

# **Schnellverfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung von Plutoniumisotopen im Abwasser**

H- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-04

Bearbeiter:

Th. Bünger  
H.U. Fusban<sup>†</sup>  
H. Rühle  
I. Gans

Diese Version entspricht der Druckfassung mit den Lieferungen 1 bis 7, Stand: 1.3.2006
--

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

ISSN 1865-8725

Version Dezember 1994

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



# 19 Schnellverfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung von Plutoniumisotopen im Abwasser

## 1 Anwendbarkeit

Die hier beschriebene Methode gestattet die Bestimmung der Plutoniumisotope Pu-238 und Pu-239 + Pu-240 im Abwasser (siehe Verfahren H- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-03). Sie ist als Schnellmethode ausgelegt und dient als orientierende Messung. Der als *Beispiel* dienende Zeitplan ist so angelegt, daß um 8:00 Uhr mit der Probenaufbereitung begonnen wird. Den Analysengang sollte eine erfahrene Laborkraft durchführen, die in der vorgegebenen Zeit zwei Proben parallel aufarbeiten kann. Bei Einhaltung des Zeitplans liegen die Meßergebnisse am Abend des zweiten Tages vor.

## 2 Probeentnahme

Die Probeentnahme ist in der Vorschrift H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01 beschrieben.

## 3 Analytik

### 3.1 Prinzip der Methode

Die Vorschrift entspricht im wesentlichen dem Verfahren H- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-03, dessen Anwendung hauptsächlich wegen des geringeren Probenvolumens und des geringeren Zeitaufwandes bei den einzelnen Analysenschritten in der o. g. Zeit durchführbar ist. Das Prinzip der Methode ist schematisch in Abb. 1 dargestellt.

### 3.2 Probenvorbereitung

Die angesäuerte Probe wird durch Schütteln homogenisiert. Es werden maximal 50 ml zur Bestimmung abgenommen.

### 3.3 Radiochemische Trennungen (Zeitplan)

#### Anmerkung

Um den folgenden beispielhaft gewählten Zeitplan einzuhalten, müssen bei Arbeitsbeginn die Sandbäder bereits vorgeheizt sein.

#### 1. Tag, 08:00

**3.3.1** 0,05 l der Probe werden je nach erwartetem Pu-Gehalt mit bis zu ca. 0,3 Bq Pu-236-Tracer (1 ml Pu-236-Lösung, 300 Bq  $\cdot$  l<sup>-1</sup>), 2 ml konz. Schwefelsäure (18 mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup>) und 4 ml Salpetersäure (14 mol  $\cdot$  l<sup>-1</sup>) versetzt und bis zur Trockne abgeraucht. Der Rückstand muß weiß bis hellgrau gefärbt sein. Anderenfalls ist das Abrauchen mit Schwefelsäure/Salpetersäure zu wiederholen.

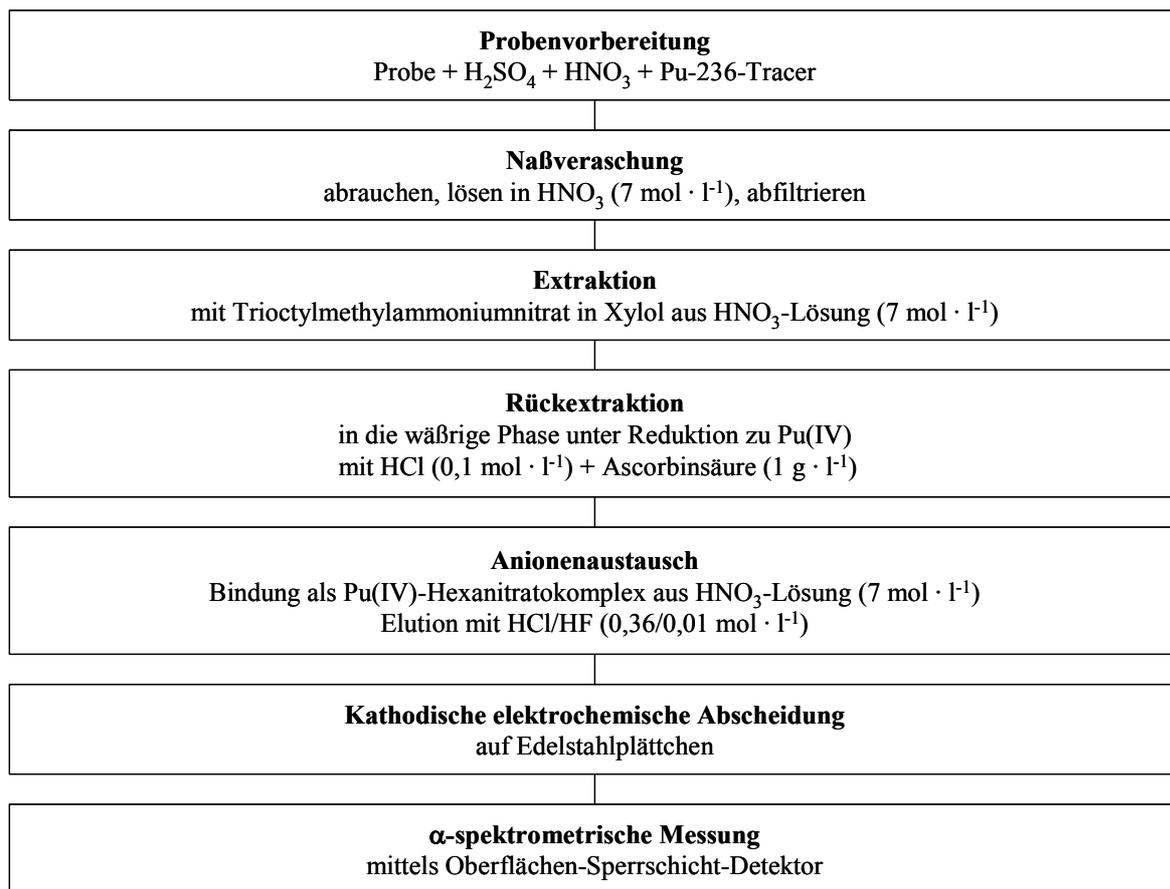


Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von Plutoniumisotopen im Abwasser

## 11:00

**3.3.2** Der Rückstand wird in der Wärme in 2 ml Salpetersäure (7 mol · l<sup>-1</sup>) gelöst und zur Trockne eingedampft. Anschließend werden weitere 100 ml Salpetersäure (7 mol · l<sup>-1</sup>) zugegeben. Man läßt die Lösung auf ca. 20 °C abkühlen.

## 11:45

**3.3.3** Das Plutonium wird im Scheidetrichter zweimal mit je 30 ml Trioctylmethylammoniumnitrat in Xylol (10 %ig, 0,21 mol · l<sup>-1</sup>) aus der Lösung extrahiert (Schüttelzeit jeweils 10 Minuten). Die beiden organischen Phasen werden vereinigt und einmal mit 50 ml Salpetersäure (7 mol · l<sup>-1</sup>) gewaschen. Anschließend wird das Plutonium viermal aus der organischen Phase mit je 50 ml ca. 50 °C warmer Salzsäure (0,1 mol · l<sup>-1</sup>), die 1 g Ascorbinsäure pro Liter enthält, rückextrahiert (jeweils 5 Minuten). Die wäßrigen Phasen werden vereinigt, die organische Phase wird verworfen.

## Anmerkung

Die Salzsäure-Ascorbinsäurelösung sollte jeweils frisch hergestellt werden.

## 13:30

**3.3.4** Die wäßrige Phase wird auf dem Sandbad zur Trockne eingedampft. Falls der Rückstand dunkel gefärbt ist, muß mit 2 ml konz. Schwefelsäure (18 mol · l<sup>-1</sup>) und mit 4 ml Salpetersäure (14 mol · l<sup>-1</sup>) angefeuchtet und bis zur Trockne abgeraucht werden. Dieser Schritt ist falls erforderlich zu wiederholen.

**2. Tag, 8:00**

**3.3.5** Der Rückstand wird in der Wärme in 2 ml Salpetersäure ( $7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst und zur Trockne eingedampft. Anschließend werden weitere 50 ml Salpetersäure ( $7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zugegeben. Die Lösung wird auf  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 1 ml Natriumnitrit-Lösung ( $2,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) versetzt.

**9:00**

**3.3.6** Die Lösung wird mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 bis  $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  über einen Ionenaustauscher (Chloridform, siehe Abschnitt 7.1.1 des Verfahrens H- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-03) gegeben. Danach wird nacheinander mit 50 ml Salpetersäure ( $7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und 50 ml Salzsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen. Anschließend wird mit 100 ml Salzsäure/Flußsäure-Waschlösung ( $0,36 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  bzw.  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) eluiert.

**14:00**

**3.3.7** Das Eluat wird mit 1 ml Natriumhydrogensulfatlösung ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ), mit 2 ml konz. Schwefelsäure ( $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und 4 ml Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) versetzt und auf dem Sandbad zur Trockne eingedampft. Falls noch Ionenaustauscherreste vorhanden sind, müssen diese durch mehrfaches Abrauchen mit 2 ml konz. Schwefelsäure ( $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und 4 ml Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zerstört werden.

**16:00**

**3.3.8** Der Trockenrückstand wird mit weiteren 2 ml Schwefelsäure ( $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) aufgenommen und in die vorbereitete Elektrolysezelle überführt (siehe Abschnitt 7.2.1 des Verfahrens H- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-03). Anschließend wird das Plutonium 2 Stunden bei 300 mA elektrochemisch auf der Kathode abgeschieden (siehe Verfahren H- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-03).

**18:18–18:45**

**3.3.9** Messung der Aktivität und Berechnung der Ergebnisse.

**4 Messung der Aktivität**

Die Messung der elektrochemisch abgeschiedenen Pu-Isotope erfolgt mittels eines Meßplatzes für  $\alpha$ -Spektrometrie (siehe auch H- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-03). Die Meßzeit beträgt 600 s. Gegebenenfalls muß die Meßzeit verlängert werden, wenn niedrigere Nachweisgrenzen gefordert werden (s. unten).

**5 Berechnung der Analysenergebnisse**

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration der einzelnen Plutoniumisotope erfolgt nach der Gleichung:

$$c_r = \frac{\varphi_A}{V \cdot \eta \cdot p_{ur}} \cdot (R_b - R_o) \quad (1)$$

Darin bedeuten:

$c_r$  = Aktivitätskonzentration in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$   
 $\varphi_A$  = Kalibrierfaktor in  $\text{Bq} \cdot \text{s}$

- $V$  = Volumen in l  
 $\eta$  = chemische Ausbeute; Zahl < 1  
 $R_b$  = Bruttozählrate im Peak bei  $E_\alpha$  in  $s^{-1}$   
 $R_o$  = Mittlere Nulleffektzählrate im Bereich  $b$  der Peaks bei  $E_\alpha$  in  $s^{-1}$   
 $p_{\alpha r}$  = Emissionswahrscheinlichkeit der  $\alpha$ -Strahlung des Nuklids  $r$

## 5.1 Rechenbeispiel

Bei einer Schnellbestimmung des Plutoniumgehaltes einer Abwasserprobe liegen folgende Daten vor:

- $\varphi_A$  = 8,736 Bq · s  
 $\eta$  = 0,55  
 $V$  = 0,05 l  
 $p_{\alpha r}$  = 1,0  
 $t_m$  = 600 s  
 $R_o$  =  $8,0 \cdot 10^{-4} s^{-1}$  im Bereich der Pu-238-Linie  
 $R_o$  =  $8,0 \cdot 10^{-4} s^{-1}$  im Bereich der Pu-239/Pu-240-Linie  
 $R_b$  =  $6,667 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  im Bereich der Pu-238-Linie  
 $R_b$  =  $2,167 \cdot 10^{-2} s^{-1}$  im Bereich der Pu-239/Pu-240-Linie  
 $R_n$  =  $5,867 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  im Bereich der Pu-238-Linie  
 $R_n$  =  $2,087 \cdot 10^{-2} s^{-1}$  im Bereich der Pu-239/Pu-240-Linie

Damit ergibt sich für Pu-239 + Pu-240 nach Gleichung (1) folgende Aktivitätskonzentration:

$$c_{\text{Pu-239+Pu-240}} = 6,6 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Abschätzung der Gesamtunsicherheit der Aktivitätskonzentrationen  $c_r$  ist neben dem statistischen Zählfehler der Fehler bei der Zählausbeutebestimmung (Kalibrierfehler) und der Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute zu berücksichtigen, während der Fehler des Probenvolumens demgegenüber zu vernachlässigen ist. Der relative Fehler der chemischen Ausbeute schwankt je nach Ausbeute zwischen 15 und 20 %.

Mit der in Kapitel IV.5 angegebenen Gleichung 2.7 für die Standardabweichung  $s(R_n)$  der Nettozählrate läßt sich der relative Fehler der Konzentration nach folgender Gleichung berechnen

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\frac{R_b/t_m + R_o/t_o}{(R_b - R_o)^2} + \left(\frac{s(\varphi)}{\varphi}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (2)$$

Mit den in Abschnitt 5.1 genannten Werten für  $R_b$ ,  $R_o$ , der Meßzeit des Nulleffektes  $t_o = 80000$  s und der Meßzeit der Probe von  $t_m = 600$  s sowie mit

$$\frac{s(\varphi)}{\varphi} = 0,05 \quad \text{und} \quad \frac{s(\eta)}{\eta} = 0,15$$

als Erfahrungswerten ergibt sich für den relativen Fehler der Pu-239 + Pu-240-Konzentration

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{0,083 + 0,05^2 + 0,15^2} \quad (3)$$

Das Ergebnis der Aktivitätsmessung lautet somit:

$$c_{\text{Pu-239+Pu-240}} = (6,6 \pm 2,2) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 6 Nachweisgrenze des Verfahrens

Zur Berechnung der Nachweisgrenze sei auf die Gleichung 2.4 in Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen, Abschnitt 2.1.2 und die Gleichung (2) in der Vorschrift H- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-03 verwiesen.

Mit den Werten aus Abschnitt 5.1 und 5.2,  $t_o = 80000 \text{ s}$ ,  $t_m = 600 \text{ s}$ ,  $R_o = 8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  im Bereich des Peaks für Pu-238 und Pu-239 + Pu-240, dem Wert für den Faktor in Abhängigkeit der Fehler 1. und 2. Art  $k = k_\alpha + k_\beta = 4,645$ , einem Probevolumen von 50 ml Abwasser und einer chemischen Ausbeute von  $\eta = 55 \%$  entsprechend den Bedingungen im Beispiel in Abschnitt 6 ergeben sich Nachweisgrenzen von etwa  $5 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  für die Plutoniumisotope Pu-238 und Pu-239 + Pu-240. Verlängert man die Meßzeit der Probe bei sonst gleichen Bedingungen auf  $t_m = 20000 \text{ s}$  (5,6 h), erreicht man eine Nachweisgrenze von etwa  $0,5 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ .

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

Bezüglich der erforderlichen Chemikalien und Geräte wird auf die Vorschrift H- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-03 verwiesen.

### Literatur

Die Literatur ist in der Vorschrift H- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-03 angegeben.