

РАДИОХИМИЧНИ ПРОЦЕДУРИ ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЕСТЕСТВЕНИТЕ ИЗОТОПИ НА УРАНА В ПРИРОДНИ ОБРАЗЦИ И ПРОБИ ОТ ОКОЛНАТА СРЕДА

Н. Димова¹⁾

¹⁾ИЯИЯЕ-БАН,
Цариградско шосе 72,
1784 София, България
E-mail: dimova@inrne.bas.bg

Л. Кинова¹⁾

Б. Велева²⁾,

²⁾НИМХ-БАН
Цариградско шосе 66,
1784 София, България
E-mail: blagorodka.veleva@meteo.bg

Б. Славчев¹⁾

РЕЗЮМЕ

В доклада се дискутират методи за определяне на уран в проби от околната среда, техните предимства и недостатъци. Представена е разработената в рамките на Договор No 11298 с МААЕ, Виена методика за по-точно определяне на специфичната активност на естествените изотопи на урана в почвени и геоложки проби, особено подходяща за райони с нарушена геоекология на урана. Основните характеристики на радиохимичните процедури са: 1) изотопно разреждане с използване на трасер ²³²U за определяне на химическия добив; 2) пълно киселинно разлагане на пробата на няколко последователни стъпки с HF, HNO₃, HCl; 3) радиохимично разделяне на урана от матрицата, като са комбинирани възможностите на йонообменните смоли (BIO-Rad AG1-X8) и разработената през последното десетилетие екстракционна смола UTEVA на Eichrom Ind. (USA); 4) изготвяне на тънък източник за алфа спектрометрия посредством а) сътаяване като флуориди с NdF₃ и б) електроотлагане. След подробно изследване и оптимизиране на параметрите на изброените по-горе процедури, така разработената методика бе тествана успешно върху стандартни референтни материали на МААЕ. С нея бяха извършени многократни анализи при разработване на нов референтен материал за уран от руда, от района на с. Елешница. Резултатите показаха, че предлаганият материал е хомогенен и подходящ за използване като референтен за природните изотопи на уран.

ВЪВЕДЕНИЕ

Урановата промишленост, развивана през втората половина на XX век е свързана основно с ядрената енергетика. Рудодобивът, обогатяването, производството на ядрено гориво и радиоактивни отпадъци предполага използването на различни химични методи за екстракция, почистване и обогатяване. Влиянието на тази индустрия върху околната среда е особено забележимо в някои региони на уранодобив и обогатителни предприятия.

Уранът е металът с най-голям атомен номер сред елементите в природата. Естествените изотопи на урана са ²³⁸U (99.28 т %), ²³⁴U (0.71 т %), и ²³⁵U (0.0054 т %), Merck Ind. 1989. Средната концентрация на уран в почви е около 2 mg/kg (или около 25 Bq/kg от ²³⁸U), като се колебае от <1mg/kg за базалтни скали до >8 mg/kg при гранитите, Canadian SQG for Uranium (2002).

За измерване на урана в проби от околната среда и руди широко използвани методи са луминесцентния, гама-спектрометрия и алфа спектрометрия. Въпреки, че могат успешно да се измерват високи концентрации на уран, без разрушаване на пробите посредством гама-спектрометрия (инструментален анализ), този метод е неподходящ, когато се изисква определяне на изотопния състав на урана. Методът оценява активността на ²³⁸U чрез дъщерния ²³⁴Th, като е необходим дълъг период за настъпване на равновесие между двата радионуклида – около година. По този начин ²³⁵U може да се измерва коректно, ако активността на ²²⁶Ra (дъщерен на ²³⁸U) не превишава значително активността на ²³⁵U, а ²³⁴U не може директно да се измерва в почвени и скални проби.

Луминесцентният метод е исторически първият и все още широко се използва за определяне на елементното

съдържание на уран, като значително подобрение по отношение на чувствителността се постига с използване на лазерни прибори. За ниски концентрации на уран в биологични проби, след известна химическа обработка, е използван неутронно активационен анализ, например от Dang and Chatt (1986). През последното десетилетие се разширява приложението на ICP-MS and AMS, както за урана, така и за някои други актиниди. За химическо отделяне на урана се прилагат методите на адсорбция, йонообменни смоли, течна екстракция, утаяване. В ограничен обем е трудно да се изброят литературните източници за различните аналитични методи за определяне на уран. Заслужава да се отбележи, че повече от 14 метода са стандартизирани, като например в ISO-95 (10): ASTM-95 (4), в България - БДС 12578-75 за определяне на уран в питейни води и др.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

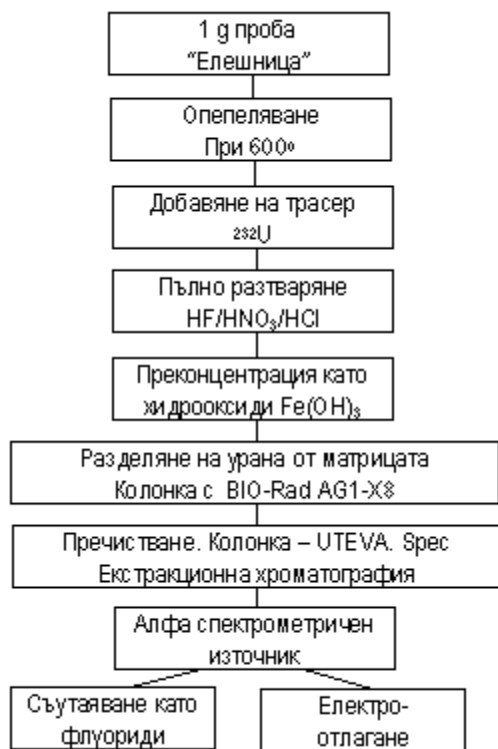
Един от подходите за оценка на изотопния състав изисква радиохимично отделяне на урана и измерване на отделните изотопи по енергията на тяхното алфа лъчение с алфа спектрометър.

Ето защо в рамките на изследователски договор No 11298 с МААЕ на тема "Разработка и характеризирание на референтен материал за природните уранови редове" бе разработена радиохимична процедура за изотопен анализ на уран в проби от района на уранодобива край село Елешница. Основните стъпки на развитата методика са представени на Фиг.1 и включват: пълно киселинно разтваряне, отделяне на урана от елементите на матрицата чрез йонообменни смоли, пречистване с новия

хроматографски материал UTEVA-Spec и изготвяне на тънък алфа източник.

Алфа спектрометрия се извършва със спектрометрична система ORTEC Octete, оборудвана с 8 нискофонови йонно-имплантирани детектора от типа ULTRA-SA™. Алфа спектрометричната система е получена в рамките на технически проект RER 2/003 с МААЕ. Повече информация за характеристиките и възможностите на системата са дадени от Велева (1998).

Измереното разрешение по енергии (FWHM) за енергията на ^{241}Am 5.486 MeV е \cong 19 keV за 4cm разстояние между детектора и източника. Калибровка по енергии и ефективност за едната геометрията на източника (мембранен филтър) е направена със смесен стандартен източник, съдържащ ^{238}U , ^{234}U , ^{239}Pu and ^{241}Am , а ефективността за геометрията на източниците от електроотлагане - с ^{241}Am .



Фигура 1. Блок-схема на радиохимичната методика за определяне на изотопите на урана

За количествен анализ на изотопите на урана по показаната блок-схема, от основно значение е изготвянето на подходящ източник (мишена) за алфа спектрометрия. Голям брой експерименти бяха проведени и с двата метода за да се получи тънък източник, с висок добив.

Експерименти по оптимизиране на съутаяването с NdF₃ за изготвяне на алфа източник

Методология за съутаяване (или микроутаяване) на три и четири валентни актиниди с лантаниди за получаване на източници за алфа спектрометрия е развита от Sill (1987). В България подобен подход успешно е използван от Таскаев и др. (1996) за определяне на плутоний в почви, следвайки La Rosa (1990).

В настоящето изследване първите резултати при анализ на сравнително високо активен материал показаха устойчив, но не голям химически добив (около 20%). Ето защо поведението на разтвори с известно съдържание на уран беше тествано при различни условия. Резултати от тестовите за влиянието на количеството HF за формиране на NdF₃/UF₄ утайка са дадени в Таблица 1.

Таблица 1. Резултати от тестовите с HF

Представените в таблицата данни показват, че в тези граници на вариация HF не влияе върху химическия добив.

На второ място бе проверена зависимостта от количеството на добавения 15% TiCl₃, използван за да редуцира U⁽⁶⁺⁾ до U⁽⁴⁺⁾. Резултатите, представени в Таблица 2, са от анализи на около 0.2g материал. Необходимостта от редукция на по-високите валентни степени на урана с помощта на Ti⁽³⁺⁾ беше илюстрирана с мишени, в които не бяха открити следи от уранова утайка.

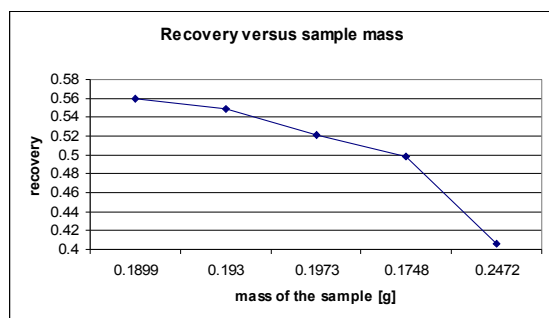
Таблица 2. Резултати от тестовите с HF TiCl₃:

Както се вижда от горната таблица увеличаване количеството на Ti⁽³⁺⁾ не променя съществено химическия добив. Химическият добив от около 50% е по-висок в сравнение с този, в предишни тестове, където пробите са 5 пъти по-силно активни.

При следващи експерименти, увеличаване на количеството на Nd³⁺ доведе до нарастване на

количеството на утаения от разтвора уран. Удвояване на добавения Nd до 100 µg, води до почти двойно нарастване и в добива на уран. По-големи количества не са тествани, поради нарастване на теглото, респективно дебелината, на цялата проба, а от там и влошаване качествата на спектъра.

потвърди качествата си $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Някои други особености на изброените методи са обобщени в Таблица 3.



Фигура 2. Първоначална зависимост на химическия добив от големината на пробата

Заключението от тези тестове е, че дефицитът на микрокристали от NdF_3 при по-високи концентрации на уран в разтвора е основна причина за по-ниските добиви при метода на съутаяване като флуориди. Остава под въпрос доколко ефекта от матрицата (т.е. по-малко соли при по-малките проби) в този случай, играе роля за по-високият добив. На Фиг.2 е показана зависимостта на измерения добив от големината на пробата, в предварителна серия от проби от почвен материал от Елешница.

Алфа спектрометрия на реални проби, като правило се извършва при разстояние от ~ 1cm между детектора и мишената и при налягане от 0.15-0.35 mbar във вакуумните камери, при което се намалява опасността от замърсяване на детекторите с ядра на откат. Всяка проба се измерва не по-малко от 2 пъти. Химическият добив се оценява с известна неопределеност, тъй като при филтриране на флуоридите върху мембранните филтри е невъзможно да се възпроизвежда точно геометрията на еднородния стандартен източник, използван за калибровка. Тази неопределеност е случайна и различна от статистическата грешка, зависеща от скоростта на броене в алфа линията на даден радионуклид.

Експерименти по оптимизиране на електроотлагането за изготвяне на алфа източник

В процеса на разработване на методологията бе взето решение за прилагане на друга методика за изготвяне на алфа източник, с цел получаване на по-тънък и хомогенен източник и по-качествен алфа спектър. Няколко теста по спонтанно отлагане на уран върху алуминиеви мишени показаха добро качество на спектрите, но нисък, < 10% добив. В литературата са описани различни условия за електроотлагане на уран. Едно от важните условия е състава на електролита. В класическата работа на Talvite (1972) е използван $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в DIN 38404-20 и ASTM C1000-90 като електролит е използван съответно NaHSO_4

+ $6\text{Mn}_2\text{SO}_4$ и $\text{NaHSO}_4 + 1\text{NH}_2\text{SO}_4$, а В. Burnett (2002) използва H_2SO_4 . В настоящето изследване беше избран и

Таблица 3. Някои характеристики на методите за електроотлагане

урана бяха извършени на основата на различни концентрации на уранил нитрат, Richter et al. (1999).

Разстоянието между платиновия анод и катода е около 10mm. Бяха проведени няколко експеримента, променяйки рН и температурата. Резултатите от тестовете с разтвор на уранил нитрат показаха средно 72% добив, като стойностите на измерените електроотложени активности по ^{238}U варират от 25 до близо 100% от тези на урана в разтвора. Най-добри резултати бяха постигнати при рН = 2.5 и без охлаждане на разтвора в електролитната клетка, където температурата достига средно 50-60°C.

Основното предимство на електроотлагането в сравнение с метода на сътаяване е дебелината на източника, оценявана посредством разрешението по енергия. Използва се спектрометричната характеристика FWHM (Full Weight at Half of Maximum, или полуширината на пика). Тази спектрометрична характеристика, при фиксирано разстояние от източника до детектора и при близки активности на урана върху мишените е около 80 KeV за източник от сътаяване с 50 μg неодим, нараства до 90KeV в случай, че е добавен 100 μg Nd, докато средната FWHM при електроотложени източници е 35-45 KeV.

Радиохимично разделяне

В хода на разработване на подходящите за решаване на задачата процедури за тестове и анализ бяха използвани три вида проби: разтвори на уранил нитрат с известна концентрация на уран (по изотопния му състав може да се счита за обеднен уран); референтни материали на МААЕ; проби от обработения и оценяван като потенциален референтен материал от района на село Елешница. Първоначалните тестове за радиохимичното разделяне на

Най-голям брой проби са анализирани от фината фракция от смления материал, пресят през сито с размер на порите от 0.074 mm. Нехомогенността по отношение на размера на частиците е оценена на по-малко от 1.5 %. Пробовземането и обработката на рудния материал е извършено съгласно БДС 8.892 (1996) и Claude&David (1995). Предварителните гама спектрометрични измервания показаха около 2 Bq/g от ^{238}U , така че всяка проба от около 1 g е напълно достатъчна за определяне на активностите на отделните уранови изотопи.

Предварителната обработка включва опепеляване при 600°C в муфелна пещ за 6 часа, с цел пълно отстраняване на съдържащите се в пробата въглеродороди, така че да се получи хомогенна смес от фин прах.

Прилаганата техника за пълно киселинно разтваряне на пробите е близка до предложената от La Rosa (1990) за почвени проби и успешно е използвана през последните години от настоящия колектив при анализ на радионуклиди в проби от околната среда. Основните преимущества са: а) пълен количествен трансфер на радионуклидите в разтвора и б) осигурява се пълен изотопен обмен между трасера ^{232}U и естествените изотопи на урана в пробата - ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U . Използването на трасер осигурява най-прецизно определяне на химическия добив за всяка проба поотделно, а от там и коректна оценка за търсената активност.

Отделянето на макроелементите в матрицата на пробата от руда е следваща стъпка в методиката. За целта уранът се утаява като хидроокис с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при рН 9-10, като по този начин се отстраняват всички разтворими хидроокиси – главно алкалните и алкало-земните метали. Утайката се разтваря в 9M HCl и от този разтвор се отделя урановата фракция, посредством колонка с анионно-обменна смола Bio - Rad AG 1-X8, 100-200 mesh.

Известни са много методики за екстракция на уран от проби от околната среда, където концентрациите на уран са сравнително ниски. Класическите йонообменни смоли напоследък се заместват или комбинират с UTEVA. Спес, нов хроматографски материал (Renpo Wu et al., 1998, B. Burnet, 2002, Ann.Rep.of Helsinki University, 2001). В настоящото изследване отделянето на урана първоначално беше експериментирано само чрез анионно-обменната смола.

Количеството уран в уранил нитрата варираше от 0.0003 до 0.2019 mg. Последната стойност е еквивалентна на активност от 2.49Bq по ^{238}U и е близка до активността на най-често анализирани проби от около 1g от новият референтен материал от Елешница. Тестовете, с използване само на йонообменна смола показаха, че в алфа спектрите на мишените присъстват ториеви примеси (главно ^{228}Th и ^{230}Th), които пречат на точното определяне на ^{234}U и ^{235}U . Ето защо беше включена втора колонка с хроматографския материал UTEVA Спес. Този нов

хроматографски материал се предлага от фирмата Eichrom Ind. (USA).

Солно-киселият елюат на урана от колонката с BIO-Rad AG1-X8 се превръща в нитратна форма и като разтвор на $3M HNO_3 + 1.0M Al(NO_3)_3$ се пропуска през втората колонка с UTEVA. Срес. Преди елюирането на урана се отстраняват примеси от другите елементи – торий, америций, алуминий, протактиний и плутоний. Уранът се елюира от хроматографската колонка с разтвор на $0.01M HCl$ и в този вид е готов за изготвяне на спектрометричен източник.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Всяка серия проби се придружава от белязана с ^{232}U чиста проба, която преминава през всички етапи на анализа. Съдържанието на изотопите на урана в чистата проба бе пренебрежимо ниско и бе взето под внимание само в два случая.

Един типичен алфа спектър на източник, получен по метода на електроотлагане от новия референтен материал от Елешница е показана на Фиг.3.

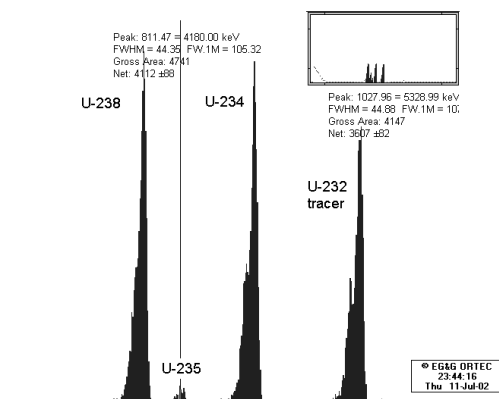
Активността на всеки природен изотоп на урана се изчислява съгласно уравнение (1).

$$A = (N_a \cdot A_{tr}) / (N_{tr} \cdot w) \quad (1)$$

Където,

- A е активността на анализирания изотоп в Bq/kg,
- N_a е брой импулси в алфа пика на изотопа,
- N_{tr} брой импулси в пика на трасера,
- A_{tr} е активността на добавения към пробата трасер ^{232}U ,
- w е тегло на пробата.

Когато са регистрирани фонови импулси в областта на енергии на даден изотоп при някой от детекторите, фонът се изважда.



Фигура 3. Алфа спектър на електроотложен източник от 0.5g проба Елешница. Трасер $^{232}U = 0.3 Bq$

При първите тестове на така разработената методика бяха анализирани референтни материали на МААЕ (Международната агенция за атомна енергия, Виена). В Таблица 4 са показани резултати от анализ на почва ("Soil-5") и IAEA 135.

Таблица 4. Резултати от анализ на 2 вида референтни материали.

"Soil-5" (почва-5) е сертифицирана за общо съдържание на уран с референтна стойност от $3.15 \pm 0.45 \mu g/g$. За да се сравни с резултатите от анализите, общата активност на урана в тези проби е изчислена по данни за изотопните отношения в природна уранова смес. Концентрацията на измерения ^{235}U в анализирания от нас проби не е посочена, но е взета пред вид при пресмятанията.

Концентрацията на уран в референтния материал "IAEA 135" не е сертифицирана, а се дава само като информационна стойност. Независимо от това, резултатите могат да се считат много близки и задоволителни.

Подготвяният като нов референтен материал (Елешница) след необходимата обработка за хомогенизиране, бе разпределен в стандартни опаковки от по 0.5-kg всяка. За да се тества изотопната еднородност и хомогенността по концентрации от всяка опаковка бяха взети по две проби с тегло от по 1g всяка. Всяка от двете проби бе подложена на радиохимична обработка с цел отделяне на урана, така както бе описано в експерименталната част съгласно блок-схемата, показана на Фиг.1. Накрая, при изготвяне на източник за алфа спектрометрия за едната проба се прилагаше микроутаяване с Nd като флуриди, а за другата – електроотлагане. С цел повишаване на химическия добив, преди електроотлагането няколко проби бяха разделени на две аликвоти и от всяка беше изготвен отделен източник за алфа спектрометрия. Обобщените резултати от 10 стандартни опаковки са показани в Таблицы 5 и 6.

Таблица 5. Резултати от анализа на изотопите на урана. Метод на микроутаяване.

Таблица 6. Резултати от определяне на уран посредством електроотлагане

разпад на реда на ^{238}U и за достатъчно значителен временен интервал се достига до веково равновесие между дъщерния и матерния радионуклид. При някои обстоятелства обаче, това веково равновесие може да не бъде постигнато и да не се наблюдава. ^{235}U е свързан с отделна верига на т.н. "актиниев" ред. Прието е да се смята, че $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ в природния уран от геоложките породи показва устойчиво по стойност отношение на активностите на двата изотопа. От резултатите в таблици 5 и 6, може да се направи заключение, че изотопните отношения в анализирания материал от Елешница съответстват в границите на стандартното отклонение на отношенията между изотопите на урана в естествената смес - 0.0466 за $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ и почти 1 за отношението $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Последното изотопно отношение при пробите от Елешница е малко по-ниско от единица, което съгласно Larsen (2000) се наблюдава в скали, почви и дънни утайки при определени условия в околната среда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработената методология за определяне на изотопите на урана в природни образци дава достоверни и възпроизводими резултати. Тази методология позволява определянето на активността на отделните изотопи на урана ^{238}U , ^{235}U и ^{234}U и техните отношения. С успех методите могат да се използват за проби с ниски активности, като се постига висок химичен добив на отделения уран и за сравнително активни проби, при които по-ниският добив не се отразява на точността на определяне на концентрациите на отделните изотопи.

Новият метод за изготвяне на алфа източник от уран за алфа спектрометрия чрез електроотлагане може да бъде усъвършенстван и това ще е предмет на по-нататъшни експерименти.

Получените резултати бяха използвани за сертифициране на нов референтен материал от района на село Елешница за природните изотопи на урана.

ЛИТЕРАТУРА

- Annual Report, 2001. University of Helsinki. Department of Chemistry, www.chemistry.helsinki.fi/radlab/xtrafiles/rap2001.doc
- ASTM D 3972-90, 1990. Radiochemical Standard Test Method for Determination of Uranium Isotopes in Water.
- Български държавен стандарт 8.892, 1996. Стандартни материали: Определяне на еднородност на насипни материали за стандартизиране по състав.
- Велева Б., 1996. Нискофонова алфа-спектрометрия. Приложение в радиоокологията. - Докл. XVIII Колоквиум "Физиката в опазването на човека и околната му среда", Гюлежица, 21-23 юни 1996, 40-47.
- Burnett Bill, 2002. *Personal communication*.
- Canadian Soil Quality Guidelines for Uranium: Environmental and human Health, 2002. Draft Scientific Supported Document.

Където статистическите оценки са пресметнати съгласно уравнения (2).

$$Sd\ 95\% = \sqrt{\sum (X_i - X_{av})^2 / (n - 1)} \quad (2)$$

$$Rsd\ s = 100 * Sd\ s / X_{av}$$

$$Sd\ av = Sd\ s / \sqrt{n}$$

$$Rsd\ av = 100 * Sd\ av / X_{av}$$

Резултатите в Таблицы 5 и 6 се базират на 10 анализирани проби, получени от източници по метода на микроутаяването и на 9 проби от електроотлагане. Други 5 анализирани проби по метода на електроотлагане не бяха взети пред вид, поради известно нарушение в процеса на радиохимичните процедури (при тях химическия добив е под 10% и резултатите са натоварени с по-голяма неопределеност).

Както вече беше споменато, в природния уран се срещат три изотопа - ^{238}U , ^{235}U and ^{234}U . ^{234}U е продукт от

- Claude, Still, David, 1995. "Solid Standards for Quality Control in Radiochemical Analysis". - *Radioactivity&Radiochemistry*, v.6, No 2, 28-39.
- Dang H.S. and A.Chatt, 1986. Preconcentration Neutron Activation Analyses of Uranium and Thorium in Standard Reference Materials and Food. - In: *American Nuclear Society (ANS). Trace Elements in Nutritional Materials. Transactions. November 16-20. 1986, Winter meeting, Vol. 53, Washington, DC. 169-170.*
- La Rosa J., 1990. Plutonium Radiochemical Procedure for Soil", IAEA Manual - Seibersdorf Laboratories, Chemistry Unit.
- Larsen, Ingvar, 2000. Some Notes and Comments Regarding Natural and Processed Uranium Isotopes. - *Radioactivity&Radiochemistry*, v.11, No 2, 6-10.
- Merck Index. 1989. The Merck Index. *An encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. Budavary, S. (ed) Eleventh Edition. Merck and Co., Inc., Rahway, NJ.*
- Microprecipitation source preparation for alpha spectrometry, 1997. *G-03, Vol.1 Rev.0, HASL-300, 28th Edition February, Environmental Measurements Laboratory, U.S. Department of Energy*
- Renpo Wu, Noyce J. R., Lih-Ching Chu. 1998. Developing an efficient method for the measurements of isotopic uranium and thorium in small samples of soils and environmental waters. - *44th Annual Conference on Bioassay, Analytical, Environmental and Radiochemistry, November 19, Albuquerque, New Mexico. www.state.il.us/idns/ pdfs/projectsPDF/rapiduth.pdf* Still,
- Richter S., A.Alonso, R.Wellum and P.D.P.Taylor, 1999. The isotopic composition of commercially available uranium chemical reagent. - *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 889-891.
- Sill, C. W., 1987. Precipitation of actinides as fluorides or hydroxides for high resolution alpha-spectrometry. - *Nuclear Chemical Waste Management*, 7, 201-215.
- Таскаев Е., М. Таскаева, Б. Велева, Ив. Пенев, Т. Григоров, Т. Генчев. 1994. Експресен анализ на проби от района на националния център по радиобиология и радиационна защита. - *III Научно-практическа конференция по защита на населението при бедствия и аварии, т.2, София, 8-9 декември, 131-135.*
- Talvitie, N.A, 1972, Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination - *Analitical. Chemistry, vol.44, No2, 280.*
- Uranium in Water", June 1999. Eichrom Industries, Inc.Analytical Procedures,

Препоръчана за публикуване от
катедра "Инженерна геоекология", ГПФ

RADIOCHEMICAL PROCEDURES FOR DETERMINATION OF NATURALLY OCCURRED URANIUM ISOTOPES IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

N. Dimova¹⁾

¹⁾INRNE-BAS,
Tzarigradsko chaussee 72,
1784 Sofia, Bulgaria
E-mail: dimova@inrne.bas.bg

L. Kinova¹⁾

B. Veleva²⁾

²⁾НИМХ-БАН
Tzarigradsko chaussee 66,
1784 Sofia, Bulgaria
E-mail: blagorodka.veleva@meteo.bg

B. Slavchev¹⁾

ABSTRACT

In the present paper different methods for uranium determination in the environmental samples are discussed. The developed procedure in the framework of IAEA Contract No 11298 for more precise determination of the uranium isotopes concentration in the soil and rock materials is presented. This methodology is very suitable for the regions where geo-ecology of uranium is disturbed. The main steps in the procedure described and discussed in this study are: 1) isotopic delution by use of the tracer ^{232}U for chemical yield estimation; 2) full acid digestion of the sample in several consecutive steps with HF, HNO_3 , HCl; 3) radiochemical separation of uranium from other matrix elements by ion exchange resin (BIO-Rad AG1-X8) and further purification by recently developed chromatographic material UTEVA.Spec of Eichrom Ind. (USA); 4) source preparation for alpha spectrometry by a) microprecipitation as fluorides with NdF_3 и b) electrodeposition. After extensive investigation of the specific parameters for every step the developed procedure was tested successfully on soil reference materials. Large number of analyses of uranium isotopes content in samples of the new developed reference material from the region of the village of Eleshniza were performed. The results proved the homogeneity of the material and its applicability for use as reference material for naturally occurring uranium series.

INTRODUCTION

Uranium industry has been developed during the second half of the XX century mainly in connection with nuclear energy generation chain. Mining, enrichment, nuclear fuel preparation and waste management require a number of chemical methods for extraction, purification and enrichment. The industry leads to the environmental impact with remarkable spread pollution in some regions of the uranium mining and milling.

Uranium, which is metal has the highest atomic weight of the naturally occurring elements. The primary isotopes of natural uranium are ^{238}U (99.28 wt%), ^{234}U (0.71 wt%), and ^{235}U (0.0054 wt%), Merck Ind. 1989. Average concentration of Uranium in soil is 2 mg/kg (about 25 Bq/kg of ^{238}U) ranging from <1mg/kg for basalt rocks to >8 mg/kg for granites, Canadian SQG for Uranium (2002).

Widely used methods for measuring uranium in environmental samples are fluorimetry, gamma-spectrometry and alpha spectrometry. Although high concentrations of uranium can be measured successfully without destruction of the sample (instrumental analysis) by gamma spectrometry it is not appropriate when determination of isotopic composition of Uranium in the material is sought. The method estimates the ^{238}U through its daughter ^{234}Th (requiring long period for equilibrium –approx. 1 year) can measure accurately ^{235}U if the ^{226}Ra (daughter of ^{238}U) does not exceed significantly ^{235}U activity, and ^{234}U can not be measured directly in soil and rock samples.

Fluorimetry is historically first developed method and widely used for elemental determination of the uranium. The method is significantly improved by use of laser fluorimetry. For low level concentrations of uranium in food and other biological materials after pre-concentration and purification neutron activation analyses NAA is used, Dang and Chatt (1986) for example. The use of ICP MS and AMS (accelerated mass spectrometry) is the other method with extending use during the last decade for actinides including uranium. For chemical separation adsorption and ion exchange are common processes for soluble substances among others such solvent extraction and precipitation. It is hard to present in limited space a review of references of the analytical methods for determination of uranium but it is worth to mention that more than 14 analytical methods are standardized in ISO-95 (10): ASTM-95 (4), and in Bulgaria - BDS 12578-75 about uranium in drinking waters.

One of the approaches for evaluation of the isotopic ratio necessitates an application of a radiochemical procedure for extraction of uranium and measurement of uranium isotopes by its alpha energies on alpha spectrometer.

Therefore in the frame of the IAEA Research contract No 11298 "Development and characterization of a reference material for naturally occurring uranium series" a radiochemical procedure for isotopic analysis of Uranium in samples from the area of former uranium mines in the village of Eleshniza was developed. The main steps of the developed procedure: total acid digestion, anion exchange separation of the uranium from the basic matrix, further separation and purification by employing recent solvent extraction resin UTEVA-Spec, and thin alpha source preparation of alpha source is summarized in Fig.1.

Alpha spectrometry was performed by ORTEC Octete Alpha Spectrometric system equipped with 8 Ortec ULTRA-SA™ low background ion implanted detectors with 300mm² active area. The alpha spectrometric system was obtained under IAEA TCP RER 2/003. More information about the features of the spectrometric system are given in Veleva (1998).

The measured total system resolution FWHM for ^{241}Am 5.486 MeV alphas is close (or even lower) to 19keV for 4cm source to detector distance for all detectors. Energy calibration as well as efficiency calibration for one of source geometry (co-ppt. Source) is done by mixed radionuclides standard containing ^{238}U , ^{234}U , ^{239}Pu and ^{241}Am with known activity, and for geometry of electroplated sources the efficiency calibration is estimated by Amersham ^{241}Am standard.

EXPERIMENTAL SECTION

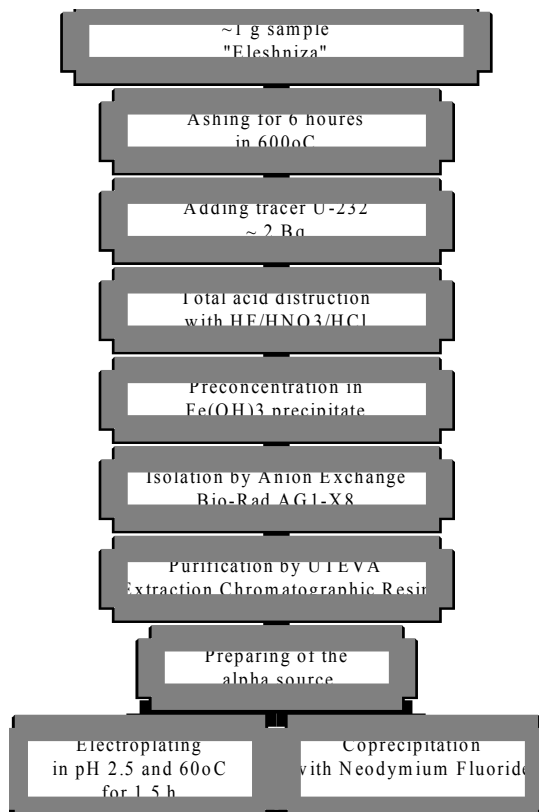


Figure 1. Main steps of radiochemical procedure for extraction of uranium

For correct determination of the uranium isotopes by alpha spectrometry the source preparation is essential. A number of experiments were carried out on two techniques with purpose to achieve higher yields and finer alpha spectra.

Experiments on optimization of co-precipitation with NdF_3 for alpha source preparation:

The technique of co-precipitation of three and four valent actinides with lanthanides (or micro-precipitation) for preparation of source for alpha spectrometry is developed by C. Sill (1987) and was successfully used by Taskaev et al. (1996) for determination of Plutonium in soils, following La Rosa (1990).

Because first results on analyzing of this material were with stable but low yields (around 20%), the behavior of the solution with known U concentration on different steps of the procedure was tested extensively. We analyze the condition of micro co-precipitation according to the quantity HF needed for forming the fine NdF_3/UF_4 precipitation, Table 1.

Table 1. The Results of samples with different quantity of HF and their recoveries:

The conclusion that could be drawn from this data is that the quantity of added HF does not influence on the low recovery results, it remains unchanged.

The second test was connected with finding the optimum quantity of 15% TiCl_3 used for reduction of U (VI) to U (IV) for precipitation of NF_3/UF_4 , Table 2.

The need of reduction of the Uranium high valency states with strong reduction agent was demonstrated by experiments where no $\text{Ti}^{(3+)}$ was added and there was no uranium in precipitation.

Table 2. The results of samples with different quantity of TiCl_3 :

As we can see, the quantity of $\text{Ti}^{(3+)}$ also doesn't influence on the recovery. The fact that the recoveries reach about 50% is because of the smaller samples taken for this experiment (note that it is five times smaller than previous experiment).

Finally a doubled amount of the Nd^{3+} increased the recovery almost twice. Further increase of Nd^{3+} could lead to thicker source and degradation of alpha spectrum and was not tested.

The conclusion is that not the quantities of HF and TiCl_3 , but the deficiency of co-precipitated NdF_3 micro-precipitation in high concentration uranium samples is the reason for low recoveries. It is questionable whether so called matrix effect - smaller samples have low level of salinity plays some role to obtain the higher recovery than it in the larger samples. The dependence of the observed recovery from the sample mass, respectively U concentration is shown on Fig.2.

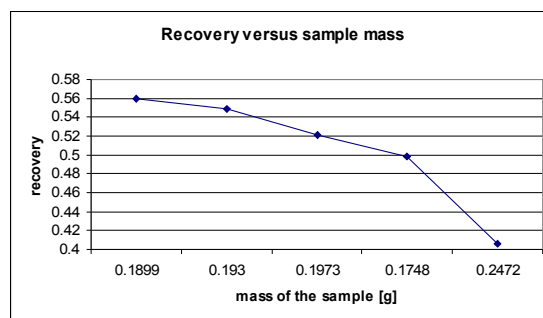


Figure 2. Initial dependence of recovery from the sample mass

Alpha spectrometry of the samples was performed at distance of ~ 1cm to the detector and at the typical range of 15-35 mbar pressure in the vacuum chambers, thus preventing detector contamination with recoil atoms. Every sample was

measured at least twice. The recovery is estimated with some uncertainty, because it is not possible to reproduce exactly the geometry of the uniform standard. This uncertainty is different from the statistical one, depending on the number of counts in the peak of certain isotope.

Experiments on optimization of electrodeposition for the preparing of alpha source

We decided to implement electroplating as an optional technique for preparation of alpha sources with the purpose to achieve thinner source and respectively finer alpha spectrum. Some tests for spontaneous deposition of uranium on aluminum disks were done but the received recovery does not exceed 10%. In the literature there are described different conditions of electroplating of Uranium. One of the important points for successful electroplating is the electrolyte. In classic Talvitie (1972) method $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is used, in DIN 38404-20 and ASTM C1000-90 it is $\text{NaHSO}_4 + 6\text{MH}_2\text{SO}_4$ and $\text{NaHSO}_4 + 1\text{NH}_2\text{SO}_4$ respectively, B. Burnett (2002) applied H_2SO_4 . In this study $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was chosen and proved. Other characteristics of the listed methods are summarized in Table 3. The optimal distance of 10mm between cathode and anode was held. Several experiments were carried out on electroplating conditions, mainly changing pH and temperature. The tests for electrodeposition of uranyl nitrate show an average 72% recovery ranging from 25 to near 100%. The best results with the highest yields were achieved at pH 2.5 and without cooling the solution (it reaches around 50-60°C during the process of electrodeposition)

The main advantage of the electrodeposition compare to micro-precipitation is the source thickness, estimated by energy resolution FWHM (Full Weight at Half of Maximum) of the alpha peak. This spectrometric characteristic is widely used in alpha spectrometry both for spectrometer and for source features and depends on the source to detector distance. The average FWHM in case of co-precipitation with 50 µg of Nd is about 80 KeV, for 100µg increases to 90KeV, but for electroplating sources is as better as 35-45 KeV.

Table 3. Specific characteristics of the electrodeposition methods

Radiochemical separation

During the process of development of the procedure three types of materials were used: depleted uranyl nitrate solution; IAEA reference materials; and samples from new prepared and evaluated for possible reference material Eleshniza uranium ore. The initial tests for radiochemical separation were done with uranyl nitrate solution spiking the tests solution with known amount of uranium mass Richter et al. (1999).

The main part of the analyzed samples of developed new reference material consists of a fine fraction of the raw grounded material (passed through the sieve with pore size of 0.074-mm). The non-homogeneity of the material in relation to particle size was established to be less than 1.5 %. The material was sampled and prepared according to BSS 8.892 (1996) and Claude&David (1995). The initial gamma measurements showed about 2 Bq/g of ^{238}U therefore about 1 g of this fine powder was weighted to have enough material for alpha measuring.

Prior acid digestion, the sample to be analyzed is ignited in a porcelain crucible in an electric muffle furnace up to 600°C and held at that temperature for 6 hours to burn off all carbonaceous material. The final ash should be homogeneous like a fine powder.

The applied technique of total acid digestion of soil samples is close to J. La Rosa (1990) and has been used many times by the authors for analysis of radionuclides in environmental samples. The main advantages are: a) all quantity of radionuclides is transferred to the sample solution, and b) the conditions ensure full isotope exchange between radioactive tracer ^{232}U and the natural isotopes of uranium - 234 , 235 , ^{238}U . Use

of a tracer provides the most accurate estimation of the chemical yield for every sample.

Discarding the main matrix of the rock sample was the next step in procedure. To achieve this purpose, we used co-precipitation of Uranium with $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in pH 9-10 and removed all soluble hydroxides in this conditions – mainly alkali and alkaline-earth metals. The precipitate was dissolved in 9M HCl and anion exchange chromatographic column of Bio - Rad AG 1-X8, 100-200 mesh was prepared for radiochemical separation of Uranium.

There are many procedures for extraction of uranium, all dealing with water, soil and rock samples with low content of uranium. The classic ion exchange resins (organic and inorganic) are recently replaced or supported by UTEVA. Spec chromatographic material (Renpo Wu et al., 1998, B. Burnet, 2002, Ann.Rep.of Helsinki University, 2001). Chemical separation of the spiked with uranyl nitrate 9M HCl solution started with extraction by ion exchange resin only. Uranyl nitrate spike vary from 0.0003 to 0.2019 mg uranium, the last value, equivalent to 2.49Bq ^{238}U is closed to the activity in typical 1g sample from the Eleshniza material. The test showed that some Thorium impurities (^{228}Th , ^{230}Th) presents in the alpha spectra, thus interfering determination of ^{234}U and ^{235}U . Therefore the second UTEVA.Spec column was introduced for purposes of further purification of the Uranium fraction from some actinides and Iron employing a recent chromatographic resin, commercially available product of Eichrom Ind. (USA).

The uranium eluat from BIO-Rad AG1-X8 column is covered in nitrate form and loaded in 3M HNO_3 +1.0M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution. Prior the Uranium other elements and radionuclides (Th, Am, Al, Pa, Pu) are removed. The final uranium strip of 0.01M HCl is ready for source preparation.

Finally alpha sources were prepared by using two techniques: (1) co-precipitation as fluorides with Neodymium Fluoride and (2) electroplating.

RESULTS AND DISCUSSION

Every set of samples was accompanied by spiked with ^{232}U blank. The concentration of U isotopes in blank was very low and it was considered only in 2 sets. Typical alpha spectra of electroplated sample source is shown on Fig.3

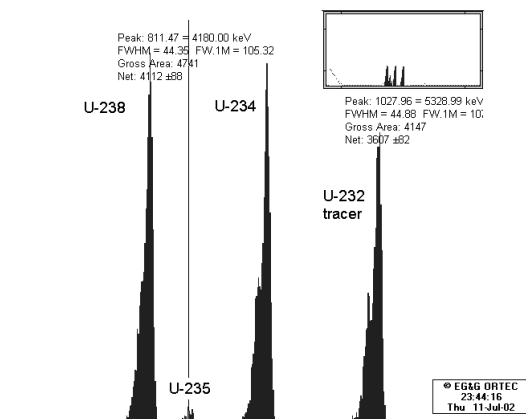


Figure 3. Alpha spectra obtained by electroplating. One of the Eleshniza sample from the final test serie.

The activity of every uranium isotope is calculated according to the Equation 1.

$$A = (N_a \cdot A_{tr}) / (N_{tr} \cdot w) \quad (1)$$

where, A is activity of the analyzed isotope in Bq/kg, N_a is the number of counts in the peak of the analyzed isotop, N_{tr} is the number of counts in the tracer peak, A_{tr} is the activity of the added tracer (^{232}U), w is the weight of the sample. When some of detectors has background counts in the peak energy regions they are subtracted.

The first tests of the procedure on real samples were done by IAEA reference materials, Table 4. The ^{235}U concentrations are not listed, but are taken into account. Soil-5 is certified for U content (3.15 +/- 0.45 $\mu\text{g/g}$), so the value (Bq/kg) for uranium isotopes in Soil-5 was calculated using data for uranium isotopes content in natural uranium.

Table 4. Results of analysis of two types of reference materials.

The value for uranium in IAEA 135 reference material is not certified but is information value only. Nevertheless the results are very close and accepted as satisfying.

The samples from new reference material from Eleshniza were analyzed after the material was homogenized, sieved and packed in 0.5-kg vials. From each two samples of approximately 1g of the material were taken for radiochemical separation of uranium. Both samples passed through the same radiochemical procedure of uranium separation and purification. At the final step from one alpha-source was prepared by microprecipitation and from the other by electroplating. The summarized results are presented in Table 5 and Table 6.

Table 5. Results of determination of uranium isotopes by micro co-precipitation

Where

$$Sd_{95\%} = \sqrt{\sum (X_i - \bar{X}_{av})^2 / (n - 1)} \quad (2)$$

$$Rsd_s = 100 * Sd_s / \bar{X}_{av}$$

$$Sd_{av} = Sd_s / \sqrt{n}$$

$$Rsd_{av} = 100 * Sd_{av} / \bar{X}_{av}$$

Table 6. Results of determination of uranium isotopes by electroplating

The results in the tables above are based on 10 samples proceeded by microprecipitation and 9 by electroplating. Other five electroplated samples were taken out because were apparently spoiled during the procedure (recovery below 10%).

It was mentioned that the occurrence of natural uranium in the environment consists of the three isotopes, ^{238}U , ^{235}U and ^{234}U . ^{234}U is a decay product of the ^{238}U series and given sufficient time it approaches secular equilibrium with its parent activity. However under some circumstances secular equilibrium may not always be reached. On the other hand, ^{235}U isotope is associated with a separate decay chain (the actinium series) and it is anticipated that $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio in geological materials should provide a consistent activity ratio. It can be seen from the tables that isotopic ratios in the analyzed material corresponds within the standard deviation to the ratios of naturally occurring uranium series – 0.0466 for $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ and about 1 for $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. The last ratio in our case is slightly lower than 1 that according to Larsen (2000) is observed in rocks,

soils and sediments where some depletion in the ratio can occur under certain environmental conditions.

CONCLUSIONS

The developed procedure for uranium naturally occurring isotopes determination in environmental samples is producing reliable and reproducible results. The procedure gives the possibility to determine ^{238}U , ^{235}U and ^{234}U concentrations and their isotopic ratio. The procedure could be used for low activity samples with high chemical yield and in environmental samples with approximately high uranium content, where the lower yield does not affect the accuracy of uranium isotopes determination.

The new method for alpha source preparation by electrodeposition is worked up and is considered a task for further improvement.

The results obtained contributed in the process of certification of the new reference material from the region of the village of Eleshniza.

REFERENCES

- Annual Report, 2001. University of Helsinki. Department of Chemistry, www.chemistry.helsinki.fi/radlab/extrafiles/rap2001.doc
- ASTM D 3972-90, 1990. Radiochemical Standard Test Method for Determination of Uranium Isotopes in Water.
- Bulgarian State Standard 8.892, 1996. Standard Material: Determination of the Uniformity of a Disperse Material for Standard Material for Composition.
- Burnett Bill, 2002. *Personal communication*.
- Canadian Soil Quality Guidelines for Uranium: Environmental and human Health, 2002. Draft Scientific Supported Document.
- Claude, Still, David, 1995. "Solid Standards for Quality Control in Radiochemical Analysis". - *Radioactivity & Radiochemistry*, v.6, No 2, 28-39.
- Dang H.S. and A.Chatt, 1986. Preconcentration Neutron Activation Analyses of Uranium and Thorium in Standard Reference Materials and Food. - *In: American Nuclear Society (ANS). Trace Elements in Nutritional Materials. Transactions. November 16-20. 1986, Winter meeting, Vol. 53, Washington, DC. 169-170.*
- La Rosa J., 1990. Plutonium Radiochemical Procedure for Soil", IAEA Manual - Seibersdorf Laboratories, Chemistry Unit.
- Larsen, Ingvar, 2000. Some Notes and Comments Regarding Natural and Processed Uranium Isotopes. - *Radioactivity & Radiochemistry*, v.11, No 2, 6-10.
- Merck Index. 1989. The Merck Index. *An encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals. Budavary, S. (ed) Eleventh Edition. Merck and Co., Inc., Rahway, NJ.*
- Microprecipitation source preparation for alpha spectrometry, 1997. G-03, Vol. I Rev. 0, HASL-300, 28th Edition February, Environmental Measurements Laboratory, U.S. Department of Energy
- Renpo Wu, Noyce J. R., Lih-Ching Chu. 1998. Developing an efficient method for the measurements of isotopic uranium and thorium in small samples of soils and environmental waters. - *44th Annual Conference on Bioassay, Analytical, Environmental and Radiochemistry, November 19, Albuquerque, New Mexico.* www.state.il.us/idns/pdfs/projectsPDF/rapiduth.pdf Still, Richter S., A.Alonso, R.Wellum and P.D.P.Taylor, 1999. The isotopic composition of commercially available uranium chemical reagent. - *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 889-891.
- Sill, C. W., 1987. Precipitation of actinides as fluorides or hydroxides for high resolution alpha-spectrometry. - *Nuclear Chemical Waste Management*, 7, 201-215.
- Talvitie, N.A, 1972, Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination - *Analytical Chemistry*, vol.44, No2, 280.
- Taskaev E., Taskaeva M., Veleva B., Penev I., Grigorov T., Genchev T., 1994. E. Fast analyses of the samples from the region of national center of radiobiology and radiation protection. - *In Proc.: III Scientific-practical conference on population protection in case of disasters and accidents, Sofia 8-9 December, Vol.2, 131-135.*
- Uranium in Water", June 1999. Eichrom Industries, Inc. Analytical Procedures,
- Veleva B. 1998. Low level alpha spectrometry. Application in radioecology. - *Proc. Of XX Colloquium "Physics in human and environmental protection, 26-28 June 1998, Gjulechiza, 40-47.*

*Recommended for publication by Department
of Engineering Geocology, Faculty of Geology and Prospecting*