

kiválasztott környezeti forró részecskékre vonatkozó illesztési eredményeket foglaltuk össze. A 3. ábrán környezeti részecskék és Pu-standardok μ -XANES spektruma látható.

A különböző környezeti forró részecskék mérésének eredményeként a vizsgált részecskékben nem találtunk korrelációt az ugyanazon részecskékben jelen levő urán és plutónium oxidációs állapota között.

Összefoglalás

A röntgenabszorpciós spektrometria alkalmas aktinidák kémiai állapotának roncsolásmentes meghatározására folyadék- és szilárd mintákban. Különböző eredetű forró részecskéket összehasonlítva, a környezeti és atomerőművi forró részecskékben az urán nagyobb arányban a kevésbé mobilis U(IV) formában volt jelen, viszont az atomerőművi forró részecskékben a nagyobb arányban jelen levő U(IV) mellett a mobilisabb U(VI) is 30–70%-ban megjelent. Környezeti egyedi részecskékben a Pu(IV)

és Pu(VI) egyaránt előfordult, mint domináns forma, így a plutónium oxidációs állapotának meghatározása után a vizsgált részecskéket egyértelműen két különálló csoportra lehetett osztani: az egyik csoportra a Pu(IV), míg a másik csoportra a Pu(VI) forma volt jellemző. Ugyanazon vizsgált részecskékben a plutónium és az urán oxidációs állapota között nem találtunk korrelációt. A módszer hasznos információt nyújthat radioaktív hulladékok elhelyezésével kapcsolatos kutatásokhoz.

Köszönetnyilvánítás

Megköszönjük Kerkápoly Anikónak és Vajda Nórának az atomerőművi minták előkészítését.

Irodalom

1. G. FALKENBERG, O. CLAUSS, A. SWIDERSKI, TH. TSCHENTSCHER – X-Ray Spectrom. 30 (2001) 170–173
2. J. OSÁN, B. TÖRÖK, S. TÖRÖK, K.W. JONES – X-Ray Spectrom. 26 (1997) 37–44
3. M.C. DUFF, D.E. MORRIS, D.B. HUNTER, P.M. BERTSCH – Geochim. Cosmochim. Acta, 64 (2000) 1535–1550

MINTAELOKÉSZÍTÉSI MÓDSZEREK ^{226}Ra ÁSVÁNYVIZEKBŐL INDUKTÍV CSATOLÁSÚ PLAZMA-TÖMEGSPEKTROMETRIÁVAL TÖRTÉNŐ MEGHATÁROZÁSÁRA

Varga Zsolt

MTA KK Izotópkutató Intézet

Myroslav V. Zoriy, J. Sabine Becker

Research Centre Jülich (Németország)

A hosszú felezési idejű mesterséges és természetes radionuklidok meghatározásának leghatékonyabb módszere napjainkban az indukcióval csatolású plazma-tömegspektrometria (ICP-MS). Jelen munkánk célja egy gyors és egyszerű módszer kidolgozása volt ^{226}Ra környezeti mintákból, elsősorban ásványvizekből történő meghatározására. Többféle minta-előkészítést megvizsgálva a leggyorsabb és legegyszerűbb módszernek egy saját készítésű, MnO_2 alapú membránszűrőn adszorpcióval történő dúsítás, majd ezt követő extrakciós kromatográfiás elválasztás ($\text{Sr.Resin}^{\text{TM}}$) kombinálása bizonyult. A módszer kimutatási határa (3σ) 0,02 fg/ml, a meghatározás pontossága 1,7%, precizitása (RSD, $n = 10$) 2,1%. A minta-előkészítés és mérés 5 minta esetén körülbelül 4 órát vesz igénybe, így lényegesen gyorsabb a hagyományosan használt radiokémiai módszereknél.

A ^{226}Ra jelentősége

Az ultranyomelem-tartományban előforduló hosszú felezési idejű radionuklidok pontos meghatározása az anali-

tika nehéz feladatai közé tartozik [1]. A mesterséges eredetű radionuklidok mellett (pl. ^{236}U , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Am , ^{237}Np) különösen fontos a természetes radionuklidok, köztük a ^{226}Ra pontos és megbízható mérése. A természetben kis koncentrációban előforduló, az ^{238}U bomlásából származó, viszonylag hosszú felezési idejű ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600$ év) fontos nyomjelző geológiai és környezeti folyamatokban, például a magmatikus folyamatok jellemzésében [2], geokronológiában [3] és hidrológiai rendszerekben [4]. A szervezetbe került ^{226}Ra egy része – a kalciummal való metabolikus hasonlósága miatt – beépül a csontokba, ezért csak lassan ürül ki. Emiatt, valamint nagy fajlagos aktivitása ($3,7 \cdot 10^{10}$ Bq/g) és jelentős dóziszjárulék miatt kiemelt jelentősége van a sugárvédelmi és egészségügyi szempontoknak [5, 6]. Az Egyesült Államok Környezetvédelmi Ügynöksége (EPA) által a ^{226}Ra és a ^{228}Ra együttes mennyiségére ivóvizekben megszabott határérték 5 fg/ml. Kiemelten fontos az ásványvizek rádiumtartalmának figyelése, mivel azok rádiumtartalma magasabb, mint a felszíni vizeké, különösen akkor, ha az ásványvizet tartalmazó geológiai közeg urántartalma magas [7, 8]. A mérésre használt módszernek gyorsnak, egyszerűnek, megbízhatónak és – lehetőség szerint – minél olcsóbbnak kell lennie.

A III. Nukleáris Technikai Szimpóziumon (Budapest, 2004. december 2–3.) elhangzott előadás alapján.

1. táblázat

Az $m/z = 226$ tömeg/töltés hányadosnál esetlegesen előforduló izobár interferenciák

interferens	szükséges felbontás ($m/\Delta m$)	látszólagos ^{226}Ra -koncentráció (fg/ml)
$^{88}\text{Sr}^{138}\text{Ba}^+$	1054	0,95
$^{87}\text{Sr}^{139}\text{La}^+$	1076	0,6
$^{86}\text{Sr}^{140}\text{Ce}^+$	1072	0,75
$^{206}\text{Pb}^{18}\text{O}^+$	4557	2,4
$^{186}\text{W}^{40}\text{Ar}^+$	2080	5,4
$^{209}\text{Bi}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$	5347	23
$^{97}\text{Mo}^{129}\text{Xe}^+$	1053	0,35
$^{94}\text{Mo}^{132}\text{Xe}^+$	1046	0,35
$^{92}\text{Mo}^{134}\text{Xe}^+$	1060	0,35
$^{95}\text{Mo}^{131}\text{Xe}^+$	1054	0,35
$^{98}\text{Mo}^{128}\text{Xe}^+$	1044	0,35
$^{96}\text{Mo}^{130}\text{Xe}^+$	1041	0,35
$^{100}\text{Mo}^{126}\text{Xe}^+$	1058	0,35

A ^{226}Ra mérésére használt módszerek

Környezeti minták ^{226}Ra -koncentrációjának meghatározására számos analitikai technikát alkalmaznak. Leggyakrabban radioanalitikai módszereket, köztük direkt alfa-spektrometriát [9, 10], radonemanációt [11], gamma-spektrometriát [12] és folyadékszcintillációt [13] használnak. Ezen technikák hátránya, hogy sokszor hosszadalmas és bonyolult minta-előkészítést igényelnek, hosszú ideig tart a mérés, vagy nem eléggé érzékenyek. A tömegspektrometriás módszerek közül gyakran használnak termikus ionizációs tömegspektrometriát (TIMS) is [3], amelynek ugyan kitűnő kimutatási képességei vannak, de amelyhez szintén szükséges a ^{226}Ra dúsítása és elválasztása a mátrixtól.

Az ICP-MS készülékek (különösen a nagy felbontású, kettős fókuszálású berendezések) kitűnő érzékenységek és kimutatási határak, megfelelő pontosságuk és precizitásuk, illetve a viszonylag egyszerű minta-előkészítés révén az elmúlt években széles körben elterjedtek a hosszú felezési idejű nuklidok mérésének területén [1]. A berendezés kitűnő kimutatási képességei ellenére (a ^{226}Ra kimutatási határa (3σ) nagy tisztaságú vízben 0,22 fg/ml) szükség van a ^{226}Ra dúsítására és elválasztására. Ennek oka a környezeti minták igen kis ^{226}Ra -koncentrációja, valamint az $m/z = 226$ tömeg/töltés hányadosnál esetlegesen előforduló izobár interferenciák, amelyek pozitív hibát eredményeznek. Az 1. táblázat tartalmazza az egyes interferenciák által okozott úgynevezett látszólagos koncentrációt, ami megmutatja, mekkora (látszólagos) ^{226}Ra -koncentrációt eredményez 100 ng/ml interferáló anyag.

A ^{226}Ra elválasztására és dúsítására használt módszerek

A ^{226}Ra elválasztására és dúsítására számos eljárást szoktak használni, például BaSO_4 -tal együtt történő leválasztást [14], kationcserét [15], extrakciós kromatográfiát [16], fo-

lyadék-folyadék extrakciót, Ra-specifikus szervesen adszorberet [17] vagy membránt [18]. Ezek a módszerek sokszor eredményesen alkalmazhatók, azonban komplex vagy nagy ionerősségű minták esetében nem eléggé robusztusak, bonyolult és hosszadalmas a minta-előkészítés, esetleg drága és speciális anyagokat, felszerelést igényelnek. Az adott minta-előkészítés kiválasztását természetesen meghatározza az alkalmazott mérési módszer.

Az elválasztásra hatékonyan használható a MnO_2 , amely a rádiumot szelektíven adszorbeálja [19]. A MnO_2 hordozója lehet szálas szerkezetű, membrán vagy pórusos szemcse alapú, a hordozó anyaga poliamid vagy poli-akrilnitril. Az adszorpciót befolyásolja a minta pH-ja, az adszorbens MnO_2 -tartalma (kapacitás és kinetika), hőmérséklet, a minta egyéb komponensei (főleg Ca^{2+} - és karbonáttartalom) [9, 19, 20]. A ^{226}Ra leoldása az adszorbensről történhet a MnO_2 teljes feloldásával, komplexképző használatával vagy pH beállításával.

A MnO_2 -vel történő dúsítás és minta-előkészítés után az ICP-MS eredményesebben alkalmazható a Ra-tartalom meghatározására, mint más radioanalitikai módszerek (pl. alfa-spektrometria), mivel nincs szükség vékony mintára. Ezért nagyobb mennyiségű adszorbens használható, az adszorpcióhoz szükséges idő jelentősen lecsökken, és a kimutatási határ is csökken.

^{226}Ra meghatározása ICP-MS módszerrel

Ásványvizek minta-előkészítése

Többféle minta-előkészítési módszer kipróbálása és tesztelése után a leghatékonyabbnak és legegyszerűbbnek egy kétlépéses eljárás bizonyult (1. ábra). A dúsításra és a mátrix főbb alkotóinak elválasztására szolgál egy saját készítésű, MnO_2 alapú membránszűrőn történő adszorpció (1. lépés), ezt követi a stroncium, az ólom és a bárium egy részének (zavaró interferensek) eltávolítására szolgáló extrakciós kromatográfiás elválasztás Sr.ResinTM (Eichrom) gyantán (2. lépés). A módszer előnye a többi minta-előkészítési módszerrel szemben az egyszerűsége és robusztusága. Az elválasztást befolyásoló főbb paramétereket (a pH-t, a MnO_2 alapú membrán készítését és az elválasztási profilt) standard minták segítségével optimalizáltuk.

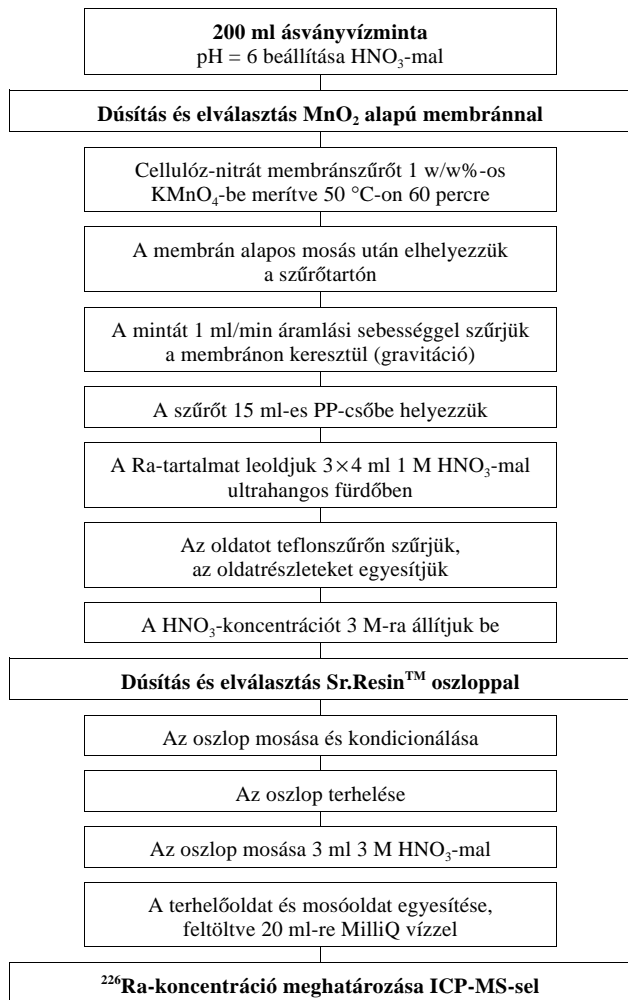
A ^{226}Ra meghatározása előtt az ásványvizekből párhuzamos mintát vettünk, majd tízszeres hígítás és 2 w/w% HNO_3 -tartalom beállítása mellett meghatároztuk a minták uránkoncentrációját és izotóparányát. Az izotóparány készülék okozta torzítását (*mass bias*) exponenciális korekciót alkalmazva 1 ng/ml NIST U350 standard oldat felhasználásával korrigáltuk.

A minta-előkészítés és a ^{226}Ra -meghatározás 5 minta esetén körülbelül 4 órát vesz igénybe, így lényegesen gyorsabb a hagyományosan használt radiokémiai módszereknél.

Felhasznált készülékek, eszközök és vegyszerek

A ^{226}Ra - és urántartalom meghatározásához kettős fókuszálású fordított Nier-Johnson-geometriájú ICP-MS készüléket (ELEMENT, ThermoElectron, Bréma, Németország) használtunk.

Földelt Pt-elektroddal árnyékolt ICP plazmaégőt (GuerdelectrodeTM, Finnigan MAT) alkalmaztunk a mérések során. A mintabevitelt PFA-100 mikroáramlású porlasztóval (Elemental Scientific Inc., Omaha, NE, USA) és perisztaltikus pumpával (Perimax 12, Spetec GmbH, Erding, Németország) végeztük.



1. ábra. A minta-előkészítés folyamatábrája

A méréseknél Sr, Ba, Mo, La, Ce, Pb, W, Bi és U monoelemes standardoldatot (Merck, Darmstadt, Németország), ²²⁶Ra standardoldatot (NIST, Gaithersburg, MD, USA) használtunk. A hígításokat nagy tisztaságú (18 MΩ cm⁻¹), Milli-Q-Plus víztisztítóval (Millipore, Bedford, MA, USA) előállított vízzel végeztük, a mérések előtt a minták HNO₃-tartalmát 2 w/w%-ra állítottuk be.

A minta-előkészítéshez használt vegyszerek és reagensek *supra-grade* (Merck) tisztaságúak. A minta-előkészítéshez alkalmazott membránszűrő anyaga cellulóz-nitrát (Millipore, Bedford, MA, USA).

A módszer jellemzői

A minta-előkészítés alkalmasságát és robusztusságát 9 párhuzamosan mért, 5 fg és 50 fg ²²⁶Ra hozzáadásával készített (*spike*-olt) laboratóriumi szintetikus ásványvízminta mérésével vizsgáltuk. Az átlagos visszanyerés 69±8% (5 fg ²²⁶Ra esetén) és 72±6% (50 fg ²²⁶Ra esetén) volt. A mérések kiértékelésekor az átlagos 71,5%-os visszanyerés értéket használtuk a mért ²²⁶Ra-koncentrációérték korrekciójára. Fontos megjegyezni, hogy – bár a módszer hathatós, amit a visszanyerési értékek kis szórása is jelez – nagyobb oldottanyag-tartalmú minták mérésénél (pl. tengervíznél) pontosabb eredményt érhetünk el, amennyiben nyomjelzőt (például ²²⁸Ra) vagy párhuzamosan előkészített és mért, ismert mennyiségű ²²⁶Ra hozzáadásával készített (*spike*-olt) mintát használunk a visszanyerés pontosabb

2. táblázat			
A minta-előkészítés elválasztási tényezői			
elem	koncentrációja a tesztoldatban (ng/ml)	koncentrációja a minta-előkészítés után (ng/ml)	elválasztási tényező
Sr	10	0,03±0,002	330
Mo	10	0,012±0,001	850
Ba	10	3,1±0,09	3,2
Pb	10	0,17±0,01	60
Bi	10	0,013±0,003	770
W	10	0,014±0,002	720

számításához. A módszer kimutatási határa (3σ) 0,02 fg/ml, meghatározási határa (10σ) 0,06 fg/ml. A minta-előkészítés dúsítási tényezője 10. A meghatározás pontossága (RSD, n = 10) 1,7%, precizitása (RSD, n = 10) 2,1% 25 fg/ml ²²⁶Ra-koncentrációjú standard mérésekor. Tesztoldat felhasználásával vizsgáltuk, hogy a módszer mennyire alkalmas az esetlegesen zavaró elemek elválasztására. Ezeket az elválasztási tényezőket (*decontamination factor*) mutatja be a 2. táblázat. A hatékony elválasztás miatt a mérés során nem lép fel interferencia.

A módszer alkalmazása

A módszert alkalmaztuk kereskedelmi forgalomban kapható ásványvizek (MW-1–MW-9), Erzgebirge (Németország) környéki „rádiomos forrás” mellől származó talajvízminták (GW-1–GW-4), valamint hagyományos csapvíz elemzéséhez. A mérési eredményeket mutatja be a 3. táblázat.

3. táblázat		
²²⁶ Ra- és U-mérések eredményei		
minta	²²⁶ Ra-koncentráció (fg/ml)	U-koncentráció (ng/ml)
MW-1	<0,02	0,022±0,003
MW-2	0,8±0,2	0,111±0,001
MW-3	1,4±0,2	0,73±0,02
MW-4	<0,02	0,020±0,004
MW-5	0,7±0,2	0,37±0,01
MW-6	1,6±0,4	0,79±0,01
MW-7	<0,02	0,010±0,001
MW-8	10,3±0,5	17,3±0,51
MW-9	14,2	19,2±0,42
GW-1	2,1±0,2	0,71±0,02
GW-2	0,9±0,1	0,29±0,01
GW-3	1,7±0,2	0,52±0,01
GW-4	4,8±0,3	5,2±0,3
Csapvíz	<0,02	0,481±0,006

A vizsgált vizek ^{226}Ra -tartalma két minta (MW-8, MW-9) kivételével az EPA által megadott határérték alatti. Ez utóbbi minták viszont az ajánlott maximális ^{226}Ra -koncentrációértéket két-háromszorosan is meghaladják.

A minták rádiumtartalma arányos az urántartalommal (3. táblázat). A mért $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ arány 0,00715 és 0,00727 (relatív szórás 0,08–0,3%) között változott, ami megerősíti a természetes eredetet.

A mérési eredményeket felhasználva a WHO ajánlái alapján kiszámítottuk napi 1 liter ásványvíz elfogyasztásának hozzájárulását az effektív dózishoz (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{226}Ra). Azt kaptuk, hogy az ásványvíztől származó többletdózis nem haladja meg a WHO által ajánlott 0,1 mSv össz-alfa-értéket, kivéve a két, ^{226}Ra -határérték túllépő ásványvíz esetét. Fontos azonban megjegyezni, hogy az ásványvizektől származó dózis-hozzájárulás lényegesen nagyobb lehet, ha az ásványvíz ^{226}Ra -tartalma a határértéknél nagyobb (pl. MW-8 és MW-9), illetve, ha a feltételezett napi 1 liternél nagyobb az ásványvízfogyasztás.

A kidolgozott módszer alkalmas nemcsak ásványvizek, hanem egyéb környezeti minták ^{226}Ra -tartalmának pontos meghatározására is. Gyorsasága és egyszerűsége révén alkalmas ásványvizek ellenőrzésére.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők megköszönik C. Pickhardt, P. Ostapczuk, R. Hille (FZJ Jülich), L. Halicz, I. Segal (Geological Survey of Israel) a munka elvégzése során nyújtott segítségét, valamint Bíró Tamás (MTA KK Izotópkutató Intézet) folyamatos támogatását és segítségét.

Irodalom

1. J.S. BECKER, H.-J. DIETZE (eds.): *Mass Spectrometry of Long-Lived Radionuclides* – in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, 2000.
2. PIETRUSZKA et al. – Chem. Geol. 188 (2002) 171–191
3. B. GHALEB et al. – J. Anal. At. Spectrom. 19 (2004) 906–910
4. W.S. MOORE – Nature 380 (1996) 612–614
5. WHO (World Health Organization): *Guidelines for Drinking Water Quality* – 1993.
6. T. KOVÁCS et al. – Radiation Protection Dosimetry 108 (2004) 175–181
7. S. JOANNON et al. – J. Anal. At. Spectrom. 16 (2001) 32–37
8. J.C. PARK et al. – J. Anal. At. Spectrom. 14 (1999) 223–227
9. K. MORVAN et al. – Anal. Chem. 73 (2001) 4218–4224
10. J. EIKENBERG et al. – J. Environ. Radioactivity 54 (2001) 109–131
11. H.F. LUCAS – Rev. Sci. Instrum. 28 (1957) 680–683
12. B. KAHN et al. – Health Phys. 1 (1990) 125
13. J. AUPAIS et al. – Anal. Chem. 70 (1998) 2353–2359
14. A. BAEZA et al. – Radiochim. Acta 83 (1998) 53–60
15. V.F. HODGE et al. – Radiochim. Acta 64 (1994) 211
16. D. LARIVIÈRE et al. – J. Anal. At. Spectrom. 18 (2003) 338–343
17. L. MAGGI et al. – Analyst 126 (2001) 399–404
18. S. PURKL et al. – J. Radioanal. Nucl. Chem. 256 (2003) 473–480
19. H. SURBECK – Int. J. Appl. Radiat. Isot. 53 (2000) 97–100
20. D.S. MOON et al. – Int. J. Appl. Radiat. Isot. 59 (2003) 255–262

A FIZIKA TANÍTÁSA

NUKLEÁRIS MŰVELTSÉG MEGALAPOZÁSÁNAK LEHETŐSÉGE 13–16 ÉVES KORÚ TANULÓKNÁL

Szűcs József

Pécsi Tudományegyetem Fizikai Intézete

Előzmények, oktatási feltételek

A magyar fizikaoktatás modernizálása az 1970-es évek közepén indult meg. A modernizálás egyik szellemi atyja Marx György akadémikus, az ELTE Atomfizika Tanszékének tanszékvezető professzora volt. Ő volt az, aki az angolszász iskolák integrált természettudományi oktatási módszerét nemcsak adaptálta a magyar iskolarendszerre, hanem tovább is fejlesztette azt. Fizika, kémia és biológia szakos középiskolai tanárok lelkes csoportjával nyaranta módszertani továbbképzéseket vezetett *Anyagszerkezet* címmel Jászberényben, Nagykanizsán, Győrben és Gyöngyösön. Ezek a továbbképzések igazi alkotóműhelyként virultak a gyakorló tanárok aktív közreműködésével. Ezen a tanácskozáson vitatták meg és összegezték az év közben folyó kísérleti oktatás tapasztalatait. Az évek során kikristályosodott módszerek és a tananyag végül 1978-ban

bekerült az általános iskola 6. osztályában induló, majd a középiskolában folytatódó új fizika tantervekbe. A középiskolai fizika tananyagban, a korábbi tantervekhez képest, az integritás mellett jelentősebb szerepet kapott a magfizika is, kiemelve annak gyakorlati vonatkozásait, a nukleáris energiatermelés jelentőségét és előnyeit. Ennek akkor kiemelt aktualitása volt, hiszen sorban indultak, szinte évente egymást követően, a paksi blokkok. Abban az időben mindenki számára úgy tűnt, nem lesz baj a felnövekvő nemzedék nukleáris műveltségével. A fizikatanárok Bécs felé mutogattak (amelynek közelében felépült atomerőmű beindítását egy osztrák népszavazás leállította), és büszkéek voltak a magyar tanulók és a lakosság természet-tudományos (és nukleáris) informáltságára.

A rendszerváltást követően nagyot fordult a világ az oktatás területén is. A fizika oktatása – a többi természet-tudományos tantárggyal együtt – egyre inkább háttérbe szorult a nyelvi, a számítástechnikai és a humán tananyaggal szemben. Háttérbe került a korábban jól kidolgozott integrált oktatás koncepciója is. Ekkor a Marx György

A III. Nukleáris Technikai Szimpóziumon (Budapest, 2004. december 2–3.) elhangzott előadás alapján.