

# **Bestimmung von Eisen-55 und Nickel-63 im Abwasser mit extraktionschromatographischen Verfahren**

H-Fe-55/Ni-63-AWASS-01

Bearbeiter:

M. Beyermann  
D. Obrikat

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 Oktober 2000

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



# 12a Bestimmung von Eisen-55 und Nickel-63 im Abwasser mit extraktionschromatographischen Verfahren

## 1 Anwendbarkeit

Die vorliegende Vorschrift ist für die Bestimmung von Fe-55 und Ni-63 in Abwasserproben aus Kernkraftwerken gemäß KTA 1504 (1) anwendbar, wenn die Eisen- und Nickelgehalte kleiner als 30 bzw. 10 mg · l<sup>-1</sup> sind. Die Anwesenheit von Fe-59 in der Probe muß  $\gamma$ -spektrometrisch geprüft und bei der Berechnung der Fe-55-Aktivitätskonzentration berücksichtigt werden.

Die Nachweisgrenzen betragen bei einem Probenvolumen von 0,25 l für Fe-55 und Ni-63 etwa 1 bzw. 0,5 Bq · l<sup>-1</sup>. Andere Wässer können ebenfalls nach diesem Verfahren untersucht werden.

## 2 Probeentnahme

Zur Durchführung der Probeentnahme und zur Trägerung der Probe mit Eisen- und Nickelionen wird auf die Vorschrift H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01 dieser Messanleitungen verwiesen. Die Probe des zu untersuchenden Abwassers wird mit etwa 10 ml Salpetersäure (14 mol · l<sup>-1</sup>) pro Liter auf einen pH-Wert von 1 angesäuert, wobei die bleibende saure Reaktion gewährleistet werden muß.

Für das beschriebene Verfahren ist ein Probenvolumen von 0,6 Liter ausreichend, um Doppelbestimmungen beider Radionuklide durchführen zu können.

### Hinweis:

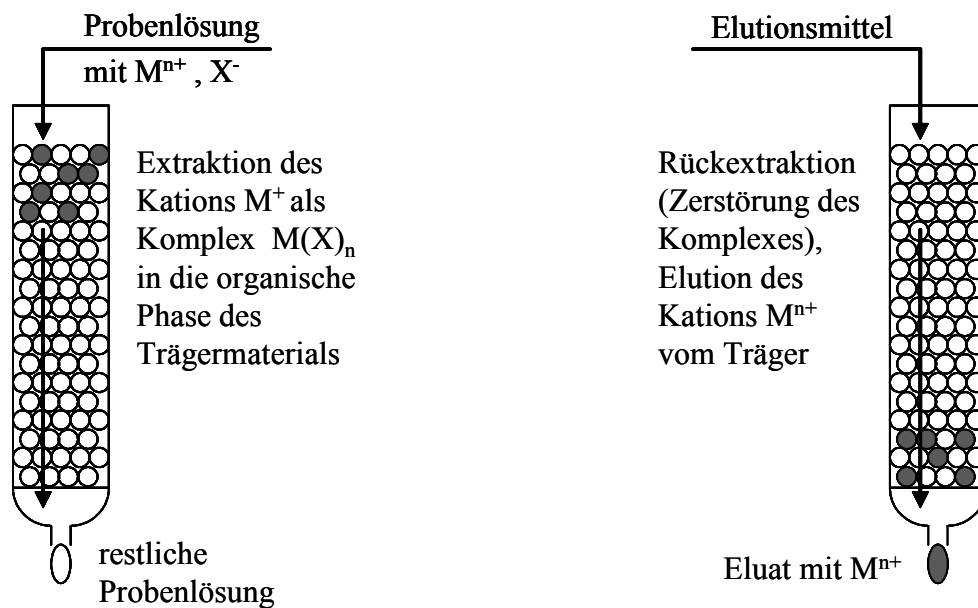
Bei Proben mit hohen Schwebstoffgehalten oder sedimentierten Bestandteilen ist eine Homogenisierung vor der Teilung der Probe erforderlich. In der Regel wird dies durch intensives Durchmischen der Probe (z. B. durch den Einsatz einer Schüttelmaschine) erreicht.

## 3 Analytik

### 3.1 Prinzip der Methode

Das Verfahren beinhaltet die aufeinanderfolgende extraktionschromatographische Trennung der Eisen- (z. B. Fe-55, Fe-59) und Nickelisotope (z. B. Ni-63, Ni-59) von anderen, im Abwasser enthaltenen Radionukliden.

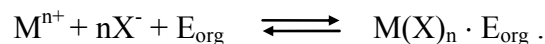
Eine Trennung einzelner Eisen- bzw. Nickelisotope ist nicht möglich, andererseits jedoch auch nicht erforderlich, da in den nach KTA 1504 zu untersuchenden Jahresmischproben die Aktivitätskonzentrationen von Fe-55 und Ni-63 gegenüber denen anderer Eisen- und Nickelisotope dominieren.



**Abb. 1:** Schematische Darstellung der Extraktionschromatographie

Das Prinzip der Extraktionschromatographie besteht in der Kombination von Flüssig-flüssig-Extraktion und Säulenchromatographie in einem Arbeitsgang (siehe Abb. 1).

Ein stabiler, inerte Träger, an dem ein spezifisches organisches Extraktionsmittel (E) adsorptiv gebunden ist, bildet dabei die stationäre Phase. Die wässrige Probenlösung mit dem Anion  $X^-$  wird als mobile Phase über die Säule gegeben, wobei im Idealfall nur das zu bestimmende Metallion  $M^{n+}$  in Form eines Komplexes  $M(X)_n$  auf der Säule zurückgehalten wird. Grundlage ist die Verteilung zwischen wässriger und organischer Phase nach dem Gleichgewicht

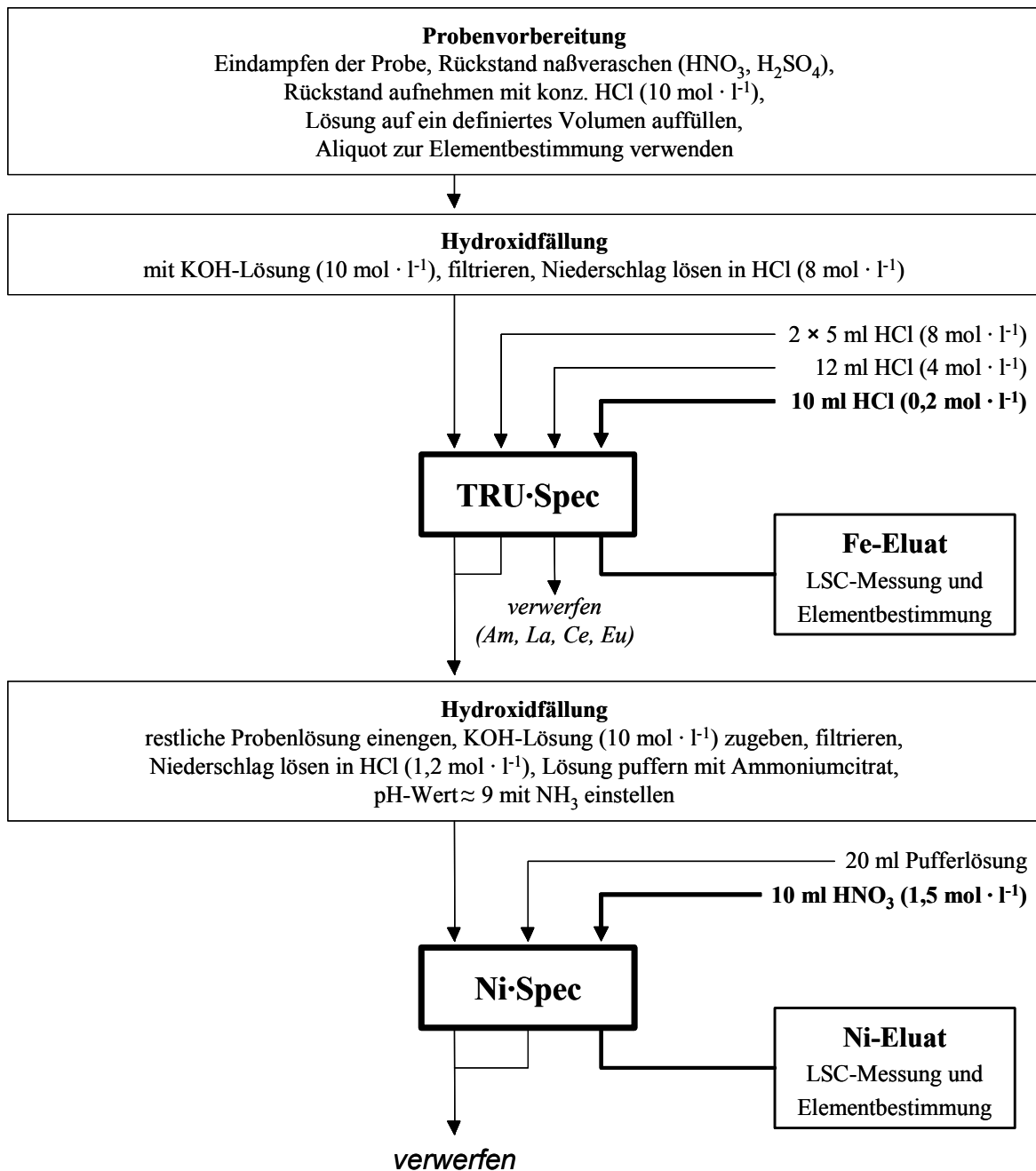


Im letzten Schritt wird das Kation mit einem geeigneten Lösungsmittel wieder in eine wässrige Phase überführt und von der Säule eluiert.

Das Verfahren zur Fe-55 und Ni-63-Bestimmung ist in Abb. 2 schematisch dargestellt.

Zunächst werden beide Radionuklide durch eine Hydroxidfällung aus der Probenlösung angereichert. Für die Abtrennung von Fe-55 wird ein mit Octyl(phenyl)-N, N-diisobutyl-carbamoyl-methyl-phosphinoxid in Tri-n-butylphosphat (CMPO/TBP) beladener Träger (TRU Spec, siehe 7.1) verwendet, wobei der tetraedrisch koordinierte Chlorokomplex des  $Fe^{3+}$ -Ions in die organische Phase extrahiert wird. Mit verdünnter Salzsäure wird Fe-55 anschließend eluiert. Für die Abtrennung der Ni-Ionen mit Ni-63 aus der restlichen Probenlösung wird ein mit Butandioxim-(2,3) [ältere Bezeichnung: Dimethylglyoxim, DMG] beladener Träger (Ni Spec, siehe 7.1) eingesetzt, wobei  $Ni^{2+}$  als DMG-Komplex auf der Säule zurückgehalten wird. Der Ni-DMG-Komplex wird dann mit verdünnter Salpetersäure wieder zerstört und  $Ni^{2+}$  von der Säule gewaschen.

Die chemischen Ausbeuten der Fe- und Ni-Abtrennung werden durch Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) bestimmt.



**Abb. 2:** Schematische Darstellung der extraktionschromatographischen Bestimmungsmethode für Fe-55 und Ni-63

Die Aktivitätsmessung von Fe-55 und Ni-63 erfolgt mit einem Flüssigszintillationspektrometer (LSC).

### 3.2 Probenvorbereitung

Von der zu untersuchenden Wasserprobe wird ein Volumen von 275 ml entnommen und auf dem Sandbad eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 ml konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und 5 ml konz. Schwefelsäure ( $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) versetzt und die Lösung langsam bis zur Trockne eingengt. Dieser Schritt wird wiederholt, bis sämtliche organischen

Bestandteile zersetzt sind. Der Rückstand wird dann unter Rühren und Erwärmen mit ca. 5 ml konz. Salzsäure ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) aufgenommen und die Lösung anschließend mit ca. 50 ml dest. Wasser aufgefüllt. Nach dem Abkühlen wird die klare Lösung (ggf. wird filtriert) mit dest. Wasser auf ein Volumen von 275 ml aufgefüllt. Zur Bestimmung der Fe- und Ni-Gehalte der Probe werden 25 ml entnommen und in einen 50-ml-Maßkolben gegeben. Nach dem Auffüllen mit dest. Wasser bis zur Markierung wird die Lösung zur Atomabsorptionsspektrometrie eingesetzt.

Die restlichen 250 ml der Probenlösung werden, wenn zu wenig inaktives Eisen bzw. Nickel in der Probe enthalten ist, mit Trägerlösung ( $1 \text{ mg Fe}^{3+}$  bzw.  $1 \text{ mg Ni}^{2+}$ ) versetzt.

### 3.3 Radiochemische Trennung

**3.3.1** Die vorbereitete Probenlösung wird mit einigen Tropfen einer Wasserstoffperoxidlösung ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) versetzt (Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$ ) und auf ein Volumen von ca. 200 ml eingedampft.

**3.3.2** Mit 10 bis 15 ml Kaliumhydroxidlösung ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) werden in der Hitze die Hydroxide gefällt (alkalische Reaktion mit pH-Papier prüfen); es entsteht ein brauner, voluminöser Niederschlag.

**3.3.3** Der Niederschlag wird über ein Weißbandfilter abfiltriert, das Becherglas mit wenig dest. Wasser nachgespült. Das Filtrat wird verworfen.

#### Fe-55-Bestimmung

**3.3.4** Die für die Eisenabtrennung erforderliche TRU-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) konditioniert.

**3.3.5** Der Hydroxidniederschlag im Filter (aus Schritt 3.3.3) wird mit 20 bis 30 ml Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst, das Filter dabei sorgfältig ausgespült. Diese Lösung wird auf die konditionierte TRU-Säule aufgetragen; zum Auffangen des Durchlaufes und der folgenden Washwässer wird ein sauberes Becherglas verwendet. Das beim Probendurchlauf zurückgehaltene Chloroferration ( $[\text{FeCl}_4]^-$ ) bildet ein breites gelbes Band auf der Säule.

**3.3.6** Nachdem die Probenlösung durchgelaufen ist, wird zweimal mit 5 ml Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen; mit der ersten Waschlösung wird das Becherglas ausgespült.

**Die durch die Säule gelaufene Probenlösung und die beiden folgenden HCl-Waschlösungen ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) werden für die Ni-63-Bestimmung verwendet (siehe 3.3.10).**

**3.3.7** Mit weiteren 12 ml Salzsäure ( $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) werden Americium und Lanthanide von der Säule gewaschen, die Waschlösung wird verworfen (dieser Schritt kann entfallen, wenn das Vorhandensein entsprechender Radionuklide ausgeschlossen wird).

**3.3.8**  $\text{Fe}^{3+}$  wird mit 10 ml Salzsäure ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) eluiert. Die erste 1-ml-Fraktion der Elutionslösung wird evtl. (wenn eine Gelbfärbung nur im oberen Drittel der Säule aufgetreten ist) als Vorlauf in einem geeigneten Gefäß gesondert aufgefangen und verworfen. Empfohlen wird, zunächst 1 ml Salzsäure ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf die Säule aufzutragen, nach dem Durchlauf das Auffanggefäß zu wechseln und erst dann mit 9 bis 9,5 ml Salzsäure ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zu eluieren. Damit wird bei der LSC-Messung ein unnötig hoher Quench vermieden. Das gelb gefärbte Fe-Eluat wird mit Salzsäure ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf ein Volumen von genau 10 ml aufgefüllt.

**3.3.9** 1 ml des Eluates wird entnommen, in einen Maßkolben pipettiert und nach dem Verdünnen mit dest. Wasser auf 50 ml zur atomabsorptionsspektrometrischen Bestimmung der chemischen Ausbeute der Fe-Abtrennung verwendet.

**3.3.10** 5 ml des Eluates werden in ein 20-ml-Polyethylen-LSC-Messgefäß überführt und durch Zugabe von 200 µl 40 %iger Flußsäure (Handschuhe, Schutzbrille !) entfärbt. Anschließend wird mit 15 ml Szintillatorcocktail gemischt. Die Messprobe wird vor Beginn der Messung kühl und dunkel gelagert.

**Anmerkung**

Das zur Messung eingesetzte Eluat sollte in jedem Fall entfärbt werden, da sonst mit einem sehr hohen Farbquench zu rechnen ist. Nach Zusatz von Szintillatorcocktail tritt u. U. Chemolumineszenz auf, die nur sehr langsam abklingt (siehe Punkt 4.1).

**Ni-63-Bestimmung**

**3.3.11** Die Lösung aus Schritt 3.3.6 wird auf dem Sandbad auf ein Volumen von ca. 20 ml eingengt. In der Wärme werden mit ca. 8 ml Kaliumhydroxidlösung ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) die Hydroxide gefällt.

**3.3.12** Nach dem Abkühlen der Lösung wird über ein Weißbandfilter filtriert, das Becherglas mit wenig dest. Wasser gespült. Das Filtrat wird verworfen.

**3.3.13** Der Hydroxidniederschlag im Filter wird mit 15 bis 20 ml Salzsäure ( $1,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst, das Filter dabei sorgfältig ausgespült. Nach Zusatz von 1 ml Ammoniumcitratlösung ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wird der pH-Wert mit ca. 2 ml 25%iger Ammoniaklösung ( $13,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf 8 bis 9 eingestellt.

**Anmerkung**

Die Lösung muß evtl. erneut über ein Weißbandfilter filtriert werden ( $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen bleiben in Lösung, es können jedoch Hydroxide ausfallen, deren Metallionen keine Amino-komplexe bilden). Das Becherglas wird dann mit ca. 2 bis 5 ml einer basischen Pufferlösung (pH-Wert 8 bis 9, siehe Punkt 7.1) ausgespült, das Filter mit dem Rückstand wird verworfen.

**3.3.14** Die Ni-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml einer basischen Pufferlösung (pH-Wert 8 bis 9, siehe Punkt 7.1) konditioniert.

**3.3.15** Die Lösung von Schritt 3.3.13 wird auf die konditionierte Ni-Säule aufgetragen. Der entstehende Ni-DMG-Komplex ist nach kurzer Zeit als rotes Band zu erkennen. Da der Komplex auf dem Trägermaterial ausfällt, läuft die Probenlösung u. U. sehr langsam durch, die Säule sollte jedoch nicht mit Druck betrieben werden.

**Anmerkung:**

Die Säulenkapazität beträgt etwa 3 mg  $\text{Ni}^{2+}$ ; bei höherem Gehalt muß die Probenlösung geteilt werden. Jede Ni-Säule kann nur einmal verwendet werden!

**3.3.16** Nach dem Durchlaufen der Probenlösung wird die Säule mit 20 ml Ammoniumcitratlösung ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , pH-Wert 8 bis 9) gewaschen. Der Probendurchlauf und das Waschwasser werden verworfen.

**3.3.17**  $\text{Ni}^{2+}$  wird mit 9,5 bis 9,8 ml Salpetersäure ( $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) eluiert, der DMG-Komplex wird dabei zerstört. Das Eluat wird in einem 20-ml-LSC-Messgefäß aufgefangen und mit Salpetersäure ( $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf ein Volumen von 10 ml aufgefüllt.

**3.3.18** 1 ml des Eluates wird entnommen und nach dem Verdünnen mit dest. Wasser auf ein Volumen von 50 ml zur Bestimmung der chemischen Ausbeute der Ni-Abtrennung (AAS) eingesetzt.

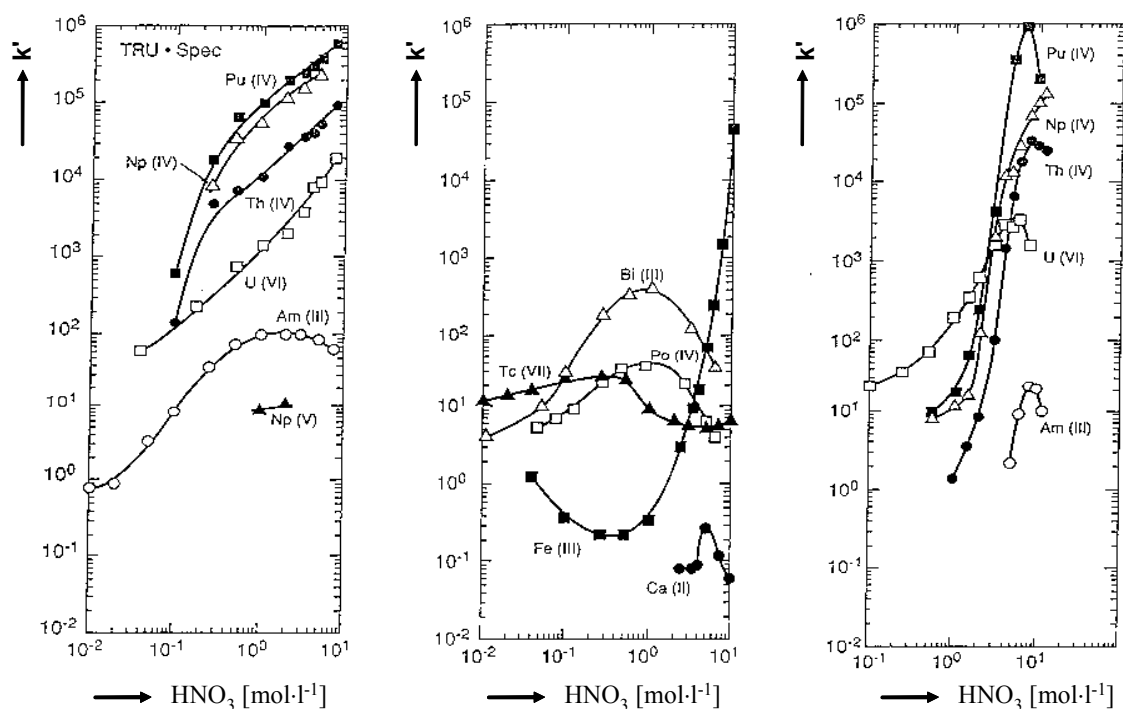
**3.3.19** Das restliche Eluat wird mit 12 ml Szintillatorcocktail gemischt und nach einer Wartezeit von ca. einer Stunde im Flüssigszintillationsspektrometer gemessen.

### 3.4 Störungen

Die chemische Trennung bzw. die LSC-Messung können durch hohe Co-Konzentrationen, durch Fe-59, Pu-241 und durch Uran gestört werden.

Bei unvollständiger Abtrennung der Fe-Isotope und bei sehr hohen Co-Konzentrationen der Abwasserprobe ( $> 30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) kann die Ni-Bestimmung durch Bildung der Dimethylglyoxim-Komplexe des  $\text{Fe}^{2+}$  (rot gefärbt) und des  $\text{Co}^{2+}$  (braun gefärbt) gestört werden. Im Unterschied zum Ni-DMG-Komplex, der auf der Säule ausfällt, sind die Fe- und Co-DMG-Komplexe in wässriger Ammoniumcitratlösung löslich; ggf. wird für das vollständige Auswaschen dieser Komplexe ein größeres Volumen an Washwasser (siehe Pkt. 3.3.15) benötigt. Die letzte Fraktion des durch die Säule gelaufenen Washwassers muß farblos sein.

Bei Anwesenheit von Pu-241 und/oder Uran in der Probe wird die Fe-55-Bestimmung gestört, da vierwertige Pu- und Th-Ionen sowie Uranylionen in salzsaurer Lösung an TRU Spec ein ähnliches Retentionsverhalten zeigen wie dreiwertige Fe-Ionen (5), und die  $\beta$ -Strahlung des Pu-241 und des Th-234 bei der LSC-Messung ebenfalls in dem für die Bestimmung von Fe-55 gewählten Messbereich registriert wird.



**Abb. 3:** Retentionskoeffizienten  $k'$  verschiedener Ionen an TRU-Spec in Abhängigkeit von der Säurekonzentration nach (2)



Um  $\text{Fe}^{3+}$  von den Actiniden zu trennen, wird für die Elution gemäß Schritt 3.3.8 Salpetersäure ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) anstelle von Salzsäure ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) verwendet; dabei bleiben die Actinide am Träger, Fe-Ionen werden ausgewaschen (vgl. Abb. 3). Die LSC-Messung des Fe-Eluates erfolgt wie in Punkt 4.1 beschrieben, wobei der veränderte Probenquench, bedingt durch den Lösungsmittelwechsel von Salzsäure zu Salpetersäure, zu beachten ist.

Die vollständige Abtrennung von Pu-241 und/oder Th-234 wird anhand des  $\beta$ -Spektrums (siehe 4.1) überprüft. Die Impulsrate im Messbereich von 6 bis 2000 keV muß dem üblichen Nulleffekt entsprechen.

Vor der Aufbewahrung der Säule zur Wiederverwendung werden  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  mit den drei aufeinanderfolgenden Waschschrritten vollständig entfernt:

- 10 ml eines Salzsäure ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) - Oxalsäure ( $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) Gemisches und
- zweimal 5 ml Ammoniumhydrogenoxalatlösung ( $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$ ,  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

Bei Mehrfachnutzung der TRU-Säulen können zunehmend organische Bestandteile von der Säule gewaschen werden, die Probleme bei der LSC-Messung verursachen und die Trennleistung u. U. verschlechtern. Die Wiederverwendbarkeit der Säulen hängt hauptsächlich von der Probenmatrix und den eingesetzten Lösungsmittelvolumina ab. Zur Bestimmung der Fe-55-Aktivitätskonzentrationen an 250-ml-Abwasserproben sind bei zweimaliger Verwendung einer Säule keine Probleme zu erwarten.

## 4 Messung der Aktivität

### 4.1 Hinweise zur Messung

Die Aktivität von Fe-55 wird durch Messung der niederenergetischen Röntgenstrahlung ( $K_\alpha$ : 5,9 keV und  $K_\beta$ : 6,5 keV) mit einem Flüssigszintillationsspektrometer in einem Messbereich von 0 bis 6 keV bestimmt. Die Impulshöhenverteilung ist am Beispiel einer Fe-55-Messprobe in Abb. 4 dargestellt. Typische Messzeiten betragen 6000 Sekunden.

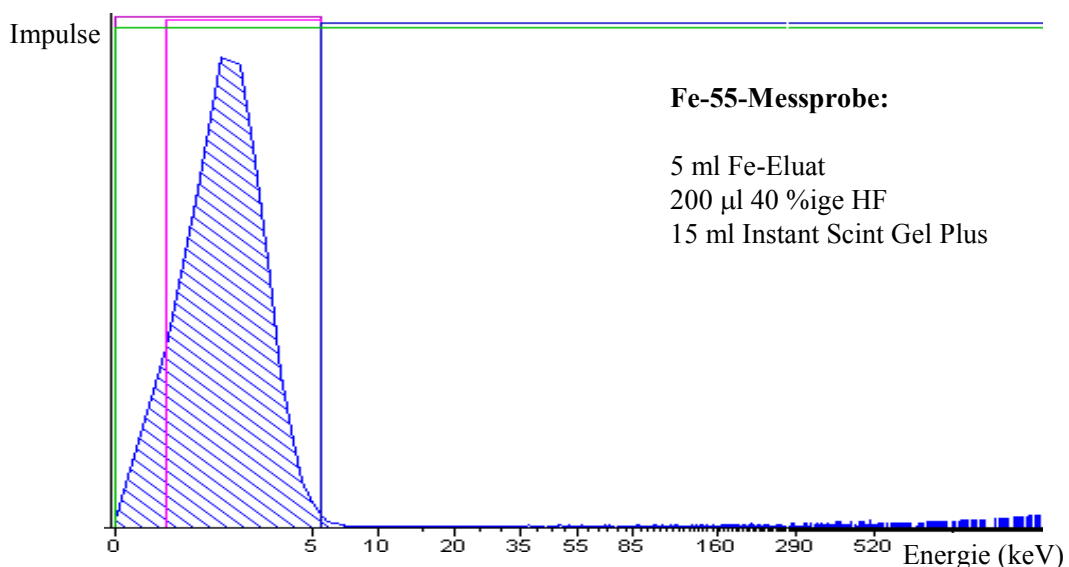
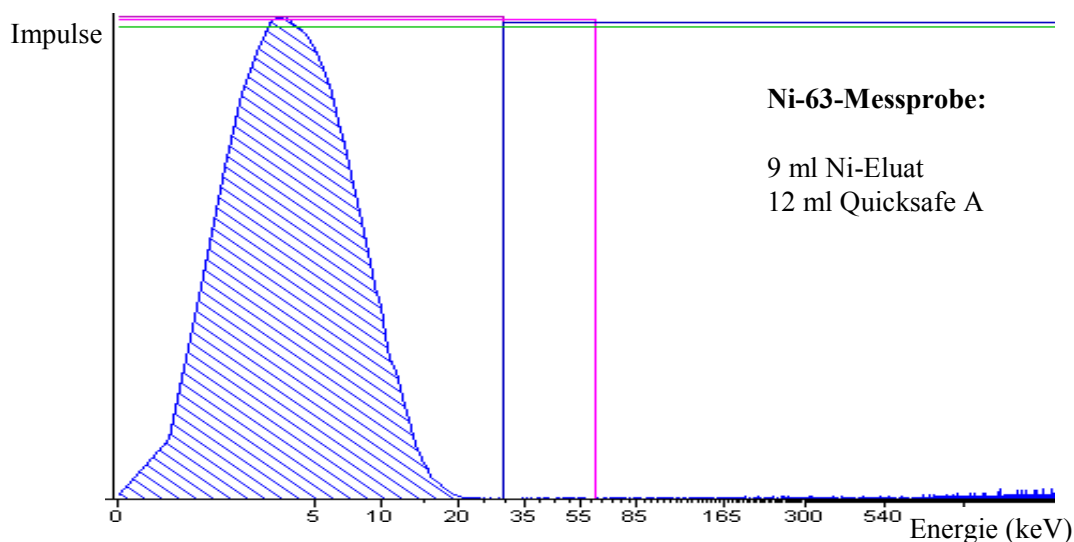


Abb. 4: Impulshöhenverteilung einer Fe-55-Messprobe



**Abb. 5:** Impulshöhenverteilung einer Ni-63-Messprobe

Bei Messgeräten, die die Möglichkeit einer Lumineszenzkorrektur während der Messung aufweisen, sollte diese Option unbedingt genutzt werden. Besteht die Möglichkeit der automatischen Korrektur nicht, kann die abklingende Lumineszenz durch Wiederholungsmessungen erkannt werden.

#### **Anmerkung**

Die Chemolumineszenz bei Fe-55-Messproben klingt u. U. erst nach ca. 20 Stunden auf Werte unter 5 % (Anteil an den Impulsraten im niederenergetischen Messbereich) ab.

#### **Störung**

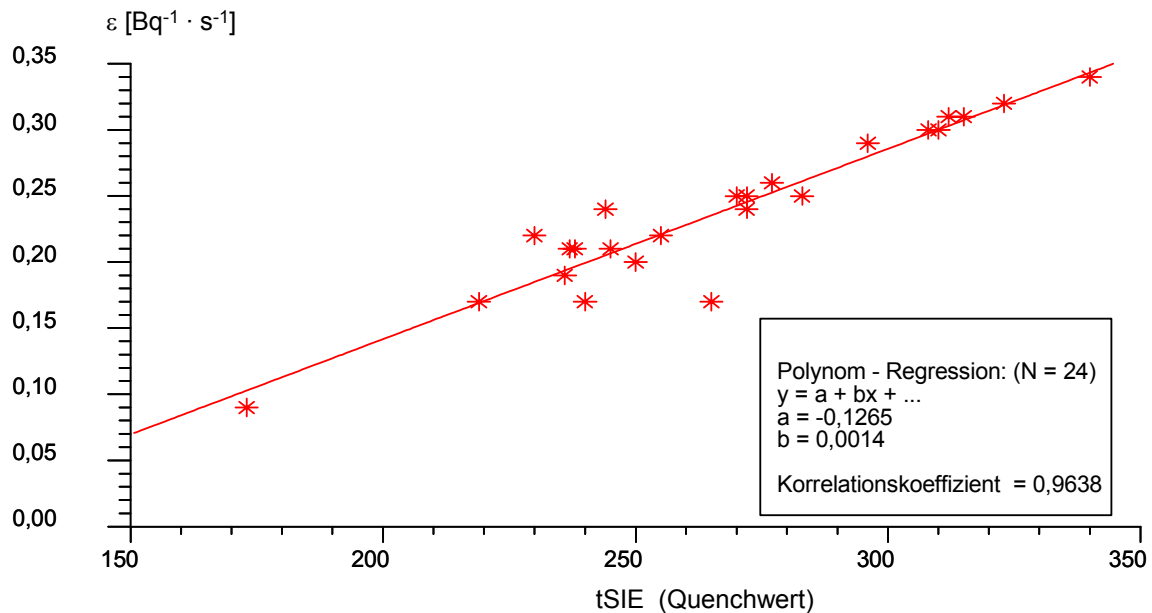
Durch anwesendes Fe-59 in der Probe wird die LSC-Messung der Fe-55-Aktivität gestört. Von der Gesamtzählrate muß der Fe-59-Anteil (z. B. nach  $\gamma$ -spektrometrischer Bestimmung der Fe-59-Aktivität) subtrahiert werden. Der Anteil der vom Fe-59 herrührenden Zählrate an der Gesamtzählrate im Fe-55-Messbereich beträgt ca. 15 %, wenn die Fe-55- und Fe-59-Aktivitäten in der Probe identisch sind.

Die Aktivität des Ni-63 wird durch Messung der  $\beta$ -Strahlung (maximale  $\beta$ -Energie: 63 keV) mit einem Flüssigszintillationsspektrometer im Energiebereich von 0 bis 30 keV bestimmt. Andere Grenzen können in Abhängigkeit von der Probenzusammensetzung, des Szintillators und des Messgerätes anhand der Impulshöhenverteilung festgelegt werden. Die Impulshöhenverteilung ist am Beispiel einer Ni-63-Messprobe in Abb. 5 dargestellt.

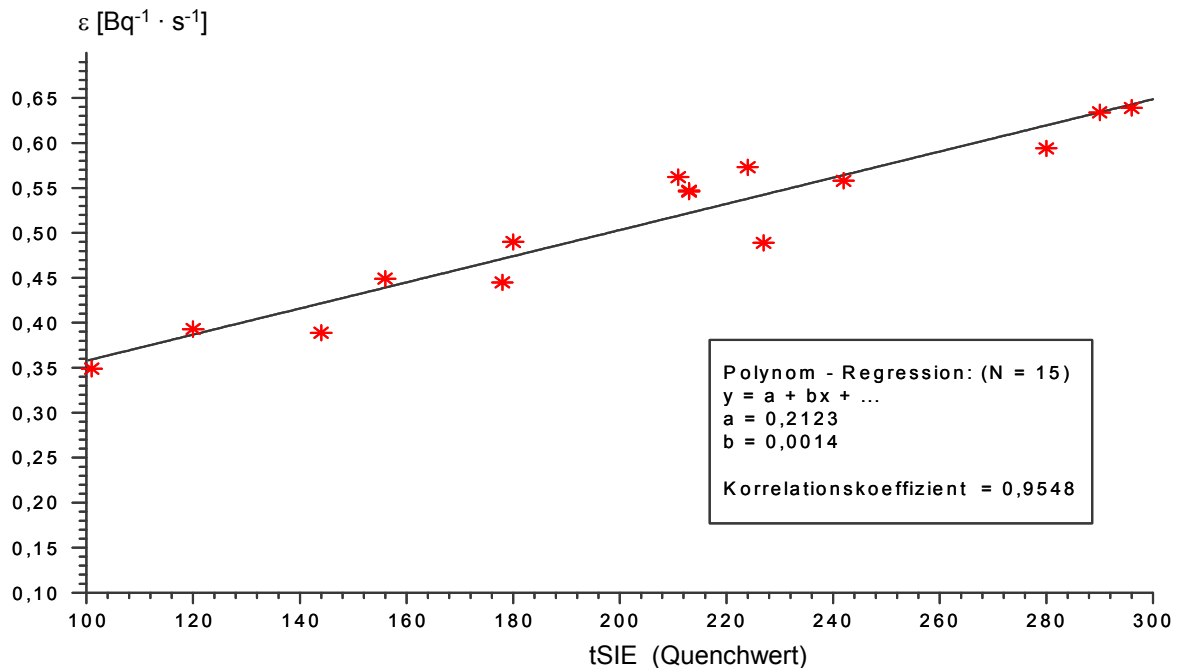
## **4.2 Kalibrierung**

Zur Kalibrierung werden Fe-55- und Ni-63-Lösungen bekannter Aktivität mit unterschiedlichen Aktivitätskonzentrationen verwendet. Diese sollten auch unterschiedliche Fe- bzw. Ni-Konzentrationen (z. B. 1 bis 5 mg Fe<sup>3+</sup> bzw. 1 bis 3 mg Ni<sup>2+</sup> pro Probe) enthalten. Die Kalibrierungsproben werden mit den unter Punkt 4.1 beschriebenen Messbereichseinstellungen gemessen, dabei wird automatisch ein Lösch- bzw. Quenchparameter bestimmt. Dieser muß bei der Berechnung der Aktivitätskonzentration berücksichtigt werden, da der Quench – hier angegeben als transformierter Spektralindex (tSIE) – die Zählausbeute (bzw. Nachweiswahrscheinlichkeit) und damit den Kalibrierfaktor beein-

flusst. Mit den Messergebnissen der Kalibrierungsproben werden Quenchkurven erstellt (ggf. kann auch nachträglich gequenchet werden, z. B. durch Zusatz von 20  $\mu\text{l}$  Tetrachlorkohlenstoff oder 50  $\mu\text{l}$  Aceton zur Messprobe). Die Zählrohrbeute wird in Abhängigkeit vom Quenchparameter als Regressionsgerade ermittelt. In Abb. 6 und 7 sind diese Funktionen für die Bestimmung der Fe-55- bzw. der Ni-63-Aktivität graphisch dargestellt.



**Abb. 6:** Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  für Fe-55 in Abhängigkeit vom Quench (angegeben als tSIE-Wert) des Probenspektrums



**Abb. 7:** Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  für Ni-63 in Abhängigkeit vom Quench (angegeben als tSIE-Wert) des Probenspektrums

Der vom gerätespezifischen Quenchwert abhängige Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  (Bq · s) ergibt sich zu:

$$\varphi_A = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{a + b \cdot tSIE} \quad (1)$$

Die für die Fe-55- bzw. Ni-63-Bestimmung einzusetzenden Werte für die Koeffizienten  $a$  und  $b$  sind jeweils der Abb. 6 und 7 zu entnehmen.

Bei üblichen Quenchwerten

$tSIE = 300$  für die Messung der Fe-55-Aktivität und

$tSIE = 200$  für die Messung der Ni-63-Aktivität

ergeben sich die Kalibrierfaktoren  $\varphi_{\text{Fe-55}} = 3,4 \text{ Bq} \cdot \text{s}$  und  $\varphi_{\text{Ni-63}} = 2,0 \text{ Bq} \cdot \text{s}$ .

## 5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung der Fe-55- bzw. Ni-63-Aktivitätskonzentration  $c$  der Probe erfolgt nach Gleichung (2):

$$c = \varphi_A \cdot (R_b - R_o) \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \frac{V_E}{V_P \cdot V_M} \cdot e^{\lambda \cdot t_A} \quad (2)$$

Darin bedeuten:

$c$  = Aktivitätskonzentration in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$

$R_b$  = Bruttozählrate in  $\text{s}^{-1}$

$R_o$  = Nulleffektzählrate in  $\text{s}^{-1}$

$\varphi_A$  = Kalibrierfaktor in  $\text{Bq} \cdot \text{s}$

$\eta$  = chemische Ausbeute (Zahl  $< 1$ , siehe Gleichung 3)

$V_E$  = Elutionsvolumen in ml

$V_P$  = Probenvolumen, das für den chemischen Trennungsgang eingesetzt wurde in l

$V_M$  = verwendetes Volumen des Eluates zur Herstellung der Messprobe in ml

$\lambda$  = Zerfallskonstante in  $\text{s}^{-1}$  (Fe-55:  $8,051 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ , Ni-63:  $2,198 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ )

$t_A$  = Zeitspanne zwischen dem Bezugsdatum und dem Messdatum in s

Die chemische Ausbeute  $\eta$  erhält man nach Gleichung (3):

$$\eta = \frac{C_E \cdot V_E}{C_P \cdot V_P} \quad (3)$$

neben den bereits erläuterten Symbolen bedeuten:

$C_E$  = Eisen- bzw. Nickelkonzentration des Eluates in  $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$

$C_P$  = Eisen- bzw. Nickelkonzentration der Probe in  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Für den Fall der nachträglichen Trägerung der Probe gemäß 3.2 ergibt sich:

$$C_P \cdot V_P = m_o + m_T \quad (4)$$

wobei

$m_0$  = Eisen- bzw. Nickelgehalt der Ausgangsprobe (nur für den Trennungsgang eingesetztes Volumen) in mg

$m_T$  = mit der Trägerlösung zugesetzte Eisen- bzw. Nickelmasse in mg

bedeuten.

## 5.1 Rechenbeispiel

Mit den folgenden Zahlenwerten für übliche Nulleffekte, tSIE-Werte, eingesetzte Volumina und Zeitdifferenzen zwischen Bezugs- und Messdatum sowie den folgenden Messwerten

### Fe-55-Bestimmung

$$t_A = 280 \text{ d } (2,419 \cdot 10^7 \text{ s})$$

$$C_P = 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$C_E = 0,24 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$$

$$V_P = 0,25 \text{ l}$$

$$V_E = 10 \text{ ml}$$

$$V_M = 5 \text{ ml}$$

$$R_o = 0,08 \text{ s}^{-1}$$

$$R_b = 0,475 \text{ s}^{-1}$$

$$t_{SIE} = 300$$

$$a = -0,1265$$

$$b = 0,0014$$

### Ni-63-Bestimmung

$$t_A = 280 \text{ d } (2,419 \cdot 10^7 \text{ s})$$

$$C_P < 0,01 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$$

$m_0$  vernachlässigbar

$$m_T = 1 \text{ mg}$$

$$C_E = 0,092 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$$

$$V_P = 0,25 \text{ l}$$

$$V_E = 10 \text{ ml}$$

$$V_M = 9 \text{ ml}$$

$$R_o = 0,275 \text{ s}^{-1}$$

$$R_b = 1,355 \text{ s}^{-1}$$

$$t_{SIE} = 200$$

$$a = 0,2123$$

$$b = 0,0014$$

ergeben sich nach Gleichungen (1), (2), (3) und (4) die Kalibrierfaktoren, die chemischen Ausbeuten und die Aktivitätskonzentrationen der Probe zu:

$$\varphi_{\text{Fe-55}} = \frac{1}{0,0014 \cdot 300 - 0,1265} = 3,4 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\varphi_{\text{Ni-63}} = \frac{1}{0,2123 + 0,0014 \cdot 200} = 2,0 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\eta_{\text{Fe-55}} = \frac{0,24 \cdot 10}{10 \cdot 0,25} = 0,96$$

$$\eta_{\text{Ni-63}} = \frac{0,092 \cdot 10}{1} = 0,92$$

$$c_{\text{Fe-55}} = 3,4 \cdot (0,475 - 0,08) \cdot \frac{1}{0,96} \cdot \frac{10}{0,25 \cdot 5} \cdot e^{8,051 \cdot 10^{-9} \cdot 2,419 \cdot 10^7} = 13,6 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{Ni-63}} = 2,0 \cdot (1,355 - 0,275) \cdot \frac{1}{0,92} \cdot \frac{10}{0,25 \cdot 9} \cdot e^{2,198 \cdot 10^{-10} \cdot 2,419 \cdot 10^7} = 10,7 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 5.2 Fehlerbetrachtung

Die relativen Standardabweichungen  $s(c)/c$  der Aktivitätskonzentration von Fe-55 bzw. Ni-63 werden nach Gleichung (5) berechnet:

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{s(R_n)}{R_n}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (5)$$

mit

$$\frac{s(R_n)}{R_n} = \text{relative Standardabweichung der Nettozählrate } R_n,$$

$$\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A} = \text{relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors } \varphi_A \text{ und}$$

$$\frac{s(\eta)}{\eta} = \text{relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute } \eta.$$

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate wird wie folgt berechnet:

$$\frac{s(R_n)}{R_n} = \frac{1}{R_n} \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_o}{t_o}} \quad (6)$$

wobei neben den bereits definierten Symbolen folgende Größen in die Berechnung eingehen

$$R_n = \text{Nettozählrate in } s^{-1}$$

$$t_m = \text{Messzeit der Probe in s}$$

$$t_o = \text{Messzeit des Nulleffektes in s.}$$

Der Beitrag von  $s(R_n)/R_n$  zur Unsicherheit der Messgröße spielt nur bei niedrigen Impulsraten bzw. kurzen Messzeiten eine nennenswerte Rolle.

Die relativen Standardabweichungen der Kalibrierfaktoren ergeben sich aus den statistischen Kenngrößen der Regression (Berechnung der Zählausbeutefunktionen) bzw. werden anhand wiederholter Kalibrierungen geschätzt. Erfahrungsgemäß muß mit Standardabweichungen von bis zu 15 % gerechnet werden ( $s(\varphi_A)/\varphi_A = 0,15$ )

Die relativen Standardabweichungen der chemischen Ausbeute betragen bei Anwendung der Atomabsorptionsspektrometrie zur Ausbeutebestimmung max. 10 % ( $s(\eta)/\eta = 0,1$ ). Dabei sind die Unsicherheiten von Pipettier- und Verdünnungsvorgängen bereits berücksichtigt.

Mit den in den Abschnitten 5.1 und 5.2 genannten Werten und

$$\begin{aligned} t_m &= 6000 \text{ s} \\ t_o &= 6000 \text{ s} \end{aligned}$$

ergeben sich die relativen Standardabweichungen der Aktivitätskonzentration

$$\text{des Fe-55 zu } \frac{s(c_{\text{Fe-55}})}{c_{\text{Fe-55}}} = 0,18 \text{ und}$$

$$\text{des Ni-63 zu } \frac{s(c_{\text{Ni-63}})}{c_{\text{Ni-63}}} = 0,18.$$

Damit lauten die Analysenergebnisse:

$$c_{\text{Fe-55}} = (13,6 \pm 2,5) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \text{ und } c_{\text{Ni-63}} = (10,7 \pm 1,9) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Weitere präparationsbedingte Einflüsse, die meist nicht quantifizierbar sind, können zur Unsicherheit der Ergebnisse beitragen. Durch die wiederholte Analyse von Standardlösungen bzw. bei Teilnahme an Vergleichsanalysen können derartige Fehler erkannt werden.

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentration werden gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen bei gleichen Messzeiten der Proben und der Nulleffekte nach Gleichung (7) berechnet:

$$g = \frac{\varphi_A}{\eta} \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{2R_o}{t_m}} \cdot \frac{V_E}{V_P \cdot V_M} \cdot e^{\lambda \cdot t_A} \quad (7)$$

Neben den bereits erläuterten Symbolen sind:

$$\begin{aligned} g &= \text{Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration in Bq} \cdot \text{l}^{-1} \\ k_{1-\alpha}, k_{1-\beta} &= \text{Quantile der Normalverteilung.} \end{aligned}$$

Für Messzeiten ( $t_m$ ) von jeweils 6000 s für Nulleffekt und Probe, den unter Punkt 5.1 angegebenen Werten, sowie den Werten  $k_{1-\alpha} = 3$  und  $k_{1-\beta} = 1,645$  ergeben sich folgende Nachweisgrenzen:  $g_{\text{Fe-55}} = 0,8 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  und  $g_{\text{Ni-63}} = 0,4 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ .

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sollten analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- konz. Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$  ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- konz. Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- konz. Salzsäure,  $\text{HCl}$  ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- verdünnte Salzsäure:  $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $1,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  und  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- verdünnte Salpetersäure:  $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

- 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- 40 %ige Fluorwasserstoffsäure, HF ( $23 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- 25 %ige Ammoniaklösung,  $\text{NH}_3$  ( $13,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Kaliumhydroxidlösung, KOH ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Ammoniumcitratlösung,  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Fe-Träger-Lösung,  $1,0 \text{ mg Fe}^{3+} \cdot \text{ml}^{-1}$  (2,42 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 0,5 l 0,1 N  $\text{HNO}_3$ )
- Ni-Träger-Lösung,  $1,1 \text{ mg Ni}^{2+} \cdot \text{ml}^{-1}$  (0,81 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 0,2 l 0,1 N HCl)
- Pufferlösung, Ammoniumcitratlösung ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) mit  $\text{NH}_3$  auf pH-Wert 8,5 eingestellt
- Fertigsäulen bzw. loses Harz                      TRU Resin (3)  
  (Eichrom Ind.)                                      Ni Resin (4)
- Szintillatorcocktail                                z. B. Instant Scint Gel Plus (Fa. Packard)  
  z. B. Qicksafe A (Fa. Zinsser)

## 7.2 Geräte

- Flüssigszintillationsspektrometer
- Atomabsorptionsspektrometer
- 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) E. P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz, H. Diamond, D. M. Nelson *Analytica Chimica Acta* 281 (1993), 361 - 372
- (3) *Eichrom ideas* Vol. 4, No. 1, März 1997
- (4) *Eichrom ideas* Vol. 3, No. 2, September 1996
- (5) E. A. Huff, D. R. Huff „TRU-Spec and RE-Spec Chromatography: Basic Studies and Applications“ 34th ORNL/DOE Conference on Analytical Chemistry in Energy Technology, Gatlinburg TN, October 1993