

NEHEZEN MÉRHETŐ RADIONUKLIDOK MEGHATÁROZÁSA ACÉLBAN: EGY NEMZETKÖZI JÁRTASSÁGI VIZSGÁLAT TAPASZTALATAI

**Papp István¹, Vajda Nóra^{1,2}, Molnár Zsuzsa², Nemes Zoltán¹,
Zákány Loránd¹, Osváth Szabolcs³**

¹ Isotoptech Zrt. Bem tér 18/C, 4026 Debrecen

² Radanal Kft., Konkoly-Thege M. út 29-33, 1121 Budapest

*³ Nemzeti Népegészségügyi és Gyógyszerészeti Központ, Albert
Flórián út 3/A., 1097 Budapest*

„MoNi 2024” projekt (NKS-495)

Az összemérési gyakorlat célja: a leszerelési anyagvizsgálatok (és egyéb radioaktív hulladékok) minőségbiztosítása

Szervezők:

- Nordic Nuclear Safety Research (NKS) (Roskilde, Dánia)
- VTT Technical Research Centre (Helsinki, Finnország)

Résztvevők: 10 laboratórium, 8 országból

Előzmények:

- DTM Decom I-III. projektek (NKS-429, NKS-441, NKS-457)
- RESINA 2020-2023 projektek

Vizsgált anyagminta: felaktiválódott rozsdamentes acél (leszerelt reaktor szerkezeti anyag)

Vizsgált radionuklidok: ^{59}Ni , ^{93}Mo , (^{55}Fe , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{93}Zr , $^{93\text{m}}\text{Nb}$, ^{94}Nb , ^{93}Mo , $\text{Sb}(?)$, ...)

Statisztikai kiértékelés: ISO 13528 (2022) szabvány szerint.

A projekt során vizsgált radionuklidok

nuklid	bomlás típusa	E (keV)	t1/2
⁵⁵ Fe	ϵ	5.9 (Mn K α)	2.76 év
⁶⁰ Co	β^-	1173; 1332	5.27 év
⁵⁹ Ni	ϵ , β^+	6.9 (Co K α)	76 ezer év
⁶³ Ni	β^-	67	98.7 év
⁹³ Zr	β^-	16.6 (Nb K α); 18.97 (Nb K β)	1.61 millió év
^{93m} Nb	I.C.	16.6 (Nb K α)	16.12 év
⁹⁴ Nb	β^-	702.6	20300 év
⁹³ Mo	ϵ	16.6 (Nb K α)	4839 év

(forrás: <http://www.lnhb.fr/Laraweb/>)

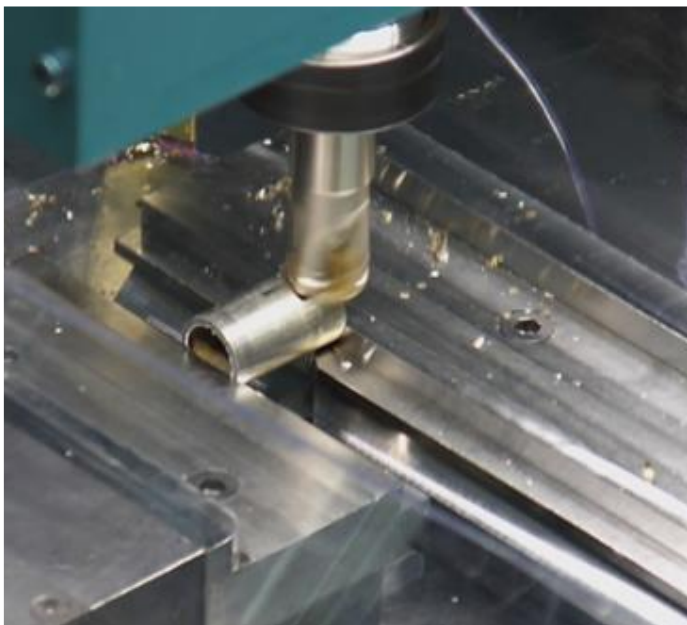
A vizsgált aktivált acél minta jellemzői

Dózisteljesítmény: $\sim 1 \text{ mS} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (1 cm távolságban)

Összetétel: $\sim 70\% \text{ Fe}$; $20\% \text{ Cr}$; $9,8\% \text{ Ni}$; $\sim 1,7\% \text{ Mn}$; $0,2\% \text{ Mo}$; $\sim 800 \text{ ppm Co}$; $\sim 1000 \text{ ppm Nb}$;

Kiszállítás: királyvizes oldat aliquot-ok ($\sim 7 \text{ g}$)

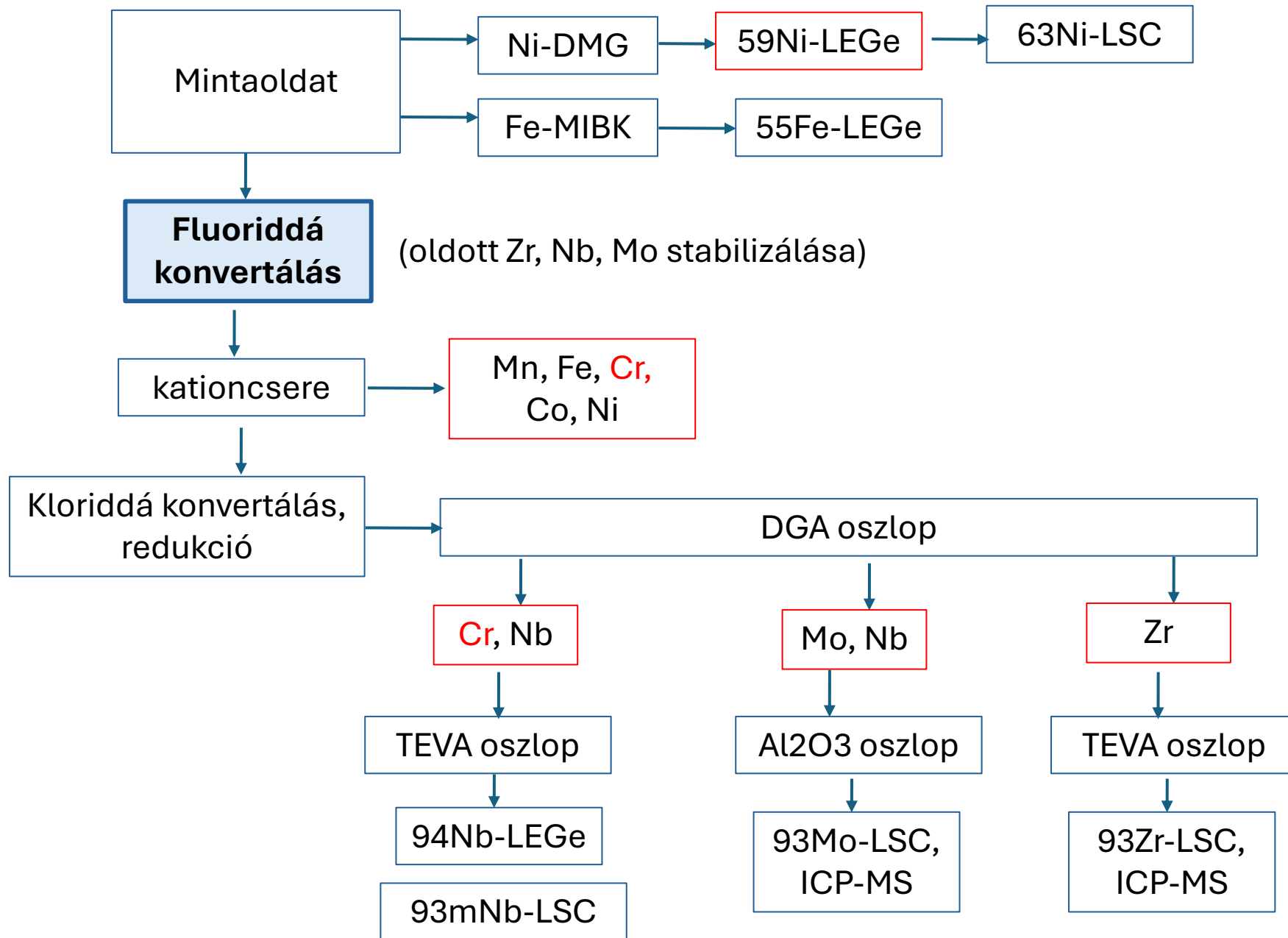
Homogenitás vizsgálat: ^{60}Co alapján



Kihívások:

- ^{59}Ni és ^{93}Mo elektronbefogók, a leányelemek röntgensugárzása által detektálhatók
- ^{59}Ni nem mérhető LSC-vel ^{63}Ni jelenlétében
- ^{59}Ni standardok drágák, ^{93}Mo standard nem elérhető a kereskedelemben
- Zr, Nb, Mo hidrolízise
- ^{93}Mo elválasztása a kémiaiilag hasonló Nb-tól és Zr-tól.
- ^{93}Zr elválasztása a természetes Nb-tól (100% ^{93}Nb)

Elválasztás- és mérés technika



⁹³Mo, ⁹³Zr, ⁹⁴Nb, ^{93m}Nb meghatározása
leszerelési acélmintában
nemzetközi összemérésben (2024)

Co-60	Activity concentration [Bq/g]	k=2 uncertainty [Bq/g]
Replicate 1	5,76E+05	3,17E+04
Replicate 2	5,59E+05	3,29E+04
Replicate 3	5,99E+05	3,53E+04
FINAL result	5,78E+05	3,97E+04

Ni-63	Yield (%)	k=2 uncertainty (%)	Activity concentration [Bq/g]	k=2 uncertainty [Bq/g]
Replicate 1	63	5	5,71E+05	5,78E+04
Replicate 2	58	5	5,73E+05	5,78E+04
Replicate 3	50	2	6,63E+05	6,70E+04
FINAL result			6,03E+05	6,09E+04

Ni-59	Yield (%)	k=2 uncertainty (%)	Activity concentration [Bq/g]	k=2 uncertainty [Bq/g]
Replicate 1	50	2	4,11E+04	5,25E+03
Replicate 2				
Replicate 3				
FINAL result	50	2	4,11E+04	5,25E+03

Mo-93	Yield (%)	k=2 uncertainty (%)	Activity concentration [Bq/g]	k=2 uncertainty [Bq/g]	
Replicate 1	87	3,2	1,91E+01	3,69E+00	LSC
Replicate 2	71	2,8	3,12E+01	4,67E+00	LSC
Replicate 3					
FINAL result			2,51E+01	8,56E+00	

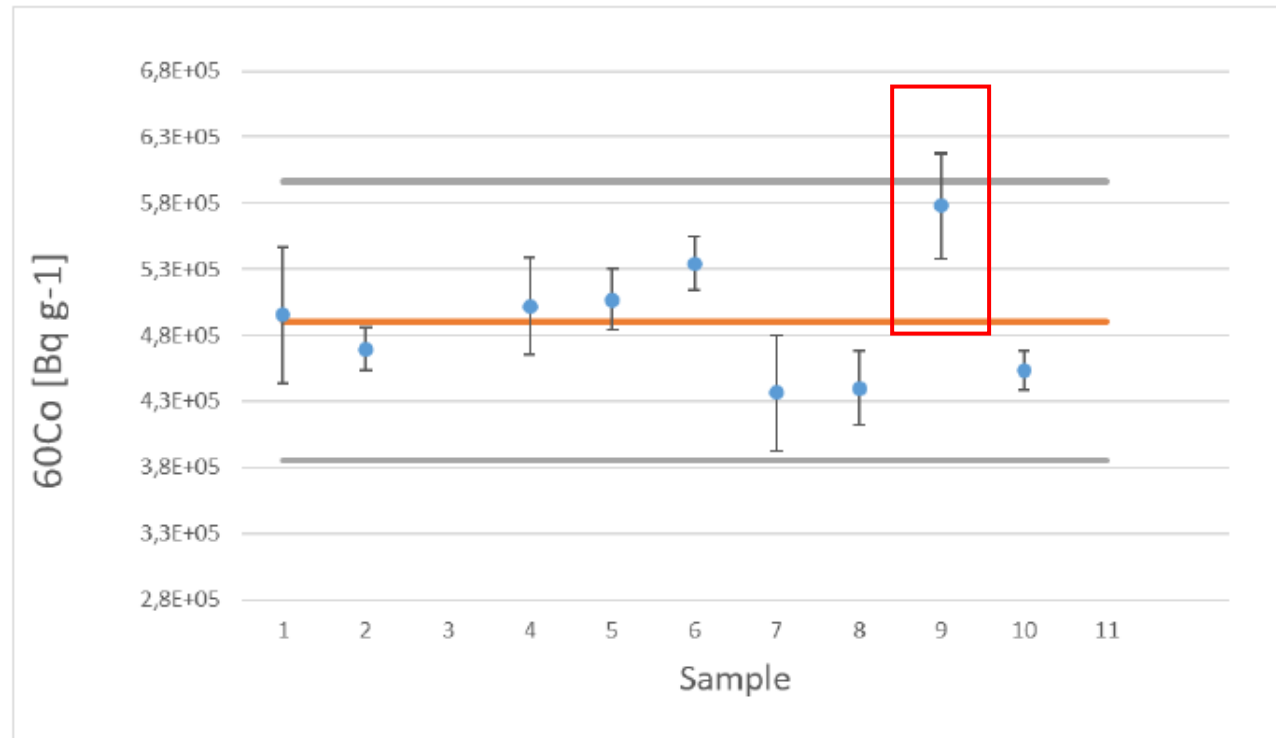
Zr-93	Yield (%)	k=2 uncertainty (%)	Activity concentration [Bq/g]	k=2 uncertainty [Bq/g]	
Replicate 1	41	1,2	4,81E+00	1,47E+00	ICP-MS
Replicate 2	47	1,5	8,53E+00	1,77E+00	ICP-MS
Replicate 3	47	1,5	4,44E+00	2,25E+00	LSC
FINAL result			5,93E+00	2,26E+00	

Nb-94	Yield (%)	k=2 uncertainty (%)	Activity concentration [Bq/g]	k=2 uncertainty [Bq/g]
Replicate 1	61	2,4	9,82E+01	9,60E+00
Replicate 2	44	2,3	1,05E+02	1,08E+01
Replicate 3				
FINAL result			1,02E+02	9,89E+00

Co-60

Statistical analysis

- 9 entries
- Assigned value with robust standard deviation (k=1)
 $4,91\text{E}05 \pm 5,27\text{E}04 \text{ Bq/g}$
- Z score using robust standard deviation (10,7 %)



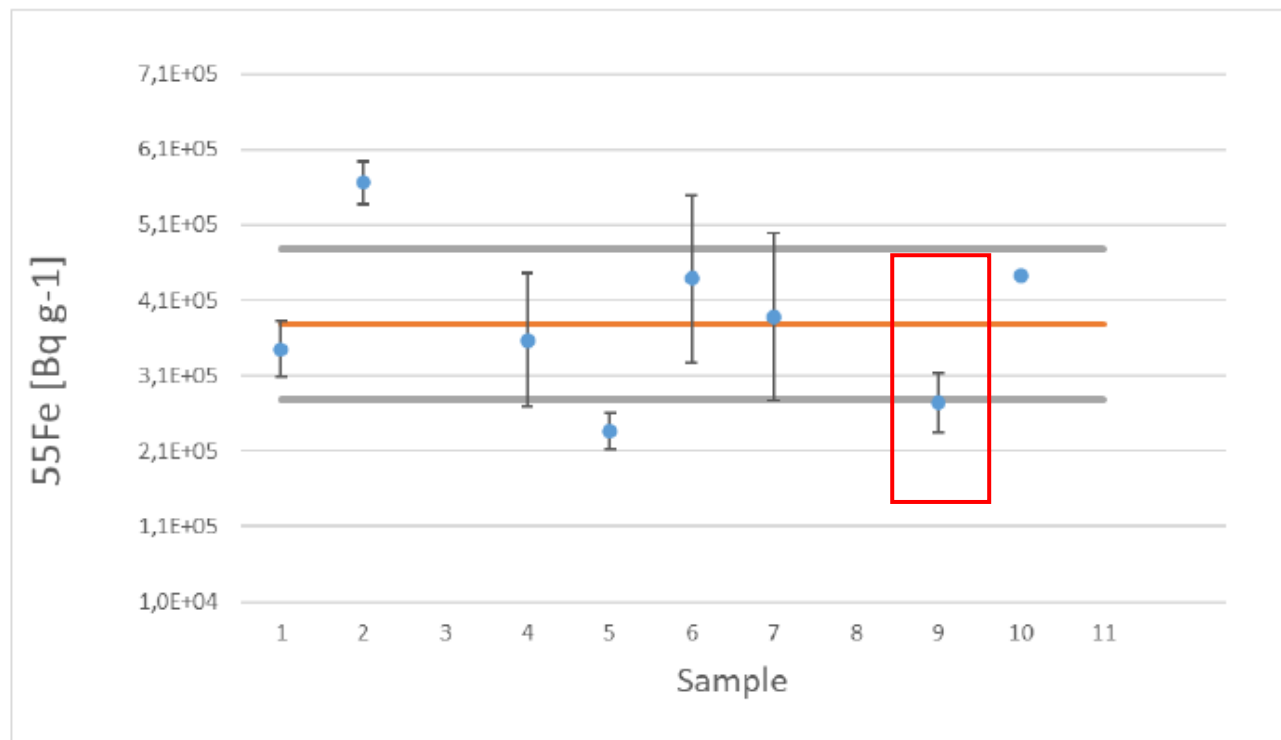
Sample #	Z score
1	0,1
2	0,4
3	
4	0,2
5	0,3
6	0,8
7	1,0
8	1,0
9	1,7
10	0,7

Z score	Analysis result
$z \leq 2.0$	Acceptable
$2.0 < z < 3.0$	Warning signal
$z \geq 3.0$	Unacceptable

Fe-55

Statistical analysis

- 8 entries
- Assigned value with robust standard deviation (k=1)
 $3,79\text{E}05 \pm 1,13\text{E}05 \text{ Bq/g}$
- Z score using standard uncertainty of assigned value (13,2%),
since robust standard deviation 29,8%



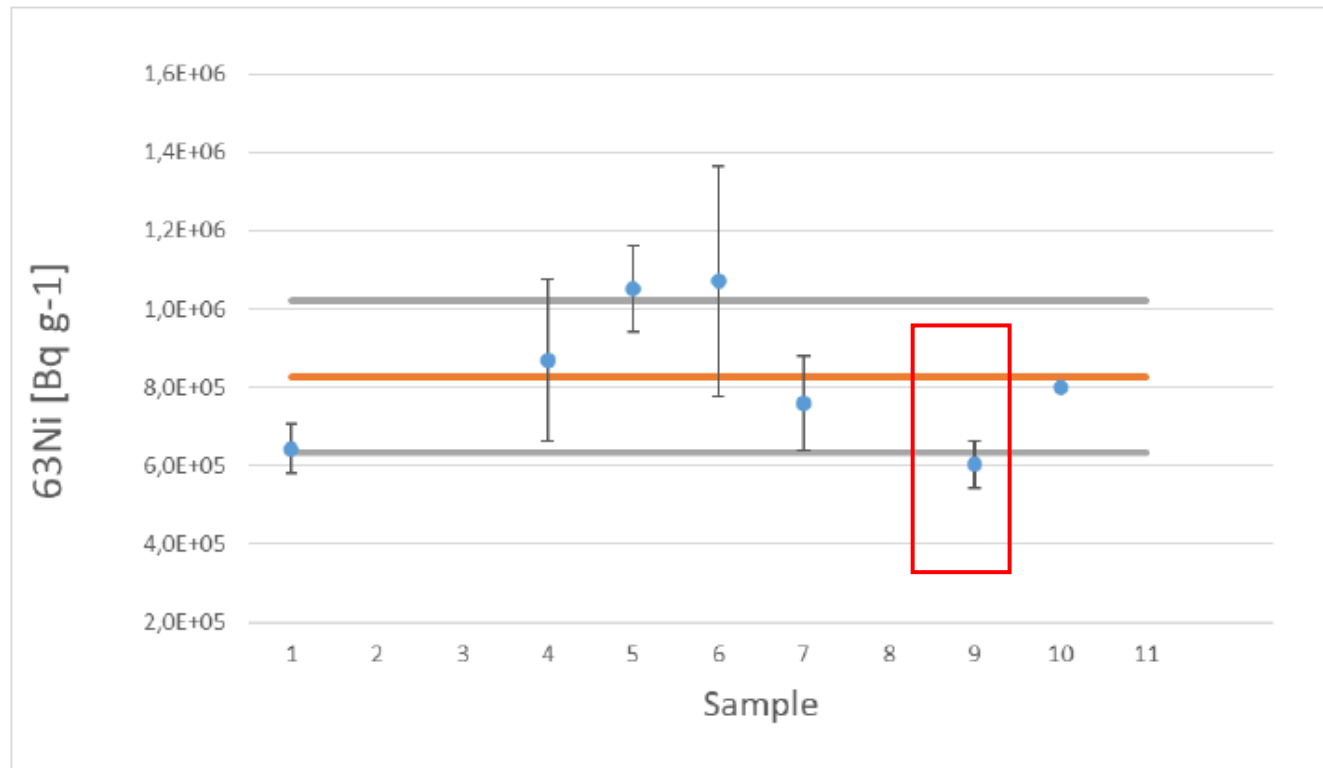
Sample #	Z score
1	0,7
2	3,8
3	
4	0,4
5	2,9
6	1,2
7	0,2
8	
9	2,1
10	1,3

Z score	Analysis result
$z \leq 2.0$	Acceptable
$2.0 < z < 3.0$	Warning signal
$z \geq 3.0$	Unacceptable

Ni-63

Statistical analysis

- 7 entries
- Assigned value with robust standard deviation (k=1)
 $8,28\text{E}05 \pm 2,07\text{E}05 \text{ Bq/g}$
- Z score using standard uncertainty of assigned value (11,8%), since robust standard deviation 25,0%



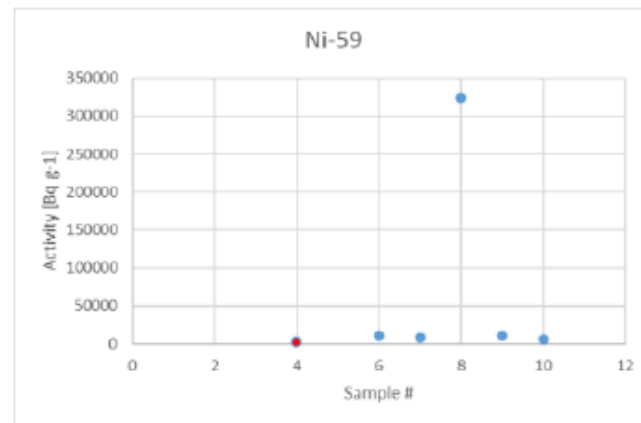
Sample #	Z score
1	1,9
2	
3	
4	0,4
5	2,3
6	2,5
7	0,7
8	
9	2,3
10	0,3

Z score	Analysis result
$z \leq 2.0$	Acceptable
$2.0 < z < 3.0$	Warning signal
$z \geq 3.0$	Unacceptable

Ni-59 (INDICATIVE)

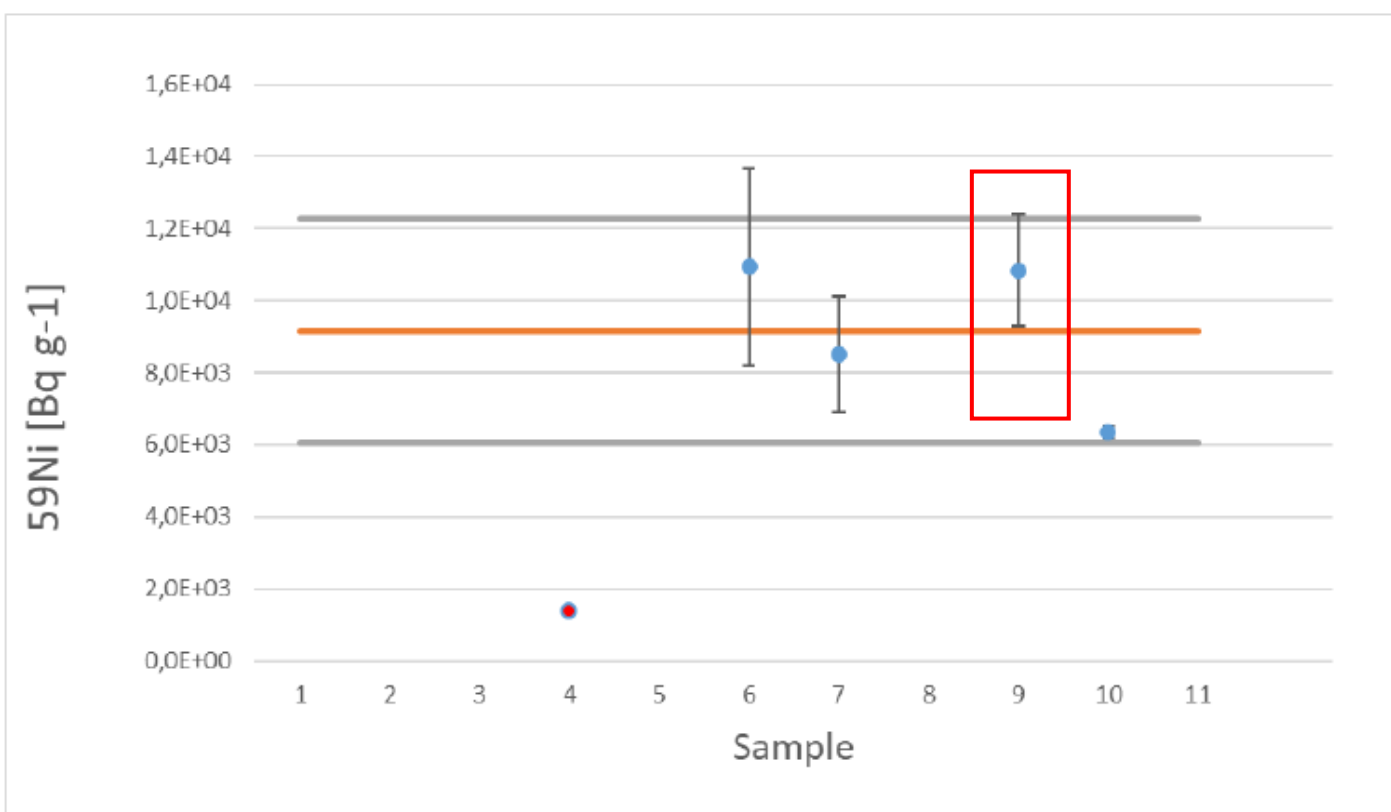
Statistical analysis

- 4 entries for analysis (6 in total)
 - Sample 4 <LOD and Sample 8 an outlier (E05)
- Assigned value with robust standard deviation (k=1)
 $9,16\text{E}03 \pm 2,48\text{E}03 \text{ Bq/g}$
- Z score using standard uncertainty of assigned value (16,9%), since robust standard deviation 27,1%



Sample #	Z score
1	
2	
3	
4	
5	
6	1,1
7	0,4
8	
9	1,1
10	1,8

Z score	Analysis result
$z \leq 2.0$	Acceptable
$2.0 < z < 3.0$	Warning signal
$z \geq 3.0$	Unacceptable

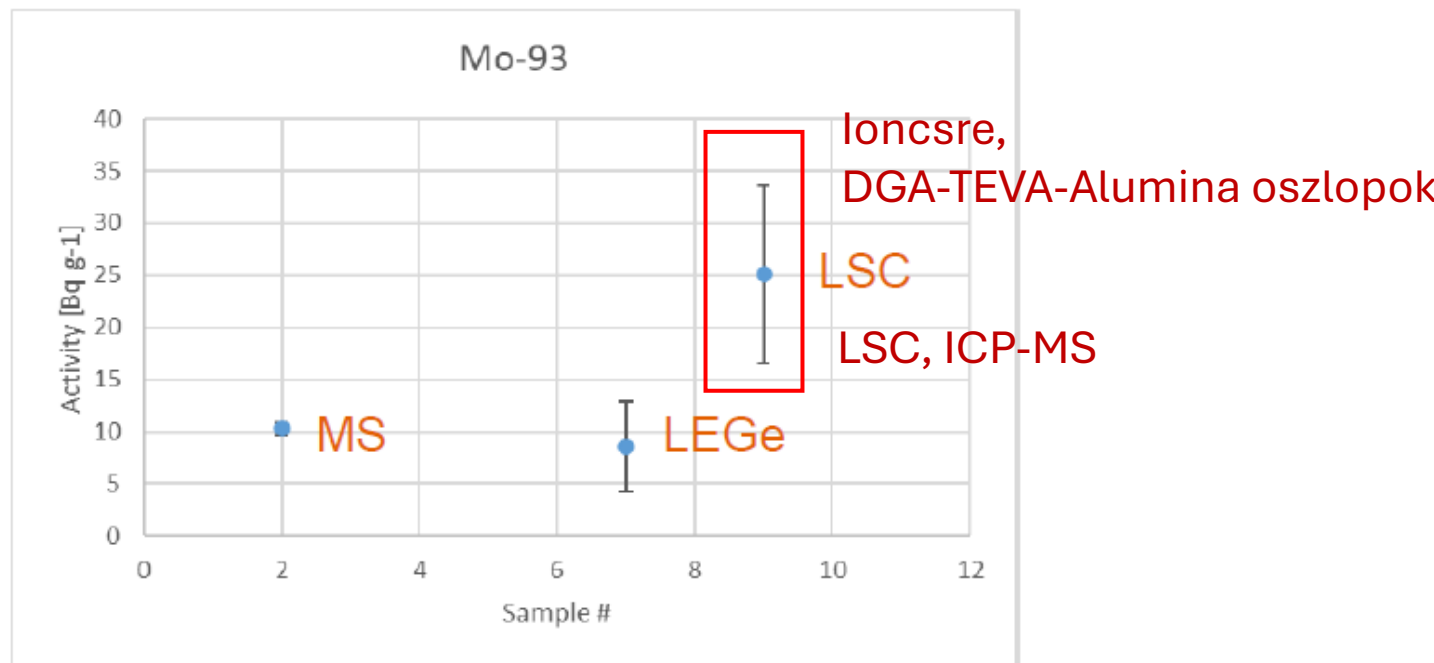
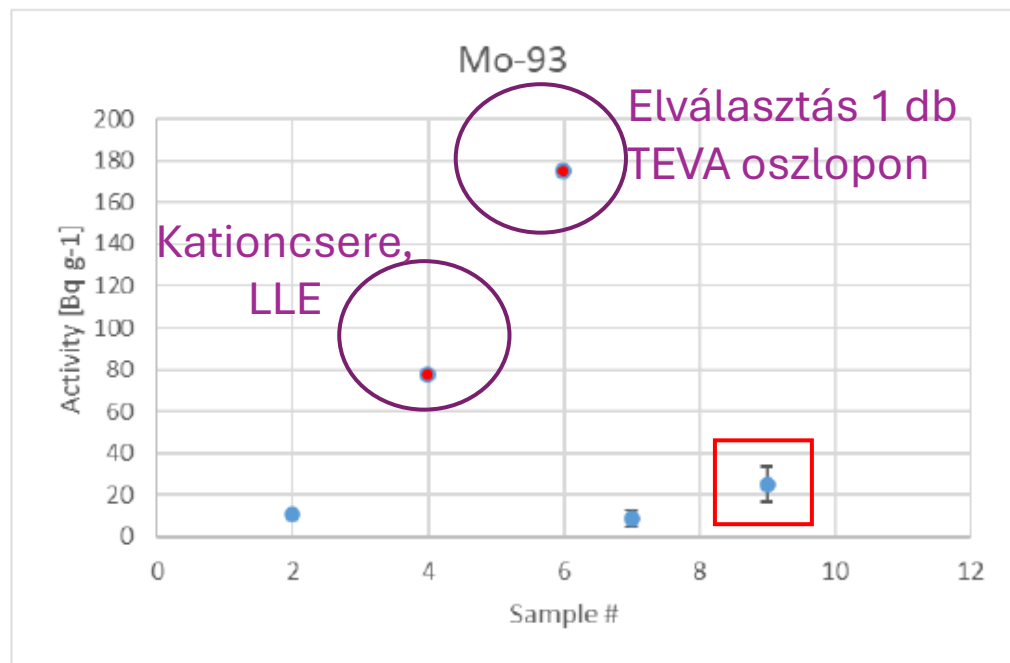
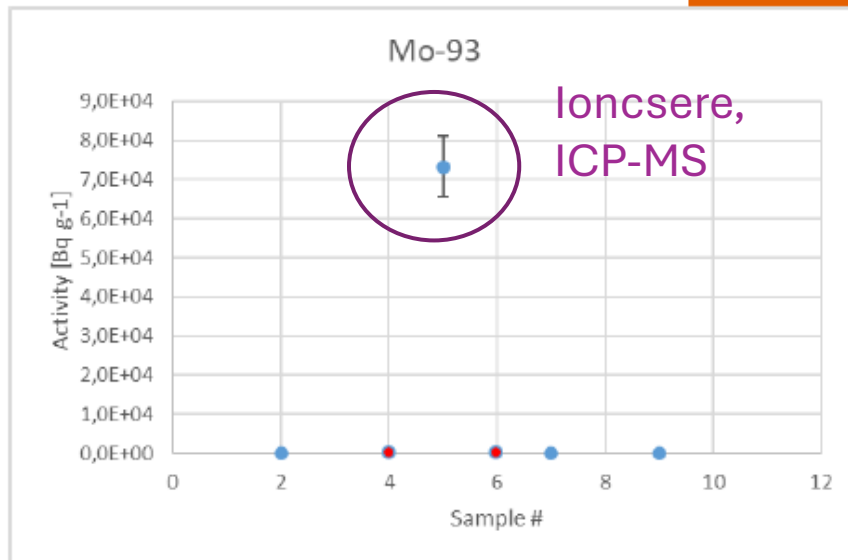


Mo-93

No statistical analysis

- 6 entries in total, but
 - 2 entries below LOD
 - 1 entry an outlier (MS result containing other m/z 93)
 - Wrong results presented for Sample #2 in the preliminary meeting!

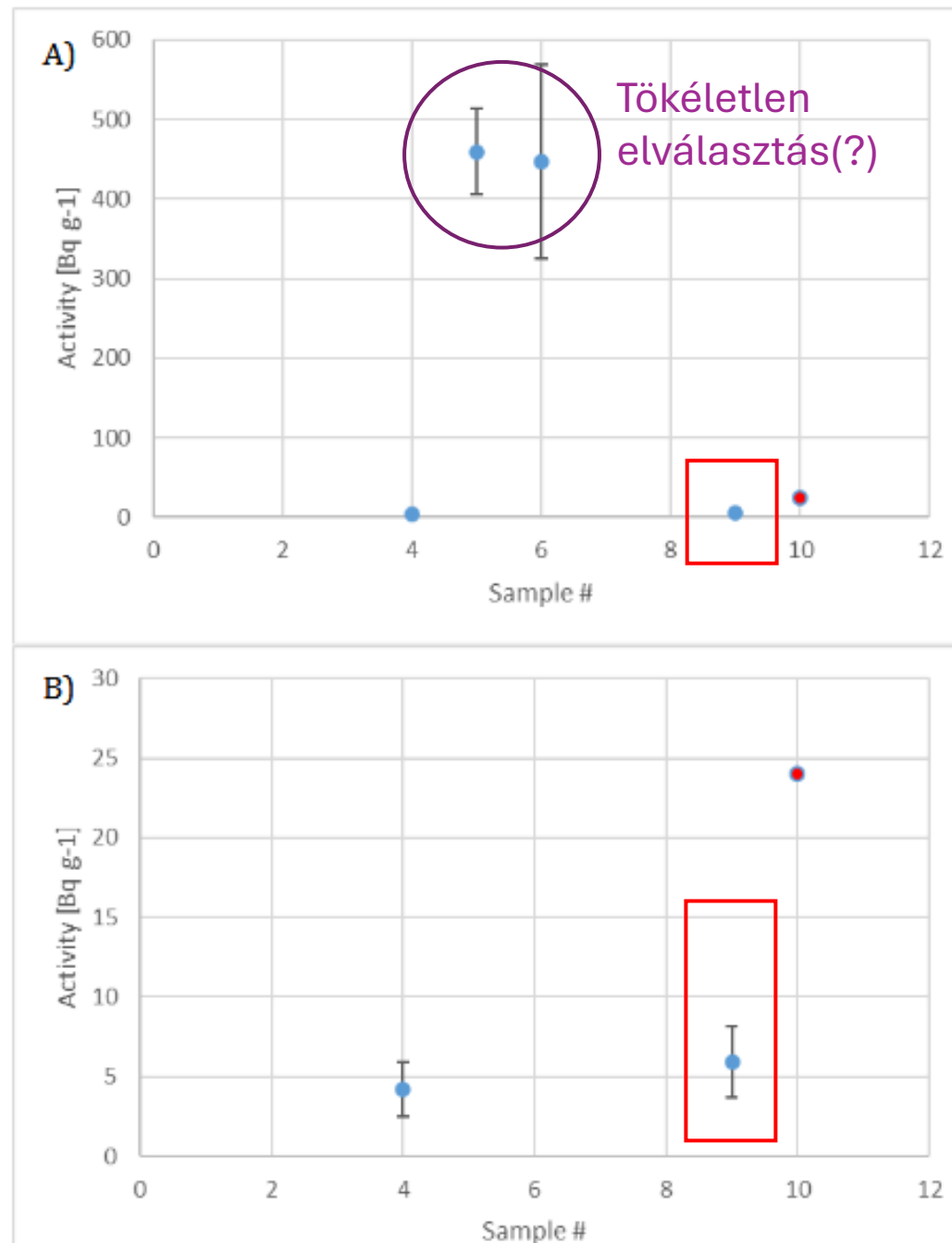
A hatékony elválasztási módszerek hiánya felülbecslést eredményez.



Zr-93

Az eredmények
statisztikailag
nem értékelhetők

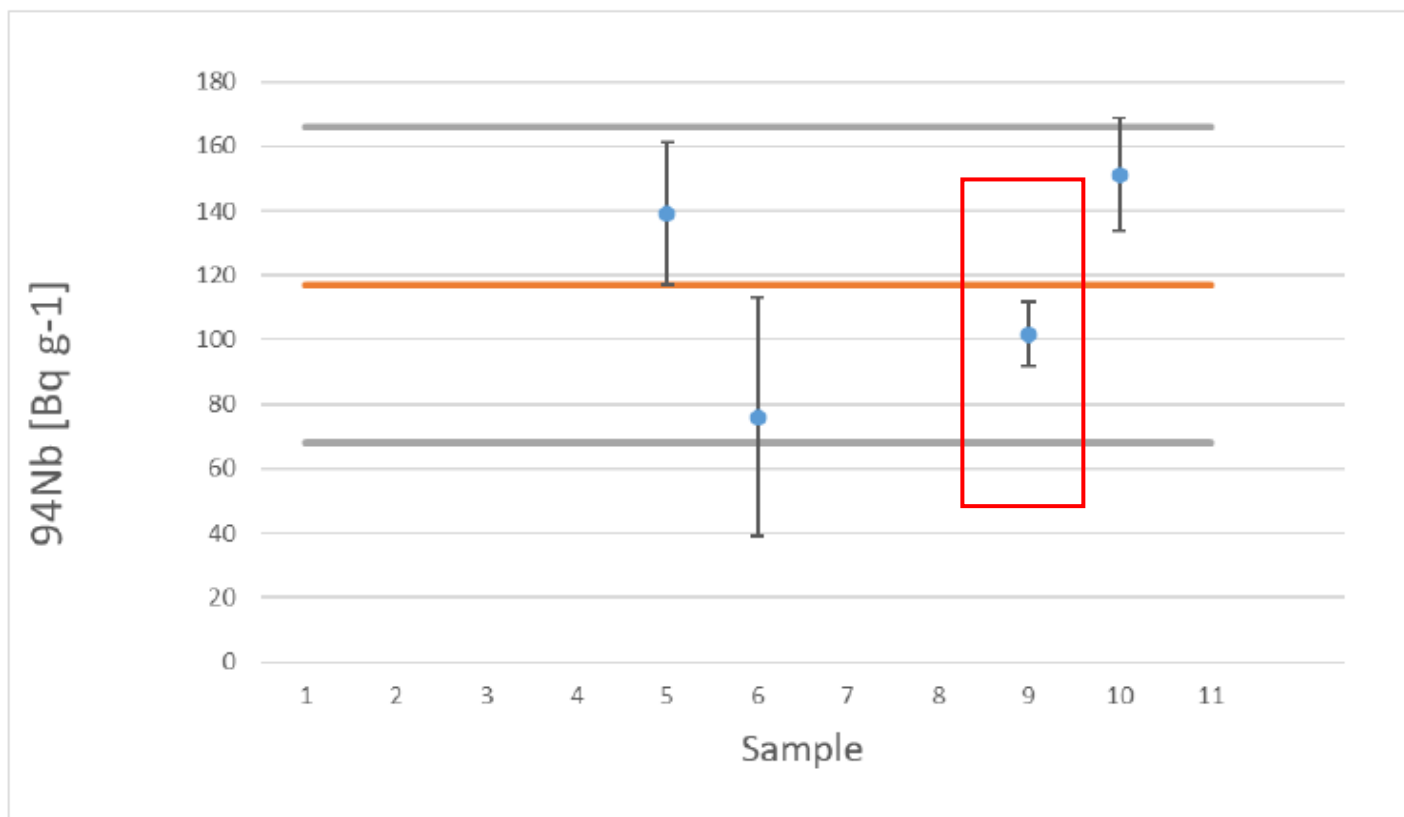
A hatékony elválasztási módszerek hiánya felülbecslést
eredményez.



Nb-94 (INDICATIVE)

Statistical analysis

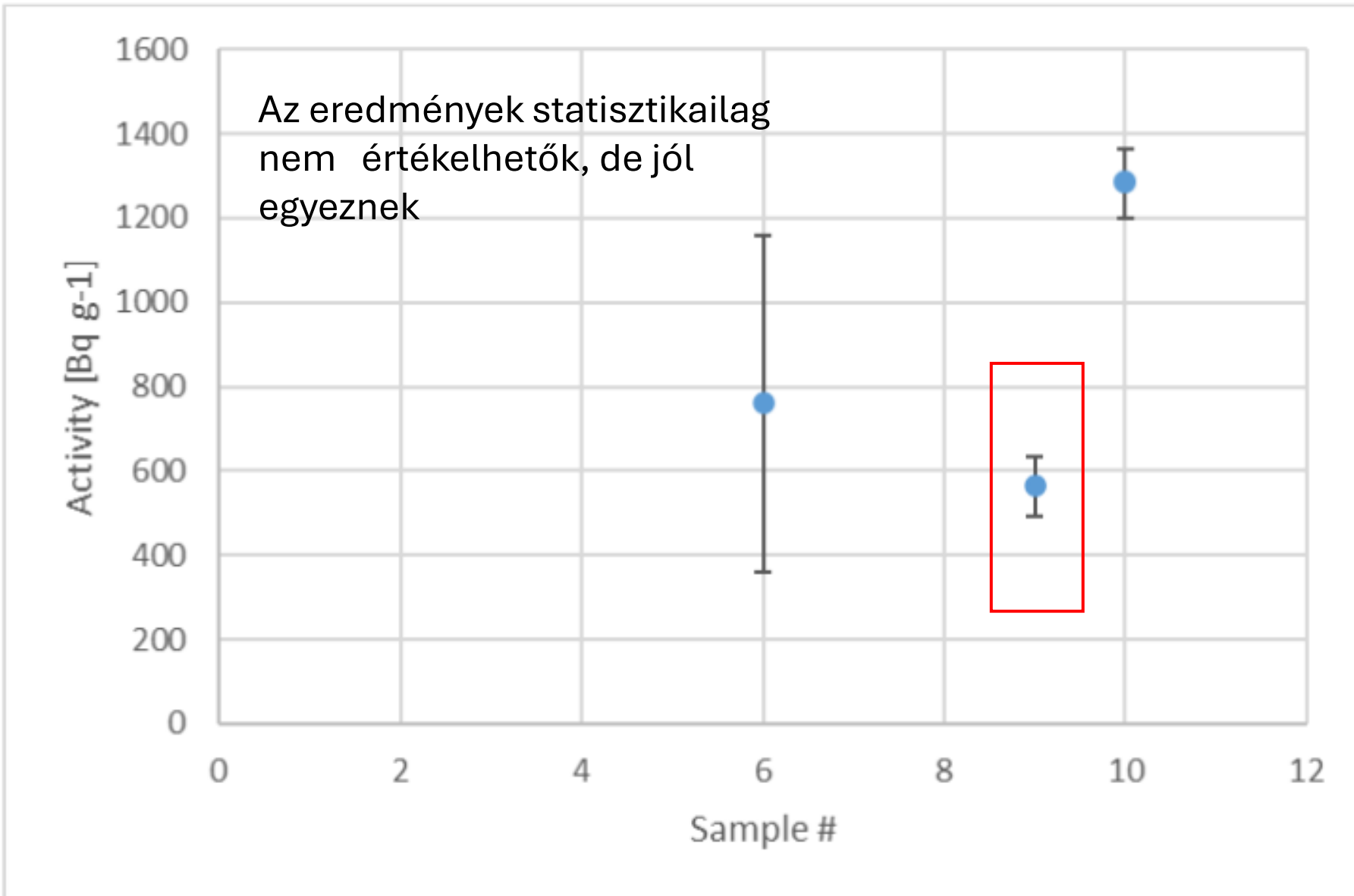
- 4 entries
- Assigned value with robust standard deviation ($k=1$)
 117 ± 39 Bq/g
- Z score using standard uncertainty of assigned value (20,9%), since robust standard deviation 33,4%



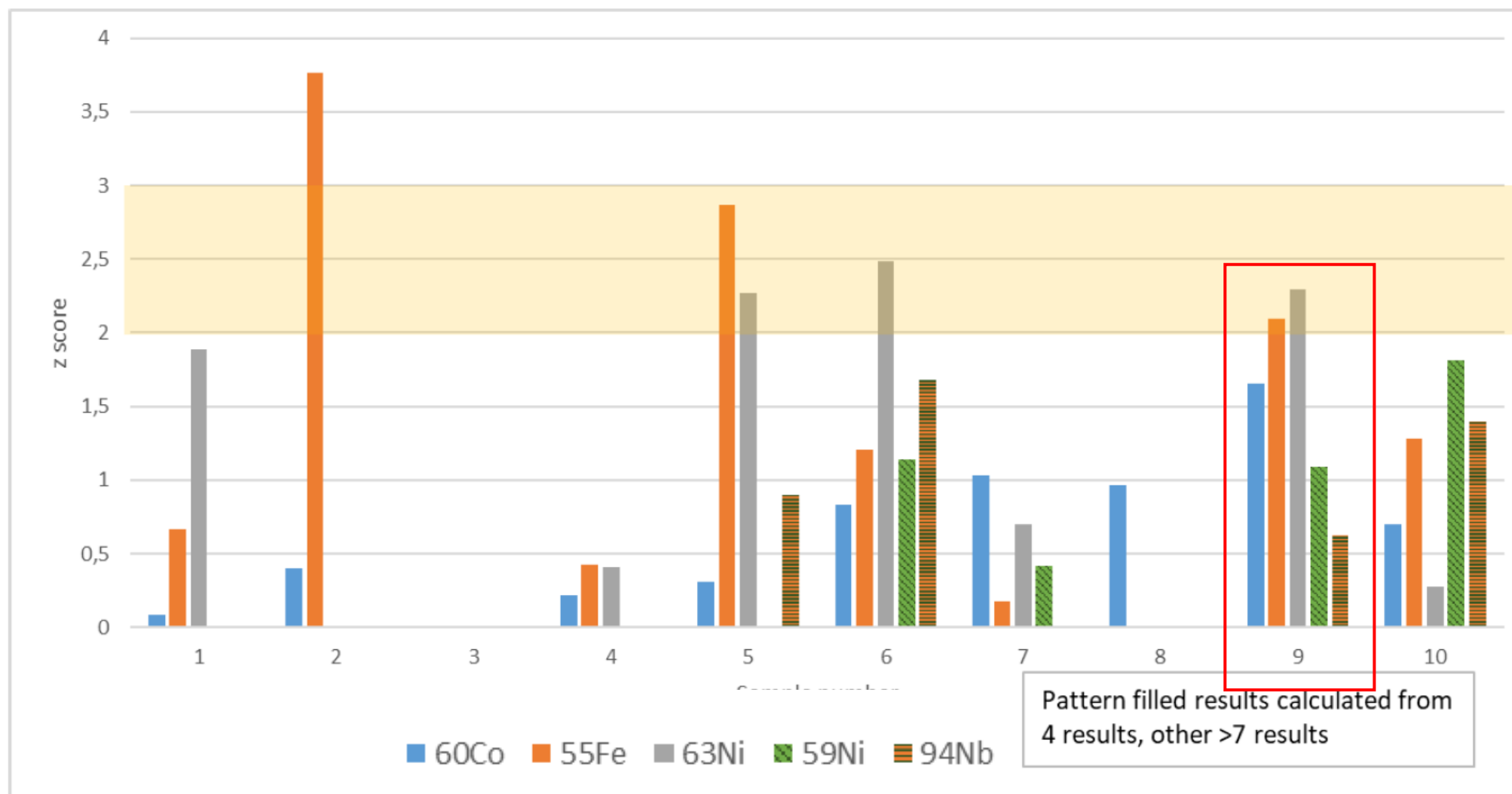
Sample #	Z score
1	
2	
3	
4	
5	0,9
6	1,7
7	
8	
9	0,6
10	1,4

Z score	Analysis result
$z \leq 2.0$	Acceptable
$2.0 < z < 3.0$	Warning signal
$z \geq 3.0$	Unacceptable

Nb-93m



Z score summary of RNs



Konklúzió

- Változatos kémiai és radiológiai viselkedésű nuklidokat vizsgáltunk.
- több lépéses, bonyolult elválasztástechnikai módszerek szükségesek. A modellkísérletek során kifejlesztett módszerek valós mintákon is alkalmazhatónak bizonyultak.
- van módszerünk ^{93}Zr -ra, ^{93}Mo -ra, $^{93\text{m}}\text{Nb}$ -re is
- Az Isotoptech/Radanal eredményesen szerepelt, mind az öt radionuklidot sikerült elfogadható pontossággal meghatároznunk.
- A jártassági teszt eredményeiből tudományos publikáció készül.
- paksi hulladékokban hazánkban egyedüliként megmértük a ^{93}Zr -on kívül a ^{93}Mo -t is.

Köszönöm a figyelmet!