

Verfahren zur Bestimmung von Uranisotopen in Proben von Weide- und Wiesenbewuchs

F- α -SPEKT-FUMI-02

Bearbeiter:

A. Wiechen

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und
Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft

ISSN 1865-8725

Version November 1998

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

6 Verfahren zur Bestimmung von Uranisotopen in Proben von Weide- und Wiesenbewuchs

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren kann zur Untersuchung aller Weide- bzw. Wiesenbewuchsproben, die nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen auf Uranisotope (U-234, U-235, U-238) zu untersuchen sind, eingesetzt werden. Die Methode ist auf beliebige Pflanzenaschen übertragbar. Die alpha-spektrometrische Bestimmung der einzelnen Uranisotope kann eventuell Hinweise auf die Herkunft einer Uranimmission geben.

2 Probeentnahme

Die Probeentnahme von Weide- bzw. Wiesenbewuchsproben ist bei Verfahren F- γ -SPEKT-FUMI-01 ausführlich beschrieben.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die Probe wird verascht, und die Asche nach Zusatz einer U-232-Tracerlösung mit Salpetersäure extrahiert. Durch zweimalige Extraktion der wäßrigen Phase mit Methyl-trioctyl-ammoniumnitrat in Xylol werden die Uranisotope und ein Teil des möglicherweise vorhandenen Plutoniums von dem Hauptanteil der zwei- und dreiwertigen Ionen der Matrix abgetrennt. Nach Rückextraktion des Urans unter reduzierenden Bedingungen, wird das Uran als U(VI)-Chlorokomplex über einen Anionenaustauscher von störenden Begleitelementen, wie Plutonium, Thorium und Eisen, getrennt und schließlich kathodisch in Form der Hydroxide auf einem Edelstahlplättchen elektrolytisch abgeschieden. Die Messung des α -Spektrums erfolgt in einer Vakuumkammer mit Hilfe eines Oberflächensperrschichtdetektors.

3.2 Probenvorbereitung

Die Herstellung von Aschen der Bewuchsproben ist bei Verfahren F- γ -SPEKT-FUMI-01 in allen Einzelheiten beschrieben. Für die Uranbestimmung muß die Asche jedoch in der Regel nach dem Abkühlen mit konz. Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) befeuchtet, auf dem Sandbad getrocknet und nochmals bei 550°C verascht werden. Die Probe muß frei von Kohlenstoffresten sein. Gegebenenfalls muß die Asche ein weiteres Mal mit konz. Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) durchfeuchtet und die Veraschung wiederholt werden. Nach der Veraschung wird die Probe in einer Reibschale mit Hilfe eines Pistills homogenisiert.

Die Ascheausbeute ist zu ermitteln, damit die Ergebnisse auf die Trockenmasse (TM) der Bewuchsprobe umgerechnet werden können.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 20 g der nach Abschnitt 3.2 vorbereiteten Asche werden in einen 1-l-Erlenmeyerkolben gebracht, mit 1 ml einer U-232-Lösung vorsichtig mit 300 ml Salpetersäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und 30 Minuten auf einem Sandbad zum Sieden erhitzt. Um das Verspritzen der Probe zu verhindern, muß der Erlenmeyerkolben mit einem Uhrglas bedeckt sein.

3.3.2 Nach dem Abkühlen wird ein noch vorhandener Rückstand bei $3000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ in zwei 250-ml-Zentrifugengläsern abzentrifugiert und die überstehende Lösung in ein 600-ml-Becherglas dekantiert.

3.3.3 Der Rückstand in den Zentrifugengläsern wird mit dest. Wasser in eine Platinschale überführt, unter einem IR-Strahler bis fast zur Trockne eingedampft und mit 2 ml konz. Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 3 ml Flußsäure ($22,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) unter einem speziellen Flußsäureabzug abgeraucht. Das Abrauchen muß evtl. zwei- bis dreimal wiederholt werden, bis die Masse des Rückstandes nicht mehr abnimmt. Der Rückstand wird dann unter Erwärmen in etwa 20 ml Salpetersäure ($7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und diese Lösung mit der Lösung nach 3.3.2 im 600-ml-Becherglas vereinigt.

3.3.4 Die salpetersaure Lösung wird mit 40 ml dest. Wasser aus dem 600-ml-Becherglas in einen 1-l-Scheidetrichter überführt und weist dann eine Salpetersäurekonzentration von etwa $7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ auf. Sie wird zweimal mit je 100 ml einer Lösung von Methyl-trioctyl-ammoniumnitrat in Xylol 15 Minuten ausgeschüttelt. Die Methyl-trioctyl-ammoniumnitrat-Lösung muß stets kurz vor Gebrauch frisch hergestellt werden. Die abgetrennten organischen Phasen vereinigt man in einen 500-ml-Scheidetrichter und wäscht sie mit 100 ml Salpetersäure ($7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Die Waschlösung wird abgetrennt und verworfen.

3.3.5 Danach wird die organische Phase fünfmal mit je 100 ml einer Salzsäure/Ascorbinsäuremischung ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ an HCl, $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Ascorbinsäure) von 50°C je 15 Minuten ausgeschüttelt. Die Salzsäure/Ascorbinsäuremischung muß stets kurz vor Gebrauch frisch hergestellt werden. Die bei der Rückextraktion erhaltenen wäßrigen Phasen werden in einem 600-ml-Becherglas vereinigt und auf dem Sandbad bis auf 20 bis 30 ml eingengt, dann in einen Quarzglasiegel überführt und bis zur Trockne eingedampft. Die organische Phase wird verworfen.

3.3.6 Der schwarze Eindampfrückstand wird mit 5 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 2 ml konz. Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zur Trockne abgeraucht. Das Abrauchen ist gegebenenfalls zu wiederholen bis der Rückstand hell gefärbt ist. Falls erforderlich muß eine Veraschung des Rückstandes nach Befeuchten mit Ammoniumnitratlösung ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bei 450°C im Muffelofen erfolgen.

3.3.7 Die Asche wird mit 5 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgenommen, bis zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wird mit 100 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in ein Becherglas überführt, dann bis zum Sieden erhitzt und die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.3.8 In der Zwischenzeit wird eine Ionenaustauschersäule vorbereitet: 25 g Dowex 1×2 , 50 bis 100 mesh in der Chloridform wird mit 10 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in eine Glassäule von 10 mm Innendurchmesser überführt, die vorher mit ein wenig Glaswolle

versehen wurde. Der Austauscher wird mit 100 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bei einer Fließgeschwindigkeit von $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ konditioniert. Der Ionenaustauscher darf keinesfalls trocken laufen!

3.3.9 Die Probenlösung nach Punkt 3.3.7 wird mit einer Fließgeschwindigkeit von $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ über die vorbereitete Säule gegeben. Der Ionenaustauscher wird mit 120 ml salzsaurer Ammoniumiodidlösung ($8,7 \text{ g NH}_4\text{I}$ in 240 ml Salzsäure [$9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$]) und danach mit 80 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Die ablaufenden Waschlösungen werden verworfen.

3.3.10 Die Elution des Urans erfolgt mit 100 ml Salzsäure ($1,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Die Durchlaufgeschwindigkeit darf dabei maximal $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ betragen. Das Eluat wird in einem kleinen Becherglas oder einer kleinen Kristallisierschale zur Trockne eingedampft.

3.3.11 Nach dem Abkühlen wird das Becherglas bzw. die Kristallisierschale innen sorgfältig mit $0,4 \text{ ml}$ Salzsäure ($4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) benetzt und die Salzsäure in eine Elektrolysezelle (siehe auch Abschnitt 7.2) überführt. Geeignete Elektrolysezellen sind in Abschnitt 2.3.1 des Kapitels IV.2 dieser Meßanleitungen beschrieben. Dreimal wird mit je 1 ml einer 4%igen Ammoniumoxalat-Lösung ($0,32 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) nachgespült. Die Lösungen werden ebenfalls in die Zelle transferiert. Zum Schluß wird mit $0,6 \text{ ml}$ dest. Wasser nachgewaschen und auch dieses in die Zelle gegeben.

3.3.12 Es wird 2 Stunden bei 300 mA elektrolysiert, dann 1 ml Ammoniak-Lösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugesetzt und 1 Minute weiter elektrolysiert. Die Elektrolyselösung wird verworfen, die Zelle mit wenig dest. Wasser gespült und danach der Strom abgestellt.

3.3.13 Das Edelstahlplättchen wird entnommen, mit dest. Wasser und Ethanol gespült und in die Flamme eines Bunsenbrenners gehalten bis es gerade rotglühend ist.

4 Messung der Aktivität

Die Messung des Präparates erfolgt mit einem Oberflächensperrschicht-Detektor im Vakuum (ca. 10^3 Pa Restdruck) in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator und einer Datenausgabereinheit. α -Spektrometer werden heute in der Regel mit ionenimplantierten Detektoren ausgerüstet. Zu grundlegenden Ausführungen zur α -Spektrometrie wird auf das Kapitel IV.2 dieser Meßanleitungen verwiesen.

4.1 Kalibrierung

Die Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit der Meßanordnung kann mit Hilfe von U-233- und Am-241-Präparaten bekannter Aktivität und vernachlässigbar kleiner Schichtdicke erfolgen. In diesem Fall muß jedoch sichergestellt werden, daß die Kalibrierpräparate genau den gleichen Durchmesser besitzen wie die zu messenden Präparate. Der Kalibrierfaktor kann im übrigen im Bereich von 3 bis 7 MeV mit sehr guter Näherung als konstant angenommen werden. In der Regel ist jedoch keine gesonderte Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit erforderlich, wenn ein U-Tracer mit genau bekannter Aktivität eingesetzt wird.

Zur Überprüfung der Energiekalibrierung können im Handel erhältliche Präparate eingesetzt werden, die mehrere α -Strahler enthalten, so z.B. U-233, Pu-239, Am-241, Cm-244 und Cf-250.

4.2 Messung der Probe

Die Messung der Proben erfolgt in der gleichen geometrischen Anordnung, in der kalibriert wurde. Wenn mit einem U-Tracer bekannter Aktivität gearbeitet wird, muß eine bestimmte geometrische Anordnung nicht exakt eingehalten werden. Die Meßzeiten können jeweils zwischen 12 Stunden und mehreren Tagen betragen.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Für den Regelfall des Einsatzes einer bekannten Aktivität eines U-Tracers A_{Tr} erfolgt die Berechnung der spezifischen Aktivität a_r der zu bestimmenden Uranisotope in Anlehnung an die Gleichung 4.51a des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen gemäß Gleichung 1:

$$a_r = \frac{A_{Tr} \cdot R_{n,r} \cdot p_{Tr}}{m_A \cdot q \cdot R_{n,Tr} \cdot p_r} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (1)$$

Darin bedeuten:

a_r = Spezifische Aktivität des zu bestimmenden U-Isotopes r in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Trockenmasse

A_{Tr} = Aktivität des zugesetzten U-Tracers in Bq

m_A = Masse der eingesetzten Asche in kg

q = Verhältnis der Trockenmasse zur Asche in $\text{kg TM} \cdot \text{kg}^{-1}$ Asche

$R_{n,r}$ = Nettozählrate im Bereich der Linie der Energie E_r des zu bestimmenden U-Isotopes r in s^{-1}

$R_{n,Tr}$ = Nettozählrate im Bereich der Linie der Energie E_{Tr} des U-Tracers in s^{-1}

p_r = Emissionswahrscheinlichkeit für die α -Strahlung des zu bestimmenden U-Isotopes r

p_{Tr} = Emissionswahrscheinlichkeit für die α -Strahlung des U-Tracers

In der Praxis können die Parameter p_r und p_{Tr} in der Regel gleich 1 gesetzt werden, da man die Auswertebereiche des α -Spektrums so wählt, daß alle α -Linien der jeweiligen U-Isotope erfaßt werden.

Die Standardabweichung $s(a_r)$ (Zählunsicherheit) der spezifischen Probenaktivität a_r ist in Anlehnung an Gleichung 4.52a des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen gegeben durch Gleichung 2:

$$s(a_r) = a_r \cdot \sqrt{[s(R_{n,r})/R_{n,r}]^2 + [s(R_{n,Tr})/R_{n,Tr}]^2 + [s(A_{Tr})/A_{Tr}]^2} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (2)$$

Darin bedeuten:

$s(a_r)$ = Standardabweichung der spezifischen Probenaktivität a_r in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ TM

$s(R_{n,r})$ = Standardabweichung der Nettozählrate $R_{n,r}$ des zu bestimmenden U-Isotopes r in s^{-1}

$s(R_{n,Tr})$ = Standardabweichung der Nettozählrate $R_{n,Tr}$ des U-Tracers in s^{-1}

$s(A_{Tr})$ = Standardabweichung der U-Tracer-Aktivität in Bq

Als Ergebnis werden die spezifische Aktivität a_r der Probe und die Standardabweichung $s(a_r)$ der spezifischen Aktivität in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ TM angegeben.

5.1 Rechenbeispiel

Bei der Bestimmung des U-238-Gehaltes einer Bewuchsprobe unter Zusatz von U-232 als Tracer wurden folgende Daten ermittelt:

$$\begin{aligned}
 A_{\text{Tr}} &= 115,2 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \\
 s(A_{\text{Tr}}) &= 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \\
 m_{\text{A}} &= 0,020 \text{ kg} \\
 q &= 11,5 \text{ kg TM} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Asche} \\
 t_{\text{M}} &= 253843 \text{ s} \\
 t_0 &= 999999 \text{ s} \\
 R_{\text{b,r}} &= 4,91 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-238-Linien} \\
 R_{\text{0,r}} &= 1,20 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-238-Linien} \\
 R_{\text{n,r}} &= 4,90 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-238-Linien} \\
 R_{\text{b,Tr}} &= 14,17 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-232-Linien} \\
 R_{\text{0,Tr}} &= 1,60 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-232-Linien} \\
 R_{\text{n,Tr}} &= 14,15 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-232-Linien} \\
 p_{\text{r}} &= 1 \\
 p_{\text{Tr}} &= 1
 \end{aligned}$$

Damit ergeben sich für die spezifische Aktivität und deren Standardabweichung für U-238 nach den obigen Gleichungen Werte von:

$$\begin{aligned}
 a_{\text{r}} &= 0,173 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \\
 s(a_{\text{r}}) &= 0,006 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}
 \end{aligned}$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Die Gesamtunsicherheit der spezifischen Aktivität wird im wesentlichen durch die statistischen Zählfehler und die Unsicherheit der Tracerlösungen bestimmt. Der Fehler bei der Bestimmung der eingesetzten Probenmasse ist zu vernachlässigen.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Für die Bestimmung der Nachweisgrenze ist die Herstellung und Messung eines Blindpräparates erforderlich. Die Zählrate dieses Blindpräparates kann sich von der eines Leerpräparates unterscheiden.

Der Ansatz zur Berechnung der Nachweisgrenze besteht darin, daß man die Auswertung einer α -Linie mit einer definierten Linienfußbreite bzw. den Bereich aller α -Linien eines U-Isotopes als integrale Messung mit einem Einkanalanalysator auffaßt. Die für den vorliegenden Fall anwendbare Formel für die Nachweisgrenze G der Aktivität ist im Kapitel IV.5 Unterkapitel 2. 1. 2, Gleichung 2.4 dieser Meßanleitungen angegeben. Im Falle des Einsatzes eines U-Tracers ist in dieser Gleichung der Wert für den aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktor φ_{A} nicht bekannt. Aus der Gleichung kann jedoch die Größe $G' = G / \varphi_{\text{A}}$ abgeleitet werden. Zur Berechnung der Nachweisgrenze g der spezifischen Aktivität muß G' durch die Probenmasse und die chemische Ausbeute η dividiert und mit dem Kalibrierfaktor φ_{A} multipliziert werden. Der Quotient φ_{A}/η kann mit guter Näherung durch das Verhältnis $A_{\text{Tr}}/R_{\text{n, Tr}}$ ersetzt werden. Damit erhält man für g :

$$g = \frac{G' \cdot \varphi_A}{m_A \cdot q \cdot \eta} = \frac{G' \cdot A_{Tr}}{m_A \cdot q \cdot R_{n, Tr}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (3)$$

6.1 Rechenbeispiel

Für die unter Punkt 5.1 genannten Meß- und Analysenwerte ergibt sich für die Nachweisgrenze g der spezifischen Aktivität für das Radionuklid U-238 ein Wert von $0,002 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Sofern verfügbar, sind für die radiochemischen Trennungen analysenreine Substanzen zu verwenden.

U-232-Tracerlösung bekannter Aktivitätskonzentration ($50\text{--}150 \text{ mBq} \cdot \text{ml}^{-1}$ in $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HNO_3)

- Ammoniak-Lösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Ammoniumoxalatlösung 4 % ($0,32 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Flußsäure 40 % ($22,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salpetersäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salpetersäure ($7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salzsäure ($4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salzsäure ($1,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salzsäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Schwefelsäure, konz. ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salzsäure/Ascorbinsäure-Mischlösung ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ an HCl, $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ an Ascorbinsäure)
Diese Mischlösung muß vor Gebrauch stets frisch angesetzt werden!
- Salzsäure Ammoniumiodidlösung ($8,7 \text{ g NH}_4\text{I}$ in 240 ml HCl ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$))
Diese Lösung muß vor Gebrauch stets frisch angesetzt werden!

Methyl-trioctyl-ammoniumnitrat-Lösung in Xylol: Zur Herstellung werden 400 ml einer 10% igen Lösung von Methyl-trioctyl-ammoniumchlorid-Lösung in Xylol zweimal mit 200 ml Salpetersäure ($7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Diese Lösung muß vor Gebrauch stets frisch angesetzt werden!

Ionenaustauscher Dowex 1×2 , $50\text{--}100$ mesh in der Chloridform

Ethanol

RBS 50-Lösung, Fa. Carl Roth, Karlsruhe

7.2 Geräte

Die Geräte für die Entnahme und Vorbereitung der Proben sind unter Verfahren F- γ -SPEKT-FUMI-01 aufgeführt.

Für die chemischen Trennungen ist die umfassende Ausstattung eines radiochemischen Laboratoriums mit diversen Glasgeräten, Trockenschrank, Muffelofen, Sandbad, 3D-Schüttelmaschine, Magnetrührer, usw. erforderlich.

Für die elektrolytische Abscheidung des Urans wird eine Elektrolysezelle und eine Gleichstromquelle benötigt, die die Stromstärke konstant halten kann. Die Abscheidung des Urans erfolgt auf V2A-Edelstahlplättchen (austenitisch, Materialbezeichnung: 1.4301 g), die wie folgt gereinigt werden müssen: Die Plättchen werden zunächst mit einem Tuch poliert und mit konz. RBS 50-Lösung kurz gekocht. Die konz. RBS 50-Lösung wird durch eine verdünnte (1:20) ersetzt und man erhitzt weitere 8 Stunden.

Anschließend werden die Plättchen sorgfältig mit dest. Wasser gespült und einige Stunden mit frischem dest. Wasser erhitzt. Die Plättchen müssen mit Ethanol gespült und unter Ethanol aufbewahrt werden.

Die Messung des Präparates erfolgt mittels eines Alpha-Spektrometriemeßplatzes mit folgenden Komponenten:

Oberflächensperrschichtdetektor (vorzugsweise ionenimplantierter Halbleiterdetektor mit mindestens 200 mm² aktiver Fläche und einer α -Auflösung von < 20 keV)

Vakuummeßkammer mit Spannungsversorgung, Vor- und Hauptverstärker

Analog-Digital-Konverter

Vielkanal-Impulshöhenanalysator

Datenausgabegerät/Rechner