

# Szervetlen tömegspektrometria alkalmazása nukleáris törvényszéki, valamint nukleáris biztosítéki minták vizsgálatára

SZÉLES Éva<sup>a\*</sup>, VARGA Zsolt<sup>a</sup>, KATONA Róbert<sup>a</sup> és STEFÁNKA Zsolt<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Magyar Tudományos Akadémia, Izotópkutató Intézet Sugárbiztonsági Osztály, Konkoly-Thege M. u. 29-33., 1121 Budapest

<sup>b</sup>Országos Atomengetgia Hivatal, Fényes Adolf u. 4., 1036 Budapest

## 1. Bevezetés

A lefoglalt vagy talált nukleáris anyagok veszélyességének, felhasználási céljának és eredetének meghatározása hazánkban a Magyar Tudományos Akadémia Izotópkutató Intézetének feladata a 17/1996 (I.31.) Korm. rendelet alapján. A minta helyszíni azonosítását követi a nukleáris anyag laboratóriumi, lehetőleg minél teljesebb körű vizsgálata, karakterizálása, amely révén fizikai és kémiai jellemzők (pl. izotóp-összetétel) alapján lehetővé válik a minta eredetének (gyártási helyének, idejének és módjának, valamint esetlegesen a gyártási helytől a hazai lefoglalásig történő útjának és felhasználóinak) felderítése. A vizsgálat során kapott analitikai mérési eredményeket nemzetközi adatbázisokban (pl. a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség vagy az Európai Unió Transzurán Elemek Intézete (EC JRC ITU, Karlsruhe) található értékekkel összevetve a minta eredete (származási helye) nagy valószínűséggel megadható.<sup>1</sup> Az eredet-meghatározás során kapott adatok alapvető szerepet játszanak a törvényszéki vizsgálatokban, valamint hozzájárulnak a hatóságok munkájához a nukleáris védelem javításában és erősítésében.

Nukleáris anyagok gyártási idejének meghatározásával viszonylag kevés laboratórium foglalkozik a speciális követelmények, valamint a tudományterület szűk volta miatt. A vizsgálathoz kidolgozott módszerek két csoportba sorolhatók: roncsolásos és roncsolásmentes technikák. Általában igaz az, hogy a roncsolásmentes technikákkal (például gamma-spektrometria) csak nagyobb kimutatási határral és rosszabb bizonytalansággal lehet a gyártási időt meghatározni. Ez például urán-oxid minták esetében azzal a következménnyel jár, hogy csak nagyon magas dúsítású (tipikusan fegyverminőségű) és/vagy idősebb (régén gyártott) minták elemzése végezhető el.<sup>2,3</sup> Mivel azonban a legtöbb lefoglalt illegális nukleáris anyag alacsony dúsítású fokú (szegényített, természetes vagy alacsony dúsítású uránminta), emiatt a hazai minták esetén ezek a technikák korlátozottabban alkalmazhatók.

A roncsolásos technikák, például a radioanalitikai (elsősorban alfa-spektrometriás) és a tömegspektrometriás (elsősorban termikus ionizációs és induktív csatolású plazma tömegspektrometriás) módszerek a nagyobb érzékenység és pontosság révén alkalmasabbak a gyártási idő meghatározására. Hátrányuk viszont, hogy szükséges a minta részletének roncsolása és megváltoztatása, ami a törvényszéki minták esetén különösen előnytelen. Problémát okoz továbbá, hogy sok esetben, például erősen dúsított uránminták vagy plutónium-tartalmú hasadóanyagok mérésekor speciális laboratóriumi és mintaelőkészítési követelmények szükségesek.

A legtöbb gyártási idő meghatározással foglalkozó munka termikus ionizációs tömegspektrometriát (TIMS) alkalmaz, amellyel nagyon jó precizitással (kis bizonytalansággal) végezhető el az elemzés.<sup>4,5,6</sup> A módszer hátránya azonban, hogy viszonylag nagy mintamennyiség feldolgozását igényli a hatékony termikus ionizációhoz, emellett a mintaelőkészítés és a mérés is igen bonyolult, valamint időigényes. Az elemzéseknél további kritérium, hogy a legtöbb hazai lefoglalt nukleáris minta vagy talált hasadóanyag alacsony dúsítású fokú uránt tartalmaz, így a vizsgálatukhoz, illetve az eredetük meghatározásához kidolgozott módszernek alkalmasnak kell lennie ezek mérésére is. A célnak leginkább az induktív csatolású plazma tömegspektrometriás (ICP-MS) módszer felel meg, amely a tömegspektrometriás technikák közül az utóbbi évtized legjobban fejlődő területe. Az ICP-MS technika a radioanalitikai módszerekhez képest érzékenyebb, pontosabb, gyorsabb és kevésbé költséges meghatározást tesz lehetővé. Emellett lézeralációs mintabeviteli egység alkalmazásával kvázi roncsolásmentes elemzés is elvégezhető.

Az MTA Izotópkutató Intézet, s ezen belül az ICP-MS laboratórium egy másik fő feladata a nukleáris biztosítéki ellenőrzés keretében vett (ún. safeguards) minták elemzése.

A nemzetközi nukleáris biztosítéki rendszerben az ún. dörzsminta-vétel és elemzés kiemelt szerepet foglal el, mivel modern analitikai módszerek, elsősorban tömegspektrometriás eljárások alkalmazásával, egy egyszerű 10×10 cm felületű pamutanyaggal történő dörzsmintavétellel alapvető információk nyerhetők ki a vizsgált létesítményről, a felhasznált hasadóanyag típusáról és dúsításáról. A dörzsmintavétel hatékonyságának első igazi áttörő példája 1991 nyarán az iraki atomprogram leleplezése volt,<sup>7</sup> amely a későbbiekben a nukleáris biztosítéki rendszer 1995. évi megerősítéséhez és a környezeti nukleáris biztosítéki célú mintavételezés (*Environmental Sampling for Safeguards, ESS*) elindításához vezetett.<sup>8</sup>

A környezeti minták analitikai vizsgálatának alapvető célja a be nem jelentett tevékenységek (pl. urán dúsítás, plutónium kinyerés) felderítése. Az ellenőrzéshez a legsokoldalúbb, legegyszerűbb és legrepresentatívabb mintavételi eszköz a dörzsminta, amely urán-, plutónium-, illetve egyéb radionuklid-tartalma, a kérdéses nuklidok mennyiségi és izotópanalízise könnyen és nagy biztonsággal elvégezhető. A valós környezeti minták (például talaj- és vízminták) esetében a mintavétel számos problémába ütközik, mivel nagymértékű lehet a hígulás, bonyolult a reprezentatív

\*Széles Éva, tel.: 0036-1-3922222/3171; fax: 0036-1-3922533; e-mail: szeles@iki.kfki.hu

mintavétel és a környezeti hatások befolyásolhatják az eredményt.<sup>9</sup>

A dörzsmintákból számos elemzést végeznek, amely során pontosan meghatározható a létesítmény tevékenysége. A módszer elve azon alapul, hogy minden folyamat (kémiai vagy fizikai átalakítás) során keletkeznek olyan részecskék, amelyek elem- vagy izotóp-összetétele utal a keletkezésükre, így ezeket megtalálva és elemezve a létesítményről és a használt eljárásról információ nyerhető. Mivel ezek a részecskék kis méretük és mobilitásuk révén nem vagy nehezen tarthatók jól lokalizált térben, ezért jelenlétük nem korlátozódik szigorúan a keletkezésük helyére, kisebb-nagyobb valószínűséggel a létesítményben mindenhol előfordulnak.

A dörzsminták elemzése többlépcsős, szigorúan biztosított és jól dokumentált folyamat. A lezárt és bontatlan, levett dörzsmintákat nagy tisztaságú térben bontják ki. Ezt követi a minta osztályozása (*screening*), amely során nagyfelbontású gamma-spektrometriával ellenőrzik a minta szennyezettségének mértékét, a minta típusát, valamint azonosítják a biztosítéki szempontból fontos radionuklidokat. Az osztályozást a hasadóanyag-tartalom körülbelüli meghatározása követi, amely röntgenfluoreszcenciás módszerrel (XRF) történik. Végül a minták specifikus elemzése következik, amely során az előzetes vizsgálatok figyelembevételével az elem- és izotóptartalom (mennyiség és összetétel) pontos meghatározását végzik.<sup>8,9</sup>

A minták elemzésére többnyire nagy érzékenységű tömegspektrometriás technikákat alkalmaznak, pl. termikus ionizációs tömegspektrometria (TIMS), szekunder ionizációs tömegspektrometria (SIMS), vagy gyorsító tömegspektrometria (AMS). Ezek előnye, hogy igen érzékenyek, így igen pontos meghatározás végezhető el általuk, hátrányuk, hogy nagyon költségesek és időigényesek. A szervesetlen tömegspektrometriás módszerek közül az ICP-MS terjedt el leginkább izotóp-összetétel elemzésekhez, igen alacsony kimutatási határa, megfelelő precizitása, multielemes mérési lehetősége és viszonylag egyszerű üzemeltetése révén, így lehetővé tette egy új módszer alkalmazását a dörzsminták hatékony elemzéséhez. Elsősorban a kettős fókuszálású, mágneses szektorú készülékeket (ICP-SFMS) alkalmazzák hosszú felezési idejű radionuklidok mérésére a nagy érzékenységének és alacsony háttérének köszönhetően. Az ICP-MS technika megfelelően érzékeny a nukleáris biztosítéki szempontból fontos radionuklidok elemzéséhez is, ugyanakkor jóval kevésbé költséges, mint az említett egyéb tömegspektrometriás módszerek. Lézerablációs mintabeviteli egységgel kapcsolva pedig mikrométer méretű egyedi részecskék izotóp-összetételének elemzésére is alkalmas.<sup>10</sup>

A Nemzetközi Atomenergia Ügynökség által vett környezeti minták, ezen belül a dörzsminták elemzésének egy részét a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség seibersdorfi központi laboratóriumában végzik. A minták többségét a seibersdorfi laboratórium mellett a Nemzetközi Laborhálózat (Network of Analytical Laboratories, NWAL) laboratóriumainak küldik ki elemzésre. A hálózat tevékenysége igen nagy jelentőségű a nukleáris biztosítéki rendszer működésében.

Az Izotópkutató Intézet ICP-MS laboratóriuma az Országos Atomenergia Hivatal közreműködésével a közeljövőben csatlakozni kíván a Nemzetközi Laborhálózatához.

Jelen dolgozat célja az Izotópkutató Intézet ICP-MS laboratóriuma által elért új eredmények közül néhány jelentősebb bemutatása.

A ismeretlen eredetű nukleáris anyagok izotóp-összetételének és gyártási idejének meghatározásához, amely a lefoglalt hasadóanyagok karakterizálásához és az eredet-meghatározáshoz szükséges, roncsolásos valamint kvázi-roncsolásmentes módszereket dolgoztunk ki. Előbbi alacsonyabb kimutatási határral és bizonytalansággal rendelkező meghatározási módszer, a roncsolásmentes eljárás pedig a vizsgált anyagból mindössze néhány nanogramm (azaz  $10^{-9}$  g) mennyiségű részletet igénylő lézerablációs ICP-MS módszer.

A nukleáris biztosítéki ellenőrzések során vett dörzsminták urán- és plutónium-tartalmának ultranyomnyi mennyiségű és izotóparány meghatározására alkalmas, ICP-MS technikán alapuló analitikai módszert fejlesztettünk ki.

## 2. Anyag és módszer

### 2.1. A nukleáris törvényszéki vizsgálatokhoz alkalmazott vegyszerek

Az izotóphígításos elemzéshez  $^{233}\text{U}$  standardot (New Brunswick Laboratory, USA) használtunk a  $^{234}\text{U}$  méréséhez és a  $^{229}\text{Th}$  előállításához (*milking*). A  $^{229}\text{Th}$  nyomjelző koncentrációjának a meghatározása fordított izotóphígítással történt hiteles  $^{232}\text{Th}$  (Sigma-Aldrich Inc., USA) felhasználásával.  $1 \text{ ng g}^{-1}$  koncentrációjú multielemes standard oldatot (Merck, Darmstadt, Németország) használtunk az ICP-MS készülék optimalizálásához, valamint természetes urán-oldatot a készülék okozta izotóparány-torzítás (*mass bias*) korrekciójára. Az extrakciós kromatográfias elválasztáshoz használt UTEVA<sup>TM</sup> (100–150  $\mu\text{m}$  részecskeméret, aktív komponens: diamil-(amil-foszfónát)) és TEVA<sup>TM</sup> gyantákat (100–150  $\mu\text{m}$  részecskeméret, aktív komponens: alifás kvaterner-amin) az Eichrom Technologies Inc. (Darien, Illinois, USA) gyártja és forgalmazza. Az elemzéshez 1,8 ml gyantát használtunk műanyag Bio-Rad oszlopba töltve (átmérő: 8 mm, hossz: 40 mm). A felhasznált vegyszerek és reagensek analitikai tisztaságúak voltak. A savak Suprapur<sup>TM</sup> (Merck, Darmstadt, Németország) minőségűek voltak. A hígítások nagy tisztaságú vízzel ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ , Milli-Q System, Millipore, USA) történtek.

### 2.2. A nukleáris biztosítéki minták elemzéséhez alkalmazott vegyszerek

A visszanyerési és izotóphígításos elemzésekhez  $^{242}\text{Pu}$  (National Institute of Standards and Technology, USA),  $^{233}\text{U}$  (New Brunswick Laboratory, USA),  $^{243}\text{Am}$  (National Institute of Standards and Technology, USA) nyomjelzőt, valamint  $^{232}\text{Th}$  (SPEX CertiPrep, USA) és  $^{237}\text{Np}$  monoizotópos standardot használtunk.  $1 \text{ ng g}^{-1}$  koncentrációjú multielemes standard oldatot (Merck, Darmstadt, Németország) használtunk az ICP-MS készülék optimalizálásához,

valamint természetes urán-oldatot a készülék okozta izotóparány-torzítás (*mass bias*) korrekciójára. Az extrakciós kromatográfiás elválasztáshoz használt TRU<sup>TM</sup> (100–150  $\mu\text{m}$  részecskeméret, aktív komponens: oktilfenil-N,N-diizobutil-karbamoilfoszfín oxid (CMPO) és tri-butil-foszfát (TBP) extrahálószerke keveréke, inert hordozó: Amberlite XAD-7) gyantát az Eichrom Technologies Inc. (Darien, Illinois, USA) gyártja és forgalmazza. Az elemzéshez 0,5 ml gyantát használtunk egyszer használatos műanyag Pasteur pipettába töltve (belső átmérő: 4 mm, oszlophossz: 12 mm). A felhasznált vegyszerek és reagensek analitikai tisztaságúak voltak. A használt sósav és hidrogén-fluorid Suprapur<sup>TM</sup> minőségű volt (Merck, Darmstadt, Németország), a roncsoláshoz és elválasztáshoz használt nagy tisztaságú salétromsavat forráspont alatti desztillációval állítottuk elő. A hígítások nagy tisztaságú vízzel (18,2  $\text{M}\Omega\ \text{cm}^{-1}$ , Milli-Q System, Millipore, USA) történtek.



1. Ábra. Az MTA Izotópkutató Intézetben található mintaelőkészítő tisztalaboratórium berendezései; laminaris fülke és mikrohullámú roncsoló.

### 2.3. A nukleáris törvényszéki vizsgálatokhoz alkalmazott műszerek és mérési körülmények

Az ICP-MS meghatározás kettős fókuszálású ICP-MS berendezéssel történt a precizitás javítása céljából ún. stabil mintabeviteli rendszer (Stable Introduction System, Elemental Scientific, Omaha, USA) alkalmazásával. A mintabevitel áramlási sebessége 100  $\mu\text{l min}^{-1}$  volt. Mérések előtt a készülék mérési paramétereinek optimalizálása multielemes oldat mérésével történt, 1  $\text{ng g}^{-1}$  urán esetében a mért érzékenység 1,0  $\times 10^6$  cps volt a <sup>238</sup>U mérésekor, az UH<sup>+</sup>/U<sup>+</sup> és UO<sup>+</sup>/U<sup>+</sup> arányok kisebbek, mint 6  $\times 10^{-5}$  és 2  $\times 10^{-2}$  voltak.

A lézeralblációs ICP-MS mérésekhez egy UP-213 típusú lézeralblációs berendezés (New Wave, Freemont, USA) szolgált a mintabevitelre, amely a minta felszínéről a minta kis részletét (pg–ng mennyiséget) párologtatja el, majd argongázt alkalmazva bejuttatja azt a tömegspektrométerbe. A használt berendezés egy Nd:YAG lézert alkalmaz, melynek a hullámhossza 213 nm. A mérésekhez vonalpásztával dolgoztunk (pásztázási sebesség: 5  $\mu\text{m s}^{-1}$ , a lézer ismétlési sebessége: 10 Hz, lézernyaláb átmérője: 95  $\mu\text{m}$ , a használt lézer energiája: 80% (0,28 mJ). A lézeralblációs mérés optimalizálása NIST 612 referenciaanyag mérésével történt. A lézeralblációs ICP-MS mérésekhez mind alacsony (R = 300), mind közepes (R = 4000) felbontást használtunk.

A mérés a nukleáris anyag 3 különböző helyén történt. Mivel a vizsgált minták korábban nem voltak besugározva, így nem feltételezhető a minta inhomogenitása. Az inhomogenitás a párhuzamos mérések szórásával ellenőrizhető.

### 2.4. A nukleáris biztosítéki minták méréséhez alkalmazott műszerek és mérési körülmények

A dörzsminták előkészítése laminaris fülkében (AireGard 126-400E, NuAire Inc., USA) történt, amely az Intézet tisztalaboratóriumában (100000-es osztályú) található.

A minták mikrohullámú feltárása MARS5 típusú (CEM Corp. Matthews, USA) mikrohullámú roncsoló berendezésben, nagynyomású teflonbombákban történt, nyomás és hőmérsékletkontroll mellett.

Az ICP-MS meghatározás Element2 típusú, kettős fókuszálású ICP-MS berendezéssel történt, Aridus deszolváló egység és mintabeviteli rendszer (Cetac Technologies, Omaha, USA) alkalmazásával, a kis mintamennyiségek miatt és az UH<sup>+</sup> mennyiségének csökkentése céljából. A mintabevitel áramlási sebessége 60  $\mu\text{l min}^{-1}$  volt. Mérések előtt a készülék mérési paramétereinek optimalizálása multielemes oldat mérésével történt, 1  $\text{ng g}^{-1}$  urán oldat esetében az érzékenység 1,1  $\times 10^6$  cps volt a <sup>238</sup>U mérésekor, az UH<sup>+</sup>/U<sup>+</sup> és UO<sup>+</sup>/U<sup>+</sup> arányok kisebbek, mint 5  $\times 10^{-5}$  és 2,5  $\times 10^{-2}$  voltak.

Az 1. Ábra a mintaelőkészítő laboratóriumban található berendezéseket mutatja be.

### 2.5. Vizsgált nukleáris törvényszéki minták

Négy hazai lefoglalt vagy talált minta elemzését végeztük el: egy szegényített urán-oxid mintát (643. azonosítási számú minta <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U izotóparány 0,00258  $\pm$  0,00004), egy természetes urán-oxid mintát (590. azonosítási számú minta <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U izotóparány 0,00713  $\pm$  0,00014), valamint két alacsony dúsítású urán-oxid mintát (642. azonosítási számú minta, <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U izotóparány 0,0255  $\pm$  0,0013 és 597. azonosítású számú minta). A lézeralblációs elemzésekhez egy saját készítésű urán-oxid mintát használtunk (UOX-STD), amelyet uranil-acetátból (Lachema Ltd. Csehszlovákia) hamvasztással állítottunk elő. A módszerek validálásához az Nuclear Smuggling International Technical Working Group (ITWG) által szervezett körelemzés során kapott nagy dúsítású urán-oxid mintát is elemeztünk (RR-HEU minta), amelynek korát a körmérés során több külföldi laboratórium is meghatározta. A roncsolásos elemzéshez az urán-oxid minták ismert mennyiségű részleteit 6 M salétromsavban melegítés mellett oldottuk. A lézeralblációs ICP-MS elemzéseket a pasztilla formájú mintákon közvetlenül végeztük, míg a por minták (RR-HEU és UOX-STD) esetén préssel állítottuk elő a pasztillákat (átmérő: 5 mm, magasság: kb. 1 mm) és ezeken végeztük el az elemzést.

### 2.6. Vizsgált dörzsminták

Vizsgálatainkhoz a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség által is alkalmazott standard TX304 (ITW Texwipe, USA) típusú, 10x10 cm nagyságú, pamutból készült dörzsmintavevő anyagot használtuk.

A módszer analitikai teljesítményjellemzőinek vizsgálatához és ellenőrzéséhez olyan dörzsmintát állítottunk elő, melynek az urán és plutónium izotóptartalma ismert volt. A dörzsmintavevő anyaghoz ismert izotóp-összetételű,

nemzetközi körelemzés hiteles anyagmintáját (*Institute of Reference Materials and Methods, National Nuclear Signatures Inter-laboratory Measurement Evaluation Programme, NUSIMEP*) adtuk hozzá ismert mennyiségben. Ezek a minták 5 ppb mennyiségben uránt, valamint nyomnyi mennyiségben plutóniumot és egyéb radionuklidokat (pl. Cs) tartalmaznak, melyek pontos mennyiségét nem adták meg referenciaértékként.

Az ismételtetés vizsgálatához a tiszta dörzsmintavevő anyaghoz egy hazai lefoglalásból származó, ismert izotópozsettelű ( $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ :  $0,0255 \pm 0,0013$ ), alacsony dúsítású urán-oxid minta savas oldatát adtuk. Három gramm oldatot adtunk a dörzsmintához, majd a mintaelőkészítést és a mérést a kidolgozott módszer alapján 5 ismétlésben végeztük. Az ismételtetés a kapott mérési eredmények szórásával becsülhető.

### 2.7. Izotóparány-meghatározáshoz kidolgozott LA-ICP-MS módszer

Az ICP-MS technika izotóparány-mérésre történő alkalmazásakor néhány olyan hatást is figyelembe kell venni és korrigálni kell, amely hagyományos mennyiségi meghatározásnál nem szükséges. Így gyakorlatilag egy új módszerfejlesztési stratégiát kell alkalmazni ahhoz, hogy a módszer a nukleáris törvényszéki vizsgálatokkal szemben támasztott megbízhatósági kritériumokat teljesítse. A szükséges korrekciók közül a két legfontosabb a detektor holtidejének meghatározása, ill. a tömegtorzítás korrekciója.<sup>11</sup> Az MTA IKI Sugárbiztonsági Osztályán tárolt lefoglalt urán-oxid fűtőelem tabletták közül három eltérő dúsítási fokú mintát elemeztünk a JRC ITU-val közös kutatási együttműködésben. Mindhárom minta adagból, melyek ~ 100-300 db urán-oxid tablettát tartalmaznak véletlenszerűen 5-5 db tablettát választottunk ki az MTA IKI-ben történő LA-ICP-MS ill. gamma spektrometriai (GS) elemzésre. Ezt követően 1-1 mintát elemeztünk a JRC ITU-ban rendelkezésre álló roncsolásos módszerekkel.

### 2.8. Az eredetmeghatározáshoz kidolgozott módszer leírása

A gyártási idő mérése a  $^{230}\text{Th}$  és  $^{234}\text{U}$  mennyiségének nagyon pontos (kis bizonytalanságú) meghatározásán alapul. A  $^{234}\text{U}$ , mint mátrixalkotó elem, nagy mennyiségben fordul elő az urán-tartalmú nukleáris anyagokban, így mérése viszonylag egyszerű: a minta feloldását és hígítását követően izotóphígításos ICP-MS módszerrel,  $^{233}\text{U}$  nyomjelző alkalmazásával határozzuk meg. A  $^{230}\text{Th}$ , mint az  $^{234}\text{U}$  leányeleme, a mintában nyomelem-mennyiségben (tipikusan pikogramm, azaz  $10^{-12}$  g  $\text{g}^{-1}$  mennyiségben) fordul elő, így szükséges a mátrix kémiai elválasztása a mérést megelőzően. A pontos mennyiségi meghatározáshoz szükséges az izotóphígításos elemzés: ehhez  $^{229}\text{Th}$  nyomjelző használata a legmegfelelőbb, amelyet anyaeleméből,  $^{233}\text{U}$ -ból lefejve (*milking*) lehet előállítani, s hitelesített  $^{232}\text{Th}$  standard felhasználásával, fordított izotóphígítással határozható meg a pontos koncentrációja.

Az  $^{234}\text{U}$  izotóphígításos ICP-MS meghatározásánál a minta mérés előtt több tízezerszeres hígítást igényelt, amelyet a pontosság érdekében, kétlépcsés, tömeg szerinti hígítás alkalmazásával oldottunk meg hozzávetőleg 100  $\mu\text{g}$  mintából kiindulva.

A mérendő  $^{230}\text{Th}$  és  $^{234}\text{U}$  izotópok koncentrációját az izotóphígítás elvei alapján, a mért  $^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}$  és a  $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$  izotóparányokból számoltuk ki. A készülék okozta izotóparány-torzítást lineáris korrekcióval korrigáltuk.

A lézerablációs ICP-MS mérés során nincs szükség különösebb mintaelőkészítésre: a minta egy részletét lézerrel elpárologtatjuk, majd ezt a mintarészletet bejuttatjuk az ICP-MS-be, s mérjük az izotópok mennyiségét és arányát. Bár maga a mérés egyszerű, a kiértékelés során problémát jelent, hogy a mért  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  intenzitásarány nem egyezik meg a gyártási idő meghatározásához szükséges  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  atomarányal, mivel az urán és a tórium más párolgási és ionizációs tulajdonságokkal rendelkezik. A kiértékelés során ezt figyelembe kell venni, ami az úgynevezett relatív érzékenységi faktor-módszerrel megtehető.

### 2.9. A dörzsminták elemzéséhez kidolgozott módszer leírása

Az optimalizált mintaelőkészítési módszer során a dörzsmintákat a PFA, mikrohullámú roncsolóedénybe helyezzük, tömegüket lemérjük, majd  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{233}\text{U}$  és  $^{243}\text{Am}$  izotópnymjelzőket adunk hozzájuk ismert mennyiségben. Ezt követően 10 ml 65 m/m%-os salétromsavat adunk hozzájuk. A mintákat egy éjszakán át állni hagyjuk (előroncsolás), majd a mikrohullámú roncsolóba helyezzük. A minták bemérése és az előroncsolás nagytisztaságú térben, lamináris fülkében történik a környezeti (urán) háttér csökkentése céljából.

A feltárást követően a mintákat ioncserélt vízzel 50 ml-es polipropilén csövekbe mossuk. A mintaoldat végső savkoncentrációját 3 M-ra szükséges beállítani, amihez a feltárást során elreagált salétromsav mennyiségét 1 ml 65 m/m%-os  $\text{HNO}_3$  adagolásával pótoljuk. Végül az oldatokat ioncserélt vízzel 40 ml-re töltjük. A mintákhoz 100 mg Mohr-sót ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) adunk, majd 10 perces rázás után óvatosan 0,5 ml 25 m/m%-os  $\text{NaNO}_2$ -et csepegtetünk az oldatokhoz. A mintákat fél óráig állni hagyjuk időnkénti összerázás mellett.

A TRU gyantából Pasteur pipettában 0,5 ml térfogatú, extrakciós kromatográfiás oszlopot készítünk. A gyantát 5 ml 3 M  $\text{HNO}_3$ -al kondicionáljuk, majd a mintákat felvisszük az oszlopra. Az oszlopot 5 ml 3 M  $\text{HNO}_3$ -al mossuk, majd megkezdjük az egyes frakciók eluálását. Első lépésben az Am frakciót kapjuk meg 5 ml 4 M HCl-at használva. A második lépésben a gyantán erősen kötött Pu(IV) ionokat erős redukálószerrel Pu(III) ionokká redukáljuk, és PFA főzőpohárba eluáljuk az oszlopról. Ehhez a lépéshez 15 ml 0,1 M aszkorbinsavat használunk 4 M HCl oldatban. A Th-Np frakció lemosásához 5 ml 0,1 M HF/4M HCl oldat szükséges. Végül az U frakciót kapjuk meg 15 ml 0,05 M oxálsav/0,1 M HCl oldat alkalmazásával. A frakciókat PFA főzőpohárba gyűjtjük, majd főzőlapon háromszor szárazra pároljuk, miközben 2 ml 65 m/m%-os salétromsav és hidrogén-peroxid hozzáadásával elroncsoljuk a frakciók szervesanyag-tartalmát. A Pu-frakciók esetében a roncsoláshoz cc. HF és perklorosav alkalmazása is szükséges a stabil aszkorbinsav-komplexek elbontásához. A minták maradék 1 cseppjét, pontosan ismert tömegű, nagyjából 1,5 ml térfogatú, híg (1 m/m%-os) salétromsavban oldjuk. A mérendő izotópok koncentrációját az izotóphígítás elvei

alapján, a mért  $^{239}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$  és  $^{241}\text{Pu}/^{242}\text{Pu}$ , valamint  $^{234}\text{U}/^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}/^{233}\text{U}$  és  $^{238}\text{U}/^{233}\text{U}$  izotóparányokból számítjuk ki<sup>12</sup>. A készülék okozta tömegtorzítást lineáris korrekcióval korrigáltuk. Az izotóparányok bizonytalanságának (precizitásának) meghatározása az ICP-MS szoftverével történt.

### 3. Eredmények

#### 3.1. Az eredetmeghatározáshoz kidolgozott roncsolásos módszer teljesítményjellemzői

A kidolgozott roncsolásos ICP-MS módszer teljesítményjellemzőit az 1. Táblázat foglalja össze. A módszer gyors, a gyártási idő mintegy két napon belül egyszerűen és pontosan meghatározható. A kimutatási határ alapján megadható az a minimális kor, amely adott dúsítású uránminta esetén elérhető: a kapott kimutatási határ (0,20

pg  $^{230}\text{Th}$ -tartalom) azt jelenti, hogy már néhány hónapos természetes urán-oxid minta (10 mg minta mérésével) kora és gyártási ideje meghatározható a kidolgozott módszerrel. Az elért alacsony érték azt is jelenti, hogy már alacsony dúsítási fokú, például természetes vagy szegényített uránminták is elemezhetőek a módszerrel, amelyek a hazai lefoglalt minták döntő többségét jelentik.

#### 3.2. Hazai lefoglalt minták gyártási idejének meghatározása roncsolásos módszerrel

A módszert alkalmaztuk a hazai lefoglalt vagy talált nukleáris minták gyártási idejének meghatározására. A kapott mérési eredményeket a 2. Táblázat tartalmazza. A feltüntetett koradatok a 2007.04.01-i referenciaidőre vonatkoznak. A módszer validálására szolgáló, körelemzésből származó **RR-HEU** mintára kapott mérési adatok jól egyeznek a többi laboratórium által mért értékekkel (1979. február-július)<sup>1</sup>.

1. Táblázat. A kidolgozott roncsolásos ICP-MS módszer teljesítményjellemzői.

|                                     | $^{230}\text{Th}$ meghatározás | $^{234}\text{U}$ meghatározás      |
|-------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| Mintaelőkészítés                    |                                |                                    |
| Ideje                               | 2 nap                          | 3 óra                              |
| U dekontaminációs tényezője         | $> 4 \times 10^9$              | NA                                 |
| Kémiai visszanyerés                 | 53-86%                         | NA                                 |
| Abszolút kimutatási határ           | 0,20 pg (0,15 mBq)             | 0,24 pg ( $5,5 \cdot 10^{-2}$ mBq) |
| A mérés bizonytalansága ( $k = 2$ ) | 0,8-2,51%                      | 0,67-1,2%                          |
| A mérés ideje                       | 2 nap                          | 2 óra                              |
| Teljes bizonytalanság ( $k = 2$ )   | 0,85-2,6%                      | 0,70-1,35%                         |

#### 3.3. Az eredetmeghatározáshoz kidolgozott lézeralblációs ICP-MS módszer teljesítményjellemzői

Az elért kimutatási határ ( $33,6 \text{ pg g}^{-1}$   $^{230}\text{Th}$ -tartalom), amely – bár nagyobb, mint a roncsolásos módszerrel elérhető – alkalmas a lefoglalt nukleáris anyagok gyártási idejének

meghatározására. Előnye, a módszernek, hogy gyorsabb, mint a roncsolásos elemzés, hátránya viszont, hogy a mérés bizonytalansága, így a gyártási idő bizonytalansága is nagyobb, mint a roncsolásos módszerrel elérhető érték. Ha például a minta inhomogén, a lézeralblációs ICP-MS gyártási idő mérés nem végezhető el pontosan. A kimutatási határ alapján mérhető minimális kor természetes izotóp-összetételű

2. Táblázat. A kidolgozott roncsolásos ICP-MS módszer teljesítményjellemzői.

| Minta      | $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ arány | Mért $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ atomarány | Számolt kor (év) | Gyártási idő                          |
|------------|---------------------------------------|---|------------------|---------------------------------------|
| 643. számú | $0,00258 \pm 0,00004$                 | $3,88 \cdot 10^{-5} \pm 2,8 \cdot 10^{-6}$      | $13,7 \pm 1,0$   | 1993. augusztus<br>( $\pm 12$ hónap)  |
| 590. számú | $0,00713 \pm 0,00014$                 | $5,01 \cdot 10^{-5} \pm 2,4 \cdot 10^{-6}$      | $17,73 \pm 0,87$ | 1989. július<br>( $\pm 10$ hónap)     |
| 642. számú | $0,0255 \pm 0,0013$                   | $4,38 \cdot 10^{-5} \pm 2,8 \cdot 10^{-6}$      | $15,51 \pm 0,98$ | 1991. szeptember<br>( $\pm 12$ hónap) |
| RR-HEU     | $10,80 \pm 0,17$                      | $7,89 \cdot 10^{-5} \pm 3,6 \cdot 10^{-6}$      | $27,9 \pm 1,3$   | 1979. június<br>( $\pm 16$ hónap)     |

uránminta esetén 0,58 év, tehát már fiatal minták gyártási ideje is meghatározható a módszerrel. Az alacsony kimutatási határ azt is jelenti, hogy már alacsony dúsítású, például a hazai lefoglalt minták döntő többségét jelentő természetes vagy szegényített uránminták is mérhetőek a módszerrel. Fő előnye az eljárásnak, hogy tulajdonképpen

roncsolásmentes technikának tekinthető: az elemzéshez mindössze nanogramm ( $10^{-9}$  g) mintamennyiségre van szükség, valamint nem szükséges a minta kémiai mintaelőkészítése, például oldása. Ezért a módszer különösen alkalmas törvényszéki elemzések elvégzésére, valamint olyan minták vizsgálatára, ahol kevés anyag áll

rendelkezésre a vizsgálathoz. A módszer igen gyors: a gyártási idő a minta laboratóriumba érkezésétől számított három órán belül egyszerűen meghatározható.

A kidolgozott lézeralblációs ICP-MS módszer teljesítményjellemzőit a 3. Táblázat foglalja össze.

**3. Táblázat.** A kidolgozott lézeralblációs ICP-MS módszer teljesítményjellemzői

|   |                         |
|---|-------------------------|
| Kimutatási határ ( $^{230}\text{Th}$ )    | 33,6 pg g <sup>-1</sup> |
| Meghatározási határ ( $^{230}\text{Th}$ ) | 88,8 pg g <sup>-1</sup> |
| Tipikus precizitás (k = 2)                | 9-35%                   |
| Meghatározás ideje                        | 3 órán belül            |
| Minimális meghatározható kor              | 0,58 év                 |

### 3.4. Hazai lefoglalt minták izotóp-összetételének meghatározása LA-ICP-MS módszerrel

Az urán-oxid tabletták vizsgálata során a tabletták felszínéről jellemzően 3-5 helyről vettünk mintát, hogy a kis mintavételi felület okozta bizonytalanságot csökkentsük. A mintavételi pontok minden esetben az urán-oxid tabletták fedőlapján történtek, a palástról nem került sor mintavételre. A tömegtorzítás korrekcióját természetes izotóp-összetételű urán tabletták elemzésével végeztük el. Az eredményeket tömegszázalékban adtuk meg.

**4. Táblázat.** Az 590-2 jelzésű minta izotóp-összetétele tömegszázalékban, zárójelben a bizonytalanságok vannak feltüntetve.

|                  | MC-ICP-MS <sup>a</sup> | TIMS <sup>a</sup> | ICP-MS <sup>a</sup> | LA-ICP-SFMS <sup>b</sup> |
|------------------|------------------------|-------------------|---------------------|--------------------------|
| $^{234}\text{U}$ | 0,00515(9)             | 0,00494(31)       | 0,00579(55)         | 0,00524(10)              |
| $^{235}\text{U}$ | 0,71213(65)            | 0,71121(41)       | 0,71100(85)         | 0,7083(43)               |
| $^{236}\text{U}$ | -                      | -                 | 0,0012(22)          | -                        |
| $^{238}\text{U}$ | 99,2827(6)             | 99,2839(20)       | 99,2820(12)         | 99,2865(44)              |

<sup>a</sup> A JRC ITU-ban végzett mérések

<sup>b</sup> Az MTA IKI-ben végzett mérések

**5. Táblázat.** Hazai, lefoglalt vagy talált nukleáris anyagok gyártási ideje lézeralblációs ICP-MS technikával meghatározva.

| Minta            | Számolt kor (év) | Gyártási idő             |
|------------------|------------------|--------------------------|
| 643. számú minta | > 2,3            | 2004. novembere előtt    |
| 642. számú minta | 16,1 ± 3,0       | 1991. február (± 3 év)   |
| 597. számú minta | 15,1 ± 1,0       | 1992. december (± 1 év)  |
| RR-HEU           | 30,4 ± 3,8       | 1976. október (± 3.8 év) |

### 3.5. Hazai lefoglalt minták gyártási idejének meghatározása LA-ICP-MS módszerrel

A módszert alkalmaztuk a korábban roncsolásos módszerrel is elemzett hazai, lefoglalt vagy talált nukleáris minták

gyártási idejének meghatározására (5. Táblázat). A kapott eredmények a megadott hibahatárokon belül jól egyeznek a roncsolásos technikával kapott adatokkal (2. Táblázat), valamint a **RR-HEU** minta esetén a többi külföldi laboratórium által mért eredményekkel (1979. február-július).<sup>13</sup>

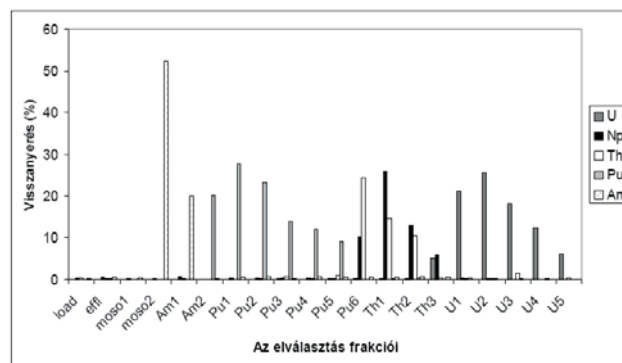
### 3.6. Safeguards célú dörzsminták elemzéséhez kidolgozott, optimalizált elválasztási módszer

A dörzsminták mintaelőkészítése, valamint elem- és izotóptartalmának meghatározása többnyire időigényes folyamat. A legtöbb esetben a mintaelőkészítés első lépéseként hosszadalmas hamvasztásos módszert alkalmaznak. Számunkra elsődleges szempont volt, hogy az analízis idejét és a mintaelőkészítési lépések számát csökkentsük, amely által a kimutatási határt alapvetően befolyásoló háttér is csökkenthető.

Ezen feladatokhoz a mikrohullámú, savas feltárást, valamint egy saját fejlesztésű, gyors, ún. extrakciós kromatográfiás elválasztás alkalmazását találtuk optimálisnak. Előroncsolással együtt a teljes dörzsminta darabolás nélkül feltárható mikrohullámú készülékben, így megakadályozható a minták esetleges szennyeződése, valamint nem szükséges az időigényes hamvasztásos módszer alkalmazása. A mikrohullámú roncsolás nagy előnye, hogy a külső környezettől zárt térben történik viszonylag kevés reagens (salétromsav) hozzáadása mellett, így csökkenthető a háttér és javítható a mérés megbízhatósága.

A feltáráshoz az Amerikai Környezetvédelmi Ügynökség (*Environmental Protection Agency, EPA*) által javasolt EPA-3052-es mikrohullámú feltárási módszert vettük alapul. Az eljárást úgy módosítottuk, hogy a feltáráshoz csak 65 m/m%-os (tömény) salétromsavat alkalmaztunk, továbbá kisebb teljesítménnyel és lassabb felfűtéssel roncsoltuk a mintákat. A módszerfejlesztés során optimalizáltuk a mintaelőkészítési körülményeket (oxidációs állapot beállítása, használt eluensek minősége és mennyisége).

A mérési eredményeink alapján az optimalizált eljárás alkalmazásával a radionuklidok többsége jól elválasztható egymástól; az Am, Pu, Th/Np és U külön frakciókban gyűjthetők. A Np és a Th egy frakcióban érkeznek le az oszlopról, de az ICP-MS meghatározásnál ezek nem zavarják egymás mérését. A 2. Ábra a kapott optimalizált elúciós profilt mutatja be.



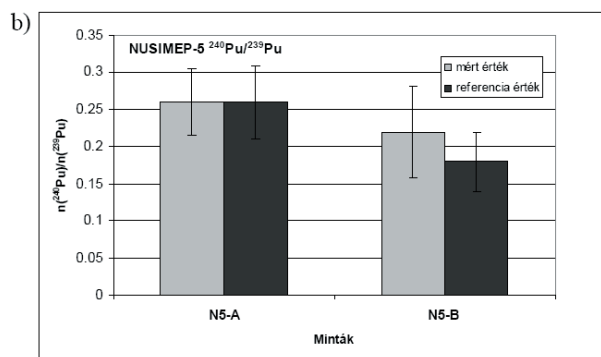
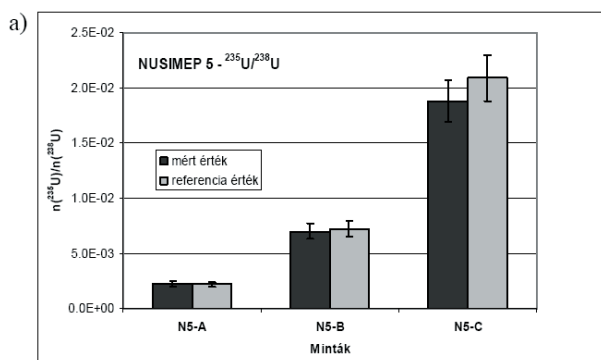
**2. Ábra.** A vizsgált radionuklidok elválasztásának optimalizálásával kapott elúciós profil.<sup>14</sup>

### 3.7. Dörzsminták elemzéséhez kidolgozott analitikai módszer teljesítményjellemzői

A módszer kimutatási határának meghatározásához  $^{233}\text{U}$  és  $^{242}\text{Pu}$  izotópokkal nyomjelzett, de mintavételre nem használt dörzsminta anyagot (vakmintát) használtunk, amelyen a valódi mintához hasonlóan elvégeztük a teljes elemzést, így tartalmazta az összes – vegyszerekből, mintaanyagból, stb. - származó háttérszennyezést. A kimutatási határt a vakminta mérésekor kapott háttér szórásának háromszorosaként definiált koncentráció-értékkel adtuk meg. A mért kimutatási határokat a 6. Táblázat foglalja össze. A táblázatban feltüntettük a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség által elvárt és a szerződéses laboratóriumokkal szemben támasztott követelményeket is.

6. Táblázat. A kidolgozott módszer kimutatási határai és a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség (NAÜ) elvárásai.

| Izotóp            | Kimutatási határ | NAÜ követelmény  |
|-------------------|------------------|--|
| $^{239}\text{Pu}$ | 7.5 fg           | $\text{Pu} \leq 10 \text{ fg/}$<br>dörzsminta          |
| $^{240}\text{Pu}$ | 2.4 fg           |  |
| $^{241}\text{Pu}$ | 1.1 fg           |  |
| $^{238}\text{U}$  | 1 ng             | $\text{U} \leq 0.1\text{-}5 \text{ ng/}$<br>dörzsminta |
| $^{235}\text{U}$  | 11.4 pg          |  |
| $^{234}\text{U}$  | 0.14 pg          |  |
| $^{236}\text{U}$  | 0.083 pg         |  |



3. Ábra. A NUSIMEP-5 körelemzés mintáit tartalmazó szintetikus dörzsminták mért értékeinek és a körelemzés referenciaértékeinek összevetése az a)  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  és b)  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  izotóparányok esetében.

Az eredményekből leolvasható, hogy a kidolgozott módszer megfelel a NAÜ elvárásoknak és a hálózatba belépni kívánó laboratóriumokkal szemben támasztott követelményeknek.

A nyomjelzőkből számolt kémiai visszanyerések 62-88% között változtak.

A kidolgozott módszer pontosságát egy nemzetközi körelemzés hiteles anyagmintáit felhasználva határoztuk meg. A dörzsmintákhoz a NUSIMEP-5 körelemzés mintáit adtuk hozzá, ismert mennyiségben, amely 5 ppb mennyiségben uránt, nyomnyi mennyiségben pedig plutóniumot és egyéb radionuklidokat tartalmaz. A mért értékek és a hiteles referenciaértékek összevetését a 3. Ábra a) és b) része mutatja be az  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  és a  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  izotóparányok esetében.

A kapott eredmények jól egyeztek a hiteles értékekkel, mind az urán, mind pedig a plutónium izotóparányok esetében és igazolták a módszer alkalmazhatóságát.

A NUSIMEP minták hivatalosan megadott össz. U koncentrációja  $5 \pm 0,5 \text{ ng g}^{-1}$ . Az izotóphígítás elve alapján általunk mért érték a szintetikus mintákban  $5,13 \pm 0,4 \text{ ng g}^{-1}$ -nak adódott. A körelemzés mintájához nincsen megadott hiteles Pu mennyiség, így ehhez nem állt rendelkezésünkre referencia érték. A  $^{239}\text{Pu}$ -re számolt mennyiség:  $0,0129 \pm 0,002 \text{ fg g}^{-1}$ , a  $^{240}\text{Pu}$ -re számolt mennyiség pedig:  $0,0034 \pm 0,0006 \text{ fg g}^{-1}$ .

## 4. Összefoglalás

Az MTA Izotópkutató Intézet által kidolgozott új módszereket, eredményeket mutattuk be a közleményben.

Analitikai módszereket (roncsolásos és kvázi roncsolásmentes ICP-MS eljárásokat) dolgoztunk ki nukleáris minták (urán-oxid-tartalmú hasadóanyagok) gyártási idejének meghatározására. A módszerek alkalmasak a hazai lefoglalt vagy talált nukleáris anyagok elemzésére és karakterizálására, mivel az elért alacsony kimutatási határ révén már az alacsony dúsítási fokú (például szegényített, természetes vagy alacsony dúsítású) anyagok is mérhetők. A módszereket összehasonlítottuk egyéb, az irodalomban leírt eljárásokkal, valamint alkalmaztuk hazai lefoglalt minták gyártási idejének meghatározására.

Mintaelőkészítési módszert (mikrohullámú roncsolásos és extrakciós kromatográfiás elválasztásos eljárást) és tömegspektrometriás meghatározást dolgoztunk ki nukleáris biztosítéki (*safeguards*) dörzsminták U és Pu izotóp-összetételének és mennyiségének meghatározásához. Az analitikai eljárás megfelel a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség követelményeinek. A módszer alkalmas a dörzsminták gyors és egyszerű mintaelőkészítésére és az elért alacsony kimutatási határ révén alkalmas nyomnyi mennyiségű nukleáris szennyezések kimutatására és eredetének felderítésére. A módszer alkalmazása során az U és a Pu izotópok teljes mértékben elválaszthatók egymástól. A módszer továbbfejleszhető további, nukleáris biztosítéki szempontból fontos radionuklid elemzésére, például Am, Np, Th meghatározására. A módszer teljesítményjellemzői, valamint az alacsony kimutatási határok mutatják, hogy a módszer jól alkalmazható dörzsminták gyors és hatékony elemzésére, ezzel együtt nukleáris létesítmények ellenőrzésére.

### Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Atomenergia Hivatal és az OTKA (F61087) támogatásáért. Stefánka Zsolt köszöni a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatását. Továbbá köszönet illeti Dr. Bíró Tamást, Dr. Zsigrai Józsefet, Dr. Vajda Nórát és Dr. Surányi Gergelyt a munkában nyújtott segítségükért.

### Hivatkozások

1. Mayer, K.; Wallenius, M.; Ray, I. *Analyst*, **2005**, Vol. 130(4), pp 433-441.
2. Nguyen, C.T. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2005**, Vol. 229(1), pp 103-110.
3. Nguyen, C.T.; Zsigrai, J. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **2006**, Vol. 243(1), pp 187-192.
4. Wallenius, M.; Morgenstern, A.; Apostolidis C.; Mayer, K. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, Vol. 374, pp 379-384.
5. Wallenius, M.; Mayer, K. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **2000**, Vol. 366(3), pp 234-238.
6. Morgenstern, A.; Apostolidis, C.; Mayer, K.; Wallenius, M. *In: Advances in Destructive and Non-destructive Analysis for Environmental Monitoring and Nuclear Forensics*, International Atomic Energy Agency, Vienna, **2002**, pp. 367-369.
7. Donohue, D.L.; Zeisler, R. *Anal. Chem.*, 1993, Vol. 65(7), pp 359A-368A.
8. Donohue, D.L. *J. Alloys Comp.*, **1998**, Vol. 271-273, pp 11-18.
9. Donohue, D.L. *IAEA Bulletin*, **2002**, Vol. 44(2), pp 17-23.
10. Varga, Zs. Ph.D. Dissertation, Eötvös Loránd University of Sciences, **2007**
11. Stefánka, Zs.; Katona, R.; Varga, Zs. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2007**, Vol. 23, pp 1030-1033.
12. Magara, M.; Sakakibara, T.; Kurosawa, S.; Takahashi, M.; Sakurai, S.; Hanzawa, Y.; Esaka, F.; Watanabe, K.; Usuda, S. *J. Nucl. Sci. Technol.*, **2002**, Vol. 39, pp 308-311.
13. Dudder, G.B.; Hanlen, R.C.; Herbillon, G.M.J. *In: Advances in Destructive and Non-destructive Analysis for Environmental Monitoring and Nuclear Forensics*, International Atomic Energy Agency, Vienna, **2002**, pp 41-51.
14. Széles É. Nukleáris biztosítéki ellenőrzés keretében vett dózisminták plutónium-tartalmának mennyiségi és izotóparány meghatározása, kutatási jelentés az Országos Atomenergia Hivatal számára (OAH-ANI-ABA 11/09), **2009**

### Application of inorganic mass spectrometry for analysis of nuclear forensic and safeguards swipe samples

The smuggling of nuclear materials is a new challenge for the national forensic laboratories in Hungary. The task of the categorization and characterisation of nuclear material of unknown origin has been delegated to the Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences in 1996 by governmental decree. The isotopic composition determination of seized material – mostly low enriched uranium (LEU), natural uranium (NU) and depleted uranium (DU) samples – has been carried out mainly by gamma spectrometry (GS), thermal ionization mass spectrometry (TIMS) or multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry (MC-ICP-MS). However, during the last decades inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) equipped with single electron multiplier has become an alternative technique for such purposes. Since the investigated materials are forensic evidences special attention has to be paid for minimizing the required sample amount. However, for this special application laser ablation (LA) sample introduction offers several advantages e.g. the low sampling amount required for analysis (typically several  $\mu\text{g}$ ) and the short measurement time, this method has been used for analysis of uranium based materials only for nuclear science but not for nuclear forensic application.

Another task of the Institute of Isotopes is the analysis of environmental safeguards swipe samples. International safeguards have been applied about 30 years in order to verify that nuclear materials declared by a State to the IAEA are used for peaceful purposes only. In 1991 IAEA and inspectors were combing the rubble of Iraq's nuclear installations looking for evidence of a secret programme to produce atomic bombs. This case opened a new chapter in the development of international nuclear safeguards. States in 1995 adopted measures for a strengthened safeguards system. One of the principal strengthening measures studied under this programme was the use of environmental sampling and analysis to detect nuclear signatures which might reveal undeclared activities. The most effective sampling type is the swipe sample. The Agency regularly takes such samples in the field and sends them to laboratories for detection of any traces of nuclear material. Much information can be obtained from the small amount of material collected in one sample that inspectors

swipe on a 10 x 10 cm piece of cotton cloth. For this purpose, some instrumental methods: based on radiometry or mass spectrometry, e.g.: thermal ionization mass spectrometry (TIMS), secondary ion mass spectrometry (SIMS), accelerator mass spectrometry (AMS) has been used for the identification of isotopes in swipe samples. However, several of these methods are with very expensive instrumentation, difficult operation and time consuming and tedious sample preparation. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is at present the most frequently used inorganic mass spectrometric technique. This powerful analytical technique is also increasingly used for the measurement of long-lived radionuclides, including plutonium.

The aim of this study was to demonstrate some novel results of the Institute of Isotopes which are applied in nuclear forensics and safeguards system.

A simple and reliable analytical method has been developed for the rapid categorization of seized uranium oxide materials based on uranium isotopic composition. Since the investigated materials are forensic evidences special attention was paid for minimising the required sample amount by using LA-ICP-MS detection. A simple and rapid destructive analytical method has been developed for determination of production date of uranium-based nuclear materials by isotope dilution ICP-SFMS. The method due to its low detection capabilities can be used for the age determination even if limited sample amount is available (for example, approximately 10 mg of natural  $\text{UO}_2$  is usually sufficient for age determination with suitable uncertainty) or for low-enriched uranium materials.

The production date can also be determined by direct laser ablation ICP-SFMS technique, which has the great advantage that it does not require the dissolution of the sample and only a small portion (approximately a few micrograms) is consumed for the analysis. However, care has to be taken to avoid the occurring molecular interferences. Though the precision of laser ablation ICP-SFMS technique is inferior to that of the liquid sample introduction, the uncertainty of the measured production date is usually adequate for nuclear forensic purposes.



The LA-ICP-SFMS methods were validated by inter-laboratory comparison and were also applied for investigation of seized nuclear materials. The results obtained by LA-ICP-SFMS agree well within their uncertainties with those of independent analytical techniques. Although the precision of laser ablation ICP-SFMS technique is worse than that of the other techniques based on liquid sample introduction (e.g. MC-ICP-MS or SN-ICP-SFMS), the uncertainty of the measured parameters is usually adequate for nuclear forensic purposes.

A rapid and simple sample preparation method has been also developed for the determination of plutonium, uranium and other radionuclides in environmental swipe samples by ICP-SFMS.

Shorter sample preparation using only microwave digestion and an easy and fast extraction chromatographic step were used for separation and preconcentration of radionuclides in the samples.

The analytical performance of the method agrees with the requirements (accuracy, precision, repeatability) of International Atomic Energy Agency and can be applied for routine analysis. The low detection limits achieved enable the analysis of isotope ratios and isotope concentrations of U and Pu and other radionuclides. The ICP-MS laboratory of the Institute of Isotopes proposed to join to the Network of Analytical Laboratories.