

Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung von Thoriumisotopen im Abwasser

H- α -SPEKT-AWASS-05

Bearbeiter:

Th. Bünger
H.U. Fusban[†]
H. Rühle

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 1993

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

20 Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung von Thoriumisotopen im Abwasser

1 Anwendbarkeit

Das hier beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Thorium-Isotope Th-232, dessen Zerfallsprodukt Th-228 sowie Th-230 aus der Uran-Radium-Zerfallsreihe ist anwendbar auf Abwässer kerntechnischer Anlagen, Abwässer von Isotopenanwendern sowie Kläranlagenabläufe, Sickerwässer von Halden und Grubenwässer. Sinngemäß läßt sich das Verfahren – gegebenenfalls nach Anreicherung durch Eindampfen großer Volumina – auf andere Wässer, wie z. B. Grundwasser, Trinkwasser und Oberflächenwasser übertragen.

Hohe Salzgehalte, die zum Beispiel bei Sickerwässern von Halden und Grubenwässern vorliegen können, erschweren die Verarbeitung. Unter Umständen ist in solchen Fällen mit geringen chemischen Ausbeuten zu rechnen.

2 Probeentnahme

Je nach zu erwartenden Thorium-Aktivitätskonzentrationen wird ein hinreichendes Volumen Probenwasser entnommen. Die Wasserprobe muß für die zu beprobende Stelle repräsentativ sein (zur Entnahme von Wasserproben siehe auch H- γ -SPEKT-AWASS-01). Im allgemeinen sind 1 bis 10 l Probenvolumen ausreichend. Die Proben werden bis zur sauren Reaktion, mindestens aber mit je 1 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) pro Liter Wasser versetzt und können in Polyethylenflaschen bis zur Aufarbeitung aufbewahrt werden.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der chemischen Trennung ist in Abb. 1 erläutert. Die Probe wird angesäuert und eingeeengt. Die Thorium-Isotope werden durch Mitfällung an Yttriumfluorid vorkonzentriert. Die ausgefällten Fluoride werden nach dem Überführen in Sulfate in Salpetersäure gelöst. Aus der Lösung werden die Thorium-Isotope mit Trioctylmethylammoniumnitrat (TOA)/Xylol extrahiert sowie mit verdünnter Salzsäure rückextrahiert. Eine Feinreinigung zur Abtrennung von Eisen und Uran erfolgt mittels Anionenaustausch aus salzsaurer Lösung. Falls Plutonium-Isotope zu erwarten sind, müssen diese mittels Anionenaustausch aus salpetersaurer Lösung entfernt werden. Aus der von störenden Ionen und Nukliden freien Lösung werden die Thorium-Isotope schließlich mittels Elektrodeposition abgeschieden. Die Aktivitäten der Isotope Th-228, Th-230 und Th-232 werden α -spektrometrisch bestimmt.

Die chemische Ausbeute kann durch Zusatz eines Thorium-Isotops als Tracer bestimmt werden. Als α -Strahler kommen Th-229 oder Th-227 in Betracht. Hierbei ist allerdings zu bedenken, daß beim Zerfall des Th-228 kurzlebige Tochterprodukte entstehen, deren α -Energien die Bestimmung des Th-227 erschweren; das Th-229 besitzt α -Energien, die dicht bei denen des Th-230 liegen, so daß dessen Bestimmung unter Umständen nicht



Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von Thoriumisotopen im Abwasser

möglich ist. Bei höheren Th-230-Aktivitätskonzentrationen können dadurch chemische Ausbeuten von über 100 % vorgetäuscht werden.

Die Ausbeutebestimmung wird deshalb zweckmäßigerweise mit Th-234 als Tracer γ -spektrometrisch durchgeführt. Zur Auswertung der γ -Spektren sind die Linien bei 63 keV und 1001 keV (Pa-234m) geeignet.

Th-234 kann aus U-238 (Natururan oder abgereichertem Uran) durch Abtrennung mittels Anionenaustausch gewonnen werden (siehe Abschnitt 7.1.3). Bei Verwendung von Th-234 als Tracer ist eine hinreichend hohe Aktivität zu verwenden (beispielsweise einige kBq), damit in der Probe bereits enthaltenes Th-234 nicht stört.

3.2 Probenvorbereitung

Die Wasserprobe wird in einem Becherglas hinreichenden Volumens mit Th-234 (etwa einige kBq) als Tracer zur Bestimmung der chemischen Ausbeute, etwa 1 g Magnesiumchlorid sowie 500 mg Yttriumchlorid versetzt und auf einem Sandbad auf ein Volumen von etwa 100 ml eingeeengt. Zur Herstellung des Th-234-Tracers wird auf den Abschnitt 7.1.3 verwiesen.

Hinweis

Wird statt des Isotops Th-234 als Tracer der α -Strahler Th-229 verwendet, sollte die zuge setzte Aktivität etwa 0,5 Bq betragen. Hierzu wird auf den Abschnitt 5 verwiesen.

Die Lösung wird quantitativ in ein 250-ml-Becherglas überführt und zur Trockne eingedampft. Das Becherglas mit der eingedampften Probe wird in einem Muffelofen etwa 24 Stunden auf 450 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird der Rückstand mit 5 ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 10 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und auf dem Sandbad zur Trockne abgeraucht.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Der Rückstand wird mit etwa 50 ml Salzsäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und etwa 10 Minuten in der Wärme gerührt. Nötigenfalls wird anschließend über ein Membranfilter abgesaugt und mit Salzsäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Filtrat und Waschlösung werden vereinigt, der Niederschlag wird verworfen. Die klare Lösung wird mit 5 g Ammoniumfluorid versetzt und etwa 1 Stunde in der Wärme gerührt.

3.3.2 Der Yttrium/Thoriumfluorid-Niederschlag wird abzentrifugiert, der Überstand wird verworfen. Zur Umwandlung in Sulfat wird zweimal mit je 5 ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und auf dem Sandbad zur Trockne abgeraucht.

3.3.3 Der Rückstand wird in der Wärme unter Rühren in ca. 100 ml Salpetersäure ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und von unlöslichen Anteilen durch Filtration über ein Membranfilter befreit. Der Niederschlag wird verworfen. Das Filtrat wird nach dem Abkühlen zweimal mit je 50 ml konditionierter TOA-Extraktionslösung (siehe Abschnitt 7.1.2) je 5 Minuten ausgeschüttelt. Die beiden organischen Phasen werden vereinigt und einmal mit Salpetersäure ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Die Nitrate von Thorium-, Uran- und Plutonium-Isotopen befinden sich jetzt in der organischen Phase, alle anderen Ionen sind in der wäßrigen Phase, die verworfen wird.

3.3.4 Aus der organischen Phase werden die Thorium-Isotope 5mal mit je 50 ml etwa 60 °C warmer Salzsäure ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) rückextrahiert. Die vereinigten Salzsäureextrakte werden zur Entfernung von organischen Resten mit 10 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 5 ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und zur Trockne eingedampft. Falls der Rückstand nicht farblos ist, wird dieser Schritt noch einmal wiederholt.

3.3.5 Der Rückstand wird in ca. 50 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) eine Stunde in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur zur Entfernung der Uran-Isotope über eine konditionierte Anionenaustauschersäule (siehe Abschnitt 7.1.1) gegeben. Eisen und Uran bilden Chlorokomplexe und werden am Austauscher sorbiert, die Thorium-Isotope gelangen in den Durchlauf, der aufgefangen wird. Es wird mit 50 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Die Waschlösung wird mit dem Durchlauf vereinigt.

3.3.6 Die Lösung wird bis zur Trockene eingedampft und zur Zerstörung organischer Reste des Austauschers 2mal mit wenig Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) naßverascht. Die Weiterverarbeitung erfolgt nach Abschnitt 3.3.7 oder 3.3.8.

Anmerkung

Wenn die Probe gegenüber Thorium sehr hohe Uran-Konzentrationen aufweist, ist es zweckmäßig, den Anionenaustausch nach Abschnitt 3.3.5 noch einmal zu wiederholen.

3.3.7 Ist mit dem Vorhandensein von Pu-Isotopen zu rechnen, wird dieses mittels Anionenaustausch aus Salpetersäure ($7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)-Lösung abgetrennt, wie in H- α -SPEKT-AWASS-03, Abschnitt 3.3.5 beschrieben. Der Durchlauf, der die Th-Isotope enthält, wird zusammen mit der Salpetersäure-Waschlösung aufgefangen und zur Trockene eingedampft.

3.3.8 Sind höhere Gehalte von störenden Verunreinigungen zu erwarten, wird ein weiterer Reinigungsschritt empfohlen. Dazu wird der Rückstand in etwa 50 ml warmer Salpetersäure ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und in einem 100-ml-Scheidetrichter wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben mit 20 ml TOA extrahiert und aus den vereinigten organischen Phasen mit 5mal je 20 ml Salzsäure ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) rückextrahiert. Die vereinigten salzsauren Phasen werden zur Trockene eingedampft und mit Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) naßverascht.

3.3.9 Zur Elektrodeposition der Thorium-Isotope wird der Rückstand in der Wärme mit Schwefelsäure ($1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgenommen und quantitativ mit Schwefelsäure ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in die Elektrolysezelle (Abb. 2 in H- α -SPEKT-AWASS-01) überführt. Mit Schwefelsäure ($1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird ein pH-Wert von 2,4 bis 2,5 (Kontrolle durch Acilitpapier) eingestellt.

3.3.10 Anschließend wird das Thorium vier Stunden bei 300 mA kathodisch elektrochemisch abgeschieden. Eine Minute vor Beendigung der Elektrolyse wird 1 ml Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugesetzt. Die Zelle wird demontiert. Das Stahlplättchen wird mit dest. Wasser gespült und mit Aceton getrocknet; Zelle, Dichtung und Bodenplatte werden mit dest. Wasser gespült, Zellenoberteil und ein neues Stahlplättchen (für die nächste Bestimmung) werden in RBS-Lösung aufbewahrt.

Anmerkung

Um das erneute Anwachsen der α -Aktivität von kurzlebigen Tochterprodukten zu vermeiden, sollte die Elektrodeposition möglichst unmittelbar nach der Feinreinigung (Abschnitt 3.3.8) und die α -spektrometrische Messung im Anschluß an die Elektrodeposition erfolgen, um die Auswertung des α -Spektrums nicht unnötig zu erschweren.

4 Messung der Aktivität

Das α -Spektrum des elektrochemisch abgeschiedenen Thoriums wird mittels eines im Vakuum (ca. 10^3 Pa Restdruck) betriebenen Oberflächen-Sperrschichtzählers in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator und entsprechender Datenausgabereinheit aufgenommen. Nähere Einzelheiten zum Aufbau des α -Meßplatzes und zur Kalibrierung sind in Kapitel IV.2 sowie in den Meßanleitungen H- α -SPEKT-AWASS-01 und H- α -SPEKT-AWASS-03 beschrieben. Die α -Energien und Emissionswahrscheinlichkeiten der hier auftretenden Thorium-Isotope sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Da wegen des Auflösungsvermögens der Halbleiter-Sperrschichtdetektoren die Doppel- oder Mehrfachlinien meist nicht getrennt dargestellt und damit ausgewertet werden können, sind die Schwer-

punktenergien dieser Linien sowie die Summe der Emissionswahrscheinlichkeiten der berücksichtigten Energiebereiche der Doppel- oder Mehrfachlinien angegeben.

Tabelle 1: α -Energien und Emissionswahrscheinlichkeiten von Thoriumisotopen

Nuklid	α -Energie (MeV) Schwerpunkt der Doppel- bzw. Mehrfachlinie	Emissionswahrscheinlichkeit $p_{\alpha r}$ (%)
Th-227	5,93 (Mehrfachlinie)	95
Th-228	5,40 (Doppellinie)	99
Th-229	4,85 (Mehrfachlinie)	86
Th-230	4,67 (Doppellinie)	100
Th-232	4,17 (Doppellinie)	100

Anmerkungen

Infolge unsauberer elektrolytischer Abscheidung des Thoriums auf dem Stahlplättchen oder Verunreinigungen des Präparates, insbesondere bei unvollständiger Abtrennung anderer α -Strahler, wie z. B. Uran, kann es bei der α -spektrometrischen Messung zu einer starken Linienverbreiterung kommen. In solchen Fällen ist es zweckmäßig, das Thorium mit Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vom Stahlplättchen in nur wenigen Sekunden abzulösen und die Lösung bis zur Trockene einzudampfen. Anschließend wird erneut nach Abschnitt 3.3.8 verfahren.

Nach der α -spektrometrischen Messung wird zur Ausbeutebestimmung eine γ -spektrometrische Messung des Plättchens auf einem geeigneten γ -Meßplatz durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.2). In einem getrennten Arbeitsgang wird Th-234 aus der Tracerlösung, die der Probe zu Beginn der chemischen Aufarbeitung zugesetzt wurde, entnommen und ohne chemische Trennung in gleicher Geometrie (z. B. nach Eindampfen in einem Becherglas geeigneter Größe) γ -spektrometrisch gemessen.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen c_r der einzelnen Thoriumisotope erfolgt nach der Gleichung (1)

$$c_r = \frac{\varphi_A}{V \cdot \eta \cdot p_{\alpha r}} \cdot (R_b - R_o) \cdot f_1 \quad (1)$$

Darin bedeuten:

- c_r = Aktivitätskonzentration in des Nuklids r in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
- R_o = Nulleffektzählrate im Bereich der Linie bei E_α in s^{-1}
- R_b = Bruttozählrate im Bereich der Linie bei E_α in s^{-1}
- V = Probenvolumen in l
- φ_A = Kalibrierfaktor in $\text{Bq} \cdot \text{s}$
- $p_{\alpha r}$ = Emissionswahrscheinlichkeit der α -Strahlung des Nuklids r
- η = chemische Ausbeute des Verfahrens

Der Faktor f_1 berücksichtigt die Zerfallskorrektur, die jedoch nur beim Th-228 von Bedeutung ist. Es gilt:

$$f_1 = \exp\left(\ln 2 \frac{t_{A1}}{t_{r1}}\right) \quad (2)$$

mit t_{A1} = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messung in s
 t_{r1} = Halbwertszeit des Th-228 in s.

Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute η ist wahlweise die Verwendung der verschiedenen Tracer Th-229 oder Th-234 möglich:

- Bei Verwendung von Th-234 als Tracer gilt Gleichung (3), wenn Probe und Standard in annähernd gleicher Geometrie möglichst am gleichen Tag mit demselben Gamma-Meßplatz gemessen werden:

$$\eta = \frac{(R_{P, \text{Th-234}} - R_{r\gamma})}{(R_{S, \text{Th-234}} - R_{o\gamma})} \quad (3)$$

Es bedeuten:

$R_{P, \text{Th-234}}$ = Bruttozählrate des Probenpräparates in s^{-1}
 $R_{S, \text{Th-234}}$ = Bruttozählrate des Standardpräparates in s^{-1}
 $R_{o\gamma}$ = Nulleffektzählrate in s^{-1}

Eine Verunreinigung des Th-234-Tracers mit Th-230 ist gegebenenfalls zu berücksichtigen.

- Bei Verwendung von Th-229 als Tracer gilt Gleichung (4):

$$\eta = \frac{\varphi_A \cdot R_{\text{Th-229}}}{A_{\text{Th-229}} \cdot p_{or}} \quad (4)$$

mit $R_{\text{Th-229}}$ = Nettozählrate im Bereich der Th-229-Linie in s^{-1}
 $A_{\text{Th-229}}$ = Aktivität des Th-229 in Bq
 p_{or} = Emissionswahrscheinlichkeit des Th-229

Die α -Energie des Th-230 ist von der entsprechenden α -Energie des Th-229 so wenig verschieden, daß diese beiden Nuklide meist nicht unterschieden werden können. Eine Bestimmung von Th-230 ist bei Verwendung von Th-229 unter Umständen nicht möglich. Höhere Th-230-Aktivitäten in der Probe können scheinbare Ausbeuten von mehr als 100 % vortäuschen.

5.1 Rechenbeispiel

Für das Nuklid Th-228 ergibt sich bei Verwendung des Nuklids Th-234 als Tracer zur Ausbeutebestimmung mit den Zahlenwerten:

V = 2 l
 φ_A = 5,46 Bq · s
 t_{r1} = $6,038 \cdot 10^7$ s (699 d) für Th-228
 t_{A1} = $7,080 \cdot 10^6$ s (82 d)

$$\begin{aligned}
 R_{\text{Oy}} &= 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\
 R_{\text{P,Th-234}} &= 0,243 \text{ s}^{-1} \\
 R_{\text{S,Th-234}} &= 0,342 \text{ s}^{-1} \\
 R_{\text{O}} &= 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der Th-228 Linie} \\
 R_{\text{b}} &= 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der Th-228-Linie} \\
 p_{\alpha} &= 0,99 \text{ f\u00fcr Th-228}
 \end{aligned}$$

nach Gleichung (3) f\u00fcr die chemische Ausbeute η

$$\eta = 0,709 \text{ (70,9 \%)}$$

nach Gleichung (2) f\u00fcr die Zerfallskorrektur des Th-228:

$$f_1 = 1,085$$

nach Gleichung (1) f\u00fcr die Aktivit\u00e4tskonzentration $c_{\text{Th-228}}$ zum Zeitpunkt der Probenentnahme:

$$c_{\text{Th-228}} = 1,63 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

In Abb. 2 ist das α -Spektrum einer Thorium-Probe dargestellt, wobei neben den Linien der Thoriumisotope Linien kurzlebiger Folgeprodukte ebenfalls auftreten.

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Absch\u00e4tzung der Gesamtunsicherheit der Aktivit\u00e4tskonzentrationen c_r ist neben dem statistischen Z\u00e4hfehler der Fehler bei der Z\u00e4hlausbeutebestimmung (Kalibrierfehler) und

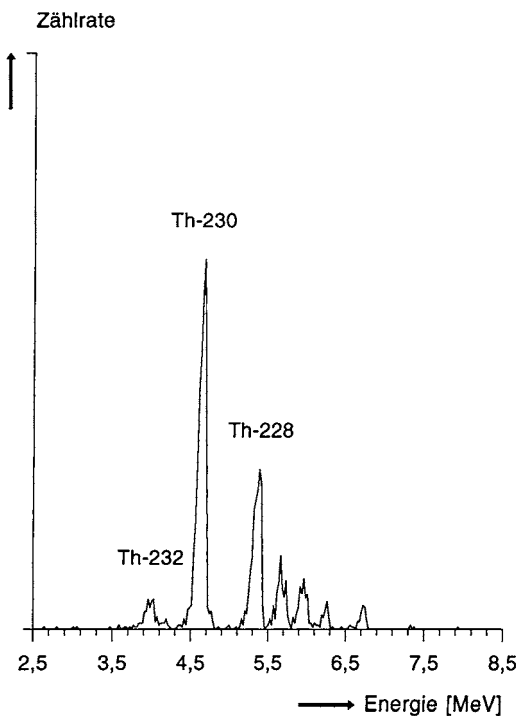


Abb. 2: α -Spektrum einer Thoriumprobe

der Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute zu berücksichtigen, während der Fehler des Probenvolumens demgegenüber zu vernachlässigen ist. Der relative Fehler der Zählausbeute liegt bei 5 %, der relative Fehler der chemischen Ausbeute schwankt je nach Ausbeute zwischen 15 und 20 %.

Systematische Fehler, z. B. Linienüberlagerungen durch unvollständig abgetrennte weitere α -Strahler (wie z. B. Uranisotope) können erheblich größer sein. Bei der Verwendung von Th-227 als Tracer zur Ausbeutebestimmung verursachen die Zerfallsprodukte des Th-228 systematische Fehler. Bei Verwendung von Th-229 kann in der Probe vorhandenes Th-230 die Ausbeutebestimmung unmöglich machen. Die Anwesenheit von Po-210 kann die Bestimmung von Th-228 stören.

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

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\frac{R_b/t_m + R_o/t_o}{(R_b - R_o)^2} + \left(\frac{s(\varphi)}{\varphi}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (5)$$

Mit den in Abschnitt 5.1 genannten Werten für R_b , R_o , der Meßzeit des Nulleffektes $t_o = 86400$ s und der Meßzeit der Probe $t_m = 86400$ s sowie mit

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

ergibt sich für den relativen Fehler der Th-228-Konzentration:

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{0,003 + 0,05^2 + 0,15^2} = 0,16 \quad (6)$$

Das Ergebnis der Aktivitätsmessung lautet somit:

$$c_{\text{Th-228}} = (0,016 \pm 0,003) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Abschätzung von Nachweisgrenzen wird auf das Kapitel IV.5, Abschnitte 2.1, 2.3 und 4.8 dieser Meßanleitungen verwiesen. Der Ansatz zur Bestimmung der Nachweisgrenze besteht hierbei darin, daß man die Auswertung einer α -Linie mit der Linienfußbreite b als integrale Messung mit einem Einkanalanalysator auffaßt.

Die Größenordnung der erreichbaren Nachweisgrenze wird im folgenden Beispiel abgeschätzt: Durch Langzeitmessungen wurden an den Stellen der Linien von Th-228, Th-230 und Th-232 die folgenden mittleren Nulleffektzählraten für die benutzte Meßanordnung ermittelt:

Isotop	E_α (MeV)	Linienfußbreite (Kanäle)	R_o (s^{-1}) im Bereich b	R_o (s^{-1}) pro Kanal
Th-227	5,93	42	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Th-228	5,40	25	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Th-229	4,85	30	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$
Th-230	4,67	20	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$
Th-232	4,17	20	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$

Nach Gleichung 2.4 im Abschnitt 2.1.2 des Kapitels IV.5 ergeben sich bei Meßzeiten t_m (Probe) und t_o (Nulleffekt) von 86400 s (24 h), einem k von 4,645 ($k_{1-\alpha} = 3$, $k_{1-\beta} = 1,645$) und einem Kalibrierfaktor $\varphi_A = 5,46 \text{ Bq} \cdot \text{s}$ Nachweisgrenzen der Aktivität für Th-228 von 1,5 mBq, für Th-230 und Th-232 von 1,2 mBq.

Die Nachweisgrenzen g_r der Aktivitätskonzentrationen erhält man nach Gleichung (7):

$$g = \frac{G}{V \cdot \eta \cdot p_{ur}} \quad (7)$$

Bei einem Ausgangsvolumen $V = 2 \text{ l}$ und einer chemischen Ausbeute η von 71 % entsprechen die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen g_r für Th-228 sowie Th-230 und Th-232 von $0,94 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$ bzw. $0,75 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$, also etwa $1 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sollten analysenreine Chemikalien verwendet werden.

- Ammoniaklösung, NH_3 : $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Ammoniumfluorid, NH_4F
- Anionenaustauscher: stark basisch, 100 bis 200 mesh, Cl^- -Form
- Hydroxylammoniumsulfat, $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$
- Magnesiumchlorid, MgCl_2
- RBS-50 Lösung: ca. 10 %ig
- Salpetersäure, HNO_3 : 0,5; 3 und $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Salzsäure, HCl : 0,1; 1,3 und $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : 0,5 und $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Th-234-Tracerlösung: etwa $0,2 \text{ MBq} \cdot \text{l}^{-1}$, siehe Abschnitt 7.1.3
gegebenenfalls Th-227- oder Th-229-Tracerlösung, etwa $300 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
- Trioctylmethylammoniumchlorid, $[(\text{C}_8\text{H}_{18})_3 \cdot \text{CNH}_3]\text{Cl}$
(z.B. Fa. Serva, Heidelberg)
- Xylol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ (Isomergemisch)
- Yttriumchlorid, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Thoriumfrei)

7.1.1 Vorbehandlung des Anionenaustauschers

Zur Vorbehandlung des Anionenaustauschers wird auf die Verfahren H- α -SPEKT-AWASS-01 und H- α -SPEKT-AWASS-02 verwiesen.

7.1.2 Konditionierung der Extraktionslösung

10 % Trioctylmethylammoniumchlorid werden in 90 % Xylol gelöst. Die Lösung wird zweimal mit Salpetersäure ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ausgeschüttelt. Es entsteht das zur Trennung benötigte Trioctylmethylammoniumnitrat.

7.1.3 Herstellung des Th-234 Tracers

Etwa 10 g^* Uranylchlorid $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mindestens 1 Monat nach der letzten Abtrennung; das Gleichgewicht mit dem Tochterprodukt Th-234 ist nach etwa 240 Tagen erreicht) werden in etwa 100 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Die Lösung wird über eine mit etwa 150 g Anionenaustauscherharz gefüllte Säule (Durchmesser = 30 mm, Länge = 200 mm) gegeben, die mit etwa 200 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) konditioniert wurde. Die Konditionierungssäure wird verworfen. Der Durchlauf der aufgegebenen Uranlösung wird aufgefangen. Der Anionenaustauscher wird 2mal mit je 190 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Die Waschlösungen werden mit dem Durchlauf vereinigt und zur Trockne eingengt**.

Der Rückstand wird mit 2 ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und mit 5 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) naßverascht. Der Rückstand wird in 20 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in der Wärme gelöst und über eine konditionierte Anionenaustauschersäule (Abschnitt 7.1.1) gegeben. Es wird mit 100 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Waschlösung und Durchlauf werden vereinigt und in einem 250 ml Meßkolben mit dest. Wasser aufgefüllt.

Die Stahlplättchen der getracerten Proben werden nach Beendigung der α -spektrometrischen Messung in der gleichen Geometrie wie der Standard γ -spektrometrisch gemessen, unmittelbar vorher oder nachher der Standard.

7.2 Geräte

- Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, austhenitisch, $\text{Ø} = 25 \text{ mm}$, Dicke 0,3 mm)
- Elektrolysezelle: s. Abb. 2 in H- α -SPEKT-AWASS-01
- Gleichstromquelle, nach Möglichkeit mit Stromkonstanthaltung
- Ionenaustauschersäulen: Länge 20 cm, $\text{Ø} = 1,5 \text{ cm}$ und 3 cm, Fritte G0
- Meßplatz für die α -Spektrometrie, bestehend aus:
 - Oberflächensperrschichtzähler (z. B. 400 mm^2 aktive Fläche, 100 μm Tiefe der Verarmungszone, 25 keV Auflösung), Vakuummeßkammer, Vakuumpumpe, Spannungsversorgung, Verstärker, Analog-Digital-Konverter (ADC), Vielkanal-Impulshöhenanalysator, Datenausgabegerät/Rechner.
- Meßplatz für die γ -Spektrometrie
- Muffelofen mit großem Probenraum
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

* $10 \text{ g UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($449,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) entsprechen 65452 Bq Th-234 (im Gleichgewicht). Fast alle im Handel erhältliche – auch «reine» – Uranpräparate enthalten Spuren Th-230 als Verunreinigung. Durch wiederholten Anionenaustausch wird das Uran zunehmend reiner. Bei Verwendung von Uranylchlorid unbekannter Herkunft ist unbedingt mittels α -Spektrometrie auf Verunreinigungen, wie z. B. Th-230 zu prüfen.

** Das Uran vom Ionenaustauscher wird mit mindestens 200 ml Salzsäure ($1,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) eluiert. Das Eluat wird eingedampft und kann nach hinreichender Aufbauzeit des Th-234 ($t_{\text{Th-234}} = 24,1$ Tage) erneut zur Herstellung von Th-234-Tracer verwendet werden. Der Anionenaustauscher kann für denselben Zweck etwa 2mal verwendet werden.

7.2.1 Vorbereitung der Elektrolysezelle

Die Elektrolysezelle und das Edelstahlplättchen werden in ca. 10 %iger RBS-50-Lösung aufbewahrt; vor Elektrolysebeginn wird etwa 10 Minuten erwärmt, danach wird mit dest. Wasser gründlich gespült. Das Edelstahlplättchen wird nach der RBS-50-Behandlung mit dest. Wasser gespült.

Literatur

- (1) DeRegge, P., Boden, R.: Review of chemical separation techniques applicable to α -spectrometry measurements, *Nuclear Instruments and Methods* 223 (1984), S. 181–187
- (2) Donivan, S., Hollenbach, M., Costello, M.: Rapid determination of Th-230 in Mill-tailings by α -Spectrometry, *Analytical Chemistry* 59 (1987), 2556
- (3) Durham, R.W., Joshi, S.R.: Determination of Th-228, Th-230 and Th-232 in environmental samples from Uranium mining and milling operations, *Journal of Radioanalytical Chemistry* 52 (1979), S. 181–188
- (4) Harley, J.H.: HASL 300 EML Procedures manual, E-Th-01, E-Th-02 and E-Th-03 (1980, 1983 und 1991)
- (5) Hindman, F.D.: Actinide separations for α -spectrometry using NdF₃-Coprecipitation, *Analytical Chemistry* 58 (1986), S. 1238–1241
- (6) Holm, E., Fukai, R.: Review of α -particle spectrometric measurements of Actinides, *International Journal of applied Radiation and Isotopes* 35 (1984), S. 285–290
- (7) Kolb, W.A., Krupa, R.J.: Separation and α -Spectrometry of Th and U from Ground-level Aerosols, IAEA-SM-252/8, Symposium Berlin (West), 1980
- (8) Lauria, D.C., Gody, J.M.: A sequential analytical method for the determination of U-238, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228 and Ra-226 in environmental Samples, *The Science of the total environment* 70 (1988), S. 83–89
- (9) Müller, W.A.: Präparative Arbeiten über Ac-227 und seine Folgeprodukte, *Radiochimica Acta* 9 (1968), 181
- (10) Puphal, K.W., Filer, T.D., McNabb, G.M.: Electrodeposition of actinides in a mixed oxalate-chloride electrolyte, *Analytical Chemistry* 56 (1984), S. 113–116
- (11) Shivade, M.R., Shinde, V.M.: Solvent extraction studies of Th-(IV) with Aliquat 336 as an extractand, *The Analyst* 108 (1983), 1155
- (12) Sill, C.W.: Simultaneous Determination of U-238, U-234, Th-230, Ra-226 and Pb-210 in U-ores, Dusts and Mill-tailings, *Health Physics* 33 (1977), 393
- (13) Sill, C.W., Hindman, F.D., Anderson, J.I.: Simultaneous determination of α -emitting nuclides of Radium through Californium in large environmental and biological samples, *Analytical Chemistry* 51 (1979), S. 1307–1314
- (14) Talvitie, N.A.: Electrodeposition of Actinides for α -spectrometric Determination, *Analytical Chemistry* 44 (1972), 280
- (15) Wrenn, M.E., Singh, N.P., Ibrahim, S.A., Cohen, N.: Th-229 as an isotopic tracer for the radiochemical determination of Th-Isotopes in biological samples, *Analytical Chemistry* 50 (1978), S. 1712–1713