

**Verfahren zur Bestimmung der  
mittleren Aktivitätskonzentration von  
aerosolpartikelgetragendem Nickel-63  
in der Fortluft kerntechnischer Anlagen**

J-Ni-63-ALUFT-01

Bearbeiter:

K. Vogl  
P. Gesewsky<sup>†</sup>

Leitstelle für Fortluft aus kerntechnischen Anlagen

# Verfahren zur Bestimmung der mittleren Aktivitätskonzentration von aerosolpartikelgetragendem Nickel-63 in der Fortluft kerntechnischer Anlagen

## 1 Anwendbarkeit

Das nachfolgend beschriebene Verfahren eignet sich zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration des aerosolpartikelgetragenen Radionuklides Nickel-63 (Ni-63) in der Fortluft von kerntechnischen Anlagen. Eventuell vorhandenes Nickel-59 (Ni-59) wird durch das beschriebene Separationsverfahren nicht abgetrennt, so dass eine Korrektur der Messergebnisse erforderlich sein kann.

## 2 Probeentnahme

Aus der Fortluft der kerntechnischen Anlage wird mittels eines Probeentnahmesystems ein repräsentativer Teilluftstrom entnommen (1). Das aerosolpartikelgetragene Radionuklid Ni-63 wird kontinuierlich auf einem Schwebstofffilter mit einem Abscheidegrad über 0,995 (z. B. Typ H12 nach DIN EN 1822 Teil 1) abgeschieden (1, 2). Als Schwebstofffilter werden Faserfilter, z. B. Glasfaserfilter, und Membranfilter mit einer Porengröße von 4 µm bis 8 µm eingesetzt (3). Besonders geeignet sind Teflonmembranfilter mit Nylonstützgewebe wegen ihrer großen mechanischen Festigkeit. Cellulosemembranfilter können bei vorsichtiger Handhabung ebenfalls verwendet werden.

Angaben zur Halterung des Schwebstofffilters und zum Aufbau des Probeentnahmesystems finden sich in dem Verfahren J-γ-SPEKT-ALUFT-03 dieser Messanleitungen und in der Literatur (4).

Bei Messungen gemäß der KTA-Regel 1503.1 werden die Schwebstofffilter wöchentlich gewechselt und für die Messung der Aktivitätskonzentration zu Quartalsproben zusammengefasst (5).

## 3 Analyse

### 3.1 Prinzip des Verfahrens

Nach Zugabe einer Nickelträgerlösung wird das Ni-63 aus den Glasfaserfiltern mit Salzsäure ausgelaugt. Cellulosemembranfilter werden in Königswasser gelöst. Teflonmembranfilter werden verascht und die Aschen in Königswasser gelöst. Die Lösungen werden eingedampft und der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen. Anschließend wird das Nickel mit Diacetyldioxim aus basischer Lösung gefällt. Nach Abtrennung störender Elemente mittels Scavengerfällung wird das Nickel als Hydroxid gefällt. Die Aktivität wird mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer bestimmt. Das Schema des radiochemischen Verfahrens ist in Abbildung 1 dargestellt.

## 3.2 Probenvorbereitung

**3.2.1** Die Glasfaserfilter werden in ein 250 ml-Becherglas gegeben, mit 1 ml Nickelträgerlösung (20 mg Ni; siehe Abschnitt 7.1) versetzt und mit 100 ml Salzsäure ( $7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) unter Erhitzen ausgelaugt. Die Lösung wird nach Absaugen über eine Hahnsche Nutsche (Glasfritte mit Porengröße von  $200 \mu\text{m}$ ) und Filtrieren (Porendurchmesser des Filters  $2 \mu\text{m}$  bis  $3 \mu\text{m}$ ) in einem 250 ml-Becherglas zur Trockne eingedampft.

**3.2.2** Cellulosemembranfilter werden im 250 ml-Becherglas mit 1 ml Nickelträgerlösung (20 mg Ni; siehe Abschnitt 7.1) versetzt und in 100 ml Königswasser gelöst. Die verbleibende Lösung wird abgeraucht.

**3.2.3** Teflonmembranfilter werden in eine Porzellanschale gegeben und bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  vier Stunden verascht. Der Rückstand wird in ein 250 ml-Becherglas überführt, mit 1 ml Nickelträgerlösung (20 mg Ni; siehe Abschnitt 7.1) versetzt und in 100 ml Königswasser gelöst. Die verbleibende Lösung wird abgeraucht.

### Anmerkung:

Soll in der Probe auch die Aktivität von Fe-55 bestimmt werden, muss neben der Nickelträgerlösung auch eine Eisenträgerlösung zugegeben werden (siehe Verfahren J-Fe-55-ALUFT-01, Abschnitt 3.2)

## 3.3 Radiochemische Trennung

**3.3.1** Der Rückstand aus Abschnitt 3.2 wird mit einigen Tropfen Salzsäure ( $7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) aufgenommen und mit destilliertem Wasser auf 150 ml verdünnt. Die Lösung wird durch Eintropfen von Ammoniaklösung ( $13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) unter Rühren auf einen pH-Wert von 9 bis 11 eingestellt. Nach Zugabe von 1 ml Rückhalteträgerlösung I (siehe Abschnitt 7.1) wird das Nickel mit 20 ml Diacetyldioximlösung ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gefällt. Die Lösung mit Niederschlag wird über eine Hahnsche Nutsche (Glasfritte mit Porengröße von ca.  $10 \mu\text{m}$ ) filtriert.

**3.3.2** Der Rückstand auf der Hahnschen Nutsche wird mit warmer Ammoniaklösung ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gewaschen. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Salpetersäure ( $24 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst und mit 50 ml destilliertem Wasser in ein 250 ml-Becherglas überführt. Nach Zugabe von 1 ml Rückhalteträgerlösung II (siehe Abschnitt 7.1) wird durch tropfenweise Zugabe von Ammoniaklösung ( $13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) unter Rühren eine Scavenger-Fällung durchgeführt.

**3.3.3** Der Niederschlag wird in einem 100 ml-Zentrifugenglas abzentrifugiert. Die überstehende Lösung wird in ein 250 ml-Becherglas gegeben und Nickel mit Natronlauge ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) als Nickelhydroxid gefällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und im Zentrifugenglas mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen.

**3.3.4** Das Nickelhydroxid wird mit einigen Tropfen Salzsäure ( $7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst und in ein Zählfläschchen überführt. Die Lösung wird im Zählfläschchen eingedampft und anschließend zwei Stunden bei  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet. Das Nickelchlorid muss eine gelbe Farbe aufweisen. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wird das Nickelchlorid gewogen und aus der Masse die chemische Ausbeute bestimmt.

Zugabe von 1 ml Nickelträger (20 mg Ni) zur Probe;  
 Auslaugen der Glasfaserfilter mit 100 ml Salzsäure ( $7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bzw.  
 Auflösen der Cellulosemembranfilter in 100 ml Königswasser bzw.  
 Veraschen der Teflonmembranfilter und Lösen in 100 ml Königswasser;  
 Eindampfen bzw. Abrauchen der Lösung.

Aufnehmen des Rückstandes mit einigen Tropfen Salzsäure ( $7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ );  
 Verdünnen mit destilliertem Wasser auf 150 ml;  
 Einstellen des pH-Werts auf 9 bis 11 mit Ammoniaklösung ( $13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ );  
 Zugabe von 1 ml Rückhalteträgerlösung I (je 10 mg Cs, Sr, Ba);  
 Zugabe von 20 ml Diacetyldioximlösung ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

Filtration der Lösung mit Niederschlag mit der Hahnschen Nutsche;  
 Waschen des Rückstandes mit warmer Ammoniaklösung ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ );  
 Lösen des Rückstandes mit einigen Tropfen Salpetersäure ( $24 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ );  
 Überführen 50 ml destilliertem Wasser in ein Becherglas;  
 Zugabe von 1 ml Rückhalteträgerlösung II (je 10 mg Fe, Co, Ce, La);  
 Scavenger-Fällung mit Ammoniaklösung ( $13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

Abzentrifugieren des Niederschlages;  
 Fällen von Nickelhydroxid mit Natronlauge ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) aus dem Überstand;  
 Mehrmals Waschen mit destilliertem Wasser.

Lösen des Niederschlages mit einigen Tropfen Salzsäure ( $7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ );  
 Überführung der Lösung in ein Zählfläschchen;  
 Eindampfen und Trocknen des Rückstandes bei  $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
 Gravimetrische Bestimmung der chemischen Ausbeute durch Wiegen des Nickelchloridrückstandes.

**Abb. 1:** Schema des radiochemischen Trennungsgangs

## 4 Messung der Aktivität

Die Aktivität des Ni-63 im Zählgläschen wird durch die Messung der Betastrahlung im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer bestimmt.

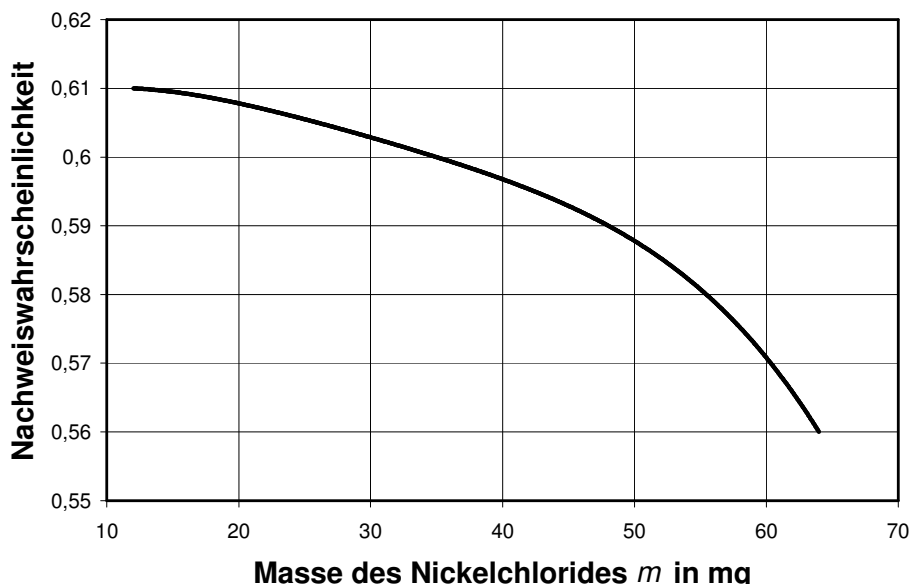
Das Nickelchlorid wird im Zählfläschchen in 2 ml destilliertem Wasser gelöst und mit 18 ml Szintillatorlösung versetzt. Das Messpräparat wird nach fünfstündigem Abklingen der Chemolumineszenz im Kühlen und Dunkeln mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer mehrmals 100 Minuten gemessen. Durch diese mehrfache Messung wird die Messunsicherheit verringert und es kann festgestellt werden, ob noch Chemolumineszenz vorliegt. Bei einigen Flüssigkeitsszintillationsspektrometern ist für diesen Zweck ein Lumineszenzmonitor vorhanden.

Zur Kontrolle der Messungen und zur Überprüfung und Kalibrierung der Messanordnung werden bei jedem Messdurchlauf ein Kalibrierpräparat und eine frisch hergestellte Nulleffektprobe mitgemessen.

Die Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  lässt sich als Funktion des Quench-Parameters und der in Abschnitt 3.3.4 bestimmten Nickelchloridmasse darstellen (siehe Abbildung 2). Diese Funktion wird mit Kalibrierpräparaten bestimmt, die nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurden und bei einer Ni-63-Aktivität von einigen Hundert Bq einen Nickel-Gehalt von 10 mg bis 100 mg aufweisen. Der Wert der Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  liegt beispielsweise bei einer Nickelchlorideinwaage von 10 mg bis 70 mg zwischen 0,62 und 0,55.

Der Quench-Parameter und die Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  weisen bei den Messungen erfahrungsgemäß nahezu konstante Werte auf. Daher werden für die Bestimmung der Aktivität in den Messpräparaten bei ähnlichen Werten des Quench-Parameters von Messpräparat und Kalibrierpräparat die aus der Zählrate und der Aktivität des mitgemessenen Kalibrierpräparates berechnete Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  oder der Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  verwendet. Bei jeder Messung wird der Quench-Parameter bestimmt, um Abweichungen vom erfahrungsgemäßen Wert feststellen und die Messergebnisse gegebenenfalls korrigieren zu können.

Neben Ni-63 können in den Messpräparaten weitere Nickelisotope oder andere störende Radionuklide vorliegen. Nach einer Abklingzeit von ca. 20 Tagen sind die etwa vorhandenen Aktivitäten der kurzlebigen Nickelisotope Ni-57 und Ni-66 auf einen unbedeutenden Wert abgeklungen. Durch Einstellen der unteren Energieschwelle bei der Messung kann die niederenergetische Strahlung von Ni-59 ausgeblendet werden. Wenn zu vermuten ist, dass weitere störende Radionuklide im Messpräparat vorliegen, sollte im Anschluss an die Messung im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer das Messpräparat gammaspektrometrisch gemessen werden und die Zählrate der Ni-63-Betamessung vor der Auswertung gegebenenfalls korrigiert werden. In diesem Zusammenhang wird auf das Verfahren H-Ni-63-AWASS-01 verwiesen.



**Abb. 2:** Abhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  von der Masse  $m$  des Nickelchlorids

## 5 Berechnung der Analyseergebnisse

### 5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration  $c$  erfolgt gemäß Gleichung (1):

$$c = \frac{\varphi_A \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot q}{\eta \cdot V} \cdot (R_b - R_0) \quad (1)$$

$$f_1 = e^{\lambda \cdot t_A}$$

Die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration  $s(c) \cdot c^{-1}$  wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\frac{\frac{R_b + R_0}{t_m} - \frac{R_0}{t_0}}{(R_b - R_0)^2} + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (2)$$

Dabei bedeuten in den Gleichungen (1) und (2):

- $c$  Aktivitätskonzentration in  $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
- $s(c)$  Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration in  $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
- $s(\varphi_A)$  Standardmessunsicherheit des Kalibrierfaktors in  $\text{Bq} \cdot \text{s}$ ;
- $s(\eta)$  Standardmessunsicherheit der chemischen Ausbeute;
- $R_b$  Bruttozählrate in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_0$  Nulleffektzählrate in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $\varphi_A$  Kalibrierfaktor in  $\text{Bq} \cdot \text{s}$ ;
- $q$  Gesamtverlustfaktor;
- $f_1$  Korrektionsfaktor für das Abklingen der Aktivität zwischen Ende der Probeentnahme und Messbeginn;
- $f_2$  Korrektionsfaktor für den Beitrag von störenden Radionukliden, hat in der Regel den Wert 1;
- $\eta$  chemische Ausbeute;
- $\lambda$  Zerfallskonstante in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $t_A$  Zeitspanne vom Ende der Probeentnahme bis zum Messbeginn in  $\text{s}$ ;
- $t_m$  Messdauer in  $\text{s}$ ;
- $t_0$  Messdauer des Nulleffektes in  $\text{s}$ ;
- $V$  Luftdurchsatz in  $\text{m}^3$ .

## 5.2 Rechenbeispiel

Die in einem Quartal gesammelten zwölf Schwebstofffilterproben wurden radiochemisch aufgearbeitet und 150 Tage nach der Probeentnahme die Aktivität von Ni-63 gemessen. Nach der Messung liegen für die Berechnung der Aktivitätskonzentration folgende Daten vor:

$$\begin{array}{ll}
 R_b = 9,5 \text{ s}^{-1}; & R_0 = 0,6 \text{ s}^{-1}; \\
 t_m = 6000 \text{ s}; & \varphi_A = 1,69 \text{ Bq}\cdot\text{s}; \\
 t_0 = 6000 \text{ s}; & \lambda = 2,2\cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}; \\
 t_A = 1,3\cdot 10^7 \text{ s}; & \eta = 0,90; \\
 V = 3000 \text{ m}^3; & q = 1,2; \\
 f_2 = 1.
 \end{array}$$

Mit den oben genannten Werten beträgt die Aktivitätskonzentration  $c$  gemäß Gleichung (1):

$$f_1 = e^{2,2\cdot 10^{-10}\cdot 1,3\cdot 10^7} = 1,003$$

$$c = \frac{1,69 \cdot 1,003 \cdot 1 \cdot 1,2}{0,9 \cdot 3000} \cdot (9,5 - 0,6) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 0,00075 \cdot 8,9 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 6,7 \text{ mBq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Bei einer relativen Standardmessunsicherheit des Kalibrierfaktors von 5 % und einer relativen Standardmessunsicherheit der chemischen Ausbeute von 10 % beträgt der Wert der relativen Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration  $s(c)\cdot c^{-1}$  nach Gleichung (2):

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\frac{\frac{9,5}{6000} + \frac{0,6}{6000}}{(9,5 - 0,6)^2} + 0,05^2 + 0,1^2} = 0,1$$

Damit erhält man eine Aktivitätskonzentration  $c$  von:

$$c = (6,7 \pm 0,7) \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$$

## 5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die Hauptbeiträge der Standardmessunsicherheit sind die zählstatistischen Standardmessunsicherheiten und die Standardmessunsicherheiten des Kalibrierfaktors und der chemischen Ausbeute. Erfahrungsgemäß liegen die Standardmessunsicherheit des Kalibrierfaktors im Bereich von 5 % und die Standardmessunsicherheit der chemischen Ausbeute im Bereich von 10 % (6).

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

### 6.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration  $g$  wird gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen nach Gleichung (3) mit den Quantilen  $k_{1-\alpha}$  und  $k_{1-\beta}$  berechnet:

$$g = \frac{\varphi_A \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot q}{\eta \cdot V} \cdot \left[ (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left( \frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2}{4} \cdot \left( \frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right) \right] \quad (3)$$

### 6.2 Rechenbeispiel

Der Wert der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration  $g$  beträgt bei dem Beispiel nach Abschnitt 5.1 gemäß Gleichung (3) mit folgenden Werten für die Quantile  $k_{1-\alpha} = 3$ ,  $k_{1-\beta} = 1,645$ :

$$\begin{aligned} g &= \frac{1,69 \cdot 1,003 \cdot 1 \cdot 1,2}{0,9 \cdot 3000} \cdot \left[ 4,645 \cdot \sqrt{0,6 \cdot \left( \frac{1}{6000} + \frac{1}{6000} \right)} + \frac{21,6}{4} \cdot \left( \frac{1}{6000} + \frac{1}{6000} \right) \right] \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3} = \\ &= 0,00075 \cdot [4,645 \cdot 0,014 + 5,4 \cdot 0,0003] \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 0,00075 \cdot 0,0675 \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3} = \\ &= 5,06 \cdot 10^{-5} \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 0,05 \text{mBq} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$



## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Ammoniaklösung,  $\text{NH}_3$ : 0,1 mol·l<sup>-1</sup>; 13 mol·l<sup>-1</sup>;
- Diacetyldioximlösung: 1 mol·l<sup>-1</sup>; ethanolisch;
- Natronlauge, NaOH: 1 mol·l<sup>-1</sup>;
- Nickelträgerlösung,  $\text{Ni}_2\text{NO}_3$ : 20 mg Ni<sup>2+</sup> pro ml wässriger Lösung;
- Rückhalteträgerlösung I: je 10 mg Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup> pro ml salzsaurer Lösung (1 mol·l<sup>-1</sup>), hergestellt aus den Nitraten oder Chloriden;
- Rückhalteträgerlösung II: je 10 mg Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup> und La<sup>3+</sup>, pro ml salzsaurer Lösung (1 mol·l<sup>-1</sup>), hergestellt aus den Nitraten oder Chloriden;
- Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ : 24 mol·l<sup>-1</sup>;
- Salzsäure, HCl: 7 mol·l<sup>-1</sup>;
- Szintillatorlösung: aufnahmefähig für wässrige Lösungen.

### 7.2 Geräte

- Probeentnahmesystem mit Probeentnahmeleitungen, Halterung für Schwebstofffilter, Luftfördergerät und Luftdurchsatzmessgerät, z. B. Gasuhr;
- Schwebstofffilter mit Abscheidegrad über 0,995;
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors;
- Zählfläschchen aus kaliumarmem Glas; 20 ml Volumen;
- Flüssigkeitsszintillationsspektrometer;
- Gammaskpektrometrie-Messplatz.

**Literatur**

- (1) Norm DIN EN 1822 Teil 1 Schwebstofffilter (HEPA und ULPA); Klassifikation, Leistungsprüfung, Kennzeichnung. 1998-07
- (2) Norm DIN 25423 Teil 3 Probenahme bei der Radioaktivitätsüberwachung der Luft: Probenahmeverfahren. 1987-03  
*Hinweis:* Diese Norm wird voraussichtlich im Jahre 2009 durch die Norm DIN ISO 2889 ersetzt.
- (3) Gesewsky, P.: Die Eignung von Membranfiltern zur Aerosolüberwachung in kerntechnischen Anlagen in Gegenüberstellung zu Glasfaserfiltern. Bericht des Institutes für Strahlenhygiene, 1985, ABE-139
- (4) Vogl, K.: Rechnerische Abschätzung der Aerosolpartikelverluste in Probeentnahmesystemen bei kerntechnischen Anlagen: Physikalische Modelle, Vorgehensweise, Ergebnisse und weitere Ausblicke. Fachbereich Strahlenschutz des Bundesamtes für Strahlenschutz, 1992, ST 2-32/1992
- (5) Sicherheitstechnische Regel des Kerntechnischen Ausschusses KTA 1503.1 Messung und Überwachung der Ableitung gasförmiger und aerosolgebundener radioaktiver Stoffe; Messung und Überwachung der Ableitung radioaktiver Stoffe mit der Kaminabluft bei bestimmungsmäßigem Betrieb. Köln: Carl Heymanns Verlag. 2002-06
- (6) Gesewsky, P., Vogl, K., Winkelmann, I.: Untersuchungen über die Emission von Eisen-55 und Nickel-63 mit der Abluft aus Kernkraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland in den Jahren 1979-1981. Bericht des Instituts für Strahlenhygiene, 1982, ISH 12/82