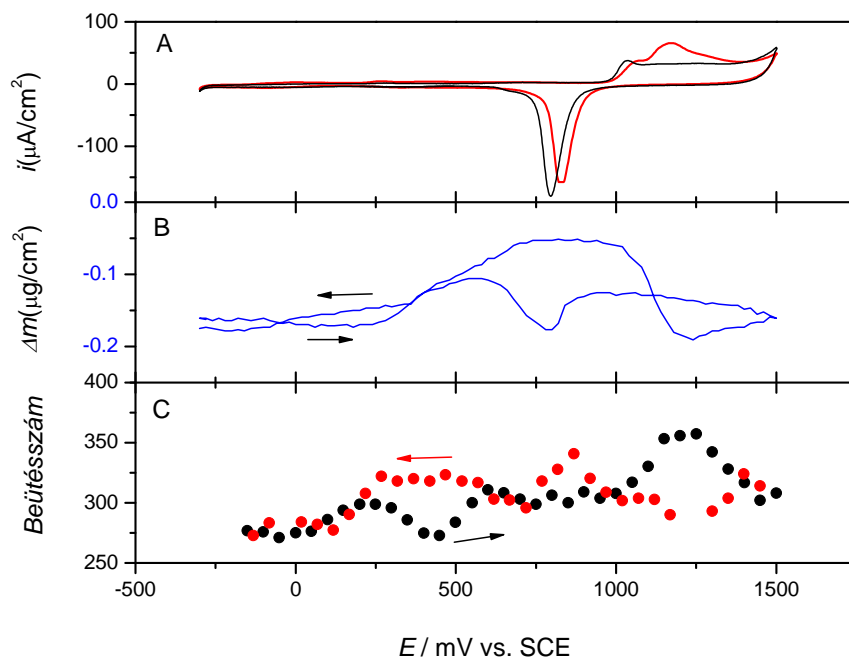
Nuklid	$t_{1/2}$	$E_{\beta, max}$ [MeV]	Tömegabszorpciós együttható μ , [cm ² g ⁻¹]	Felezési rétegvastagság $d_{1/2}$, [g cm ⁻²]	I/I_0 , [%]
¹⁴ C*	5730 év	0,155 (β^- 100%)	261	0,0025	< 0,0001
³² P	14,3 nap	1,718 (β^- 100%)	10,8	0,064	48,5
³⁵ S	87,4 nap	0,167 (β^- 100%)	243	0,0028	< 0,0001
³⁶ Cl	$3,1 \cdot 10^5$ év	0,714 (β^- 98,3%)	34,4	0,020	9,88
⁴⁵ Ca	165 nap	0,254 (β^- 100%)	128	0,0051	< 0,0001
⁹⁰ Sr	28 év	0,54 (β^- 100%)	49,9	0,0139	3,52
⁹⁰ Y	64,2 óra	2,25 (β^- 100%)	7,5	0,093	60,6
²⁰⁴ Tl	3,8 év	0,765 (β^- 98%)	31,4	0,022	12,2

Látható, hogy a 0,5 MeV-nél kisebb energiájú sugárzás gyakorlatilag teljesen elnyelődik a kvarcon, így az ilyen nuklidok nem mérhetőek ebben az elrendezésben. Jól mérhető viszont a ³⁶Cl, a ³²P, ⁹⁰Y, a ²⁰⁴Tl és mérhető még a ⁹⁰Sr is, bár felezési rétegvastagsága miatt leányeleme, az ⁹⁰Y is megjelenik a mérésben.

A MÉRŐRENDSZER TESZTELÉSE

A kombinált elektrokémiai - nyomjelzéses mikromérleges mérési eljárást egy jól ismert, jelentős irodalommal rendelkező elektrokémiai rendszerrel vizsgáltuk, kloridionok adszorpcióját vizsgáltuk arany felületen perklórsav oldatból [4]. 0,1 mol / dm³ perklórsav oldathoz Na³⁶Cl-t adtunk 0,1 mmol/dm³ koncentrációban és mértük a beütésszámot valamint a rezgési frekvenciát az aranyelektród potenciáljának függvényében.

A három részből (A, B, C) álló 2. ábrán megfigyelhető, hogy klorid-ionok jelenlétében megváltozik a voltammogram alakja, az arany oxidációs tartományában megnő az áram, és eltolódik az arany redukciós csúcsa katódos irányban. A B ábrán látható, hogy anódos potenciálváltoztatás közben nő az adszorbeált tömeg, majd az oxidációs tartományban csökken. Az arany oxidációja közben ismét enyhe tömegnövekedés tapasztalható. Katódos irányban az arany redukciójakor az adszorbeált anyag ismét elhagyja a felületet, majd az átalakult felületen újból megkötődik. 500 mV-nál lassan a kiindulási értékre csökken a tömeg.



2. ábra: Adszorpciós kísérlet aranyelektrodon. A: ciklikus voltammogram 1mV/s sebességgel mérve perklórsav-oldatban (—) és klorid-ionok jelenlétében (---). B: az adszorbeált tömeg változása (EQCM). C: az adszorbeált klorid mennyiségének változása (beütésszám), anódos (•) és katódos (•) irányú potenciálváltoztatás közben.

A potenciálváltoztatás sebessége 1 mV/s, mintavételezési idő 48 s. A béta intenzitás mérése (C ábra) alapján megállapítható, hogy anódos irányban fokozatos $^{36}\text{Cl}^-$ adszorpciója történik, de 400 mV körül megjelenik egy minimum. Az arany oxidációs tartományában megjelenő áramcsúcs után a felületen lévő klorid mennyisége csökken. Katódos irányban az aranyoxidáció tartományát elhagyva nő, majd az arany redukójakor csökken a felületen jelenlévő klorid mennyisége. Látható, hogy a tömeg és a beütésszám görbék lefutása különböző. Az arany oxidációjának kezdetekor erős tömegcsökkenés figyelhető meg, de a megkötődött klorid mennyisége egyértelműen növekszik. Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy ekkor a nagyobb tömegű perklorát-ionok kisebb klorid-ionokra cserélődnek. A bemutatott mérés demonstrálja, hogy az eljárás alkalmas az adszorpciós folyamatok részletes tanulmányozására. ^{36}Cl nyomjelzéssel vizsgálható a klorid-ionok szerkezeti anyagok (acélok, cirkónium ötvözetek) felületén bekövetkező adszorpciója, ami erőművi körülmények között fontos kérdés, ugyanis a felületen megkötődő klorid-ionok elősegíthetik az ausztenites acélok feszültségkorrózióját. Esetleg szélsőséges esetekben a cirkónium-ötvözetek lokális korróziójához is vezethetnek, valamit az adszorpciós folyamatoknak szerepük lehet a reaktor indítása során a primer körüli hőhordozóban mérhető klorid-koncentráció maximum kialakulásában. Az adott kísérleti elrendezésben mérhető még egyéb β -sugárzó izotóp is, mint például ^{32}P , ^{90}Y , ^{204}Tl és ^{90}Sr .

KONKLÚZIÓ

Munkánk célja az volt, hogy alkalmas mérőrendszert építsünk a β -sugárzó izotópok, főleg a ^{36}Cl ionok számára ahol az adszorbeálódott tömeg mérése és az elektrokémiai vizsgálatok mellett az akkumulálódott ion is azonosíthatóvá válik. A mérőrendszer alkalmasságát egy irodalmilag jól definiált példával demonstráltuk. Továbbiakban a kloridion adszorpciót a

kvarcra felvitt különböző primerkörü szerkezeti anyagokon is vizsgálni lehet, ezzel plusz információt szolgáltatva a korróziós folyamatok leírásához.

Azonban a berendezést további β -sugárzó izotópok mérésére is alkalmassá lehet tenni egy másik AT metszésű 10MHz-es kvarc lapka használatával, mely a jelenlegi 0,025 cm vastagság helyett a harmada, 0,008 cm lenne, így a 0,5 MeV-nél kisebb energiájú sugárzások is átjutnának a kvarc rétegen, és ezzel mérhetőkké válnának. Mivel elsődleges cél a szennyező ionok, főleg a korróziós, és hasadási termékek adszorpciójának vizsgálata lenne, gondolva itt a γ -sugárzó izotópokra, ezekhez azonban további, de nagyobb volumenű átalakítást igényelne a mérőegység. A nagyenergiájú foton-sugárzó izotópok mérés technikailag más módszert követelnének meg, az ólomárnyékolás és egy gamma-detektor beépítése is változtatna a mérések jelenlegi kivitelezésén, a kiértékelés során pedig a hatásfok gyengülése okozna megoldandó problémát.

IRODALOM

- [1] R. Répánszki, Zs. Kerner, G. Nagy: Adsorption (2007) 13 pp201-207
- [2] R. Répánszki, Zs. Kerner: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (2011) vol. 288 Issue 3. pp729-733
- [3] K. Varga, E. Maleczki, E. Házi, G. Horányi: Electrochimica Acta (1990) 35 p817
- [4] R. Buják, K. Varga: Electrochimica Acta (2006) 52 pp332-341

A pályamű a SOMOS Alapítvány támogatásával készült.