

Verfahren zur Bestimmung von Nickel-63 im Abwasser

H-Ni-63-AWASS-01

Bearbeiter:

H.U. Fusban[†]

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 September 1992

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

12 Verfahren zur Bestimmung von Nickel-63 im Abwasser

1 Anwendbarkeit

1.2 Anwendungsbereich

Die vorliegende Vorschrift ist auf Abwässer beliebiger Zusammensetzung anwendbar, vor allem auf Abwasserproben aus Kernkraftwerken. Hohe Gehalte an Salzen, vor allem Fluoridionen und Detergenzien, können stören. Gehalte an inaktivem Nickel müssen bekannt sein beziehungsweise bestimmt werden.

Eine Unterscheidung von Ni-63, Ni-57 sowie Ni-66 einerseits und Ni-56 sowie Ni-59 andererseits ist mit dem hier benutzten Meßverfahren nicht möglich. Die Anwesenheit von Ni-56/Ni-57/Ni-66 ist durch γ -spektrometrische Messung zu überprüfen und das Ergebnis der β -Messung gegebenenfalls entsprechend zu korrigieren. Wegen der kurzen Halbwertszeiten dieser Nuklide ist es auch möglich, deren Zerfall vor der β -Messung abzuwarten.

2 Probeentnahme

Im Normalfall reichen zur Bestimmung von Ni-63 Probenvolumina von 0,5 bis 1 l aus. Die Probe muß für das zu untersuchende Abwasser repräsentativ sein (siehe H- γ -SPEKT-AWASS-01). Die Probe wird mit 1 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) angesäuert. In Polyethylenflaschen sind die Wasserproben in dieser Form über längere Zeit lagerfähig.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode ist schematisch im Blockdiagramm (Abb. 1) dargestellt. Aus der mit Nickelionen und Rückhalteionen geträgerten Lösung wird Nickel als Hydroxid ausgefällt und nach Auflösen des Hydroxides in Säure mittels einer Kaliumhexanitritokobaltat-(III)-Fällung und anschließend durch Ionenaustausch von Kobaltisotopen (Co-57, Co-58, Co-60) getrennt. Nickel wird durch eine Chloroformextraktion des Nickeldimethylglyoxim-Komplexes von anderen Radionukliden abgetrennt. Eine erneute Fällung des Oxims dient zur gravimetrischen Bestimmung der chemischen Ausbeute. Nach Zerstörung der organischen Verbindung mit Salpetersäure und Überführung in die Chloridform wird die Probe mit Gel-Szintillatormischung versetzt und im Flüssigkeitsszintillations-Spektrometer gemessen.

3.2 Probenvorbereitung

Die Probe wird mit 10 ml Kobalt-Rückhalteträgerlösung ($0,5 \text{ mg Co}^{2+} \cdot \text{ml}^{-1}$), genau 4,0 ml Nickelträgerlösung ($5,0 \text{ mg Ni}^{2+} \cdot \text{ml}^{-1}$), 5 ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 5 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und bis zur Bildung von Schwefeltrioxid-Nebeln auf dem



Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von Ni-63 im Abwasser

Sandbad eingengt. Das Abrauchen wird solange wiederholt, bis sämtliche organischen Bestandteile zersetzt sind.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird mit wenig dest. Wasser aufgenommen und in ein Zentrifugenglas (Volumen > 80 ml) überführt. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffperoxid ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) werden *vorsichtig* unter Umrühren durch Zufügen von etwa 10 ml Kaliumhydroxid ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zur alkalischen Reaktion die Hydroxide gefällt. Die Fällung wird im Wasserbad erhitzt, bis sich die Hydroxide zusammengeballt und abgesetzt haben. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird zentrifugiert. Der Überstand wird abgehebert und verworfen.

3.3.2 Der Niederschlag wird in etwa 5 ml Essigsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 2 Tropfen Wasserstoffperoxid ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) unter Erwärmen gelöst. Nach Verdünnen auf etwa 15 ml mit dest. Wasser werden 5 ml Ammoniumacetat-Puffer (pH-Wert = 5) hinzugefügt, auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und vorsichtig unter Umschwenken 5 g in wenig dest. Wasser gelöstes Kaliumnitrit hinzugefügt (Gasentwicklung!). Es bildet sich gelbes Kaliumhexanitritokobaltat. Die Probe wird auf dem Wasserbad stehengelassen, bis sich der Niederschlag zusammenballt und absetzt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird abzentrifugiert. Das Zentrifugat wird über ein Blaubandfilter in ein weiteres Zentrifugenglas filtriert. Mit einigen ml Ammoniumacetat werden die Wandungen des ersten Zentrifugenglases und der Niederschlag gewaschen. Waschlösung und Filtrat werden vereinigt, der Niederschlag wird verworfen.

3.3.3 Im Filtrat wird mit etwa 5 ml Kaliumhydroxidlösung ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Nickelhydroxid ausgefällt. Nach Erhitzen des Niederschlages auf dem Wasserbad bis zum Zusammenballen und Absetzen wird abgekühlt und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird abgehebert und verworfen. Der Niederschlag wird mit 20 ml dest. Wasser gründlich aufgerührt und erneut zentrifugiert, das überstehende Waschwasser wird verworfen.

3.3.4 Der Niederschlag wird unter Erwärmen in 2 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und mit weiteren 5 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt. Die Lösung wird langsam (etwa 0,5 ml pro Minute entsprechend 2 bis 3 Tropfen pro s) über einen konditionierten Anionenaustauscher gegeben (siehe Abschnitt 7.1.1). Es wird zweimal mit je 20 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Durchlauf und Waschlösung werden vereinigt und bis fast zur Trockne eingedampft.

3.3.5 Es wird mit 10 ml dest. Wasser aufgenommen und quantitativ in ein Zentrifugenglas überführt. Nach Zusatz von 10 ml Lanthanträger ($1 \text{ mg La}^{3+} \cdot \text{ml}^{-1}$) wird mit überschüssigem Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Lanthanhydroxid ausgefällt. Nach Zusammenballen und Absitzen des Niederschlages in der Wärme wird abzentrifugiert. Das Zentrifugat wird in einen Schütteltrichter überführt. Der Niederschlag wird mit 5 ml Ammoniak ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgerührt und erneut zentrifugiert. Die Waschlösung wird ebenfalls in den Schütteltrichter überführt. Der Lanthanhydroxid-Niederschlag wird verworfen.

3.3.6 Zu der Lösung im Schütteltrichter gibt man 5 ml Natriumcitratlösung ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), 10 ml Dimethylglyoxim/Ethanollösung ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) sowie 400 ml Chloroform. Es wird 5 Minuten geschüttelt. Die organische Phase (unten) wird nach Phasentrennung in ein 600-ml-Becherglas abgelassen. Die Extraktion der wäßrigen Phase wird 2mal mit je 50 ml Chloroform wiederholt. Die organischen Phasen werden vereinigt, die wäßrige Phase wird verworfen.

3.3.7 Die organische Phase wird in den gesäuberten Schütteltrichter gegeben und 2mal mit je 20 ml Ammoniak ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Die Waschlösungen werden verworfen.

3.3.8 Zur Rückextraktion wird die organische Phase mit je 25 ml Salzsäure ($4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) etwa 5 Minuten lang geschüttelt. Nickel geht unter Zersetzung des Dimethylglyoxim-Komplexes in die wäßrige Phase über (obere Phase). Die Chloroformphase wird abgelassen und zur Wiederaufarbeitung mittels Destillation gesammelt.

3.3.9 Die salzsaure Nickellösung wird in einem 100-ml-Becherglas bis eben zur Trockne eingedampft, zur Zerstörung von Dimethylglyoximresten mit 10 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und erneut zur Trockne eingedampft. Der erkaltete Rückstand wird mit 4 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgenommen und mit wenig dest. Wasser in ein Zentrifugenglas überführt.

3.3.10 Mit etwa 10 ml Natronlauge ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird Nickel als Hydroxid gefällt. Nach dem Zusammenballen und Absetzen des Niederschlages in der Wärme wird abzentrifugiert. Das Zentrifugat wird verworfen. Der Hydroxidniederschlag wird mit 1 bis 2 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und mit dest. Wasser auf 5 ml verdünnt.

3.3.11 Die Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) stark alkalisch gemacht. Mit 5 bis 10 ml Dimethylglyoxim/Ethanol ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird Nickeldimethylglyoxim ausgefällt. Es wird etwa eine Stunde unter gelegentlichem Umrühren stehen gelassen. Der Niederschlag wird über einen trocken und leer gewogenen Glasfiltertiegel abgesaugt und mit einem Wasser/Ethanolgemisch (1:1) gewaschen. Das Präparat wird bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, auf Zimmertemperatur abgekühlt und zur Bestimmung der chemischen Ausbeute gewogen.

3.3.12 Der Niederschlag wird im Tiegel mit 2 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und mittels Saugtopf in ein 100-ml-Becherglas gesaugt. Der Tiegel wird zweimal mit je 5 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zweimal mit je 5 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und einmal mit 5 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) abgeraucht.

3.3.13 Schließlich nimmt man den Rückstand mit 2 bis 3 Tropfen Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf und überführt die Lösung quantitativ mit wenig Wasser (Volumen maximal 7 ml) in ein Flüssigszintillations-Meßfläschchen. Nachdem die Probe – falls notwendig – mit dest. Wasser auf ein Volumen von 7 ml gebracht worden ist werden 15 ml gelbildender Szintillator zugesetzt, das Fläschchen sorgfältig verschlossen und gut durchgeschüttelt.

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

In dem nach diesem Trennverfahren hergestellten Meßpräparat können verschiedene Nickelisotope vorhanden sein. In Tabelle 1 sind einige kernphysikalische Daten von Nickelisotopen und deren Tochternukliden zusammengestellt, die hier von Belang sein können.

Die kurzlebigen Nickelisotope können durch eine γ -spektrometrische Messung entweder an ihren eigenen γ -Linien oder an denen ihrer Tochterprodukte erkannt werden. Wenn sie vorhanden sind, muß deren vollständiger Zerfall abgewartet und danach die Messung im Flüssigkeitsszintillations-Spektrometer wiederholt werden.

4.2 Kalibrierung

Bei der Messung der Probenaktivität im Flüssigkeitsszintillations-Spektrometer wird mittels eines externen Standards (z. B. Ra-226) ein Quenchwert für jede Probe bestimmt. Dieser Quenchwert ist vom Nickelgehalt der Probe und damit von der chemischen Ausbeute abhängig. Der Kalibrierfaktor φ_m ist seinerseits vom Quenchwert abhängig. Es ist deswegen erforderlich, eine Quenchkurve aufzunehmen.

Die Kalibrierung erfolgt, indem man gemäß Abschnitt 3.3 mehrere Präparate mit Nickelmassen zwischen 5 und 25 mg unter Zusatz bekannter Aktivitäten von Ni-63 (in der Größenordnung von 1000 Bq) herstellt und anschließend die Zählausbeute in Abhängigkeit

von der Nickelmasse bestimmt wird. Die Kalibrierfunktion läßt sich mit ausreichender Näherung als Polynom 2. Grades darstellen.

Tabelle 1: Kernphysikalische Daten von Nickelisotopen und Tochternukliden (im Klammern)

Nuklid	Halbwertszeit (d)	β - E_{\max} (keV)	Emissw. (%)	γ -Energie (keV)	Emissw. (%)
Ni-56	6,1	7 (EC)	100	158 270 481 751 812 1562	99 40 41 53,8 90,5 12,5
(Co-56)	77,3	7 (EC) 1459 (β^+)	81 19	847 1038 1238	100 14 67,6
Ni-57	1,50	7 (EC) 849 (β^+)	60 40	127 1378 1920	15 84,9 15
(Co-57)	270,9	7 (EC)	100	122 136	85,6 10,6
Ni-59	$2,74 \cdot 10^7$	7 (EC)	100	–	
Ni-63	$3,51 \cdot 10^4$	63	100	–	
Ni-66 (Cu-66)	2,28 (5,1 min)	200 2630	100 100	1039	9

4.3 Messung der Probe

Die niederenergetische β -Strahlung des Isotops Ni-63 wird mittels Flüssigszintillations-Spektrometrie gemessen. Dabei ist ein der Energie der β -Strahlung des Ni-63 entsprechendes Energiefenster von 0 bis 63 keV einzustellen.

Zur Messung der niederenergetischen Röntgenstrahlung des Ni-59 ist ein Meßgerät mit logarithmischer Verstärkung vorteilhaft, da bei gequenchten Proben sich die Meßimpulse sonst auf nur sehr wenige Kanäle verteilen. Bei entsprechender Einstellung der Energiefenster gelingt unter Umständen eine separate Bestimmung von Ni-63 und Ni-59. Während die Bestimmung des Ni-63 dabei «fehlerfrei» möglich ist (vorausgesetzt, alle anderen Radionuklide wurden abgetrennt oder sind zerfallen), beeinflußt ein Teil des Ni-63- β -Spektrums den Bereich des Ni-59 (Spillover). Zur rechnerischen Korrektur dieses Effektes siehe z. B. H-C-14/H-3-AWASS-01. Zur Messung von Röntgenstrahlung mittels Flüssigkeitsszintillations-Spektrometrie und entsprechender Kanaleinstellung und Kalibrierung siehe auch H-Fe-55-AWASS-01.

Die Messung der Probe sollte zusammen mit einer Nulleffektprobe erfolgen. Diese wird gemäß Abschnitt 3.3.13 aus ca. 25 mg Nickel hergestellt. Die Meßzeit sollte bei Low-Level-Messungen mindestens 200 Minuten betragen. Zum Erkennen von Chemolumineszenz, die vorzugsweise in den niederenergetischen Kanälen des Meßgerätes registriert wird, sollten die Proben mehrmals gemessen werden. Wenn das verwendete Meßgerät die Aufnahme von β -Spektren ermöglicht, sollte diese Option ausgenutzt werden.

Zum Erkennen von radioaktiven Verunreinigungen, insbesondere der Nickelisotope Ni-56, Ni-57 und Ni-66 wird die Probe nach der Flüssigszintillationsmessung γ -spektrometrisch gemessen. Gegebenenfalls ist eine Wiederholungsmessung nach entsprechender Abklingzeit notwendig.

5 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration c der Probe erfolgt nach Gleichung (1) und (2):

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

$$\eta = \frac{m_G \cdot f}{m_T} \quad (2)$$

In den Gleichungen bedeuten:

- c = Aktivitätskonzentration des Ni-63 in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
- V = Probenvolumen in l
- φ_A = Kalibrierfaktor in $\text{Bq} \cdot \text{s}$
- R_o = Nulleffektzählrate in s^{-1}
- R_b = Bruttozählrate in s^{-1}
- m_G = Masse des Nickeldimethylglyoxim in g
- m_T = Masse des Nickelträgers in g
- f = Umrechnungsfaktor Nickeldimethylglyoxim/Nickel (= 0,2032)

5.1 Rechenbeispiel

5.1.1 Berechnung der chemischen Ausbeute

Mit den Zahlenwerten:

$$m_G = 0,0651 \text{ g}$$

$$m_T = 0,0200 \text{ g}$$

erhält man nach Gleichung (2) $\eta = 0,661$ (66,1 %).

5.1.2 Berechnung der Aktivitätskonzentration

Für die Aktivitätskonzentration c erhält man mit:

$$\varphi_A = 2,33 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$R_b = 1,70 \text{ s}^{-1}$$

$$R_o = 0,27 \text{ s}^{-1}$$

$$V = 0,5 \text{ l}$$

nach Gleichung (1) $c = 10,1 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$.

Bei einer anschließenden γ -spektrometrischen Messung waren weitere Nickelisotope nicht nachweisbar.

5.2 Fehlerbetrachtung

Die Gesamtunsicherheit des Meßergebnisses hängt im wesentlichen vom Kalibrierfehler des Flüssigkeitsszintillations-Meßgerätes und vom Fehler der chemischen Ausbeutebestimmung ab. Systematische Fehler, beispielsweise durch unvollständig abgetrennte andere Radionuklide sind nicht zahlenmäßig erfaßbar und können daher rechnerisch nicht berücksichtigt werden.

Der Gesamtfehler liegt in der Praxis bei Zählraten, die deutlich oberhalb des Nulleffektes liegen, bei etwa $\pm 10\%$.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Berechnung der Aktivitätsnachweisgrenze G wird auf das Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen, Gleichung 2.4 und 2.5 verwiesen. Die Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g erfolgt nach Gleichung (3):

$$g = \frac{G}{\eta \cdot V} \quad (3)$$

Mit den obengenannten Zahlenwerten und einer Meßzeit des Nulleffektes von $t_0 = 12000$ s (200 min) erhält man für die Nachweisgrenze g der Aktivitätskonzentration

$$g = 0,22 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sollten analysenreine Chemikalien benutzt werden.

- Ammoniak, NH_3 : 0,1 und 13 mol \cdot l⁻¹
- Ammoniumacetat-Pufferlösung, $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})/\text{CH}_3\text{COOH}$: pH-Wert = 5
- Anionenaustauscher, z. B. DOWEX 1 \times 8, Cl⁻-Form, 20 bis 50 mesh
- Chloroform, CHCl_3
- Dimethylglyoxim, $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$: 0,1 mol \cdot l⁻¹ Ethanol
- Essigsäure, CH_3COOH : 8 mol \cdot l⁻¹
- Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- Kaliumhydroxid, KOH: 5 mol \cdot l⁻¹
- Kaliumnitrit, KNO_2
- Kobalt-Rückhalteträger: 0,5 mg \cdot ml⁻¹ Co²⁺ (2,0 g \cdot l⁻¹ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Lanthannitrat: 1 mg \cdot ml⁻¹ La³⁺ (3,1 g \cdot l⁻¹ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Natriumcitrat, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,5 mol \cdot l⁻¹
- Natriumhydroxid, NaOH: 6 mol \cdot l⁻¹
- Nickel-Träger: 5 mg \cdot ml⁻¹ Ni²⁺ (z. B. Nickel-Standardlösung, Merck)
- Salpetersäure, HNO_3 : 14 mol \cdot l⁻¹
- Salzsäure, HCl: 4 und 8 mol \cdot l⁻¹
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : 18 mol \cdot l⁻¹

- Szintillator, gelbildend, z. B. INSTAGEL[®] (Packard)
- Wasserstoffperoxid, H₂O₂: 10 mol · l⁻¹

7.1.1 Konditionierung des Anionenaustauschers

Das vorgequollene Austauschharz wird in eine Säule (Innendurchmesser 10 mm) etwa 10 cm hoch blasenfrei eingeschlämmt. Es wird mit 50 ml dest. Wasser und 50 ml Salzsäure (8 mol · l⁻¹) gewaschen. Die Säule darf nicht trockenlaufen.

7.2 Geräte

- Flüssigkeitsszintillations-Spektrometer
(mit der Option zur Darstellung von β -Spektren)
- Glasfiliertiegel (Fritte mit Porosität 4)
- γ -Spektrometer
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

Literatur

- (1) Krieger, H.L. and S. Gold: Procedures of radiochemical analysis of nuclear reactor aqueous solutions. U. S. Environmental Protection Agency, EPA-R4 73-014, May 1973
- (2) Gans, I. und J. Arndt: Untersuchungen zur Emission von P-32, Fe-55 und Ni-63 mit Abwässern aus Kernkraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland. WaBoLu-Berichte 3 (1982)