

UO₂ minták nyomszennyezőinek terepi, kvantitatív nukleáris biztosítéki célú elemzéséhez hordozható LIBS berendezésen alapuló mérési módszer fejlesztése

Tóbi Csaba, Dr. Kovács-Széles Éva

Magyar Tudományos Akadémia
Energiatudományi Kutatóközpont
Sugárbiztonsági Laboratórium

Bevezetés

- Nemzetközi Atomenergia Ügynökség és az Országos Atomenergia Hivatal élénk érdeklődése a nukleáris biztosítéki célra alkalmazható újszerű technológia fejlesztésében és kutatásában → Lézer Indukált Plazma-Letörési Spektroszkópia (LIBS).
- Fejlesztéssel megbízott szervezet: MTA EK (jogelőd MTA Izotópkutató Intézet)
- Célja: Nukleáris biztosítéki célú, terepi alkalmazhatóságú, hordozható LIBS módszerek fejlesztése → HUN SP Task (Már több évre visszavezethető fejlesztési múlt)
- 2016 októberében új irányt vett a LIBS rendszer fejlesztése az MTA EK-ban (Előzőleg kanadai fejlesztésű hasonló berendezés tervezési és műszaki okai miatt nem bizonyult megfelelőnek – MTA EK-ban történt tesztelés során vált világossá) → MTA EK saját fejlesztésű berendezésének használata ezt követően
- 2017-ben új SP feladat „Assessment of Capabilities of Portable LIBS for Impurity Content Determination in Uranium Bearing Materials” címmel (HUN A 2282)
- Új SP feladat célja: UO_2 minták nyomszennyezőinek terepi kvantitatív elemzése hordozható LIBS berendezéssel

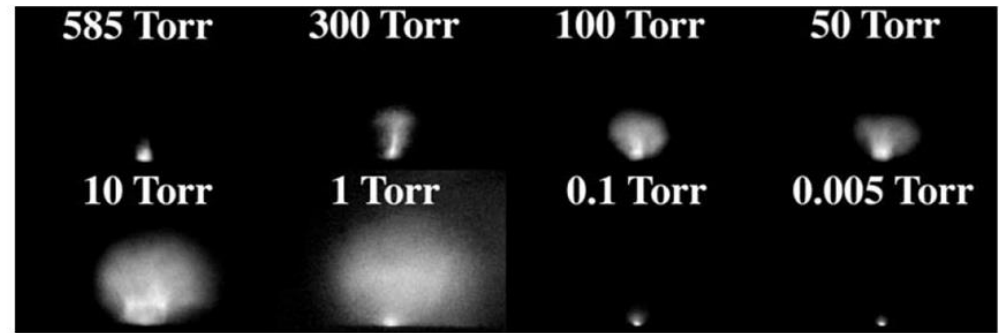
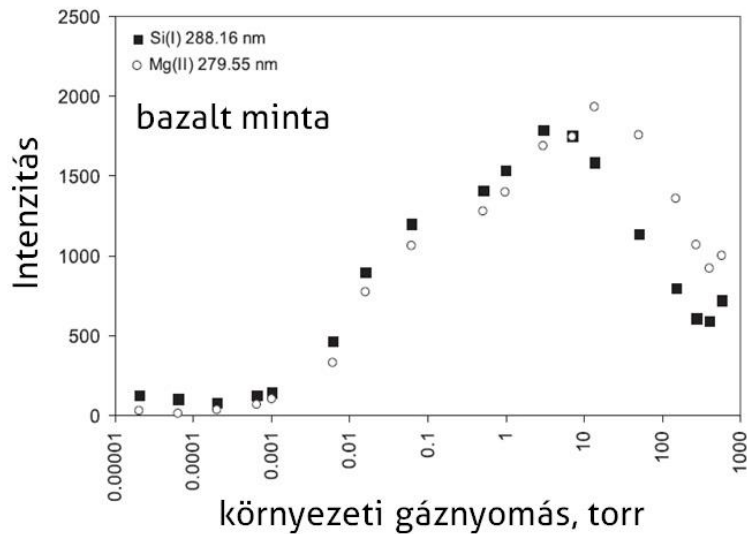
2018-2019. év során vállalt feladatok

- A 2018-2019. év során az MTA Energiatudományi Kutatóközpont az alábbi feladatok elvégzését vállalta:
 - A LIBS mérési módszer fejlesztése és optimalálása, tesztmérések kivitelezése és az analitikai paraméterek meghatározása
 - Kvantitatív mérések ellenőrzése ICP-MS módszerrel
 - Az adatok kiértékelése és összegzése

2018-2019. év során vállalt feladatok

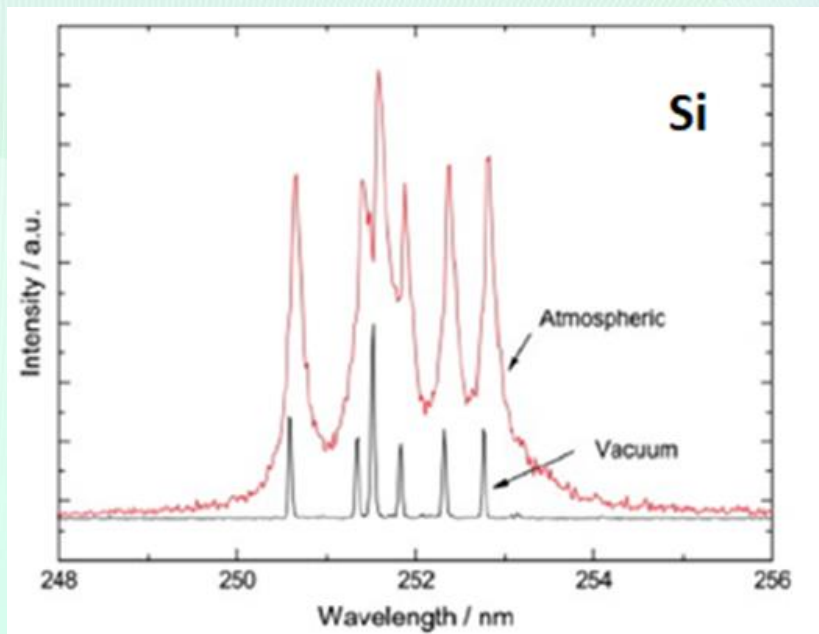
- A LIBS mérési módszer fejlesztése és optimalálása
 - A környező gáz jellemzőinek hatása a LIBS mérések analitikai jellemzőire
 - A LIBS analitikai jel további optimalálása céljából nyomásfüggő kísérletek elvégzése
 - LIBS optimalizációs tesztkísérletek a nyomás és a gáztípus változtatásával
 - A LIBS analitikai paraméterek meghatározása
- LIBS kvantitatív módszer fejlesztése
 - Kvantitatív mérések végrehajtása

A környező gáz jellemzőinek hatása a LIBS mérések analitikai jellemzőire



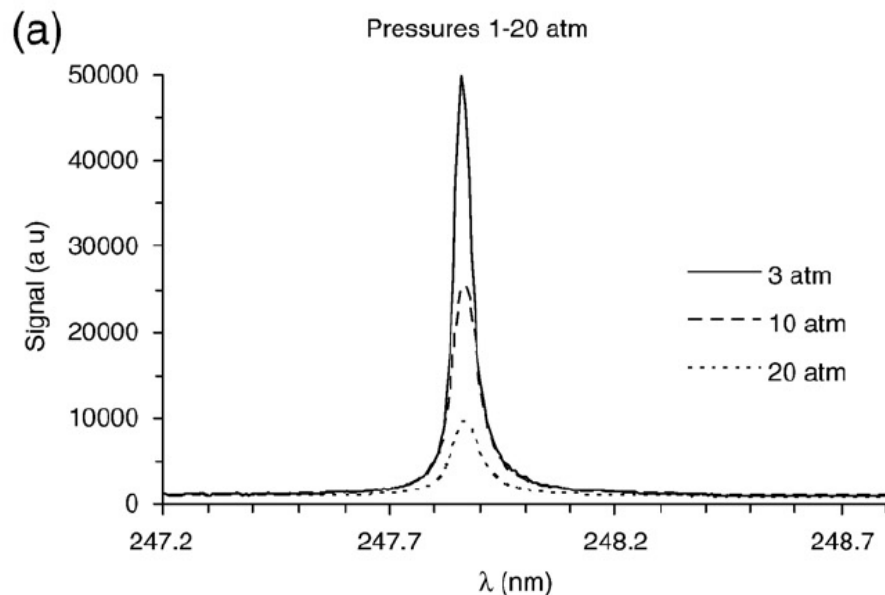
LIBS rendszer jel intenzitásának és plazma méretének változása a nyomás függésében bazalt minta esetén

A környező gáz jellemzőinek hatása a LIBS mérések analitikai jellemzőire

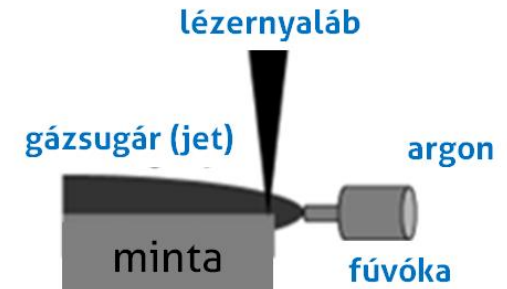
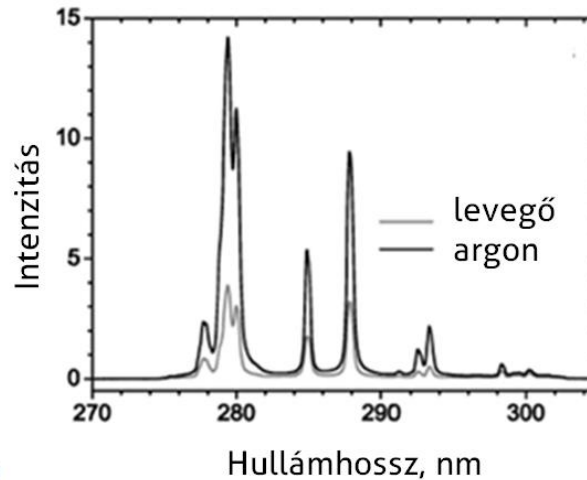
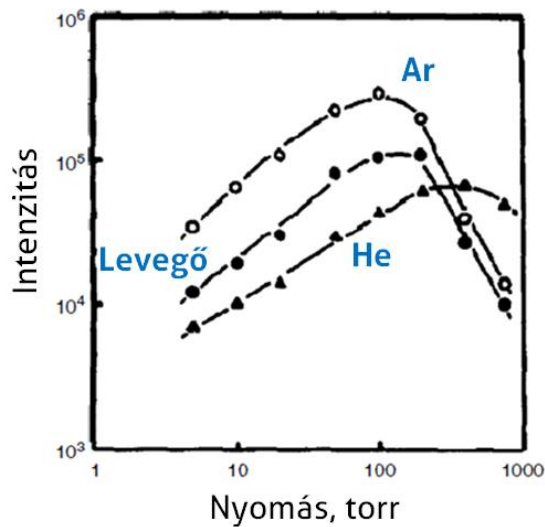


A szén egyik spektrumvonalának intenzitás változása

A rendszer vonalszélességek változása a nyomás függésében, bazalt minta esetében



A környező gáz jellemzőinek hatása a LIBS mérések analitikai jellemzőire



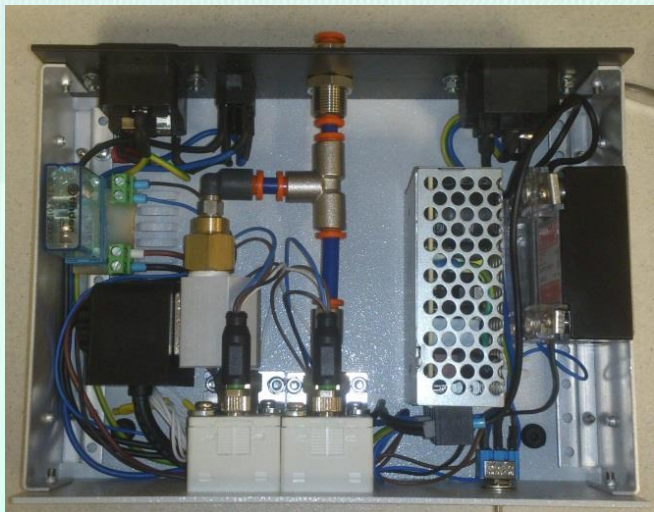
A Fe(I) 374,95 nm-es vonalának intenzitásváltozása a környező gáz anyagi minőségének és nyomásának függvényében (○-argon, ●-levegő, ▲-hélium).

A rendszer jelintenzitása különböző minőségű gázok használata esetén

A LIBS analitikai jel további optimalálása céljából nyomásfüggő kísérletek elvégzése

- Cél: Csökkentett nyomáson és enyhe túlnyomáson is működni képes ablációs rendszer és a hozzá tartozó nyomásszabályzó elektronikai és pneumatikus egység megépítése, amelytől érzékenységnövekedést várunk.
- Eredmények: A nyomásteresztek során a rendszer nagyon jól viselkedett; a nyomás beállása még vákuum (100 mbar) esetén is 1 percnél kevesebb időt igényelt, a beállított nyomást pedig stabilan (1%-nál kisebb ingadozással) tartotta.

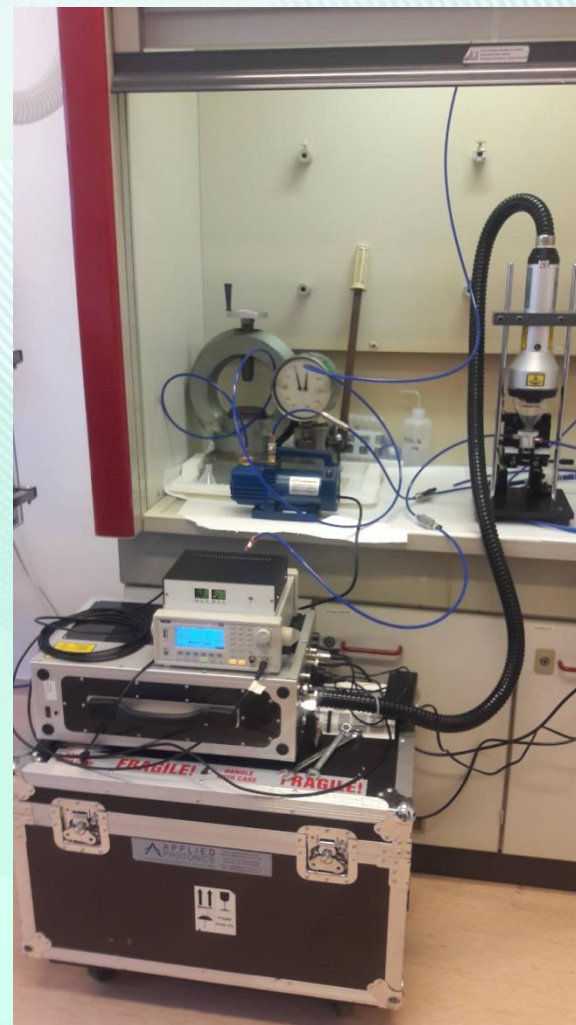
A LIBS analitikai jel további optimalálása céljából nyomásfüggő kísérletek elvégzése



A vezérlő
készülék
belső
kialakítása

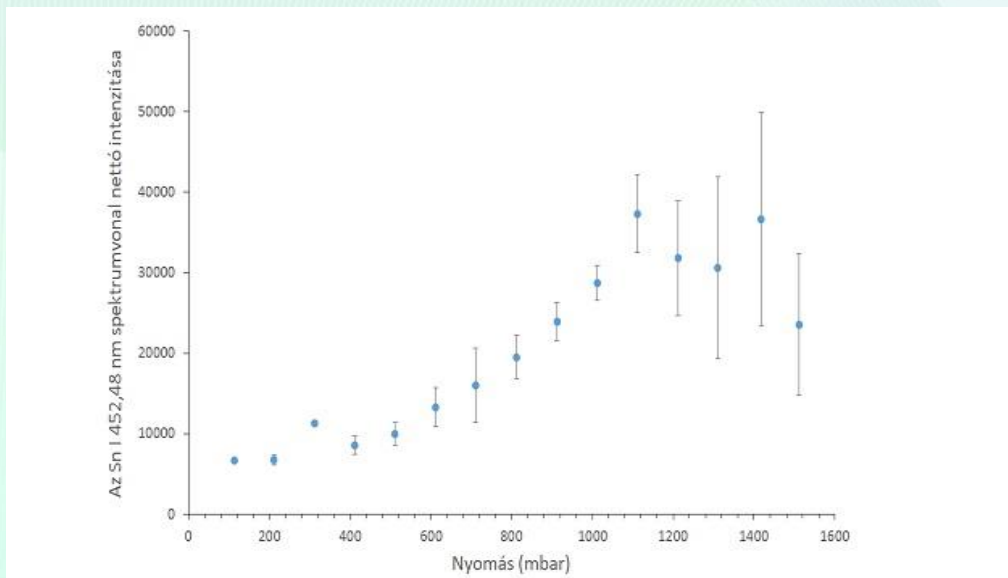


A vákuum
szivattyú és a
puffer tartály
képe, a
részecske
szűrővel és a
visszacsapó
szeleppel



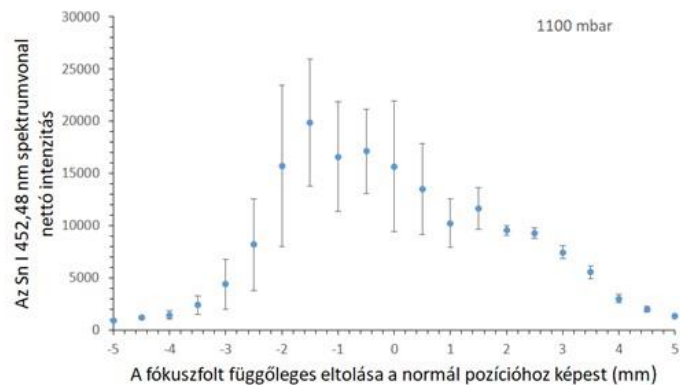
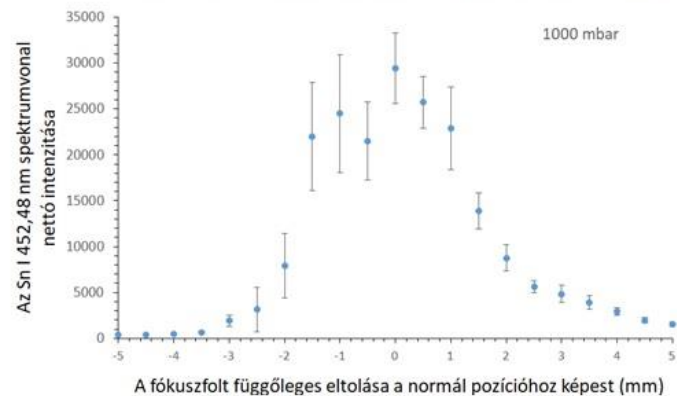
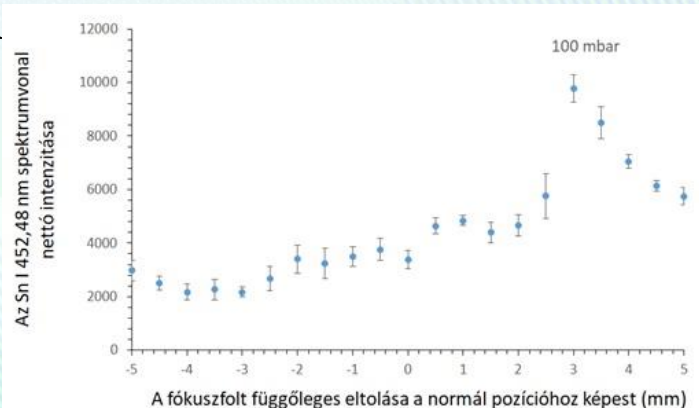
A nyomástartó és szabályozható
nyomásrendszerrel ellátott LIBS mérési⁹
rendszer

LIBS optimalizációs tesztkísérletek a nyomás és a gáztípus változtatásával



Egy ón emissziós vonal intenzitásának nyomásfüggése a 100-1500 mbar tartományban (Argon közegben)

Az emissziós intenzitás alakulása a fénygyűjtési pozíció eltolása esetén, három nyomásértéken (Argon közeg)



A LIBS analitikai paraméterek meghatározása

- Modell anyagok pasztillázása:
 - Modell anyagok: KBr, ezt követően UOC tartalmú anyagok
 - Bemért anyag: 0,5 g-1 g
 - Pasztillázási össznyomás: 740-770 kg/cm²
 - Kb. 1 mm vastagságú pasztilla, megfelelő szilárdság, tömörség; megfelelően illeszkedik a mérőcellába
- U tartalmú anyagok pasztillázása:
 - Referencia anyagok: természetes összetételű uránérc koncentrátum (ADU), természetes összetételű uránoxid (UOC)
 - Pasztillák tömege: $m_{\text{UOC}} = 0,1990$ g; $m_{\text{ADU}} = 0,1349$ g
- Nagymértékű anyagveszteség (kb. 0,02-0,06 g), ezért az eljárás további finomítása szükséges

A LIBS analitikai paraméterek meghatározása

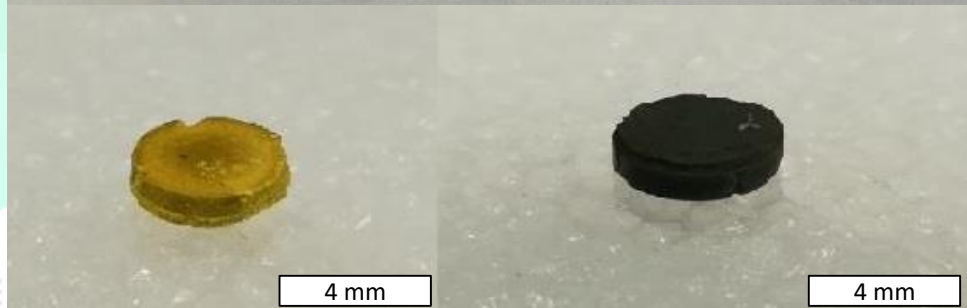
U Pasztilla préselése



Pasztilla gyártók (présszerszám)
darabokban és összeszerelve



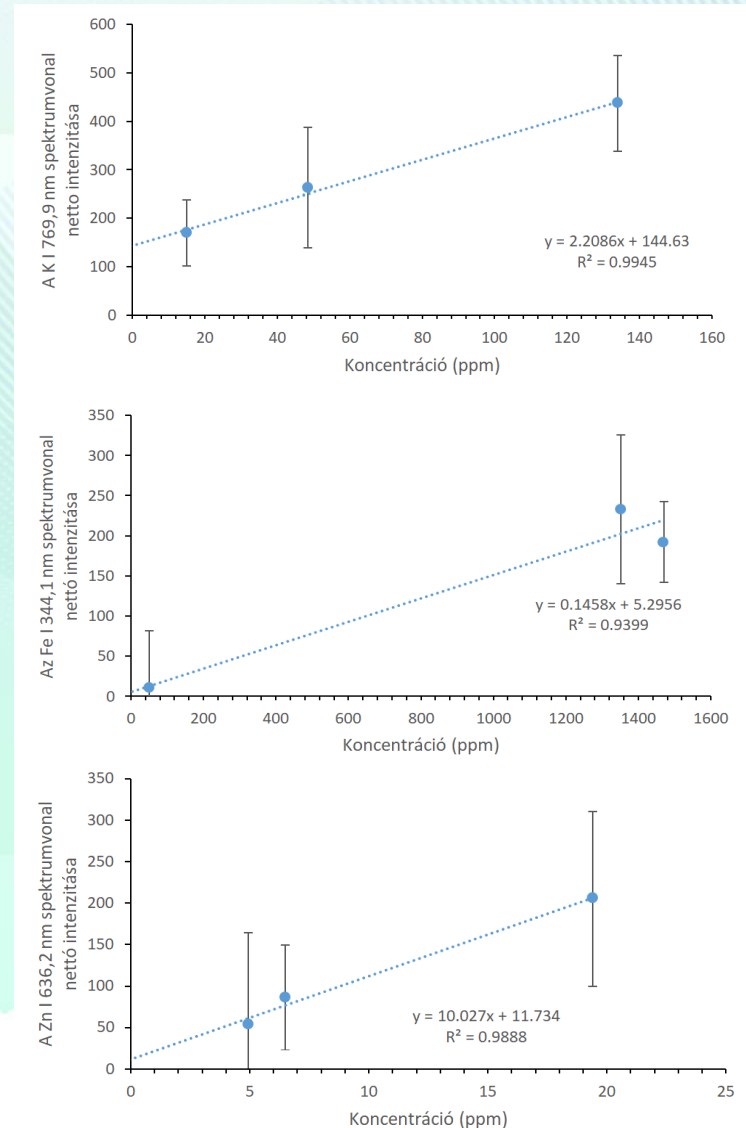
A legyártott U pasztillák (balra az uránérc
koncentrátum (ADU), jobbra UOC)



Kvantitatív mérések végrehajtása

- Mérések során argon gázatmoszférát alkalmaztunk
- NAÜ által biztosított, ismert összetételű minták alkalmazása kalibrációs standardként
- LIBS mérések paramétereit: lézer impulzus: 60; impulzusenergia: 50 mJ; ismétlési ráta: 0,5 Hz
- Mérések kimutatási határa (függ a vizsgált elemtől): néhány tíz ppm

NAÜ standardokkal kapott kalibrációs görbék
K, Fe és Zn elemek esetén



Kvantitatív mérések végrehajtása

- A LIBS mérési rendszer illetve az ICP-MS műszerrel kapott eredmények összehasonlítása

Elem	Minta	ICP-MS koncentráció (ppm)	LIBS koncentráció (ppm)
Fe	CMX4-3	643	775
Zn	CMX4-1	28,2	12,2
K	HU1-b	15,1	11,4
Mg	CMX4-3	44,6	44,5

* A szórás értékei: ICP-MS ~ 5-8%; LIBS ~ 10-20%

Eredmények összegzése

- Az alábbiakban összegezve az elért eredményekből levonható következtetéseket:
 - A mérések kimutatási határai (főként némi technikai továbbfejlesztéssel/finomítással) elegendőek az urán-oxid mátrixban való szennyezések ASTM standard szerinti méréséhez.
 - A mérések kvantitatív pontossága mindenképpen elegendő félkvantitatív, szennyezési szint ellenőrzésekhez, de optimált körülmények között (elsődlegesen a mérések szórásának javítása révén) a kvantitatív (pár relatív % hibájú) mérések is megcélózhatók.

Eredmények összegzése

- Az alábbiakban összegezzük az elért eredményekből levonható következtetéseket:
 - A mérések a várakozásnak megfelelően gyorsak, praktikusak és robusztus, terepi készülékekkel elvégezhetők (ide értve a LIBS spektrométert és a zárt, nyomástartó ablációs cellát is).
 - Kiemelt jelentőségűnek tartjuk a megfelelő kalibrációs minták alkalmazását. Az analitikai megfelelés feltételei közé tartozik: a mátrix hasonlósága, széles bizonylatolt koncentráció tartomány, több (5-7 db) standard, jó homogenitás és megfelelő pellet tömörség. A célokra a legmegfelelőbb standard sorozat a New Brunswick CRM-124 lenne, ami jelenleg beszerzés alatt van.

Összefoglalás és távlati tervek

- 2018-2019-es évben elvállalt fejlesztési, optimalizációs és tesztmérési kötelezettségeinket teljesítettük
- A módszer finomításához szükséges a továbbiakban:
 - több pontos kalibráció
 - a NAÜ számára fontos 24 elem vizsgálata
 - CRM-124 standard anyag alkalmazása kalibrációs standardként
 - dinamikus mérési tartomány (a kalibrációs tartományt) kiterjesztése
- Tablettázási módszer finomítása
- A terepi LIBS módszer érzékenységének növelésére is mód van, pl. a gázatmoszféra nyomásának csökkentésével (ehhez kismértékű átalakításra van szükség a fénygyűjtő optikai rendszerben)

Köszönetnyilvánítás

- Köszönetet szeretnénk mondani Dr. Galbács Gábornak az SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék Tanszékvezetőjének és hallgatóinak Palásti Dávidnak és Jenovszky Patriknak a nélkülözhetetlen munkájukért!
- Köszönjük az OAH „Atomenergia biztonságos alkalmazásának hatósági ellenőrzését szolgáló műszaki megalapozó tevékenység (ABA MMT)„ program támogatását.





Köszönöm a Figyelmet!



CENTRE FOR ENERGY RESEARCH
HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES