



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Julia Laurila

Vaikeasti mitattavien radionuklidien määrittäminen aktivoituneesta betonista ja ioninvaihtomateriaalista

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

31.5.2021

| | |
|---|---|
| Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika | Julia Laurila Vaikeasti mitattavien radionuklidien määrittäminen aktiivoidusta betonista ja ioninvaihtomateriaalista 50 sivua + 6 liitettä 31.5.2021 |
| Tutkinto | insinööri (AMK) |
| Tutkinto-ohjelma | bio- ja kemiantekniikka |
| Ammatillinen pääaine | kemiantekniikka |
| Ohjaajat | yliopistotutkija Susanna Salminen-Paatero erikoistutkija Anumaija Leskinen yliopettaja Jukka Niiranen |
| <p>Ydinlaitoksen käytöstäpoiston yhteydessä syntyvä jäte on lähtökohtaisesti ydinjätettä, joka vaatii karakterisointi- eli aktiivisuusmittaukset. Aktiivisuusmittauksilla selvitetään jätteen sisältämät radionuklidit, niiden määrä ja radioaktiivisuus. Tämän tiedon perusteella jäte voidaan vapauttaa valvonnasta tai sijoittaa loppusijoitettavaksi. Gammasäteilevät radionuklidit voidaan helposti mitata käytöstäpoistojätteestä, kun taas vaikeasti mitattavat radionuklidit tarvitsevat pitkiä ja vaativia radiokemiallisia erotuksia ennen niiden aktiivisuusmittauksia.</p> <p>Tässä insinööriyössä on osallistuttu kahden käytöstäpoistojätteen sisältämien radionuklidien mittausten menetelmien kehitykseen ja testaukseen. Vastaavanlaisesta tutkimuksesta ei ole aiemmin ollut vertailumateriaalia saatavilla. Jättemateriaaleina toimi betoni ja käytetty ioninvaihtoharts. Tutkimuksen kohteena olleet radionuklidit olivat ^3H, ^{14}C, ^{41}Ca, ^{55}Fe ja ^{63}Ni. Kyseiset radionuklidit kuuluvat vaikeasti mitattaviin radionuklideihin. Vaikeasti haihtuville nuklideille tehdyt kemialliset erotukset toteutettiin saatavilla olleisiin materiaaleihin perustuen. Helposti haihtuvien nuklidien erottaminen näyttemateriaaleista tehtiin käyttäen siihen suunniteltua Catalytic Pyrolyser-2 TrioTM -polttuunia. Näytteille tehtiin erotusten jälkeensä saanto-, pitoisuus- ja aktiivisuusmäärittämiä.</p> <p>Työssä saatiin lupaavia tuloksia, joita voidaan hyödyntää jatkossa käytöstäpoistojätteiden sisältämien radionuklidien määrittämiseen. Menetelmien kehityksen osalta saatuja tuloksia on käytetty Pohjoismaiden välisessä vertailumittauksessa ja tuloksia tullaan julkaisemaan kahdessa artikkelissa. Ioninvaihtohartsille aloitettiin menetelmän kehittäminen radionuklidien määrittämiseksi. Tästä saatuja tuloksia tullaan hyödyntämään tämän vuoden NKS-projektissa.</p> | |
| Avainsanat | radioaktiivisuus, radionuklidi, käytöstäpoistojäte, ydinlaitos |

| | |
|---|--|
| Author Title Number of Pages Date | Julia Laurila Determination of difficult-to-measure radionuclides from activated concrete and ion exchange material 50 pages + 6 appendices 31 May 2021 |
| Degree | Bachelor of Engineering |
| Degree Programme | Biotechnology and Chemical Engineering |
| Professional Major | Chemical Engineering |
| Instructors | Susanna Salminen-Paatero, University researcher Anumaija Leskinen, Specialist researcher Jukka Niiranen, Principal Lecturer |
| <p>The waste generated in connection with the decommissioning of a nuclear facility is in principle nuclear waste, which requires characterization or activity measurements. Activity measurements determine the radionuclides contained in the waste, their amount and radioactivity. Based on this information, the waste can be released from control or placed for final disposal. Gamma-emitting radionuclides can be easily measured from decommissioning waste, while difficult-to-measure radionuclides require a long and demanding radiochemical separation before their activity measurements.</p> <p>This engineering thesis participated in the development and testing of measurement methods for the radionuclides contained in the two decommissioning wastes. No reference material has previously been available for similar study. The waste materials were concrete and ion exchange resin. Studied radionuclides were ^3H, ^{14}C, ^{41}Ca, ^{55}Fe and ^{63}Ni. These radionuclides belong to the radionuclides that are difficult to measure. Chemical separation for non-volatile nuclides were made based on available materials. Separation of volatile nuclides from the sample material was performed by using a designed Catalytic Pyrolyser-2 Trio™ incinerator. After separations, the samples were determined by yield, concentration and activity measurements.</p> <p>The thesis succeeded in obtaining promising results that could be utilize in the future to determine radionuclides contained in decommissioning waste. The results obtained in terms of method development have been used in a comparative comparison between the Nordic countries and the results will be published in two articles. For the ion exchange resin, the development of a method for determination of radionuclides was started. The results obtained from this will be utilized in this year`s NKS project.</p> | |
| Keywords | radioactivity, radionuclide, decommissioning waste, nuclear facility |

Sisällys

Lyhenteet

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Johdanto | 1 |
| 2 | Näyttemateriaalit | 2 |
| 2.1 | Ydinlaitoksen suojabetoni | 2 |
| 2.2 | Ydinlaitoksen ioninvaihtohartsit | 3 |
| 3 | Radionuklidit | 4 |
| 3.1 | ^3H | 7 |
| 3.2 | ^{14}C | 7 |
| 3.3 | ^{41}Ca | 8 |
| 3.4 | ^{55}Fe | 8 |
| 3.5 | ^{60}Co | 8 |
| 3.6 | ^{63}Ni | 9 |
| 3.7 | ^{152}Eu | 9 |
| 4 | Laitteet ja menetelmät | 9 |
| 4.1 | Esikäsittely | 10 |
| 4.2 | Gammaspektrometria | 11 |
| 4.3 | MP-AES | 12 |
| 4.4 | Nestetuikelaskenta | 13 |
| 4.5 | Catalytic Pyrolyser-2 Trio™ -polttouuni | 14 |
| 5 | Kokeellinen osuus | 17 |
| 5.1 | Vaikeasti haihtuvat radionuklidit | 18 |
| 5.1.1 | Inaktiivinen betoni: näytteet B1A ja B1B | 18 |
| 5.1.2 | Inaktiivinen betoni: näytteet B2A ja B2B | 25 |
| 5.1.3 | Aktiivinen betoninäyte | 27 |
| 5.2 | Helposti haihtuvat radionuklidit | 29 |
| 5.2.1 | Vertailumittauksen menetelmän toisto betoninäytteelle | 29 |
| 5.2.2 | Uuden menetelmän testaus hartsille | 33 |

| | | |
|-----|--|----|
| 6 | Tulokset | 35 |
| 6.1 | MP-AES-tulokset | 36 |
| 6.2 | Gammasektrometrillä tehty näytteiden tarkistus | 40 |
| 6.3 | Vaikeasti haihtuvien radionuklidien tulokset nestetuikelaskimesta | 41 |
| 6.4 | Helposti haihtuvien radionuklidien tulokset | 43 |
| 7 | Yhteenveto | 45 |
| | Lähteet | 48 |
| | Liitteet | |
| | Liite 1. Käytetyt työvälineet ja kemikaalit | |
| | Liite 2. Vaikeasti haihtuvien radionuklidinäytteiden massat, tilavuudet ja laimennosker- toimet | |
| | Liite 3. MP-AES-kalibrointisuorien ja -näytteiden tulokset | |
| | Liite 4. Vaikeasti haihtuvien radionuklidinäytteiden massa-, saanto- ja pitoisuustulokset | |
| | Liite 5. Helposti haihtuvien radionuklidinäytteiden laskuissa käytetyt massatiedot | |
| | Liite 6. Helposti haihtuvien radionuklidinäytteiden aktiivisuustulokset | |

Lyhenteet

| | |
|--------------------------------|--|
| BaSO ₄ | Bariumsulfaatti |
| CO ₂ | Hiilidioksidi |
| DEMONI | <i>Decommissioning Material characterization and final disposal studies</i> , käytöstäpoistomateriaalien karakterisointi- ja loppusijoitustutkimus |
| DPM | <i>Disintegrations per minute</i> , hajoamista minuutissa |
| DTM | <i>Difficult to measure</i> , vaikeasti mitattava |
| EC | <i>Electron capture</i> , elektronisieppaus |
| HCl | Suolahappo |
| HF | Fluorivetyhappo |
| HNO ₃ | Typpihappo |
| H ₃ PO ₄ | Fosforihappo |
| HPGe | <i>High Purity Germanium</i> , korkean puhtausasteen germanium. |
| HTO | Tritioitu vesi |
| KYT | <i>Finnish Research Programme on Nuclear Waste Management</i> , kansallinen ydinjätehuollon tutkimusohjelma |
| LOD | <i>Limit of detection</i> , määrittäysraja |
| LSC | <i>Liquid Scintillation Counting</i> , nestetuikelaskenta |
| MP-AES | <i>Microwave Plasma-Atomic Emission Spectrophotometer</i> , mikroaalto-plasma-atomiemissiospektrofotometri |

| | |
|---------------------------------|--|
| Na ₂ CO ₃ | Natriumkarbonaatti |
| NaOH | Natriumhydroksidi |
| NH ₄ Citr. | Ammoniumsitraatti |
| NKS | <i>Nordic Nuclear Safety Research</i> , Pohjoismainen ydinturvallisuustutkimus |
| ppm | <i>Parts per million</i> , miljoonasosa |
| RPM | <i>Rounds per minute</i> , kierrosta minuutissa |
| VAMMA | Vaikeasti mitattavien radionuklidien mittaamenetelmät |
| VTT | Teknologian tutkimuskeskus VTT OY |

1 Johdanto

Ydinlaitoksen toiminta loppuu käytöstäpoistoon. Sitä edeltää käytöstäpoiston valmisteluvaihe, josta siirrytään varsinaiseen purkamisvaiheeseen. Purkamisvaiheessa syntyvä jätte on aina lähtökohtaisesti ydinjätettä. Ydinjäte vaatii aktiivisuus- eli karakterisointimittaukset, joiden avulla jätte lajitellaan loppusijoitettavaksi tai valvonnasta vapautettavaksi jätteeksi. Loppusijoitettavaksi joutuva jätte vaatii karakterisointimittaukset, jotta tiedetään mitä ja kuinka paljon eri radioaktiivisia nuklideja se sisältää. Aktiivisuusmääritys on helppo tehdä gammasäteilevien radionuklidien osalta, mutta beetasäteilijät sekä alfasäteilijät ovat ongelmallisia niiden heikon säteilyenergian vuoksi. Metallijäte ja betoni muodostavat suurien volyymiensa vuoksi huomattavan osuuden ydinlaitosten matala- ja keskiaktiivisista jätteistä.

Tässä insinööriyössä on osallistuttu kahden merkittävän jätteen eli betonin ja käytetyn ioninvaihtohartsin sisältämien vaikeasti mitattavien beeta-aktiivisten radionuklidien mittausten menetelmien kehitykseen ja testaamiseen. Pääpaino insinööriyössä oli betoniin kuuluva tutkimus. Insinööriyöhön kuulunut tutkimus on osa Kansallisen ydinjätehuollon tutkimusohjelman (KYT) rahoittamaa KYT-DEMONI-projektia (Decommissioning Material characterization and final disposal studies). DEMONI-projektin yksi tavoite on kehittää sujuvia aktiivisuuden mittausten menetelmiä. [1, s. 18.] Tutkimuksen tuloksia käytettiin Pohjoismaiden välisessä NKS-projektin (Nordic Nuclear Safety Research) vertailumittauksessa, jossa menetelmät validoitiin [2]. Vastaavanlainen menetelmän kehitys on tehty aktivoituneelle teräkselle edeltäneessä KYT-VAMMA-projektissa (Vaikeasti mitattavien radionuklidien mittausten menetelmät) [3; 4; 5]. Lisäksi tulokset ollaan julkistamassa kahdessa tieteellisessä artikkelissa [6; 7].

Insinööriyö sisältää kirjallisuuskatsauksen vaikeasti mitattavista radionuklideista (^3H , ^{14}C , ^{41}Ca , ^{55}Fe , ^{63}Ni) ja helposti mitattavasti gammasäteilijöistä (^{60}Co ja ^{152}Eu). Näyttemateriaalit käydään läpi ydinlaitoksen näkökulmasta. Käytetyt laitteet ja menetelmät esitellään niiltä osin kuin insinööriyön kannalta on olennaista. Kokeellisessa osuudessa kerrotaan vaihe vaiheelta, miten vaikeasti ja helposti haihtuvat radionuklidit on erotettu näyttemateriaaleista ja mitä mittauksia näytteille tehtiin. Lopuksi esitellään oleellimmat

tulokset sekä yhteenvetona työn onnistuminen. Työssä käsitellyt betoninäytteet oli mallinnettu ennakkoon niiden sisältämien gamma- ja beetasäteilijöiden osalta.

Insinööriyön tavoitteena oli avustaa mittausmenetelmien kehityksessä sekä tuottaa vertailukelpoista aineistoa, jota voidaan hyödyntää ydinmateriaalien karakterisointiin käytöstä poiston yhteydessä. Vastaavanlaista vertailumateriaalia ei ole ollut aiemmin saatavilla ja tämän vuoksi omia menetelmiä ei ole voinut testata niiden pohjalta.

2 Näytemateriaalit

Tässä luvussa käydään läpi insinööriyön näytemateriaalit. Betonia tarkastellaan ydinlaitoksen reaktorin suojabetonin näkökulmasta ja hartsin osalta käydään läpi sen rooli ydinlaitoksen materiaalina.

2.1 Ydinlaitoksen suojabetoni

Betoni valittiin näytemateriaaliksi, koska se on tärkeimpiä materiaaleja ydinlaitoksen purkamisprosessissa johtuen lähinnä sen suuresta määrästä. Betonia käytetään laajalti ydinlaitoksissa sen edullisuuden, kestävyys sekä lujuuden vuoksi [8, s. 5476]. Betonijäte voi olla aktivoitunut tai kontaminoitunut tai molempia. Aktivoinutta betonia syntyy ydinlaitoksissa, kun siinä olevat stabiilit alkuaineet muuttuvat radioaktiivisiksi. Vaikka suuressa osassa betonia ei ole huomattavaa määrää radioaktiivisuutta, se tulee karakterisoida joko valvonnasta vapautettavaksi tai loppusijoitettavaksi [9].

Betoni toimii biologisena suojana ydinlaitoksen reaktorin ympärillä eli reaktorissa muodostuva neutronisäteily ei pääse sen läpi. Neutronisäteily kuitenkin aktivoi betonissa esiintyviä alkuaineita muuttaen ne radioaktiivisiksi, jolloin voidaan puhua aktivoituneesta betonista. [10, s. 1.] Karakterisoinnilla kartoitetaan, miltä osin betoni on aktivoitunut ja se on yksi osa käytöstä poiston yhteydessä tapahtuvasta jätteen käsittelystä.

Muutaman vuoden kuluttua reaktorin sammuttamisesta pääasialliset betonissa esiintyvät radionuklidit ovat ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{133}Ba , ^{152}Eu ja transuraanit. Näistä radionuklideista gammasäteilijät, ^{60}Co , ^{133}Ba ja ^{152}Eu , voidaan helposti mitata

gammaskpektrometrillä eivätkä ne useimmiten tarvitse kemiallista erotusta muista radionuklideista. Eri beeta- ja alfasäteilijät, kuten ^3H , ^{14}C , ^{41}Ca , ^{55}Fe ja transuraanit, vaativat täydellisen erotuksen betonimatriisista ja muista radionuklideista ennen niiden aktiivisuusmittauksia. Näiden nuklidien heikko säteilyenergia ei läpäise paksua betonimateriaalia ja niiden mittausta häiritsee muiden radionuklidien läsnäolo. [11, s. 611.]

Kiinteä betoninäyte tulee saattaa liuosmuotoon ennen radiokemiallisia analyyseja. Betonin hajottamiseen käytetään märkäpolttoa, jossa jauhettu betoninäyte liuotetaan vahvoihin happoihin samalla lämmittäen näytettä. Betonin vaikeasti hajotettavat yhdisteet (silikaatit) voivat aiheuttaa liuotuksen kanssa ongelmia, jolloin on mahdollista, että kaikkia haluttuja radionuklideja ei saada erotettua näyttemateriaalista. [2, s. 4.]

Ydinlaitoksissa käytetään myös raskasbetonia biologisena suojakuorena, koska sen ominaisuuksiin kuuluu hyvä gammasäteilyn absorptio. Raskas betoni sisältää bariumsulfaattia (BaSO_4) ja silikaatteja, joten tavanomaista happohajotusta ei voida käyttää. Vain alkaalifuusiolla voidaan saada aikaiseksi täydellinen betonimatriisin hajoaminen. [12, s. 298–303; 13, s. 873.] Tämän insinööriyön aihealueeseen ei kuulu raskas betoni, ja sen vuoksi $^{133}\text{Barium}$:a ei mitata.

2.2 Ydinlaitoksen ioninvaihtohartsit

Ioninvaihtohartsia käytetään ydinlaitoksen reaktorialtaan veden puhdistamiseen. Reaktorissa neutronit muodostavat aktivointituotteita ydinlaitoksen rakennemateriaaleihin, jotka korroosion kautta vapautuvat jäähdytysvedeen. Hartsilla poistetaan vedestä korroosiotuotteita sekä mahdollisia fissiotuotteita, jotka johtuvat polttoainevaurioista. Puhdistusprosessi jättää hartsiin radioaktiivisia nuklideja kuten myös kemiallisia epäpuhtauksia. Hartsista tulee radioaktiivista kontaminaation kautta. Ioninvaihtohartsit on matala-aktiivis-tajätettä, jonka aktivoitumisen aiheuttaa yleensä ^{90}Sr - ja ^{137}Cs -radionuklidit. [14, s. 47–48.] Hartsin osalta aloitettiin menetelmän kehittäminen ja siinä keskityttiin helposti haihtuviin radionuklideihin: ^3H ja ^{14}C .

3 Radionuklidit

Luvussa esitellään yleisesti mitä radionuklidit ovat, niiden muodostuminen neutroniaktivaation kautta ja käydään läpi kaksi eri radionuklidien hajoamistapaa. Lopuksi käydään läpi jokainen tutkimuksen kohteena ollut radionuklidi. Näistä radionuklideista kerrotaan yleisesti niiden muodostumisesta ja hajoamisesta sekä yleisimmät radionuklidikohtaiset mittaussuomenetelmät.

Radionuklideiksi kutsutaan epästabiileja nuklideja, joiden ytimet emittoivat hajotessaan radioaktiivista säteilyä. Hajoamisilmiötä kutsutaan radioaktiiviseksi hajoamiseksi, ja se on satunnaisilmiö, jota ei voida etukäteen määrittää. Radioaktiiviset hajoamiset tapahtuvat spontaanisti, eikä niihin vaikuta ulkoiset tekijät. [15, s. 19.] Tähän insinööriyöhön kuuluvat radionuklidit muodostuvat neutroniaktivaation kautta. Neutroniaktivaatiossa aineessa olevat stabiilit nuklidit altistuvat neutronisäteilylle. Stabiileista nuklideista syntyy radioaktiivisia nuklideja, kun atomiydin sieppaa vapaan neutronin neutronisäteilystä. Atomytimestä tulee raskaampi ja syntyy epästabiili nuklidi. Taulukossa 1 kuvataan radionuklidien muodostumista reaktiolla (n,x), jossa n kuvaa neutronia ja x indikoi säteilypartikkelia. [16, s. 56.] Radionuklidien puoliintumisajat, hajoamislajit sekä pääasialliset mittaussuomenetelmät on esitetty muodostumisten lisäksi taulukossa 1.

Taulukko 1. Radionuklidien puoliintumisajat, hajoamislajit, muodostumiset sekä pääasialliset mittaussuomenetelmät [17, s. 23, 33; 18, s. 108; 19, s. 17–20].

| Nuklidi | Puoliintumisaika (vuotta) | Hajoaminen | Muodostuminen | Pääasiallinen mittaussuomenetelmä |
|-------------------|---------------------------|----------------|---|-----------------------------------|
| ³ H | 12,3 | β ⁻ | ² H(n,γ) ³ H ³ He(n,p) ³ H ⁶ Li(n,α) ³ H | LSC |
| ¹⁴ C | 5730 | β ⁻ | ¹⁴ N(n,p) ¹⁴ C, ¹³ C(n,γ) ¹⁴ C ¹⁷ O(n,α) ¹⁴ C | LSC |
| ⁴¹ Ca | 1,03 x 10 ⁵ | EC | ⁴⁰ Ca(n,γ) ⁴¹ Ca | LSC |
| ⁵⁵ Fe | 2,73 | EC | ⁵⁴ Fe(n,γ) ⁵⁵ Fe ⁵⁶ Fe(n,2n) ⁵⁵ Fe | LSC |
| ⁶⁰ Co | 5,27 | β ⁻ | ⁵⁹ Co(n,γ) ⁶⁰ Co | Gammaspektrometri |
| ⁶³ Ni | 100 | β ⁻ | ⁶² Ni(n,γ) ⁶³ Ni ⁶³ Cu(n,p) ⁶³ Ni | LSC |
| ¹⁵² Eu | 13,5 | β ⁻ | ¹⁵¹ Eu(n,γ) ¹⁵² Eu | Gammaspektrometri |

Radionuklidien yhteydessä puhutaan puoliintumisajasta, aktiivisuudesta ja säteilyenergiasta. Puoliintumisaika kuvaa radioaktiivisen aineen hajoamisnopeutta. Puoliintumisaikojen kuluttua radioaktiivisista ytimistä puolet on hajonnut toisiksi ytimiksi ja radioaktiivisen lähteen aktiivisuus on puolittunut puoleen sen alkuperäisestä aktiivisuudesta. Aktiivisuudella kuvataan radioaktiivisen aineen hajoamisten määrää aikayksikköä kohden ja sen SI-yksikkö on becquerel (Bq). [15, s. 19–20.] Radiokemiallisissa analyyseissä yleinen piirre on, että säteilyenergiaa käytetään radionuklidien mittaamiseen [17, s. 31]. Säteilyenergia kuvaa energian määrää, jonka radionuklidi hajotessaan emittoi. Radionuklidien lähettämän säteilyenergian mittayksikkönä käytetään elektronivoltia (eV). Kiloelektroni- (keV) sekä megaelektronivoltti (MeV) ovat yleisempiä kerrannaisyksiköitä ionisoivan säteilyn mittauksessa. [20, s. 5.] SI-yksikkönä yksi elektronivoltti vastaa $1,6022 \times 10^{-19}$ joulea.

Taulukosta 1 nähdään, että insinööriyöhön liittyvät radionuklidit hajoavat joko beetamiinushajoamisella (beetahajoaminen) tai elektronisieppauksella. Beetahajoaminen on yleinen kevyiden radionuklidien hajoamistapa. Atomin ytimessä on tällöin liian suuri määrä neutroneita protonien määrään suhteutettuna. Beetahajoamisessa neutroni muuttuu protoniksi, jolloin järjestysluku (Z) kasvaa yhdellä ja massaluku (A) säilyy muuttumattomana. Hajoamisessa syntyy β^- -hiukkanen (beetamiinushiukkanen) ja antineutriino, jotka ydin emittoi. Hajoamisesta syntyvää säteilyä kutsutaan beetamiinussäteilyksi (β^- -säteily). [15, s. 21; 17, s. 10.] Hajoamisenergia jakautuu satunnaisesti β^- -hiukkaselle ja antineutriinolle. Esimerkiksi tritiumin maksimihajoamisenergia 18,6 keV jakautuu satunnaisesti beetapartikkelin ja antineutriinon välillä. Kuitenkin antineutriino saa tästä energiasta vain murto-osan. Vain β^- -hiukkaset voidaan havaita beetasäteilyä mitattaessa. Beetasäteilyn energiaspektri on jatkuva eikä se aiheuta yksittäisiä piikkejä. [15, s. 23; 17, s. 11; 21, s. 3.] Beetamiinushajoamisen yhtälö on kuvattu kaavalla 1 [20, s. 6].



A on alkuaineen massaluku

Z on alkuaineen järjestysluku

X on emonuklidin kemiallinen merkki

Y on tytärnuklidin kemiallinen merkki

β^- on beetamiinussäteily

$\bar{\nu}$ on antineutriino

Elektronisieppauksessa protonirikas nuklidi sieppaa elektronin omalta elektronikuoreltaan. Yleensä elektroni napataan K-kuorelta, joka on lähinnä atomin ydintä. Elektroniverhoon jäänyt aukko paikataan ylemmän elektronitason elektronilla. Siepattu elektroni reagoi ytimen protonin kanssa muuttuen neutroniksi, joka jää atomin ytimeen. Ydin emittoi samalla neutriinon ja energiaa vapautuu röntgensäteilynä. [17, s. 10–11.] Elektronin ja protonin välisen reaktion reaktioyhtälö on kuvattu kaavalla 2 [22, s. 91].



p on protoni
 e on elektroni
 ν on neutriino

Elektronisieppauksessa vapautuva röntgensäteily on tytärnuklidin ominais- eli karakterista säteilyä, jonka kautta elektronisieppaus sekä emonuklidi voidaan tunnistaa. Elektronisieppauksessa röntgensäteilyn muodostumisen jälkeen atomista emittoituu Auger-elektroneja. Auger-elektronit voidaan havaita nestetuikelaskimella. [17, s. 11.] Elektronisieppauksen reaktioyhtälö on esitetty kaavalla 3 [22, s. 88].



Beetamiinushajoamisella sekä elektroninsieppauksella hajoavat radionuklidit vaativat täydellisen erottamisen näyttematriisista ja muista radionuklideista ennen aktiivisuusmittauksia [12, s. 297]. Beetapartikkelien energiaspektri on jatkuva, minkä vuoksi ne tulee erottaa muista beeta- ja alfasäteilevistä sekä muista häiritsevistä nuklideista ennen säteilymittauksia. Useimmat beetanuklidit mitataan nestetuikelaskimella, jolla voidaan samaan aikaan mitata kahta eri nuklidia, joiden beetaenergiat ovat riittävän erilaiset. Esimerkiksi ${}^3\text{H}$ - ja ${}^{55}\text{Fe}$ -radionuklidit esiintyvät melko samalla kanava-alueella nestetuikespektrissä. Niiden esiintyminen samassa näytteessä summaa mittaustuloksen samaksi nuklidiksi. Elektroninsieppauksella hajoavat radionuklidit eivät aiheuta havaittavaa säteilyä varsinaisessa hajoamisprosessissa. Hajoamisessa syntyneen tytärnuklidin elektronikuorien uudelleen järjestymisessä emittoituu röntgensäteitä sekä Auger-elektroneja, joita käytetään EC-nuklidien (electron capture) aktiivisuuden mittaamiseen. Röntgensäteillä ja Auger-elektroneilla on melko alhaiset säteilyenergiat, joiden mittaamista nestetuikelaskimella tehtävässä mittauksessa häiritsee kaikki läsnä olevat beeta- ja

gammasäteilevät nuklidit. Sen vuoksi elektronisieppauksella hajoavat nuklidit tulee erottaa muista nuklideista. [17, s. 32.] Täydellinen erottaminen näytematriisista ja muista radionuklideista on monivaiheinen ja haasteellinen prosessi, ja analyysiaika näissä on suhteellisen pitkä.

3.1 ^3H

Vedyllä on kolme luonnostaan esiintyvää isotooppia, joista tritium (^3H) on ainoa radioaktiivinen isotooppi. Tritiumia muodostuu ydinlaitoksissa neutronisieppauksen kautta seuraavilla reaktioilla: $^2\text{H}(n,\gamma)^3\text{H}$, $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ ja $^3\text{He}(n,p)^3\text{H}$. Puoliintumisaika tritiumille on 12,3 vuotta, ja se hajoaa beetahajoamisella stabiiliksi ^3He :ksi samalla vapauttaen energiaa maksimissaan 18,6 keV. [8, s. 5476; 17, s. 201–202; 18, s. 108, 114.] Tritium on yksi hankalimmista radionuklideista mitata sen kemiallisen ja epävakaan käyttäytymisen takia [5, s. 397].

Tritium on puhdas beetasäteilijä, joten se voidaan mitata nestetuikelaskimella. Ionisatiokammiota tai verrannollisuuslaskuria voidaan käyttää tritiumin mittaamiseen, mutta niillä ei päästä niin alhaisiin määrittäysrajoihin kuin nestetuikelaskimella. [23.]

3.2 ^{14}C

^{14}C on pitkäikäinen radionuklidi, koska sen puoliintumisaika on 5 730 vuotta. Se hajoaa stabiiliksi ^{14}N :ksi beetahajoamisella, jolloin energiaa vapautuu maksimissaan 156 keV. ^{14}C on puhdas beetasäteilijä. [17, s. 207.] ^{14}C :stä käytetään myös nimitystä radiohiili, vaikka se ei ole ainut hiilen radioaktiivisista isotoopeista. Ydinlaitoksissa ^{14}C :ä muodostuu pääasiallisesti neutroniaktivaatiossa, jossa typpi aktivoituu reaktion $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ kautta muodostaen radiohiiltä. Tämän reaktion lisäksi radiohiiltä voi muodostua reaktioiden $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$ sekä $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$ kautta. [18, s. 108, 115.]

^{14}C :n jätenäytteen analyysissa yleisesti käytetty menetelmä on hapettava poltto, jossa kaikki hiilen eri muodot konvertoidaan hiilidioksidiksi ja absorboidaan emäksiseen liuokseen, josta tehdään nestetuikenäyte nestetuikelaskimeen. Pääasiallisesti radiohiilen mitaus suoritetaan nestetuikelaskimella, mutta tämän lisäksi ^{14}C :ä voidaan helposti mitata

massaspektrometrisillä tekniikoilla sen pitkän puoliintumisajan vuoksi. Radiohiilellä on tritiumiin verrattuna korkeampi hajoamisenergia, jonka vuoksi sen aktiivisuus on helpompi mitata. [18, s. 115.]

3.3 ^{41}Ca

Kalsium on yksi päämateriaaleista betonin suojakuoressa. Suojakuoren betonissa ^{41}Ca :tä syntyy pääasiassa neutroniaktivaation kautta reaktiolla $^{40}\text{Ca}(n,\gamma)^{41}\text{Ca}$. Puoliintumisaika ^{41}Ca :llä on 103 000 vuotta, ja se hajoaa elektronisieppauksella ^{41}K :ksi. Hajoamisenergia vapautuu röntgensäteinä (3,3 keV) ja matalaenergisinä Auger-elektroneina (0,3–3,6 keV). [17, s. 102; 18, s. 108.]

^{41}Ca :n aktiivisuus voidaan määrittää joko röntgenspektrometrillä ja nestetukelaskimella, joista jälkimmäinen on huomattavasti herkempi mittausten menetelmä [11, s. 611; 19, s. 19].

3.4 ^{55}Fe

Raudan radionuklidi ^{55}Fe muodostuu ydinreaktoreissa reaktioiden $^{54}\text{Fe}(n,\gamma)^{55}\text{Fe}$ ja $^{56}\text{Fe}(n,2n)^{55}\text{Fe}$ kautta. ^{55}Fe :n puoliintumisaika on 2,7 vuotta, jonka jälkeen se hajoaa elektronisieppauksella stabiiliksi ^{55}Mn . Elektronisieppauksen yhteydessä syntynyt tytärnuklidi säteilee Auger-elektroneja (5,2 keV) ja matalaenergisii röntgensäteitä (5,9 keV). Näiden säteilyjen mittaaminen mahdollistaa ^{55}Fe :n määrityksen. [17, s. 125; 19, s. 19.]

Yleisin tekniikka ^{55}Fe :n määrittämiseksi on nestetuikelaskenta. ^{55}Fe aktiivisuuden määrittämiseksi voidaan käyttää röntgenspektrometriä tai kaasuvirtausverrannollisuuslaskenta, mutta niillä on huomattavasti alhaisempi laskentatehokkuus kuin nestetuikelaskimella. [23.]

3.5 ^{60}Co

^{60}Co muodostuu neutroniaktivaation kautta $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$, ja sen puoliintumisaika on 5,27 vuotta. ^{60}Co hajoaa beetamiinushajoamisella ^{60}Ni :ksi, jolloin syntyy beeta- sekä

gammasäteilyä. Muodostuneet gammasäteilyt havaitaan helposti gammaspektrometrillä, koska niiden säteilyenergiat ovat hyvin suuret: 1,17 MeV ja 1,33 MeV. [19, s. 20.]

3.6 ^{63}Ni

^{63}Ni muodostuu neutroniaktivaation kautta ydinreaktorin paineastiassa sekä reaktorin muissa osissa reaktioilla $^{62}\text{Ni}(n,\gamma)^{63}\text{Ni}$ ja $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$. ^{63}Ni :n puoliintumisaika on 100 vuotta, ja se hajoaa beetahajoamisella stabiiliksi ^{63}Cu :ksi. ^{63}Ni on puhdas beetasäteilijä, ja sen hajoamisen yhteydessä syntyneiden beetapartikkelien maksimi säteilyenergia on 67 keV. [17, s. 130; 18, s. 108.]

Alhaisen beetaenergian vuoksi nestetuikelaskin on sopivin mittausmenetelmä nikkelin määrittämiseen [12, s. 298]. Myös puolijohdeilmalmaisimia sekä beetaspektrometria on käytetty ^{63}Ni -mittauksissa [17, s. 131].

3.7 ^{152}Eu

^{152}Eu muodostuu ensisijaisesti termisillä eli hitailla neutroneilla ydinlaitoksen betonissa reaktiolla $^{151}\text{Eu}(n,\gamma)^{152}\text{Eu}$. Puoliintumisaika ^{152}Eu :lla on 13,5 vuotta, ja se hajoaa beetahajoamisella stabiiliksi ^{152}Gd . Hajoamisen maksimienergia on 1,477 MeV, joka voidaan mitata gammaspektrometrillä. [19, s. 23.]

4 Laitteet ja menetelmät

Tässä luvussa käydään läpi insinöörityön kannalta olennaisimmat laitteet ja menetelmät. Menetelmissä pääpaino oli vaikeasti haihtuvien radionuklidien esikäsittelyssä. Catalytic Pyrolyser-2 Trio™ -polttouunin toiminta on kuvattu luvussa 4.5 muita yksityiskohtaisemmin. Vaikka työ sisälsi myös inaktiivisia näytteitä, tässä luvussa menetelmät käsitellään aktiivisen näytteen näkökulmasta ja sen vuoksi puhutaan radionuklideista.

4.1 Esikäsittely

Ennen varsinaisia aktiivisuus- tai pitoisuusmittauksia halutut alkuaineet tuli saada eroteltua näyttemateriaalista ja muista nuklideista. Betoninäytteiden esikäsittely sisälsi eri menetelmiä, joilla saatiin määritettävät alkuaineet eriteltyä omiksi fraktioiksi. Tämä työvaihe kuului vain vaikeasti haihtuville nuklideille ja tehtiin niin inaktiivisille betoninäytteille (2 kpl) kuin aktiiviselle betoninäytteelle (1 kpl).

Jauhetut betoninäytteet esikäsiteltiin märkäpoltolla, jossa vahvoilla hapoilla ja lämpötilan avulla betonimatriisi hajotettiin ja sen kautta näytteessä olevat alkuaineet saatiin liuosfaasiin. Märkäpolttoa pystyttiin käyttämään alkuaineiden korkeiden kiehumispisteiden vuoksi. Esimerkiksi fluorivetyhapon käyttö märkäpoltossa oli välttämätöntä betonin sisältämien silikaattien vuoksi [24, s. 74]. Näytteitä kuumennettiin sekä kellolasin alla että ilman. Jotta kaikki radionuklidit saatiin erotettua häiritsevistä radionuklideista omiin fraktioihin, tehtiin märkäpoltton jälkeen näyteliuoksille radiokemialliset erotukset.

Näyttemateriaalien määrät olivat hyvin pienet ja niistä teytyjen liuosten radionuklidipitoisuuksien tiedettiin olevan hyvin alhaiset. Sen vuoksi käytettiin kalsiumin ja nikkeli osalta kantajaliuoksia. Kantajaliuokset sisälsivät tietyn määrän kyseistä alkuainetta ilman radioaktiivisuutta. Kalsium- ja nikkelikantajaliuoksia käytettiin avustamaan radionuklidien saostumiseen liuoksista ja estämään mahdollisen adsorption tapahtumisen eri pintoihin. Kantajien tuli olla samanlaisessa kemiallisessä olomuodossa kuin tutkittavat radionuklidit ja ne tuli lisätä mahdollisimman aikaisessa vaiheessa radiokemiallisessa erotusprosessissa. [17, s. 28–29.]

Esikäsittelyssä käytettiin kahta eri saostusmenetelmää: hydroksidi- ja karbonaattisaostusta. Hydroksidisaostuksella erotettiin kalsium lantanideista ja siirtymämetalleista (rauta, nikkeli) pH:n ollessa 8–9. Kalsium ei saostu hydroksidiksi kyseisellä pH-välillä ja jää liuottimeen. Siirtymämetallit muodostuvat hydroksideja ja saostuvat sakkaan. Karbonaattisaostusta käytettiin erottamaan kalsium alkalimetalleista. Maa-alkalimetallit muodostavat niukkaliukoisia karbonaatteja ja fosfaatteja, kun taas alkalimetallit eivät muodosta niitä. Saostuksilla saatiin esikonsentroitua sekä erotettua joistakin häiritsevistä radionuklideista tutkittavana olevat radionuklidit. [25, s. 632; 11, s. 615; 17, s. 61–62.]

Anioninvaihdolla erotettiin eri metalli-ionit toisistaan [24, s. 165]. Anioninvaihdossa käytettiin sekä suola- että typpihappoa, jotka vastaavasti muodostavat kloridi- ja nitraattikomplekseja eri alkuaineiden kanssa. Anioninvaihdossa käytetty hartsi pakattiin kolonniin, joka esikäsiteltiin hapolla, joka oli samassa konsentraatiossa näyteliuoksen kanssa. Näyteliuos kaadettiin kolonniin ja pestiin vastaavalla hapolla, jotta adsorboitumattomat radionuklidit ja alkuaineet huuhtoutuivat pois. Hartsiin adsorboituneet radionuklidit erotettiin hartsista käyttäen hapon eri konsentraatioita. [17, s. 67–68.] Tässä insinööri-työssä anionivaihtoa käytettiin nikkeli- ja rautafraktioiden erottamiseen toisistaan ja muista radionuklideista sekä kalsiumfraktion puhdistukseen alkalimetalleista.

Nikkeli puhdistettiin ekstraktiokromatografisesti nikkeli-hartsilla, joka on kehitelty erottamaan nikkeli muista alkuaineista. Erotusmenetelmä perustuu aineen liukoisuusominaisuuksiin, jolloin haluttu aine voidaan erottaa liuoksesta [26, s. 2]. Ekstraktiokromatografia on suunniteltu radiokemiallisiin erotuksiin ja sen taustalla oleva erotusprosessi on liuotinuutto. Nikkelihartsi koostuu inertteihin muovirakeisiin sidotusta dimetyyliyglyoksiimista. Nikkeli muodostaa erittäin niukkaliukoisen kiinteän kompleksin dimetyyliyglyoksiimin kanssa pH:n ollessa 8–9. Nikkelikantajan tulee olla lisätty näyteliuokseen ennen erotusta. Näyte syötetään kolonniin, jolloin näytteessä oleva nikkeli muodostaa kompleksin dimetyyliyglyoksiimin kanssa ja muodostuu punaista sakkaa kolonniin. Nuklidit, jotka eivät jää stationäärifaasiin, huuhtoutuvat kolonnista. Alkuaineet, jotka jäivät stationäärifaasiin, eluoidaan säätämällä eluentin eli liuottimen koostumusta. [17, s. 74.]

4.2 Gammaspektrometria

Gammaspektrometristä menetelmää käytetään radioaktiivisen näytteen koostumuksen ja aktiivisuuden selvittämiseen. Näytteen radioaktiiviset nuklidit kyetään tunnistamaan niiden lähettämän gammasäteilyn perusteella, koska jokaisella radionuklidilla on tunnusomainen gammasäteilyn energijakauma. Nämä energijakaumat muodostavat gammaspektriin energiapiikkejä, joiden kautta eri nuklidit kyetään tunnistamaan. Germanium on yleisin gammaspektrometrin detektorissa käytetty puolijohdemateriaali. [15, s. 139.] HPGe-ilmaisimella (High Purity Germanium) on hyvä energioresoluutio eli kyky erottaa eri hajoamisenergiat omiksi piikeiksi [17, s. 24]. Gammaspektrometrin etuna on, ettei se vaadi radiokemiallista erottelua gammasäteileviltä radionuklideilta. Näyte pakataan näytepulloon ja asetetaan ilmaisimen päälle. Mittausaika on yleensä useita tunteja.

Gammaspektrometria käytettiin tässä insinööriyössä tarkastamaan vaikeasti haihtuvien radionuklidinäytteiden puhtaus häiritsevästä radionuklideista: ^{60}Co ja ^{152}Eu . Työssä käytetty gammaspektrometri oli GX 8021 HPGe -gammaspektrometri (Cranberra), jossa mitausohjelmalla toimi Genie 2000 Gamma Acquisition & Analysis (Cranberra).

4.3 MP-AES

Mikroaaltoplasma-atomiemissiospektrofotometri (MP-AES) on alkuaineanalyyysiin käytettävä laite, jota voidaan käyttää usean alkuaineen samanaikaiseen määrittämiseen. MP-AES:n toiminta perustuu alkuaineen virittymiseen, jolloin palautuessaan perustilaan, se emittoi valoa tietyllä ominaisella aallonpituudella. Alkuaineen virittymisen MP-AES:ssa saa aikaa tyypeä sisältävä plasma sen korkean lämpötilan ansiosta. [27, s. 4.]

Näytteen tulee olla MP-AES-mittauksessa nestemäisenä ja suhteellisen laimeana eikä siinä saa esiintyä hiukkasia. Nestemäinen näyte muunnetaan aerosoliksi sumuttimen ja sumutuskammion avulla. Muodostunut aerosoli kohdistetaan kuumaan plasmaan. Plasma saa aerosolin haihtumaan, höyrystymään ja atomisoitumaan. Virittyneen atomin lähettämä emissio ohjataan monokromaattoriin, jossa eri aallonpituuksista koostuva säteily jaetaan spektriiksi. Näiden spektriviivojen aallonpituuksien perusteella tunnistetaan näytteessä olevat alkuaineet. MP-AES määrittää alkuaineen pitoisuuden vertaamalla sen emissiota tunnettuun alkuainepitoisuuteen, joka on piirretty kalibrointisuoralle. [27, s. 4–5.]

Agilent Technologiesin 4200 MP-AES-laitetta käytettiin alkuaineiden kvantitatiivisiin määrittämiin. Tutkittavat alkuaineet olivat kalsium, nikkeli ja rauta. Jokaisesta tutkittavasta alkuaineesta tehtiin kalibrointiliuokset, joiden pitoisuuksien perusteella piirrettiin kalibrointikäyrä. Kalibrointisuoriin käytetyt standardiliuokset valmistettiin 1 000 ppm (parts per million) nikkeli- ja rautakantaliuoksista sekä massaspektrometriaan tarkoitettuun kalsiumin isotooppisuhteesta.

4.4 Nestetuikelaskenta

Nestetuikelaskenta on laajasti käytössä oleva radiometrinen menetelmä erityisesti beetasäteilevien radionuklidien mittauksessa. Sitä voidaan käyttää myös alfahiukkasten, gamma- tai röntgensäteilevien sekä Auger-elektroneja emittoivien radionuklidien mittaamiseen. Nestetuikelaskenta perustuu säteilyn tuottaman valon muodostumiseen ja sen muuntamiseen sähköpulsiksi. [15, s. 165; 17, s. 16, 22.] Nestetuikelaskimen tärkeimpinä komponentteina voidaan pitää tuikeainetta ja valomonistinputkea [15, s. 122].

Nestemäisessä liuoksessa oleva radionuklidinäyte sekoitetaan nestetuikeliuoksen kanssa. Nestetuikeliuos on orgaaninen aromaattinen yhdiste, joka koostuu orgaanisesta liuottimesta sekä tuikeaineesta. Liuottimen tarkoituksena on liuottaa näyte sekä tuikeaine ja siirtää tehokkaasti energia beetahiukkasilta tuikeaineelle. [15, s. 166.] Beetapartikkelien kineettinen energia virittää liuotinmolekyylit, joista energia siirtyy tuikeainemolekyyleille. Tuikeainemolekyylit vapauttavat viritysenergian valopulsseina, jotka tunkeutuvat näytepullon seinämän läpi ja ne havaitaan valomonistinputkessa. [17, s. 16–17.] Valomonistinputki muuntaa valopulssin sähköiseksi pulssiksi, jonka intensiteetin analyysaattori mittaa. Intensiteetti muutetaan efektiivisyyskalibroinnilla aktiivisuudeksi. [21, s. 6.]

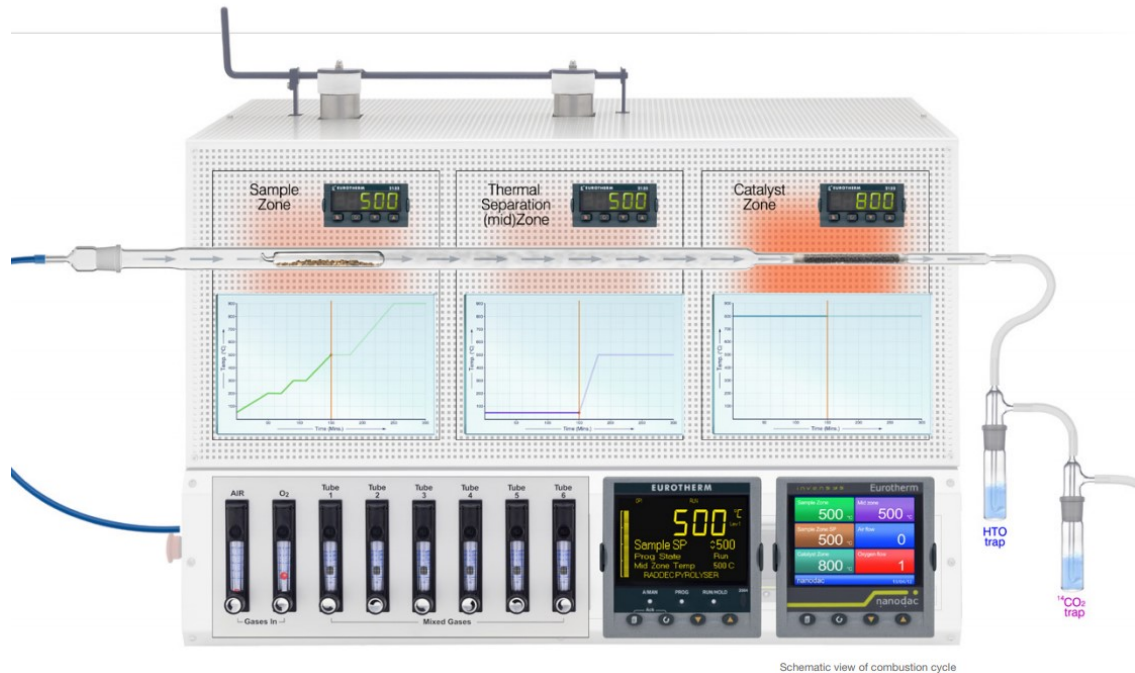
Nestetuikenäyte tehdään suoraan nestetuikepulloon, joka on valmistettu yleensä joko polyeteeni- tai polypropeenimuovista tai borosilikaattilasista. Lasinen nestetuikepullo voi aiheuttaa tuloksissa taustaa johtuen ^{40}K esiintymisestä lasimateriaalissa. Nestetuikelaskennassa häiriöitä aiheuttavat taustat voivat olla myös kosmisen tai muun ympäristön aiheuttama säteily sekä nestetuikelaskurin ja valomonistinputkien kohina. Nestetuikelaskentaa häiritseviä ilmiöitä taustan lisäksi ovat nestetuikenäytteen sisältämien molekyylien luminesenssi sekä nestetuikepullon pinnalle syntynyt staattinen sähkö. [15, s. 166, 172.] Nestetuikelaskimessa käytettiin aina taustanäytettä, joka oli valmistettu samanlaiseen nestetuikepulloon kuin näytteet. Taustanäytteessä liuotin ja nestetuikeaine olivat samat, joita käytettiin näytteiden valmistuksessa.

Tässä insinööriyössä käytettiin Perkin-Elmerin valmistamaa Wallac 1220 Quantulus sekä Hidexin valmistamaa Hidex 300 SL -nestetuikelaskimia. Nestetuikelaskimilla käytettiin joko Ultima Gold uLLT tai Optiphase Hisafe 3 -nestetuikeainetta.

4.5 Catalytic Pyrolyser-2 Trio™ -polttuuni

Raddecin valmistama Catalytic Pyrolyser-2 Trio™ (jäljempänä Pyrolyser) on tieteellisesti suunniteltu haihtuvien radionuklidien kvantitatiiviseen mittaamiseen tehokkaasti ja nopeasti erityyppisistä näytemateriaaleista (elintarvikkeet, betoni, maaperä). Pyrolyserissa on kaksi erillistä kvartsiputkea ja kolme itsenäistä lämmitysvyöhykettä, joilla voidaan erottaa samanaikaisesti haihtuvia radionuklideja kahdesta eri näytteestä. Tekstissä puhutaan linjasta yksi, kun viitataan ensimmäiseen kvartsiputkeen ja siihen liittyviin näytteisiin. Vastaavasti puhutaan linjasta kaksi. Pyrolyserilla eristettävät päänuklidit ovat ^3H ja ^{14}C , mutta erikoisvarustelulla myös ^{36}Cl - ja ^{129}I -radionuklidien erottaminen on mahdollista. Laitteessa analysoitavan näytteen määrä riippuu muun muassa sen sisältämien orgaanisten materiaalien määrästä ja se voi vaihdella 1–30 grammaan. Myös näytteen sisältämät radionuklidit vaikuttavat näytteen määrään, koska sorptioliuoksilla on tietty kapasiteetti radioaktiivisten nuklidien sitomiseen. Jos näytemäärä on liian iso eli näyte sisältää paljon sidottavia radionuklideja, osa näistä nuklideista jää sitomatta sorptioliuoksen rajallisen kapasiteetin vuoksi. [28, s. 4–6; 18.]

Pyrolyserissa on kolme uunia (kuva 1). Näyte syötetään silikaveneessä ensimmäisen uuniin (sample-zone furnace), jolla näytettä kuumennetaan. Näytteen ja samalla radionuklidien tehokas haihtuminen varmennetaan toisella uunilla (mid-zone furnace). Kolmannella uunilla varmistetaan näytteen hapettuminen hapen avulla (catalyst-zone furnace). Katalyyttinä toimii 0,5-prosenttinen Pt-Alumiini ja se sijaitsee kolmannessa uunissa. Pyrolyserin kaikkien kolmen uunin läpi kulkee kaksi erillistä kvartsiputkea. Tritium muuntuu tritioduksi vedeksi ja radiohiili hiilidioksidiksi kulkiessaan katalyytin läpi. Tritioitu vesi absorboituu kuplittajissa 0,1 M typpihappoon ja hiilidioksidi Carbo-Sorb® E -liuokseen.



Kuva 1. Pyrolyser-laitteen oleelliset toiminnot ja osat esiteltynä [29, s. 9].

Pyrolyserin toiminta aloitetaan lämmittämällä kolmas uuni 800 °C:seen. Kolmannessa uunissa sijaitsee katalyytti, jonka tulee olla valmiiksi 800 °C:seen ennen varsinaisen ajon alkua. Paineilma säädetään etupaneelin virtaussäätimien avulla kulkemaan laitteiston läpi halutulla virtausnopeudella. Katalyyttivyöhykkeen lämmityksen aikana valmistetaan kuplittajat. Kahteen kuplittajaan mitataan 20 millilitraa 0,1 M typpihappoliuosta ja kahteen 20 millilitraa Carbo-Sorb® E -liuosta. Kuplittajat punnitaan ilman liuoksia, liuosten kanssa sekä Pyrolyserilla tehdyn näyteajon jälkeen, koska saantolaskuja varten tarvitaan haihtuneen liuoksen massa. Kuplittajat kiinnitetään kvartsiputkiin niin, että ensin linjaan kiinnitetään silikoniputkella typpihappoa sisältävä kuplittaja (HTO Trap) ja tähän liitetään silikoniputkella Carbo-Sorb® E -liuosta sisältävä kuplittaja (CO₂ Trap), kuten kuvassa 1 on esitetty. Kuplittajia viilennetään kylmällä, joka parantaa liuoksien sorptiota ja vähentää liuoksien haihtumista. Hapen virtaus säädetään tämän jälkeen halutulle tasolle virtaussäätimien avulla ja sen virtaus sammutetaan toistaiseksi. Tällä vältetään näytteen liian nopea hapettuminen ja mahdollinen palaminen. Silikaveneisiin punnitut näytteet syötetään ensimmäisen uuniin, minkä jälkeen uunit yksi ja kaksi laitettiin päälle. Hapen virtaus avataan, kun ensimmäisen uunin lämpötila on noussut 500 °C:seen. Paineilman ja hapen virtauksien suhde tulee olla 50:50. Samalla, kun ensimmäinen uuni on

saavuttanut 500 °C:n lämpötilan, lähtee keskimäinen uuni lämpenemään automaattisesti. Ensimmäisen uunin lämpötila nousee maksimissaan 800 °C:seen, toinen uuni 500 °C:n ja kolmas uuni 800 °C:seen. Näytteiden analyysiaika riippuu lämmitysohjelmasta. Ajon loputtua Pyrolyser aloittaa ensimmäisen uunin jäähtymisen. Tällöin voidaan irrottaa kuplittajat silikoniputkista ja viedä sorptioliuokset jatkokäsittelyyn.

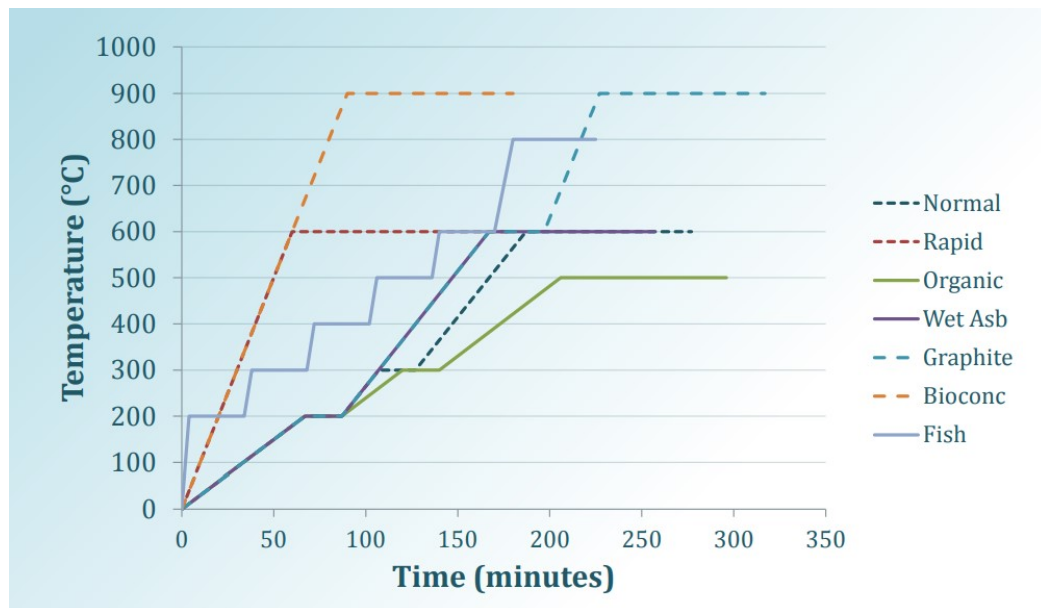
Pyrolyserissa käyttää ensimmäisen uunin lämmityksessä porrastettua lämmitystä. Muiden uunien osalta lämmitys tapahtuu suoraviivaisesti tavoitelämpötilaan. Lämpötilan nosto tapahtuu niin sanotusti portaittain eli lämpötila nousee tiettyyn tavoitelämpötilaan, jonka jälkeen on niin sanottu viipymislämpötila. Uuni pysyy viipymislämpötilassa tietyn ajan (viipymäaika). Tällä menettelyllä varmistetaan näytteen tehokas palaminen sekä estetään näytteen liian nopea lämpeneminen, mikä johtaisi hallitsemattomaan palamiseen, katalyytin mahdolliseen vahingoittumiseen tai alentaisi sorptioliuokseen tapahtuvaa näytenuklidin sitoutumista. Betoninäytteen ajossa lämpötilaa nostettiin 10 astetta/ minuutissa ja hartsinäytteen lämpötila nostettiin 3 astetta/minuutissa. Taulukossa 2 on esitetty esimerkki porrastetusta lämmityksestä.

Taulukko 2. Pyrolyserin ensimmäisen uunin lämmityksen porrastus tapahtuu esimerkin mukaisesti [28, s. 19].

| Vaihe | Kuvaus | Lämpötilan nousu (°C/min) | Tavoitelämpötila (°C) | Viipymäaika (min) |
|-------|------------|---------------------------|-----------------------|-------------------|
| 1 | Nousu | 3 | 200 | |
| 2 | Viipyminen | | 200 | 20 |
| 3 | Nousu | 5 | 300 | |
| 4 | Viipyminen | | 300 | 20 |
| 5 | Nousu | 5 | 500 | |
| 6 | Viipyminen | | 500 | 20 |
| 7 | Loppu | | 50 | |

Pyrolyseriin ohjelmoitiin lämmitysprofiilin avulla lämmitysohjelma halutulle materiaalille. Valmistaja oli antanut eri materiaaleille lämmityssykliä, joiden perusteella lämmitysohjelmat pystyttiin itse ohjelmoimaan Pyrolyseriin (kuva 2). Betonille käytettiin Bioconc-lämmitysprofiilia, joka sopii epäorgaaniselle materiaalille. Hartsi orgaanisena materiaalina tarvitsi hitaan lämmityssyklin, jotta kuumennusprosessi ei aiheuta liian nopeaa reaktiota

sekä oksidaation haluttiin tapahtuvan hallitusti. Näin vältetään mahdollisen noen muodostuminen. Hartsille käytettiin Organic-lämmitysprofiliia.



Kuva 2. Lämmitysprofiliikuva [30].

Pyrolyserilla eristettiin helposti haihtuvat radionuklidit näyttemateriaaleista, jonka jälkeen niiden aktiivisuusanalyysi suoritettiin nestetuikelaskimella (Hidex 300 SL).

5 Kokeellinen osuus

Kokeellinen osuus työstä suoritettiin kahdessa paikassa: Helsingin yliopiston Kumpulan kampuksen radiokemian osastolla sekä Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:n (VTT) Ydinturvallisuustalossa. Helsingin yliopistolla tehtiin menetelmän kehitystä vaikeasti haihtuville radionuklideille aktivoitusta betoninäytteestä sekä menetelmän kehitystä käyttäen inaktiivista betonia. VTT:llä oli tehty aiemmin menetelmän kehitystä helposti haihtuville radionuklideille, joten siellä keskityttiin menetelmän toistamiseen ja aloitettiin uuden menetelmän testaaminen käytetyllä ioninvaihtohartsilla.

5.1 Vaikeasti haihtuvat radionuklidit

Tutkittaviin vaikeasti haihtuviin radionuklideihin kuului ^{41}Ca , ^{55}Fe ja ^{63}Ni . Näyttemateriaaleina toimi kolme betoninäytettä, joista yksi oli aktiivinen ja kaksi muuta inaktiivista näytettä. Jokaisesta näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista näytettä. Betoninäytteiden analyysissä käytetyt työvaiheet oli koostanut insinööriyön ohjaaja saatujen kokemusten perusteella ja näitä ohjeita muokattiin tarvittaessa työn edetessä [11; 12].

5.1.1 Inaktiivinen betoni: näytteet B1A ja B1B

Ensimmäinen inaktiivinen betoninäyte oli vertailunäyte aktiivisesta betoninäytteestä. Inaktiivisille betoninäytteille tehtiin samat kemialliset erotukset kuin aktiiviselle betoninäytteelle.

Inaktiivisesta betoninäytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista näytettä, jolloin saatiin samalla vertailtua menetelmän toistettavuutta ja tuloksia. Betoninäytettä punnittiin 500 milligrammaa kahteen teflon-dekantterilasiin (B1A, B1B). Teflon valittiin dekantterilasin materiaaliksi, koska märkäpoltossa käytettävä vetyfluoridiliuos liuottaa lasia [24, s. 38]. Punnituksen jälkeen betoninäytteiden käsittelyä jatkettiin märkäpoltolla. Molempiin näytteisiin mitattiin 12 millilitraa 9 M suolahappoliuosta. Näytteitä refluksoitiin keittolevyllä teflonista valmistetun kellolasin alla puolen tunnin ajan, jonka jälkeen kellolasi poistettiin ja näytteet haihdutettiin kuiviin. Kuiviin näytteisiin pipetoitiin 2 millilitraa väkevää vetyfluoridiliuosta, minkä jälkeen näytteet lämmitettiin keittolevyllä kuiviin. Tätä toistettiin kahdeksan kertaa. Betonin olisi tässä vaiheessa kuulunut olla hajonnut kokonaan, mutta dekantterilasin pohjalle jäi selkeästi hajoamatonta materiaalia. Tästä syystä päädyttiin käyttämään näytteen liuotuksessa typpi-, vetyfluoridi- ja suolahapon sekoitusta. Verrattuna yksittäiseen happoon, happoseoksella voidaan saavuttaa nopeampi ja tehokkaampi näytteen liukeneminen [24, s. 38]. Hapot olivat laimentamattomia ja niitä pipetoitiin suhteessa 5:1:4 ($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{HCl}$). Näytteitä refluksoitiin uudestaan keittolevyllä kellolasin alla kaksi tuntia, jonka jälkeen näytteet haihdutettiin kuiviin ilman kellolasia. Kuivat näytteet liuotettiin vielä kahteen millilitraan väkevää suolahappoa ja haihdutettiin kuiviin.

Edes happoseoksella ei saatu täydellistä liukenemistä aikaiseksi. Liukenematon betonimateriaali haluttiin ottaa talteen, jotta se voidaan punnita ja punnitustulos ottaa

huomioon saantolaskuissa. Kiinteän materiaalin talteenotto päätettiin tehdä käyttäen lasikuitufiltteriä. Näytteet liuotettiin 10 millilitraan 1 M suolahappoa. Lasikuitufiltteri asetettiin suppiloon ja filtti esikäsiteltiin 1 M suolahapolla. Osa näytteistä oli ehditty pipetoida suodattamaan, kun huomattiin lasikuitufiltterin hajonneen. Filtteri vaihdettiin uuteen, mutta myös se hajosi. Suodatuksessa käytetty lasikuitufiltterin olisi pitänyt sietää 1 M suolahappoa. Tästä syystä suodatusprosessi vaihdettiin ruiskusuodatukseseen. Liukene matonta betonimateriaalia ei saatu ruiskusuodatuksella talteen. Kuitenkin suodatus onnistui ja haluttu erotus liukenemattomasta materiaalista saatiin aikaiseksi.

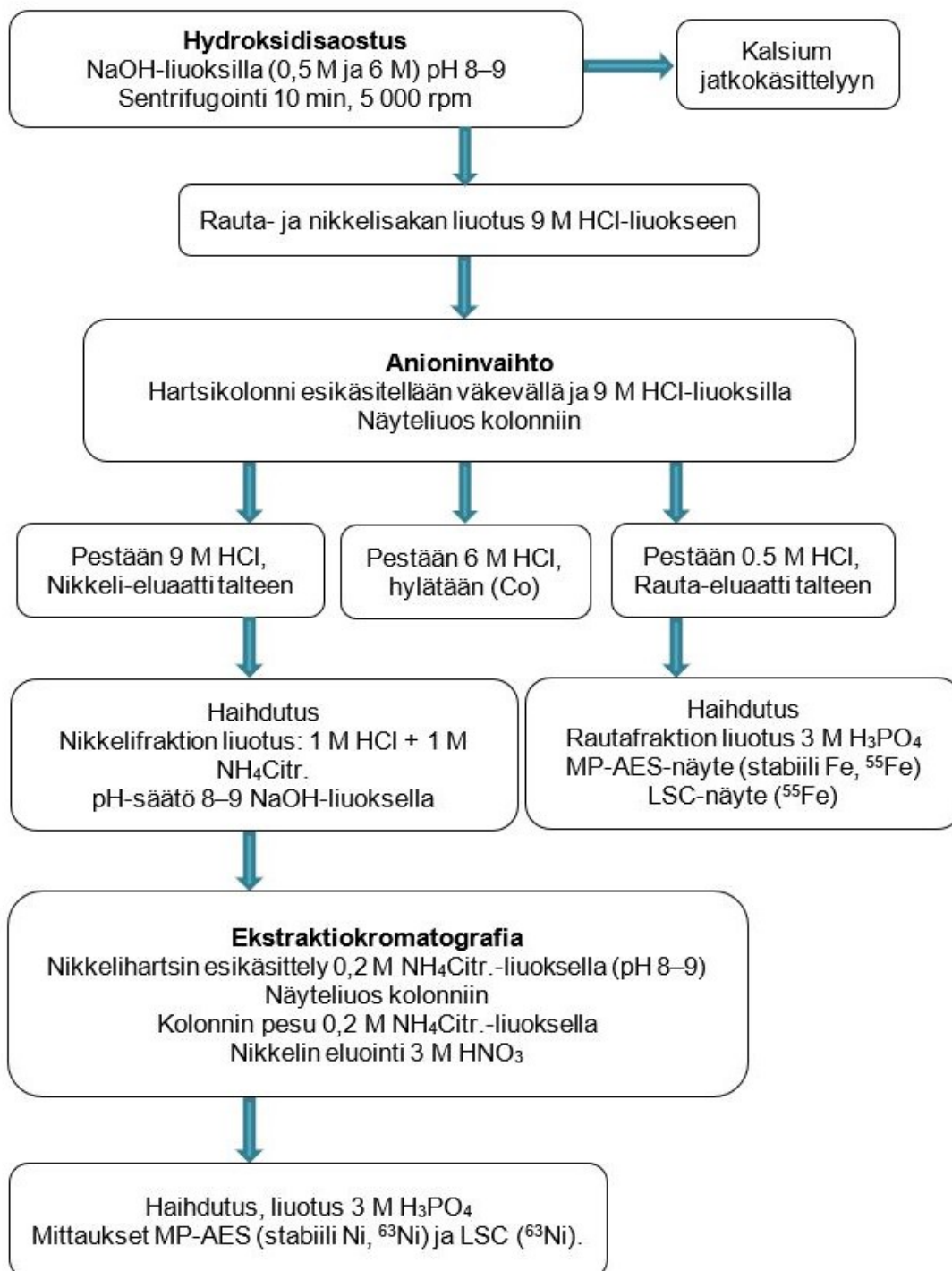
Ruiskusuodatuksen jälkeen näyteliuoksista B1A ja B1B otettiin 500 mikrolitran osanäytteet MP-AES-määrityksiä varten. Nikkelipitoisuuden tiedettiin olevan näytteissä alhainen, minkä takia alkuperäisiin näyteliuoksiin lisättiin nikkelikantajaliuosta. Kantajaliuos sisälsi 2 milligrammaa nikkelikantajaa yhtä millilitraa kohden. Näyteliuoksista otettiin uudet 500 mikrolitran osanäytteet nikkelikantajan lisäyksen jälkeen.

Näytteille tehtiin hydroksidisaostus kalsiumin erottamiseksi nikkelistä ja raudasta. Näyteliuosten pH:t nostettiin 9:ään käyttäen 0,5 M ja 6 M natriumhydroksidiliuoksia. Lisäykset aloitettiin 6 M natriumhydroksidiliuoksella. Liuoksen pH:n ollessa 1, vaihdettiin 0,5 M natriumhydroksidiliuokseen. Näyteliuoksia sentrifugoitiin 10 minuutin ajan kierrosnopeuden ollessa 5 000 rpm (rounds per minute). Nikkeli- ja rautahydroksidit ovat niukkaliukoisia, joten ne saostuivat sakkaan (kuva 3). Kalsiumin hydroksidit taas liukenevat herkästi, joten kalsium liukeni liuokseen.



Kuva 3. Nikkeli- ja rautasakka sentrifugoinnin jälkeen.

Hydroksidisakoille tehtiin anioninvaihto. Tällä menetelmällä saatiin nikkeli- ja rautafraktiot eroteltua toisistaan. Anionin vaihdossa käytettiin hartsikolonnia (pituus 20 cm, halkaisija 1 cm) ja Dowex-hartsia (liite 1). Hartsia esikäsiteltiin ensin väkevällä ja sen jälkeen 9 M suolahapolla. Hydroksidisakat liuotettiin 9 M suolahappoon. Näyteliuokset pipetoitiin kolonniin ja virtausnopeus säädettiin niin, että liuosta valui kolonnista ulos yksi millilitra/minuutissa. Kolonnin läpi valunut liuos sisälsi nikkelin, koska nikkeli ei käytännössä absorboitu ioninvaihtohartsin ollenkaan [24, s. 165]. Hartsia pestiin uudestaan 9 M suolahappoliuoksella ja pesuliuos kerättiin samaan astiaan nikkeliliuoksen kanssa. Mahdollinen näytteissä ollut koboltti poistettiin hartsista pesemällä se 6 M suolahapolla ja tämä liuos kerättiin erilliseen jäteastiaan. Rauta eluoihtiin hartsista 0,5 M suolahappoliuoksella omaan astiaan. Aktiivisille näytteille olisi tässä vaiheessa tehty gammamittaus gammaspektrometrillä, jolla olisi varmennettu, ettei näytteissä esiintyisi ^{60}Co tai ^{152}Eu . Erotetut rauta- ja nikkelifraktiot haihdutettiin kuiviin. Kuvassa 4 on nikkelin ja raudan erotusprosessit toisistaan sekä muista radionuklideista.



Kuva 4. Nikkeli- ja rautafraaktioiden erottaminen.

Nikkelifraktio puhdistettiin vielä ekstraktiokromatografisesti, johon käytettiin siihen tarkoitettua nikkelihartsia. Erotuksessa käytetty kolonni oli eri mallinen kuin anionin vaihdossa ja siinä ei pystytty vaikuttamaan näytteen virtausnopeuteen kolonnin läpi. Kolonni esikäsiteltiin 10 millilitralla 0,2 M ammoniumsitraattiliuoksella ($\text{NH}_4\text{Citr.}$), jonka pH oli säädetty natriumhydroksidiliuoksella 9:ään. Näyteliuokset pipetoitiin kolonniin. Kun näytteessä ollut nikkeli pääsi reagoimaan hartsin dimetyylyglyoksiimin kanssa, punaista sakkaa alkoi muodostua kolonniin (kuva 5). Kolonnin läpi valunut liuos kerättiin jätteeksi, koska nikkeli oli vielä tässä vaiheessa absorboituneena hartsiin. Nikkeli eluoiitiin hartsista 3 M typpihappoliuoksella. Nikkelin irrotessa hartsista punainen sakka häviää. Nikkelifraktiot haihduutettiin kuiviin, jonka jälkeen ne ja rautafraktiot liuotettiin 3 millilitraan 3 M fosforihappoa. Sekä rauta- että nikkelifraktioita, joihin oli lisätty 3 millilitraa 3 M fosforihappoa, lämmitettiin keittolevyllä, jotta varmistuttiin sakkojen kunnollisesta liukenemisestä. Näytteet pipetoitiin happopestyihin putkiin ja niistä valmistettiin MP-AES-näytteet.



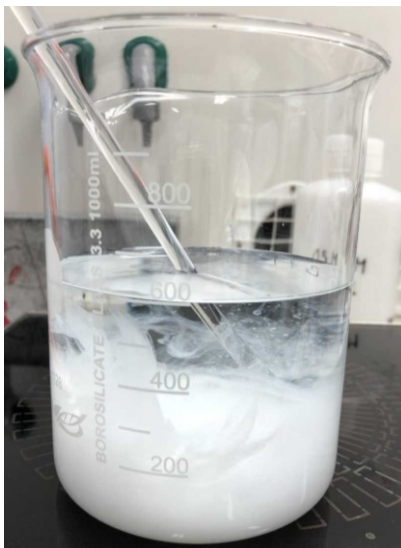
Kuva 5. Punaisen sakan muodostus kolonniin nikkelin reagoiessa dimetyylyglyoksiimin kanssa.

Kalsiumliuoksille (kuva 6) tehtiin hydroksidisaostuksen jälkeen karbonaattisaostus. Tällä työvaiheella oli tarkoitus erottaa kalsium alkalimetalleista. Näytteisiin lisättiin 0,5 ja 6 M natriumhydroksidiliuosta, jotta pH saatiin nostettua emäksiseksi sekä 2 M Na_2CO_3 -liuosta. Kalsiumin olisi pitänyt saostua edellä mainittujen liuosten lisäyksien jälkeen, mutta mahdollisen vähäisen kalsiumpitoisuuden vuoksi tätä ei tapahtunut. Koska karbonaattisaostus ei onnistunut, kalsiumin saostamiseksi käytettiin oksalaattisaostusmenetelmää.



Kuva 6. Kalsiumfraktio sentrifugoinnin jälkeen.

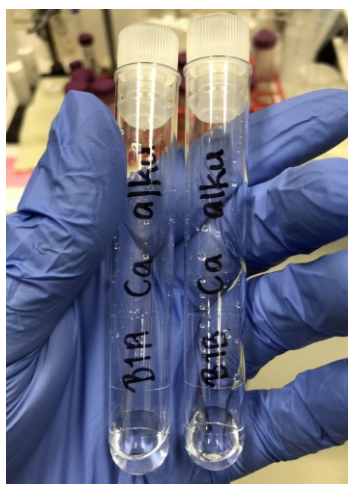
Näyteliuokset kaadettiin isoihin dekanterilaseihin, joihin lisättiin 600 millilitraa MilliQ-vettä. Näyteliuosten pH oli karbonaattisaostuksen jäljiltä yli 10 ja se laskettiin pH 2:een käyttäen väkevää suolahappoa. Liuoksiin lisättiin 10 grammaa kiinteää oksaalihappoa. Oksaalihapon olisi kuulunut muodostaa kalsiumin kanssa liukenematonta kalsiumoksaalaattia. Kalsiumpitoisuus liuoksessa ei riittänyt sakan muodostamiseen. Liuoksiin lisättiin kalsiumkantajaa 200 milligrammaa kalsiumoksaalaatin muodostumisen helpottamiseksi. Kantajan lisäyksen jälkeen kalsiumoksaalaattisakkaa muodostui (Kuva 7).



Kuva 7. Kalsiumsakan muodostuminen kalsiumkantajan lisäyksen jälkeen.

Sakan muodostumisen jälkeen liuokset lämmitettiin keittolevyllä ja jäädytettiin samalla sekoittaen. Liuokset saivat asettua vuorokauden. Ylimääräinen kirkas liuos poistettiin sakan päältä ruiskulla. Loppu liuos ja sakka suodatettiin käyttäen suppiloa ja suodatinpaperia. Suodatus toistettiin kahdesti, jotta suodattunut liuos oli kirkasta. Suodatinpaperi ja siinä ollut sakka siirrettiin dekantterilaseihin. Dekantterilasit vietiin polttouuniin, jossa näytteitä poltettiin 600 °C:ssa 12 tuntia. Poltolla saatiin suodatinpaperi poltettua niin, että jäljelle jäi kuiva kalsiumsakka.

Kalsiumsakat liuotettiin 5 millilitraan 8 M suolahappoa. Liuoksia lämmitettiin keittolevyllä ja jäädytettiin huoneenlämpöön. Näyteliuokset jouduttiin ruiskusuodattamaan, koska liuoksissa havaittiin liukenematonta materiaalia, jonka oletettiin olevan palamatta jäänyttä suodatinpaperia. Ruiskusuodatus tehtiin suoraan happopestyihin putkiin, joista osa näyteliuoksesta kaadettiin dekantterilaseihin. Happopestyihin putkiin jätettiin kalsiumin sisältävää liuosta noin 0,5 millilitraa MP-AES-määrittystä varten (Kuva 8).



Kuva 8. Kalsiumfraktioiden MP-AES-näytteet, joille ei ollut tehty anionivaihtoa.

Kalsiumfraktiot puhdistettiin käyttäen ioninvaihtoa. Ioninvaihtokolonneihin (halkaisija 7 mm, pituus 7 cm) lisättiin noin 5 senttimetriä Dowex-hartsia. Hartsia esikäsiteltiin 15 millilitralla väkevää suolahappoa ja 20 millilitralla 8 M suolahappoa. Näyteliuokset pipetoitiin kolonneihin ja kolonnien läpi valunut eluaatti kerättiin talteen. Kolonnit pestiin 20 millilitralla 8 M suolahappoliuosta. Pesuliuos kerättiin talteen samaan astiaan, johon eluaatti oli kerätty. Näytteet haihdutettiin ioninvaihdon jälkeen kuiviin, jotta toinen ioninvaihto voitiin tehdä käyttäen typpihappoliuoksia. Haihdutuksen jälkeen näytteet liuotettiin 2

millilitraan väkevää typpihappoliuosta ja haihdutettiin kuiviin. Haihdutetut näytteet liuotettiin 8 M typpihappoliuokseen. Näytteille tehtiin ioninvaihto vastaavilla molaarisuuksilla ja liuosmäärillä kuin suolahappoliuoksen kanssa. Puhdistetut kalsiumfraktiot haihdutettiin kuiviin. Kuivuneet sakat liuotettiin 3 millilitraan 0,1 M suolahappoliuosta. Liuokset pipe-toitiin happopestyihin putkiin, joista tehtiin MP-AES-näytteet.

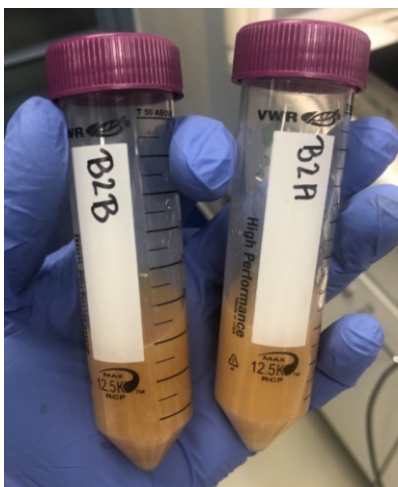
5.1.2 Inaktiivinen betoni: näytteet B2A ja B2B

Toinen betoninäyttemateriaali ei ollut vertailunäyte aktiivisesta betoninäytteestä, vaan sitä käytettiin liuotus- ja erotusmenetelmän testaamiseen toisena inaktiivisena materiaalina. Jauhettua betonia punnittiin teflon-dekantterilaseihin 400 milligrammaa. Ensimmäiset betoninäytteet (B1A, B1B) eivät lienneet märkäpoltossa halutulla tavalla, joten B2A- ja B2B-betoninäytteiden liuotus päätettiin aloittaa happosekoituksella. Happosekoitus sisälsi väkevää typpi-, vetyfluoridi- sekä suolahappoa suhteessa 5:1:4. Näytteitä refluksoitiin happosekoituksessa keittolevyllä yhteensä kahdeksan tuntia, jonka jälkeen ne haihdutettiin kuiviin. Tällä märkäpoltolla ei saatu betonimateriaalia täysin hajotettua. Liukenematon betonimateriaali erotettiin liuoksesta sentrifugoinnilla. Kuivat sakat liuotettiin 10 millilitraan 1 M suolahappoa. Liuokset siirrettiin dekantterilaseista näyteputkiin, jotka sentrifugoitiin seitsemän minuutin ajan kierrosnopeudella 10 000 rpm. Tällä korvattiin näytteiden B1A ja B1B kanssa tehty ruiskusuodatus. Sentrifugoinnin jälkeen liukenematon betonimateriaali oli painunut näyteputkien pohjaan ja päälle kerrostunut neste pipe-toitiin puhtaisiin näyteputkiin. Liukenematon betonimateriaali otettiin talteen ja punnittiin kuivana.

Näyteputkissa olevista liuoksista otettiin 500 mikrolitran osanäytteet MP-AES-määrittä-ksiä varten ennen kalsium- ja nikkelikantajien lisäyksiä. Liuoksiin lisättiin sekä kalsium- että nikkelikantajaa. Verrattuna näytteisiin B1A ja B1B, näytteisiin lisättiin jo tässä vaiheessa kalsiumkantaja. Kalsiumkantajaa lisättiin 200 milligrammaa ja nikkelikantajaa kaksi milligrammaa. Uudet 500 mikrolitran osanäytteet MP-AES-määrittä-ksiä varten otettiin kantajaliuosten lisäyksen jälkeen.

Liuoksille suoritettiin tämän jälkeen hydroksidisaostus (kuva 9) samalla menetelmällä kuin näytteille B1A ja B1B eli näyteliuosten pH:t nostettiin 9:ään käyttäen 0,5 ja 6 M

natriumhydroksidia. Näytteet sentrifugoitiin 10 minuutin ajan kierrosnopeudella 5 000 rpm.



Kuva 9. Näytteet menossa sentrifugiin hydroksidisaostuksen jälkeen.

Sentrifugoinnin jälkeen kalsiumfraktioille tehtiin oksalaattisaostus, koska edellisten näytteen kanssa karbonaattisaostus ei onnistunut. Oksalaattisaostus tehtiin samalla menetelmällä kuin ensimmäisen inaktiivisen näytteen kanssa. Oksaalihapon lisäyksen jälkeen liuos muuttui sameaksi, jolloin voitiin todeta kalsiumoksaalaatin muodostuneen. Liuksille tehtiin samat työvaiheet kalsiumoksaalaatin muodostumisen jälkeen kuin näytteille B1A ja B1B eli sakan suodatus ja poltto.

Polton jälkeen oksalaattisakat liuotettiin 8 M suolahappoon. Liuokselle tehtiin kaksi ioninvaihtoa vastaavasti kuten näytteille B1A ja B1B luvussa 5.1.1. Ioninvaihdolla saatiin erotettua kalsium häiritsevistä alkalimetalleista. Typpihappoliuoksen haihdutuksen jälkeen kuivat näytesakat liuotettiin 3 millilitraan 0,1 M suolahappoon, joista tehtiin kalsiumnäytteet MP-AES:a varten.

Rauta- ja nikkelisakoille tehtiin anioninvaihto vastaavanlaisesti kuin näytteille B1A ja B1B. Näitä työvaiheita ei tarvinnut muokata. Nikkelifraktion puhdistus tehtiin vastaavasti käyttäen nikkelihartsia. Tässä tapahtui oletettavasti ylivuotoa, koska nikkelin muodostaessa kompleksin DMG:n kanssa muodostuu punaista väriä ja värin pitäisi pysyä hartissa niin pitkään kuin nikkeli eluoidaan siitä pois. Väri kuitenkin lähti valumaan kolonista alas ennen nikkelin eluointia. Oletettavasti hartsin kaikki aktiiviset paikat nikkelin

adsorboitumiseen oli täytetty ja sen takia tapahtui ylivuotoa. Nikkeliä ei löydetty merkittävästi jäteliuksesta, johon ylivuoto oli tapahtunut. Tämä tarkistettiin MP-AES:lla.

Nikkeli- ja rautafraktiot liuotettiin 3 M fosforihappoon, joista valmistettiin MP-AES-mittausnäytteet. Kaikille kalsium-, nikkeli- ja rautafraktioille laskettiin tarvittavat laimennoskertoimet MP-AES:lle tehtäviin näytteisiin. Laimennoskertoimet on esitetty liitteen 2 taulukossa 15. Laimennoskertoimien avulla liuokset laimennettiin ja tehtiin lopulliset MP-AES-mittausnäytteet. Näytteet laimennettiin käyttäen suprapur-laatuista 5-tilavuusprosenttista typpihappoliuosta.

5.1.3 Aktiivinen betoninäyte

Aktiivista betoninäytettä käytettiin määrällisesti huomattavasti enemmän kuin inaktiivisia näytteitä, koska näytteen tiedettiin olevan matala-aktiivista. Näytettä punnittiin 10 grammaa yhteen teflon-dekantterilasiin. Aktiivisesta betoninäytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista näytettä. Dekantterilaseihin lisättiin 20 millilitraa väkevää suolahappoa. Näytteitä refluksoitiin kellolasin alla puolen tunnin ajan, jonka jälkeen näytteet haihdutettiin hitaasti kuiviin. Näytteisiin lisättiin viisi millilitraa väkevää vetyfluoridihappoa. Näytteet lämmitettiin kuumaksi ja annettiin haihtua. Tämä toistettiin kahdeksan kertaa. Vetyfluoridihapolla ei saatu täydellistä betonin hajoamista aikaan, joten hajoamista yritettiin happosekoituksella vastaavasti kuin näytteiden B1A ja B1B kanssa luvussa 5.1.1.

Väkevää typpi-, vetyfluoridi- ja suolahappoa sekoitettiin suhteessa 5:1:4. Liuos lämmitettiin keittolevyllä kuumaksi ja haihdutettiin kuiviin. Happosekoitus ei myöskään hajottanut betonimateriaalia täysin. Haihdutusjännös liuotettiin 30 millilitraan 1 M suolahappoa, jota lämmitettiin hetki ja annettiin jäähtyä ennen suodatusta. Suodatus oli tarkoitus tehdä lasikuitufiltteriä käyttäen, mutta se hajosi yhtä lailla kuin näytteiden B1A ja B1B kanssa. Liuosten suodatusta yritettiin ruiskusuodatuksella, mutta liuosten sisältämien suurten partikkelien vuoksi tämä ei onnistunut. Lopullinen kiinteän materiaalin erotus tehtiin sentrifugoinnilla, josta liuos otettiin talteen. Liuoksiin lisättiin tässä vaiheessa nikkelikantajaa vastaavasti kuin inaktiivisiin näytteisiin.

Varsinainen radiokemiallinen erotus aloitettiin hydroksidisaostuksella. Näytteiden pH:t säädettiin 9:ään käyttäen 6 M ja 0,5 M natriumhydroksidiliuoksia. Näyteliuokset

sentrifugoitiin 10 minuuttia kierrosnopeudella 5 000 rpm. Hydroksidisaostus erotti kalsiumin nikkelistä ja raudasta. Kalsiumfraktio jäi liuokseen, kun taas rauta ja nikkeli olivat saostuneet hydroksidisakkaan.

^{55}Fe ja ^{63}Ni erotettiin toisistaan anioninvaihdolla. Anioninvaihto suoritettiin samalla menetelmällä kuin inaktiivisten betoninäytteiden kanssa. Erotetut nikkeli- ja rautafraktiot kaadettiin nestetuikepulloihin, jonka jälkeen niille tehtiin gammamittaus gammaspektrometrilla. Gammaspektrometrilla mitattiin, ettei näytteissä ole ^{60}Co :tä tai ^{152}Eu :ta epäpuhtauksina. Näytteissä havaittiin hieman epäpuhtauksia, mutta määrän ei oletettu häiritsevän nestetuikelaskentaa. Gammamittauksen jälkeen nikkeli- ja rautanäytteet haihdutettiin kuiviin.

Nikkelifraktiot puhdistettiin vielä ekstraktiokromatografisesti vastaavanlaisesti kuin inaktiivisten näytteiden kanssa. Ekstraktiokromatografian jälkeen nikkelifraktioille tehtiin uusi gammamittaus vastaavasti kuten anioninvaihdon jälkeen. Uudessa gammamittauksessa ei havaittu merkittäviä epäpuhtauksia. Nikkelifraktiot haihdutettiin kuiviin gammamittauksen jälkeen. Kuivat nikkeli- ja rautafraktiot liuotettiin 3 M fosforihappoon. Näistä tehtiin myöhemmin MP-AES-näytteet.

Kalsiumfraktioille tehtiin sentrifugoinnin jälkeen sekä karbonaatti- että oksalaattisaostus vastaavanlaisesti kuin näytteille B1A ja B1B. Näytteet myös suodatettiin ja poltettiin vastaavanlaisesti. Kalsiumfraktioille tehtiin ioninvaihto samoilla työvaiheilla kuin inaktiivisille betoninäytteille. Ioninvaihdossa käytettiin sekä suola- että typpihappoa. Ioninvaihtojen jälkeen kalsiumfraktioille tehtiin gammamittaus, jotta voitiin todeta, ettei näytteessä ole ^{60}Co :tä tai ^{152}Eu :ta häiritsemässä nestetuikelaskentaa myöhemmin. Gammamittauksen spektrit kalsiumin osalta on esitetty luvussa 6.2. Gammamittauksen jälkeen kalsiumfraktiot haihdutettiin kuiviin ja liuotettiin 0,1 M suolahappoon.

Nestetuikelaskimelle tehtiin vaimennussarja kalsiumille. Tuikeainetta (Ultima Gold uLLT) annosteltiin 17,5 millilitraa nestetuikepulloihin, jonka jälkeen pulloihin mitattiin 2,5 millilitraa ^{41}Ca -standardiliuosta. Standardiliuos oli 0,6 M typpihappoliuoksessa. Vaimentavana aineena käytettyä hiilitetrakloridia annosteltiin 0, 1, 2, 3, 4 tai 5 tippaa, jotta saatiin valmistettua eri vahvuisia vaimennusliuoksia. Hiilitetrakloridi vaimentaa ^{41}Ca -standardiliuoksesta emittoituvan valon määrää. Kalsiumin vaimennussarjan spektri on esitetty

luvussa 6.3. Aktiivisista näytteistä erotetut alkuainefraktiosta tehtiin MP-AES- ja nestetuikenäytteet, joiden tulokset on esitetty luvuissa 6.3 ja 7.

5.2 Helposti haihtuvat radionuklidit

Tutkittaviin helposti haihtuviin radionuklideihin kuului ^3H ja ^{14}C . Näyttemateriaaleina toimi betoni ja käytetty ioninvaihtoharts, joista radionuklidit määritettiin. Inaktiivista betoninäytettä käytettiin standardiajoissa. Inaktiivista ioninvaihtohartsinäytettä käytettiin materiaalin testi- ja standardiajoissa. Tritiumin ja radiohiilen erottaminen betoninäytteistä tehtiin pohjustuen aiemmin tehtyyn vertailumittaukseen ja siinä käytettyihin menetelmiin [2]. Käytetyn ioninvaihtohartsin kanssa aloitettiin uuden menetelmän kehittäminen.

Insinööriyön tekijän tehtävänä oli testata ja kehittää erotusprosessia aktivoituneesta betonista sekä käytetystä ioninvaihtohartsista helposti haihtuville radionuklideille (^3H , ^{14}C). Näiden radionuklidinäytteiden esikäsittelyssä tuli ottaa huomioon niiden erilainen haihtuvuus korkeita lämpötiloja käytettäessä. Tutkittavassa näytteessä olevat aineet voivat haihtua osittain tai kokonaan esikäsittelyn aikana. [15, s. 140.]

Radionuklidit eristettiin näytteistä Pyrolyserilla. Eristys tapahtui näytteitä kuumentamalla, hapettamalla ja sitomalla vapautuvat nuklidit sorptioluoksiin: ^3H tritioituna vetenä 0,1 M typpihappoon ja ^{14}C hiilidioksidina Carbo-Sorb® E-liuokseen. Sorptioluoksista valmistettiin nestetuikenäytteet. Nestetuikelaskimen tulosten avulla laskettiin näytteiden aktiivisuuspitoisuudet.

5.2.1 Vertailumittauksen menetelmän toisto betoninäytteelle

Tritium esiintyy joko tritioituna vetenä tai kaasumaisena tritiumina betonin huokosissa. Se voi olla sitoutuneena joko heikoilla tai vahvoilla sidoksilla betoniin. Sidoksen luonne vaikuttaa lämpötilaan, jossa tritium irtoaa betonista. Esimerkiksi reaktion $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ kautta muodostunut tritium vaatii korkean lämpötilan irrotukseen betonimatriisista. ^{14}C esiintyy betonin huokosissa karbonaattina tai hiilenä. [8, s. 5476; 13, s. 873] Tritium sekä radiohiili tulee vapauttaa betonin matriisirakenteesta, ja vapautetut radionuklidit tulee siirtää sorptioluoksiin ennen aktiivisuusmittauksia.

Työ aloitettiin tekemällä kolme tausta-ajoa Pyrolyserilla, joiden aikana lähinnä tutustuttiin laitteen käyttöön ja ominaisuuksien hallintaan. Tausta-ajoissa ei käytetty aktiivisuuksia tai inaktiivista betonia koeolosuhteiden aikaansaamiseksi. Tausta-ajoilla myös varmennettiin, ettei ole tapahtunut laitteen kontaminaatiota tai muistiefektiä edellisistä ajoista.

Pyrolyserin kolmas uuni lämmitettiin 800 °C:seen. Laitteen lämmityksen aikana valmistettiin kuplittajat. Kahteen kuplittajaan mitattiin 20 millilitraa 0,1 M typpihappoliuosta ja kahteen kuplittajaan 20 millilitraa Carbo-Sorb® E -liuosta. Kolmannen uunin lämpötilan ollessa 800 °C:tta voitiin kuplittajat kiinnittää kvartsiputkiin. Tämän jälkeen tehtiin hapen virtauksien säätö, kuten se on luvussa 4.5 kuvattu. Tyhjät silikaveneet asetettiin ensimmäisen uunin kohdalle, ja tämän jälkeen ensimmäinen ja toinen uuni laitettiin päälle. Ensimmäisen uunin lämpötilan noustua 500 °C:seen avattiin hapen virtaus kulkemaan laitteen läpi. Tällöin tuli tarkkailla paineilman ja hapen virtauksien suhteen pysyvän tasaisena. Pyrolyser toimi itsenäisesti lämmitysohjelman loppuun, mutta laitetta tarkkailtiin säännöllisesti mahdollisten ongelmien takia. Ohjelman loputtua kuplittajista tehtiin näytteet nestetuikelaskimeen.

Jokaisesta kuplittajasta mitattiin viiden millilitran näyte nestetuikepulloihin. Nestetuikenäytteitä tuli jokaisesta ajosta neljä kappaletta, kaksi tritiumille ja kaksi radiohiilelle. Nestetuikepulloihin lisättiin tämän jälkeen 10 millilitraa Optiphase Hisafe 3 -nestetuikeainetta ja näytteet sekoitettiin varovaisesti kääntäen pulloja ylös-alas. Tällä vähennettiin kemiluminesenssin lisääntyminen ja nestetuikeliuos saatiin sekoittumaan hyvin näytteen kanssa. Hiilinäytteiden kanssa tapahtui geeliytymistä nestetuikeliuoksen (Hisafe 3) lisäyksen jälkeen, mutta tämä ei vaikuttanut nestetuikelaskimen tuloksiin. Nestetuikelaskimelle tehtiin taustanäytteet sekä tritiumille että hiilelle. Näiden näytteiden koostumusten tuli olla samanlaiset kuin varsinaisten näytteiden, mutta ilman aktiivisuuksia. Tritiumin tausta tehtiin mittaamalla 5 millilitraa 0,1 M typpihappoliuosta ja 10 millilitraa nestetuikeainetta nestetuikepulloon. Radiohiilen tausta valmistettiin mittaamalla 5 millilitraa Carbo-Sorb® E -liuosta ja 10 millilitraa nestetuikeainetta näytepulloon. Näitä taustanäytteitä käytettiin kaikissa nestetuikelaskimella tehdyissä mittauksissa.

Nestetuikelaskimessa oli valmiiksi määritetyt mittausprotokollat radionuklidien mittaamiseen. Nestetuikepullojen korkkeihin tehtiin tarvittavat merkinnät ja pullojen muut osat pyyhittiin etanoliliuksella ennen niiden laittamista nestetuikelaskimeen. Ensimmäisenä

näytteistä mitattiin ^3H -aktiivisuus ja tämän jälkeen ^{14}C -aktiivisuus. Mittaukselle asetettiin 12 tunnin viive eli mittaus alkoi vasta 12 tunnin kuluttua näytteen asettamisesta nestetuikelaskimeen. Tällöin luminesenssi ehti hävitä pois. Yhden näytteen mittausaika oli 1 800 sekuntia. Nestetuikelaskimesta (LSC) saadut cpm-tulokset (counts per minute) tritiumin suhteen on esitetty taulukossa 3 tausta-ajojen osalta. Vertailemalla taustanäytteiden (Tausta 1, Tausta 2) cpm-tuloksia Pyrolyserin taustanäytteiden cpm-tuloksiin, voidaan havaita tuloksissa laskevaa trendiä. Tämän perusteella voitiin olettaa Pyrolyserin linjojen olevan riittävän puhtaat, jotta standardinäytteiden ajot voitiin aloittaa. Tausta 1 -näytteen korkea cpm-tulos ensimmäisessä tausta-ajossa johtui mahdollisesta edellisistä ajoista (taulukko 3).

Taulukko 3. Tausta-ajojen tritiumin cpm-tulokset.

| Näyte (^3H) | Tausta LSC (cpm) | Tausta 1 (cpm) | Tausta 2 (cpm) |
|------------------------|------------------|----------------|----------------|
| Tausta-ajo 1 | 21,2 | 532,1 | 23,6 |
| Tausta-ajo 2 | 22,1 | 75,5 | 74,6 |
| Tausta-ajo 3 | 22,5 | 37,9 | 30,5 |

Taulukossa 4 on esitetty tausta-ajojen vastaavat tulokset radiohiilen osalta.

Taulukko 4. Tausta-ajojen radiohiilen cpm-tulokset.

| Näyte (^{14}C) | Tausta LSC (cpm) | Tausta 1 (cpm) | Tausta 2 (cpm) |
|---------------------------|------------------|----------------|----------------|
| Tausta-ajo 1 | 42,4 | 60,1 | 54,3 |
| Tausta-ajo 2 | 41,3 | 61,2 | 59,5 |
| Tausta-ajo 3 | 45,0 | 59,0 | 56,3 |

Tausta-ajojen jälkeen tehtiin kuusi standardinäyteajoja, joiden tuloksia käytettiin saantomäärityksiin. Kyseiset ajot suoritettiin sen vuoksi, että haihtuvien radionuklidien kanssa ei voida käyttää kantajia, joiden avulla saantomääritykset olisi voitu tehdä. Standardinäytteiden tuli vastata koostumukseltaan mahdollisimman hyvin varsinaista näytemateriaalia eli betonia ja sen sisältämiä tutkittavia radionuklideja. Standardiajoissa käytettiin inaktiivista jauhettu betonia, jonka päälle pipetoitiin tritium- ja radiohiilistandardiliuoksia. Veneisiin punnittiin 100 milligrammaa inaktiivista betonia sekä 100 mikrolitraa ^3H -standardiliuosta (670 Bq/ml) ja 100 mikrolitraa ^{14}C -standardiliuosta (748 Bq/ml). Standardinäyteajoja toistettiin niin pitkään, että saannot olivat halutulla tasolla (>75 %) sekä toistettavuus oli varmennettu. Taulukossa 5 on esitetty standardien saannot ja niiden korjatut

saannot. Korjatuissa saannoissa on otettu huomioon sorptioliuosten haihtuminen Pyrolyserin ajon aikana. Standardien 1–3 saantotuloksissa näkyy, että laitteen tasainen käyttö vaatii useamman ajon. Standardien 4–6 osalta laitteen käyttö oli jo varmaa, joka näkyi saantotuloksissa. Toistettavuuteen ja saantoihin vaikutti Pyrolyserin virtausten säätäminen ja pitäminen optimaalisella tasolla. Saannot voidaan määrittää vain edellä mainitulla tavalla ja tuloksien vaihtelevuus voi hyvinkin olla parikymmentä prosenttia.

Taulukko 5. Standardien saannot sekä korjatut saannot tritiumin osalta.

| Näyte (³ H) | Linja 1 | | Linja 2 | |
|-------------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| | saanto-% | korjattu saanto-% | saanto-% | korjattu saanto-% |
| Standardi 1 | 63 | 65 | 56 | 57 |
| Standardi 2 | 75 | 76 | 77 | 79 |
| Standardi 3 | 66 | 67 | 65 | 68 |
| Standardi 4 | 80 | 82 | 71 | 73 |
| Standardi 5 | 85 | 87 | 81 | 83 |
| Standardi 6 | 76 | 78 | 76 | 78 |

Vastaavasti radiohiilen saantotulokset on esitetty taulukossa 6. Radiohiilen saannot ovat lähtökohtaisesti lähes aina 100 prosenttia.

Taulukko 6. Radiohiilen saannot sekä korjatut saannot standardinäytteille.

| Näyte (¹⁴ C) | Linja 1 | | Linja 2 | |
|--------------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| | saanto-% | korjattu saanto-% | saanto-% | korjattu saanto-% |
| Standardi 1 | 104 | 116 | 99 | 107 |
| Standardi 2 | 100 | 108 | 100 | 109 |
| Standardi 3 | 96 | 103 | 99 | 111 |
| Standardi 4 | 98 | 107 | 98 | 108 |
| Standardi 5 | 97 | 106 | 97 | 107 |
| Standardi 6 | 96 | 105 | 97 | 108 |

Ennen varsinaista näyteajoja suoritettiin uudelleen tausta-ajo, jotta voitiin varmentaa Pyrolyserin linjojen olevan puhtaat ja ettei muistiefektiä ole jäänyt. Tausta-ajon nestetuikenäytetulokset (Tausta 1, Tausta 2) olivat taustanäytettä noin neljä kertaa suuremmat (taulukko 7), mutta taustanäytteiden oletettiin käyttäytyvän aiempien tausta-ajojen tulosten mukaan (taulukot 3–4) eli laskevalla trendillä, joten näyteajo päätettiin suorittaa yhden tausta-ajon jälkeen.

Taulukko 7. Tausta-ajon tulokset ennen näyteajoa.

| Näyte (nuklidi) | Tausta (cpm) | Tausta 1 (cpm) | Tausta 2 (cpm) |
|---------------------------------|--------------|----------------|----------------|
| Tausta-ajo 4 (³ H) | 23,5 | 59,4 | 80,7 |
| Tausta-ajo 4 (¹⁴ C) | 46,5 | 58,1 | 55,4 |

Aktiivisten betoninäytteiden ajot suoritettiin standardi- ja tausta-ajojen jälkeen, kun oli varmuus, että saadut tulokset ovat asianmukaisia ja menetelmien toistettavuus on luotettavaa. Näytebetonia punnittiin silikaveneisiin 100 milligrammaa. Näyteajo suoritettiin samalla ohjelmalla kuin standardi- ja tausta-ajot. Näytteiden cpm-tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Näyteajon cpm-tulokset ja näytteiden taustakorjatut cpm-tulokset.

| Nuklidi | Tausta (cpm) | Näyte 1 (cpm) | Näyte 1 tausta korjattu (cpm) | Näyte 2 (cpm) | Näyte 2 tausta korjattu (cpm) |
|-----------------|--------------|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|
| ³ H | 22,2 | 54,0 | 31,8 | 45,9 | 23,7 |
| ¹⁴ C | 46,5 | 57,0 | 10,5 | 59,1 | 12,6 |

Nestetuikelaskimesta saatujen dpm-tulosten (Disintegrations per minute) perusteella laskettiin näytteen aktiivisuus tritiumille ja radiohiilelle. Laskut on esitetty luvussa 6.4.

5.2.2 Uuden menetelmän testaus hartsille

Käytetylle ioninvaihtohartsille aloitettiin uuden menetelmän testaaminen. Työ sisälsi samat menetelmät ja laitteet kuin betoninäytteen kanssa toimiessa sekä tutkittavat radionuklidit olivat samat. Pyrolyseriin asennettiin orgaaniselle materiaalille sopiva lämmitysprofiili, joka on mainittu luvussa 4.5 ja esitetty kuvassa 2. Ensimmäinen ajo suoritettiin ilman hartsimateriaalia ja kuplittajia, jotta voitiin todeta lämmitysprofiilin toimivan halutulla tavalla eli lämpötilat nousivat halutusti sekä ajoaika oli haluttu. Seuraavaan ajoon lisättiin veneisiin käyttämätöntä inaktiivista hartsia 50 milligrammaa, jotta nähtiin miten kyseinen määrä hartsia käyttäytyy Pyrolyserissa. Hartsia oli kokonaisuudessaan palanut, joten seuraavaan ajoon hartsin määrä nostettiin 100 milligrammaan.

Standardiajot aloitettiin kahden inaktiivisen hartsinäyteajon jälkeen. Veneisiin punnittiin 100 milligrammaa käyttämätöntä, inaktiivista hartsia sekä 100 mikrolitraa tritiumin standardiliuosta ja 100 mikrolitraa radiohiilen standardiliuosta. Hapen lisäys tapahtui

ensimmäisen uunin lämpötilan ollessa 500 °C:tta. Tällöin huomattiin noen muodostumista Carbo-Sorb® E -liuosta sisältävissä kuplittajissa. Noen muodostuminen viittasi hartsin hallitsemattomaan palamiseen. Seuraavaan ajoon ei lisätty aktiivisuuksia ja hartsin määrä pidettiin 100 milligrammassa. Hapen lisäykseen tehtiin muutos ja se tehtiin 400 °C:ssa. Tällä saatiin vaikutettua hartsin palamiseen, jotta se tapahtuisi hallitusti. Pyrolyserin ohjelma keskeytettiin lämpötilan ollessa 480 °C:tta, koska kyseisen hartsin syttymislämpötila oli noin 500 °C:tta ja palaminen haluttiin välttää. Hartsin oli palanut, joten päätettiin jatkaa samalla ohjelmalla, mutta aikaistetulla hapen lisäyksellä.

Näiden muutosten jälkeen tehtiin kaksi standardiajoa. Viimeisessä standardiajossa tehtiin vielä muutos hartsin määrään. Määrä vähennettiin 100 milligrammasta takaisin 50 milligrammaan, koska edelleen havaittiin vähäistä noen muodostumista kuplittajissa hapen lisäyksen jälkeen. Standardiajoa tehtiin huomattavasti vähemmän kuin betonin kanssa, koska laitteen käyttö oli rutinoitunut ja sen ominaisuudet olivat tiedossa. Tämän osoitti myös saadut saantotulokset, jotka on koottu taulukkoon 9. Ennen hartsinäyteajoa tehtiin uusi tausta-ajo, jolla varmennettiin ettei Pyrolyserin putkiin ole jäänyt muistiefektiä tai kontaminaatiota.

Taulukko 9. Hartsin standardiajojen saannot ja korjatut saannot tritiumille.

| Näyte (³ H) | Linja 1 | | Linja 2 | |
|-------------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| | Saanto-% | Korjattu saanto-% | Saanto-% | Korjattu saanto-% |
| Standardi 1 | 83,8 | 87,3 | 80,1 | 83,9 |
| Standardi 2 | 80,2 | 83,5 | 77,3 | 81,2 |
| Standardi 3 | 84,5 | 87,7 | 88,5 | 91,9 |

Radiohiilen standardinäytteiden saannot ja korjatut saannot on esitetty taulukossa 10.

Taulukko 10. Hartsin standardiajojen saannot ja korjatut saannot radiohiilelle.

| Näyte (¹⁴ C) | Linja 1 | | Linja 2 | |
|--------------------------|----------|-------------------|----------|-------------------|
| | Saanto-% | Korjattu saanto-% | Saanto-% | Korjattu saanto-% |
| Standardi 1 | 98 | 112 | 99 | 117 |
| Standardi 2 | 100 | 114 | 99 | 114 |
| Standardi 3 | 102 | 117 | 101 | 116 |

Hartsinäytteenä käytettiin aktiivista ioninvaihtohartsia, jonka tarkempaa koostumusta ei ollut saatavilla. Hartsia punnittiin veneisiin 30–60 milligramman verran. Pyrolyserissa käytettiin samaa lämmitysprofiilia kuin standardi- ja tausta-ajoissa. Koostumukseltaan käytetty ioninvaihtohartsi erosi huomattavasti käyttämättömästä ioninvaihtohartsista. Käytetty hartsi ei myöskään palanut kokonaisuudessaan Pyrolyserissa (kuva 10). Hartsin totaalinen hajoaminen ei ollut kuitenkaan välttämätöntä radionuklidien irtoamiseksi.



Kuva 10. Palanut hartsinäyte Pyrolyserin ajon jälkeen.

Hartsinäytteen ja standardinäytteiden aktiivisuustulokset on esitetty liitteen 6 taulukoissa 36 ja 37.

6 Tulokset

Tässä luvussa käydään läpi insinööriyön kannalta oleelliset tulokset. Saantoja ja aktiivisuustuloksia verrataan NKS-raportin tuloksiin [2].

Kemiallisten erotusten jälkeen näytteiden kalsium-, nikkeli- ja rautapitoisuudet mitattiin MP-AES:lla. Tuloksissa on esitetty inaktiivisten betoninäytteiden laskut ja aktiivisten näytteiden osalta tulokset on esitetty. Radionuklidien aktiivisuuspitoisuusmittaukset tehtiin gammaspektrometrillä ja nestetuikelaskimella. Varsinaiset aktiivisuusmittaukset suoritti insinööriyön ohjaaja, joten aktiivisuusmittaustulokset on esitelty niiltä osin kuin on

nähty tarpeelliseksi insinööriyön kannalta. Nestetuikelaskimella tehtiin helposti haihtuvien radionuklidien aktiivisuusmääritykset.

6.1 MP-AES-tulokset

MP-AES:lla määritettiin kemiallisten erotusten jälkeen kalsiumin, nikkelin ja raudan pitoisuudet osanäytteissä. Saadun aktiivisen betoninäytteen alkuainekoostumustietojen mukaan laskettiin näytteille laimennossuhteet MP-AES:a varten. Näitä laimennossuhteita käytettiin sekä inaktiivisille että aktiivisille näytteille. Jokaiselle alkuaineelle (kalsium, nikkeli, rauta) laskettiin omat laimennossuhteet ja ne pidettiin maksimissaan kahdessa laimennoksessa. Näytteiden laimennoskertoimet on esitetty liitteessä 2. Jokaiselle alkuaineelle valmistettiin kalibrointistandardit, jotka olivat 50–500 ppb (parts per billion). Näytteet liuotettiin 5 tilavuusprosenttiseen suprapur-laatuiseen typpihappoliuokseen.

MP-AES-näyteajot suoritettiin neljässä erässä niin, että raudan ja nikkelin pitoisuudet määritettiin samassa ajossa ja kalsium omassaan. Aallonpituuksina käytettiin kalsiumille 393,366 nm (nanometri) ja 422,673 nm, nikkelille 345,746 nm ja 352,454 nm ja raudalle 371,993 nm. Tuloksissa käytettiin kalsiumin osalta aallonpituutta 393,366 nm ja nikkelin osalta 345,746 nm. Näiden aallonpituuksien antamat tulokset olivat luotettavampia.

Näytteiden sisältämien alkuaineiden pitoisuudet on esitetty liitteen 3 taulukoissa 23–24. Jokaisesta näytteestä määritettiin alkuainekohtaiset pitoisuudet ennen kemiallisia erotuksia, kantajaliuosten lisäyksen jälkeen ja puhdistetuissa alkuainefraktioissa. Saatujen pitoisuuksien kautta laskettiin näyteliuoksien sisältämien alkuaineiden massat, jotta alkuaineiden saantomääritykset voitiin tehdä. Saantomääritykset tehtiin sen vuoksi, että kemiallisten erotusten aikana kaikkia haluttuja aineita ei saatu eroteltua ja otettua talteen viimeiseen näytteeseen. Tämä tarkoitti sitä, että osa tutkittavista aineista oli hävinnyt kemiallisten erotusten aikana.

MP-AES antoi näytetulokset milligrammaa litraa kohden. Näytteen pitoisuus muutettiin milligrammaa millilitraa kohden kaavalla 4, jossa otettiin huomioon myös MP-AES:a varten tehdyt laimennokset laimennoskertoimen avulla. Laimennoskertoimien suuruuksien vaihtelua oli 1 000–166 000 välillä (liite 2, taulukko 15). Esimerkkilaskuissa on käytetty näytettä B1A rauta, joka on raudan lopullinen näytefraktio kemiallisten erotusten jälkeen.

$$\rho_1 = \rho * f * \frac{1 l}{1\ 000 ml} \quad (4)$$

ρ_1 on näytteen alkuainepitoisuus (mg/ml)
 ρ on MP-AES:sta saatu näytteen pitoisuus (mg/l)
 f on laimennoskerroin

Näytteen B1A rautapitoisuus laimennoskerroin huomioiden käyttäen kaavaa 4.

$$\rho_1 (B1A Rauta) = 0,50 \frac{mg}{l} * 10\ 000 * \frac{1 l}{1\ 000 ml} = 5,00 \frac{mg}{ml}$$

Pitoisuuksien ja näytefraktion tilavuuksien avulla laskettiin liuoksen sisältämän alkuaineen massa kaavalla 5.

$$m_m = \rho_1 * l_1 \quad (5)$$

m_m on puhdistetun fraktion sisältämä alkuaineen massa (mg)
 l_1 on näytefraktion tilavuus (ml)

Raudan massa näytteessä B1A rauta laskettuna kaavalla 2. Näytefraktioiden tilavuudet on esitetty liitteen 2 taulukoissa 13 ja 14. Saatu massa on puhdistetun rautafraktion sisältämä raudan määrä.

$$m_m(B1A rauta) = 5,00 \frac{mg}{ml} * 2,55 ml = 12,76 mg$$

Näytteiden sisältämien alkuaineiden massat korjattiin kantajaliuosten (B1A- ja B1B-kantaja, B2A- ja B2B-kantaja) osalta käyttäen kaavaa 6. Tällöin huomioitiin mahdolliset alkuainehäviöt, jotka aiheutuivat MP-AES:a varten otetuista osanäytteistä (1 kpl). Kyseistä laskukaavaa käytettiin liuoksiin, joihin oli lisätty kantajaliuosta.

$$m_{m1} = \frac{m_m}{l_3} * l_2 \quad (6)$$

m_{m1} on alkuaineen korjattu massa kantajaliuoksissa (mg)
 l_2 on alkuperäisen näytteen tilavuus ennen kemiallisia erotuksia (ml)
 l_3 on näytteen tilavuus ensimmäisen MP-AES-osanäytteen oton jälkeen (ml)

Näytteen B1A kantaja korjattu massa käyttäen kaavaa 6.

$$m_{m1}(B1A \text{ kantaja}) = \frac{12,40 \text{ mg}}{13,12 \text{ ml}} * 13,64 \text{ ml} = 12,89 \text{ mg}$$

Varsinaisten kemiallisten erotusten jälkeen MP-AES:a varten oli otettu useampi osanäyte (3 kpl). Puhdistettujen näytefraktioiden sisältämien alkuaineiden massa korjattiin käyttämällä kaavaa 7, jolla huomioitiin MP-AES:a varten otetut osanäytteet.

$$m_{m2} = \frac{\left(\frac{m_m}{l_5}\right) * l_4}{l_3} * l_2 \quad (7)$$

m_{m2} on puhdistetun näytefraktion sisältämän alkuaineen todellinen massa (mg)
 l_4 on näytteen tilavuus kantajaliuoksen lisäyksen jälkeen (ml)
 l_5 on näytteen tilavuus viimeisen MP-AES-osanäytteen oton jälkeen (ml)

Kalsiumin, nikkelin ja raudan korjatut massat laskettiin käyttäen kaavaa 7. Esimerkkilaskuna näytteen B1A sisältämän raudan massa puhdistetussa näytefraktiossa kemiallisten erotusten jälkeen.

$$m_{m2}(B1A \text{ rauta}) = \frac{\left(\frac{12,76 \text{ mg}}{14,61 \text{ ml}}\right) * 15,12 \text{ ml}}{13,12 \text{ ml}} * 13,64 \text{ ml} = 13,73 \text{ mg}$$

Kaavaa 4 käyttäen laskettiin jokaisen alkuaineen pitoisuudet ja niiden kautta kaavoilla 5–7 alkuaineiden massat eri vaiheissa kemiallisia erotuksia kaikista neljästä inaktiivisesta näytteestä. Liitteen 4 taulukoissa 25–26 on esitetty raudan, nikkelin ja kalsiumin pitoisuudet sekä massat eri vaiheissa kemiallisia erotuksia.

Alkuaineiden saannot määritettiin käyttäen kaavaa 8. Siinä verrataan näytteen loppufraktion sisältämän alkuaineen massaa alkufraktion sisältämään alkuaineen massaan.

$$x(\%) = \frac{m_{m2}}{m_m} * 100 \% \quad (8)$$

$x(\%)$ on näytteen saanto prosentteina

Näytteen B1A sisältämän raudan saanto laskettuna kaavalla 8. Liitteen 4 taulukoissa 27 ja 28 on esitetty kokonaisuudessaan näytekohtaiset alkuaineiden saantotulokset.

$$B1A \text{ rauta } (\%) = \frac{13,73 \text{ mg}}{22,51 \text{ mg}} * 100 \% = 61,00 \%$$

Saannoille laskettiin virhearvo, jossa huomioitiin MP-AES:n antama liuosten keskihajonta ennen kemiallisia erotuksia sekä puhdistetuissa näytefraktioissa (liite 3, taulukko 22). Punnitusten (4 kpl) sekä pipetointien (2 kpl) aiheuttamat virheet otettiin laskuissa huomioon. Kalsiumin ja nikkelin osalta kaavaan lisättiin kantajan pitoisuuden aiheuttama virhe (1 kpl). Saantojen ja saantojen virhearvojen tulokset on esitetty inaktiivisten betoninäytteiden B1A ja B1B osalta taulukossa 11. Näytteiden B2A ja B2B tulokset löytyvät liitteen 4 taulukosta 28.

Betonin sisältämien nuklidien pitoisuus laskettiin niin, että tulos pystyttiin ilmoittamaan yksikössä ppm. Siinä huomioitiin alkuaineen saanto sekä näytemateriaalin massa. Näytteiden massat on esitetty liitteen 2 taulukossa 12. Nikkelin osalta pitoisuuksia ei voitu laskea, koska ne jäivät alle määritysrajan. Pitoisuuksille laskettiin myös virhearvo, jossa huomioitiin MP-AES:n antama liuosten keskihajonta ennen kemiallisia erotuksia sekä puhdistetuissa näytefraktioissa (liite 3, taulukko 22). Myös punnitusten aiheuttamat virheet (3 kpl) ja pipetoinnin aiheuttama virhe (1 kpl) huomioitiin virhearvo-laskuissa. Pitoisuuden tulokset sekä niiden virhearvot on esitetty taulukossa 11 näytteiden B1A ja B1B osalta. Näytteiden B2A ja B2B tulokset on esitetty liitteen 4 taulukossa 28.

Taulukko 11. Näytteiden B1A ja B1B saannot ja saantojen virhearvot sekä pitoisuudet ja pitoisuuksien virhearvot.

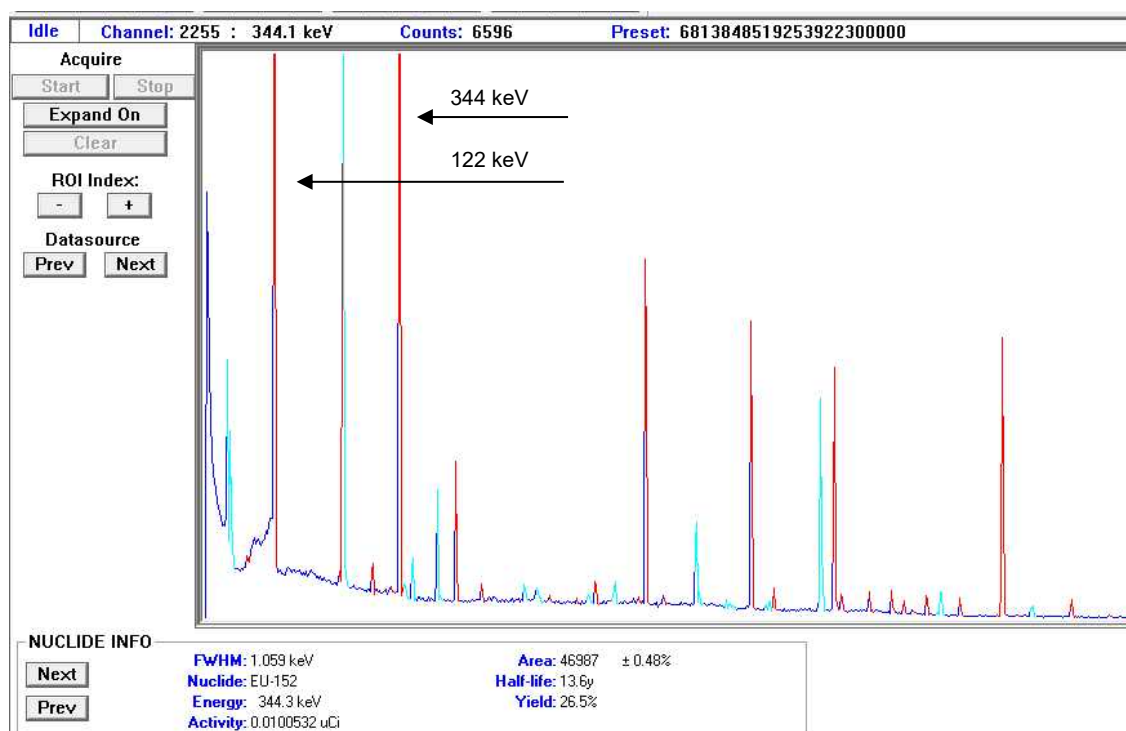
| Näyte | saanto-% | Pitoisuus (ppm) |
|-------------|---------------|-----------------------|
| B1A rauta | 61,00 ± 2,25 | 73 391,28 ± 2 708,58 |
| B1B rauta | 58,52 ± 1,18 | 78 372,99 ± 1 571,76 |
| B1A nikkeli | 27,41 ± 8,68 | - |
| B1B nikkeli | 34,42 ± 10,90 | - |
| B1A kalsium | 87,37 ± 27,65 | 352 362,73 ± 3 926,28 |
| B1B kalsium | 85,05 ± 26,93 | 386 301,12 ± 5 838,64 |

Työssä saadut alkuaineiden saannot vaihtelivat seuraavasti: rauta 51–113 %, nikkeli 10–34 % ja kalsium 59–87 %. Vastaavat saannot NKS-raportissa olivat 13–101 % raudalle,

24–114 % nikkeliille ja 24–93 % kalsiumille [2, s. 11–14]. Saadut saantotulokset eivät poikkea merkittävästi NKS-raportin tuloksista.

6.2 Gammasektrometrillä tehty näytteiden tarkistus

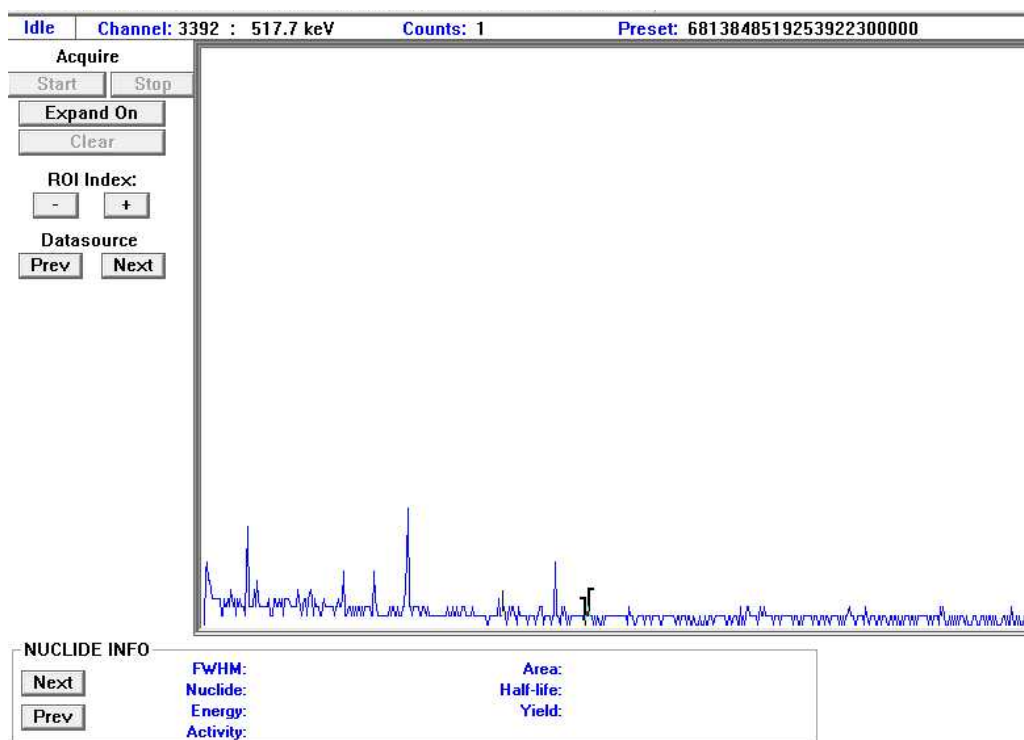
Gammasektrometristä menetelmää hyödynnettiin aktiivisten näytteiden puhtauden tarkistamisessa gammasäteilijöistä. Kuvassa 11 on aktiivisen betoninäytteen gamma-spektri ennen radiokemiallisia käsittelyjä. Kuvassa näkyy useita eri piikkejä, joista tärkeimmät piikit energioilla 122 keV ja 344 keV kuuluvat ^{152}Eu :lle. Spektressä näkyy myös luonnon radionuklidien aiheuttamia piikkejä sekä muita ^{152}Eu :n aiheuttamia piikkejä.



Kuva 11. Aktiivisen betonin gammasektri ennen erotuksia.

Aktiivisia betoninäytteitä mitattiin gammasektrometrillä radiokemiallisten erotusten eri vaiheissa, jotta voitiin todeta, etteivät näytteet sisältäneet ^{60}Co :tä tai ^{152}Eu :ta. Kyseiset radionuklidit häiritsevät beetahajoamisella ja elektroninsiappauksella hajoavien radionuklidien aktiivisuusmittauksia. Kuvassa 12 on kalsiumfraktion gammasektri

kemiallisten erotusten jälkeen. Spektrissä on luonnon radionuklidien aiheuttamia pieniä piikkejä. Muuten näyte on puhdistunut hyvin häiritsevistä radionuklideista.



Kuva 12. Puhdistetun kalsiumfraktion gammaspektri.

Kuvia 11 ja 12 vertaamalla voidaan todeta, että gammasäteilyä aiheuttavat nuklidit saatiin hyvin erotettua kemiallisilla erotuksilla näytteistä.

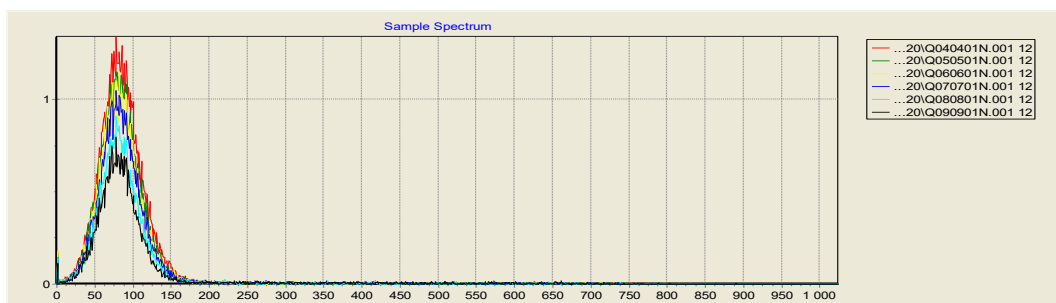
6.3 Vaikeasti haihtuvien radionuklidien tulokset nestetuikelaskimesta

Aktiivisesta betonista erotettujen ^{55}Fe -, ^{63}Ni - ja ^{41}Ca -aktiivisuuspitoisuudet määritettiin Quantulus 1220 -nestetuikelaskurilla. Mittauksessa käytettiin alhaisia beetaenergioita painottavaa mittausprotokollaa, niin sanottua tritium-mittausprotokollaa. Mittausaika oli 8 tuntia/näyte. Mittaustulokset korjattiin MP-AES:lla määritettyjen saalishäviöiden ja vaiennussarjojen avulla määritettyjen mittaustehokkuuksien suhteen.

^{41}Ca :n ja ^{63}Ni :n osalta aktiivisuuspitoisuudet jäivät alle määritysrajojen ja ne olivat $<0,450$ Bq/g ja $<0,500$ Bq/g vastaavasti. ^{55}Fe :n aktiivisuuspitoisuudeksi saatiin $2,6 \pm 4,1$ Bq/g,

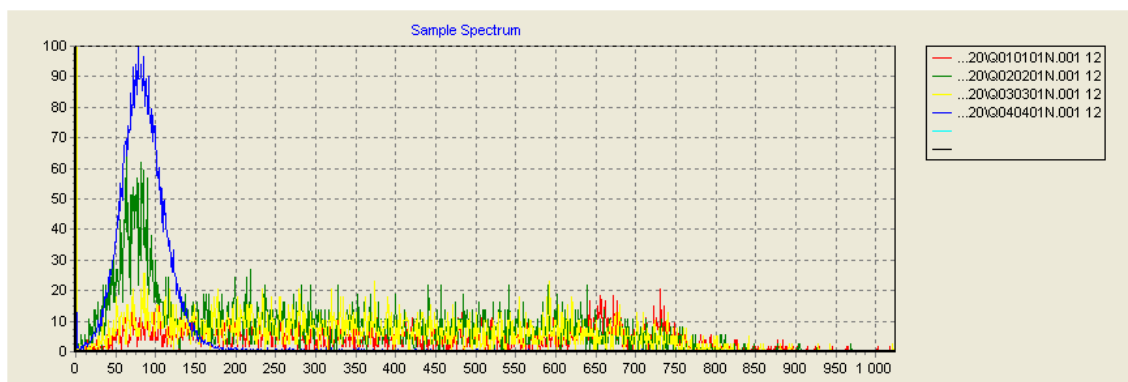
joka oli kahden rinnakkaisen näytteen keskiarvo. Tulos on ilmoitettu kahden sigman tarkkuudella, kun yhden sigman tarkkuudella tulos olisi $2,6 \pm 2,1$ Bq/g. Tutkittujen radionuklidien aktiivisuuspitoisuudet aktivoitussa betonissa olivat hyvin alhaiset ja siitä sekä suuresta inaktiivisen matriisin määrästä johtuen niiden määrittäminen oli haasteellista. NKS-raportin aktiivisuustulokset olivat 0,112–8,1 Bq/g raudalle, 0,7–1,12 Bq/g nikkelille ja kalsiumin aktiivisuuspitoisuudet jäivät myös raportissa alle määrittämissä.

Kuvassa 13 on Wallac 1220 Quantulus -nestetuikelaskimelle valmistetun vaimennussarjan nestetuikespektri, jossa käytettiin ^{41}Ca -standardiliuosta (liite 1). Täysin vaimentumaton spektri on kuvassa punaisella ja eniten vaimentavaa ainetta sisältänyt näyte näkyy spektrissä mustalla.



Kuva 13. ^{41}Ca -standardiliuoksen vaimennussarjan nestetuikespektrit.

Kuvassa 14 on vihreällä ja keltaisella kahden rinnakkaisen aktiivisen betoninäytteen nestetuikespektrit. Kuvassa sinisellä on ^{41}Ca -standardinäytteen spektri, joka ei ole vaimentunut ollenkaan ja punaisella taustanäytteen spektri.



Kuva 14. Aktiivisten betoninäytteiden (vihreä ja keltainen) ^{41}Ca -nestetuikespektrit.

6.4 Helposti haihtuvien radionuklidien tulokset

Helposti haihtuville radionuklideille nestetuikelaskimesta saaduista tuloksista tarkastelun kohteena olivat dpm-tulokset. Dpm-tulokset muunnettiin aktiivisuudeksi grammaa kohden, koska tällä yksiköllä voidaan tehdä vertailua muihin tuloksiin. Varsinaisia näyteajoja tehtiin betonille ja hartsille vain yhdet (kaksi rinnakkaisnäytettä). Tritiumin aktiivisuuteen liittyvät laskut betoninäytteen 1 (Pyrolyser, linja 1) osalta on esitetty tässä luvussa. Loput tulokset on esitelty liitteen 6 taulukoissa 34–37.

Nestetuikelaskimesta saadut dpm-tulokset tritiumille tai radiohiilellä ovat osanäytteestä saatu tulos. Kokonaistuloksen saamiseksi tuli ottaa huomioon nestetuikelaskimeen lisätty näytteen tilavuus (5 ml) sekä kuplittajissa tapahtunut nesteen haihtuminen (kaava 9).

$$dpm_{tot} = \frac{dpm}{V} * \frac{m_{13} - m_{11}}{\rho} \quad (9)$$

dpm_{tot} on koko näyteliuoksen dpm-tulos

dpm on nestetuikelaskimesta saatu näytteen sisältämän radionuklidin dpm-tulos

m_{11} on kuplittajan massa tyhjänä (g)

m_{13} on kuplittajan massa ajon jälkeen (g)

ρ on typpihapon tiheys (g/ml)

V on lisätyn näytteen tilavuus (ml)

Kaavalla 9 laskettiin betoninäytteen 1 koko näytemäärään kattava dpm-tulos. Laskuissa käytetyt kuplittajien massatiedot (m_{11} , m_{13}) löytyvät liitteen 5 taulukoista 30–33. Nestetuikelaskimesta saadut dpm-tulokset löytyvät liitteen 6 taulukoista 34–37.

$$dpm_{tot}(\text{näytebetoni 1}) = \frac{81 \text{ dpm}}{5 \text{ ml}} * \left(\frac{95,3155 \text{ g} - 75,9052 \text{ g}}{1,0053 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} \right) = 315,9 \text{ dpm}$$

Näytteiden dpm_{tot} -tulokset korjataan saannolla (kaava 10). Saantona käytetään taulukon 5 standardien 4–6 korjattujen saantojen keskiarvoa (80,2 %). Standardinäytteille tehtiin vastaavat korjaukset. Niiden laskuissa käytettiin laskettavan standardin vastaavaa korjattua saantotulosta.

$$dpm_{korjattu} = \frac{dpm_{tot}}{0,802} \quad (10)$$

Kaavalla 10 laskettuna näytteen näytebetoni 1 korjattu dpm-tulos tritiumille:

$$dpm_{korjattu}(\text{näytebetoni 1}) = \frac{dpm_{tot}(\text{betoninäyte 1})}{0,802} = \frac{315,9 \text{ dpm}}{0,802} = 393,9 \text{ dpm}$$

Tulos haluttiin ilmoittaa SI-järjestelmän mukaan becquerelleinä (hajoamista sekunnissa). Muunnokseen käytettiin kaavaa 11.

$$A = \frac{dpm_{korjattu}}{60 \text{ s}} \quad (11)$$

A on näytteen aktiivisuus (Bq)

Linjan yksi näytebetoni 1:n aktiivisuus laskettuna kaavalla 11.

$$A(\text{näytebetoni 1}) = \frac{dpm_{korjattu}(\text{näytebetoni 1})}{60 \text{ s}} = \frac{393,9 \text{ dpm}}{60 \text{ s}} = 6,6 \text{ Bq}$$

Aktiivisuustulokset ilmoitetaan yleisesti grammaa tai litraa kohden, joten saatu aktiivisuustulos jaetaan näytteiden massalla (kaava 12). Näytteiden massat on esitetty liitteen 5 taulukossa 29. Vastaavasti standardinäytteiden aktiivisuustulokset on esitetty liitteen 6 taulukoissa 34–37 yksiköllä Bq/ml, jossa jakokertoimena on käytetty 0,1 millilitraa. Määrä vastaa standardeihin lisättyä aktiivisen liuoksen määrää.

$$[A_m] = \frac{A}{m} \quad (12)$$

A_m on näytteen aktiivisuus massaa kohden (Bq/g)
m on näytteen massa (g)

Linjan yksi betoninäytteen aktiivisuus grammaa kohden kaavalla 12 laskettuna.

$$A_m(\text{näytebetoni 1}) = \frac{A(\text{näytebetoni 1})}{m(\text{näytebetoni 1})} = \frac{6,6 \text{ Bq}}{0,1044 \text{ g}} = 63,2 \frac{\text{Bq}}{\text{g}}$$

Vertailumittauksessa vastaavat tritiumin tulokset asettuivat 55,8–57,7 Bq/g välille. Saatujen aktiivisuuksien keskiarvo oli 53,8 Bq/g, joka asettuu hiukan vertailumittausten tulosten alapuolelle. Radiohiilen aktiivisuustulokset olivat alle <13,1 Bq/g. Edellä mainitut tulokset sekä hartsin aktiivisuustulokset standardien ja näytteiden osalta on esitetty liitteessä 6.

Määritysraja (LOD) laskettiin käyttäen Currien menetelmää. LOD:lla määritetään komponentin pienin määrä tai sen pienin konsentraatio, jotka voidaan luotettavasti havaita tietyllä analyttisellä menetelmällä. [31.] Määritysraja-arvot olivat tritiumille 0,21 ja radiohiilelle 0,19. Aktiivisuuspitoisuustuloksille laskettiin epävarmuus virheen kasautumislakia käyttäen [32]. Tulokseksi saatiin tritiumille $53,7 \pm 8,4$ Bq/g. Radiohiilen aktiivisuus ja aktiivisuuden virhe oli $13,1 \pm 1,3$ Bq/g. Hartsinäytteen aktiivisuuspitoisuus tritiumin suhteen oli alle määritysrajan. Radiohiilen aktiivisuuspitoisuus ja aktiivisuuden virhe oli $5\,900 \pm 600$ Bq/g. Aktiivisuuden virheet on esitetty kahden sigman tarkkuudella.

7 Yhteenveto

Insinöörityön tarkoituksena oli osallistua eri menetelmien testaamiseen ja validointiin ydinlaitoksen käytöstäpoistojätteiden tutkimuksessa. Työssä käytettiin erilaisia kemiallisia erotusmenetelmiä ja useita mittaustekniikoita, joita käytetään yleisesti vaikeasti mitattavien radionuklidien määrittämiseen.

Sopivan menetelmän löytäminen betonin liuotuksessa oli haasteellista. Osa betonista jäi liukenematta jokaisessa kolmessa näytekäsittelyssä. Tämä vaikutti suoraan saanto- ja aktiivisuustuloksiin, koska todennäköisesti osa tutkittavista alkuaineista jäi liukenemattomaan betoniin. Esikäsittelyaika oli näytteille pitkä, jolloin mahdollinen näytteen kontaminaatio ja alkuainehäviöt käsittelyn aikana ovat olleet mahdollisia.

MP-AES:sta saaduista tuloksissa havaittiin epäloogisuutta. Nollanäytteessä havaittiin nikkelin jäämiä, kun se mitattiin uudestaan mittausunäytteiden välissä. Mahdollinen näytteiden välissä tapahtunut letkujen puhdistus happoliuoksella oli jäänyt vajaaksi. Jatkossa MP-AES:lla suoritettavissa mittauksissa huolehditaan mahdollinen nollanäytteen

kontaminoituminen ajon aikana. Kuitenkin MP-AES:sta saatuja tuloksia pystyttiin käyttämään saantolaskuissa eikä nollanäytteen kontaminaatio vaikuttanut niihin merkittävästi.

Neljän inaktiivisen betoninäytteiden saantojen keskiarvot vaikeasti haihtuville nuklideille olivat kalsiumille 74 %, raudalle 71 % ja nikkelille 68 %. Aktiivisen betoninäytteen vastaavat tulokset kahdesta rinnakkaisesta näytteestä olivat kalsiumille 68 %, raudalle 57 % ja nikkelille 77 %. Aktiivisten ja inaktiivisten betoninäytteiden tulokset eivät eronneet suuresti toisistaan. Saantojen osalta tulokset olivat hyvät, mutta parantamisen varaa on. Aktiivisten betoninäytteiden osalta saadut saantotulokset ^{55}Fe :lle, ^{63}Ni :lle ja ^{41}Ca :lle olivat vertailukelpoiset muiden vertailumittaukseen osallistuneiden laboratoriodien vastaavien tulosten kanssa. Betoninäytteen saantojen keskiarvot olivat tritiumille 80 % ja radiohiilelle 107 %, jotka vastasivat hyvin NKS-projektissa saatuja tuloksia. [2, s. 11–14.] Vastaavat tulokset hartsinäytteiden kanssa olivat tritiumille 86 % ja radiohiilelle 115 %.

Helposti haihtuvien radionuklidien nestetuikelaskimesta saatuihin tuloksiin vaikutti Pyrolyserin ajon onnistuminen. Pyrolyser vaatii toimiakseen paineilma- ja happivirtauksen, joita säädetään manuaalisesti. Näiden säätöjen onnistumisella on suora yhteys nuklidien saantoon. Standardiajoja suoritettiin kuusi kappaletta, joista kolmea viimeistä ajoa voidaan pitää saantojen osalta onnistuneina. Tritiumin aktiivisuustulokset olivat samaa luokkaa kuin NKS-raportin aktiivisuustulokset. Radiohiilen aktiivisuustulokset olivat alle määrittämissä rajoissa. Vertailumittauksessa vain yksi radiohiilen tulos oli yli määrittämissä rajoissa. [2, s. 13–14.]

Betonin lisäksi aloitettiin menetelmän kehittäminen käytetyn ioninvaihtohartsin sisältämien ^3H - ja ^{14}C -radionuklidien erottamiseen. Tässä saatuja tuloksia tullaan hyödyntämään tämän vuoden NKS-projektissa. Lämpötilalla ja hapella huomattiin olevan vaikutusta hartsin käyttäytymiseen Pyrolyserissa. Liian nopea palaminen sekä noen muodostuminen havaittiin ensimmäisillä standardiajoilla. Tämän seurauksena tehtiin yksittäisiä muutoksia muun muassa näytteen määrää alennettiin ja hapen lisäys aikaistettiin. Muutoksilla saatiin tasaisuutta hartsin palamiseen.

Halutut kemialliset erotukset alkuaineille saatiin tehtyä näyttemateriaaleista. Näytteiden eri mittaukset onnistuivat ja saadut tulokset olivat luotettavia. Aktiivisuuspitoisuudet jäivät osassa tuloksissa alle määrittämissä rajoissa, mikä johtui todennäköisesti näytteiden pienestä määrästä. Työssä saatiin lupaavia tuloksia, joita voidaan hyödyntää jatkossa

käytöstäpoistojätteiden määrittämiseen. Hartsin osalta saatiin hyödyllistä tietoa sen käyttäytymisestä Pyrolyserissa ja sen osalta menetelmän kehitys jatkuu myöhemmin tänä vuonna.

Tässä insinööriyössä saatuja tuloksia on käytetty Pohjoismaisten välisessä vertailumittauksessa [2]. Tuloksia käytetään myös kahdessa tulevassa julkaisussa [6, 7]. Hartsin osalta saadut tulokset tulevat käyttöön tämän vuoden NKS-projektissa, joka on jatkoa DTM-DECOM I (difficult to measure) ja DTM-DECOM II -projekteille.

Lähteet

- 1 Karvonen, Suvi & Itälä Aku. 2020. Kansallinen ydinjätehuollon tutkimusohjelma 2019–2022. KYT2022. Vuosikatsaus 2019.
- 2 Leskinen, Anumaija; Tanhua-Tyrkkö, Merja; Salminen-Paatero, Susanna; Laurila, Julia; Kurhela, Kristian; Hou, Xiaolin; Stenberg Bruzell, Filippa; Suutari, Tommy; Kangas, Satu; Rautio, Satu; Wendel, Cato; Bourdeaux-Goget, Marie; Moussa, Joe; Stordal, Solveig; Isdahl, Ingunn; Gautier, Celine; Laporte, Elodie; Giuliani, Margaux; Bubendorff, Jacques & Fichet, Pascal. 2021. DTM-Decom II – Intercomparison exercise in analysis of DTM in decommissioning waste. Loppuraportti. Nordic nuclear safety research.
- 3 Iso-Markku, Taneli. 2019. Difficult-to-measure beta active radionuclides in nuclear decommissioning waste. Pro gradu. Helsingin yliopisto, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta. Helda-tietokanta.
- 4 Leskinen, Anumaija; Tanhua-Tyrkkö, Merja; Kekki, Tommi; Salminen-Paatero, Susanna; Zhang, Wenzhong; Hou, Xiaolin; Stenberg Bruzell, Filippa; Suutari, Tommi; Kangas, Satu; Rautio, Satu; Wendel, Cato; Bourdeaux-Goget, Marie; Stordal, Solveig; Fichet, Pascal & Gautier Celine. 2020. Intercomparison exercise in analysis of DTM in decommissioning waste. Loppuraportti. Nordic nuclear safety research.
- 5 Leskinen, Anumaija; Salminen-Paatero, Susanna; Gautier, Celine; Rätty, Antti; Tanhua-Tyrkkö, Merja; Fichet, Pascal; Kekki, Tommi; Zhang, Wenzhong; Bubendorff, Jacques; Laporte, Elodie; Lambrot, Gabriel & Brennetot, René. 2020. Intercomparison exercise on difficult to measure radionuclides in activated steel: statistical analysis of radioanalytical results and activation calculations. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Volume 324. Issue 3, s. 1303–1316.
- 6 Leskinen, Anumaija & Salminen-Paatero, Susanna. 2021. Development of ^3H , ^{14}C , ^{41}Ca , ^{55}Fe , ^{63}Ni radiochemical analysis methods in activated concrete samples. Lähetetty julkaistavaksi Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-lehteen maaliskuussa 2021.
- 7 Leskinen, Anumaija; Gautier, Celine; Rätty, Antti; Kekki, Tommi; Fichet, Pascal; Laportem Elodie; Giuliani, Margaux; Bubendorff, Jacques; Laurila, Julia; Kurhela, Kristian & Salminen-Paatero, Susanna. 2021. Intercomparison exercise on difficult to measure radionuclides in activated concrete - statistical analysis and comparison with activation calculations. Lähetetty julkaistavaksi Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-lehteen huhtikuussa 2021.
- 8 Kim, Dae Ji; Warwick, Philip E. & Croudace, Ian W. 2008. Tritium Speciation in Nuclear Reactor Bioshield Concrete and its Impact on Accurate Analysis. Analytical Chemistry. Vol 80. Issue 14, s. 5476–5480.

- 9 Ydinenergialaki. 1987. 990/11.12.1987.
- 10 Lee, Byungchae; Kim, Yonguhn; L`yi, Wonsik; Kim, Junha; Seo, Bumkyung & Hong, Sangbum. 2021. Radiological analysis for radioactivity depth distribution in activated concrete using gamma-ray spectrometry. *Applied Radiation and Isotopes*. Volume 69. s. 1–8.
- 11 Hou, Xiaolin. 2005. Radiochemical determination of ^{41}Ca in nuclear reactor concrete. *Radiochimica Acta*. Vol 93. Issue 9–10, s. 611–617.
- 12 Hou, Xiaolin; Østergaard, Lars Frøsig & Nielsen, Sven P. 2005. Determination of ^{63}Ni and ^{55}Fe in nuclear waste samples using radiochemical separation and liquid scintillation counting. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 535. Issues 1–2, s. 297–307.
- 13 Hou, Xiaolin. 2005. Rapid analysis of ^{14}C and ^3H in graphite and concrete for decommissioning of nuclear reactor. *Applied Radiation and Isotopes*. Vol 62. Issue 6, s. 871–882.
- 14 Wang, Jianlong & Wan, Zhong. 2015. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry. *Progress in Nuclear Energy*. Volume 78. s. 47–55.
- 15 Ikäheimonen, Tarja K. (toim.). 2002. Säteily ja sen havaitseminen. Säteilyturvakeskus. Hämeenlinna: Karisto.
- 16 Tan, Hun Yee; Yeong, Chai Hong; Wong, Yin How; McKenzie, Molly; Kasbollah, Azahari; Md. Shah, Mohamad Nazri & Perkins, Alan Christopher. 2020. Neutron-activated theranostic radionuclides for nuclear medicine. *Nuclear Medicine and Biology*. Vol. 90–91. s. 55–68.
- 17 Lehto, Jukka & Hou, Xiaolin. 2011. *Chemistry and Analysis of Radionuclides*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA.
- 18 Hou, Xiaolin & Roos, Per. 2008. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste sample. *Analytica Chimica Acta*. Vol 608. Issue 2, s. 105–139.
- 19 Radiological Characterization of Shut Down Nuclear Reactors for Decommissioning Purposes. 1998. International Atomic Energy Agency. Technical Reports Series No. 389. Vienna, Austria.
- 20 Knoll, Glenn F. 1979. *Radiation detection and measurement*. Hoboken: John Wiley Sons Inc.

- 21 Kessler, Michael J. (toim.). 2015. Liquid Scintillation Analysis, Science and Technology. Verkkoaineisto. Perkin Elmer. <https://www.perkinelmer.co.jp/Portals/0/resource/products_ls/ls_cocktails/pdf/LSABooklet_012129_01.pdf>. Luettu 8.3.2021.
- 22 Lehto, Heikki; Maalampi, Jukka; Havukainen, Raimo & Leskinen, Janna. 2018. FY7. Aine ja säteily. 9. uudistettu painos. Helsinki: Sanoma Pro.
- 23 Hou, Xiaolin. 2018. Liquid scintillation counting for determination of radionuclides in environmental and nuclear application. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 318. Issue 3, s.1597–1628.
- 24 Sirén, Heli; Perämäki, Paavo & Laiho, Jussi. 2009. Esikäsittelyn käsikirja. Ohjeita vesi-, ympäristö- ja prosessitekniikan sekä lääketieteellisuuden laboratorioille. Helsinki: Kemian kustannus Oy.
- 25 Ervanne, Heini; Hakanen, Martti; Lehto, Jukka; Kvarnström, R. & Eurajoki, T. 2009. Determination of ^{45}Ca and γ -emitting radionuclides in concrete from a nuclear power plant. Radiochimica Acta. Vol 97. Issue 11, s. 631–636.
- 26 Ni-resin. 2015. Tuotesivu. Verkkoaineisto. Triskem International. <https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f46343b427308.61985136/PS_NI-Resin_EN_160927.pdf>. 10.12.2005. Luettu 15.3.2021.
- 27 Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES).2016. Verkkoaineisto. Agilent Technologies. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-7282EN_MP-AES-eBook.pdf>. Luettu 22.2.2021.
- 28 Operating Manual: Efficient combustion furnaces for ^3H and ^{14}C extraction. 2015. Raddec International.
- 29 Radiochemical & Decommissioning Solutions. 2016. Raddec Product Brochure. Verkkoaineisto. Raddec International. <https://www.raddec.com/datasheets/RaddecProductBrochure2016_6Apr2016-V10-final-lores.pdf>. Luettu 5.4.2021.
- 30 Unit 1 – Introduction to the Pyrolyser series of combustion furnaces. Yrityksen sisäinen dokumentti. Raddec International.
- 31 Currie, L.A. 1968. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. Analytical Chemistry. Vol. 40. s. 586–593.
- 32 Farrance, I. & Frenkel R. 2012. Uncertainty of Measurement: A Review of the Rules for Calculating Uncertainty Components through Functional Relationships. Clin Biochem Rev. Volume 33. Issue 2, s. 49-75.

Käytetyt työvälineet ja kemikaalit

Ruiskusuodatuksissa käytettiin joko 0,2 mikrometrin huokoskoon PTFE-ruiskusuodatinta (Acrodisc® Syringe Filter 0,2 µm Supor® Membrane) tai 1,0 mikrometrin huokoskoon PTFE-ruiskusuodatinta (Acrodisc® Syringe Filters with PTFE Membrane - 1 µm, 25 mm) sekä 10 millilitran ruiskua.

Dowex® 1x4, Cl- form, strongly basic (Sigma-Aldrich), mesh-luku 50–100 ioninvaihtoharts

Ni-B50-A (100–150 µm) (Triskem International) nikkelihartsi

⁴¹Ca-standardiliuos (ERM-AE 701/1 Certified Reference Material, ⁴¹Ca in 0,6 M nitric acid ⁴¹Ca/⁴⁰Ca = 10⁻⁶).

1 000 ppm nikkeli- ja rautastandardiliuokset (Romil)

Työssä käytetyt kemikaalit olivat vähintään pro analysis -laatuisia. Laimeimmat liuokset valmistettiin väkevästä liuoksista. Työssä käytetyt happojen ja emästen pitoisuudet:

- 0,1–9 M & väkevä HCl
- Väkevä HF
- 5 vol-%, 3–8 M & väkevä HNO₃
- 0,5–6 M NaOH
- 0,2–1 M NH₄Citr.
- 3 M H₃PO₄
- 2 M Na₂CO₃

Kantajaliuoksina käytettiin Ni-kantaja 2 mg/ml ja Ca-kantaja 200 mg/ml.

Vaikeasti haihtuvien radionuklidinäytteiden massat, tilavuudet ja laimennuskertoimet

Taulukossa 12 on esitetty inaktiivisten jauhettujen betoninäytteiden massat. Massatietoja on tarvittu laskettaessa alkuaineiden pitoisuuksia, joiden tulokset on esitelty taulukoissa 11 ja 27–28.

Taulukko 12. Inaktiivisten betoninäytteiden massat ennen esikäsitelyä.

| Näyte | Massa (g) |
|-------|-----------|
| B1A | 0,5028 |
| B1B | 0,5061 |
| B2A | 0,4881 |
| B2B | 0,4602 |

Taulukossa 13 on esitetty näytteiden B1A ja B1B liuosten tilavuudet eri vaiheissa kemiallisia erotuksia. Tilavuuksia on käytetty kaavoissa 4–7.

Taulukko 13. Näytteiden B1A ja B1B tilavuudet eri vaiheissa kemiallisia erotuksia.

| Rauta | I ₁ (ml) | I ₂ (ml) | I ₃ (ml) | I ₄ (ml) | I ₅ (ml) |
|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| B1A | 13,64 | - | - | - | - |
| B1B | 9,47 | - | - | - | - |
| B1A kantaja | 15,12 | 13,64 | 13,12 | - | - |
| B1B kantaja | 10,95 | 9,47 | 8,95 | - | - |
| B1A rauta | 2,55 | 13,64 | 13,12 | 15,12 | 14,61 |
| B1B rauta | 2,65 | 9,47 | 8,95 | 10,95 | 10,42 |
| Nikkeli | | | | | |
| B1A | 13,64 | - | - | - | - |
| B1B | 9,47 | - | - | - | - |
| B1A kantaja | 15,12 | 13,64 | 13,12 | - | - |
| B1B kantaja | 10,95 | 9,47 | 8,95 | - | - |
| B1A nikkeli | 3,54 | 13,64 | 13,12 | 15,12 | 14,61 |
| B1B nikkeli | 3,71 | 9,47 | 8,95 | 10,95 | 10,42 |
| Kalsium | | | | | |
| B1A kalsium ₁ | 6,28 | - | - | - | - |
| B1B kalsium ₁ | 6,20 | - | - | - | - |
| B1A kalsium ₂ | 3,18 | 6,28 | 5,78 | - | - |
| B1B kalsium ₂ | 3,18 | 6,20 | 5,70 | - | - |

Näytteiden B2A ja B2B liuosten tilavuudet eri vaiheissa kemiallisia erotuksia on esitetty taulukossa 14. Tilavuuksia on käytetty kaavoissa 4–7.

Taulukko 14. Näytteiden B2A ja B2B tilavuudet eri vaiheissa kemiallisia erotuksia.

| Rauta | I₁ (ml) | I₂ (ml) | I₃ (ml) | I₄ (ml) | I₅ (ml) |
|----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| B2A | 10,33 | - | - | - | - |
| B2B | 10,82 | - | - | - | - |
| B2A kantaja | 14,37 | 10,33 | 9,78 | - | - |
| B2B kantaja | 14,84 | 10,82 | 10,26 | - | - |
| B2A rauta | 2,55 | 10,33 | 9,78 | 14,37 | 13,81 |
| B2B rauta | 2,65 | 10,82 | 10,26 | 14,84 | 14,26 |
| Nikkeli | | | | | |
| B2A | 10,33 | - | - | - | - |
| B2B | 10,82 | - | - | - | - |
| B2A kantaja | 14,37 | 10,33 | 9,78 | | |
| B2B kantaja | 14,84 | 10,82 | 10,26 | | |
| B2A nikkeli | 3,54 | 10,33 | 9,78 | 14,37 | 13,81 |
| 21B nikkeli | 3,71 | 10,82 | 10,26 | 14,84 | 14,26 |
| Kalsium | | | | | |
| B2A | 10,33 | - | - | - | - |
| B2B | 10,82 | - | - | - | - |
| B2A kantaja | 14,37 | 10,33 | 9,78 | - | - |
| B2B kantaja | 14,84 | 10,82 | 10,26 | - | - |
| B2A kalsium | 3,18 | 10,33 | 9,78 | 14,37 | 13,81 |
| B2B kalsium | 3,18 | 10,82 | 10,26 | 14,84 | 14,26 |

Taulukossa 15 on esitetty näytteiden laimennoskertoimet, joita käytettiin liuosten laimentamiseen MP-AES-ajoa varten. Laimennoskertoimia on käytetty kaavassa 4.

Taulukko 15. Inaktiivisten näytteiden laimennoskertoimet.

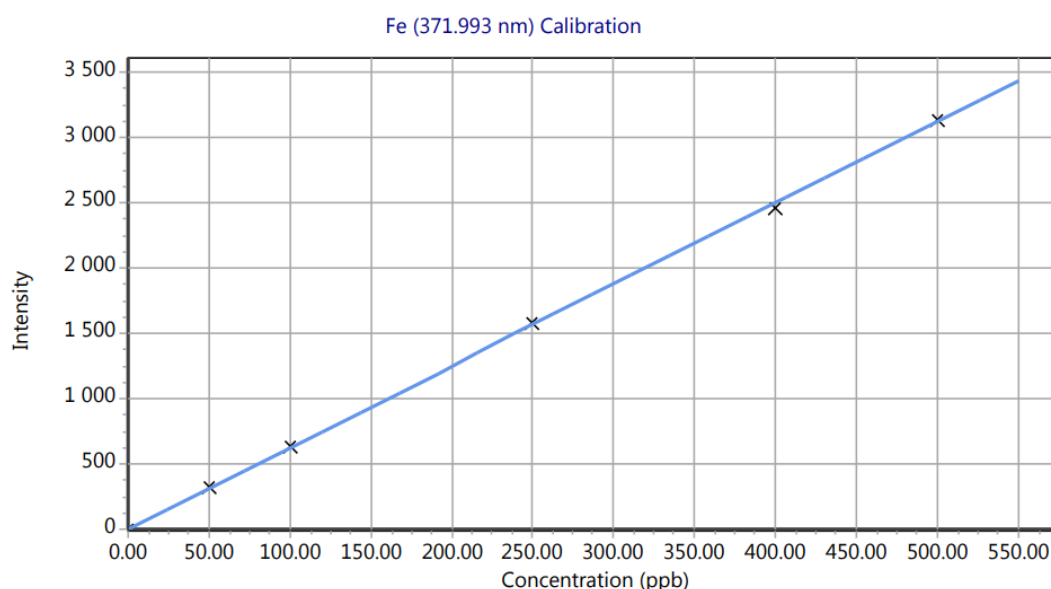
| Näyte | Laimennoskerroin | Näyte | Laimennoskerroin |
|--------------------------|------------------|-------------|------------------|
| B1A | 5 000 | B2A | 5 000 |
| B1B | 5 000 | B2B | 5 000 |
| B1A kantaja | 2 000 | B2A kantaja | 2 000 |
| B1B kantaja | 2 000 | B2B kantaja | 2 000 |
| B1A rauta | 10 000 | B2A rauta | 10 000 |
| B1B rauta | 10 000 | B2B rauta | 10 000 |
| B1A nikkeli | 1 000 | B2A nikkeli | 10 000 |
| B1B nikkeli | 1 000 | B2B nikkeli | 10 000 |
| B1A kalsium ₁ | 166 000 | B2A kalsium | 166 000 |
| B1B kalsium ₁ | 166 000 | B2B kalsium | 166 000 |
| B1A kalsium ₂ | 166 000 | | |
| B1B kalsium ₂ | 166 000 | | |

MP-AES-kalibrointisuorien ja -näytteiden tulokset

Seuraavana on esitetty MP-AES:n kalibrointiliuosten tulokset sekä niiden kalibrointisuorat. Taulukoissa 16–18 ja kuvissa 15–17 on esitetty alkuaineiden (rauta, nikkeli, kalsium) kalibrointiliuosten tulokset ja tulosten perusteella piirretyt kalibrointisuorat. Näitä tuloksia on käytetty määrittäessä näytteitä B1A ja B1B. Vastaavasti taulukoissa 19–21 ja kuvissa 18–20 on esitetty kalibrointiliuosten tulokset ja niiden kalibrointisuorat, joita on käytetty määrittäessä näytteitä B2A ja B2B.

Taulukko 16. Raudan standardiliuoksen tulokset aallonpituudella 371,993 nm (B1A, B1B).

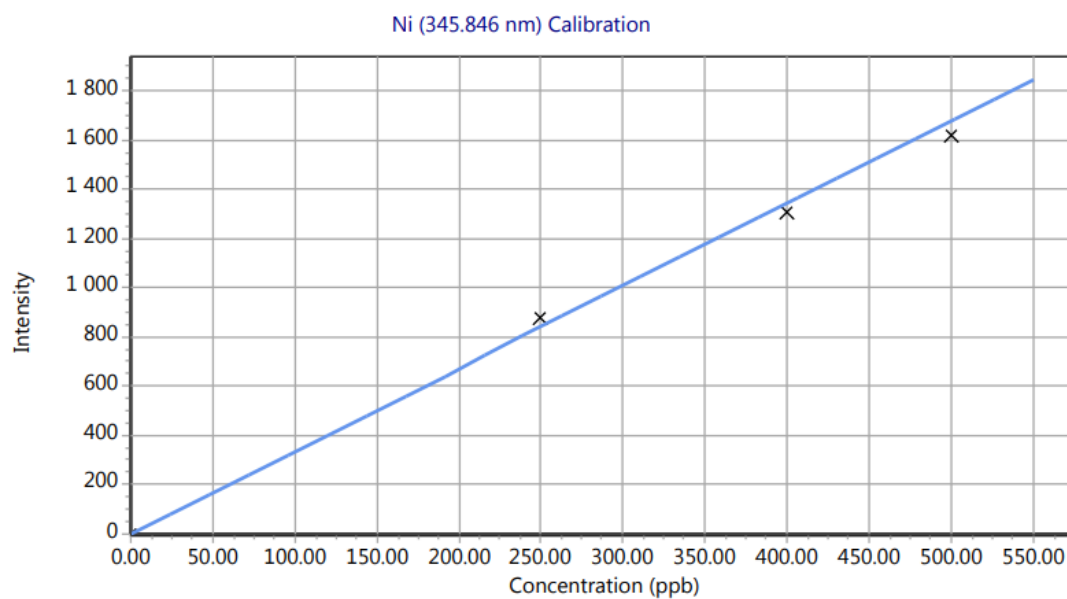
| Standards | Intensity | Method Concentration | Calculated Concentration | % Error |
|-----------|-----------|----------------------|--------------------------|---------|
| Blank | -0,03 | 0,00 | 0,00 | N/A |
| 50 ppb | 330,60 | 50,00 | 52,84 | 5,67 |
| 100 ppb | 636,21 | 100,00 | 101,68 | 1,68 |
| 250 ppb | 1587,65 | 250,00 | 253,72 | 1,49 |
| 400 ppb | 2463,17 | 400,00 | 393,64 | 1,59 |
| 500 ppb | 3133,64 | 500,00 | 500,78 | 0,16 |



Kuva 15. Raudan standardiliuoksen kalibrointisuora aallonpituudella 371,933 nm (B1A, B1B).

Taulukko 17. Nikkelin standardiliuoksen tulokset aallonpituudella 345,846 nm (B1A, B1B).

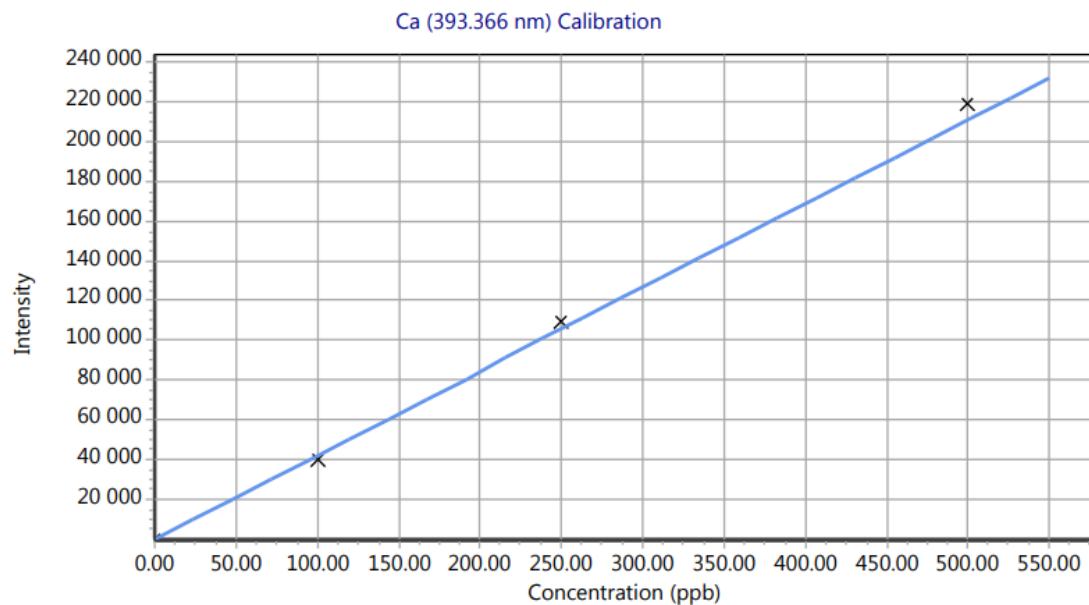
| Standards | Intensity | Method Concentration | Calculated Concentration | % Error |
|-----------|-----------|----------------------|--------------------------|---------|
| Blank | -0,02 | 0,00 | 0,00 | N/A |
| 250 ppb | 879,24 | 250,00 | 261,77 | 4,71 |
| 400 ppb | 1309,15 | 400,00 | 389,75 | 2,56 |
| 500 ppb | 1622,44 | 500,00 | 483,03 | 3,39 |



Kuva 16. Nikkelin standardiliuoksen kalibrintisuora aallonpituudella 345,846 nm (B1A, B1B).

Taulukko 18. Kalsiumin kalibrintiliuoksen tulokset aallonpituudella 393,366 nm (B1A, B1B).

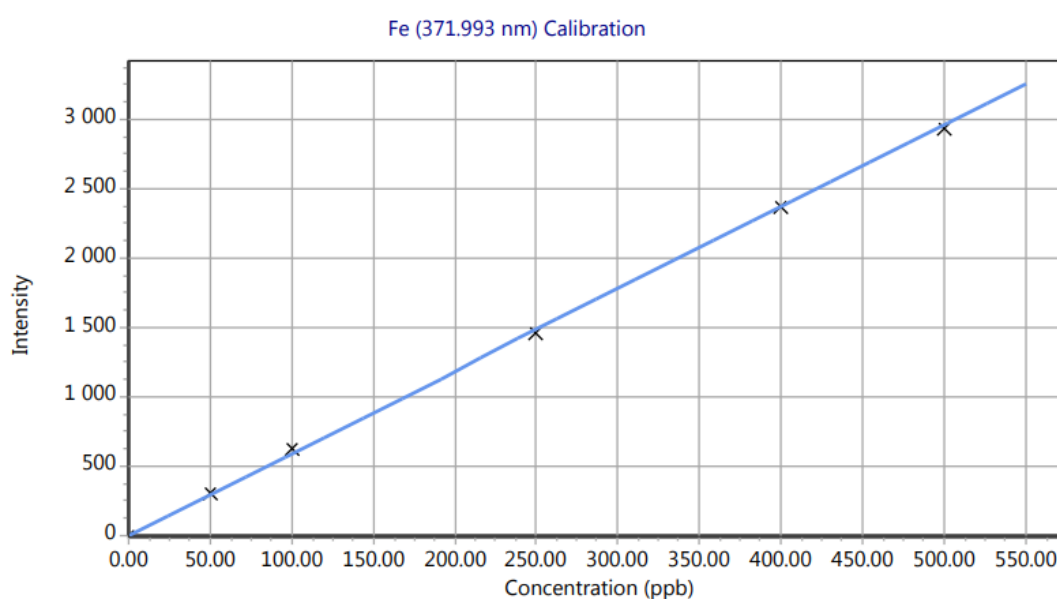
| Standards | Intensity | Method Concentration | Calculated Concentration | % Error |
|------------|-----------|----------------------|--------------------------|---------|
| Blank | 0,00 | 0,00 | 0,00 | N/A |
| Ca 100 ppb | 40563,68 | 100,00 | 96,10 | 3,85 |
| Ca 250 ppb | 109424,09 | 250,00 | 259,38 | 3,75 |
| Ca 500 ppb | 218945,98 | 500,00 | 519,00 | 3,80 |



Kuva 17. Kalsiumin standardiliuoksen kalibrintisuora aallonpituudella 393,366 nm (B1A, B1B).

Taulukko 19. Raudan standardiliuoksen tulokset aallonpituudella 371,993 nm toisessa näyteajossa (B2A, B2B).

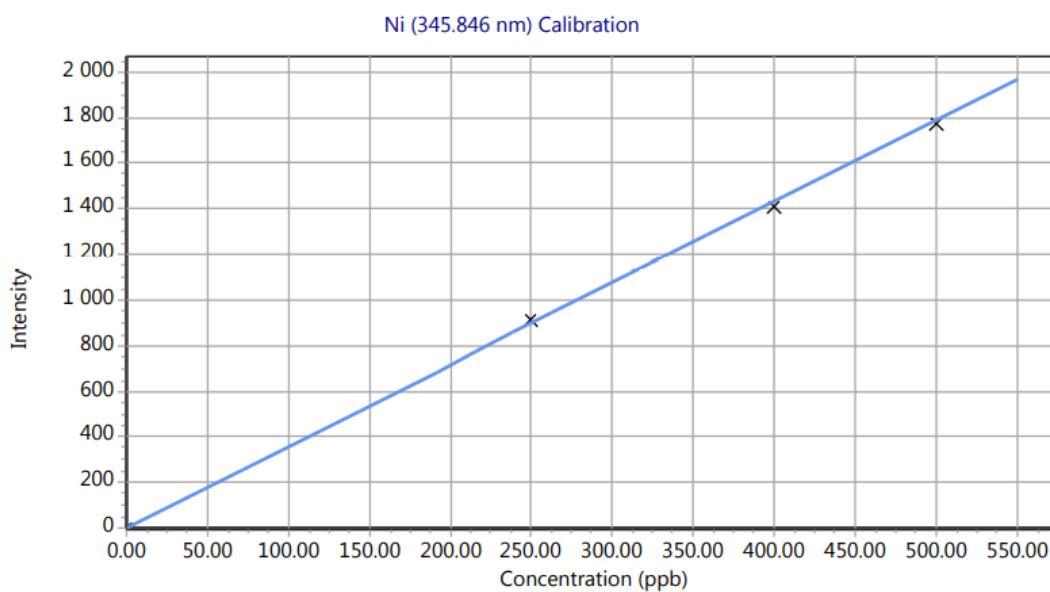
| Standards | Intensity | Method Concentration | Calculated Concentration | % Error |
|-----------|-----------|----------------------|--------------------------|---------|
| Blank | 0,03 | 0,0 | 0 | N/A |
| 50 ppb | 301,74 | 50,0 | 50,96 | 1,92 |
| 100 ppb | 622,65 | 100,0 | 105,16 | 5,16 |
| 250 ppb | 1465,37 | 250,0 | 247,5 | 1 |
| 400 ppb | 2364,96 | 400,0 | 399,44 | 0,14 |
| 500 ppb | 2937,49 | 500,0 | 496,14 | 0,77 |



Kuva 18. Raudan standardiliuoksen kalibrintisuora aallonpituudella 371,933 nm toisessa näyteajossa (B2A, B2B).

Taulukko 20. Nikkelin standardiliuoksen tulokset aallonpituudella 345,846 nm toisessa näyteajossa (B2A, B2B).

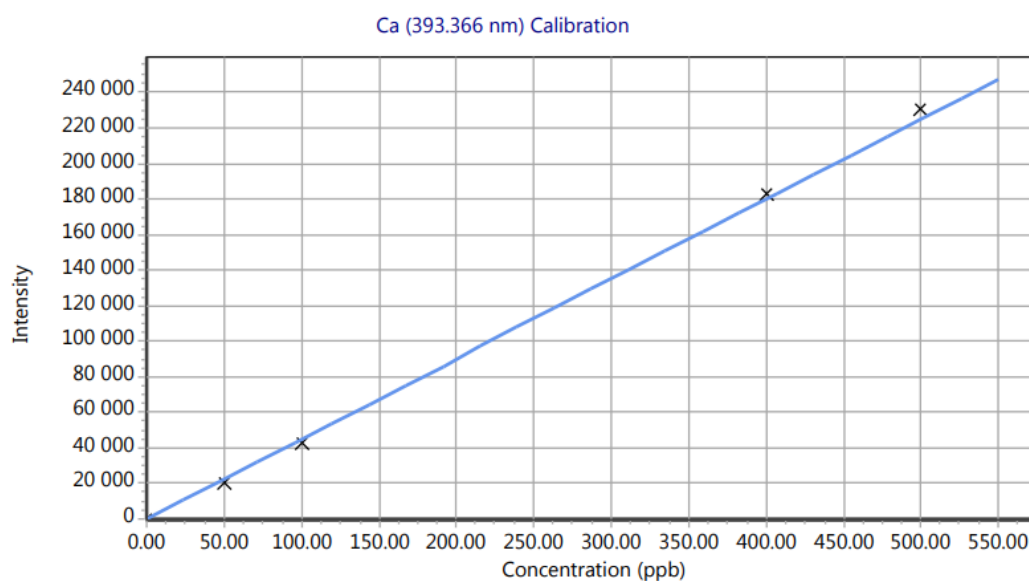
| Standards | Intensity | Method Concentration | Calculated Concentration | % Error |
|------------|-----------|----------------------|--------------------------|---------|
| Blank | 0,01 | 0,00 | 0,00 | N/A |
| 250 ppb Ni | 916,50 | 250,00 | 255,89 | 2,35 |
| 400 ppb Ni | 1407,15 | 400,00 | 392,88 | 1,78 |
| 500 ppb Ni | 1773,30 | 500,00 | 495,11 | 0,98 |



Kuva 19. Nikkelin standardiliuoksen kalibrintisuora aallonpituudella 345,846 nm toisessa näyteajossa (B2A, B2B).

Taulukko 21. Kalsiumin kalibroitiliuoksen tulokset toisessa näyteajossa aallonpituudella 393,366 nm (B2A, B2B).

| Standards | Intensity | Method Concentration | Calculated Concentration | % Error |
|------------|-----------|----------------------|--------------------------|---------|
| Blank | 0,00 | 0,00 | 0,00 | N/A |
| Ca 50 ppb | 6108,31 | 50,00 | 47,37 | 5,27 |
| Ca 100 ppb | 12736,72 | 100,00 | 98,77 | 1,23 |
| Ca 400 ppb | 51931,29 | 400,00 | 402,70 | 0,67 |
| Ca 500 ppb | 66255,10 | 500,00 | 513,77 | 2,75 |



Kuva 20. Kalibroitisuora kalsiumille toisessa näyteajossa aallonpituudella 393,366 nm (B2A, B2B).

Taulukossa 22 on esitetty näytteiden keskihajonnat alkuliouksessa (RSD_1) sekä erotetuissa alkuainefraktoissa (RSD_2). Lukuarvoja on käytetty saantojen ja pitoisuuksien virhearvojen laskennassa.

Taulukko 22. Koottuna näytteiden keskihajonnat, jossa RSD_1 on alkuliouksen keskihajonta tietylle alkuaineelle ja RSD_2 on näytefraktion keskihajonta kemiallisten erotusten jälkeen.

| Näyte | RSD_1 | RSD_2 |
|-------------|---------|---------|
| B1A rauta | 0,0181 | 0,0321 |
| B1B rauta | 0,0181 | 0,0084 |
| B1A nikkeli | 0,0145 | 0,0061 |
| B1B nikkeli | 0,0091 | 0,0116 |
| B1A kalsium | 0,0078 | 0,0077 |
| B1B kalsium | 0,0115 | 0,0096 |
| | | |
| B2A rauta | 0,0154 | 0,015 |
| B2B rauta | 0,0316 | 0,0317 |
| B2A nikkeli | 0,0153 | 0,0082 |
| B2B nikkeli | 0,0137 | 0,0138 |
| B2A kalsium | 0,0079 | 0,011 |
| B2B kalsium | 0,0267 | 0,0391 |

Taulukossa 23 ja 24 on esitetty inaktiivisten betoninäytteiden MP-AES-tulokset. Tuloksia on käytetty saanto- ja pitoisuuslaskuissa.

Taulukko 23. MP-AES-tulokset ensimmäisestä inaktiivisesta betoninäytteestä.

| Näyte | Liuoksen pitoisuus (mg/l) | | |
|--------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|
| | Rauta (371,993 nm) | Nikkeli (345,846 nm) | Kalsium (393,366 nm) |
| B1A | 0,33 | 0,08 | - |
| B1B | 0,49 | 0,09 | - |
| B1A kantaja | 0,41 | 0,27 | - |
| B1B kantaja | 0,57 | 0,3 | - |
| B1A rauta | 0,5 | 0,19 | - |
| B1B rauta | 0,46 | 0,2 | - |
| B1A nikkeli | 0,02 | 0,61 | - |
| B1B nikkeli | 0,02 | 0,58 | - |
| B1A kalsium ₁ | - | - | 0,17 |
| B1B kalsium ₁ | - | - | 0,19 |
| B1A kalsium ₂ | - | - | 0,27 |
| B1B kalsium ₂ | - | - | 0,29 |

Taulukko 24. MP-AES-tulokset toisesta inaktiivisesta betoninäytteestä.

| Näyte | Liuoksien pitoisuus (mg/l) | | |
|-------------|----------------------------|----------------------|----------------------|
| | Rauta (371,993 nm) | Nikkeli (345,846 nm) | Kalsium (393,366 nm) |
| B2A | 0,52 | 0,14 | 0,45 |
| B2B | 0,2 | 0,15 | 0,16 |
| B2A kantaja | 0,44 | 0,34 | 4,91 |
| B2B kantaja | 0,42 | 0,35 | 4,87 |
| B2A rauta | 0,49 | 0,18 | - |
| B2B rauta | 0,42 | 0,19 | - |
| B2A rikki | 0,03 | 0,28 | - |
| B2B rikki | 0,03 | 0,29 | - |
| B2A kalsium | - | - | 0,16 |
| B2B kalsium | - | - | 0,15 |

Vaikeasti haihtuvien radionuklidinäytteiden massa-, saanto- ja pitoisuustulokset

Taulukossa 25 on esitetty ensimmäisen inaktiivisen betoninäytteen tiheydet ja näyteliuosten sisältämien alkuaineiden lasketut massat. Taulukon tuloksissa on käytetty kaavoja 4–7. Korostetut tulokset ovat kyseisen liuksen sisältämän alkuaineen massa. Taulukossa ρ = MP-AES:sta saatu näytteen pitoisuus (mg/l), ρ_1 = näytteen laskettu alkuainepitoisuus (mg/ml), m_m = puhdistetun liuosfraktion sisältämä tietyn alkuaineen massa (mg), m_{m1} = alkuaineen korjattu massa kantajaliuoksissa (mg), m_{m2} = puhdistetun näytefraktion sisältämän alkuaineen todellinen massa (mg).

Taulukko 25. Näytteiden B1A ja B1B sisältämien alkuaineiden pitoisuudet liuoksissa ja lasketut alkuaineiden massat eri näyteliuoksissa.

| Rauta | ρ | ρ_1 | m_m | m_{m1} | m_{m2} |
|--------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|
| B1A | 0,33 | 1,65 | 22,51 | - | - |
| B1B | 0,49 | 2,45 | 23,21 | - | - |
| B1A kantaja | 0,41 | 0,82 | 12,40 | 12,89 | - |
| B1B kantaja | 0,57 | 1,14 | 12,48 | 13,21 | - |
| B1A rauta | 0,50 | 5,00 | 12,76 | - | 13,73 |
| B1B rauta | 0,46 | 4,60 | 12,21 | - | 13,58 |
| Nikkeli | | | | | |
| B1A | 0,08 | 0,40 | 5,46 | - | - |
| B1B | 0,09 | 0,45 | 4,26 | - | - |
| B1A kantaja | 0,27 | 0,54 | 8,17 | 8,49 | - |
| B1B kantaja | 0,30 | 0,60 | 6,57 | 6,95 | - |
| B1A nikkeli | 0,61 | 0,61 | 2,16 | - | 2,33 |
| B1B nikkeli | 0,58 | 0,58 | 2,15 | - | 2,39 |
| Kalsium | | | | | |
| B1A kalsium ₁ | 0,17 | 28,22 | 177,17 | - | - |
| B1B kalsium ₁ | 0,19 | 31,54 | 195,51 | - | - |
| B1A kalsium ₂ | 0,27 | 44,82 | 142,46 | - | 154,79 |
| B1B kalsium ₂ | 0,29 | 48,14 | 152,86 | - | 166,28 |

Taulukossa 26 on esitetty toisen inaktiivisen betoninäytteen tiheydet ja näyteliuosten sisältämien alkuaineiden lasketut massat vastaavasti kuten taulukossa 25. Taulukon tuloksissa on käytetty kaavoja 4–7. Korostetut tulokset ovat kyseisen liuksen tietyn alkuaineen massa.

Taulukko 26. Näytteiden B2A ja B2B sisältämien alkuaineiden pitoisuudet liuoksessa ja lasketut massat eri näyteliuoksissa.

| Rauta | ρ | ρ_1 | m_m | m_{m1} | m_{m2} | m_{m3} |
|----------------|--------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| B2A | 0,52 | 2,60 | 26,85 | - | - | 26,85 |
| B2B | 0,2 | 1,00 | 10,82 | - | - | 10,82 |
| B2A kantaja | 0,44 | 0,88 | 12,64 | 13,35 | - | - |
| B2B kantaja | 0,42 | 0,84 | 12,46 | 13,14 | - | - |
| B2A rauta | 0,49 | 4,90 | 12,50 | - | 13,73 | - |
| B2B rauta | 0,42 | 4,20 | 11,15 | - | 12,23 | - |
| Nikkeli | | | | | | |
| B2A | 0,14 | 0,70 | 7,23 | - | - | 7,23 |
| B2B | 0,15 | 0,75 | 8,11 | - | - | 8,11 |
| B2A kantaja | 0,34 | 0,68 | 9,77 | 10,31 | - | - |
| B2B kantaja | 0,35 | 0,70 | 10,39 | 10,95 | - | - |
| B2A nikkeli | 0,28 | 2,80 | 9,92 | - | 10,90 | - |
| 21B nikkeli | 0,29 | 2,90 | 10,76 | - | 11,80 | - |
| Kalsium | | | | | | |
| B2A | 0,45 | 2,25 | 23,23 | - | - | 23,23 |
| B2B | 0,16 | 0,80 | 8,65 | - | - | 8,65 |
| B2A kantaja | 4,91 | 9,82 | 141,08 | 148,93 | - | - |
| B2B kantaja | 4,87 | 9,74 | 144,51 | 152,35 | - | - |
| B2A kalsium | 0,16 | 26,56 | 84,46 | - | 92,78 | - |
| B2B kalsium | 0,15 | 24,90 | 79,18 | - | 86,87 | - |

Taulukossa 27 ja 28 on esitetty inaktiivisten betoninäytteiden tarkastelun kohteena olleiden alkuaineiden saannot ja niiden virhearviot sekä pitoisuudet ja niiden virhearvot. Saannot on laskettu kaavalla 8. Nikkelin osalta pitoisuuksia ei voitu laskea, koska ne jäivät alle määrittämissä.

Taulukko 27. Laskennalliset saannot ja pitoisuudet ensimmäisestä inaktiivisesta betoninäytteestä.

| Näyte | saanto-% | Pitoisuus (ppm) |
|--------------|-----------------|------------------------|
| B1A rauta | 61,00 ± 2,25 | 73 391,28 ± 2 708,58 |
| B1B rauta | 58,52 ± 1,18 | 78 372,99 ± 1 571,76 |
| B1A nikkeli | 27,41 ± 8,68 | - |
| B1B nikkeli | 34,42 ± 10,90 | - |
| B1A kalsium | 87,37 ± 27,65 | 352 362,73 ± 3 926,28 |
| B2A kalsium | 85,05 ± 26,93 | 386 301,12 ± 5 838,64 |

Taulukko 28. Laskennalliset saannot ja pitoisuudet toisesta inaktiivisesta betoninäytteestä.

| Näyte | saanto-% | Pitoisuus (ppm) |
|--------------|-----------------|------------------------|
| B2A rauta | 51,15 ± 1,11 | 107 539,05 ± 2 321,92 |
| B2B rauta | 113,06 ± 5,07 | 20 795,71 ± 931,75 |
| B2A nikkeli | 105,70 ± 5,60 | - |
| B2B nikkeli | 107,80 ± 5,79 | - |
| B2A kalsium | 65,28 ± 3,39 | 47 598,49 ± 651,66 |
| B2B kalsium | 59,76 ± 4,12 | 18 806,08 ± 891,20 |

Helposti haihtuvien radionuklidinäytteiden laskuissa käytetyt massatiedot

Näyttemateriaalien massat on esitetty taulukossa 29. Kyseisiä massatietoja on tarvittu kaavassa 12.

Taulukko 29. Taulukossa on esitetty varsinaisten näyttemateriaalien massat.

| Näyte | massa (g) |
|---------------|-----------|
| Näytebetoni 1 | 0,1044 |
| Näytebetoni 2 | 0,1013 |
| Näytehartsi 1 | 0,0332 |
| Näytehartsi 2 | 0,0634 |

Taulukoissa 30–31 on esitetty kuplittajien massatiedot, joita tarvittiin helposti haihtuvien radionuklidien tulosten korjauslaskuissa. Taulukoissa 30–31 tiedot koskevat betoninäytteiden kanssa tehtyjä standardi- ja näyteajoja. Näitä massatietoja on käytetty kaavassa 9. Taulukoissa 30–33 käytetyt tunnuksset ovat: m_{11} = tyhjän kuplittajan massa (g), m_{12} = kuplittajan ja 20 ml sorptioliuoksen yhteismassa (g), m_{13} = kuplittajan massa ajon jälkeen (g), m_{14} = ajon aikana haihtuneen sorptioliuoksen massa (g).

Taulukko 30. Kuplittajien massatiedot niissä kuplittajissa, joissa oli tritiumin kiinnittävä sorptioliuos (betoni).

| ³ H | Näyte | m_{11} | m_{12} | m_{13} | m_{14} |
|----------------|---------------|----------|----------|----------|----------|
| Linja 1 | Standardi 1 | 75,9139 | 95,9687 | 95,2394 | 0,7293 |
| | Standardi 2 | 75,9104 | 95,9158 | 95,466 | 0,4498 |
| | Standardi 3 | 75,9056 | 95,986 | 95,6715 | 0,3145 |
| | Standardi 4 | 75,9111 | 95,9952 | 95,4834 | 0,5118 |
| | Standardi 5 | 75,9165 | 96,0205 | 95,5045 | 0,516 |
| | Standardi 6 | 75,9305 | 95,9728 | 95,3985 | 0,5743 |
| | Näytebetoni 1 | 75,9052 | 95,9976 | 95,3155 | 0,6821 |
| Linja 2 | Standardi 1 | 73,0915 | 93,1998 | 92,743 | 0,4568 |
| | Standardi 2 | 73,0087 | 93,2557 | 92,7266 | 0,5291 |
| | Standardi 3 | 73,0923 | 93,3976 | 92,4595 | 0,9381 |
| | Standardi 4 | 73,0946 | 93,1872 | 92,5786 | 0,6086 |
| | Standardi 5 | 73,1064 | 93,1808 | 92,5487 | 0,6321 |
| | Standardi 6 | 73,0947 | 93,2012 | 92,713 | 0,4882 |
| | Näytebetoni 1 | 73,0925 | 93,1740 | 92,4686 | 0,7054 |

Taulukko 31. Kuplittajien massatiedot niissä kuplittajissa, joissa oli radiohiilen kiinnittävä sorptioliuos (betoni).

| ¹⁴ H | Näyte | m ₁₁ | m ₁₂ | m ₁₃ | m ₁₄ |
|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Linja 1 | Standardi 1 | 73,2304 | 90,3875 | 88,513 | 1,8745 |
| | Standardi 2 | 71,7145 | 88,8688 | 87,5499 | 1,3189 |
| | Standardi 3 | 73,2305 | 90,3448 | 89,091 | 1,2538 |
| | Standardi 4 | 71,7147 | 88,9264 | 87,4591 | 1,4673 |
| | Standardi 5 | 73,231 | 90,3976 | 89,2072 | 1,1904 |
| | Standardi 6 | 71,715 | 88,9151 | 86,9594 | 1,9557 |
| | Näytebetoni 1 | 73,2304 | 90,3844 | 88,8268 | 1,5576 |
| Linja 2 | Standardi 1 | 73,2306 | 90,4346 | 88,9656 | 1,469 |
| | Standardi 2 | 71,7148 | 88,9048 | 87,251 | 1,6538 |
| | Standardi 3 | 73,2307 | 90,4007 | 89,0543 | 1,3464 |
| | Standardi 4 | 71,7149 | 88,8888 | 87,3313 | 1,5575 |
| | Standardi 5 | 73,2303 | 90,4259 | 88,9094 | 1,5165 |
| | Standardi 6 | 71,7124 | 88,8809 | 87,2466 | 1,6343 |
| | Näytebetoni 2 | 71,7125 | 88,8604 | 86,9487 | 1,9117 |

Vastaavasti taulukoissa 32–33 on esitetty kuplittajien massat hartsin standardi- ja näyteajoissa.

Taulukko 32. Kuplittajien massatiedot niissä kuplittajissa, joissa oli tritiumin kiinnittävä sorptioliuos (hartsi).

| ³ H | Näyte | m ₁₁ | m ₁₂ | m ₁₃ | m ₁₄ |
|----------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Linja 1 | Standardi 1 (hartsi) | 75,9051 | 95,8993 | 95,0938 | 0,8055 |
| | Standardi 2 (hartsi) | 75,905 | 96,0346 | 95,2509 | 0,7837 |
| | Standardi 3 (hartsi) | 75,9101 | 96,0545 | 95,18625 | 0,86825 |
| | Näyteharts 1 | 73,1009 | 95,976 | 94,8457 | 1,4187 |
| Linja 2 | Standardi 1 (hartsi) | 73,0921 | 93,0919 | 92,1906 | 0,9013 |
| | Standardi 2 (hartsi) | 73,0914 | 93,2218 | 92,2393 | 0,9825 |
| | Standardi 3 (hartsi) | 73,0887 | 93,1547 | 92,4047 | 0,75 |
| | Näyteharts 2 | 73,1009 | 93,2039 | 91,7852 | 1,4187 |

Taulukko 33. Kuplittajien massatiedot niissä kuplittajissa, joissa oli radiohiilen kiinnittävä sorptioliuos (harts).i).

| ¹⁴ C | Näyte | m ₁₁ | m ₁₂ | m ₁₃ | m ₁₄ |
|-----------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Linja 1 | Standardi 1 (harts) | 73,2303 | 90,4112 | 88,2493 | 2,1619 |
| | Standardi 2 (harts) | 73,2298 | 90,4172 | 88,2525 | 2,1647 |
| | Standardi 3 (harts) | 73,2302 | 90,4192 | 88,2192 | 2,3105 |
| | Näyteharts 1 | 73,2304 | 90,3897 | 88,1752 | 2,2145 |
| Linja 2 | Standardi 1 (harts) | 71,7123 | 88,8385 | 86,1782 | 2,6603 |
| | Standardi 2 (harts) | 71,7121 | 88,8947 | 86,6395 | 2,2552 |
| | Standardi 3 (harts) | 71,7122 | 88,8798 | 86,6798 | 2,3105 |
| | Näyteharts 2 | 71,7114 | 88,9269 | 86,2264 | 2,7005 |

Helposti haihtuvien radionuklidinäytteiden aktiivisuustulokset

Taulukossa 34 esitetty aktiivisuustulokset tritiumille tutkittaessa betonia. Taulukon tuloksissa on käytetty kaavoja 9–12. Taulukoissa 34–37 käytetyt tunnuksot ovat: dpm = nestetuikelaskimesta saatu näytteen sisältämän radionuklidin (tritium/radiohiili) dpm-tulos, dpm_{tot} = koko näyteliuoksen dpm-tulos tietyille radionuklidille, $dpm_{korjattu}$ = näytteen dpm-tulos saantokorjattuna, A = näytteen aktiivisuus (Bq), A_m = näytteen aktiivisuus massaa kohden (Bq/g), A_l = näytteen aktiivisuus tilavuutta kohden (Bq/ml).

Taulukko 34. Tritiumin aktiivisuustulokset standardi- ja betoninäytteissä.

| ³ H | Näyte | dpm | dpm _{tot} | dpm _{korjattu} | A | A _m | A _l |
|----------------|----------------------|-------|--------------------|-------------------------|------|----------------|----------------|
| Linja 1 | Standardi 1 | 656,7 | 2524,8 | 3883,7 | 64,7 | - | 647,3 |
| | Standardi 2 | 766,5 | 2982,1 | 3911,8 | 65,2 | - | 652,0 |
| | Standardi 3 | 666,2 | 2619,7 | 3908,3 | 65,1 | - | 651,4 |
| | Standardi 4 | 811,5 | 3159,8 | 3866,4 | 64,4 | - | 644,4 |
| | Standardi 5 | 864,7 | 3369,7 | 3873,1 | 64,6 | - | 645,5 |
| | Standardi 6 | 777,2 | 3010,2 | 3868,2 | 64,5 | - | 644,7 |
| | Näytebetoni 1 | 81,8 | 315,9 | 393,9 | 6,6 | 63,2 | - |
| Linja 2 | Standardi 1 | 573,9 | 2243,7 | 3938,7 | 65,6 | - | 656,5 |
| | Standardi 2 | 781,6 | 3066,1 | 3897,2 | 65,0 | - | 649,5 |
| | Standardi 3 | 671,9 | 2588,8 | 3787,1 | 63,1 | - | 631,2 |
| | Standardi 4 | 727,5 | 2820,0 | 3847,3 | 64,1 | - | 641,2 |
| | Standardi 5 | 830,5 | 3212,3 | 3849,9 | 64,2 | - | 641,7 |
| | Standardi 6 | 774,9 | 3024,4 | 3885,6 | 64,8 | - | 647,6 |
| | Näytebetoni 2 | 56,2 | 216,6 | 270,2 | 4,5 | 44,4 | - |

Taulukoissa 35 esitetty aktiivisuustulokset radiohiilellä tutkittaessa betonia. Taulukon tuloksissa on käytetty kaavoja 9–12.

Taulukko 35. Radiohiilen aktiivisuustulokset standardi- ja betoninäytteissä.

| ¹⁴ C | Näyte | dpm | dpm _{tot} | dpm _{korjattu} | A | A _m | A _I |
|-----------------|----------------------|--------|--------------------|-------------------------|------|----------------|----------------|
| Linja 1 | Standardi 1 | 1304,0 | 4644,3 | 3996,5 | 66,6 | - | 666,1 |
| | Standardi 2 | 1221,6 | 4515,3 | 4188,5 | 69,8 | - | 698,1 |
| | Standardi 3 | 1160,1 | 4319,3 | 4196,9 | 69,9 | - | 699,5 |
| | Standardi 4 | 1195,9 | 4385,3 | 4092,6 | 68,2 | - | 682,1 |
| | Standardi 5 | 1187,1 | 4377,6 | 4138,6 | 69,0 | - | 689,8 |
| | Standardi 6 | 1183,3 | 4323,7 | 4107,7 | 68,5 | - | 684,6 |
| | Näytebetoni 1 | 21,0 | 76,3 | 71,5 | 1,2 | 11,4 | 11,9 |
| Linja 2 | Standardi 1 | 1198,5 | 4422,9 | 4141,7 | 69,0 | - | 690,3 |
| | Standardi 2 | 1233,8 | 4527,0 | 4134,3 | 68,9 | - | 689,1 |
| | Standardi 3 | 1254,3 | 4456,1 | 3996,8 | 66,6 | - | 666,1 |
| | Standardi 4 | 1207,2 | 4370,8 | 4044,2 | 67,4 | - | 674,0 |
| | Standardi 5 | 1196,5 | 4354,5 | 4083,4 | 68,1 | - | 680,6 |
| | Standardi 6 | 1211,2 | 4384,8 | 4076,2 | 67,9 | - | 679,4 |
| | Näytebetoni 2 | 27,1 | 96,2 | 90,1 | 1,5 | 14,8 | 15,0 |

Taulukossa 36 esitetty aktiivisuustulokset tritiumille tutkittaessa hartsia. Taulukon tuloksissa on käytetty kaavoja 9–12.

Taulukko 36. Tritiumin aktiivisuustulokset standardi- ja hartsinäytteissä.

| ³ H | Näyte | dpm | dpm _{tot} | dpm _{korjattu} | A | A _m | A _I |
|----------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| Linja 1 | Standardi 1 (hartsi) | 854,9 | 3263,6 | 3739,3 | 62,3 | - | 623,2 |
| | Standardi 2 (hartsi) | 828,0 | 3186,8 | 3817,6 | 63,6 | - | 636,3 |
| | Standardi 3 (hartsi) | 870,7 | 3359,5 | 3806,4 | 63,4 | - | 634,4 |
| | Näyteharts 1 | 4,1*10 ⁻¹³ | 1,5*10 ⁻¹² | 1,8*10 ⁻¹² | 2,9*10 ⁻¹⁴ | 9*10 ⁻¹³ | - |
| Linja 2 | Standardi 1 (hartsi) | 821,8 | 3122,5 | 3720,7 | 62,0 | - | 620,1 |
| | Standardi 2 (hartsi) | 805,6 | 3068,8 | 3778,3 | 63,0 | - | 629,7 |
| | Standardi 3 (hartsi) | 915,7 | 3518,9 | 3805,7 | 63,4 | - | 634,3 |
| | Näyteharts 2 | 3,5*10 ⁻¹³ | 1,3*10 ⁻¹² | 1,5*10 ⁻¹² | 2,5*10 ⁻¹⁴ | 4,0*10 ⁻¹³ | - |

Taulukoissa 37 esitetty radiohiilen aktiivisuustulokset tutkittaessa hartsia. Taulukon tuloksissa on käytetty kaavoja 9–12.

Taulukko 37. Radiohiilen aktiivisuustulokset standardi- ja hartsinäytteissä.

| ¹⁴ C | Näyte | dpm | dpm _{tot} | dpm _{korjattu} | A | A _m | A _l |
|-----------------|---------------------|---------|--------------------|-------------------------|-------|----------------|----------------|
| Linja 1 | Standardi 1 (harts) | 1 258,2 | 4 403,8 | 3 932,0 | 65,5 | - | 655,3 |
| | Standardi 2 (harts) | 1 291,4 | 4 521,2 | 3 968,2 | 66,1 | - | 661,4 |
| | Standardi 3 (harts) | 1 320,0 | 4 610,9 | 3 912,8 | 65,2 | - | 652,1 |
| | Näyteharts 1 | 4 312,1 | 15 018,3 | 13 036,5 | 217,3 | 6 544,4 | - |
| Linja 2 | Standardi 1 (harts) | 1 314,3 | 4 430,8 | 3 799,3 | 63,3 | - | 633,2 |
| | Standardi 2 (harts) | 1 292,9 | 4 497,7 | 3 944,1 | 65,7 | - | 657,4 |
| | Standardi 3 (harts) | 1 309,7 | 4 568,4 | 3 912,1 | 65,2 | - | 652,0 |
| | Näyteharts 2 | 6 831,2 | 23 107,6 | 20 058,5 | 334,3 | 5 273,0 | - |