

Verfahren zur Bestimmung von Plutonium-241 im Abwasser

H-Pu-241-AWASS-01

Bearbeiter:

Th. Bünger

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 Oktober 2000

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

24 Verfahren zur Bestimmung von Plutonium-241 im Abwasser

1 Anwendbarkeit

Die Methode dient der Bestimmung des Plutoniumisotopes Pu-241 im Abwasser, sie ist anwendbar auf Abwässer aus kerntechnischen Anlagen, Abwässer von Isotopenanwendern und Abwässer bzw. gereinigte Abwässer aus Kläranlagen. Sinngemäß läßt sich das Verfahren auch auf andere Wässer übertragen.

Die Nachweisgrenze für die Bestimmung des β -Strahlers Pu-241 beträgt nach Anhang B (Brennelementfabriken) der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (1) $0,5 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$. Diese Aktivitätskonzentration kann bei Verwendung von 0,5 bis 1 Liter Probevolumen mit dem Verfahren bestimmt werden.

Pu-241 zerfällt mit einer Halbwertszeit von 14,35 Jahren zu Am-241, einem α -Strahler mit 432,2 Jahren Halbwertszeit. Dieses Folgenuklid emittiert eine γ -Linie bei 59,5 keV (36 % Emissionswahrscheinlichkeit). Höhere Aktivitätskonzentrationen an Pu-241 können daher auch mittels einer γ -spektrometrischen Messung des Tochternuklides Am-241 abgeschätzt werden, wenn zwischen dem Beginn des radioaktiven Zerfalls von Pu-241 und der Messung eine hinreichend lange und bekannte Zeitspanne liegt und das gemessene Am-241 ausschließlich aus dem Pu-241 in der Probe stammt.

2 Probeentnahme

Nähere Angaben zur Probenauswahl und zur Probeentnahme sind den Vorschriften H- γ -SPEKT-AWASS-01 und H- γ -SPEKT-TWASS-01 dieser Messanleitungen zu entnehmen. Die Wasserproben werden zur Stabilisierung mit konz. Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zur bleibenden sauren Reaktion, mindestens jedoch mit 7 ml je Liter Probe versetzt. Die so behandelten Proben können bis zur Weiterverarbeitung in Polyethylenflaschen gelagert werden.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Plutonium wird zunächst nach der Vorschrift H- α -SPEKT-AWASS-03 oder H-U/Pu/Am-AWASS-01 dieser Messanleitungen von der Probenmatrix abgetrennt. Im Anschluß an die α -spektrometrische Bestimmung der Pu-Isotope Pu-238 und Pu-239/240 wird das elektrochemisch abgeschiedene Plutonium mit Salzsäure quantitativ von dem Stahlplättchen abgelöst. Die Lösung wird bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand naßverascht und anschließend mit verdünnter Salpetersäure gelöst. Nach Zusatz eines Szintillatorcocktails wird die β -Strahlung des Pu-241 im Flüssigszintillationsspektrometer gemessen. Die Bestimmung der chemischen Ausbeute der Plutoniumabtrennung erfolgt über die α -spektrometrische Messung des Pu-236-Tracers.

3.2 Probenvorbereitung

Zur Probenvorbereitung wird auf die Vorschriften H- α -SPEKT-AWASS-03 und H-U/Pu/Am-AWASS-01 verwiesen.

3.3 Radiochemische Trennungen

Die Abtrennung der Pu-Isotope erfolgt ebenfalls nach den Vorschriften H- α -SPEKT-AWASS-03 oder H-U/Pu/Am-AWASS-01.

3.4 Herstellung des Messpräparates

Nach der α -spektrometrischen Messung der Pu-236-, Pu-238- und Pu-239/240-Aktivitäten wird das elektrochemisch abgeschiedene Plutoniumhydroxid vom Stahlplättchen quantitativ abgelöst. Man hält hierzu das Stahlplättchen mit einer Pinzette über ein Becherglas, ohne die abgeschiedene Schicht zu berühren, tropft auf die abgeschiedene Schicht einige Tropfen Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), läßt einige Sekunden einwirken und spült die Lösung dann mit wenig dest. Wasser in das Becherglas. Bei sichtbaren Rückständen auf dem Stahlplättchen wird dieser Schritt wiederholt.

Die salzsaure Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit ca. 5 ml konz. Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) abgeraucht. Anschließend wird der Rückstand mit 8 ml Salpetersäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in der Wärme gelöst (Lösung bis zum Sieden erhitzen), die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und quantitativ in ein gewogenes 20-ml-Polyethylen-Messfläschchen überführt, indem mit wenig dest. Wasser nachgespült wird. Die Lösung im Messfläschchen wird auf der Waage auf 10,0 g mit dest. Wasser aufgefüllt. Daraufhin werden 10 ml Szintillatorcocktail zugefügt, das Messfläschchen wird fest verschlossen, geschüttelt und vor der Messung etwa eine Stunde kühl und dunkel aufbewahrt.

4 Messung der Aktivität

Die β -Maximalenergie des Pu-241 entspricht mit 20,8 keV etwa der des Tritiums (18,6 keV). Zur Messung der β -Strahlung des Pu-241 wird daher wie beim Tritium ein Flüssigszintillationsspektrometer verwendet. Zu näheren Einzelheiten wird auf die Vorschrift H-H-3-AWASS-01 dieser Messanleitungen verwiesen.

Anmerkung

In der Regel stören die α -strahlenden Pu-Isotope diese Messung nicht, da deren Aktivitäten in Abwasserproben sehr niedrig sind ($< 1 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$) und die α -Strahlung in einem anderen Energiebereich des Flüssigszintillationsspektrometers registriert wird. In besonderen Fällen, z. B. bei höheren α -Aktivitäten der Messprobe als 5 Bq und einem Verhältnis der Pu-241-Aktivität zur α -Aktivität von kleiner als 0,5, ist jedoch der durch niederenergetische Konversionselektronen der α -strahlenden Pu-Isotope bedingte Beitrag zur Impulsrate im Pu-241-Messbereich zu berücksichtigen. Dieser Beitrag (etwa 10^{-2} s^{-1} je Bq α -Aktivität) ist abhängig von der Energie und Emissionswahrscheinlichkeit der Konversionselektronen des jeweiligen α -strahlenden Pu-Isotopes und von den Parametern der Messung (Probenquench, Messbereich u. a.).

4.1 Kalibrierung

Zur Kalibrierung sind verschiedene Methoden anwendbar.

4.1.1 Ermittlung eines konstanten Kalibrierfaktors in jeder Messserie

Bei den nach diesem Verfahren hergestellten Messpräparaten schwankt der Quenchwert unter Standardbedingungen (bei gleichbleibendem Mischungsverhältnis von verdünnter Säure und Szintillator, gleicher Säurekonzentration und gleichen Chargen der verwendeten Chemikalien) nur innerhalb sehr enger Grenzen, so daß mit einem konstanten Kalibrierfaktor gerechnet werden kann. Zur Ermittlung des Kalibrierfaktors wird in jeder Messserie ein frisch hergestelltes Messpräparat bekannter Pu-241-Aktivität mitgemessen. Wegen der nur wenig verschiedenen maximalen Betaenergien kann anstelle des Pu-241 auch ein H-3-Kalibrierpräparat verwendet werden. Der Kalibrierfaktor wird als Quotient der eingesetzten Aktivität und der gemessenen Nettoimpulsrate nach Gleichung (1) berechnet:

$$\varphi_A = \frac{A}{R_b - R_o} \quad (1)$$

mit

- φ_A = Kalibrierfaktor in Bq · s
- A = eingesetzte Aktivität der Pu-241- bzw. H-3-Lösung in Bq
- R_b = Bruttozählrate in s⁻¹
- R_o = Nulleffektzählrate in s⁻¹

4.1.2 Berechnung des Kalibrierfaktors aus einer Quenchkurve

Vorhandene Quenchkurven (Zählhausbeute als Funktion des Quenchwertes) für die H-3-Bestimmung können dann genutzt werden, wenn gleiche Optionen (Messbereich, Quenchindikator, low-level-Modus und andere spezielle Parameter) für die Messung gewählt werden und die Quenchwerte der Pu-241-Messproben im Bereich der Kurve liegen. Ist dies nicht der Fall, wird eine Quenchkurve speziell für die Messung der β -Strahlung des Pu-241 aufgenommen. Dazu werden aus einer verdünnten Lösung bekannter Pu-241- oder H-3-Aktivität mindestens 5 Messproben gleicher Aktivität hergestellt, wobei die Probenzusammensetzung (Szintillatorcocktail, Mischungsverhältnis von wäßriger Lösung und Cocktail) dieser Quenchreihe den späteren Pu-241-Messproben entsprechen muß. Der Quench kann z.B. durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff zur Messprobe verstärkt werden. Für die Aufnahme einer Quenchkurve sind besondere Spezifikationen zu beachten, die je nach verwendetem LSC-Gerät unterschiedlich sein können (vgl. Kapitel IV.3 dieser Messanleitungen). Nach der Messung der Quenchreihe werden bei allen modernen Messgeräten die Regressionsrechnung und die graphische Darstellung der Zählhausbeutefunktion automatisch vorgenommen. Eine Quenchkurve ist als Beispiel in Abb. 1 dargestellt, die entsprechende Probenzusammensetzung der Quenchreihe ist ebenfalls angegeben. Wird die Regressionsrechnung nicht automatisch durchgeführt, ist die Kalibrierfunktion z.B. in Form von Gleichung (2) aus den Daten der Messung (Zählhausbeute, Quenchwert) zu ermitteln.

$$\varphi_A = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{a + b \cdot tSIE} \quad (2)$$

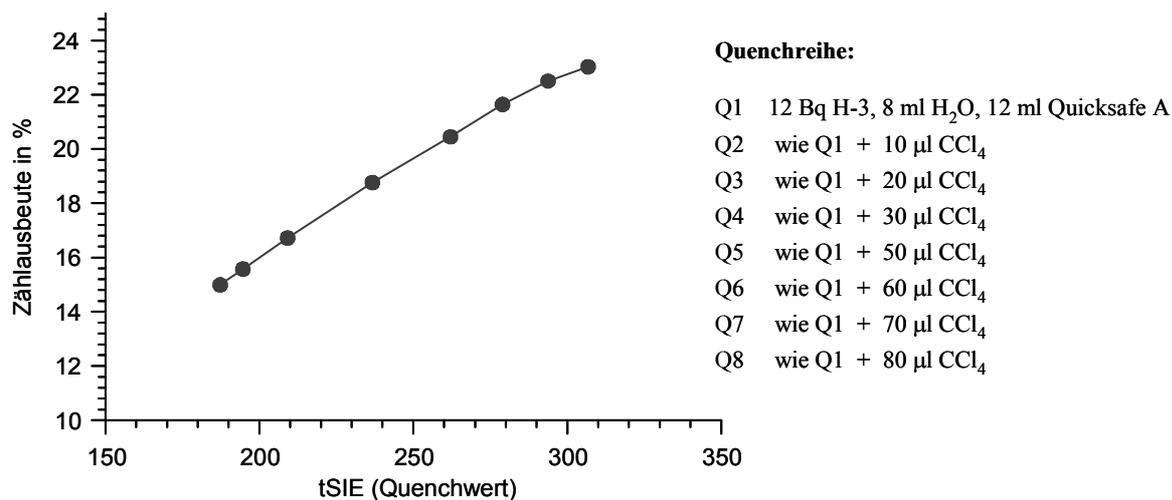


Abb. 1: Quenchkurve für die Bestimmung niedriger H-3-Aktivitätskonzentrationen (Messbereich 0 bis 18,6 keV)

- φ_A = Kalibrierfaktor in Bq·s
- ε = Zählausbeute in s⁻¹ · Bq⁻¹ (berechnet als Quotient der Nettozählrate der jeweiligen Messung und der eingesetzten Aktivität)
- a, b = Koeffizienten der Zählausbeutefunktion
- $tSIE$ = gerätespezifischer Quenchwert (transformierter Spektralindex)

Bei späteren Probenmessungen wird entweder automatisch auf die gespeicherte Quenchkurve zurückgegriffen (durch Einstellung des entsprechenden Messmodus), oder der aktuelle Kalibrierfaktor wird für jede einzelne Probe anhand des Quenchwertes separat berechnet.

4.2 Hinweise zur Messung der Proben

In jeder Messserie wird eine Nulleffektprobe, bestehend aus 10 ml Salpetersäure (0,1 mol · l⁻¹) und 10 ml Szintillatorcocktail mitgemessen. Die Messzeit beträgt je nach erwarteter Pu-241-Aktivität 30 bis 200 Minuten.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Aktivitätskonzentration c des Pu-241 zum Zeitpunkt der Probeentnahme (bzw. zum Bezugszeitpunkt bei Mischproben) wird nach Gleichung (3) berechnet.

$$c = \frac{\varphi_A \cdot (R_b - R_o)}{V \cdot \eta} \cdot e^{\lambda \cdot t_A} \quad (3)$$

Darin bedeuten:

- c = Aktivitätskonzentration in Bq · l⁻¹
- φ_A = Kalibrierfaktor in Bq · s
- V = Volumen der Probe in l
- η = chemische Ausbeute (ermittelt aus der α -spektrometrischen Messung)
- R_b = Bruttozählrate in s⁻¹

- R_o = Nulleffektzählrate in s^{-1}
 t_A = Zeitspanne zwischen Bezugszeitpunkt und Messung in s
 λ = Zerfallskonstante des Pu-241 in s^{-1} .

Die relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration von Pu-241 ergibt sich aus dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz zu:

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{s(R_n)}{R_n}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (4)$$

mit

- $\frac{s(c)}{c}$ = relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration
 $\frac{s(R_n)}{R_n}$ = relative Standardabweichung der Nettozählrate R_n
 $\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}$ = relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors
 $\frac{s(\eta)}{\eta}$ = relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute.

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate wird wie folgt berechnet:

$$\frac{s(R_n)}{R_n} = \frac{1}{R_n} \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_o}{t_o}} \quad (5)$$

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

- R_n = Nettozählrate in s^{-1}
 t_m = Messzeit der Probe in s
 t_o = 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 relative Standardabweichung des quenchabhängigen Kalibrierfaktors ergibt sich aus den statistischen Kenngrößen der Regression (Berechnung der Kalibrierfunktion) bzw. anhand wiederholter Kalibrierungen. Erfahrungsgemäß muß mit einer Standardabweichung von maximal 10 % gerechnet werden ($s(\varphi_A)/\varphi_A = 0,1$). Die relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute wird ebenfalls auf etwa 10 % ($s(\eta)/\eta = 0,1$) geschätzt. Die Ausbeutebestimmung der Abtrennung von Plutoniumionen aus der Probe erfolgt bei der α -spektrometrischen Messung über die Aktivitätsbestimmung des Pu-236-Tracers (vgl. H- α -SPEKT-AWASS-03 bzw. H-U/Pu/Am-AWASS-01). Die Überführung der Aktivität vom Stahlplättchen in das LSC-Messfläschchen wird als quantitativ angenommen. Im Bedarfsfall kann diese Annahme durch eine wiederholte α -spektrometrische Messung des Stahlplättchens nach dem Ablösen der plutoniumhaltigen Schicht überprüft werden. Wird z.B. eine Pu-236-Traceraktivität von etwa 5 Bq eingesetzt, ist 1 % als „Restaktivität“ (50 mBq Pu-236) auf dem Plättchen noch mit ausreichender Sicherheit nachweisbar.

5.1 Rechenbeispiel

Bei der Bestimmung des Pu-241-Gehaltes einer Abwasserprobe (Quartalsmischprobe) liegen folgende Analysendaten vor:

$$\begin{aligned}
 \varphi_A &= 4,16 \text{ Bq}\cdot\text{s} \\
 \eta &= 0,72 \\
 V &= 0,5 \text{ l} \\
 t_m &= t_o = 6000 \text{ s} \\
 t_A &= 1,61 \cdot 10^7 \text{ s (186 d)} \\
 \lambda &= 1,55 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \\
 R_o &= 0,104 \text{ s}^{-1} \\
 R_b &= 0,833 \text{ s}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Mit diesen Daten und den oben genannten Werten der relativen Standardabweichungen ergibt sich die folgende Berechnung des Analyseergebnisses.

$$c = \frac{4,16 \cdot (0,833 - 0,104)}{0,5 \cdot 0,72} \cdot e^{1,55 \cdot 10^{-9} \cdot 1,61 \cdot 10^7} = 8,63 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$\frac{s(R_n)}{R_n} = \frac{1}{0,729} \cdot \sqrt{\frac{0,833 + 0,104}{6000}} = 1,71 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{(0,017)^2 + (0,1)^2 + (0,1)^2} = 0,14$$

Die Pu-241-Aktivitätskonzentration der Abwasserprobe betrug zum Bezugszeitpunkt

$$c = (8,6 \pm 1,2) \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}.$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Bei Aktivitätskonzentrationen deutlich oberhalb der Nachweisgrenze liegen die Unsicherheiten bei ca. 15 %, bei niedrigen Aktivitätskonzentrationen wird mit bis zu 40 % zu rechnen sein.

Allgemeine Hinweise zur Abschätzung der Gesamtunsicherheit unter Berücksichtigung der bekannten Beiträge der Standardabweichungen der einzelnen Parameter sind dem Kapitel IV dieser Messanleitungen zu entnehmen. Zusätzliche Fehlerquellen bei einzelnen Analysen können durch nicht vollständig abgetrennte Radionuklide auftreten, die die Aktivitätsmessung der α -strahlenden Pu-Isotope Pu-238 und Pu-239/240 nicht stören, bei der Flüssigszintillationszählung der β -Strahlung des Pu-241 jedoch ebenfalls zur Impulsrate beitragen (z. B. Np-239, das kurzlebige Folgenuklid des Am-243). Derartige Störungen sind in der Regel bei der LSC-Messung anhand des β -Spektrums der Probe erkennbar. Falls eine quantitative Abschätzung nicht möglich ist, muß die Analyse ggf. wiederholt werden.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Nachweisgrenze der Pu-241-Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (6) berechnet:

$$g = \frac{\varphi_A}{\eta} \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{2R_o}{t_m}} \cdot \frac{1}{V} \cdot e^{\lambda \cdot t_A} \quad (6)$$

Neben den bereits erläuterten Symbolen sind:

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

Für Messzeiten (t_m) von jeweils 6000 s für Nulleffekt und Probe, den unter Punkt 5.1 angegebenen Werten und Werten für $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$ ergibt sich die Nachweisgrenze zu

$$g = 0,32 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

7 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

Zu Chemikalien und Geräten wird auf die Vorschriften H- α -SPEKT-AWASS-03, H-U/Pu/Am-AWASS-01 und H-H-3-AWASS-01 dieser Messanleitungen verwiesen.

Literatur

- (1) Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen, Anhang B: Brennelementfabriken, Gemeinsames Ministerialblatt **47** (1996), S. 193
- (2) Godoy, J.M.; Schüttelkopf, H. und Pimpl, M. : Die Bestimmung von Pu-241 durch Flüssigszintillations-Spektrometrie in der Umgebung des Kernforschungszentrums Karlsruhe. KfK-**3531** (1983)
- (3) Hakanen, M.; Jaakkola, T.; Korpela, H.,: Simultaneous determination of Pu-241, Pu-238 and Pu-239/Pu-240 in low activity environmental samples., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **223** (1984), S. 382-385
- (4) Hands, G.C. and Conway, B.O.B.: Simultaneous determinations of Pu α - and β -activity in liquid effluents and environmental samples., The Analyst **102** (1977), S. 934-937