

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE



TEZE K DISERTAČNÍ PRÁCI

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra jaderné chemie

Ing. Boris Andris

**VÝVOJ METÓD STANOVENIA LIMITOVANÝCH BETA EMITUJÚCICH
RÁDIONUKLIDOV POMOCOU LSC**

Doktorský studijní program: Aplikace přírodních věd
Studijní obor: *Jaderná chemie*

Teze disertace k získání akademického titulu "doktor", ve zkratce "Ph.D."

Praha, *září 2015*

Disertační práce byla vypracována v kombinované formě doktorského studia na katedře jaderné chemie Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze.

Uchazeč: Ing. Boris Andris

VUJE a.s

Okružná 5, 918 64 Trnava, Slovenská Republika

Školitel: doc. Ing. Ferdinand Šebesta, CSc.

Katedra jaderné chemie

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT

Břehova 7, 115 19 Praha 1

Oponenti: prof. RNDr. Jiří Hála, CSc.

(v důchodu)

Ing. Jiří Mizera, Ph.D.

Ústav Jaderné fyziky, AV ČR, v.v.i.

Hlavní 130, 250 68 Řež

Teze byly rozeslány dne:

Obhajoba disertace se koná dne v hod. před komisí pro obhajobu disertační práce ve studijním oboru *Jaderná chemie* v zasedací místnosti č Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze.

S disertací je možno se seznámit na děkanátě Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze, na oddělení pro vědeckou a výzkumnou činnost, Břehová 7, Praha 1.

prof. Ing. Jan John, CSc.

předseda komise pro obhajobu disertační práce

ve studijním oboru

Jaderná chemie

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Břehová 7, Praha 1

O B S A H

1. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY	5
2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	8
3. METODY ZPRACOVÁNÍ	9
4. VÝSLEDKY	17
5. ZÁVĚR	22

Seznam v tezích použité literatury

Seznam prací disertanta vztahujících se k disertaci

1. SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Limitované rádionuklidy tvoria skupinu rádionuklidov, ktoré sú sledované v rádioaktívnych odpadoch (RAO) ukladaných v úložiskách RAO. Sledovaný rádionuklidový inventár v odpadoch si určuje každá krajina osobitne. Limity pre uloženie sú sumarizované vo vyhláske a prevádzkovom predpise úložiska, globálne sú limity a inventár RAO odporúčané dokumentmi IAEA.

V odpadoch ukladaných v úložisku Slovenskej Republiky je sledovaná skupina 19 rádionuklidov, 4 rádionuklidy je možné stanoviť priamo gamaspektrometricky, zvyšných 15 rádionuklidov je nutné pre ich stanovenie separovať a čistiť od kontaminujúcich rádionuklidov. Potreba znalosti rádionuklidového inventára spracovávaného RAO je dôležitá nielen pre potreby ukladania RAO v úložiskách, ale aj pre charakterizáciu a následne pre spracovanie RAO. V procese charakterizácie sa stanovujú aktivity limitovaných ťažko merateľných beta emitujúcich rádionuklidov, ktoré sa následne porovnávajú s aktivitami ľahko merateľných rádionuklidov za účelom zistenia tzv. „scaling faktorov“. V prípade nízkoenergetických beta emitujúcich rádionuklidov je komplikované exaktne stanoviť ich aktivitu a často sa využívali len hodnoty tzv. „scaling faktorov“. Tento fakt veľmi negatívne ovplyvňuje efektivitu ukladania spracovaných RAO, pretože spôsobuje navýšenie čerpania celkového limitu pre úložisko. Preto je všeobecná požiadavka na vypracovanie citlivých a spoľahlivých metód stanovenia týchto rádionuklidov, čo by taktiež umožňovalo spresnenie „scaling faktorov“.

Zo skupiny 15 ťažko merateľných limitovaných rádionuklidov na úložisku SR boli v rámci dizertačnej práce vyvíjané postupy separácie pre 5 týchto rádionuklidov: ^{79}Se , ^{93}Zr , ^{99}Tc , ^{107}Pd a ^{151}Sm . Vymenované rádionuklidy je možné stanoviť rôznymi inštrumentálnymi metódami s využitím hmotnostnej spektrometrie. Hlavnou nevýhodou týchto metód je ich nevhodnosť pri analýze vysokoaktívnych vzoriek. (Aguere et al. 2006, Ghasemi et al. 2010, Chao et al. 2002, Vlašáková et al. 1999, Zhang et al. 2007).

Na stanovenie nízkoenergetických žiaričov je možné použiť ich detekciu pomocou kvapalných scintilátorov. Obzvlášť výhodná je metóda LSC - TDCR („triple to double coincidence ratio“) (Annunziata 1998), umožňujúca meranie pri nízkom pozadí. Nevýhodou LSC - TDCR stanovenia je nedostatočné spektrometrické rozlíšenie dostupných meracích zariadení a náročnosť prípravy meranej vzorky vyžadujúca separáciu rádionuklidu a chemickú úpravu vzorky pred meraním.

Možnosti separácie a stanovenia ^{79}Se sú spracované v monografii Molinsky et al. z roku 1965. V práci je uvedený prehľad všetkých spôsobov separácie selénu od najjednoduchších zrážacích postupov po chromatografické postupy. Postupy sú zamerané na separáciu selénu z ožarovaných materiálov a nie z rádioaktívnych odpadov. Destilácia selénu zo vzoriek RAO tvorí základ postupu metodiky vydanej Department of Energy (USA). Na čistenie selénu sa využívajú silne kyslé a bázičné meniče iónov, kedy je selén prevedený a stabilizovaný vo forme nedisociovej kyseliny seleničitej, ktorá prechádza kolónkami s týmito meničmi iónov. Obdobný, pasívny spôsob separácie je využitý aj v prípade separácie selénu zo vzoriek vysokoaktívnych vzoriek RAO zo Savannah River Site (Dewbery et al. 2000), kedy sa selén nezachytáva na kolónach Sr Resin, TRU Resin a AMP-1.

Separáčné postupy ^{93}Zr a taktiež zirkónia všeobecne sú komplikované a rozsiahle (Steinberg et al. 1960). Kvapalinová extrakcia sa hojne využíva na separáciu zirkónia. Absencia špecifického extrakčného činidla, spôsobuje často potrebu presného nastavenia extrakčných a reextrakčných podmienok pri jeho separácii. Zo skupiny chelatačných činidiel sa najčastejšie využívali acetylacetón a thenoyltrifluoracetón (TTA). Výhodou extrakcie s TTA (Steinberg et al. 1960) je rýchla kinetika a vysoká účinnosť extrakcie. Nevýhodou je, že extrakcia nie je príliš selektívna a na reextrakciu je potrebné používať roztoky kyseliny fluorovodíkovej. Z ďalších chelatačných činidiel bol použitý N-Benzoyl-N-fenylhydroxylamín - BPHA, ktorý extrahuje zirkónium z kyslého prostredia, pričom je nutné maskovanie niektorých interferujúcich prvkov (Villarreal et al. 1970). Chromatografické postupy využívajú predovšetkým meniče aniónov typu Dowex 1, 2 a Amberlite IR-400, na ktorých sa zirkónium separuje vo forme záporne nabitého fluoridového komplexu.

Rádiochemické postupy separovania ^{99}Tc sú podrobne popísané v monografii Anders, 1960. Najčastejšie sa využíva extrakčno-chromatografický materiál TEVA Resin, ktorý je schopný koncentrovať a separovať technécium s vysokými dekontaminačnými faktormi. (Diprete et al. 2005, Butterworth et al. 2005, Bartošová et al. 2006). Použitie ionexovej chromatografie je taktiež hojne využívané a často sa využíva separácia technécia na silne bázičných meničoch aniónov ako je napr. Dowex 1x8, Reillex-HPQ alebo BioRad 1x8 (Remenec 2006). V minulosti sa taktiež využívali rýchle kvapalinové extrakcie s chloridom tetrafenylarzónia resp. tetrafenylfosfónia a Aliquatom A336, ktorý tvorí aktívnu zložku pevného extrahentu TEVA Resin.

Separácia a stanovenie ¹⁰⁷Pd je v literatúre popísaná v menšej miere. Hlavná pozornosť je zameraná na stanovenie paládia ako ťažkého kovu. Pri jeho separácii a stanovení sa najčastejšie využívajú zrážacie postupy s glyoxímami, hlavne dimetylglyoxímom (DMG) v kyslom prostredí (Hogdahl 1961), kedy sa Pd selektívne zráža s DMG. Zmes dvoch extrakčných činidiel tri-n-butylfosfátu (TBP) a oktyl(fenyl)-N,N-diisobutylkarbamoylmetylfosfín oxidu používaná pri prepracovaní vyhoreného paliva (TRUEX proces), je možné použiť aj na separovanie paládia (Fuji et al. 2001). Záporne nabité halogenidové komplexy paládia sa separujú pomocou slabo bázičných meničov iónov (Chunfu et al. 2001). Pri separácii na Amberlite IR-100 je možné deliť chloridové komplexy Pd, Pt a Rh. (Nair et al. 1999). DMG je aktívnou zložkou komerčného extrakčno-chromatografického materiálu Ni Resin, ktorý sa využíva pri separáciách niklu. Zatiaľ čo nikel vytvára komplexy s DMG v zásaditej oblasti, a teda retencia na Ni Resin prebieha zo zásaditého prostredia, paládium sa špecificky zráža z kyslého prostredia. Hoci tento fakt je pomerne známy, použitie Ni Resin na koncentrovanie a separáciu Pd z kyslého prostredia nebolo doteraz nikým skúmané.

Medzi najvýhodnejšie postupy **separácie ¹⁵¹Sm** patria chromatografické postupy. Najväčšie využitie pri extrakčnej chromatografii našlo činidlo HDEHP, ktoré je zakotvené na inertnom nosiči rôznych druhov. Na dokonalé oddelenie jednotlivých prvkov na kolóne sa najčastejšie využíva gradientová elučná technika. Separačný faktor Pm-Sm na takomto extrakčno-chromatografickom materiáli je 2,6. Zhang et al. 2007 na kolóne vysokej 65 cm delil lantanoidy a kovy alkalických zemín gradientovou elúciou. ¹⁵¹Sm bolo eulované v rozmedzí 300 – 500 mL pomocou 0,3 mol.L⁻¹ HCl. Kyselinu di-(2-ethylhexyl)fosforečnú využíva aj extrakčno-chromatografický materiál Ln Resin. Ln Resin patrí medzi najpoužívanejšie materiály na delenie lantanoidov a aktinoidov a bol použitý pri separácii ¹⁵¹Sm z vysokoaktívnych odpadov RAO produkovaných v Savannah River Site (Dewberry et al. 2002). Delenie ²⁴¹Am a ¹⁵¹Sm študoval podrobne Martin 1998. Kapacita Ln Resin bola pre samárium určená na 6 – 7 mg Sm na 0,7 g Ln Resin. Separáciu ^{154,155}Eu, ¹⁵¹Sm, ²⁴¹Am a ¹⁴⁷Pm vykonal na kolóne s 1,6g Ln Resin. Použitie ionexovej chromatografie na separovanie samária je menej využiteľné a menej efektívnejšie ako je použitie extrakčnej chromatografie. Na separáciu vzácnych zemín na Dowexe 50 sú používané roztoky kyseliny α-hydroxyisomaslovej α-HIBA (Starý et al. 1975). Yin et al. 2010 používal na separáciu citrátový roztok s koncentráciou 5,2 x 10⁻³ mol.L⁻¹ pri pH ~ 8.

Akokoľvek je popísané veľké množstvo postupov separácie spomenutých rádionuklidov z rádioaktívnych materiálov, tak tieto postupy zvyčajne pozostávajú z maximálne dvoch separačných krokov, ktorými je možné dosiahnuť dobrý výťažok, no v prípade vysoko kontaminovaných vzoriek RAO nie je možné dosiahnuť dostatočnú čistotu meraného rádionuklidu pre jeho stanovenie pomocou LSC. V prípade, že stanovované aktivity ťažko merateľných rádionuklidov sú používané pre výpočet tzv. „scaling faktorov“ je taktiež potrebné na analýzy odobrať dostatočne veľké množstvo analyzovanej vzorky, aby bolo možné získať merateľnú aktivitu stanovovaného rádionuklidu vyššiu než MDA. Použitie MDA pre potreby stanovenia „scaling faktorov“ a deklarácie limitu rádionuklidu na úložisku nie je v takomto prípade korektné a spôsobuje navýšenie čerpania celkového limitu pre úložisko.

2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cieľom dizertačnej práce bolo vyvinutie metodík separácie a stanovenia limitovaných beta emitujúcich rádionuklidov ^{79}Se , ^{93}Zr , ^{99}Tc , ^{107}Pd a ^{151}Sm pomocou LSC- TDR s použitím zariadenia HIDEX Lodestar 300 SL.

Vyvinuté metodiky mali byť dostatočne robustné, aby boli použiteľné na analýzu širokého spektra vzoriek ako sú kvapaliny, kaly, meniče iónov, rôzne kovové konštrukčné materiály, RAO spevnené do matrice SIALu a cementu, pôdy betón a heterogénne odpady (textil, papier guma, drevo, plast). Vyvinuté metodiky mali umožňovať vykonávanie analýz vzoriek ako z prevádzkovaných jadrových elektrární (JE Mochovce, JE Temelín, JE Dukovany), tak aj z havarovanej JE A-1 v Jaslovských Bohuniciach.

Vzhľadom na využitie vyvíjaných metodík v súkromnom rádioanalytickom laboratóriu WERT s.r.o. bol kladený veľký dôraz na časovú a ekonomickú náročnosť metód. V minimálnej, no nutnej miere mal byť súčasťou metodík prípadný rozklad a predúprava odobraných vzoriek vrátane prípravy preparátov na meranie pomocou zariadenia HIDEX Lodestar 300 SL.

3. METODY ZPRACOVÁNÍ

3.1 Rozklad vzoriek a ich príprava na analýzu

Mikrovlnný rozklad bol najčastejšie používaný rozklad pevných vzoriek ako sú kaly, ionexy, sedimenty, korózne vrstvy a pod. Pri tomto rozklade bolo používané komerčné mikrovlnné zariadenie Milestone Start D. Vzorka s hmotnosťou 0,1-0,3g bola navážená do teflónových tlakových nádobiek, ku vzorke bolo pridaných 12mL obrátenej koncentrovanej lúčavky kráľovskej, 5mL demineralizovanej vody a 0,1mL koncentrovaného peroxidu vodíka. Doba ohrevu na 270 - 300°C (v závislosti od charakteru vzorky) bola do 15 minút, rozklad vzoriek prebiehal po dobu 60 minút pri teplote 270-300°C a výkone mikrovlnného prístroja 1000W. Vzorky typu betóny, pôdy alebo SIAL boli rozkladané za prítomnosti koncentrovanej HF, ktorej nadbytok bol po rozklade odstránený pomocou kyseliny boritej. *Lúženie vzoriek* bolo používané v prípade pevných vzoriek ako kovové RAO (kusy uhlíkatej ocele, INOXu, elektrochemických odberov a iných konštrukčných materiálov) aerosólových filtrov alebo heterogénnych odpadov (drevo, papier, umelá hmota, guma a pod.). Na lúženie bola používaná horúca lúčavka kráľovská s prídavkom koncentrovaného H₂O₂. *Overovacie vzorky alebo vzorky medzilaboratórnych porovnávaní* boli roztoky kyseliny dusičnej s koncentráciou 2mol.L⁻¹. Takéto vzorky nevyžadovali žiadnu úpravu a boli po odvážení alikvotu priamo analyzované.

3.2 Stanovenie ionizujúceho žiarenia

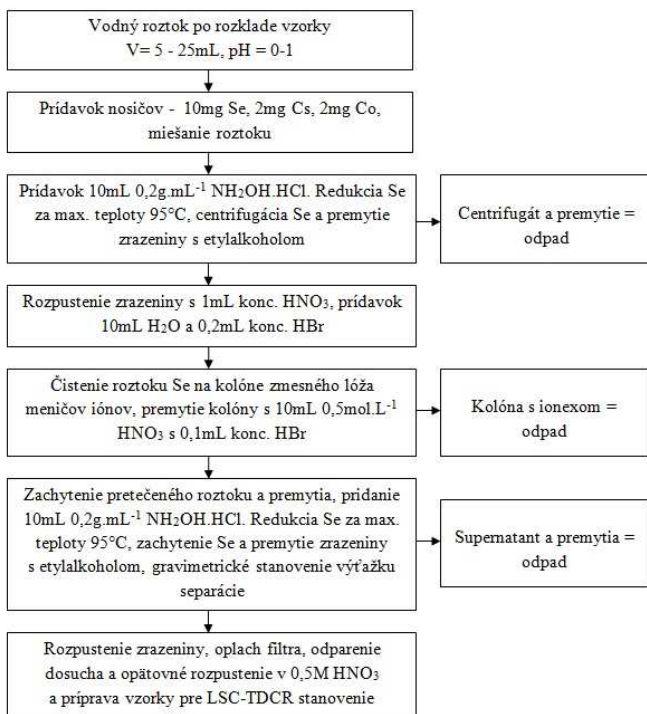
Na stanovenie dekontaminačných faktorov, poprípade stanovenia výtťažkov separácie (ak boli použité gama emitujúce izotopy) bol použitý gamaspektrometrický systém s HPGe detektorom s účinnosťou 20% (fa ORTEC, USA) s príslušnou elektronikou. Ako vyhodnocovací softvér bol použitý Interwinner 5.0 (Ortec), GAMWIN (Envinet) alebo Genie-2000 (Canberra). V prípade stanovenia výtťažku separácie samária ¹⁵¹Sm pomocou ¹⁴⁷Sm bol použitý alfa spektrometrický systém s PIPS detektorom vo vákuovej komôrke (Canberra, USA) a s príslušnou elektronikou. Stanovenie limitovaných beta emitujúcich RN prebiehalo na LSC detekčnom systéme HIDEX Lodestar 300 SL, s tromi fotonásobičami pracujúcimi v režime TDCR. Ako scintilačný kokteil bol použitý buď ULTIMA GOLD AB, respektíve HIONIC FLUOR (Perkin-Elmer, USA).

3.3 Pracovné postupy

Pri vývoji metodík separácie a stanovenia sledovaných rádionuklidov, boli využívané dostupné literárne údaje, pričom hlavný dôraz bol kladený na to, aby jednotlivé separačné kroky boli jednoduché, rýchle a spoľahlivé. Výsledná metóda separácie a stanovenia nemala byť taktiež finančne náročná. Značný dôraz bol kladený na to, ako pripraviť najvhodnejší preparát na meranie pomocou LSC - TDCR.

3.3.1 Separácia a čistenie ^{79}Se

Separácia ^{79}Se je založená na redukcii selénu (Se^0) po pridaní jeho nosiča a jeho prečistení pomocou meničov iónov. Výťažok separácie je stanovovaný gravimetriou pridaného redukovaného selénu (Se^0). Schéma postupu je zobrazená na Obr. 1.

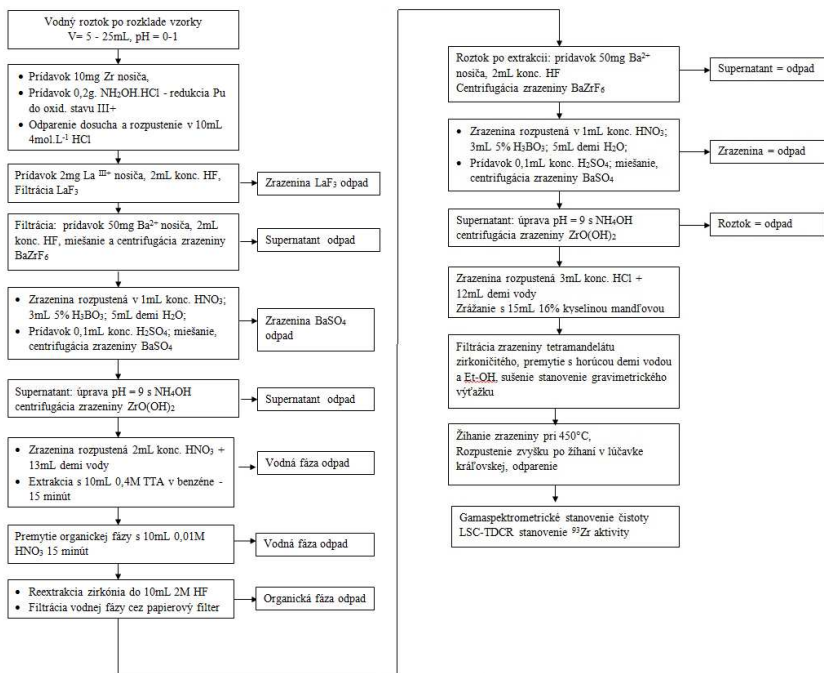


Obr. 1 Schéma postupu separácie a čistenia ^{79}Se

V prípade kontaminácie vzoriek vysokými rádioaktivitami ^{110m}Ag , je možné pred redukcii selénu zaradiť odstránenie ^{110m}Ag pomocou zrážania AgCl a jeho oddelením filtráciou. Hlavným čistiacim krokom v tomto postupe je separácia selénu na zmesnom lóži meničov iónov Dowex 1x8 a Dowex 50Wx8. Po gravimetrickom stanovení výťažku separácie bol oddelený selén rozpustený v 1mL koncentrovanej kyseliny dusičnej a po odparení roztoku bol odparok rozpustený do 2mL $0,5 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$. Po kontrole čistoty pomocou HPGe a LEGe detektorov sa ku vzorke pred stanovením aktivity pomocou LSC pridalo 16mL scintilačného kokteilu HIONIC FLUOR. V prípade zistenia kontaminácie vzorky pred prídavkom scintilačného kokteilu je možné ktorýkoľvek krok jednoducho zopakovať.

3.3.2 Separácia a čistenie ^{93}Zr

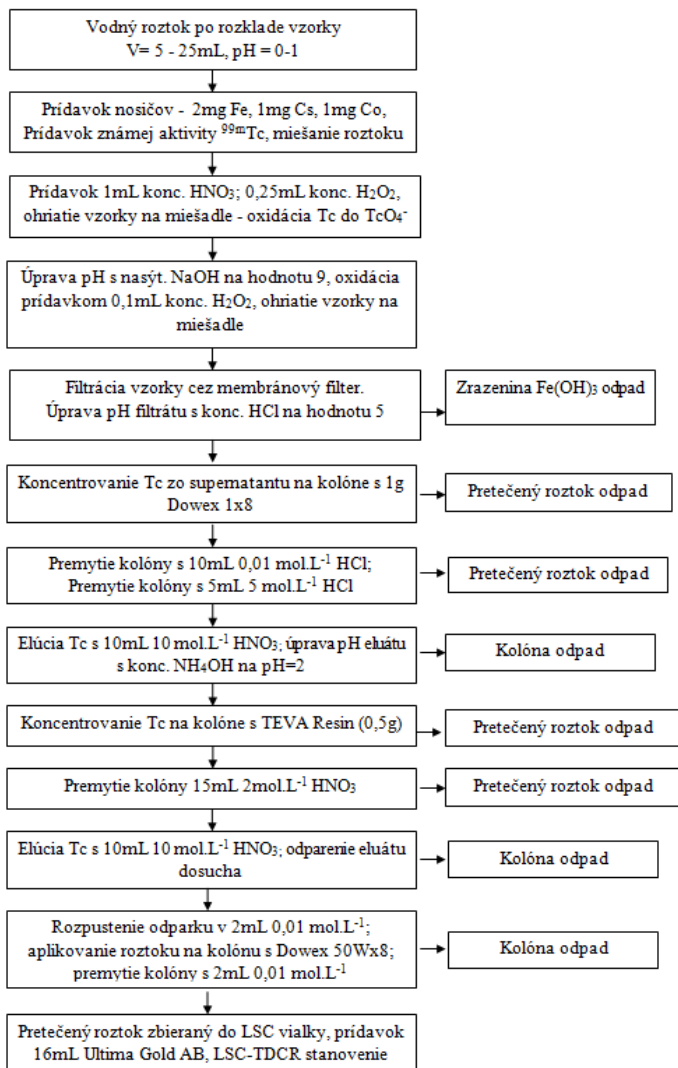
Zirkónium ^{93}Zr je separované pomocou kvapalnej extrakcie s thenoyltrifluoracetónom do benzénu. Spätná extrakcia do vodnej fázy bola vykonaná pomocou roztoku kyseliny fluorovodíkovej (2 mol.L^{-1}). Vzhľadom na fakt, že pri extrakcii s TTA sa extrahujú aj ďalšie rádionuklidy a prvky, bol postup separácie doplnený o viacero čistiacich krokov ako napríklad odstránenie lantanoidov a aktinoidov pomocou ich spoluzrážania s fluoridom lantanitým a separáciou BaZrF_6 . Celý postup separácie je znázornený v schéme na Obr. 2. Separačný postup je ukončený stanovením gravimetrického výťažku pomocou zrážania s kyselinou mandľovou. Po stanovení gravimetrického výťažku bola zrazenina spálená pri 450°C a zvyšok po spálení bol rozpustený v 4mL lúčavky kráľovskej a 1mL koncentrovanej HF. Po odparení dosucha sa odparok rozpustil v 2mL $1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$. Po gamaspektrometrickej kontrole zostatkovej kontaminácie sa ku vzorke pridalo 16mL scintilačného kokteilu ULTIMA GOLD AB.



Obr. 2 Schéma postupu separácie a čistenia ⁹³Zr

3.3.3 Separácia a čistenie ⁹⁹Tc

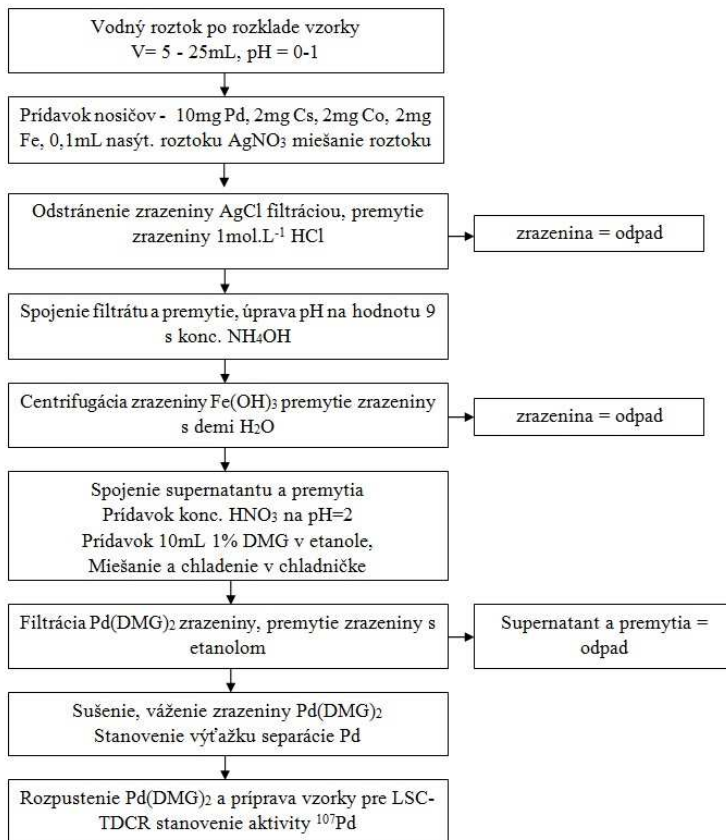
Chromatografické postupy separácie a čistenia Tc tvoria základ pracovného postupu zobrazeného na Obr. 3. Technécium ako technecistan je koncentrované na kolónke s pevným extrahentom TEVA Resin. V prípade vysokej aktivity transuránov bol pred koncentrovaním na TEVA Resin zaradené odstránenie transuránov spoluzrážaním s Fe(OH)₃. Dočisťovanie ⁹⁹Tc bolo uskutočňované postupne na anexe Dowex 1x8 a katexe Dowex 50Wx8. Po kontrole čistoty bol stanovený výťažok separácie pomocou stopovača ^{99m}Tc. Na detekciu ⁹⁹Tc bol používaný scintilačný koktejl ULTIMA GOLD AB. Postup separácie, ktorý je zobrazený v Obr. 3 bol validovaný pomocou overovacích vzoriek ČMI a overený v medzilaboratórnom testovaní National Physical Laboratory (NPL, UK). Postup separácie čistenia ⁹⁹Tc uvedený na Obr. 3 môže byť v závislosti na type analyzovaných vzoriek zjednodušený.



Obr. 3 Schéma postupu separácie a čistenia ^{99m}Tc

3.3.4 Separácia a čistenie ^{107}Pd

Špecifická reakcia zrážania paládia a dimetylglyoxímu v kyslom prostredí tvorí základ postupu separácie a stanovenia ^{107}Pd (Obr. 4).

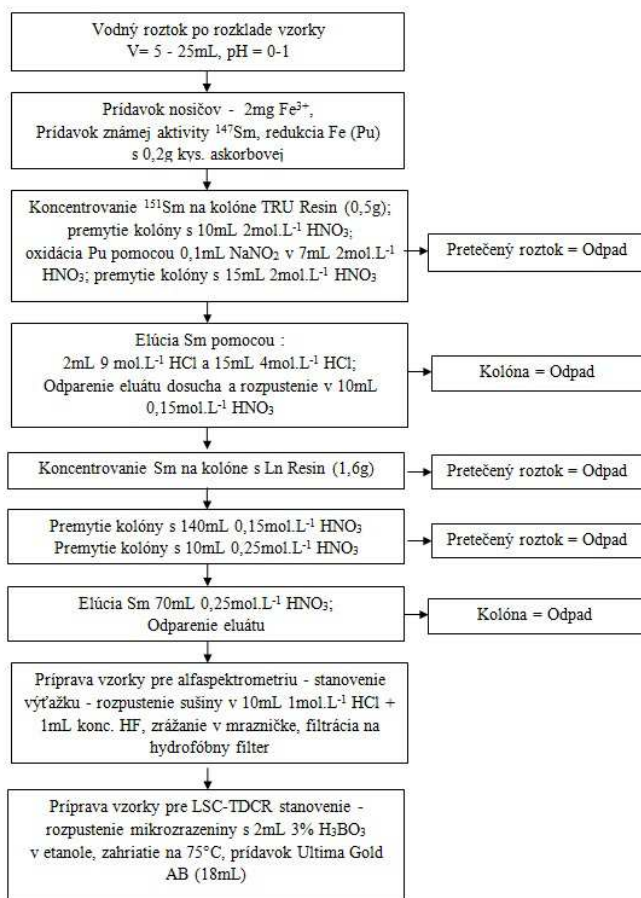


Obr.4 Schéma postupu separácie a čistenia ^{107}Pd

Tvorba zrazeniny $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ bola použitá ako separačný krok a zároveň bola použitá aj na stanovenie výťažku separácie pomocou gravimetrickej analýzy. Ako efektívny čistiaci krok sa použilo spoluzrážanie s hydroxidom železitým, ktoré sa v postupe zopakovalo dva krát. V prípade separácie ^{107}Pd zo vzoriek s vysokými aktivitami $^{110\text{m}}\text{Ag}$ bolo do postupu zaradené zrážanie chloridu strieborného po prídavku nasýteného roztoku dusičnanu strieborného. Tento krok bol zaradený pred krok zrážania hydroxidu železitého. Stanovenie gravimetrického výťažku bolo vykonané vážením $\text{Pd}(\text{DMG})_2$. Zrazenina $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ bola rozpustená v lúčavke kráľovskej. Výsledná vzorka na meranie ^{107}Pd bola pripravená pomocou scintilačného kokteilu HIONIC FLUOR. V prípade kontaminácie vzorky interferujúcimi rádionuklidmi je možné kroky spoluzrážania s $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a zrážania paládia s DMG jednoducho opakovať.

3.3.5 Separácia a čistenie ^{151}Sm

Samárium ^{151}Sm bolo separované pomocou sekvenčnej separácie na dvoch extrakčno-chromatografických materiáloch - TRU Resin a Ln Resin. Zatiaľ čo TRU Resin bolo použité na separáciu amerícia a samária od plutónia a ďalších aktinoidov a lantanoidov, Ln Resin bolo použité na delenie samária od amerícia (Obr. 5). Výťažok bol sledovaný pomocou čistého alfa žiariča ^{147}Sm a vzorka na stanovenie výťažku bola pripravená zrážaním mikrogramového množstva zrazeniny SmF_3 a jej zachytenia na hydrofóbnom filtri. Po alfaspektrometrickom stanovení výťažku bol filter vložený do sklenenej LSC vialky, do vialky boli pridané 2mL 3% roztoku H_3BO_3 v 75% etanole. Uzavretá vialka s filtrom sa zahrievala v sušiarňi po dobu 1 hodiny a pri teplote 70°C . Po rozložení mikrozrazeniny SmF_3 bola stanovená čistota pomocou gamaspektrometrického merania a následne bolo ku vzorke pridaných 18mL LSC kokteilu ULTIMA GOLD AB.



Obr. 5 Schéma postupu separácie a čistenia ¹⁵¹Sm

4. VYSLEDKY

Hlavným výsledkom dizertačnej práce boli laboratórne pracovné postupy využívané pri analýzach rôznych typov RAO v rádioanalytickom laboratóriu WERT s.r.o. Tieto postupy boli vo všetkých prípadoch použité na analýzy stoviek vzoriek. Preto sú v ďalšej časti uvedené len príklady analýz niektorých charakteristických typov RAO.

4.1 Separácia a stanovenie ^{79}Se

Dôležitým poznatkom pri vývoji metodiky stanovenia ^{79}Se bolo zistenie, že pri mikrovlnnom rozklade vzoriek nedochádza k stratám selénu. Vo všetkých analyzovaných vzorkách nebola zistená prítomnosť ^{79}Se , čo bolo dôležité hlavne pre odpady z JE A-1. Toto zistenie umožnilo vykonať rozhodnutie o ukladaní týchto RAO v regionálnom úložisku Mochovce. V Tab.1 sú uvedené príklady analýz niektorých typov RAO vrátane stanovených MDA, ktoré sa podľa typu vzorky pohybovali v rozmedzí $2,1 \times 10^1 - 1,4 \times 10^5 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Metodika stanovenia ^{79}Se bola publikovaná ako recenzovaný príspevok v časopise „Bezpečnosť jadrovej energie“

Tab. 1 Stanovenie ^{79}Se vo vybraných príkladoch RAO

Vzorka	Výtlačok [%]	TDCR	Chemiluminiscencia [cpm]	MDA
Použitý ionex z čistiaceho cyklu Dowthermu	47,6	0,30	0,58	$2,5 \times 10^4 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Solidifikovaný kal v matrice SIALu na dne puzdra dlhodobého skladu	96,1	0,31	0,25	$2,8 \times 10^4 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Suchý kal z nádrže N3/1	80,6	0,31	0,362	$7,4 \times 10^3 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Vlhký kal z dna puzdra dlhodobého skladu	65,4	0,73	0,58	$2,1 \times 10^1 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Vlhký kal z nádrže N3/2	82,5	0,65	0,52	$1,2 \times 10^2 \text{ Bq.L}^{-1}$
Vlhký kal z nádrže N1/1	58,3	0,86	0,45	$1,4 \times 10^4 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Vlhký kal po dekontaminácii puzdier dlhodobého skladu	81,5	0,86	0,65	$4,5 \times 10^2 \text{ Bq.L}^{-1}$
Uhlíkatá oceľ po dekontaminácii	84,5	0,53	0,53	$5,2 \times 10^2 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Vlhký kal z dlhodobého skladu	83,5	0,86	0,53	$1,4 \times 10^5 \text{ Bq.kg}^{-1}$

4.2 Separácia a stanovenie ^{93}Zr

V prípade stanovenia ^{93}Zr sa negatívne prejavila prítomnosť železa v analyzovaných vzorkách, ktorá ovplyvňovala výťažok separácie, ktorý sa podľa typu vzorky pohyboval v rozmedzí 37 - 93%. Táto interferencia bola čiastočne odstránená zaradením zrážania BaZrF_6 do separačného postupu. Po tejto úprave presahovali najnižšie výťažky hodnotu 58%. ^{93}Zr bolo pozitívne detegované len vo vzorkách z prevádzkovaných JE a v jednom špecifickom prípade taktiež vo vzorke z JE A-1. Vo všetkých prípadoch aktivity ^{93}Zr nepresiahli maximálny povolený limit pre RÚ RAO - $2,28 \times 10^8 \text{ Bq.kg}^{-1}$. Výsledky analýz niektorých vybraných vzoriek RAO sú uvedené v Tab. 2

Tab. 2 Stanovenie ^{93}Zr vo vybraných vzorkách RAO

Vzorka	Výťažok [%]	TDCR	Chemiluminiscencia [cpm]	Aktivita
Použitý ionex JE Mochovce	89,2	0,56	0,76	$1,7 \times 10^5 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Elektrochemický odber z parogenerátora JE Mochovce	93,4	0,73	1,11	$1,2 \times 10^4 \text{ Bq.L}^{-1}$
Koncentrát z JE EBO V-2	90,8	0,58	0,37	$2,4 \times 10^2 \text{ Bq.L}^{-1}$
Elektrochemický odber hlavného cirkulačného čerpadla JE Mochovce	47,6	0,22	0,31	$37,9 \times \text{Bq.vz}^{-1}$
Kondenzát brídových pár JE EBO V1	85,6	0,54	1,2	$9,5 \text{ Bq.L}^{-1}$
Puzdro dlhodobého skladu JE A-1	37,4	0,59	0,29	$1,4 \times 10^4 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Elektrochemický odber ventil 11 JE Mochovce	69,5	0,46	0,24	$1,0 \times 10^3 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Kvapalná vzorka z nádrže 7KPK10BB0005	84,5	0,53	0,77	$8,7 \times 10^2 \text{ Bq.L}^{-1}$
Heterogénny odpad JE Mochovce	56,4	0,63	0,48	$5,8 \times 10^3 \text{ Bq.kg}^{-1}$

4.3 Separácia a stanovenie ^{99}Tc

Stanoveniu ^{99}Tc bola venovaná zo všetkých metodík najväčšia pozornosť. Vypracovaný postup bol akreditovaný a validovaný pomocou overovacích vzoriek z Českého metrologického inštitutu a pomocou medzilaboratórnych porovnávacích vzoriek National Physical Laboratory. V oboch prípadoch bola metodika separácie a stanovenia ^{99}Tc overená s rozšírenou neistotou do 10% a relatívna odchýlka od referenčnej hodnoty nepresiahla 5%. V roku 2009 sa stanovené aktivity ^{99}Tc líšili od referenčnej aktivity $0,15\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ iba o 1,6%. Príklady stanovenia ^{99}Tc sú uvedené v Tab. 3.

Tab. 3 Stanovenie ^{99}Tc vo vybraných RAO

Vzorka	Výtťažok [%]	TDCR	Chemiluminiscencia [cpm]	Aktivita
Solidifikovaný kal v matrici				
SIALu na dne puzdra	87,4	0,94	0,08	$1,9 \times 10^4 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$
dlhodobého skladu JE A-1				
Vlhký kal z nádrže V591 JE A-1	80,4	0,67	1,04	$2,4 \times 10^1 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$
Kov z dekontaminačného uzla JE A-1	86,7	0,92	0,14	$8,7 \times 10^3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$
Použitý ionex z nádrže 7TW30 JE EBO V-1	86,6	0,9	0,13	$6,8 \times 10^3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$
Koncentrát z nádrže ZT10N1 JE EBO V-2	87,8	0,75	0,25	$2,9 \times 10^2 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$
Koncentrát z nádrže 0TW10B08 JE EBO V-2	70,5	0,66	0,32	$4,3 \times 10^0 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$
Spáliteľný heterogénny odpad	75,4	0,78	0,2	$9,3 \times 10^3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$
Vlhký kal z nádrže 3-09B	69,3	0,92	0,21	$5,4 \times 10^2 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$
Vlhký kal z ETE	67,8	0,66	0,16	$2,3 \times 10^3 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$
Koncentrát z JE EBO V-1	79,9	0,64	0,27	$2,6 \times 10^1 \text{ Bq}\cdot\text{L}^{-1}$
Vlhký kal z nádrže N1-1	67,4	0,86	0,92	$1,3 \times 10^4 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$

4.4 Separácia a stanovenie ^{107}Pd

Navrhnutý postup separácie a stanovenia ^{107}Pd bol použitý pri analýzách vzoriek JE A-1, JE EBO V-1,2, alebo JE EMO-1,2 a publikovaný v časopise „Journal of Radioanalytical Chemistry“. Stanovenie ^{107}Pd pomocou prístroja HIDEX Lodestar 300 SL bolo uskutočňované po jeho kalibrácii s kalibračným, zhášacím setom ^{14}C a od analyzovaných vzoriek boli odčítané hodnoty pozadovej vzorky s nosičom paládia. V Tab. 4 sú ako príklady uvedené výsledky analýz vzoriek RAO z JE A-1. Vo všetkých prípadoch boli stanovené iba hodnoty MDA, ktoré boli postačujúce pre rozhodovanie o možnosti uloženia RAO na RÚ RAO v Mochovciach.

Tab. 4 Stanovenie ^{107}Pd vo vzorkách RAO z JE A-1

Vzorka	Výt'azok [%]	TDCR	Chemiluminiscencia [cpm]	MDA
Použitý ionex z čistiacieho cyklu Dowthermu	73,8	0,53	0,72	$1,2 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
Solidifikovaný kal v matrice SIALu na dne puzdra dlhodobého skladu	88,1	0,53	0,58	$2,4 \times 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
Suchý kal z nádrže N3/1	71,7	0,40	0,93	$2,5 \times 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
Vlhký kal z dna puzdra dlhodobého skladu	59,7	0,55	0,64	$32 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
Vlhký kal z nádrže N3/2	69,8	0,55	0,334	$202 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$
Vlhký kal z nádrže N1/1	93,2	0,51	0,44	$1,5 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
Vlhký kal po dekontaminácii puzdier dlhodobého skladu	69,5	0,61	0,65	$741 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$
Uhlíkatá oceľ po dekontaminácii	89,3	0,53	0,6	$541 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
Vlhký kal z dlhodobého skladu	75,7	0,53	0,1	$2,5 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

4.5 Separácia a stanovenie ^{151}Sm

Navrhnutým postupom bolo analyzovaných viac ako 100 vzoriek RAO z JE A-1, V-1, V-2 a MO-1,2. Z množstva analyzovaných vzoriek bolo ^{151}Sm pozitívne detegované v piatich prípadoch (Tab. 5). Vo vzorke solidifikovaného zvyšku chrompiku III s dowthermom a v geopolymérnej matrici SIAL na dne puzdra dlhodobého skladu bola stanovená najvyššia aktivita - $3,3 \times 10^5 \text{ Bq.kg}^{-1}$. V ďalších troch prípadoch bolo samárium detegované v obdobnom rádioaktívnom toku, t.j. vo vzorkách RAO, ktoré bolo priamo v kontakte s poškodeným palivom JE A-1. ^{151}Sm bolo taktiež pozitívne detegované vo vzorkách jadrovej elektrárne Jaslovské Bohunice JE V-1 vo fáze deaktivácie a prvej etapy vyradovania. Detegované aktivity vzhľadom na vysokú hodnotu limitu ($1,14 \times 10^{11} \text{ Bq.kg}^{-1}$) pre uloženie ^{151}Sm na RÚ RAO boli zanedbateľné.

Tab. 5 Výsledky stanovenia ^{151}Sm vo vzorkách RAO

Vzorka	Výtťažok [%]	TDCR	Chemilum iniscencia [cpm]	Aktivita
Solidifikovaný kal v matrice SIALu na dne puzdra dlhodobého skladu JE A-1	97,8	0,41	0,29	$3,3 \times 10^5 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Vlhký kal z dna puzdra dlhodobého skladu JE A-1	95,8	0,55	0,41	$1,7 \times 10^1 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Použitý ionex z JE EBO V-1	94,4	0,81	0,62	$4,5 \times 10^2 \text{ Bq.L}^{-1}$
Uhlíkatá oceľ po dekontaminácii JE A-1	73,9	0,81	0,39	$2,6 \times 10^3 \text{ Bq.kg}^{-1}$
Vlhký kal z dlhodobého skladu JE A-1	97,2	0,56	1,41	$1,5 \times 10^5 \text{ Bq.L}^{-1}$

5. ZÁVĚR

V predloženej dizertačnej práci boli vypracované separačné postupy vhodné na stanovenie : ^{79}Se , ^{93}Zr , ^{99}Tc , ^{107}Pd a ^{151}Sm v rôznych typoch RAO vznikajúcich v prevádzkovaných JE v Slovenskej a Českej republike a taktiež v RAO z odstavenej JE V-1 a havarovanej JE A-1 v Jaslovských Bohuniciach.

Základom separačného postupu ^{79}Se z rádioaktívnych odpadov je redukcia selénu do oxidačného stavu 0 pomocou hydroxylamínu hydrochloridu. Dočistenie ^{79}Se bolo uskutočnené na zmesnom lôži katexu a anexu, výťažok separácie bol sledovaný gravimetricky. Dekontaminačné faktory boli $1,5 \times 10^5$ (^{137}Cs), $6,9 \times 10^3$ (^{60}Co) a $9,9 \times 10^3$ (^{54}Mn). Rádiochemické výťažky separácie sa pohybovali v rozmedzí 47-96%. Pri separácii ^{79}Se z viacerých typov RAO nebola pozitívne detegovaná aktivita selénu.

Extrakcia zirkónia ^{93}Zr pomocou thenoyltrifluoracetátu v benzéne tvorí základ separačného postupu ^{93}Zr . Spätňá extrakcia zirkónia bola uskutočňovaná pomocou zriedenej kyseliny fluorovodíkovej. ^{93}Zr bol stanovený predovšetkým v odpadoch z funkčných jadrových elektrární, respektíve v odpadoch jadrovej elektrárne Jaslovské Bohunice V-1, ktorá je krátko po ukončení svojej činnosti. Stanovené hodnoty sa pohybovali v rozmedzí: $9,5 - 1,7 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Extrakčno-chromatografické postupy tvoria základ separačného postupu ^{99}Tc a ^{151}Sm . Zatiaľ čo separácia ^{99}Tc bola vykonaná prostredníctvom pevného extrahentu - TEVA Resin s dodatočným čistením s katexom a anexom. Na separáciu ^{151}Sm bol použitý pevný extrahent Ln Resin po jeho predchádzajúcom koncentrovaní pomocou TRU Resin. V oboch prípadoch bol výťažok určovaný pomocou stopovačov ($^{99\text{m}}\text{Tc}$ a ^{147}Sm). Metodika stanovenia ^{99}Tc bola validovaná prostredníctvom overovacej vzorky ČMI a viacerých medzilaboratórnych porovnaní National Physical Laboratory (NPL,UK). V rádioaktívnych odpadoch bolo ^{99}Tc detegované v rôznych typoch RAO v intervale aktivít $4,3 - 1,9 \times 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$. Výťažok separácie neklesol pod 70%. Samárium ^{151}Sm bolo detegované len v RAO, ktoré boli v priamom kontakte s porušeným palivom JE A-1 Jaslovské Bohunice v rozsahu $1,7 \times 10^1 - 3,3 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Navrhnutá metodika separácie a stanovenia ^{107}Pd je založená na selektívnom zrážaní s dimetylglyoxímom v kyslom prostredí. Výťažok separácie bol stanovovaný gravimetricky pomocou $\text{Pd}(\text{DMG})_2$ a pri analýzach vzoriek RAO jeho hodnoty neklesli pod 70%. Dostatočná čistota preparátu pre LSC-TDCR meranie bola zabezpečená jednoduchými zrážacími postupmi s dostatočne vysokými D_f (napr.: $^{137}\text{Cs} > 6,5 \times 10^3$, $^{60}\text{Co} > 2,9 \times 10^4$). V analyzovaných RAO nebola zaznamenaná pozitívne

detegovaná aktivita ^{107}Pd , napriek tomu vypočítané hodnoty MDA ^{107}Pd boli dostatočné pre rozhodnutie o možnosti uloženia RAO z JE A-1 v regionálnom úložisku v Mochovciach.

Vypracované laboratórne postupy boli prevádzkovo využívané pri analýzach rôznych typov RAO v rádioanalytickom laboratóriu WERT s.r.o. a boli súčasťou „know-how“ firmy. Na meranie limitovaných rádionuklidov s nízkoenergetickým žiarením beta bolo využívané zariadenie HIDE X Lodestar 300 SL, ktoré v zapojení „triple to double coincidence ratio“ vykazuje nízke hodnoty pozadia a je vybavené špeciálnym softvérom na meranie nízkych aktivít. Tieto postupy boli vo všetkých prípadoch použité na analýzy stoviek vzoriek. Metódy boli rýchle a vhodné na prevádzkové analýzy. Vypracované postupy bolo možné použiť na širokú škálu vzoriek (boli dostatočne robustné) a boli založené prevažne na zrážacích a chromatografických postupoch. Metodika stanovenia ^{99}Tc bola akreditovaná, ostatné metódy vykazovali dostatočnú citlivosť pre vyžadované účely použitia.

Výsledky vykonaných analýz slúžili na stanovenie aktivity limitovaných rádionuklidov v analyzovaných RAO za účelom rozhodovania o možnosti uloženia týchto RAO v regionálnom úložisku Mochovce. Ďalej boli využívané na charakterizáciu jednotlivých tokov rádionuklidov v RAO a spresnení tzv. „scaling faktorov“. Ďalej boli výsledky niektorých analýz využívané pre posúdenie možnosti uvoľňovania kontrolovaných materiálov do životného prostredia.

Seznam v tezi použité literatury

Aguerre, S., Frechou, C.: *Development of radiochemical separation for selenium with aim of measuring its isotope 79 in low and intermediate nuclear wastes by ICP-MS*. Talanta. Vol. 69, 2006, 565 – 571.

Ghasemi, J.B., Zolofonoun, E.: *Simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of uranium, thorium, and zirconium using the partial least squares method after their preconcentration by α -benzoin oxime modified Amberlite XAD – 2000 resin*. Talanta, Vol. 80, 2010, 1191 – 1197.

Chao, J.H.; Tseng, C.L.; Lee, C.J.: *Sequential extraction separation for determination of technetium-99 in radwastes by ICP-MS*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol 251, No. 1, 2002, s. 105 – 112.

Vlašaková, R., Otruba, V., Bendl, J., Fišera, M., Kanický V.: *Preconcentration of platinum group metals on modified silicagel and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in airborne particulates*. Talanta, Vol.48, 1999, 839 – 846.

Zhang, X., Liu, J., Yi, Y., Liu, Y., Li, X., Su, Y., Lin, P.: *Determination of rare earth impurities in high purity samarium oxide using inductively coupled plasma mass spectrometry after extraction chromatographic separation*. International Journal of Mass Spectrometry. Vol. 260, 2007, 57 – 66.

L'Annunziata, M.F.: *Handbook of radioactivity analysis*. 1st. edition, Academic Press, California USA, 17 August 1998, 1275.

Molinsky, V.J.; Leddicotte, G.W.: *Radiochemistry of selenium*, National Academy of Sciences – National Research Council, 1965, 57 s.

RP530 : *Determination of Selenium-79 in aqueous samples*. DOE/EM-0089T, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington, October 1994.

Dewberry, R.A., Leyba, J.D., Boyce, W.T.: *Observation and measurement of ^{79}Se in Savannah River Site high level waste tank fission product waste*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 245, No.3, 2000, 491 – 500.

Steinberg, E.P.: *Radiochemistry of zirconium and hafnium*. National Academy of Sciences – National Research Council, 1960, 52 s.

Villarreal, R., Young, J.O., Krsul, J.R.: Spectrophotometric and radiochemical determination of zirconium by selective extraction with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine. *Analytical Chemistry*, Vol. 42, No.12, 1970, 1419 – 1423.

Anders, E.: *The Radiochemistry of Technetium*. National Academy of Sciences – National Research Council, 1960, 50 s.

Diprete, D.P.; Diprete, C.C.; Sigg R.A.: Measurement of ^{99}Tc in Savannah River Site high activity waste. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Vol. 263, No. , 2005, s. 593 – 598.

Butterworth, J.C.; Livens F.R., Makison P.R.: Development of a method for the determination of technetium-99. *The Science of the Total environment* 173/174, 2005, 293 – 300.

Bartošová, A.; Rajec, M.; Klimeková, A.: Determination of Technetium-99 in soils and radioactive wastes using ICP-MS. *Chem. Pap.* Vol. 60, No. 2, 2006, s. 125 – 131.

Remenec, B.: The Selective separation of ^{90}Sr and ^{99}Tc in nuclear waste using molecular recognition technology products. *Czechoslovak Journal of physics* Vol. 56, 2006, s. D645 – D651.

Hoghdal, O.T.: *Radiochemistry of palladium*. National Academy of Sciences – National Research Council, 1961, 62 s.

Fujii, T., Yamana, H., Watanabe, M., Moriyama, H.: Extraction of palladium from nitric acid solutions by octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 247, No. 2, 2001, 435 – 437.

Chunfu, Z., Yongxian, W., Yongping, Z., Xiuli, Z.: Cyclotron production of no-carrier-added palladium-103 by bombardment of rhodium-103 target. *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 55 , 2001, 441 – 445.

Nair, A.G.C., Reddy, A.V.R., Acharya, R.N., Burte, P.P., Manohar, S.B.: Determination of palladium by chemical neutron activation analysis using

low energy photon spectrometry. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 240, No. 3, 1999, 877 - 881.

Dewberry, R.A., Boyce, W.T., Bibler, N.E., Ekechukwu, A.E., Ferrara D.M.: Separation and purification and beta liquid scintillation analysis of ^{151}Sm in Savannah River Site and Hanford Site DOE high level waste. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 252, No. 3, 2002, 503 - 513.

Martin, J.P.: The determination of Promethium-147 and Samarium-151 using extraction chromatography. Paper for the Radiochemical Methods Group of the Royal Society of Chemistry 8th Symposium on: Environmental Radiochemical Analysis. 1998, 22 s.

Yin, X., He, M., Dong, K., Wu, S., Zhang, J., Zhang, J., Wang, T., Cui, A., Ouyang, Y., Zhang, Z., Yuan, J., Jiang, S.: Measurement of ^{151}Sm with the HI-13 accelerator mass spectrometry system. Nuclear Instruments and Methods in Research B. 2010, 1689 – 1691.

Seznam prací dizertanta vztahujících se k disertaci

Andris, B., Pražský, M., Šebesta, F.: ^{79}Se in radioactive waste produced during NPP A-1 decommissioning, *Bezpečnost jaderné energie*, 23, (5/6) 2015, 154-158

Andris, B., Pražský, M., Šebesta, F.: Rapid separation and determination of ^{107}Pd in radioactive waste produced during NPP A-1 decommissioning, *J.Radioanal.Nucl.Chem.* 304, 2015, 123-126

Andris, B., Pražský, M.: „Rapid separation and determination of ^{107}Pd and ^{79}Se from intermediate level radioactive waste from NPP A1. Proceedings 17th radiochemical conference, Poster presentation, Mariánské lázně, Czech Republic, 11 - 16, May, 2014.

Andris, B.: „Determination of radionuclides difficult to measure for characterization of nuclear waste“. 3rd International conference - Applied Natural Sciences, Oral presentation, Častá, Slovak Republic, 5-7 October, 2011

Chnapko, P.; Andris, B.: “Determination of radionuclides difficult to measure in radioactive waste by radiochemical analysis with liquid scintillation counting.” Proceedings of the 29th International Symposium „Industrial Toxicity '09“, Poster presentation, Svit, Slovak Republic 16 - 19 June, 2009.

Andris, B.; Janovský, R.: „Stanovenie ťažko merateľných rádionuklidov pre účely charakterizácie RAO“, Proceedings RAPO, prednáška, Luhačovice, Czech Republic, May 2009.