

Bestimmung von Uran, Plutonium und Americium mit extraktionschromatographischen Verfahren

H-U/Pu/Am-AWASS-01

Bearbeiter:

M. Beyermann
D. Obrikat

Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser,
Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen

ISSN 1865-8725

Version Oktober 2000

Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“

23 Bestimmung von Uran, Plutonium und Americium mit extraktionschromatographischen Verfahren

1 Anwendbarkeit

Die Methode dient der gleichzeitigen Bestimmung der Uranisotope U-234, U-235 und U-238, der Plutoniumisotope Pu-238, Pu-239 + Pu-240 und des Americiumisotopes Am-241 in Abwasserproben aus kerntechnischen Anlagen. Darüber hinaus können die Curiumisotope Cm-242 und Cm-244 ohne zusätzlichen Aufwand ebenfalls bestimmt werden. Zur Bestimmung von Pu-241 wird auf die Vorschrift H-Pu-241-AWASS-01 dieser Messanleitungen verwiesen.

2 Probeentnahme

Zur Durchführung der Probeentnahme wird auf die Vorschrift H- γ -SPEKT-AWASS-01 dieser Messanleitungen verwiesen. Die Probe des zu untersuchenden Abwassers wird mit ca. 10 ml konz. Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) pro Liter auf einen pH-Wert von etwa 1 angesäuert. Die bleibende saure Reaktion ist insbesondere bei längerer Lagerung der Probe zu prüfen.

Die in der Sicherheitstechnischen Regel 1504 des Kerntechnischen Ausschusses (1) geforderten Nachweisgrenzen von $0,05 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ für α -Strahler werden mit diesem Verfahren bei Verwendung eines Probenvolumens von 0,1 bis 0,25 Liter erreicht. Dagegen ist für die Bestimmung von Pu-241 mit einer Nachweisgrenze von $0,5 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ (2) ein Mindestvolumen von 0,5 Liter erforderlich.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Verfahren beruht auf der extraktionschromatographischen Trennung von Uran-, Plutonium- und Americiumionen mit den handelsüblichen Chromatographiesäulen UTEVA-Spec [Diamyl-ämyl-phosphonat an einem inerten Träger] und TRU-Spec [Octylphenyl-N, N-diisobutyl-carbamoyl-methyl-phosphinoxid in Tri-n-butylphosphat am Träger]. Zur Ausbeutebestimmung der radiochemischen Trennungen werden der Probe U-, Pu- und Am-Tracer zugesetzt. Mit der extraktionschromatographischen Trennung werden in der Regel Ausbeuten von 70 bis 90 % erzielt.

Nach der Anreicherung der Radionuklide durch Eindampfen der Wasserprobe wird die vorbereitete Probenlösung über eine UTEVA-Säule gegeben, um zunächst U-, Th- und Np-Ionen zu binden und von den dreiwertigen Pu-, Am- und Cm-Ionen zu trennen. Die restliche Probenlösung läuft anschließend über eine TRU-Säule, wobei Am-, Pu- und Cm-Ionen zurückgehalten werden. Nach dem Auswaschen störender Kationen werden die zu bestimmenden Radionuklide mit geeigneten Lösungsmitteln von den jeweiligen Säulen eluiert. In Abb. 1 sind die Verfahrensschritte schematisch dargestellt.

Die einzelnen Eluate (U-, Pu- bzw. Am-Fraktion) werden eingedampft und die Rückstände nassverascht, um organische Bestandteile zu beseitigen. Die Rückstände werden gelöst und die Radionuklide elektrochemisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden. Diese Präparate werden anschließend α -spektrometrisch gemessen.

Das Pu-Messpräparat kann nach der α -spektrometrischen Messung zur Bestimmung von Pu-241 verwendet werden.

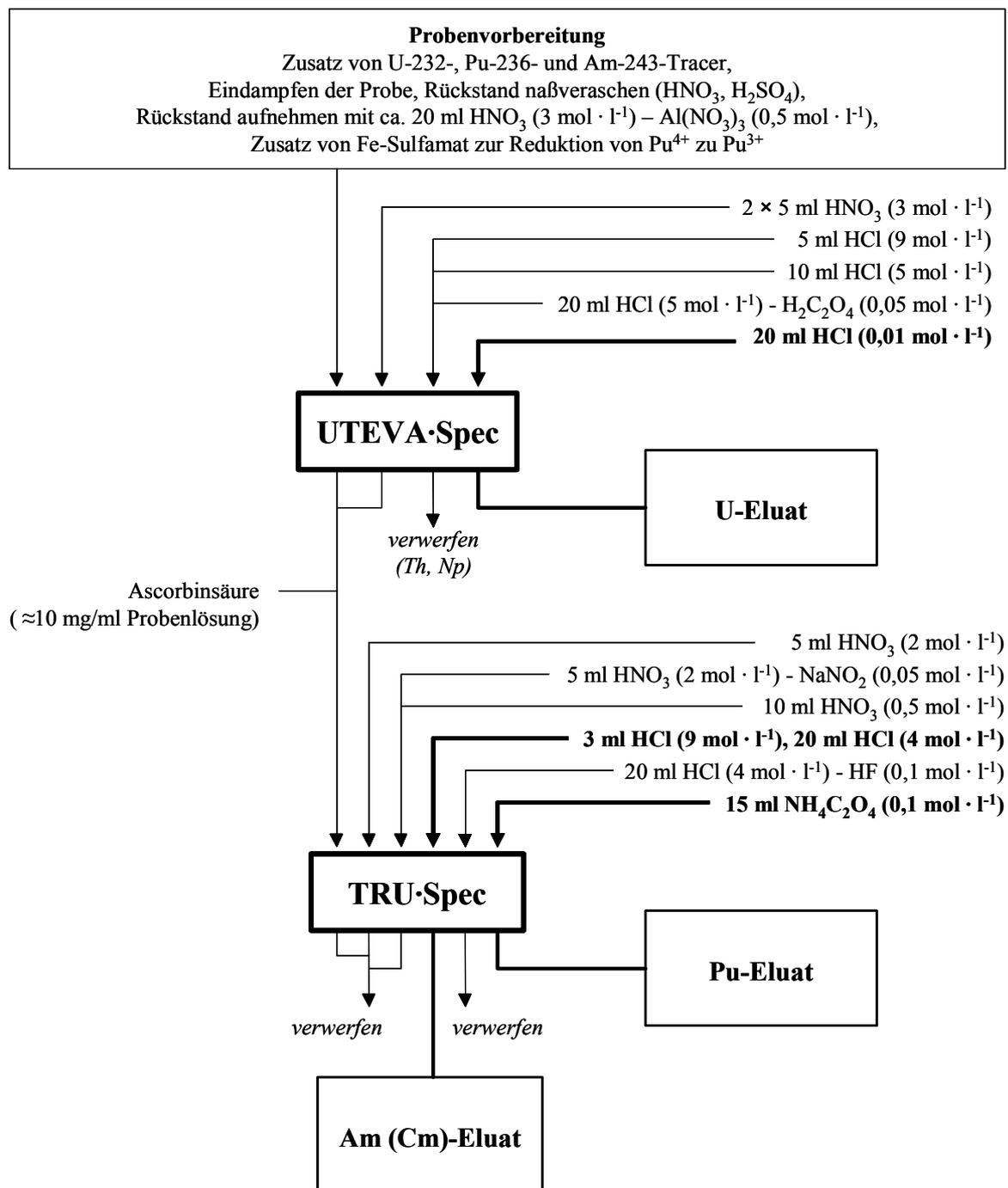


Abb. 1: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Trennung von Uran-, Plutonium- und Americiumisotopen

3.2 Probenvorbereitung

Der Wasserprobe werden U-, Pu- und Am-Tracer zugesetzt, wobei die Traceraktivitäten entsprechend der erwarteten Aktivitätskonzentrationen bemessen werden. Als Tracer sind z. B. U-232, Pu-236, Pu-242 und Am-243 geeignet.

Anmerkung

Zerfallsprodukte der o. g. Tracernuklide (U-232, Th-228 bzw. Np-239) stören die Bestimmungen nicht, jedoch muß ggf. bei Verwendung von Pu-236-Tracer die gleichzeitig zugefügte U-232-Aktivität bei der Ausbeutebestimmung der Uran-Analyse berücksichtigt werden.

Die Wasserprobe wird bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mehrmals mit 10 ml konz. Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 5 ml konz. Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) abgeraucht, um organische Bestandteile vollständig zu entfernen. Danach wird die Probe mit etwa 10 ml Salpetersäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgenommen und unter Rühren und Zusatz von 10 ml Aluminiumnitrat-Lösung ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Unlösliche Bestandteile werden ggf. durch Filtration abgetrennt.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Der Probenlösung werden 2 ml Eisensulfamat-Lösung ($0,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugesetzt, um Pu-Ionen höherer Oxidationsstufen zu Pu^{3+} zu reduzieren; dazu sollte die resultierende Probenlösung mindestens 0,05 molar an Fe^{2+} -Ionen sein (1 ml Fe-Sulfamat-Lösung ($0,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) pro 10 ml Probenlösung).

3.3.2 Die UTEVA-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml einer Lösung von Salpetersäure ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) – Aluminiumnitrat ($0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) – Fe-Sulfamat ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) konditioniert; anschließend wird die Probenlösung auf die Säule aufgetragen. Das Probengefäß wird zweimal mit 5 ml Salpetersäure ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) nachgewaschen und die Waschwässer werden ebenfalls über die Säule gegeben. Der Durchlauf der Probenlösung und der des Waschwassers enthält Pu- und Am-Ionen (auch Cm^{3+}); er wird zur weiteren Trennung aufbewahrt.

3.3.3 Die UTEVA-Säule wird dann mit folgenden Lösungen nacheinander gewaschen:

- 5 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$),
- 10 ml Salzsäure ($5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und
- 20 ml einer Lösung von Salzsäure ($5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) – Oxalsäure ($0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Dabei werden Th-, Np- und restliche Fe-Ionen abgetrennt. Diese Waschwässer werden verworfen.

3.3.4 Die Uranyl-Ionen werden mit 20 ml Salzsäure ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) von der UTEVA-Säule eluiert; das Eluat wird zur Elektrolyse weiterverarbeitet.

Anmerkung

Die UTEVA-Säule kann mehrmals verwendet werden; zu ihrer Aufbewahrung wird z. B. einmal mit 5 ml Salpetersäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Die Säule wird verschlossen und mit geringem Lösungsmittelüberstand stehengelassen.

3.3.5 Die TRU-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml Salpetersäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) konditioniert.

3.3.6 Zu der verbliebenen Probenlösung aus Schritt 3.3.2 werden 300 mg Ascorbinsäure gegeben. Die entstehende Lösung sollte mindestens $0,05 \text{ mol}$ an Ascorbinsäure sein, um die Fe-Ionen in der Oxidationsstufe +2 zu halten. Diese Lösung wird über die konditionierte TRU-Säule gegeben. Das Probengefäß wird mit 5 ml Salpetersäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ausgespült und das Spülwasser ebenfalls über die Säule gegeben. Die restliche Probenlösung und das Spülwasser werden anschließend verworfen.

3.3.7 Die TRU-Säule wird mit folgenden Lösungen nacheinander gewaschen:

- 5 ml einer Salpetersäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) – Natriumnitrit ($0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) -Lösung zur Oxidation von Pu^{3+} zu Pu^{4+} ,
- 10 ml Salpetersäure ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zur Abtrennung von verbliebenen Fe-Ionen.

Diese Waschlösungen werden verworfen.

3.3.8 Anschließend wird Am^{3+} (gemeinsam mit Cm^{3+}) mit 3 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und weiteren 20 ml Salzsäure ($4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) von der Säule eluiert und das Eluat zur Elektrolyse weiterverarbeitet.

3.3.9 Die TRU-Säule wird mit 20 ml Salzsäure ($4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) – Flußsäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zur Abtrennung von verbliebenen Th-Ionen gewaschen; das Waschwasser wird verworfen.

3.3.10 Ein weiteres sauberes Becherglas wird unter den Säulenauslauf gestellt und Pu^{4+} wird mit 15 ml Ammoniumhydrogenoxalat ($\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$) -Lösung ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) eluiert; das Eluat wird zur elektrochemischen Abscheidung von Plutonium weiterverarbeitet.

3.4 Herstellung der Messpräparate

Die einzelnen Eluate (U-, Pu- und Am-Fraktion) werden mit 1 ml Natriumhydrogensulfat-Lösung ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt, auf dem Sandbad bis zur Trockne eingengt und die Rückstände mit 10 ml konz. Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 5 ml konz. Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) abgeraucht. Dabei werden organische Substanzen zersetzt, die evtl. von der Säule gewaschen wurden.

Die Trockenrückstände werden in der Wärme mit 10 ml Schwefelsäure ($1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst, die Lösungen auf Raumtemperatur abgekühlt und in die jeweilige Elektrolysezelle überführt. Die Probengefäße werden zweimal mit je 2 ml Schwefelsäure ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ausgespült und die Spülwässer ebenfalls in die Zellen gegeben. Nach Zusatz von einem Tropfen Methylrot-Lösung werden einige Tropfen konz. Ammoniak-Lösung ($13,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zum Farbumschlag nach gelb zugesetzt. Der pH-Wert wird anschließend durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure ($1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf 2,4 bis 2,5 eingestellt (Farbumschlag nach rot). Die Radionuklide werden 4 Stunden bei 300 mA kathodisch elektrochemisch abgeschieden. Etwa 1 Minute vor Beendigung der Elektrolyse wird 1 ml konz. Ammoniak-Lösung zugesetzt. Die Zelle wird demontiert; das Stahlplättchen wird mit dest. Wasser abgespült und anschließend durch Abspülen mit Aceton getrocknet. Die Messpräparate werden gekennzeichnet und zur Aktivitätsmessung eingesetzt.

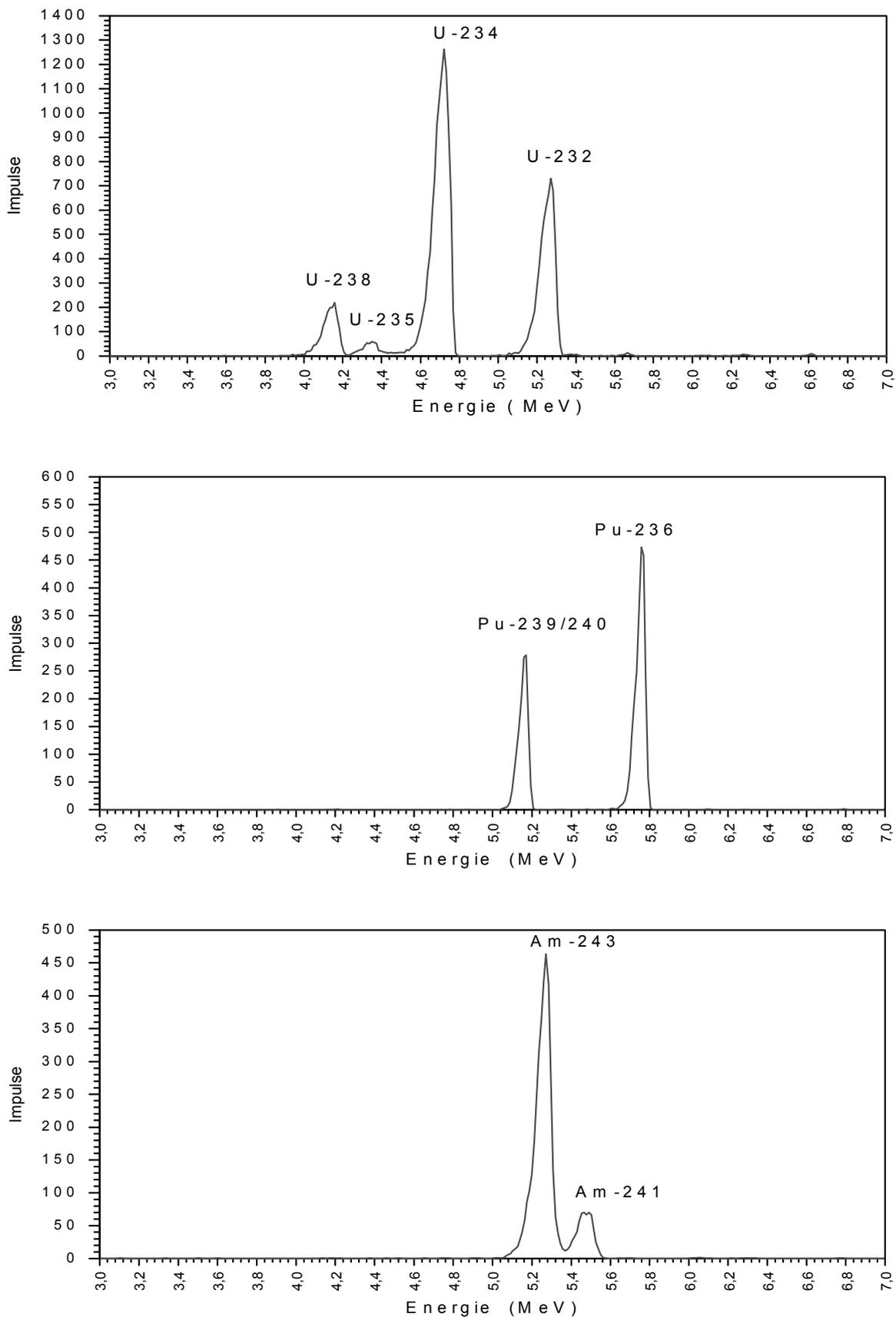


Abb. 2: Alpha-Spektren der Elektrolysepräparate aus den U-, Pu- und Am-Eluaten einer Probe

4 Messung der Aktivität

Zur α -Aktivitätsmessung werden Si-Halbleiterdetektoren eingesetzt. Grundlegende Ausführungen zur α -Spektrometrie sind dem Kapitel IV.2 Alpha-Spektrometrie zu entnehmen.

4.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Messanordnung erfolgt mit Hilfe von Kalibrierpräparaten (z. B. U-233 und Am-241) bekannter Aktivität und vernachlässigbar kleiner Schichtdicke. Wichtig ist, daß die Durchmesser der aktiven Schichten des Kalibrier- und Messpräparates identisch sind. Der Kalibrierfaktor φ_A als Quotient der Aktivität (bei 100 %iger Emissionswahrscheinlichkeit) und der gemessenen Impulsrate ist innerhalb des relevanten Energiebereiches von 4 MeV bis 7 MeV konstant.

Anmerkung

Die Berücksichtigung der Emissionswahrscheinlichkeit p_α zur Berechnung der Aktivität bzw. der Aktivitätskonzentration ist nur beim Uranisotop U-235 von Bedeutung. Von den zahlreichen α -Energienlinien des U-235 liegen ca. 25 % außerhalb des betrachteten Energiebereiches der Hauptlinien ($p_{\alpha \text{ U-235}} = 0,75$).

Die Energiekalibrierung wird regelmäßig überprüft, z. B. mit Standardpräparaten, die mehrere Alpha-Strahler enthalten.

4.2 Messung

Die Messung der Elektrolysepräparate erfolgt in der gleichen geometrischen Anordnung, in der kalibriert wurde. In Kapitel IV.6 dieser Messanleitungen sind die relevanten Energienlinien der zu bestimmenden α -Strahler angegeben.

Die α -Spektren der drei Präparate aus der Analyse einer Abwasserprobe sind in Abb. 2 dargestellt; als Tracer wurden U-232, Pu-236 und Am-243 eingesetzt. Die Messzeiten betragen 80000 bzw. 100000 Sekunden.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen der U-, Pu- und Am-Isotope c_r in der Abwasserprobe erfolgt nach Gleichung (1):

$$c_r = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{V \cdot \eta_B \cdot p_\alpha} \quad (1)$$

Dabei werden die chemischen Ausbeuten η nach Gleichung (2) bestimmt.

$$\eta_B = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{A_{Tr}} \quad (2)$$

Darin bedeuten:

- c_r = Aktivitätskonzentration des Isotopes r in Bq · l⁻¹
- φ_A = Kalibrierfaktor für eine bestimmte Messgeometrie in Bq · s
- p_α = Emissionswahrscheinlichkeit für die α -Strahlung der betrachteten Energie des Radionuklids
- R_{br} = Bruttozählrate bei der Hauptenergie der α -Strahlung des Radionuklids r in s⁻¹
- R_{or} = Nulleffektzählrate im Bereich der Linienfußbreite bei E_α in s⁻¹
- V = eingesetztes Probenvolumen in l
- η_B = chemische Ausbeute für das jeweilige Element B
- A_{Tr} = als Tracer zugesetzte Aktivität in Bq

Die relativen Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen der einzelnen Isotope werden nach Formel (3) berechnet

$$\frac{s(c_r)}{c_r} = \sqrt{\left(\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta_B)}{\eta_B}\right)^2} \quad (3)$$

mit

- $\frac{s(c_r)}{c_r}$ = relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration des Radionuklids r
- $\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}}$ = relative Standardabweichung der Nettozählrate R_{nr}
- $\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}$ = relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors φ_A
- $\frac{s(\eta_B)}{\eta_B}$ = relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute der jeweiligen Elementbestimmung η_B .

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}} = \frac{1}{R_{nr}} \cdot \sqrt{\frac{R_{br}}{t_m} + \frac{R_{or}}{t_o}} \quad (4)$$

Neben den bereits definierten Symbolen sind:

- R_{nr} = Nettozählrate des Radionuklids r in s⁻¹
- t_m = Messzeit des jeweiligen Elektrolysepräparates in s
- t_o = Messzeit des Nulleffektes in s

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors liegt erfahrungsgemäß bei 5 bis 10 %, die der chemischen Ausbeute bei etwa 10 %.

5.1 Rechenbeispiel

Mit den folgenden Analysenwerten einer Abwasserprobe (die jeweiligen α -Spektren sind in Abb. 2 dargestellt) werden die Aktivitätskonzentrationen der U-, Pu- und Am-Isotope und die entsprechenden Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen berechnet:

Traceraktivitäten: 0,28 Bq U-232, 0,10 Bq Pu-236, 0,19 Bq Am-243

V = 0,25 l

φ_A = 3,67 Bq · s

$$\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A} = 0,1; \quad \frac{s(\eta_B)}{\eta_B} = 0,1$$

Bestimmung der Uranisotope

t_o = 500000 s

t_m = 80000 s

$R_{o \text{ U-232}}$ = $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

$R_{o \text{ U-234}}$ = $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

$R_{o \text{ U-235}}$ = $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

$R_{o \text{ U-238}}$ = $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

$R_{b \text{ U-232}}$ = $7,185 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

$R_{b \text{ U-234}}$ = $1,291 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$

$R_{b \text{ U-235}}$ = $6,20 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

$R_{b \text{ U-238}}$ = $2,165 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Die chemische Ausbeute der Uranbestimmung η_{Uran} ergibt sich aus dem Quotienten der gemessenen und der als Tracer zugesetzten U-232-Aktivität nach Gleichung (2).

$$\eta_{\text{Uran}} = \frac{3,67 \cdot (7,185 \cdot 10^{-2} - 1,8 \cdot 10^{-5})}{0,28} = 0,94$$

Für die Uranisotope werden nach den Gleichungen (1), (3) und (4) folgende Aktivitätskonzentrationen und Standardabweichungen berechnet:

$$c_{\text{U-234}} = (2,02 \pm 0,283) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{U-235}} = (0,129 \pm 0,019) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{U-238}} = (0,338 \pm 0,047) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Bestimmung der Plutoniumisotope

t_o = 500000 s

t_m = 100000 s

$R_{o \text{ Pu-236}}$ = $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

$R_{o \text{ Pu-238}}$ = $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

$R_{o \text{ Pu-239+240}}$ = $6,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

$R_{b \text{ Pu-236}}$ = $2,395 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

$R_{b \text{ Pu-238}}$ = $3,20 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

$R_{b \text{ Pu-239+240}}$ = $1,401 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Die chemische Ausbeute der Plutonium-Bestimmung η_{Pu} wird nach Gleichung (2) berechnet und ergibt den Wert 0,88. Pu-238 wurde in der als Beispiel gewählten Probe nicht nachgewiesen (vgl. Abschnitt 6).

Mit der nach Gleichung (4) ermittelten Standardabweichung der Nettozählrate ergeben sich die Aktivitätskonzentration von Pu-239/Pu-240 und die Standardabweichung der Aktivitätskonzentration zu:

$$\frac{s(R_n)}{R_n} = \frac{1}{1,4004 \cdot 10^{-2}} \cdot \sqrt{\frac{1,401 \cdot 10^{-2}}{10^5} + \frac{6 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^5}} = 0,027$$

$$c_{\text{Pu-239+Pu-240}} = \frac{3,67(1,401 \cdot 10^{-2} - 0,0006 \cdot 10^{-2})}{0,25 \cdot 0,88} = 0,234 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\frac{s(c_{\text{Pu-239+Pu-240}})}{c_{\text{Pu-239+Pu-240}}} = \sqrt{0,027^2 + 0,1^2 + 0,1^2} = 0,14$$

Das Analysenergebnis lautet damit:

$$c_{\text{Pu-239+Pu-240}} = (0,234 \pm 0,033) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Bestimmung von Am-241

$$\begin{aligned} t_0 &= 500000 \text{ s} \\ t_m &= 80000 \text{ s} \\ R_{o \text{ Am-243}} &= 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \\ R_{o \text{ Am-241}} &= 6,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \\ R_{b \text{ Am-243}} &= 4,261 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \\ R_{b \text{ Am-241}} &= 7,712 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Mit einer chemischen Ausbeute der Am-Bestimmung η_{Am} von 0,82 und einer Standardabweichung der Nettozählrate von 3,6 % $\left[\frac{s(R_n)}{R_n} = 0,036 \right]$ wird folgendes Analysenergebnis erhalten:

$$c_{\text{Am-241}} = (0,138 \pm 0,021) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Allgemeine Hinweise zur Abschätzung von Unsicherheiten sowie zur Auswertung von Alpha-Spektren sind dem Kapitel IV dieser Messanleitungen zu entnehmen.

Bei der Berechnung der Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen werden Messunsicherheiten, Kalibrierfehler und Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeuten als Hauptbestandteile der Gesamtunsicherheit berücksichtigt. Zusätzliche Fehlerquellen bei einzelnen Analysen, z. B. infolge unvollständiger Reinigung der einzelnen Radionuklidfraktionen von der Probenmatrix und/oder von störenden Radionukliden, liefern u. U. einen wesentlich höheren Beitrag zur Unsicherheit der Ergebnisse. Anzeichen dafür sind geringe Ausbeuten und/oder kaum auswertbare Spektren bedingt durch dicke

Schichten oder Linienüberlagerungen. In der Praxis ist es meist nicht möglich, derartige Störungen zu quantifizieren; die Analyse wird in solchen Fällen mit einem geringeren Ausgangsvolumen wiederholt.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Berechnung der Nachweisgrenzen der U-, Pu- und Am-Aktivitäten erfolgt bei Zeitvorwahl, kleinen Impulszahlen des Untergrundes und unterschiedlichen Messzeiten der Proben-Messpräparate und der Nulleffekte nach Gleichung (5):

$$G_r = \frac{\Phi_A}{p_\alpha} \cdot \left[(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{R_{or} \cdot \left(\frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{1}{4} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left(\frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right) \right] \quad (5)$$

mit $p_\alpha = 1$ für alle betrachteten Radionuklide außer U-235 ($p_\alpha = 0,75$)

Dabei sind neben den bereits verwendeten Symbolen:

G_r = Nachweisgrenze der Aktivität des jeweiligen Radionuklids in Bq

$k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ = Quantile der Standardnormalverteilung

Die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen g_r ($Bq \cdot l^{-1}$) werden nach Gleichung (6) berechnet

$$g_r = \frac{G_r}{V \cdot \eta_B} \quad (6)$$

Mit den unter Abschnitt 5.1 genannten Werten und $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$ erhält man folgende Nachweisgrenzen:

$$G_{U-234} = 3,67 \left[4,645 \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^5} + \frac{8 \cdot 10^{-6}}{8 \cdot 10^4}} + \frac{1}{4} \cdot 4,645^2 \cdot \left(\frac{1}{5 \cdot 10^5} + \frac{1}{8 \cdot 10^4} \right) \right] = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ Bq}$$

$$g_{U-234} = \frac{4,69 \cdot 10^{-4}}{0,25 \cdot 0,94} = 1,99 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot l^{-1}$$

$$G_{U-234} = 0,47 \text{ mBq}$$

$$g_{U-234} = 2,0 \text{ mBq} \cdot l^{-1}$$

$$G_{U-235} = 0,51 \text{ mBq}$$

$$g_{U-235} = 2,2 \text{ mBq} \cdot l^{-1}$$

$$G_{U-238} = 0,47 \text{ mBq}$$

$$g_{U-238} = 2,0 \text{ mBq} \cdot l^{-1}$$

$$G_{Pu-238} = 0,55 \text{ mBq}$$

$$g_{Pu-238} = 2,5 \text{ mBq} \cdot l^{-1}$$

$$G_{Pu-239/240} = 0,38 \text{ mBq}$$

$$g_{Pu-239/240} = 1,7 \text{ mBq} \cdot l^{-1}$$

$$G_{Am-241} = 0,45 \text{ mBq}$$

$$g_{Am-241} = 2,2 \text{ mBq} \cdot l^{-1}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen bzw. loses Harz benötigt, die unter folgender Bezeichnung erhältlich sind (Eichrom Industries Inc.):

- UTEVA Resin
- TRU Resin

Weiterhin sind nach Möglichkeit für alle Arbeitsschritte analysenreine Chemikalien zu verwenden:

- konz. Salpetersäure, HNO_3 ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
außerdem HNO_3 -Lösungen folgender Konzentrationen:
 $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (420 ml konz. HNO_3 pro Liter),
 $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (210 ml konz. HNO_3 pro Liter),
 $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (140 ml konz. HNO_3 pro Liter)
- konz. Salzsäure ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
und HCl-Lösungen mit Konzentrationen :
 $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (880 ml konz. HCl pro Liter),
 $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (490 ml konz. HCl pro Liter),
 $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (390 ml konz. HCl pro Liter),
 $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (1 ml konz. HCl pro Liter)
- konz. Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
und H_2SO_4 -Lösungen der Konzentrationen :
 $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (83 ml konz. H_2SO_4 pro Liter),
 $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (28 ml konz. H_2SO_4 pro Liter)
- 40 %ige Fluorwasserstoffsäure, HF ($23 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- 25 %ige Ammoniaklösung, NH_3 ($13,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Natriumhydrogensulfat-Lösung, NaHSO_4 ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$): 12 g NaHSO_4 auf 1 l H_2O
- Methylrot-Lösung (0,5 %ig in Ethanol)
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$): 75 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 200 ml H_2O lösen
- HCl ($5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) – 0,05 M Oxalsäure ($0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$):
3,15 g Oxalsäuredihydrat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in 500 ml 5 M HCl lösen
- Ammoniumhydrogenoxalat-Lösung, $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$):
2,52 g Oxalsäuredihydrat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und 2,84 g Diammoniumoxalat-monohydrat [$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$] in 180 ml H_2O lösen, Lösung evtl. filtrieren und mit H_2O verdünnen auf ein Volumen von 200 ml

Weiterhin werden für den Trennungsgang folgende frisch zubereitete Chemikalien benötigt (dabei ist die Menge der Lösungen für 2 bis 3 Analysen berechnet):

- Fe-Sulfamatlösung ($0,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), **wöchentlich frisch herstellen**
(die Konzentrationsangabe bezieht sich auf Fe; $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ ist im Überschuß enthalten)
5,7 g Sulfaminsäure in 15 ml H_2O lösen und 700 mg Fe-Späne portionsweise bei ca. 70 °C unter Rühren zusetzen, Lösung filtrieren und mit H_2O auf 20 ml auffüllen

- HNO_3 ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) – NaNO_2 ($0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), **täglich frisch herstellen**
52 mg NaNO_2 in 15 ml 2 M HNO_3 lösen
- HCl ($4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)- HF ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), **täglich frisch herstellen**
250 μl konz. HF (40%ig) zu 60 ml 4 M HCl geben,
- HNO_3 ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) – Fe-Sulfamat ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), **wöchentlich frisch herstellen**
10 ml HNO_3 ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 2,5 ml 1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf 20 ml verdünnen und zur Lösung 300 μl Fe-Sulfamat-Lösung ($0,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zusetzen

7.2 Geräte

- Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, \varnothing 25 mm, Dicke 0,3 mm)
- Elektrolysezelle (siehe Kap. IV.2 Alpha-Spektrometrie)
- Messplatz für die Alpha-Spektrometrie
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

Literatur

- (1) Sicherheitstechnische Regel des Kerntechnischen Ausschusses
KTA 1504: Überwachung der Ableitung radioaktiver Stoffe mit Wasser, KTA-Dok.-Nr. 1504/93, Carl Heymanns Verlag, Köln, 1993
- (2) Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen, Anhang B: Brennelementfabriken, Gemeinsames Ministerialblatt 47 (1996), S. 193
- (3) Eichrom Ideas Vol. 4 No. 1, Marz 1997
- (4) ACW03, Rev. 1.5: Americium, Plutonium and Uranium in Water, Eichrom Industries, Inc., Analytical Procedures/UK, August 1995
- (5) E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S. L. Maxwell, M. R. Nelson: Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions., *Analytica Chimica Acta* 310 (1995) 63–78
- (6) E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, A. M. Essling, D. Graczyk: Separation and Preconcentration of Uranium from Acidic Media by Extraction Chromatography, *Analytica Chimica Acta* 266 (1992) 25 ff