

Gezondheidszorg en Chemie Geel

Bachelor in de Chemie

Optie Chemie



Bepaling van actiniden in betonstof van
nucleaire ontmanteling

CAMPUS
Geel



Bram De Loore

Academiejaar 2006-2007

VOORWOORD

In dit voorwoord wil ik mijn oprechte dank betuigen aan iedereen die mij heeft gesteund en geholpen tijdens mijn studie en het tot stand brengen van dit eindwerk.

Allereerst zou ik Danny Vercaigne, ploegleider van het proceslabo bij Belgoproces, willen bedanken voor de professionele begeleiding en goede raad tijdens mijn stage en het schrijven van het eindwerk. Ook zou ik bij deze graag Rina Thys, mijn stagebegeleidster van de Katholieke Hogeschool Kempen, bedanken voor de goede begeleiding tijdens het schrijven van mijn eindwerk. Verder gaat mijn dank uit naar de collega's die gedurende vier maanden voor een aangename werksfeer hebben gezorgd.

Als laatste en zeker niet de minste wil ik mijn ouders, mijn zus en mijn vriendin bedanken voor het geduld en de steun die ze mij tijdens mijn studies en stage onvoorwaardelijk hebben gegeven.

SAMENVATTING

De nucleaire industrie zal altijd een veelbesproken onderwerp blijven omwille van het gevaar dat radioactieve straling met zich meebrengt. Ook het afval dat hierbij geproduceerd wordt houdt veel risico's in. Daarom is een zeer goede kennis van het onderwerp een absolute vereiste. Belgoprocess is dan ook een specialist op het gebied van radioactieve afvalverwerking en opslag, alsook in het ontmantelen van nucleaire sites die niet meer in gebruik zijn. Hierbij zijn betrouwbare analysemethoden van zeer groot belang, om de risico's juist in te kunnen schatten.

In dit eindwerk is een methode onderzocht om de radioactiviteit, meerbepaald van de actiniden, in betonstof te meten. Dit betonstof is afkomstig van de ontmanteling van nucleaire sites. De methode bestaat erin om het betonstof te onderwerpen aan een agressief uitlogingsproces, waarbij de actiniden in oplossing gebracht worden. Hierbij worden ook een heel deel andere componenten uit het betonstof uitgeloozd. Deze componenten hebben een storende werking tijdens de analyse.

Daarom is in dit werk een adequate methode gezocht om de actiniden te extraheren met een hars, Diphonix® genaamd. Dit was echter geen makkelijke opdracht, omdat Diphonix® ook affiniteit vertoont voor enkele van deze storende componenten (Al, Ca, Fe, ...), die in veel grotere concentratie aanwezig zijn.

In een eerste reeks experimenten is de werking van Diphonix® onderzocht. In deze testen was nog geen uitgeloozd betonstof aanwezig. Er is een extractie uitgevoerd op vloeibare standaarden van ²⁴¹americium, ²³⁹plutonium en ²³⁸uranium. Hiermee is aangetoond dat Diphonix® deze actiniden kan extraheren met een voldoende hoog rendement.

Daarna is een methode op kleine schaal uitgewerkt. In deze test is voor de eerste keer uitgeloozd betonstof toegevoegd om de effecten van de storende componenten te ervaren. Door toevoegen van KF.2H₂O dat met de storende elementen kan reageren, is uiteindelijk een extractie met Diphonix® uitgevoerd waarbij 90% van de actiniden uit oplossing verwijderd zijn.

Dan is de methode op een grotere hoeveelheid staal toegepast. Deze stap is nodig om de actiniden, die slechts in zeer lage concentratie aanwezig zijn in uitgeloozd betonstof, betrouwbaar te kunnen analyseren. Hier is al snel duidelijk dat de storende componenten een zeer belangrijke rol spelen. De methode op kleine schaal is hier toegepast, het rendement valt terug tot 22%. Andere stoffen (H₃PO₄, HF) zijn toegevoegd om met de storende componenten te reageren tot 'inactieve' verbindingen, maar steeds met zeer lage extractierendementen tot gevolg.

Vervolgens is een test uitgewerkt om storende componenten te verwijderen op basis van oplosbaarheid bij bepaalde pH-waarde. Hierbij is vastgesteld dat americium bij pH 8 kwantitatief neergeslagen is en nog vrij veel calcium zich in oplossing bevindt. Op deze basis is een methode uitgewerkt waarmee tot 80% calcium wordt verwijderd, maar het rendement van de americiumextractie kwam niet hoger dan 30%. In een laatste poging is de hoeveelheid Diphonix® nog verdubbeld, maar ook hier is een rendement van slechts 39% vastgesteld.

Afgezien van het feit dat geen methode is gevonden om de actiniden kwantitatief te extraheren met Diphonix® is getracht om het hars alsnog af te breken. Deze stap is nodig om de geëxtraheerde actiniden in 'ideale' oplossing te kunnen analyseren. De afbraak is uitgevoerd in de Micro Digest 401, een toestel dat speciaal ontworpen is voor de afbraak van stoffen onder invloed van microgolven. De resultaten zijn echter zeer wisselend, waardoor geen trend zichtbaar is in deze methode. Diphonix® bleek niet volledig afgebroken te zijn. Een efficiëntere afbraakmethode zal verder ontwikkeld moeten worden.

SUMMARY

The radioactive industry will always be a very controversial topic because of the great danger that is present in nuclear radiation. The waste produced in this industry is very dangerous for the environment. That is why nuclear expertise is a very important requirement. Belgoprocess is an expert in the treatment and storage of nuclear waste, as well as the dismantling of nuclear sites that are no longer in use. Reliable analysing methods are of elementary importance to be able to evaluate the risks.

In this work research is done to create a method to analyse radioactivity, specifically of the actinides, in concrete dust. This concrete dust finds its origin in the dismantling of nuclear sites. In this method the dust is aggressively treated with nitric acid to leach out the actinides. A lot of other (disturbing) elements are also dissolved in this process. These components disturb the analysing process.

In this work research has been done to develop an adequate method to extract the actinides with a resin called Diphonix®. This was not an easy task because Diphonix® also exhibits a high affinity for some of the disturbing elements (Al, Ca, Fe,...), which are present in much higher concentrations. Different methods are investigated to find a solution for this problem.

In a first experiment an extraction of different actinides is examined with Diphonix®. In these tests there was no leached out concrete dust present. An extraction is accomplished on liquid standard solutions of ²⁴¹americium, ²³⁹plutonium and ²³⁸uranium. This test proved that Diphonix® is able to extract these actinides.

In a second test an extraction method is designed at small scale. This is the first time that a solution of leached out concrete dust is added to experience the effects of the disturbing compounds. By adding $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to react with the disturbing elements an extraction is executed, in which 90% of the actinides are removed from the solution.

Then the method is applied on a larger scale, because the leached out concrete dust only contains a small concentration of actinides. To execute a reliable analysis the volume of leached out concrete dust should be high enough. It is very clear that the disturbing elements play a very important roll in the extraction. The method worked out at small scale was applied, but the yield of the actinide extraction was only 22%. Other compounds (H_3PO_4 , HF) were added to react with the disturbing compounds to form 'inactive' complexes, but the yields were still very low.

A next test is worked out to remove disturbing compounds based on solubility at certain pH-values. At a pH of 8 all americium is precipitated and there is still plenty of calcium dissolved. Supporting on these observations a method is worked out in which 80% of all the present calcium was removed. The yield of the extraction with Diphonix® however stayed very low (30%). In a final attempt the amount of Diphonix® is doubled, but even here a yield of only 39% is established.

Although no method is found to quantitatively extract the actinides with Diphonix®, a test is accomplished to destruct the Diphonix® resin. This step is essential to analyse the extracted actinides in an 'ideal' solution. The destruction is performed in the Micro Digest 401, a device specially designed to destruct compounds under the influence of microwaves. The results however are very variable and there is no visible trend in this method. Diphonix® was not completely destructed. Therefore a more efficient destruction method should be developed.

INHOUDSOPGAVE

VOORWOORD	2
SAMENVATTING	3
SUMMARY	4
INHOUDSOPGAVE	5
LIJST MET AFKORTINGEN EN SYMBOLEN	7
1 THEORIE	9
1.1 RADIOACTIVITEIT	9
1.1.1 WAT IS RADIOACTIVITEIT?	9
1.1.2 STRALING VERSUS BESMETTING	9
1.1.3 SOORTEN STRALING	9
1.1.4 HOE BESCHERMEN TEGEN RADIOACTIVITEIT?	10
1.1.5 WETGEVING	10
1.1.6 RADIOACTIEF AFVAL	10
1.2 VEILIGHEID EN BESCHERMING	11
1.2.1 ALGEMEEN	11
1.2.2 ONTMANTELING	12
1.3 ONTMANTELING	12
1.3.1 RADIOACTIEVE SITES	12
1.3.2 ONTMANTELING BIJ BELGOPROCESS	13
1.4 BETONBEMONSTERINGSINSTALLATIE	14
1.5 ACTINIDEN	16
1.5.1 ALGEMEEN	16
1.5.2 ACTINIDEN IN BETONSTOF	17
1.6 DIPHONIX®	17
1.7 MICRO DIGEST 401	18
1.8 VERSCHILLENDE ACTINIDEN METEN	19
1.8.1 ²⁴¹ AMERICIUM	19
1.8.2 ²³⁸ URANIUM	19
1.8.3 ²³⁹ PLUTONIUM	20
1.9 MEETTOESTELLEN	21
1.9.1 ALGEMEEN	21
1.9.2 GAMMASPECTROMETER	21
1.9.3 ALFATELLER	23
1.9.4 ALFASPECTROMETER	24
2 METHODE	26
2.1 OORSPRONKELIJKE METHODE	26
2.1.1 INLEIDING	26

2.1.2 STAALBEHANDELING.....	26
2.1.3 DISCUSSIEPUNTEN	27
2.2 UITLOGING VAN BETONSTOF.....	27
2.2.1 INLEIDING	27
2.2.2 WERKWIJZE	27
2.2.3 SAMENSTELLING BETONSTOF	28
2.2.4 GEBRUIK VAN UITGELOOGD BETONSTOF	29
2.3 TEST: VERSCHILLENDE ACTINIDEN.....	29
2.3.1 INLEIDING	29
2.3.2 WERKWIJZE EN RESULTATEN	29
2.3.3 BESLUIT	30
2.4 TEST: METHODE OP KLEINE SCHAAL	30
2.4.1 INLEIDING	30
2.4.2 WERKWIJZE EN RESULTATEN	31
2.4.3 BESLUIT	33
2.5 TEST: OPSCHALING EN VERSCHILLENDE COMPLEXEERMIDDELEN VOOR STORENDE COMPONENTEN.....	33
2.5.1 INLEIDING	33
2.5.2 WERKWIJZE EN RESULTATEN	34
2.5.3 BESLUIT	35
2.6 TEST: CONCENTRATIE STORENDE COMPONENTEN OPVOLGEN BIJ WIJZIGING VAN DE PH.....	35
2.6.1 INLEIDING	35
2.6.2 WERKWIJZE EN RESULTATEN	36
2.6.3 BESLUIT	37
2.7 TEST: CALCIUMVERWIJDERING DOOR PH-WIJZIGING.....	38
2.7.1 INLEIDING	38
2.7.2 FILTERMETHODE	38
2.7.3 SPOELMETHODE.....	38
2.7.4 BESLUIT	39
2.8 TEST: RENDEMENT ACTINIDENEXTRACTIE MET DIPHONIX® OPVOLGEN BIJ VERSCHILLENDE CALCIUMCONCENTRATIES.....	40
2.8.1 INLEIDING	40
2.8.2 WERKWIJZE EN RESULTATEN	40
2.8.3 BESLUIT	42
2.9 AFBRAAK VAN DIPHONIX® HARS.....	43
2.9.1 INLEIDING	43
2.9.2 WERKWIJZE EN RESULTATEN	43
2.9.3 BESLUIT	45
3 ALGEMEEN BESLUIT	46
LITERATUURLIJST	47

LIJST MET AFKORTINGEN EN SYMBOLEN

BBI	Betonbemonsteringsinstallatie
Bq	Becquerel
Cts	Counts
NIRAS	Nationale Instelling voor Radioactief Afval en verrijkte Spleijtstoffen
ICP	Inductive Coupled Plasma
PIN	Positief-Intrinsiek-Negatief
Ref.	Referentie
Std	Standaard
Sv	Sievert

INLEIDING

Belgoproces is een deel van de NIRAS-groep (Nationale Instelling voor Radioactief Afval en verrijkte Splijtstoffen) en werd in 1984 opgericht als opvolger van Eurochemic, een fabriek waar bestraalde brandstof van kerncentrales werd opgewerkt. De voornaamste activiteiten van Belgoproces zijn het verwerken en tijdelijk opslaan van radioactief afval en het ontmantelen van nucleaire installaties die niet meer in gebruik zijn.

Veiligheid en bescherming van het milieu en werknemers zijn de hoogste prioriteiten van Belgoproces. Er wordt zwaar geïnvesteerd in kennis en opleiding van het personeel en de technische installaties zijn van hoogstaande kwaliteit. Op deze manier wordt de veiligheid gewaarborgd, zowel op lange als korte termijn.

Binnen Belgoproces houdt de dienst 'Metingen en Controle' zich vooral bezig met:

- Controle van het milieu (waterlozing, luchtlozing, ...);
- Procesopvolging;
- Het karakteriseren van in- en uitgaande producten.

Op deze dienst is de behoefte om een nieuwe methode uit te werken om de radioactiviteit, meer bepaald van de actiniden, in betonstof te meten sterk aanwezig. Dit betonstof is afkomstig van de ontmanteling van radioactieve sites en moet gecontroleerd worden op radioactiviteit. Met de oorspronkelijke methode worden niet altijd reproduceerbare resultaten bekomen. Deze methode is gebaseerd op het zeer fijn malen van het betonstof en het stof vervolgens direct te meten. Afhankelijk van de verdeling van de stofdeeltjes wordt soms meer soms minder activiteit gemeten. Voor deze betwistbare gevallen moet de nieuwe methode een oplossing bieden.

In de nieuwe methode worden de actiniden afkomstig van het betonstof uitgelooft met salpeterzuur om ze daarna te extraheren met Diphonix®, een hars gebruikt voor de selectieve scheiding van metalen. Op deze manier worden de actiniden opgeconcentreerd en de storende matrixcomponenten geëlimineerd. Na de destructie van het hars kan de activiteit nauwkeurig bepaald worden zonder storende interferenties.

In dit werk wordt eerst aandacht besteed aan radioactiviteit en veiligheid. Daarna wordt de herkomst van het betonstof en de ontmantelingsprocedure besproken. Hierbij is ook de betonbemonsteringsinstallatie (BBI) een niet te missen onderdeel. De samenstelling van het betonstof en de eigenschappen van de actiniden en van het Diphonix® hars worden vervolgens onder de loep genomen. Als laatste van het theoretische gedeelte worden de verschillende toestellen van naderbij bekeken.

Na dit theoretische deel komen de praktische testen uitvoerig aan bod. Deze beginnen bij algemene testen op het gebruik van Diphonix® om verschillende actiniden te extraheren uit een standaardoplossing. Geleidelijk aan wordt hieraan een oplossing van uitgelooft betonstof toegevoegd om een idee te krijgen van het effect van de matrixcomponenten in deze oplossing. In een reeks volgende testen worden verschillende producten toegevoegd om de storende componenten inactief te maken en worden de eerder uitgevoerde testen opgeschaald. Tenslotte wordt een test ontwikkeld om door neerslagreacties storende componenten te verwijderen. De pH van de oplossing speelt hierbij een sleutelrol. Al deze testen hebben als doel een zo hoog mogelijk percentage aan actiniden te extraheren met behulp van het Diphonix® hars. Als laatste is een methode onderzocht om het Diphonix® hars af te breken met het Micro Digest 401 toestel. Deze stap is nodig om de geëxtraheerde actiniden in 'ideale' oplossing te kunnen analyseren.

1 THEORIE

1.1 RADIOACTIVITEIT

1.1.1 WAT IS RADIOACTIVITEIT?

Radioactiviteit is een natuurlijk verschijnsel dat zich afspeelt op schaal van atoomkernen. In de meeste gevallen is de atoomkern stabiel, dit wil zeggen dat de verhouding tussen het aantal protonen en neutronen in evenwicht is. Bij sommige atoomkernen is dit echter niet het geval. Deze kernen zijn radioactief en streven naar een lagere energie-inhoud door uitzenden van energie of deeltjes.

Dit uitzenden van overtollige energie of deeltjes noemt men radioactief verval. Het is een spontaan proces dat toevallig gebeurt. Het verval kan in verschillende stappen gebeuren en zal doorgaan tot een stabiele kern, die niet meer radioactief is, overblijft.

Waar zit nu het gevaar van deze straling? De uitgezonden straling is ioniserend en kan wijzigingen voortbrengen in de materie waarin ze doordringt. Omdat ze sterk energetisch is kan ze elektronen wegslaan uit de atomen die ze op haar weg tegenkomt. Dit kan celschade tot gevolg hebben. De aarde wordt continu blootgesteld aan kosmische straling, waardoor het menselijke lichaam dagelijks in contact komt met radioactiviteit. Door voortdurend nieuwe cellen aan te maken verdedigt het lichaam zich tegen deze aanvallen.

1.1.2 STRALING VERSUS BESMETTING

Bij blootstelling aan een hoge dosis straling kan de schade zo erg zijn dat het lichaam de beschadigde of afgestorven cellen niet snel genoeg kan vervangen. Huidverbranding, braken, duizeligheid, hoofdpijn, interne bloedingen en in het ergste geval de dood kunnen gevolgen zijn van blootstelling aan hoge dosissen radioactieve straling.

Wanneer radioactieve deeltjes zich op het lichaam bevinden of erdoor opgenomen worden spreekt men van besmetting. Dit kan zeer gevaarlijk zijn omdat de straling nu afkomstig is van het lichaam zelf. Op deze manier kan de straling makkelijker kwetsbare lichaamsdelen bereiken zoals organen of de hersenen. Ook kan de straling de celdeling op hol doen slaan en zo kanker en tumoren veroorzaken.

1.1.3 SOORTEN STRALING

Er zijn 3 manieren waarop een onstabiele kern naar een lagere energie-inhoud kan vervallen, nl. door uitzenden van gamma-, alfa- en bètastraling.

- Gammastralen zijn stralen van zuivere energie, zonder massa. Ze verplaatsen zich met de snelheid van het licht en hun energie wordt bepaald door hun frequentie. Ze hebben een zeer groot doordringingsvermogen. Enkel zware stoffen met een grote dichtheid zoals lood en ijzer zijn in staat om deze straling tegen te houden.
- Alfastralen zijn heliumkernen en bestaan dus uit twee protonen en twee neutronen. Ze zijn relatief zwaar en dus niet erg doordringend. Een blad papier of enkele centimeter lucht volstaan al om deze straling tegen te houden.
- Bètadeeltjes zijn elektronen die met een hoge snelheid vanuit de kern worden weggeslingerd. Ze kunnen tegengehouden worden met een aluminium plaatje van enkel millimeter dik of door enkele meter lucht.

1.1.4 HOE BESCHERMEN TEGEN RADIOACTIVITEIT?

Door uitgebreid onderzoek is er reeds veel over radioactieve straling bekend. Deze kennis wordt zeker aangewend als het aankomt op bescherming. De bescherming is gebaseerd op 3 principes:

- Duur van de blootstelling: hoe korter de blootstellingsduur, hoe kleiner de stralingsdosis;
- Afstand tot de bron: hoe verder de radioactieve bron verwijderd is, hoe kleiner de dosis;
- Afscherming en insluiting: water, glas, lood, beton, ... schermen straling doeltreffend af. Het inkapselen of insluiten van radioactieve stoffen gaat de verspreiding ervan tegen. Ook aangepaste kledij en maskers beperken de risico's.



Figuur 1: Hoe beschermen tegen radioactieve straling?

1.1.5 WETGEVING

Er bestaan internationale wetten die de bescherming tegen straling reglementeren. België beschikt over een Koninklijk Besluit (Dossiernummer: 2001-07-20/46) dat de beschermingsmaatregelen precies omschrijft. Het wordt regelmatig herbekeken en aangepast aan de wetenschappelijk-technische vooruitgang.

Deze wetgeving reglementeert ook de dosis waaraan zowel de gewone burger als personen die actief zijn in de nucleaire sector mogen blootgesteld worden. Allereerst moet elke blootstelling aan straling 'zinnig' zijn, dit wil zeggen dat ze verantwoord moet kunnen worden. De maximale dosis waaraan een burger boven op de natuurlijke achtergrondstraling mag blootgesteld worden bedraagt 1 mSv per jaar. Voor personen die werken in de nucleaire sector bedraagt deze dosis 20 mSv per jaar. Om dit even te plaatsen: gemiddeld wordt een Belg blootgesteld aan 2 à 10 mSv per jaar tengevolge van kosmische straling, al naargelang de plaats waar hij woont.

1.1.6 RADIOACTIEF AFVAL

Bij elke menselijke activiteit wordt afval geproduceerd. Een deel van dit afval kan radioactief zijn. Het kan gaan van ziekenhuisafval en afval uit nucleaire laboratoria tot hoogactieve kernbrandstof afkomstig van een kerncentrale. Dit afval vraagt natuurlijk een speciale behandeling. Het wordt opgeslagen in speciaal daarvoor voorziene stockeerruimtes die de straling afschermen van de omgeving. Met de tijd zal de activiteit ervan dalen en kan het als gewoon afval beschouwd en behandeld worden.



Figuur 2: Opslag hoogradioactief afval

1.2 VEILIGHEID EN BESCHERMING

1.2.1 ALGEMEEN

Om de veiligheid te handhaven wordt bij Belgoproces het bedrijfsterrein opgedeeld in gecontroleerde en niet-gecontroleerde zones. In de gecontroleerde zones wordt met radioactieve stoffen gewerkt en bestaat een risico op bestraling en/of besmetting. Een speciale toestemming is vereist om deze zones te mogen betreden en een aantal voorzorgsmaatregelen dienen in acht te worden genomen. De sterk stralende stoffen worden er achter lood bewaard of in loden kokers getransporteerd.

In de gecontroleerde zone dragen de werknemers wegwerphandschoenen die regelmatig gewisseld worden. Ook beschikt men er over schoenen en beschermkledij die enkel in de gecontroleerde zone mogen gedragen worden. Alvorens deze zone te verlaten moet men door een monitor die heel het lichaam op radioactieve straling controleert. Zo wordt eventuele besmetting snel opgespoord en kan deze op gepaste wijze behandeld worden.

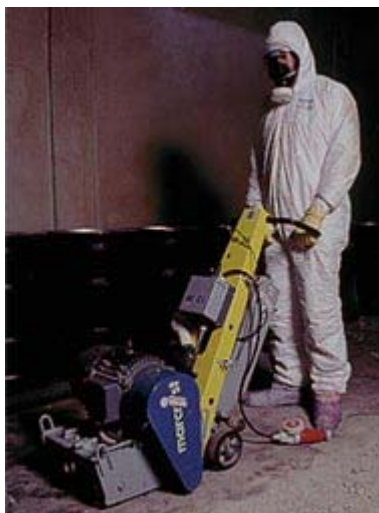
Het dragen van twee dosimeters is verplicht. Eén elektronische die een alarm geeft wanneer een bepaalde stralingslimiet overschreden wordt en één die maandelijks gecontroleerd wordt en nauwkeuriger is.

De werknemers van Belgoproces worden jaarlijks onderworpen aan strenge medische controles. Zo wordt elk jaar een cardiogram en foto's van de longen genomen en wordt een Full Body Count uitgevoerd. Hierbij wordt alle straling van het lichaam gemeten en worden eventuele radioactieve besmettingen opgespoord.

1.2.2 ONTMANTELING

De bescherming bij de ontmantelingsinterventies moet aan een hoge kwaliteit voldoen. Verschillende redenen motiveren de bijzondere aandacht hiervan:

- Veiligheid: de kledij moet de operatoren tegen alle soorten van radioactieve besmetting beschermen. Dit houdt in dat het pak water- en luchtdicht is en een ademhalingssysteem bevat dat buitenlucht filtert om het inademen van besmet stof tegen te gaan;
- Comfort: er is de mogelijkheid om gefilterde verkoelende lucht in het pak te laten om zo eventueel vocht af te voeren en het gezicht te koelen;
- Kostenefficiëntie: comfort moet ervoor zorgen dat de operator zoveel mogelijk werk kan verzetten.



Figuur 3: Beschermende kledij tijdens de ontmanteling

Belgoprocess heeft veel onderzoek gedaan en beschikt daardoor over veel ervaring in verband met deze beschermende kledij. Het gebruikte systeem heeft zijn betrouwbaarheid reeds bewezen. Er is zeer veel aandacht aan het lichte gewicht van het pak en het draagcomfort besteed om de operatoren zoveel mogelijk luxe te bieden, zonder de veiligheid in het gedrang te laten komen.

1.3 ONTMANTELING

1.3.1 RADIOACTIEVE SITES

Sites waarin nucleaire activiteit is geweest (zoals bv. kerncentrales, opslagplaatsen van nucleaire stoffen, opwerkingsfabrieken, ...) en die niet meer in gebruik zijn, moeten op speciale wijze afgebroken worden. Alvorens ze zomaar te slopen moeten ze eerst ontmanteld worden. Dit proces wordt in volgende alinea's uitvoerig besproken.

De ontmanteling van een radioactieve site omvat alle operaties die de risico's in verband met nucleaire straling terugbrengen tot een niveau waarbij de meetbare activiteit de natuurlijke achtergrondstraling niet overschrijdt. De ontmanteling moet steeds 'zinnig' zijn, dit wil zeggen dat de kosten voor het ontmantelingsproces lager moeten zijn dan wanneer heel de site als radioactief afval wordt beschouwd. Ook moet de hoeveelheid besmet afval tot een absoluut minimum gereduceerd worden. Het ontmantelingsproces bestaat uit 4 stappen.

- De ontsmetting van de installatie is het in- en uitwendig schoonmaken. Deze activiteiten hebben als doel de radioactieve besmetting te verminderen of om elk spoor ervan te verwijderen.

- De ontmanteling van de installatie. Dit proces omvat alle activiteiten waarbij besmette materialen en structuren verwijderd worden. Het kan gaan van het verwijderen van radioactief besmet materiaal tot het afschrapen van lagen beton die langdurig blootgesteld zijn aan nucleaire stoffen.
- Afbraak van de niet besmette delen. Het afval afkomstig van deze delen kan als gewoon industrieel afval beschouwd en behandeld worden.
- Het beheer van het radioactief afval vrijgekomen bij de ontmanteling. Dit afval wordt gesorteerd als brandbaar, persbaar of vloeibaar afval en wordt op voorgeschreven wijze behandeld.

Wanneer de installatie ontmanteld is en de radioactiviteit dus tot een niveau lager dan de detectielimiet is teruggebracht, kan de site vrijgegeven worden. Deze vrijgave houdt in dat het gebouw vrijgesteld is van elke radiologische controle omdat het risico voldoende klein is geworden. Deze sites vereisen dus geen speciale behandeling meer en vallen onder de gewone wetgeving.

1.3.2 ONTMANTELING BIJ BELGOPROCESS

In 1990 is Belgoprocess gestart met de ontmanteling van de installaties van de vroegere opwerkingsfabriek Eurochemic, de voorganger van Belgoprocess. Na het stopzetten van de activiteiten in 1974 werden de installaties gedeeltelijk ontsmet en in een veilige, niet-operationele toestand gebracht. Nadat in 1986 besloten werd dat België geen verdere activiteiten meer zou ontwikkelen inzake de opwerking van nucleaire splijtstof, startte Belgoprocess met de studie en de voorbereiding om deze opwerkingsfabriek volledig te ontmantelen.

Deze studie begon met een pilootproject op het gebied van ontmanteling en werd gestart in 1987. Dit project omvatte de volledige ontsmetting en afbraak van twee kleinere opslaggebouwen (gebouw 6A en 6B) die gebruikt werden voor de opslag van onder andere uranylmetaaloplossingen en plutonumdioxidepoeder. Dit project werd succesvol afgerond in 1989 en bewees dat volledige ontmanteling van nucleaire installaties technisch mogelijk was. Op deze manier werd ook veel informatie en ervaring verworven die in volgende projecten aangewend kon worden.

In 1990 is Belgoprocess dan gestart met de ontmanteling van de opwerkingsfabriek waar ongeveer 55.000m² besmet betonoppervlak aanwezig is. Dit proces is nog steeds niet voltooid en werd volgens volgende methode gestart.

Allereerst werd de hele site gemeten op radioactiviteit. Dit om een idee te krijgen van de aanwezige besmetting. Dan werd het ganse leidingennetwerk gespoeld om de activiteit die hierin nog aanwezig was weg te wassen. Dit spoelwater werd op gepaste wijze gezuiverd zodat het aan de normen van lozing voldeed.

Dan werden alle metalen constructies uit de site verwijderd. Deze werden met behulp van plasmabranders in stukken gebrand en zo afgevoerd. Om de metalen componenten te ontsmetten maakte men gebruik van een techniek 'abrasive blasting' genoemd. De metalen werden hierbij agressief gezandstraald met zeer hoekige ijzeren partikels en op deze manier werd de radioactieve besmetting er afgeschrapt.

Om besmetting aanwezig op of in beton te verwijderen werd gebruik gemaakt van verschillende technieken. Wanneer de besmetting niet erg diep was doorgedrongen werden de muren met behulp van handschaafmachines behandeld. Dit hield in dat een laagje van één of enkele millimeter er af werd geschrapt. Voor besmetting die dieper was doorgedrongen werd gebruik gemaakt van elektronische breekhamers. Zo kon op een minder belastende manier de dieper doorgedrongen besmetting op relatief

eenvoudige wijze verwijderd worden. Al deze machines waren aangesloten op afzuiginstallaties die zoveel mogelijk (besmet) stof afzogen en het in vaten verzamelden. Deze vaten werden naarmate de activiteit geklasseerd en op gepaste wijze behandeld. Het ontsmette beton dat overbleef werd gebroken en gecontroleerd en, indien goedgekeurd, voornamelijk gebruikt in de wegebouw.

Momenteel is het gebouw nog altijd niet volledig ontmanteld. De ontmanteling gebeurt in verschillende stappen die zeer grondig uitgevoerd moeten worden. Daardoor is het proces enorm arbeidsintensief en neemt het zeer veel tijd in beslag.

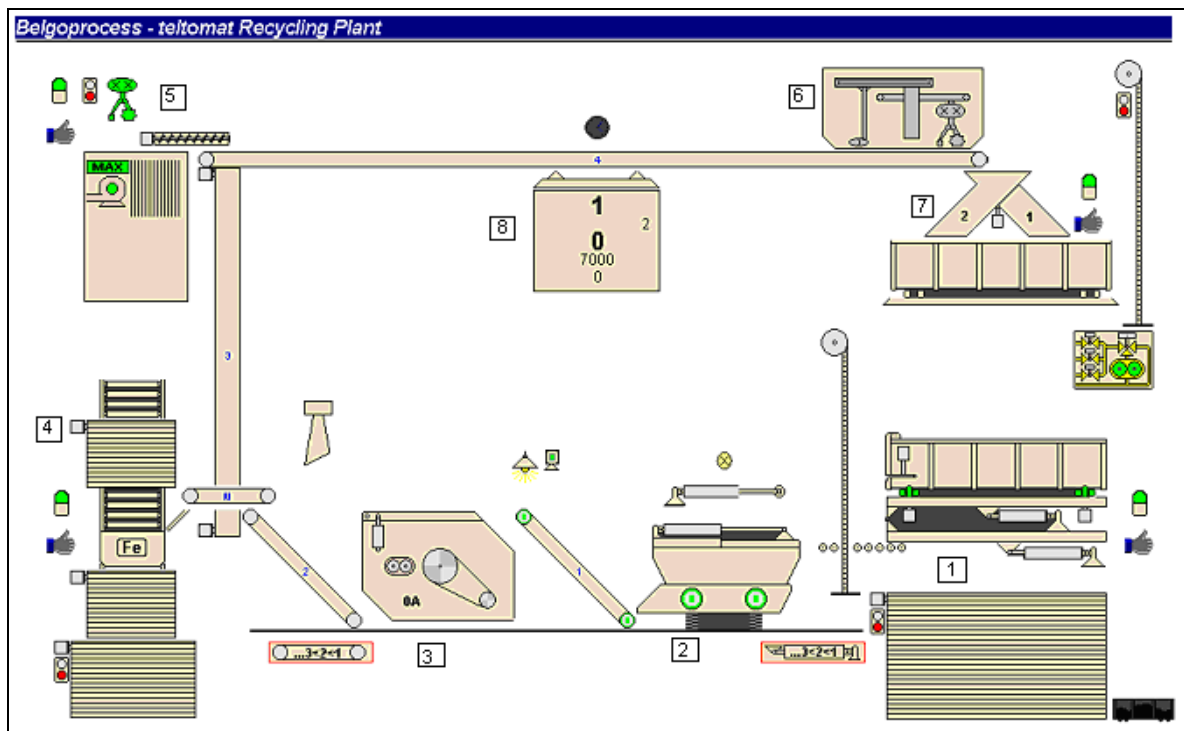
Het afval afkomstig van dit project is de belangrijkste interne bron van nucleair afval dat bij Belgoprocess verwerkt en opgeslagen wordt. België heeft gekozen voor een strategie die de hoeveelheid radioactief afval vrijgekomen bij deze activiteiten zo klein mogelijk wil houden. Dit gebeurt door een grondige behandeling zodat slechts 3% van het totale volume materiaal van de te ontmantelen site als radioactief afval moet beheerd worden.



Figuur 4: Container gevuld met betonbrokstukken van de ontmanteling

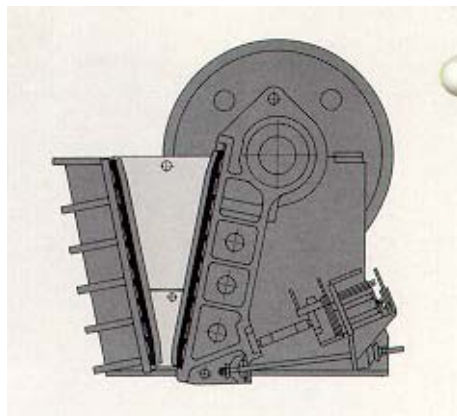
1.4 BETONBEMONSTERINGSINSTALLATIE

In de betonbemonsteringsinstallatie (BBI) wordt het beton afkomstig van de ontmanteling gebroken en worden monsters genomen voor verdere analyse. Het ganse proces gebeurt volledig afgescheiden van de omgeving om de blootstelling aan (radioactief) stof voor de werknemers tot een absoluut minimum te beperken. In de figuur hieronder weergegeven, worden de verschillende stappen in het proces verduidelijkt en is te zien waar de monsternamen juist gebeurt.



Figuur 5: Betonbemonsteringsinstallatie

1. Container: bevat 8 ton betonbrokstukken die afkomstig zijn van de ontmanteling van radioactieve sites. De container wordt in de juiste positie gebracht en gekiept in de opvangbunker.
2. Opvangbunker: zorgt voor een bufferzone om de breker van een continue stroom van betonbrokstukken te kunnen voorzien.
3. Kaakbreker: breker opgebouwd uit twee zware stalen platen waarvan er één vast is opgesteld. De andere maakt een kleine cirkelvormige beweging naar de vaste plaat toe en er vervolgens weer van weg. Op deze manier worden de betonbrokstukken gebroken. De brokstukken kunnen het toestel pas verlaten wanneer ze klein genoeg zijn om onderaan door de opening te vallen. De korrelgrootte wordt op deze manier bepaald tot ongeveer 4 cm.



Figuur 6: Kaakbreker

4. Elektromagneet: magneet die gebruikt wordt voor het afscheiden van het nog aanwezige ijzer. Deze magneet trekt het ijzer aan dat dan op een lopende band terecht komt en zo in een aparte bak terecht komt.
5. Afblaasfilter: stof dat gevormd wordt tijdens het brekingsproces wordt afgezogen en opgevangen in de afblaasfilters. Dit wordt er regelmatig van

afgeklopt en verzameld in vaatjes. Hier wordt een representatief monster genomen.



Figuur 7: Monstername aan de afblaasfilter

6. Monstername-eenheid van het betongranulaat: Een schraper neemt met welbepaalde tussenpozen een bepaalde hoeveelheid betongranulaat en dit wordt verder gemalen tot een stukgrootte van maximaal 5 mm. Hiervan wordt een monster naar het proceslabo gestuurd en de restfractie wordt bewaard voor eventueel secundaire analyse.
7. Toevoertrechter: deze trechter verspreidt het betongranulaat in de opvangcontainer.
8. Weegeenheid die de container weegt en in verbinding staat met de toevoertrechter. Wanneer de container halfvol is wordt de toevoertrechter van richting verwisseld om het betongranulaat gelijkmatig te verdelen.

1.5 ACTINIDEN

1.5.1 ALGEMEEN

89	90	91	92	(93)	(94)	(95)	(96)	(97)	(98)	(99)	(100)	(101)	(102)	(103)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figuur 8: Actiniden

Actiniden zijn de elementen met atoomnummers 89 tot en met 103. In deze reeks wordt de 5f-orbitaal opgevuld. De actiniden lijken niet erg op elkaar maar hebben de eigenschap zeer elektropositief en radioactief te zijn. Ze vervallen uiteindelijk naar lood. Slechts 2 elementen komen nog natuurlijk op aarde voor, nl. thorium en uranium, omdat hun halfwaardetijd enkele miljarden jaren bedraagt. De lagere actiniden worden enkel teruggevonden als vervalproducten van deze nucliden en zouden niet meer voorkomen als ze niet voortdurend door verval geproduceerd werden. De transurane elementen met atoomnummers 93 en hoger komen niet in de natuur voor en kunnen enkel kunstmatig door kernreacties geproduceerd worden.

1.5.2 ACTINIDEN IN BETONSTOF

De meest voorkomende actiniden in het betonstof afkomstig van de ontmanteling op Belgoproces zijn americium, plutonium en uranium. Deze elementen zijn door allerlei verschillende activiteiten in het beton verzeild geraakt. In volgende alinea's worden deze elementen van naderbij bekeken.

Americium met atoomnummer 95 is een zilverachtig wit metaal en werd, naar analogie met europium, genoemd naar het continent Amerika. Het wordt gebruikt in rookmelders als ioniserende bron, als gammastralingsbron in de medische wetenschap en in de glasindustrie voor het nauwkeurig bepalen van de glasdikte.

Plutonium genaamd naar de (toen nog) kleinste planeet van ons zonnestelsel werd in 1940 in Amerika ontdekt. Deze ontdekking werd geruime tijd geheim gehouden in verband met de bouw van de eerste atoombommen in de tweede wereldoorlog. Vroeger werd plutonium voornamelijk toegepast in de kernwapenindustrie, maar momenteel doet het dienst als brandstof in kernreactoren (gemengd met uranium) en als energiebron in ruimtesondes.

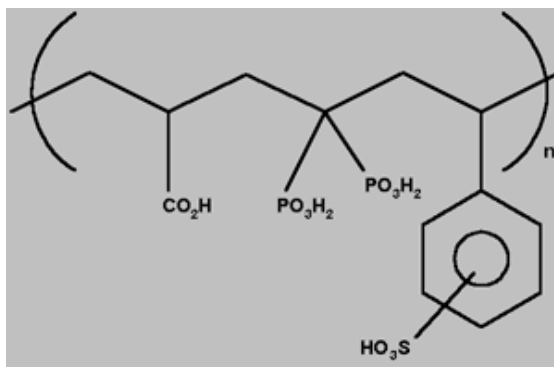
Uranium met atoomnummer 92 werd genoemd naar de planeet Uranus. Het vond ook zijn belangrijkste toepassing in de kernwapenindustrie, maar wordt tegenwoordig vooral gebruikt als brandstof in kernreactoren. Verarmd uranium wordt omwille van zijn enorm hoge dichtheid (65% dichter dan lood!) gebruikt als contragewicht in vliegtuigen en als afscherming tegen radioactieve straling.

1.6 DIPHONIX®

Diphonix® van Eichrom Industries is een gel-type kationhars dat gebruikt wordt voor de selectieve scheiding van metalen. De Research & Development 100 Award winnaar van 1994 wordt succesvol gebruikt in een ruim aantal toepassingen, zoals het verwijderen van metalen uit afvalwater, zuivering van zuren, actiniden-bepaling in verschillende stalen en in de productie van koper.

Het hars is opgebouwd uit een polystyreen/divinylbenzeen matrix en kan beschouwd worden als een bifunctioneel polymeer. Het bevat twee functionele groepen, nl. sulfonzuur- en fosfonzuurgroepen. De hydrofiele sulfonzuurliganden vergemakkelijken de toevoer van metaalionen in de polymeermatrix en verbeteren de uitwisselingskinetica opmerkelijk. Het zijn echter de fosfonzuurgroepen die zorgen voor de unieke selectiviteit van het hars. Deze zijn gevoelig voor het verwijderen van specifieke metalen in de oplossing. De structuur van Diphonix® is in figuur 9 weergegeven.

Opmerkelijk is de zeer sterke affiniteit van Diphonix® voor actiniden. Een eerder uitgevoerde studie (Separation Science and Technology, 1997) wijst uit dat Diphonix® echter ook zeer gemakkelijk Al^{3+} , Ca^{2+} en Fe^{3+} opneemt, matrixcomponenten die zeer veel in betonstof aanwezig zijn. Dit bemoeilijkt het rechtstreekse gebruik bij het extraheren van actiniden uit betonstof. De interfererende monstercomponenten moeten daarom eerst verwijderd of inactief gemaakt worden.



Figuur 9: Structuur van Diphonix

1.7 MICRO DIGEST 401

Micro Digest 401 is een toestel dat speciaal ontworpen is voor de afbraak van stoffen. Deze afbraak gebeurt onder invloed van warmte gegenereerd met behulp van microgolven. Het Micro Digest systeem bestaat uit 3 onderdelen, nl. het Micro Digest toestel zelf, de Aspivap 1P en de elektronische eenheid.

Het Micro Digest toestel is opgebouwd uit een bron die microgolven uitzendt en een glazen buis waarin het af te breken product wordt gebracht. De microgolven kunnen met een maximaal vermogen van 300 Watt geproduceerd worden en zorgen voor een zeer snelle opwarming van het af te breken product. Op deze manier gaat de afbraak veel sneller dan op een gewone verwarmingsplaat.

Het Aspivap 1P toestel is gekoppeld aan het Micro Digest toestel en bestaat uit een systeem van pompen, leidingen en behouders. Het wordt enerzijds gebruikt om vrijgekomen dampen, die eventueel schadelijk kunnen zijn, te neutraliseren en anderzijds om agressieve afbraakproducten aan het proces toe te voegen.

Door met de elektronische eenheid het toestel te programmeren kan de destructie volledig automatisch gebeuren. Er wordt vooraf een programma uitgewerkt om de verschillende stappen in het afbraakproces stuk voor stuk te doorlopen. Op deze manier wordt een zeer arbeidsintensief proces sterk geautomatiseerd.



Figuur 10: Micro Digest (rechts) Aspivap 1P (links) en Elektronische eenheid (vooraan)

1.8 VERSCHILLENDE ACTINIDEN METEN

De onderzochte actiniden (uranium, americium en plutonium) vervallen volgens verschillende reeksen en moeten dus op verschillende manieren geanalyseerd worden. In volgend stuk worden deze 3 actiniden afzonderlijk besproken.

1.8.1 ²⁴¹AMERICIUM

Dit isotoop van americium heeft een halveringstijd van 433 jaar en is een alfa- en laagenergetische gammastraler. De makkelijkste weg om ²⁴¹Am te bepalen is via gammaspectrometrie. Wel moet aandacht geschonken worden aan deze gammastraling, die omwille van zijn lage energie vrij makkelijk intensiteit kan verliezen.

²⁴¹Am bevindt zich in de neptunium vervalreeks waarvan in tabel 1 een deel is weergegeven.

Tabel 1: Neptuniumreeks (gedeelte)

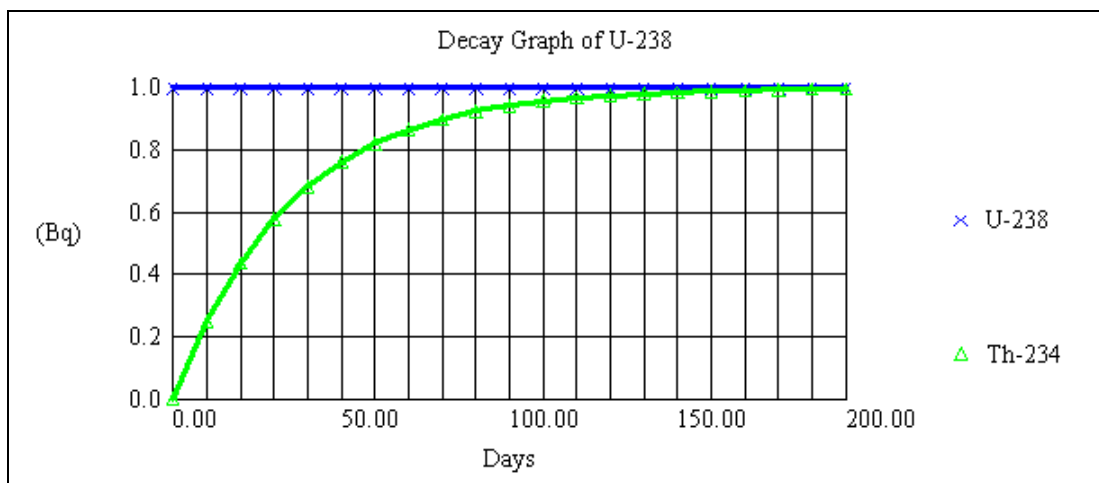
Nuclide	Verval	Halveringstijd	Vervalproduct
²⁴¹ Pu	β^-	14,4 jaar	²⁴¹ Am
²⁴¹ Am	α	432,7 jaar	²³⁷ Np
²³⁷ Np	α	$2,14 \cdot 10^6$ jaar	²³³ Pa

Van de drie onderzochte actiniden is ²⁴¹Am het makkelijkst en betrouwbaarst te analyseren, omdat de specifieke activiteit van dit nuclide vrij hoog is. Daarom wordt in de meeste testen enkel gebruikt gemaakt van deze standaard.

1.8.2 ²³⁸URANIUM

Met een halveringstijd van 4,5 miljard jaar is ²³⁸uranium één van de enige actiniden die nog natuurlijk op aarde voorkomen. Het vervalt via alfaverval naar zijn kortlevende dochter ²³⁴thorium, die op haar beurt via bèta-min- en gammastraling naar ²³⁴proactinium vervalt. Het is aan de hand van deze gammastraling dat ²³⁸uranium wordt geanalyseerd. Na 100 dagen is ²³⁸Uranium in evenwicht (95%) met zijn dochter ²³⁴Thorium (zie figuur 11). Deze verhouding is 1/1 waardoor de ²³⁸U concentratie makkelijk bepaald kan worden aan de hand van het gammaspectrum van ²³⁴Th.

Bij het analyseren van het dochternuclide om de moeder te bepalen is het essentieel dat de dochter kortlevend is ten opzichte van de moeder. Indien dit niet het geval is, zal het evenwicht niet of slechts na zeer lange tijd tot stand komen.



Figuur 11: Nucleair evenwicht tussen ^{238}U en ^{234}Th

^{238}U is deel van de radiumreeks waarvan in volgende tabel een gedeelte is weergegeven.

Tabel 2: Radiumreeks (gedeelte)

Nuclide	Verval	Halveringstijd	Vervalproduct
^{238}U	α	$4,5 \cdot 10^9$ jaar	^{234}Th
^{234}Th	β^-	24 dagen	^{234}Pa
^{234}Pa	β^-	6,7 uur	^{234}U

Door de lage specifieke activiteit zijn grote concentraties aan ^{238}U nodig om deze met voldoende betrouwbaarheid te kunnen analyseren. Dit maakt de analyse ervan vrij moeilijk, waardoor van deze standaard niet zo veel gebruik wordt gemaakt in de uitgevoerde testen.

1.8.3 ^{239}Pu PLUTONIUM

^{239}Pu is een alfastraler met een halfwaardetijd van $2,41 \cdot 10^4$ jaar. Het is een moeilijk te analyseren nuclide omwille van het zeer zwakke doordringingsvermogen van alfastraling. Een dun laagje papier is reeds genoeg om de stralingsintensiteit te doen afzakken of zelfs helemaal te absorberen. Zo blijkt al snel dat de minste monstercomponenten reeds een significante invloed kunnen hebben op de analyse en het bijna onmogelijk is om rechtstreeks de alfastraling te bepalen. ^{239}Pu wordt bepaald met een alfaspectrometer, maar dit is geen makkelijke opdracht.

Het isotoop maakt deel uit van de actiniumreeks waarvan in tabel 3 een gedeelte is weergegeven.

Tabel 3: Actiniumreeks (gedeelte)

Nuclide	Verval	Halveringstijd	Vervalproduct
^{239}Pu	α	$2,41 \cdot 10^4$ jaar	^{235}U
^{235}U	α	$7,04 \cdot 10^8$ jaar	^{231}Th
^{231}Th	β^-	25,5 uur	^{231}Pa

1.9 MEETTOESTELLEN

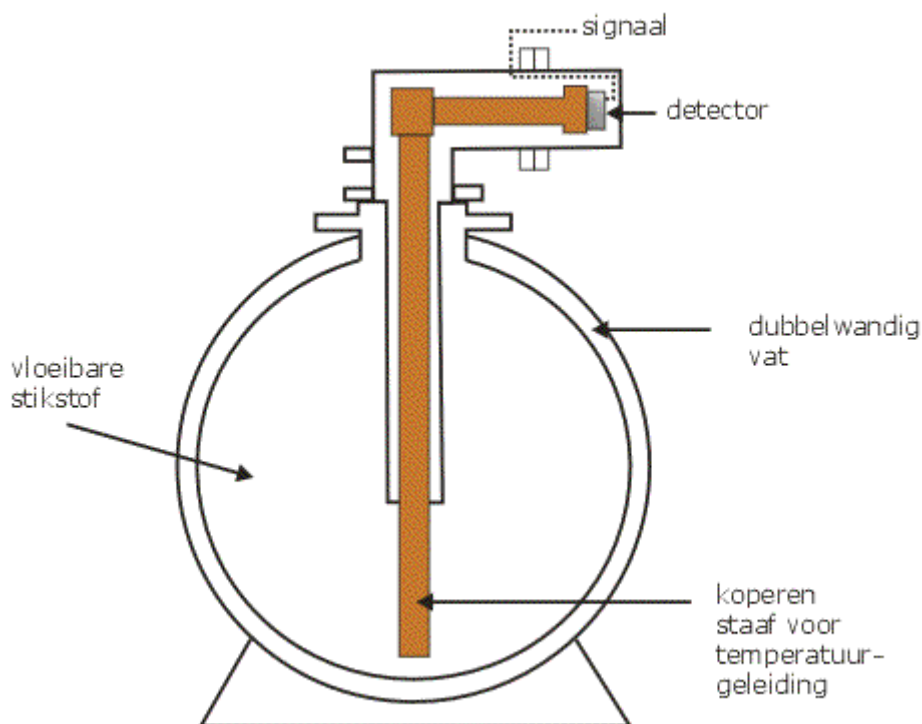
1.9.1 ALGEMEEN

Actiniden kunnen gamma-, alfa- of bètastraling produceren. Aan de hand van deze straling worden ze geanalyseerd. In volgend deel worden de verschillende gebruikte meettoestellen uitvoerig besproken. Aangezien de onderzochte actiniden geen bètastralers zijn, wordt geen toestel om deze straling te analyseren besproken.

De gammaspectrometer wordt gebruikt om de intensiteit van de gammastralen met welbepaalde energie te meten. Met dit toestel wordt dus een spectrum gemeten en kunnen de concentraties aan verschillende gammastralers bepaald worden.

De alfateller is een toestel dat alle inkomende alfadeeltjes telt. De detector kan echter de energieën van de straling niet analyseren. Het resultaat is dus een maat voor het totale aantal alfastralen uitgezonden in welbepaalde tijd.

De alfaspectrometer is geschikt om het aantal alfadeeltjes per energie te meten. Hiermee kan dus ook de alfastraal toegekend worden aan een nuclide, waardoor elk nuclide apart bepaald kan worden.



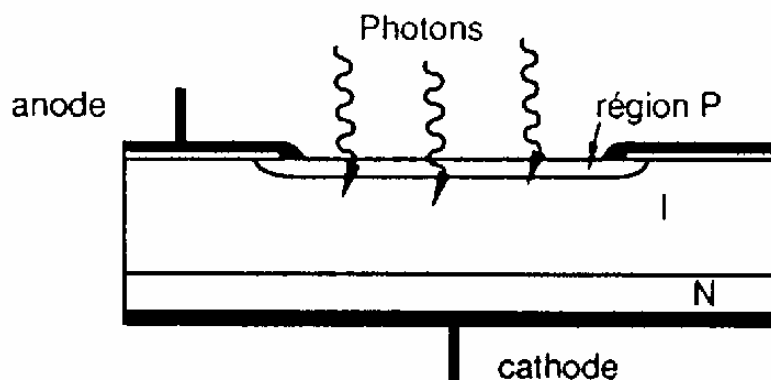
Figuur 12: Gammaspectrometer

1.9.2 GAMMASPECTROMETER

De gammaspectrometer, EG&G Ortec, 92X Spectrum master, wordt gebruikt om de gammastraling bij welbepaalde energieën te meten. Op deze manier kan de concentratie aan verschillende gammastralers bepaald worden.

Het toestel beschikt over een germaniumkristal als detector. Deze behoort tot de groep van de halfgeleiderdetectoren. Sinds het begin van de jaren 60 is van dit soort detectors meer en meer gebruik gemaakt. Halfgeleiderdetectoren kunnen als isolator of als volwaardige geleider voor elektrische stroom optreden. Ze hebben een PIN-structuur (Positief-Intrinsiek-Negatief) en kunnen vergeleken worden met een diode.

Wanneer een foton zijn energie afgeeft in het intrinsieke gebied zal het losgeslagen elektron een gat achterlaten dat zich in vele opzichten als een positief deeltje gedraagt. Dit losgeslagen elektron slaat op zijn beurt in zeer korte tijd ($<10^{-8}$ s) een reeks andere elektronen los (en maakt een overeenkomstig aantal gaten). Deze positieve gaten en negatieve elektronen bewegen zich onder invloed van een aangelegd elektrisch veld naar de negatieve en respectievelijk positieve elektrode en veroorzaken zo een stroomstoot. Deze stroomstoot wordt geregistreerd en is recht evenredig met de geabsorbeerde energie.

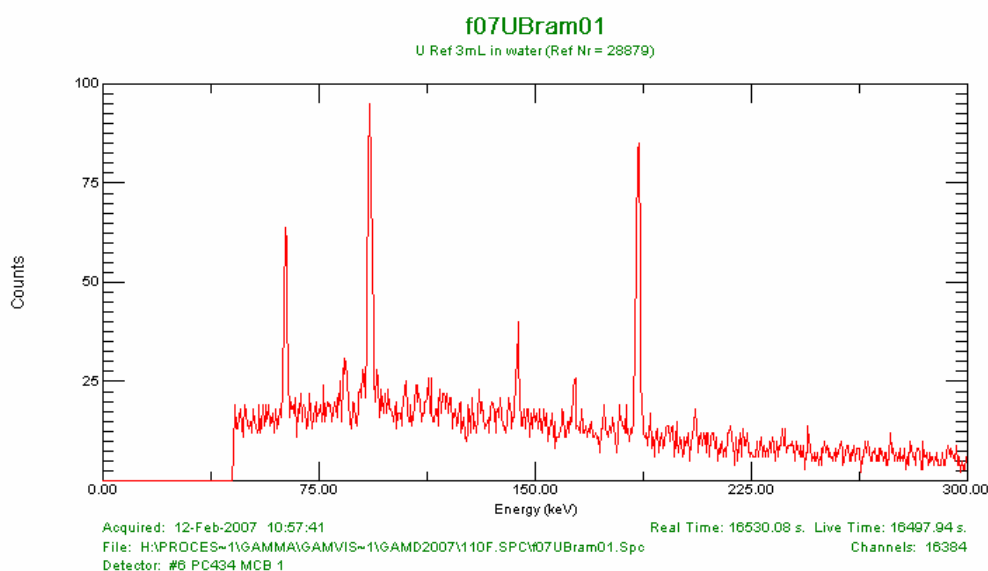


Figuur 13: PIN-structuur

Germanium wordt gebruikt omdat het aantal geproduceerde elektronen per energie-eenheid zeer gunstig ligt. De detector moet sterk gekoeld worden omdat bij kamertemperatuur reeds spontaan elektronen vrijkomen. Deze spontaan vrijkomende elektronen veroorzaken een constante stroom, wat de gevoeligheid voor kleine signalen afkomstig van invallende straling negatief beïnvloedt. De koeling wordt gerealiseerd door een koperen staaf (cold finger) die het kristal gedeeltelijk omhult, onder te dompelen in het koelmedium. Dit koelmedium is meestal vloeibare stikstof.

Het germaniumkristal wordt in een vacuüm behuizing ingebouwd. Dit vacuüm heeft twee redenen, nl. thermische isolatie en elektrische isolatie, omdat een relatief hoge elektrische spanning aangelegd moet worden. Het vacuüm wordt éénmaal opgebouwd bij de productie en daarna gedeeltelijk in stand gehouden door moleculaire zeven. Door hun groot absorberend vermogen zullen alle gassen die doordringen in de vacuümkamer verwijderd worden en zo wordt een langere levensduur van het vacuüm gerealiseerd.

In figuur 14 is het gammaspectrum van ^{238}U als voorbeeld weergegeven.



Figuur 14: Gammaspectrum van ^{238}U standaard

1.9.3 ALFATELLER

De gebruikte alfateller (EG&G Ortec) is een toestel ontworpen om het aantal invallende alfadeeltjes te tellen. Het is echter niet gevoelig aan de energie waarmee de straling invalt. Elk invallend alfadeeltje zorgt voor een puls die geteld wordt. Betrouwbare resultaten kunnen reeds na een half uur bekomen worden (3 analyses van 10 minuten).

Dit toestel is uitermate geschikt om rendementen bij extractie van actiniden te meten, alsook voor metingen van stalen die slechts één alfastraler bevatten. Het is echter niet geschikt voor het bepalen van verschillende alfastralers in één medium. Om onderscheid in energie van de alfastralers te maken is de alfaspectrometer ontworpen. Voordeel van de alfateller tegenover de alfaspectrometer is een veel kortere analysetijd. Bij de alfateller duurt een analyse slechts 30 minuten (3 analyses van 10 minuten), tegenover een tijd van 8 uur voor de alfaspectrometer (in volgend deel besproken).

De alfateller is een scintillatieteller en beschikt over een zinksulfide detector. Dit is een anorganisch scintillatiekristal en werkt in feite als een halfgeleider. Wanneer een geladen deeltje door het kristal gaat, interageert het met de valentie-elektronen. Een elektron wordt losgeslagen en laat een positief ion (gat) achter. Wanneer dit losgeslagen elektron terugvalt in de positieve holte wordt een lichtflits uitgezonden.

Deze lichtflits zal eerst een reeks absorpties en emissies ondergaan in het kristal alvorens uit de scintillator te treden. Deze reeks verhoogt het gevaar dat de afgegeven energie zal opgeslorpt worden door een niet-luminescerende overgang en dat de afgegeven energie dus zal omgezet worden in warmte.

Door het toevoegen van een kleine 'onzuiverheid', ook wel een activator genoemd, kan het emissiespectrum van het zuivere basiskristal verschillend worden van het absorptiespectrum. Op deze manier is de kans dat de uitgezonden energie geabsorbeerd wordt door omliggende atomen veel kleiner. Zo zal deze energie dus rechtstreeks de detector bereiken zonder opgeslorpt te worden door naburige atomen.

Zinksulfide-kristallen worden verontreinigd met 0,01 à 0,1 % koper of zilver. Ze zijn uitstekend geschikt voor de detectie van alfadeeltjes en andere relatief zware geladen deeltjes zoals protonen en deutronen. Hoewel zinksulfide uitstekend stralingsenergie

van geladen deeltjes in licht omzet, is de gemeten lichtenergie niet evenredig met die van de energie van de invallende alfastralen. Daardoor is zinksulfide als detector niet geschikt voor spectrometrie.

Voorbeeldberekening van alfa-activiteit:

Achtergrondmeting:

Standaard: ^{241}Am standaard 297 Bq op 6-11-91

Tabel 4: Resultaten alfatotaal-meting

	Cts/10 min		Cts/10 min
	38		67496
	46		67423
	42		67395
Gemiddelde	42	Gemiddelde	67438

Standaard corrigeren voor achtergrond:

Gemiddelde standaard counts/10 min – Gemiddelde achtergrond counts/10 min =
Gemiddelde standaard netto counts/10 min

$67438 \text{ cts/10 min} - 42 \text{ cts/10 min} = 67396 \text{ counts/10 min} = 112 \text{ counts/s}$

Efficiëntie = Gemiddelde standaard netto counts/s / Theoretische activiteit
 $= 112 \text{ counts/s} / 297 \text{ Bq}$
 $= 0,388$ of 38,8%

De gemeten waarden van de geanalyseerde stalen moeten gedeeld worden door de efficiëntie om de werkelijke activiteit te bepalen.

Voorbeeld:

Gemiddelde gemeten waarde = 200 cts/10 min = 0,333 cts/s

Gemiddelde gemeten waarde / efficiëntie = Reële waarde
 $0,333 \text{ cts/s} / 0,388 = 0,859 \text{ Bq}$

Detectielimiet = $2\sqrt{(2 \cdot \text{Achtergrondactiviteit})} = 0,37 \text{ Bq}$

1.9.4 ALFASPECTROMETER

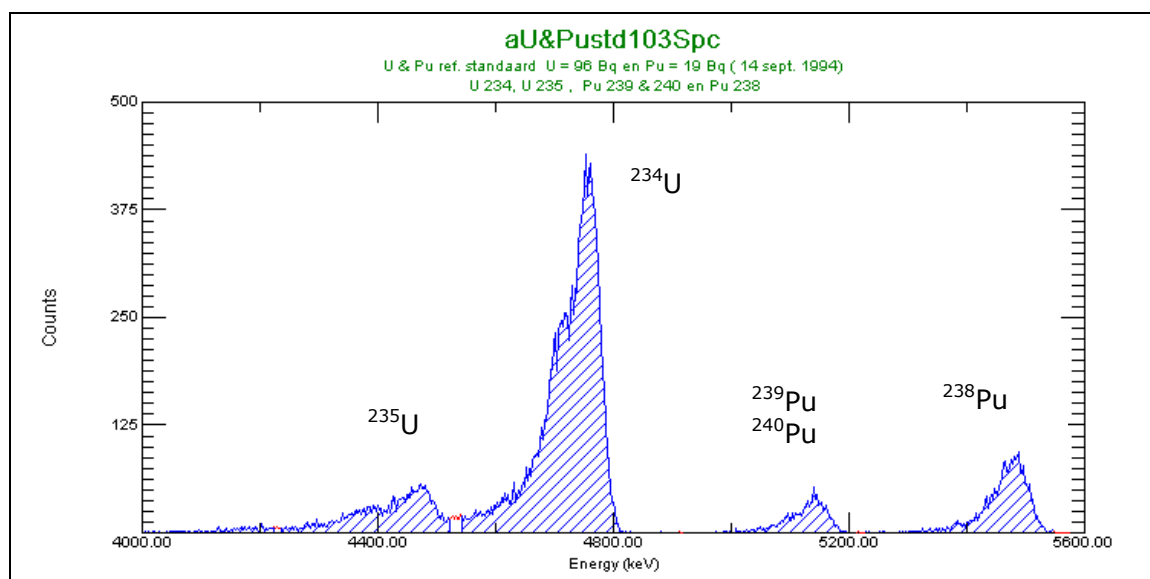
De gebruikte alfaspectrometer (EG&G Ortec Soloist Alpha Spectrometer 4001M) is geschikt om het aantal alfadeeltjes van welbepaalde energieën te meten. Vermits de energie van de alfadeeltjes typisch is voor elk nuclide kunnen de concentraties aan verschillende alfastralers via de spectrometer bepaald worden.

Het toestel beschikt over een PIPS-detector (Passivated, Implanted, Planar, Silicon). Deze detectoren zijn gebaseerd op halfgeleidertechnologie (zie gammaspectrometer). Door hun extreem dun ingangsvenster kunnen PIPS-detectoren gebruikt worden voor alfa- en bètametingen. Aangezien zware deeltjes (zoals alfadeeltjes) veel energie per lengte-eenheid verliezen, is het extreem dunne ingangsvenster een belangrijke vereiste. De detector is opgesteld in een vacuümkamer waarin het te meten monster wordt gebracht. Enkele centimeter lucht is immers al voldoende om alfastralen te verzwakken of tegen te houden.



Figuur 15: PIPS-detectoren

De belangrijkste pluspunten van PIPS-detectoren zijn een zeer goede efficiëntie en resolutie ook bij hoge telsnelheden. Ook de zeer lage achtergrond voor alfastraling is een enorm voordeel. Dankzij deze goede eigenschappen hebben de PIPS-detectoren het mogelijk gemaakt om aan alfaspectrometrie te doen.



Figuur 16: Alfaspectrum ^{234}U , ^{235}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu en ^{240}Pu standaard

2 METHODE

2.1 OORSPRONKELIJKE METHODE

2.1.1 INLEIDING

De methode om het betonstof afkomstig van de nucleaire ontmanteling te analyseren is gebaseerd op een rechtstreekse meting. Deze werkwijze is nog steeds in gebruik bij Belgoproces en wordt uitgebreid besproken.

2.1.2 STAALBEHANDELING

Het beton dat bij de afbraak van radioactief besmette gebouwen vrijkomt wordt in de betonbemonsteringsinstallatie gebroken tot fijne korrels. Hier worden stalen genomen van twee fracties, nl. van het gebroken materiaal (korrelgrootte kleiner dan 5 mm) en van het vrijgekomen stof (korrelgrootte kleiner dan 0,5 mm) dat in de blaasfilter opgevangen wordt. Deze twee stalen worden op een aparte wijze behandeld en op radioactiviteit gemeten.

De betongranulaten komen in het labo binnen in potten van ongeveer 5 liter. Dit beton wordt in een automatische staalverdeler gebracht die het staal willekeurig in 10 gelijkwaardige fracties verdeelt. Van hieruit wordt met één substaal verder gewerkt. Dit wordt gemalen tot een diameter van maximum 0,3 mm in een 'grove' kaakbreker. Het verfijnde substaal wordt opnieuw in de staalverdeler verdeeld. Hiervan wordt weer 1 substaal gemalen in een mortiermolen tot een maximale korrelgrootte van 0,1 mm.

Van dit fijngemalen betonstof wordt dan een telplaatje gemaakt. Dit is een rond, roestvrij stalen plaatje met een diameter van 114 mm waarop dubbelzijdige kleefband bevestigd is. Hierop wordt dan een exact gekende massa betonstof aangebracht. Van dit plaatje wordt de totale alfa- en bèta-activiteit gemeten.

Van de overgebleven betongranulaten wordt ongeveer 2,5 L in een grote Marinelli (volledig ronde U-vormige kunststoffen pot zoals op figuur 17 te zien is) gebracht en hiervan wordt de gamma-activiteit gemeten.



Figuur 17: Doorsnede van een Marinelli over de detector geplaatst

Het betonstof afkomstig van de afblaasfilter komt in het labo aan in potten van ongeveer 5 liter. Het wordt in de automatische staalverdeler verdeeld in 10

gelijkwaardige delen. Naargelang de hoeveelheid staal dat beschikbaar is wordt een meetgeometrie¹ gekozen en wordt de gamma-activiteit van het staal gemeten.

2.1.3 DISCUSSIEPUNTEN

Uit ervaring weet men dat het fijnste stof in verhouding de meeste activiteit bevat. Bij het fijnmalen van de betongranulaten worden niet alle brokstukjes even fijn gemalen. Vooral de natuurlijke gesteenten die niet radioactief zijn worden moeilijker fijn gemaakt. De grovere deeltjes zijn zwaarder en blijven niet plakken op het telplaatje. Hierdoor wordt het fijne stof dat in verhouding meer activiteit bevat niet naar werkelijke waarde verdund en wordt een te hoge activiteit gemeten.

Het is de bedoeling dit probleem te omzeilen door een uitloging uit te voeren op het betonstof. Hierbij worden de actiniden alsook een deel andere componenten in een salpeterzuuroplossing gebracht. Vanuit deze oplossing kunnen dan de storende matrixcomponenten verwijderd of inactief gemaakt worden, of kunnen de actiniden selectief geëxtraheerd worden. Op basis van deze 3 technieken kan een methode ontwikkeld worden om de actiniden te bepalen in 'ideale' omstandigheden.

2.2 UITLOGING VAN BETONSTOF

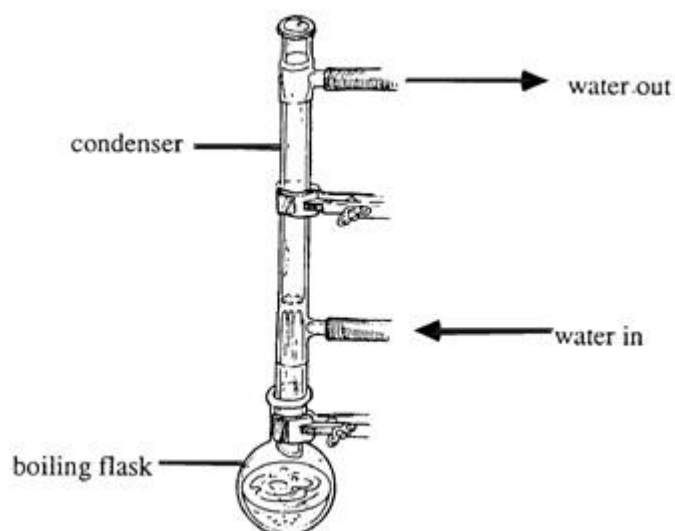
2.2.1 INLEIDING

Bij de uitloging ondergaat betonstof een agressieve behandeling met salpeterzuur. Het is de bedoeling om op deze manier alle aanwezige actiniden in oplossing te brengen. Door de behandeling komen ook andere componenten, zoals bv. calcium, aluminium en ijzer, in oplossing. Deze elementen kunnen storend werken in volgende stappen.

2.2.2 WERKWIJZE

Het uitlogen van betonstof wordt op volgende wijze uitgevoerd. Weeg ongeveer 50 gram betonstof af en breng dit in een kolf. Voeg Daaraan 150 mL salpeterzuur van 3 mol/L toe. Laat het mengsel een zestal uur refluxeren en hevig roeren. Filtreer de nog aanwezige vaste stof af op een Büchnerfilter en spoel grondig na met salpeterzuur van 1 mol/L. Breng het filtraat over in een maatkolf van 250 mL en leng aan met salpeterzuur van 1 mol/L tot aan de maatstreep.

¹ Meetgeometrie kan zijn: 100 mL meetpotje, 250 mL meetpotje of een Marinelli.



Figuur 18: Uitloggen van betonstof

2.2.3 SAMENSTELLING BETONSTOF

Bij de uitloging van betonstof komen verschillen componenten mee in oplossing. Hierop is een ICP (Inductive Coupled Plasma) analyse uitgevoerd waarvan de resultaten in tabel 5 zijn weergegeven.

Tabel 5: ICP-analyse van uitgelooft betonstof

Element	c (mg/L)
Al	1900
Ca	11876
Cu	46
Fe	2450
Mg	452
Mn	67
P	47
S	507
Si	80
Sr	52
Ti	47
Zn	35

Hierbij valt op dat een uitgelooft betonmonster vooral veel calcium, aluminium en ijzer bevat. Deze elementen zijn storende factoren bij het meten van de actiniden en bij de extractie ervan. Ze worden immers ook opgenomen door Diphonix® en verhinderen zo de actiniden om volledig geëxtraheerd te worden. Deze elementen moeten verwijderd of inactief gemaakt kunnen worden om een reproduceerbare meetmethode te ontwikkelen.

Het inactief maken van deze elementen kan op verschillende manieren gebeuren. Zo kunnen stoffen worden toegevoegd die met de componenten reageren zodat ze geen storende werking meer hebben. Ze kunnen ook neergeslagen worden, maar dat houdt het risico in dat actiniden in deze neerslag ingesloten kunnen worden. In een laatste geval kunnen de storende componenten verwijderd worden op basis van hun oplosbaarheid bij welbepaalde pH. Wanneer de actiniden kwantitatief neergeslagen zijn kunnen de storende componenten die nog in oplossing zijn verwijderd worden en vice versa.

2.2.4 GEBRUIK VAN UITGELOOGD BETONSTOF

Met dit mengsel wordt verder gewerkt in de volgende tests. Het betonstof gebruikt voor de uitloging kan al dan niet besmet zijn met actiniden. In dit onderzoek is het werkelijke gehalte van de actiniden niet belangrijk, aangezien in de testen toch altijd nog een gekende actinidestandaard wordt toegevoegd.

Het uitgeloopte betonstof wordt in volgende testen aan de standaard toegevoegd om na te gaan of de matrixcomponenten de extractie van actiniden met Diphonix® kunnen beïnvloeden en in welke mate dit gebeurt. Indien een storende invloed wordt vastgesteld zal gezocht worden naar methoden om de interferenties te verminderen of te elimineren.

2.3 TEST: VERSCHILLENDE ACTINIDEN

2.3.1 INLEIDING

Doel van deze testen is om de werking van Diphonix® te controleren. Extraheert Diphonix® wel degelijk actiniden (Am, Pu, U) uit oplossing? De testen zijn uitgevoerd op 3 vloeibare actinidestandaarden in zuur midden. Hier is nog geen uitgeloopt betonstof aan toegevoegd. Deze test is op kleine schaal uitgevoerd en het volume actinidestandaard bedraagt maximaal 5 mL.

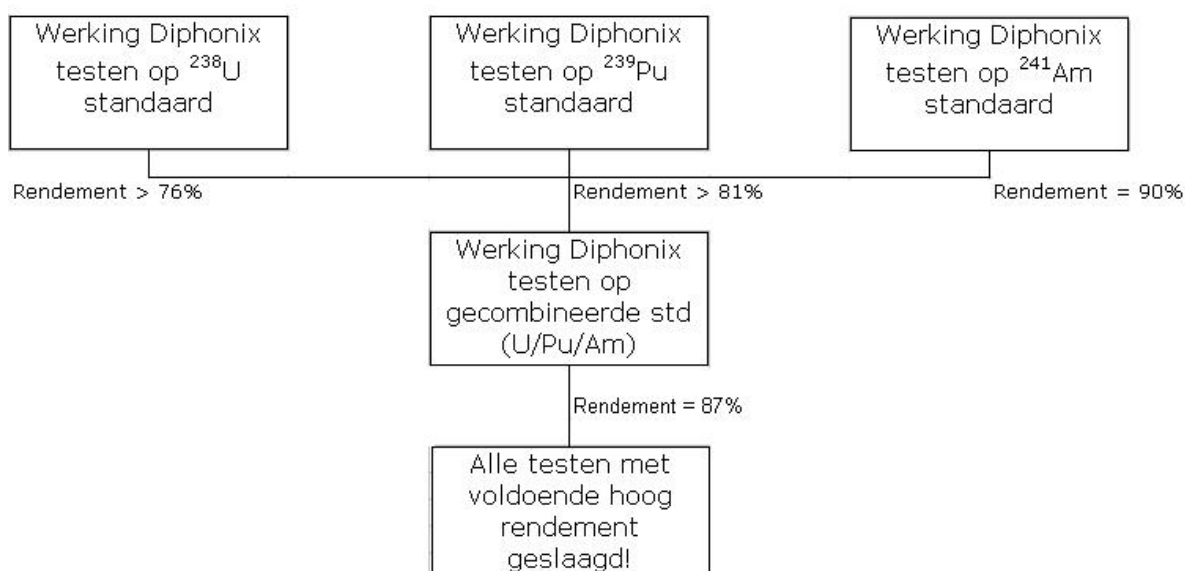
2.3.2 WERKWIJZE EN RESULTATEN

Op $^{241}\text{americium}$, $^{239}\text{plutonium}$ en $^{238}\text{uranium}$ (3 verschillende actiniden) werd een extractie uitgevoerd volgens volgende werkwijze:

- Breng een gekend volume van de betreffende standaard in een 20 mL meetpotje. Leng aan tot 20 mL en meet de radioactiviteit. Dit is de referentie;
- Voeg 0,5 g Diphonix® (vaste stof) aan de standaard toe en roer hevig gedurende 45 minuten;
- Centrifugeer 1 à 2 minuten;
- Neem een gekende hoeveelheid heldere, bovenstaande laag af en breng dit in 20 mL meetpotje. Leng aan tot 20 ml en meet ook van dit potje de radioactiviteit.

Aan de hand van de activiteit die zich nog in de oplossing bevindt (en dus niet door Diphonix® is opgenomen), wordt het rendement van de extractie berekend.

De resultaten van deze methode zijn weergegeven in figuur 19.



Figuur 19: Resultaat test op verschillende actiniden

2.3.3 BESLUIT

In een eerste test op ^{238}U uranium is een rendement van meer dan 76% teruggevonden. Op ^{239}Pu plutonium werd de extractie uitgevoerd met een rendement van meer dan 81% en op ^{241}Am americium met een rendement van 90%. In een laatste test werd een extractie uitgevoerd op een gecombineerde (^{238}U , ^{239}Pu en ^{241}Am) standaard die met de alfateller op totale alfastraling gemeten werd. Hierbij was na de extractie met Diphonix® 87% van de alfastralers uit de oplossing verdwenen.

Met deze test is aangetoond dat Diphonix® americium, plutonium en uranium uit een oplossing kan extraheren. In volgende testen is nagegaan welke de rendementen zijn als uitgeloozd betonstof samengevoegd wordt met de standaard. Een mogelijke storende werking door de matrixcomponenten bij de extractie van de actiniden op Diphonix® wordt nagegaan en de methode zal geoptimaliseerd worden om de interferenties te minimaliseren.

2.4 TEST: METHODE OP KLEINE SCHAAL

2.4.1 INLEIDING

In vorige test werd bewezen dat Diphonix® wel degelijk de onderzochte actiniden uit een oplossing extraheert. In de volgende testen wordt voor de eerste keer een oplossing van uitgeloozd betonstof toegevoegd. Het is de bedoeling om stap voor stap het rendement op te schroeven tot 85% of meer. Rendementen worden berekend door vergelijking van de radioactiviteit gemeten in de heldere (gecentrifugeerde) oplossing met de radioactiviteit van de referentie. Zo is duidelijk welke fractie aan actiniden zich nog in de oplossing bevindt en dus niet geëxtraheerd is met Diphonix®.

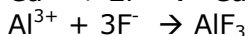
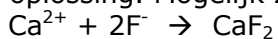
Deze testen zijn op kleine schaal uitgevoerd, dit wil zeggen dat de volumes (americium standaard + uitgeloozd betonstof) nooit meer dan 6 mL bedragen. Op deze manier kan het effect van de storende matrixcomponenten reeds vastgesteld worden. In deze en volgende testen wordt vooral gebruik gemaakt van de ^{241}Am standaard, omdat deze het makkelijkst en betrouwbaarst te analyseren is.

2.4.2 WERKWIJZE EN RESULTATEN

In een eerste test is 5 mL ^{241}Am standaard (23,5 Bq/mL) behandeld met 0,5 g Diphonix®. Dit leverde een rendement van 80% op. In een volgende stap is 4 mL oplossing van uitgeloogd betonmonster en 2 mL ^{241}Am standaard ook behandeld met 0,5 g Diphonix®. Hiermee werd de storende werking van de matrixcomponenten aangetoond, want het rendement was nu nog slechts 56%.

Om het lage rendement te verbeteren zijn twee verschillende werkwijzen toegepast:

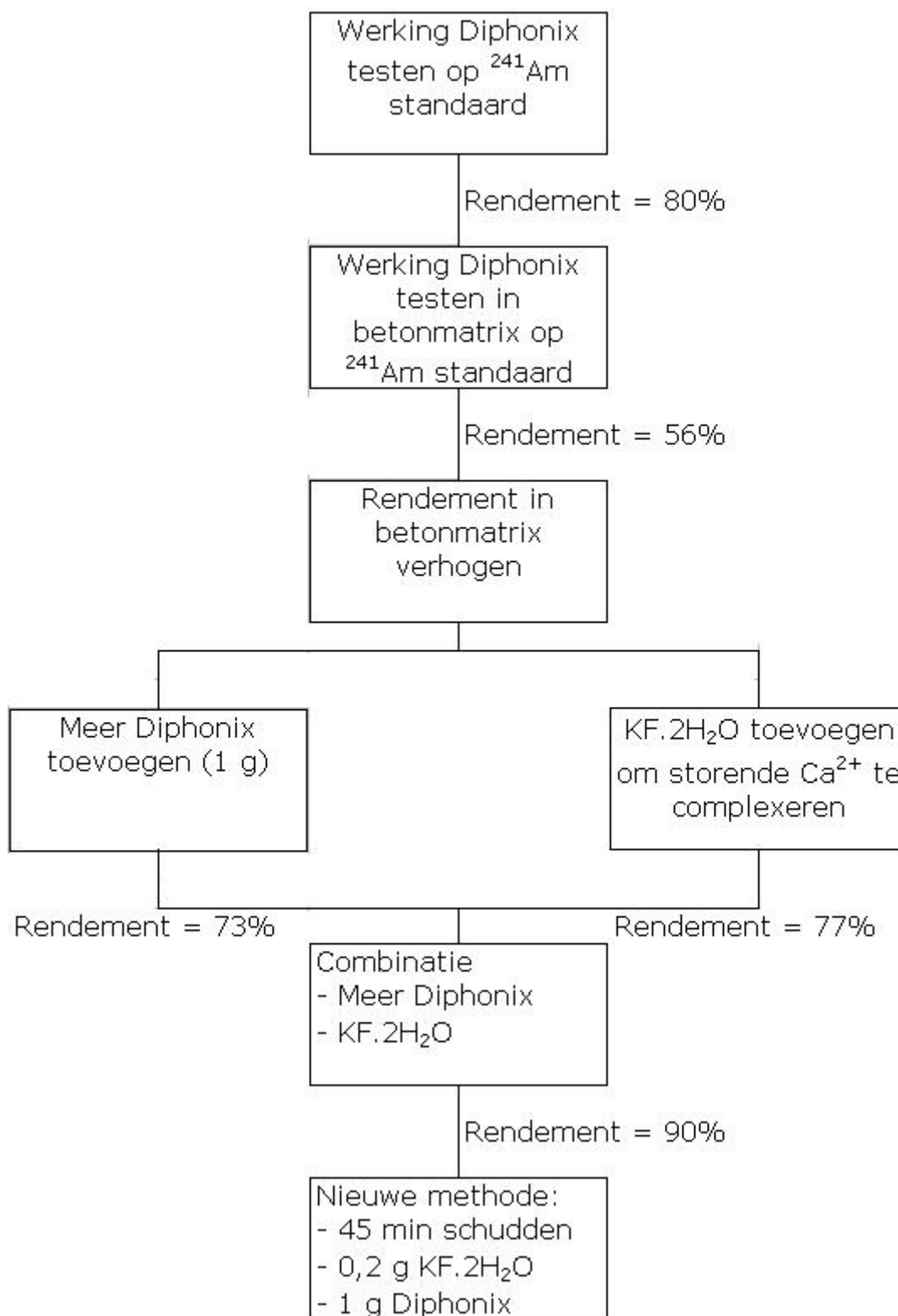
- Toevoegen van meer Diphonix® (1 g): Door het verdubbelen van de hoeveelheid Diphonix® is een rendement van 73% bekomen.
- Toevoegen van $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Door het toevoegen van 0,2 g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is het rendement verhoogd tot 77%. Er is duidelijk vorming van witte neerslag in de oplossing. Mogelijk zijn volgende reacties opgegaan:



...

In een laatste test zijn de 2 vorige wijzigingen samengebracht. In deze test is aan 4 mL uitgeloogd betonmonster en 2 mL ^{241}Am standaard (23,5 Bq/mL) 0,2 g $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ toegevoegd alvorens een extractie met 1 g Diphonix® uit te voeren. Volgens deze werkwijze is de americiumextractie uitgevoerd met een rendement van 90%.

In figuur 20 zijn de resultaten schematisch weergegeven.



Figuur 20: Resultaat ^{241}Am test in betonmatrix om rendement te verhogen

2.4.3 BESLUIT

In de laatste test is de extractie van americium met Diphonix® uitgevoerd met een rendement van 90%. Dit rendement is echter wel met een korrel zout te nemen. Door de vorming van de witte neerslag met $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kan een deel van het americium in de neerslag ingesloten zijn in plaats van geëxtraheerd te zijn door Diphonix®.

De toegepaste methode kan als volgt samengevat worden:

- 2,0 mL ^{241}Am standaard ($\pm 23,5$ Bq/ml);
- 4,0 mL oplossing van uitgelopen betonmonster;
- 1 g Diphonix®;
- 0,2 g $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

- 45 minuten intensief roeren;
- 1 à 2 minuten centrifugeren;
- 3,0 mL heldere laag in 20 mL meetpotje;
- Meetpotje aanlengen met 17,0 mL demi water;
- Gamma activiteit bepalen.

In een volgende reeks testen wordt gestreefd naar een opschaling van de methode. Hierbij is het de bedoeling om met een volume van minstens 50 mL uitgelopen betonstaal te starten en een zo hoog mogelijk rendement in de extractie van actiniden met Diphonix® te verkrijgen.

2.5 TEST: OPSCHALING EN VERSCHILLENDE COMPLEXEERMIDDELEN VOOR STORENDE COMPONENTEN

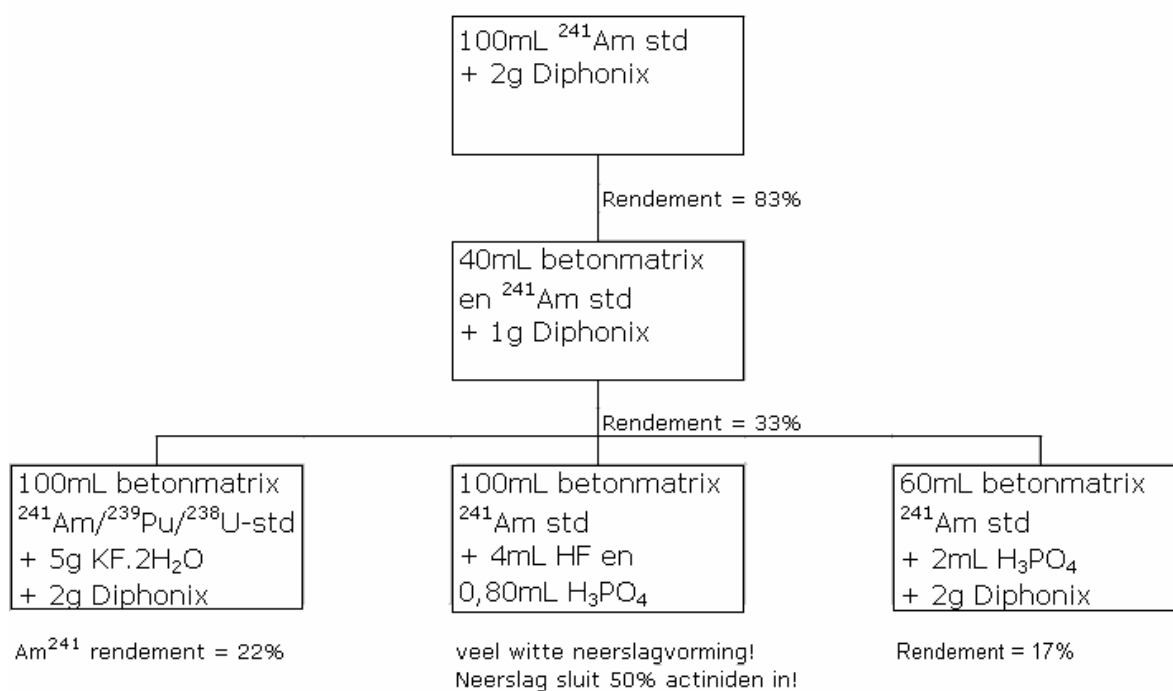
2.5.1 INLEIDING

De eerste testen werden op zeer kleine schaal uitgevoerd. Het is de bedoeling om het volume uitgelopen betonmonster te brengen tot minimum 50 mL, aangezien de concentratie aan actiniden hierin vrij laag en moeilijk op te sporen is. Er moet dus een voldoende groot volume uitgelopen betonstof genomen worden om aan de detectielimieten te voldoen. Dit brengt als moeilijkheid mee dat de matrixcomponenten een belangrijkere rol spelen.

Doel van deze test is dan ook om een zo hoog mogelijk rendement van de extractie van actiniden met Diphonix® te bekomen. Omwille van de grote invloed van de storende componenten (vooral Ca, Al en Fe, die ook op Diphonix® binden) worden verschillende verbindingen toegevoegd om de storende componenten 'onschadelijk' te maken. Het is dus de bedoeling om hiermee verbindingen te vormen die weinig of geen affiniteit voor Diphonix® vertonen.

Om deze matrixcomponenten onschadelijk te maken is gebruik gemaakt van $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 (conc) en HF (conc).

2.5.2 WERKWIJZE EN RESULTATEN



Figuur 21: Verschillende complexeermiddelen

In deze testen is vooral gebruik gemaakt van de ^{241}Am standaard omdat deze vrij makkelijk te analyseren is op gamma-activiteit. Bij de opschaling is de roertijd van 45 minuten naar 5 uur verlengd, omdat de roerintensiteit in deze stalen veel minder groot is.

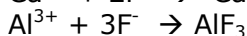
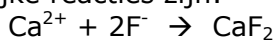
In een eerste test is 100 mL met een gekende ^{241}Am concentratie gedurende 5 uur geroerd met 2 g Diphonix®. Dit is dan gecentrifugeerd en 20 mL van de heldere laag is op radioactiviteit gemeten. Op basis van de ^{241}Am concentratie in de heldere oplossing (^{241}Am dat niet geëxtraheerd is) is het rendement van de extractie met Diphonix® berekend. Het rendement is 83%.

In een tweede test is een oplossing van uitgelooft betonmonster aan een ^{241}Am standaard toegevoegd. Het totale volume is hier ongeveer gehalveerd, alsook de toegevoegde massa Diphonix®. Dit is gedurende 5 uur goed geroerd. Daarna is het mengsel gecentrifugeerd en 20 mL heldere laag is op radioactiviteit gemeten. Op deze basis is een rendement van slechts 33% vastgesteld.

In de volgende 3 testen zijn verschillende stoffen toegevoegd om met de storende componenten verbindingen te vormen die de extractie van actiniden met Diphonix® niet of minder zouden hinderen.

In een eerste test is de methode die uitgewerkt is op kleine schaal, op grote schaal toegepast. Deze test is op 100 mL uitgelooft betonmonster met een gekende, toegevoegde ^{241}Am , ^{239}Pu en ^{238}U concentratie uitgevoerd. $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is toegevoegd als complexeermiddel.

Mogelijke reacties zijn:

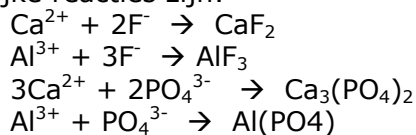


...

Slechts 22% van de actiniden is uit de oplossing verwijderd. Dit kan gebeurd zijn door extractie met Diphonix® of de actiniden kunnen ook ingesloten zijn in de gelachtige witte neerslag. De resultaten van deze test laten te wensen over.

In een tweede test is aan 100 mL uitgeloozd betonstof met een gekende toegevoegde concentratie aan ^{241}Am , 4 mL geconcentreerd waterstoffluoride en 0,80 mL geconcentreerd fosforzuur toegevoegd.

Mogelijke reacties zijn:

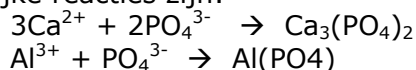


...

Toevoegen van HF en H_3PO_4 resulteert ogenblikkelijk in de vorming van zeer veel witte neerslag. Omdat uit de vorige proef bleek dat actiniden ingesloten kunnen zijn in de neerslag is in dit experiment geen Diphonix® gebruikt. De oplossing is wel gecentrifugeerd en 20 mL heldere oplossing is op gamma-activiteit gemeten. Hierbij is vastgesteld dat reeds 50% van het americium uit de oplossing verdwenen is. De neerslag heeft dus wel degelijk zeer veel americium ingesloten, wat deze methode ongeschikt maakt voor een goede extractie met Diphonix®.

In een laatste test is 60 mL uitgeloozd betonmonster met een toegevoegde, gekende concentratie aan ^{241}Am behandeld met 2 mL geconcentreerd fosforzuur.

Mogelijke reacties zijn:



...

Hierbij is zeer weinig witte neerslag gevormd. Dan is 2 g Diphonix® toegevoegd en is het geheel gedurende 5 uur goed geroerd. Na centrifugeren is 20 mL heldere laag op gamma-activiteit gemeten en is een rendement van slechts 17% vastgesteld.

2.5.3 BESLUIT

In geen enkele van de tests is een bevredigend resultaat bekomen. Geen van de drie toegevoegde stoffen elimineert de storende componenten voldoende, waardoor de rendementen van de actinidenextractie met Diphonix® te wensen over laten.

In een volgende reeks testen is het de bedoeling de concentratie aan storende componenten (vooral Al, Ca en Fe) op te volgen bij wijziging van de pH. Op deze basis zou een scheiding gemaakt kunnen worden indien de actiniden bij bepaalde pH neergeslagen zijn en er zich nog storende componenten in oplossing bevinden of vice versa.

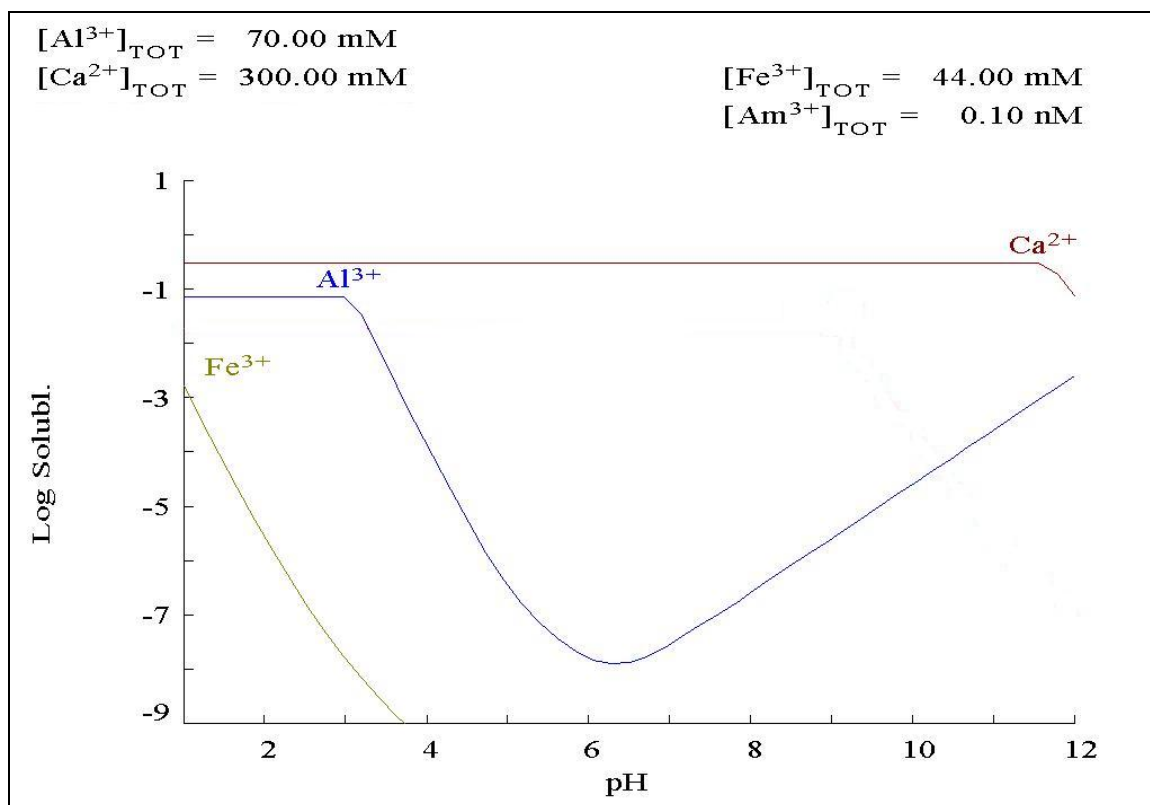
2.6 TEST: CONCENTRATIE STORENDE COMPONENTEN OPVOLGEN BIJ WIJZIGING VAN DE PH

2.6.1 INLEIDING

Doel van deze reeks testen is om op basis van de oplosbaarheid van de storende componenten en de actiniden bij welbepaalde pH-waarde een scheiding te verwezenlijken. Dit kan wanneer de actiniden kwantitatief neergeslagen zijn en er nog storende componenten in oplossing zijn, of wanneer alle actiniden nog in oplossing zijn en de storende componenten onder de vorm van neerslag verwijderd kunnen worden.

Met een simulatieprogramma genaamd Hydramedusa is de oplosbaarheid van de verschillende componenten bij welbepaalde pH gesimuleerd (zie figuur 22). De concentraties zijn berekend met behulp van de ICP-analyse van een uitgeloozd betonmonster. Op basis van de simulatie blijkt duidelijk dat calcium vrijwel bij elke pH zeer oplosbaar is en ook aluminium heeft een vrij hoge oplosbaarheid bij hoge pH. De

americium concentratie is echter te klein t.o.v. de anderen en is op deze grafiek niet zichtbaar. Daarom wordt in volgende testen onderzocht bij welke pH americium kwantitatief neergeslagen of nog in oplossing is om op deze manier een scheiding te verwezenlijken.



Figuur 22: Oplosbaarheidscurve van Al, Fe, Ca en Am

In een reeks testen is de concentratie aan americium en aan storende componenten (Ca, Al en Fe) opgevolgd naarmate bij geleidelijk toenemende pH.

2.6.2 WERKWIJZE EN RESULTATEN

De uitgevoerde werkwijze kan als volgt worden samengevat:

- 55 mL uitgeloogd betonmonster;
 - 5 mL ^{241}Am standaard (23,5 Bq/mL);
 - NaOH (conc) toevoegen tot pH = 8;
- Er wordt veel witte en bruine neerslag gevormd
Mogelijke reacties:
- $$\begin{aligned} \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- &\rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \\ \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- &\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \\ \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- &\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \\ \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- &\rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \\ &\dots \end{aligned}$$
- Oplossing grondig centrifugeren en 20 mL heldere, bovenstaande laag op gamma activiteit meten.

De ^{241}Am activiteit in 20 mL heldere laag = 0,6Bq (\cong 0 Bq)

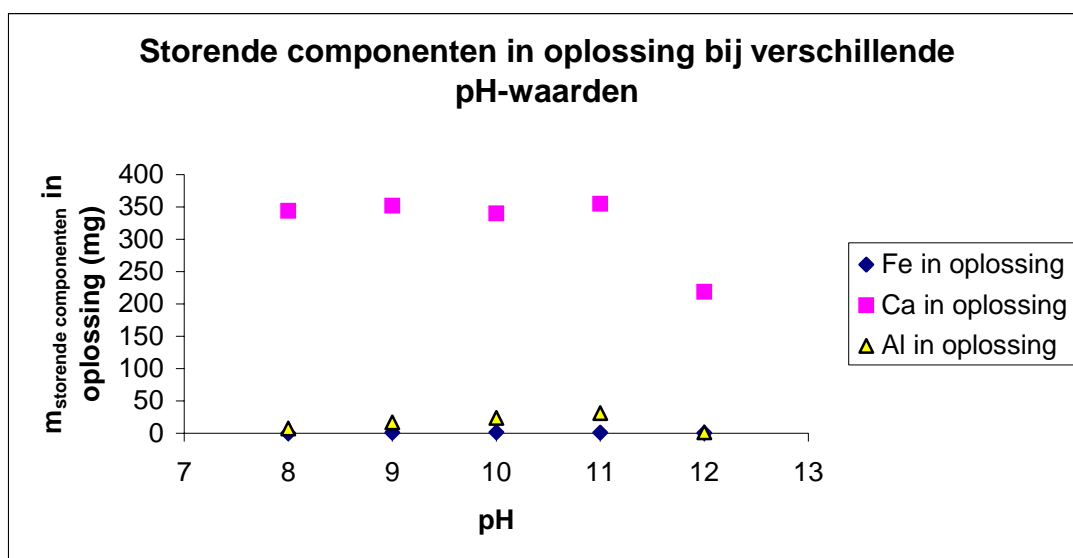
Hieruit kan besloten worden dat alle americium atomen neergeslagen zijn. Indien bij pH 8 (of hoger) nog storende matrixcomponenten in oplossing zijn kunnen deze, door de vaste fase van de oplossing te scheiden, verwijderd worden.

De 20 mL heldere laag die op gamma-activiteit gemeten is, is terug aan de oorspronkelijke oplossing toegevoegd en hiermee is verder gewerkt. Hieraan is nog NaOH toegevoegd om zo achtereenvolgens een pH te verkrijgen van 9, 10, 11 en 12. Bij elke wijziging van 1 pH-eenheid is de oplossing gecentrifugeerd en is een ICP-staal genomen van de heldere, bovenstaande laag. Zo is de concentratie van de elementen die nog in oplossing waren bij de respectievelijke pH perfect op te volgen.

De resultaten zijn weergegeven in tabel 6 en figuur 23:

Tabel 6: Concentratie Ca, Al en Fe bij verschillende pH-waarden

pH	m Fe in opl (mg)	m Ca in opl (mg)	m Al in opl (mg)
8	0,1	344	7
9	0,8	352	17
10	1,2	340	24
11	0,9	355	31
12	0,5	219	1



Figuur 23: Grafiek concentratie Ca, Al en Fe bij verschillende pH-waarden

2.6.3 BESLUIT

Uit bovenstaande resultaten blijkt duidelijk dat de ijzer- en aluminiumconcentraties in de oplossing bij pH-waarden hoger dan 8 te verwaarlozen zijn. Verhogen van de pH heeft dus geen zin voor de verwijdering van deze ionen. Wat ook opvalt, is dat de calciumconcentratie bij pH 8 tot 11 vrij hoog is. Concreet betekent dit:

- 55 mL uitgeloogd betonmonster bevat 653 mg Ca;
- Bij pH tussen 8 en 11 bevindt zich nog gemiddeld 348 mg Ca in oplossing;
- Er bevindt zich dus nog 53% van al het calcium in oplossing!

Op deze basis is het mogelijk om een deel van het storende calcium kwijt te spelen. In een volgende reeks testen is een methode uitgewerkt waarbij een oplossing van uitgeloogd betonstof basisch gemaakt wordt (pH tussen 8 en 11). Bij deze pH wordt de oplossing dan gefiltreerd, waardoor de americiumatomen (die kwantitatief neergeslagen zijn) op de filter achterblijven, terwijl een deel van het storende calcium in het filtraat aanwezig is. Op deze manier kan dus calcium deels verwijderd worden.

2.7 TEST: CALCIUMVERWIJDERING DOOR PH-WIJZIGING

2.7.1 INLEIDING

In vorige test is aangetoond dat bij een pH hoger dan 8 alle americiumatomen kwantitatief neergeslagen zijn. Bij deze pH zit calcium zowel in de neerslag als in de oplossing. Een methode is uitgewerkt om beide calciumvormen (opgeloste en neergeslagen) te elimineren van de americiumneerslag.

Deze testen zijn volgens 2 werkwijzen uitgevoerd.

2.7.2 FILTERMETHODE

Deze test is als volgt uitgevoerd:

- 55 mL uitgeloogd betonmonster;
- 5 mL ^{241}Am standaard (23,5 Bq/mL);
- NaOH (conc) toevoegen tot $8 < \text{pH} < 11$
Waarneming: er wordt veel witte en bruine neerslag gevormd;
- Neerslag affiltreren op Büchnerfilter;
- Residu op de filter grondig naspoelen met $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ met pH tussen 8 en 11 in stapjes van 15 à 20 mL (150 mL in totaal). Tijdens het spoelen de afzuiging van de Büchnerfilter laten opstaan;
- Residu heroplossen in 100 mL HNO_3 (1 mol/L);
- ICP-staal nemen en analyseren.

Op deze manier is 50% van het aanwezige calcium in het betonstof verwijderd.

In een volgende test is geprobeerd nog meer calcium kwijt te spelen door de contacttijden tijdens het naspoelen met $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ met een pH gelegen tussen 8 en 11 te verhogen.

Deze werkwijze is identiek aan de bovenstaande, enkel is de afzuiging van de Büchnerfilter tijdens het spoelen met $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ met pH tussen 8 en 11 afgezet. Zo is een langere contacttijd tussen de spoelvloeistof en de neerslag gecreëerd, waardoor de calciumionen langer de tijd hebben om opnieuw op te lossen.

Op deze manier is slechts 19% van de oorspronkelijke hoeveelheid calcium aanwezig in betonstof verwijderd.

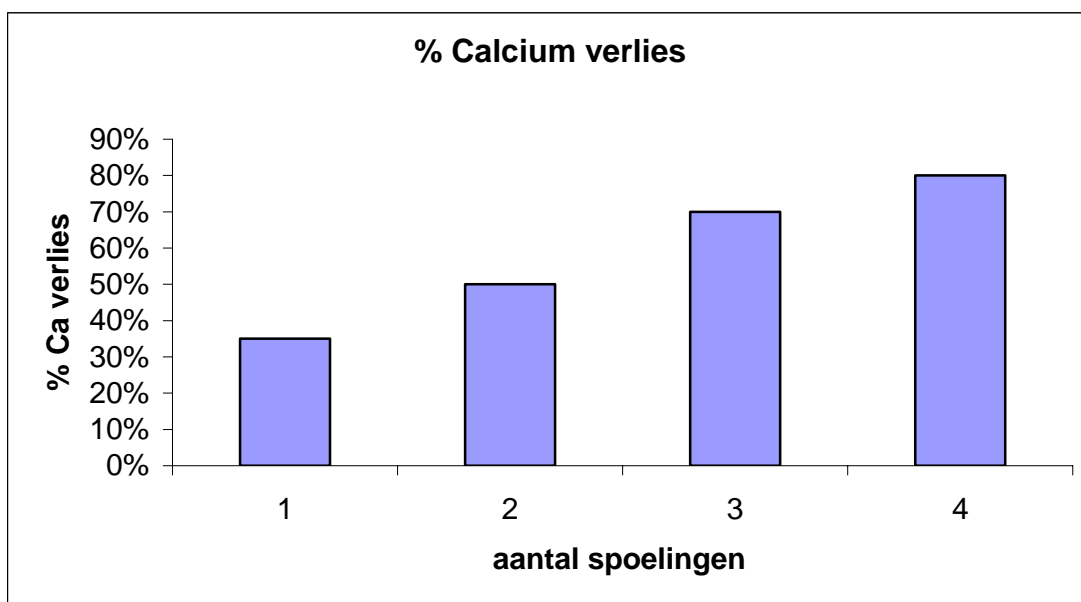
2.7.3 SPOELMETHODE

- 55 mL uitgeloogd betonmonster;
 - 5 mL ^{241}Am standaard (23,5 Bq/mL);
 - NaOH (conc) toevoegen tot $8 < \text{pH} < 11$
Waarneming: vorming van veel witte en bruine neerslag;
 - Neerslag affiltreren op Büchnertrechter;
 - Residu opnieuw oplossen in 100 mL HNO_3 (1 mol/L);
- } Spoeling
- Het filtraat wordt apart verzameld
 - Het heropgeloste residu is aan een ICP-analyse onderworpen en het calciumgehalte is bepaald.

Aangezien het percentage calciumverlies ten opzichte van de beginhoeveelheid na één spoeling slechts 35% bedraagt, zijn de testen uitgebreid naar telkens één spoeling extra. Zo is er gewerkt tot de spoelingswerkwijze 4 maal na elkaar herhaald is. De spoeling houdt in dat na het heroplossen van het residu in 100 mL HNO₃ 1 mol/L de oplossing opnieuw tot een pH tussen 8 en 11 wordt gebracht door toevoegen van NaOH (conc). Dan is de gevormde neerslag weer afgefiltreerd en opnieuw opgelost in 100 mL HNO₃ 1 mol/L. In de werkwijze waarin 4 spoelingen zijn uitgevoerd zijn de filtraten telkens verzameld om de americiumconcentratie hierin te bepalen. Op deze manier wordt gecontroleerd of er toch geen verlies van americium plaatsvindt. De resultaten zijn in tabel 7 en figuur 24 weergegeven.

Tabel 7: % Ca-verlies in verhouding tot aantal spoelingen

aantal spoelingen	% Ca verlies
1	35%
2	50%
3	70%
4	80%



Figuur 24: Grafiek % Ca-verlies in verhouding tot aantal spoelingen

Het verzamelde filtraat van de test met 4 spoelingen (\pm 500 mL) is verzameld en op ²⁴¹Am gecontroleerd.

²⁴¹Am activiteit < 1,5 Bq/L

Deze activiteit is lager dan de detectielimiet en komt neer op minder dan 0,75 Bq aanwezig in 500 mL spoelvloeistof. Deze waarde is te verwaarlozen en hieruit wordt besloten dat americium kwantitatief neergeslagen is bij pH 8.

Er is ook geprobeerd om nòg meer calcium te verwijderen door vijf spoelingen uit te voeren. De structuur van de neerslag is op dit punt echter zo sterk gewijzigd dat deze zeer moeilijk van de oplossing te scheiden is door filtratie. Om deze reden is het aantal spoelingen beperkt gebleven tot vier.

2.7.4 BESLUIT

Met de filtermethode werd in een eerste geval 50% calcium kwijtgespeeld. Wanneer getracht is om dit in een tweede test te optimaliseren door de contacttijden te

verhogen, is nog slechts een calciumverlies van 19% geconstateerd. De reden hiervan is onduidelijk, maar door het slechte resultaat is deze test niet verder geoptimaliseerd.

Met de spoelmethode met 4 spoelingen werd reeds 80% van al het aanwezige calcium verwijderd. In de spoelvloeistof is geen aantoonbare activiteit aanwezig, dus er wordt aangenomen dat op deze manier geen americium kwijtgespeeld wordt.

Vermoedelijk is calcium de grootste storende component, omdat het in de hoogste concentratie voorkomt. In een volgende reeks testen wordt door gebruik te maken van de spoelmethode het rendement van de extractie van americium met Diphonix® opgevolgd in functie van de concentratie aan calcium.

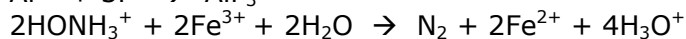
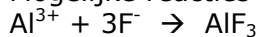
2.8 TEST: RENDEMENT ACTINIDENEXTRACTIE MET DIPHONIX® OPVOLGEN BIJ VERSCHILLENDE CALCIUMCONCENTRATIES

2.8.1 INLEIDING

In vorige testen is op twee verschillende manieren calcium geëlimineerd. Hieruit blijkt dat de spoelmethode de beste is en hiermee wordt in deze test ook verder gewerkt. In volgende testen wordt het rendement van de extractie met Diphonix® opgevolgd bij verschillende calciumconcentraties. Het is de bedoeling om het rendement van de extractie te optimaliseren door zoveel mogelijk calcium te verwijderen.

In deze testen is na de spoelmethode uit te voeren ook nog waterstoffluoride (geconcentreerd) en hydroxylaminesulfaat toegevoegd. Uit eerder onderzoek (Analytical Chemistry 2000, 72) blijkt dat HF een reactie met aluminium aangaat waardoor aluminium niet op Diphonix® bindt. Het hydroxylaminesulfaat wordt toegevoegd om Fe^{3+} te reduceren naar Fe^{2+} waardoor het minder de neiging heeft om op Diphonix® te binden. De werking van deze componenten werd echter niet bewezen.

Mogelijke reacties zijn:



...

2.8.2 WERKWIJZE EN RESULTATEN

De volgende werkwijze is gevolgd.

- 55 mL uitgeloogd betonmonster;
 - 5 mL ^{241}Am standaard (23,5 Bq/mL);
 - NaOH (conc) toevoegen tot $8 < \text{pH} < 11$
 - Waarneming: wordt veel witte en bruine neerslag gevormd;
 - Neerslag affiltreren met Büchnerfilter;
 - Residu heroplossen in 100 mL HNO_3 (1 mol/L);
- } Spoeling

De spoeling is in vier verschillende testen achtereenvolgens 1, 2, 3 en 4 keer uitgevoerd. Hierdoor wordt meer en meer calcium verwijderd en kan het rendement van de extractie van actiniden met Diphonix® opgevolgd worden in functie van het calciumverlies.

Na de spoeling(en):

- 2 mL waterstoffluoride (conc) toevoegen;
- 0,25 g hydroxylaminesulfaat toevoegen;
- half uur roeren;

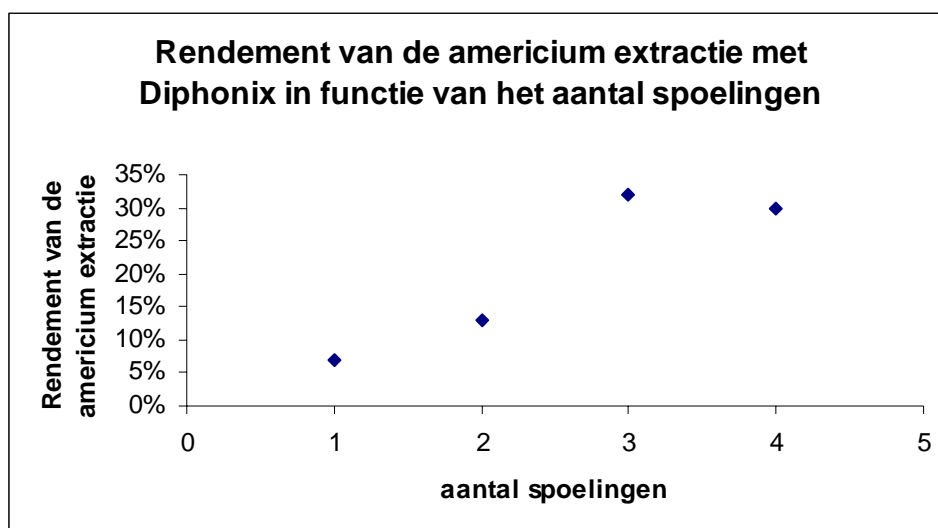
- 2 g Diphonix® toevoegen;
- 5 uur goed roeren;
- 1 à 2 minuten centrifugeren;
- 20 mL heldere, bovenstaande laag meten op radioactiviteit.

Op basis van de activiteit die zich nog in de heldere oplossing bevindt (en dus niet door Diphonix® opgenomen is) wordt het rendement van de extractie van americium met Diphonix® berekend.

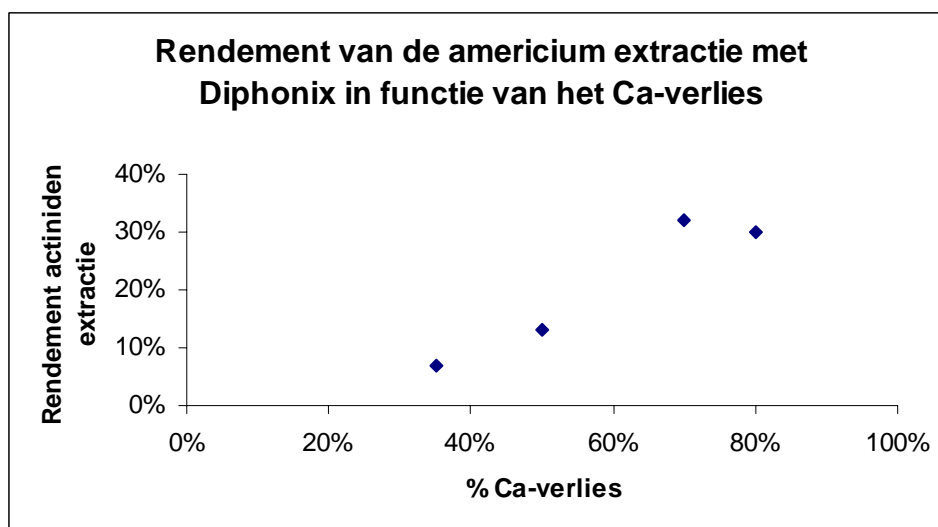
De resultaten zijn weergegeven in tabel 8 en grafisch voorgesteld in figuur 25 en 26.

Tabel 8: Ca-verlies en rendement americiumextractie i.f.v. aantal spoelingen

aantal spoelingen	% Ca verlies	Rendement extractie
1	35%	7%
2	50%	13%
3	70%	32%
4	80%	30%



Figuur 25: Grafiek rendement americium-extractie i.f.v. aantal spoelingen



Figuur 26: Grafiek rendement americium-extractie i.f.v. het Ca-verlies

Op deze grafieken is duidelijk een stijgend rendement waar te nemen in functie van het aantal spoelingen en het calciumverlies. Tot een bepaalde calciumwaarde stijgt het rendement van de americiumextractie met Diphonix®. Na de derde spoeling echter is duidelijk een piek bereikt. Wanneer een test met vier spoelingen wordt uitgevoerd wordt nog 10% meer calcium kwijtgespeeld dan bij de test met drie spoelingen, maar er is geen stijging van het rendement in de americiumextractie waar te nemen. Er kan vastgesteld worden dat op dit punt de calciumconcentratie niet langer bepalend is voor de verstoring van de extractie. Er zijn andere factoren die in deze situatie een primaire rol spelen.

In een laatste poging is ook nog een test uitgevoerd waarbij bovenstaande werkwijze is uitgevoerd met vier spoelingen. Het heropgeloste residu is behandeld met 2 mL HF, 0,25 g hydroxylaminesulfaat en 4 g Diphonix®. De hoeveelheid Diphonix® is dus éénmalig verdubbeld om het rendement alsnog op te schroeven. Het rendement van deze americiumextractie met Diphonix® haalde een rendement van 39%. Dit is iets beter dan met 2 g Diphonix®, maar nog steeds mijlenver van het gewenste resultaat.

2.8.3 BESLUIT

Calcium is niet de enige storende component. Door 70 à 80% calcium kwijt te spelen kan het rendement van de americiumextractie wel opgeschroefd worden tot 30%, maar vanaf hier spelen er andere factoren een belangrijkere rol. Het is mogelijk dat de toegevoegde stoffen (hydroxylaminesulfaat en waterstoffluoride) om aluminium en ijzer onschadelijk te maken hun werk niet of onvoldoende doen. Dit is wegens tijdsgebrek niet onderzocht en kan een mogelijke oorzaak zijn van het slechte rendement van de extractie van americium met Diphonix®. Het is ook mogelijk dat er nog andere componenten die in lagere concentraties aanwezig zijn toch een zeer storende werking hebben.

In een poging om het rendement op te schroeven door 4 g Diphonix® toe te voegen na 4 spoelingen wordt een rendement van 39% teruggevonden. Dit is het beste gehaalde rendement in de extractie van americium met Diphonix® op grote schaal, maar ligt nog steeds zeer ver van het streefdoel.

2.9 AFBRAAK VAN DIPHONIX® HARS

2.9.1 INLEIDING

Afgezien van het feit dat geen goede extractiemethode van actiniden met Diphonix® op grote schaal verwezenlijkt is, is in volgende reeks testen getracht om het Diphonix® hars af te breken. Deze stap is nodig om de actiniden die erdoor geëxtraheerd zijn opnieuw in oplossing te brengen om ze betrouwbaar te kunnen analyseren. In het beste geval zijn enkel actiniden door het hars opgenomen en kunnen deze zonder storende componenten geanalyseerd worden. Dit is echter niet het geval zoals blijkt uit voorgaande experimenten waarin is aangetoond dat steeds een deel storende componenten (Al, Ca, Fe, ...) in aanzienlijke mate door Diphonix® zijn opgenomen.

Het Diphonix® hars dat gebruikt is voor de afbraaktesten is afkomstig van voorgaande testen. Op basis van het rendement van de actinidenextractie is de concentratie aan actiniden op Diphonix® bepaald. Dit geldt als referentie.

2.9.2 WERKWIJZE EN RESULTATEN

De afbraakmethode is gebaseerd op een methode beschreven in 'Radioactivity and Radiochemistry Volume 11' (zie literatuurlijst). Deze methode werd aangepast en als volgt uitgevoerd.

- Breng een massa Diphonix® (minimum 1,5 g, maximum 2 g), die gebruikt is voor een extractie en waarop een gekende concentratie van één of meerdere actiniden aanwezig is, kwantitatief over in het Micro Digest 401 toestel (naspoelen met HNO₃ 1 mol/L);
- Schakel het Micro Digest toestel in met een vermogen van 25 Watt om de salpeterzuuroplossing af te dampen (afdampen tot droog);
- Voeg 10 mL HNO₃ (conc) toe en schakel het Micro Digest toestel gedurende 10 minuten in met een vermogen van 25 Watt.
Waarneming: na 10 minuten is een deel HNO₃ (conc) verdampt.
Voeg 5 mL HNO₃ (conc) toe en schakel nogmaals het Micro Digest toestel in gedurende 10 minuten met een vermogen van 25 Watt;
- Voeg 5 mL H₂O₂ (30%) toe en schakel het Micro Digest in gedurende 20 minuten met een vermogen van 25 Watt;
- Breng de oplossing over in een erlenmeyer van 50 mL en damp af tot er nog ongeveer 10 mL vloeistof overblijft;
- Laat afkoelen;
- Voeg 10 mL H₂O₂ (30%) toe en damp droog;
- Voeg 3 maal 5 mL H₂O₂ (30%) toe, verwarm en damp gedeeltelijk af;
- Voeg 5 mL HNO₃ (conc) en 5 mL H₂O₂ (30%) toe;
- Damp af tot de oplossing begint te spatten;

Op dit punt zou het Diphonix® hars afgebroken moeten zijn. Er zou zich dus geen enkele vaste stof meer in oplossing mogen bevinden. Dit was in geen enkele van de uitgevoerde testen het geval. Omdat de actiniden in 'ideale' omstandigheden bepaald zouden moeten worden, is enkel met de vloeibare fase verder gewerkt.

- Oplossing centrifugeren en zoveel mogelijk vloeibare fase afnemen;
- Vloeibare fase overbrengen in 20 mL meetpotje in op gamma-activiteit analyseren. Eventueel van dit 20 mL meetpotje 100 μ L nemen om een telplaatje te maken voor alfa-analyse.

De resultaten zijn samengevat in tabel 9.

Tabel 9: Resultaten Afbraak Diphonix®

Test	Actiniden	Ref. Activiteit op Diphonix® (Bq)	Activiteit in afgebroken Diphonix® (Bq)	Rendement
1	^{241}Am	130	116	89%
2	^{241}Am	130	70 Vaste stof nog 1 keer extra gespoeld nog 20 Bq hierin aanwezig	54% 69%
3	$^{238}\text{U}/^{239}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$	Alfa-totaal = 101 $^{241}\text{Am} = 58$ $^{238}\text{U} = 10$	Alfa-totaal = 68 $^{241}\text{Am} = 29$ $^{238}\text{U} = 5$	67% 50% 50%
4	^{241}Am	170	178	105%
5	$^{238}\text{U}/^{239}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$	$^{241}\text{Am} = 44$ $^{238}\text{U} = 20$	$^{241}\text{Am} = 35$ $^{238}\text{U} = 15$	80% 75%

In deze resultaten is duidelijk te zien dat de rendementen van het afgebroken Diphonix® hars ver uit elkaar liggen. Er is dan ook niet echt een duidelijke trend te bemerken in deze testen. Bij test 1 is ook de overblijvende vaste fase nog op ^{241}Am -activiteit geanalyseerd en deze bedraagt 10 Bq. Zo is te zien dat de gemeten activiteit in dezelfde grootteorde ligt als de referentie.

Bij test 2 is in eerste instantie een zeer laag rendement teruggevonden. Daarom is nog een extra spoeling uitgevoerd met 20 mL HNO_3 (1 mol/L) waarin nog 20 Bq ^{241}Am aanwezig was.

Bij test 4 valt op dat het rendement hoger is dan 100%. Dit kan te wijten zijn aan de meetafwijking, alsook aan het feit dat niet alle oplossing, waar de extractie met Diphonix® op uitgevoerd is, van de vaste stof verwijderd was. Indien deze oplossing nog americium bevatte, is deze nu ook mee geanalyseerd.

Een mogelijke oorzaak van de slechte resultaten is dat bij Belgoprocess gebruik gemaakt is van het Micro Digest 401 toestel. In de werkwijze beschreven in 'Radioactivity and Radiochemistry Volume 11' is gebruik gemaakt van een afbraaktoestel (Questron Q-Wave 3000) dat beschikt over behouders die afgesloten kunnen worden en waar het afbraakproces uitgevoerd kan worden onder zeer hoge druk. Daardoor kan de kooktemperatuur sterk verhoogd worden waardoor de afbraak beter verloopt. Het Micro Digest 401 toestel beschikt niet over deze afgesloten behouders en de afbraak verloopt dan ook bij atmosferische druk.

2.9.3 BESLUIT

De resultaten van de afbraak van Diphonix® liggen ver uit elkaar en er is geen lijn zichtbaar in de methode. De afbraak van Diphonix® werd niet verder onderzocht omwille van tijdgebrek en omdat het gebruikte Micro Digest toestel niet identiek is aan het toestel gebruikt in de beschreven werkwijze. Daardoor kon de temperatuur niet opgevoerd worden en is de afbraak niet overal even goed uitgevoerd.

Er zijn plannen bij Belgoprocess om alsnog een afbraaktoestel met afgesloten behouders aan te kopen, indien een goede methode uitgewerkt wordt om een kwantitatieve extractie van actiniden met Diphonix® te verwezenlijken.

De extractie van actiniden zou in de toekomst op volgende manieren geoptimaliseerd kunnen worden:

- Gebruik van een ander extractiemiddel dat minder gevoelig is aan de storende componenten;
- Een betere methode vinden om de storende componenten onschadelijk te maken of te verwijderen;
- ...

3 ALGEMEEN BESLUIT

In eerste instantie is bewezen dat een extractie van americium, plutonium en uranium met Diphonix® mogelijk is. De test is uitgevoerd in afwezigheid van uitgeloozd betonstof en de rendementen van de extractie zijn vrij hoog.

Wordt echter uitgeloozd betonstof toegevoegd, dan dalen de rendementen aanzienlijk. Het is duidelijk dat storende componenten in het betonstof aanwezig een wezenlijke invloed op de extractie uitoefenen. Het rendement van de americiumextractie is op twee manieren verbeterd, nl. door de massa Diphonix® te verdubbelen en door toevoegen van $KF \cdot 2H_2O$. Deze laatste wordt geacht verbindingen te vormen met de storende componenten waardoor ze de extractie van americium met Diphonix® niet langer hinderen. Er is ook duidelijk neerslagvorming te zien. Worden de twee verbeteringen tegelijk toegepast dan wordt een extractierendement van 90% gerealiseerd. Het is echter niet zeker of alle actiniden op Diphonix® gebonden zijn of gedeeltelijk ingesloten zijn in de gevormde neerslag. Dit kan een vertekend beeld van het rendement geven.

Verder is naar een methode gezocht om een efficiënte extractie in een groter volume uitgeloozd betonstof te realiseren. Dit bracht al snel problemen met zich mee, omdat de storende componenten nu in veel grotere getale aanwezig zijn. Om het extractierendement te verbeteren zijn verschillende complexeermiddelen toegevoegd die met de storende componenten kunnen reageren tot verbindingen die de extractie niet of minder hinderen. De volgende stoffen zijn getest:

- $KF \cdot 2H_2O$
- HF / H_3PO_4
- H_3PO_4

Geen van deze drie stoffen reageerde zoals gewenst waardoor de rendementen van de americiumextractie zeer laag bleven (17%-22%).

Omdat storende matrixcomponenten (Ca, Al, Fe, ...) niet voldoende inactief gemaakt kunnen worden met de geteste reagentia is in een volgende fase getracht de verstoorders te verwijderen door neerslagvorming met NaOH. Tijdens deze experimenten is vastgesteld dat americium bij een pH tussen 8 en 11 kwantitatief neergeslagen is en er nog vrij veel calcium in oplossing aanwezig is. Op basis van deze bevindingen is dan op twee verschillende manieren getracht om calcium te verwijderen en het rendement van de americiumextractie in functie van de concentratie aan calcium op te volgen. Op deze manier is een methode (spoelmethode) uitgewerkt waarbij 80% van al het aanwezige calcium verwijderd is. Het rendement van de americiumextractie met Diphonix® is echter blijven steken op 30%. Zelfs wanneer een dubbele hoeveelheid Diphonix® (4 g) is toegevoegd, raakte het rendement niet hoger dan 39%. Het is dan ook duidelijk dat andere factoren een belangrijker invloed uitoefenen op de americiumextractie.

Ondanks de slechte resultaten van de extractie van actiniden met Diphonix® is getracht een methode te ontwikkelen om het Diphonix® hars af te breken. Deze stap is nodig om de geëxtraheerde actiniden in oplossing te kunnen meten zonder storende componenten. De uitgewerkte werkwijze heeft echter wisselende resultaten. Er is geen duidelijke lijn zichtbaar in de resultaten en wegens tijdgebrek en gebrek aan het juiste afbraaktoestel werd de verdere optimalisering gestaakt.

In de toekomst zou de extractiemethode van actiniden met Diphonix® geoptimaliseerd kunnen worden door gebruik van een ander extractiemiddel (dat minder gevoelig is aan de storende componenten) of door een manier te vinden om de storende componenten te verwijderen of te inactiveren.

LITERATUURLIJST

- Belgoprocess Dessel (2007)
<http://www.belgoprocess.be> (2 maart 2007)
- Canberra (2007)
<http://www.canberra.com/products/505.asp> (15 maart 2007)
- Chemsoc (2007)
http://www.chemsoc.org/viselements/pages/pertable_j.htm (9 mei 2007)
- Chemtopics (2007)
<http://www.chemtopics.com/elements/act/act.htm> (21 februari 2007)
- Chiarizia, R., Horwitz, E.P., Alexandratos, S.D., & Gula M.J. (1997). Diphonix® Resin: A review of its properties and applications.
- De Baerdemaeker, L. (2003). Nucleaire stralingsmetingen: Theorie en praktijk. Gevonden op 15 februari 2007
- Eichrom Industries (2007)
http://www.eichrom.com/products/info/diphonix_resin.cfm (19 maart 2007)
- Faculteit Bètawetenschappen Natuur- en sterrenkunde (2007)
http://www1.phys.uu.nl/isprac/pdf%20bestanden/website_info_eigenschappen.pdf (20 maart 2007)
- Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (2007)
<http://www.ct.infn.it/~rivel/Didat/SilDet.pdf> (16 maart 2007)
- Jaarverslagen Belgoprocess (1990-2005)
Gevonden op 17 maart 2007
- Juridische Databank België (2007)
www.juridat.be (20 mei 2007)
- Kim, G., Burnett, W.C., & Horwitz E.P. (2000). Efficient Pre-concentration and Separation of Actinide Elements from Large Soil and Sediment Samples. Analytical Chemistry van 7 mei 2000.
Gevonden op 6 april 2007
- Maxwell, S.R., & Nichols S.T. (2000). Actinide-Recovery Method for Large Soil Samples. Radioactivity & Radiochemistry, Vol. 11, No. 4 (2000)
Gevonden op 6 februari 2007
- Ministeriële en Defensie Publicaties (2007)
http://mpbundels.mindef.nl/35_serie/35_310/hoofdstuk_4.htm (15 maart 2007)
- Nationale Instelling voor Radioactief Afval en verrijkte Splijtstoffen (2007)
http://www1.phys.uu.nl/isprac/pdf%20bestanden/website_info_eigenschappen.pdf (22 maart 2007)
- Nuclear Research & Consultancy Group (2007)
<http://www.nrg-nl.com/public/abc/node6.html> (20 februari 2007)
- Ortec (2007)
<http://www.ortec-online.com/papers/ieee1102.pdf> (28 februari 2007)

Radiation Detection Center (2007)
<http://rdc.llnl.gov/rdp/germanium.html> (27 februari 2007)

Studie en Overleg Radioactief Afval (2005)
<http://www.stora.org/assets/stora/publicaties/activiteiten%20bp.pdf> (21 februari 2007)

Wikipedia, de vrije encyclopedie (2007)
<http://nl.wikipedia.org/wiki/Actinide> (20 februari 2007)