

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

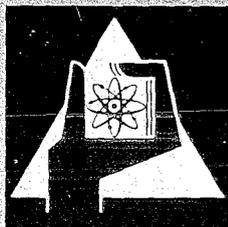
März 1970

KFK 1121

Institut für Heiße Chemie

Röntgenspektrometrische Simultanbestimmung von Uran
und Plutonium in Lösungen bestrahlter Schnellbrüterbrennstoffe

D. Ertel, W. Wettstein



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

März 1970

KFK-1121

Institut für Heiße Chemie

Röntgenspektrometrische Simultanbestimmung von Uran
und Plutonium in Lösungen bestrahlter Schnellbrüter-
brennstoffe

D. Ertel, W. Wettstein

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

24.3.1970

I n h a l t

	<u>S e i t e</u>
Einleitung	
Experimentelles	3
Vorbereitung der Papierfilter	3
Vorbereitung der zu analysierenden Lösungen	4
Messung	5
Auswertung	5
Stammlösungen	6
Ergebnisse und Diskussion	7
Vorzüge der Filterpapiermethode	7
Untergrundintensität	7
Auswahl des inneren Standards	8
Charakteristische Analysendaten	9
Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse	10
Richtigkeit der Meßergebnisse	11
Einfluß von Fremdstoffen	11
Linienkoinzidenzen	12
Strahlenbelastung des Laborpersonals	14
Einfluß der Spaltprodukt-Strahlung auf die Untergrundzählraten	15
Anregung von Röntgenfluoreszenz- strahlung innerhalb der Meßprobe durch direkte Einwirkung von Elektronen und γ -Quanten	15
Zusammenfassung	16
Literatur	17
Abbildungen	19 - 24
Tabellen	25 - 34

Bei der Wiederaufarbeitung bestrahlter Kernbrennstoffe nimmt das Purexverfahren gegenwärtig eine Schlüsselstellung ein (1). Zur Bestimmung von Uran und Plutonium in wäßrigen und organischen Prozeßlösungen erfordert es eine hinreichend genaue Schnellmethode, damit aktuelle analytische Aussagen über den Prozeßzustand im Sinne einer Steuerung bzw. Regelung verfügbar werden. Die Röntgenfluoreszenzanalyse hat sich unter den in Betracht kommenden Analysenverfahren in ähnlichen Fällen bereits bewährt (2, 3, 4).

Die röntgenspektrometrische Bestimmung von Uran und Plutonium in Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe kann nach verschiedenen Methoden erfolgen:

1. Direkte analytische Untersuchung der Prozeßlösungen, gegebenenfalls nach vorangegangener Verdünnung. Bedingt durch das relativ große Streuvermögen leichtatomiger Lösungsmittel für Röntgenstrahlung und die zur Erzielung reproduzierbarer Ergebnisse meist notwendige Einhaltung einer ausreichenden Flüssigkeitsdicke werden pro Analyse 10 - 100 mg Element benötigt. Infolgedessen ist im allgemeinen eine abgeschirmte Meßapparatur sowie Fernhantierung der Analysenproben erforderlich.
2. Untersuchung fester Proben, beispielsweise von Lösungsrückständen nach Eintrocknung auf einem geeigneten Trägermaterial. Wegen der in solchen Fällen erheblich geringeren Streustrahlungsintensität reduziert sich der Substanzbedarf auf 0,1 - 2 mg Element pro Analyse. Der dadurch ebenfalls verringerte Spaltproduktgehalt der Analysenproben ermöglicht in vielen Fällen, auf eine Abschirmung des Spektrometers ganz zu verzichten.

Der erste Weg wurde in einer kürzlich erschienenen Untersuchung (4) beschrieben. Durch kombinierte Bleiabschirmungen am Röntgenspektrometer konnte der Strahlungspegel so weit vermindert werden, daß der Uran- und Plutoniumgehalt von Lösungen (5 - 6 ml) mit β, γ -Aktivitäten bis zu 250 mCi/ml störungsfrei bestimmt werden konnte; orientierende Versuche ergaben ferner, daß sich auf diese Weise Lösungen bis zu ca. 400 mCi/ml analytisch untersuchen lassen.

Die alternative Verfahrensweise wird im vorliegenden Bericht beschrieben. Voraussetzung ist die Verfügbarkeit einer Matrix mit günstigeren Streueigenschaften für Röntgenstrahlung als Wasser, beispielsweise Substanzträger in Form dünner Folien, Bleche oder Filtrierpapiere⁽⁹⁾. Obwohl einige der von uns untersuchten Materialien besonders erfolgversprechende Eigenschaften zeigten (dünne Aluminium- und Kunststoffolien), entschieden wir uns aus Zweckmäßigkeitsgründen für das meßtechnisch etwas weniger günstige, aber praktischere Filtrierpapier als Trägermaterial: Die zu untersuchende wäßrige oder organische Lösung wird einfach auf das Filtrierpapier aufgetropft und in dieser "festen" Form analysiert: für eine Bestimmung genügen 10 - 2000 μ g Element. Die β, γ -Aktivität einer solchen Probe liegt nur im Falle hochabgebrannter Schnellbrüterbrennstoffe und lediglich am Prozeßbeginn im Millicurie-Bereich, meist aber um Größenordnungen niedriger. Man darf deshalb a priori erwarten, daß weder Störungen des Meßvorganges auftreten, noch erschwerende Strahlenschutzmaßnahmen erforderlich sein werden. Durch Anwendung eines Mehrkanalspektrometers lassen sich die Fluoreszenzintensitäten von Uran und Plutonium gleichzeitig bestimmen. Dieser Gesichtspunkt ist im Hinblick auf den analytischen Routinebetrieb - Bewältigung hoher Analysenzahlen - bedeutungsvoll.

EXPERIMENTELLES

Für den Umgang mit plutoniumhaltigen Substanzen wurde das Siemens-Röntgenspektrometer, Typ MRS, an die Boxentechnik angepaßt (8). Der Originalmeßtisch wurde entfernt und unter Einhaltung des vom Hersteller vorgegebenen Abstandes Röhre - Meßposition durch den entsprechend gestalteten Edelstahlboden eines Handschuhkastens ersetzt. Dieser ruht auf einem verstellbaren Stahlrohrrahmen, so daß eine stabile, justier- und fixierbare Anordnung erhalten wird. Im Strahlengang bewirkt eine 0,15 mm starke, mit O-Ringen abgedichtete Berylliumfolie von 100 mm Durchmesser einen praktisch ungehinderten Durchgang der Anregungs- und Fluoreszenzstrahlung sowie die Aufrechterhaltung des notwendigen Unterdruckes im Innenraum des Handschuhkastens. Abbildung 1 zeigt die Gesamtordnung, Abbildung 2 die Spektrometerbox und Abbildung 3 die Meßposition.

Vorbereitung der Papierfilter. Mit Hilfe eines heizbaren Messingstempels werden die ausgestanzten Papierfilter (Schleicher und Schuell Nr. 589, ca. 35 mm Durchmesser) mit einem zentrischen Paraffinring von 18 mm Durchmesser versehen; die abgegrenzte Zentralfläche dient zur Aufnahme der Analysenlösung. Der Durchmesser des Paraffinringes entspricht der effektiven Größe des Brennfleckes der Röntgenröhre in der Meßposition. Zusammen mit der Aufnahmefähigkeit des Filtrierpapiers ergibt sich daraus das erforderliche Lösungsvolumen. Die Papierfilter werden numeriert (wodurch zugleich eine Kennzeichnung von Vorder- und Rückseite erreicht wird), in die Präparatehalter eingesetzt (Abbildung 4), schließlich mit Sammelmagazinen in die Heißen Zellen transportiert und dort präpariert; Abbildung 5 zeigt die Präparation von Papierfiltern im Handschuhkasten.

Vorbereitung der zu analysierenden Lösungen. In den Heißen Zellen entnimmt man der Analysenprobe (1 - 200 mg U, Pu/ml) ein Aliquot von 200 μ l und vermischt dieses mit ebenfalls 200 μ l wäßriger (1m HNO₃) bzw. organischer (20 % TBP/ 80 % Dodecan, ^v/v) Thorium-Standardlösung (vgl. Abbildung 6). Die exakte Abmessung dieser Volumina und deren innige Vermischung ist entscheidend für die Genauigkeit der Bestimmung. Das 1:1-Volumenverhältnis läßt sich im Prinzip mit beliebigen Einzelvolumina realisieren, jedoch treten bei Volumina < 200 μ l erfahrungsgemäß Schwierigkeiten beim Vermischen der beiden Lösungen auf. 20 \pm 5 μ l der Mischlösung werden auf die vorbereiteten Papierfilter aufgetropft - die Lösung benetzt dann gerade die durch den Paraffinring abgegrenzte Zentralfläche; hierbei kommt es nicht auf eine exakte Abmessung des aufzugebenden Volumens an, da bei der anschließenden Messung das Intensitätsverhältnis von Analysen- und Standardelement als Konzentrationsmaß dient. Die wäßrigen Lösungen trocknen innerhalb kurzer Zeit ein, die organischen Präparate bleiben dagegen feucht; für die Messung ist dies wegen der Anwendung eines inneren Standards ohne Belang. Pro Analysenlösung werden zwei Papierfilter präpariert und gemessen. Der Rücktransport der Meßpräparate zum analytischen Labor erfolgt in abgeschirmten Magazinen.

Konzentrierte Prozeßlösungen (> 200 mg U, Pu/ml) oder höchstaktive Proben (> 1000 Ci/l) lassen sich nach entsprechender Vorverdünnung in gleicher Weise analysieren.

Die Herstellung von Eichproben erfolgt wie beschrieben mit Lösungen bekannter Uran- bzw. Plutoniumkonzentrationen. Die Nullproben werden aus den reinen Lösungsmitteln - 1m HNO₃ bzw. 20 % TBP/ 80 % Dodecan (^v/v) - plus Standardzusatz erhalten.

Messung. Die Präparatehalter werden unter Beachtung eines Mindestabstandes von 10 cm einzeln dem Transportmagazin entnommen und in die Meßposition des Röntgenspektrometers so eingesetzt, daß die numerierte Vorderseite (Beschickungsseite) zur Röntgenröhre zeigt. Ein Drehteller bewirkt während der Messung eine Drehung des Meßpräparates (6 Umdrehungen/Minute). Die Meßzeit richtet sich nach den Originalkonzentrationen und beträgt 1 - 2 Minuten. Detailangaben zur Messung finden sich in Tabelle 1.

Auswertung. Innerhalb des Meßbereichs sind die Netto-Intensitätsverhältnisse U/Th bzw. Pu/Th den Originalkonzentrationen proportional. Zur Ermittlung dieser Intensitätsverhältnisse werden an jeder Probe Untergrundmessungen ausgeführt und wie folgt zur Berechnung des Untergrundes im U- bzw. Pu-Kanal ausgewertet (2):

$$\frac{R_N (B)}{R_A (B)} = \frac{R_N (U, Pu)}{R_A (U, Pu)}$$

$$R_A (U, Pu) = R_A (B) \cdot \frac{R_N (U, Pu)}{R_N (B)}$$

$$R_A (U, Pu) = R_A (B) \cdot \text{Konstante (U, Pu)}$$

Dabei ist R_A das gesuchte Untergrund-Intensitätsverhältnis U_o/Th bzw. Pu_o/Th der Analysenprobe und R_N dasjenige der entsprechenden Nullprobe; die Untergrundmessungen (B) erfolgen in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Analysenlinien (vgl. Tab. 1).

Wie man sieht, werden die Nullproben lediglich zur Bestimmung der sogenannten U- bzw. Pu-Konstante benötigt, bei deren Kenntnis das jeweils interessierende Untergrund-Intensitätsverhältnis aus den Ergebnissen der Einzelmessungen berechnet werden kann. Die Eichproben dienen nach entsprechender Auswertung zur Festlegung der Steigung der Eichgeraden (im folgenden als Kennwert bezeichnet) und damit zur Ermittlung der Analysenkonzentrationen.

Für die Auswertung der Meßdaten wurde ein FORTRAN-Rechenprogramm erstellt. Der Computer liefert ein gedrucktes Protokoll, aus dem neben den Original- und Analysenkonzentrationen die Kenndaten der Messung (Datum, Analysenverfahren [wäßrig/organisch], Eichkonzentrationen, Kennwerte, Konstanten, Verdünnungsfaktoren) sowie die jeweiligen Untergrund-Intensitätsverhältnisse ersichtlich sind; ferner selektiert das Programm die außerhalb des Meßbereichs liegenden Werte.

Stammlösungen. Die benötigten Stammlösungen wurden durch Auflösen von U_3O_8 , Plutoniummetall bzw. $Th(NO_3)_4 \cdot 5 H_2O$ in Salpetersäure hergestellt (Endkonzentrationen 1 - 500 g U/l, 1 - 250 g Pu/l, 35 g Th/l; 1m HNO_3). Organische Stammlösungen erhielten wir durch Extraktion entsprechender salpetersaurer Lösungen mit TBP/Dodecan und anschließendem Trocknen des Extrakts mit Silicagel (U, Th) bzw. Ausfrieren des gelösten Wassers (Pu).

Die organischen U- und Pu-Lösungen zersetzen sich nach einiger Zeit unter Verfärbungserscheinungen und/oder Niederschlagsbildung; die organische Th-Standardlösung (35 g Th/l erweist sich dagegen als stabil. Der Gehalt der Stammlösungen wurde nach bewährten analytischen Präzisionsmethoden bestimmt (7).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die wesentlichen Vorzüge der Filterpapiermethode (9, 10, 13) lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- + Geringer Substanzbedarf.
Deshalb wenig Abfall und im speziellen Fall kaum Strahlenschutzprobleme.
- + Aufsaugen der Lösungen durch das Filtrierpapier.
Wäßrige und organische Lösungen verhalten sich ähnlich. Durch die Möglichkeit der Messung organischer Proben erübrigen sich Stripoperationen. Eindampfen oder Trocknen wegen innerer Standardisierung nicht erforderlich.
- + Der zentrale Paraffinring gewährleistet eine konstante Belegungsfläche in optimaler Meßgeometrie.
In Verbindung mit der Drehung des Präparates während der Messung erzielt man gut reproduzierbare Bedingungen.
- + Möglichkeit zur inneren Standardisierung.
Dadurch Ausschaltung zahlreicher Fehlermöglichkeiten (Papierwelligkeit, unterschiedliche Papierstärke, unterschiedlicher Trocknungsgrad usw.)

Bezüglich der Untergrundintensität gibt es günstigere Materialien als Filtrierpapier, z.B. dünne Folien aus Hostaphan (Mylar) oder Aluminium. Sie erweisen sich jedoch durchweg als unpraktisch, vor allem weil wegen der fehlenden Porosität die aufgetragenen Lösungen nicht aufgesaugt werden und deshalb ein zuweilen langwieriges

Eindampfen oder Eintrocknen erforderlich ist. Hinzu kommt die schlechte Hantierbarkeit derartiger Proben.

Durch den Einbau einer Berylliumfolie in den Strahlengang des Spektrometers erhöht sich die Intensität der Streustrahlung beträchtlich. Der inhärente Vorteil einer niedrigen Untergrundintensität bei Verwendung von Mylar-Folien als Probenträgermaterial geht durch diesen Umstand ohnehin verloren.

Bei der Auswahl des inneren Standards müssen einige Gesichtspunkte beachtet werden:

- + Das Referenzelement darf nicht a priori Bestandteil der zu analysierenden Lösungen sein; es sollte eine ähnlich große Ordnungszahl wie die Analyseelemente aufweisen.
- + Standard-Linie und Analysenlinien sollen möglichst eng benachbart sein und auf derselben Seite der Absorptionskanten liegen.
- + Das Standard-Element soll sowohl in wässrigen als auch in organischen Lösungen hinreichend löslich sein.
- + Standard- und Analysenlösungen müssen homogen mischbar sein; im Meßpräparat darf keine Entmischung auftreten.

Diese Gründe führten zur Wahl von Thorium als Referenzelement.

Anfänglich wurde auch Brom in Betracht gezogen, doch zeigte sich bald, daß in den salpetersauren Lösungen durch Redoxreaktionen elementares Brom entstehen kann, das infolge seiner Flüchtigkeit

- ebenso wie in TBP/Dodecan gelöstes Brombenzol (11) - zu erheblichen Analysenfehlern Anlaß geben kann.

Bei der Festlegung der optimalen Standard-Konzentration in den Analysenlösungen ließen wir uns von dem Hinweis (9) leiten, daß das Intensitätsverhältnis von Analysen- und Standardelement nicht wesentlich vom Wert 1 abweichen sollte. Wenn man nicht eine Aufgliederung in mehrere Analysenbereiche ins Auge fassen will (was zwangsläufig zu einem erheblichen Mehraufwand an Arbeitszeit und -mitteln führt), muß man sich angesichts des recht ausgedehnten Meßbereichs damit begnügen, daß diese Forderung nur näherungsweise realisierbar ist. Wir haben allerdings festgestellt, daß die gewählte Kompromißlösung (35 g Th/l, Intensitätsverhältnisse ca. 0,1.....6) vollauf befriedigende Resultate zeitigt.

Ein weiteres Kriterium ist die Forderung nach homogener Vermischung von Standard- und Analyseelement im Meßpräparat. Beim Aufbringen von Lösungen auf Filtrierpapier ist mit Effekten zu rechnen, die aus papierchromatographischen Untersuchungen bekannt sind und zu Stofftrennungen führen können. Wir fanden solche Verhältnisse stets, wenn Analysenlösung und Standardlösung nacheinander aufgegeben wurden. Die zuletzt aufgebrauchte Komponente verdrängte dabei immer die Bestandteile der ersten Lösung, so daß im Endeffekt eine Entmischung bzw. ungleichmäßige Verteilung zu konstatieren war. Dagegen tritt keine Entmischung ein, wenn man auf die vorbereiteten Papierfilter eine Mischlösung von Referenz- und Analyseelementen aufbringt.

Die aus Untersuchungen an Konzentrationsreihen abgeleiteten charakteristischen Analysendaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Empfindlichkeit der U- und Pu-Messung ist nahezu gleich groß. Die geringen Differenzen dürften in erster Linie auf die etwas unterschiedlichen Wirkungsgrade der einzelnen Meßkanäle zurückzuführen sein. Die Untergrundzählraten von ca. $4 \cdot 10^4$ ipm sind hauptsächlich durch die in den Strahlengang eingeführte Berylliumfolie bedingt (Streuung); Messungen ohne Beryllium ergaben unter vergleichbaren Bedingungen Zählraten um $1 \cdot 10^4$ ipm. Die vergleichsweise hohe Untergrundintensität führt zu Nachweisgrenzen, die um etwa eine Größenordnung höher liegen als bei Messungen ohne Beryllium. Oberhalb 250 mg U, Pu/ml beobachtet man deutliche Abweichungen von der Proportionalität zwischen Netto-Intensitätsverhältnissen und Konzentrationen; dieses Gebiet ist deshalb für Routineanalysen uninteressant. Im Bereich 1 - 200 mg U, Pu/ml herrscht dagegen strenge Proportionalität, so daß sich durch Messung bekannter Konzentrationen die Steigung der entsprechenden Eichgeraden exakt ermitteln läßt.

Verwendet man zur Fluoreszenzanregung anstelle einer Wolframröhre eine Silberröhre, erhält man bei gleicher Röhrenleistung infolge der günstigeren energetischen Bedingungen um ca. 50 % höhere Empfindlichkeiten. Da aber auch die Untergrundzählraten im gleichen Sinne beeinflußt werden, resultieren letztlich nur geringfügig reduzierte Nachweisgrenzen. Silberröhren sind im allgemeinen nicht so hoch belastbar wie Wolframröhren; ihr Einsatz verspricht daher - jedenfalls für die U, Pu-Bestimmung - kaum Vorteile.

Abbildung 7 veranschaulicht den Einfluß der Präparatedehnung auf die Reproduzierbarkeit der Messungen. Man erkennt den erheblichen Genauigkeitserwerb, den schon eine Umdrehung pro Meßzeit bewirkt.

Die Reproduzierbarkeit der Meßwerte als Funktion der Konzentration ist in Abb. 8 dargestellt. Zehn Präparate wurden bei jeweils konstant gehaltener Konzentration unter Drehung gemessen und aus den Meßdaten die Standardabweichung berechnet. Die Fehlerkurve gilt infolge der unbedeutenden Unterschiede hinsichtlich Empfindlichkeit und Untergrundintensität sowohl für wäßrige als auch für organische U,Pu-Lösungen. Im größten Teil des Meßbereiches ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse besser als 1 %.

Die Frage nach der Richtigkeit der Meßergebnisse und nach eventuellen wechselseitigen Störungen bei gleichzeitiger Anwesenheit von U und Pu in den Analysenlösungen wird durch die in Tabelle 3 wiedergegebenen Resultate einer Testanalyse beantwortet. Die Abweichungen von den vorgegebenen Werten sind gering. Die fast durchweg negativen Abweichungen der Plutoniumwerte von den Sollkonzentrationen deuten auf einen geringfügigen systematischen Fehler hin; seine Ursache ist noch ungeklärt. Innerhalb des Meßbereichs sind keine gegenseitigen Beeinflussungen von Uran und Plutonium festzustellen. Erst bei extremen Konzentrationsverhältnissen zeigen sich deutliche Störungen, die erwartungsgemäß den im Unterschuß vorhandenen Partner am stärksten betreffen; zu ähnlichen Ergebnissen waren wir bereits früher gelangt (2, 3). Diese Störungen dürften in erster Linie Untergrundeffekten zuzuschreiben sein, möglicherweise spielen aber auch Linienüberlappungen eine Rolle.

Der Einfluß von Fremdstoffen auf die Analysenmethode wurde anhand von Versuchsreihen ermittelt, bei denen Lösungen konstanter Urankonzentration mit steigenden Mengen fremder Stoffe ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{aq}$, NaCl) versetzt wurden; die Ergebnisse sind aus Tabelle 4 zu entnehmen. In beiden Fällen liegen keine Störungen vor, obwohl besonders bei NaCl-Gegenwart beträchtliche Abweichungen der Einzelzählraten von denen reiner Uranlösungen festzustellen waren; darin kommt der Vorteil eines inneren Standards deutlich zum Ausdruck.

Die in bestrahlten Kernbrennstoffen in unterschiedlichen Mengen vorhandenen Spaltprodukte können die röntgenometrische U, Pu-Bestimmung auf Grund folgender Effekte beeinflussen:

1. Linienkoinzidenz gewisser Elemente mit den Analysenlinien
2. Strahlung
 - a) Belastung des Laborpersonals
 - b) Beeinflussung der Untergrundzählraten
 - c) Anregung von Röntgenlinien im Meßpräparat

Durch entsprechende Experimente wurden diese Effekte im einzelnen qualitativ untersucht bzw. quantitativ bestimmt.

Infolge der Linienarmut von Röntgenspektren und der hohen Dispersion moderner Spektrometer sind Linienkoinzidenzen von vornherein wenig wahrscheinlich. Dies zeigt sich auch hier: Aus dem weiten Spektrum der Spaltproduktelemente besitzen praktisch nur Strontium und Rubidium Hauptlinien in unmittelbarer Nachbarschaft zu den $L_{\alpha 1}$ -Linien von Uran und Plutonium (Tabelle 6). (Wegen der elektronischen Diskriminierung der Röntgenenergien können Linien höherer Ordnung, z.B. von Seltenerdelementen, hier unberücksichtigt bleiben).

Tabelle 7 zeigt den Einfluß von Strontium auf die Plutonium-Bestimmung und denjenigen von Rubidium auf die Uran-Analyse, und zwar als Funktion der Konzentrationsverhältnisse. Während in Anwesenheit von Strontium die Pu-Bestimmung bereits bei recht geringen Sr-Gehalten beträchtlich gestört wird, erweist sich der Einfluß von Rubidium auf die Uran-Analyse erst bei unrealistisch hohen Rb-Konzentrationen als gravierend.

Im Falle des Störpaares Sr/Pu beträgt der Linienabstand nur $0,20^\circ$ und tangiert damit die Grenze des Auflösungsvermögens des Spektrometers. Abhilfe ließe sich vermutlich durch Verwendung eines Analysatorkristalls mit größerer Dispersion schaffen (LiF[110]); die nachstehenden Überlegungen lassen dies jedoch unnötig erscheinen.

Aus Berechnungen (6) der Spaltproduktmengen im Schnellbrüterbrennstoff nach 80 000 MWd/to Abbrand und 100 Tagen Kühlzeit - charakteristische Daten für das aufzuarbeitende Material - erhält man:

Strontium	1,1671 g / kg Brennstoff
Rubidium	0,4559 g / kg Brennstoff

Der Brennstoff enthält 10 - 20 % Plutonium. Damit ergeben sich für das Core folgende Orientierungsdaten:

Sr / Pu	$\lesssim 0,01$
Rb / U	$\lesssim 0,0005$

Die Wiederaufarbeitung der Brennelemente schneller Reaktoren erfolgt aus verschiedenen Gründen (5) gemeinsam mit Elementen aus der Brutzone, und zwar im angenäherten Verhältnis 1 : 3. Es findet also eine Spaltproduktverdünnung statt, so daß die eben genannten Orientierungswerte in der Praxis sicher erheblich unterschritten werden. Aus Tab. 7 ist zu entnehmen, daß selbst bei Sr/Pu = 0,03 noch etwas zu hohe Plutoniumkonzentrationen resultieren, doch liegt der Fehler bereits in der Größe der Standardabweichung für eine Einzelmessung (vgl. Abbildung 8). Man darf deshalb schließen, daß unter Wiederaufarbeitungsbedingungen in den Produktströmen des Purexprozesses keine Störungen durch Linienkoinzidenzen zu erwarten sind.

Dies wird auch durch das in Tabelle 5 wiedergegebene Resultat einer Testanalyse bestätigt. Zu vorgegebenen Uran- und Plutoniumkonzentrationen wurden bis 10 % einer synthetischen (inaktiven) Spaltproduktmischung zugesetzt und deren Einfluß auf die U,Pu-Bestimmung untersucht. Die Zusammensetzung der Spaltprodukte entsprach den Erwartungswerten für bestrahlte Schnellbrüterbrennstoffe (5, 6), ihre Konzentration den unterschiedlichen Wiederaufarbeitungsbedingungen. Die Anwesenheit der Spaltproduktelemente hat keinen Einfluß auf die U,Pu-Bestimmung.

Bezüglich der Strahlenbelastung des Laborpersonals gibt Tabelle 8 Auskunft, in der die γ -dosisbestimmenden Spaltprodukte eines typischen Schnellbrüterbrennstoffs (6) aufgeführt sind. Die dort genannten Nuklide repräsentieren 82 % der Gesamtaktivität und 94 % der γ -Aktivität; ^{95}Zr und ^{95}Nb verkörpern allein zwei Drittel der γ -Aktivität. Die Summe der anteiligen Dosisleistungswerte ergibt für 1 mCi dieses Spaltproduktgemisches einen Richtwert von 20 mrem/h in 10 cm Abstand. Erfahrungsgemäß läßt sich ein solcher Abstand bei der Bedienung des Röntgenspektrometers leicht einhalten, zumal wenn lediglich die komplett bestückten Präparatehalter in die Meßposition einzusetzen sind. Dieser Abstand wird im folgenden als typisch betrachtet und dient als Grundlage für die Abschätzung der zu erwartenden Strahlungsdosis.

Da bei der Wiederaufarbeitung von Schnellbrüterbrennstoffen das Core mit etwa der dreifachen Menge Brutmaterial vermischt wird, erhält man mit den Daten der Tabelle 8 für die spezifische Aktivität des aufzuarbeitenden Materials einen Orientierungswert von 5 mCi/mg U,Pu. Aus der oberen Bestimmungsgrenze von 200 mg U,Pu/ml, entsprechend 2 mg U,Pu pro Papierfilter, folgt ein maximaler Aktivitätspegel der Größenordnung 10 mCi pro Meßpräparat. Wenn man zur Abschätzung der Strahlungsdosis eine Hantierungszeit (ohne Abschirmung) von zweimal 10 sec

annimmt, ergibt sich für hochaktive Meßpräparate einen Richtwert von 1 mrem/Probe. Die zulässige Teilkörperdosis für Extremitäten beträgt gemäß IAEA-Empfehlung (12) 300 mrem/Arbeitstag.

Die Frage nach dem Einfluß der Spaltprodukt-Strahlung auf die Untergrundzählraten haben wir durch Messungen an einem ^{137}Cs -Präparat (9 mCi) geprüft; dessen γ -Energie entspricht näherungsweise der mittleren γ -Energie der in Betracht kommenden Spaltprodukte. Das Präparat wurde bei abgeschalteter Röntgenröhre in die Meßposition eingesetzt. Die unter verschiedenen Abschirmungsbedingungen in den einzelnen Kanälen registrierten Impulsraten sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Wie man sieht, ist der Einfluß auf die Untergrundzählraten unerheblich. Er läßt sich durch relativ geringfügige Bleiabschirmungen am Detektor bzw. Goniometer (Unterbrechung der "Sichtverbindung" Präparat-Detektor) noch wirksam verringern. Außerdem wird der in allen Meßkanälen ungefähr gleich große Effekt durch das Auswertungsverfahren (Quotientenbildung) weitgehend kompensiert.

Bei Anwesenheit von Spaltprodukten ist mit der Anregung von Röntgenfluoreszenzstrahlung innerhalb der Meßprobe durch direkte Einwirkung von Elektronen und γ -Quanten zu rechnen. In Anbetracht des außerordentlich geringen Wirkungsgrades dispersiver Röntgenspektrometer (Faktor 10^{-6} 10^{-7}) ist dieser Effekt bei den in Frage kommenden Spaltproduktaktivitäten jedoch nicht meßbar und daher ohne Einfluß.

- - - - -

An der Ausführung der Experimente waren R. Weiller und F. Täubel maßgeblich beteiligt. Ing. Förster und R. Gaa besorgten den Umbau des Spektrometers; die Spezial-Präparatehalter und Transportmagazine konstruierte K. Hellriegel. E. Kuhn entwickelte das Rechenprogramm für die maschinelle Auswertung der Analysendaten. Für die Analyse der Stammlösungen danken wir Frau Dr. Mainka.

ZUSAMMENFASSUNG

Die röntgenspektrometrische Simultanbestimmung von Uran und Plutonium in wässrigen und organischen Purexprozeßlösungen von bestrahlten Schnellbrüterbrennstoffen erfolgt durch Intensitätsmessung der $L_{\alpha 1}$ -Linien; Thorium dient als innerer Standard. Von der zu analysierenden Lösung werden effektiv 10 μ l auf ein vorbereitetes Papierfilter aufgebracht und in dieser Form gemessen. Durch den geringen Substanzbedarf können auch hochaktive Produktlösungen (bis 1000 Ci/l) störungsfrei und ohne Abschirmung untersucht werden. Das Analysenverfahren erfordert weder Trenn- noch Stripoperationen.

Im Meßbereich 1 - 200 mg U, Pu/ml liegen lineare Eichkurven vor. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt ca. $3 \cdot 10^5$ ipm/mg U, Pu (W-Röhre, 55 kV - 50 mA). Die Standardabweichung im optimalen Meßbereich ist ca. ± 1 %. Die Meßergebnisse werden auf Lochstreifen ausgegeben und mittels Computer ausgewertet.

Uran und Plutonium stören sich innerhalb des Meßbereiches gegenseitig nicht. Die Spaltproduktstrahlung der Meßpräparate bedeutet weder ein Strahlungsrisiko für das Laborpersonal, noch beeinträchtigt sie die Messung. Bei Konzentrationsverhältnissen $Sr/Pu > 0,01$ sind Störungen infolge Linienüberlappung zu erwarten; solche Verhältnisse liegen jedoch in den Produktströmen des Purexprozesses nicht vor.

LITERATUR

- (1) F. Baumgärtner und H. Philipp,
"Die Wiederaufarbeitung von Uran/Plutonium-Kernbrennstoffen",
Fortschr.chem.Forschung 12 (1969) 712; KFK-1046 (Sept. 1969)
- (2) D. Ertel und W. Wettstein,
"Röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung von Uran und
Plutonium in Kernbrennstofflösungen", KFK-747 (EUR 3728d),
März 1968
- (3) D. Ertel,
"Simultaneous Determination of Uranium und Plutonium in
Inactive Purex Process Solutions by X-Ray Fluorescence",
J. Radioanalyt.Chem. 2 (1969) 205
- (4) P.A. Pella and A.v. Baeckmann,
"The X-Ray Spectrometric Determination of Uranium and
Plutonium in Solutions of Spent Nuclear Fuels",
Analyt.Chim.Acta 47 (1969) 431
- (5) W. Ochsenfeld,
"Wiederaufarbeitung der Brennelemente schneller Brutreaktoren",
Atomwirtschaft XIII (1968) 422; KFK-852 (Aug./Sept. 1968)
- (6) D. Gupta, F. Heller, R. Schröder,
"The Amounts of Fission Product Nuclides Produced in ²³⁹Pu-
Fuelled Fast Reactors and the Related Heat Generation after
Shut-down", KFK-722 (Nov. 1968)
- (7) L. Lindner, A.v. Baeckmann,
"Verfahren zur chemisch-analytischen Bestimmung von Plutonium
und Uran in oxydischen Kernbrennstoffen", KFK 701 (EUR 3714d),
Nov. 1967

- (8) D. Ertel,
"X-Ray Fluorescence Analysis of Plutonium Solutions"
Siemens Rev. XXXV (1968), 2nd Spec.Issue, p. 67
- (9) E.F. Kaelble (ed.),
"Handbook of X-Rays", McGraw-Hill (1967)
- (10) E.L. Gunn,
"X-Ray Fluorescent Intensity of Elements Evaporated from
Solution onto Thin Film", Analyt.Chem. 33 (1961) 921
- (11) G. Pish and A.A. Huffmann,
"Quantitative Determination of Thorium and Uranium in
Solutions by X-Ray Spectrometry", Anal.Chem. 27 (1955) 1875
- (12) "Safe Handling of Radioisotopes", 1st Edit., IAEA Vienna (1962)
- (13) K. Tögel in:
Zerstörungsfreie Materialprüfung, Abschn. U 152,
R.Oldenbourg-Verlag, München (1966).

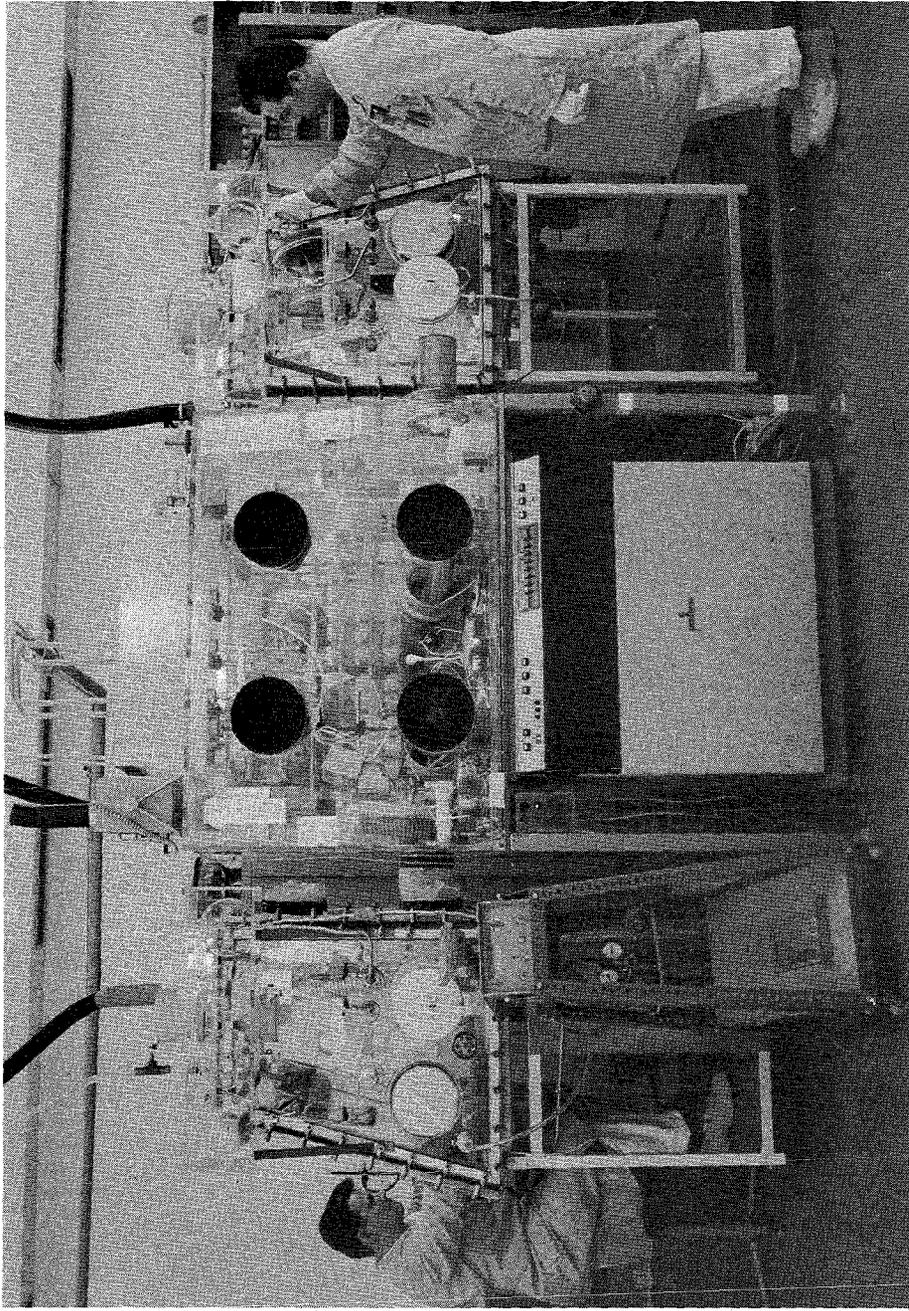


Abbildung 1: Gesamtanordnung

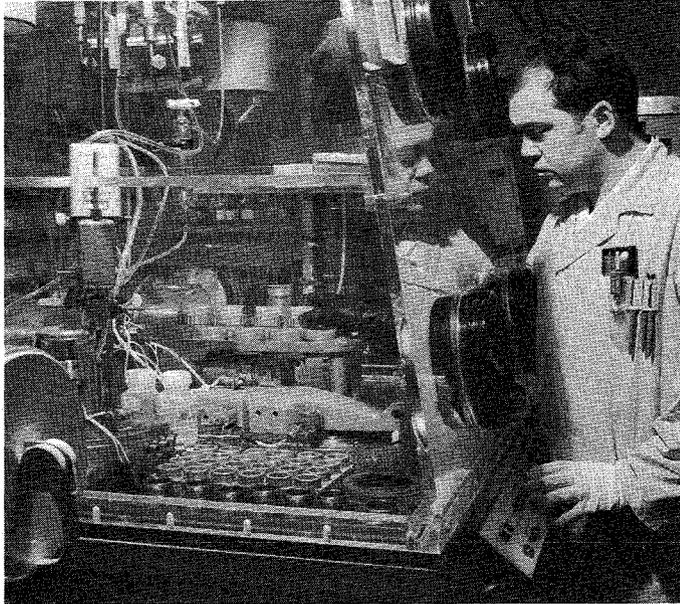


Abbildung 2: Spektrometer-Box

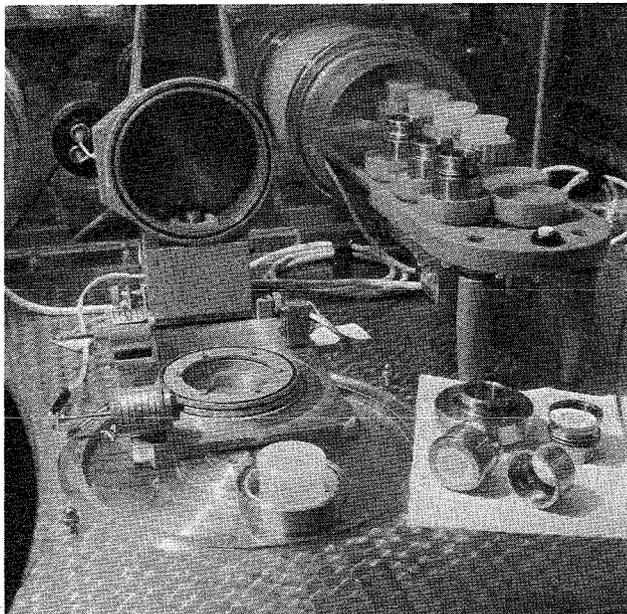


Abbildung 3: Meßposition

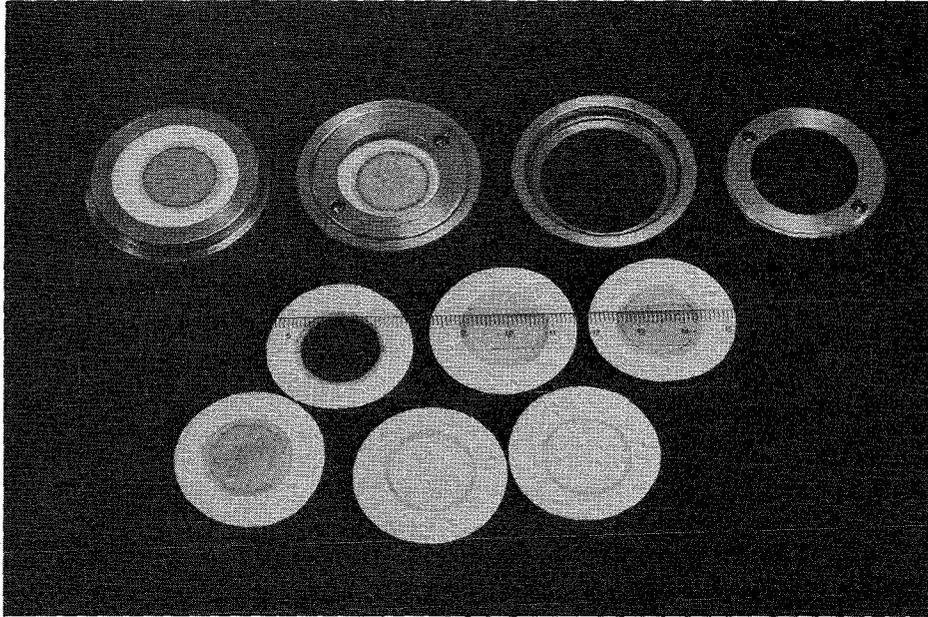


Abbildung 4: Präparatehalter

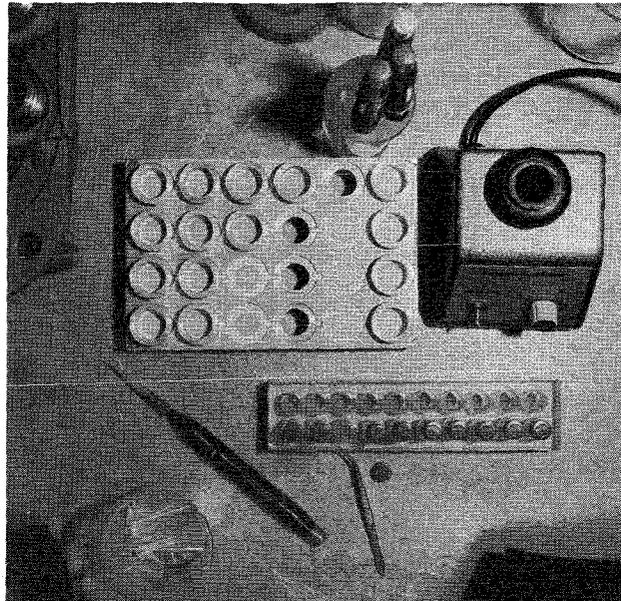


Abbildung 5: Präparation der Filter

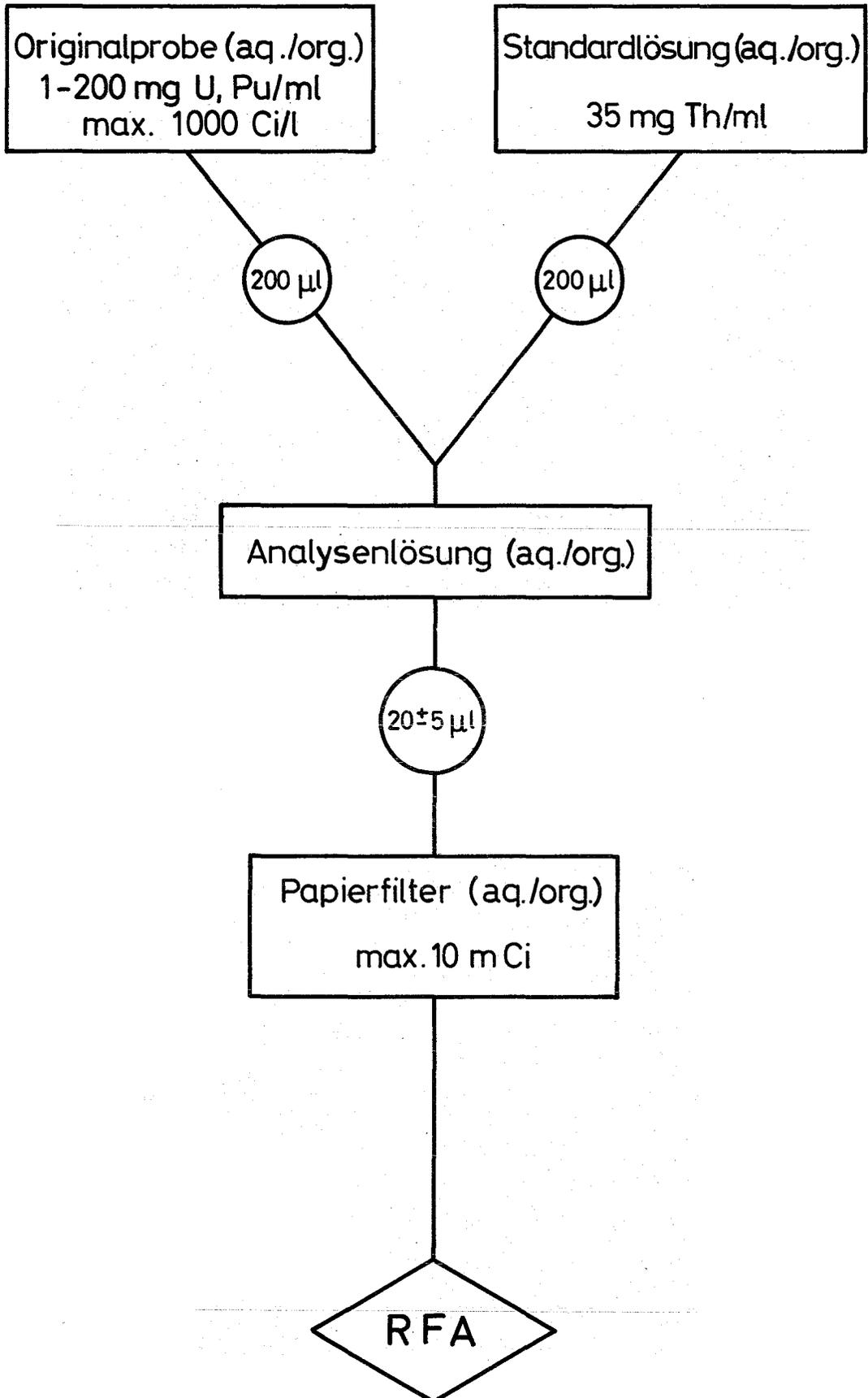


Abb. 6 Probenvorbereitung

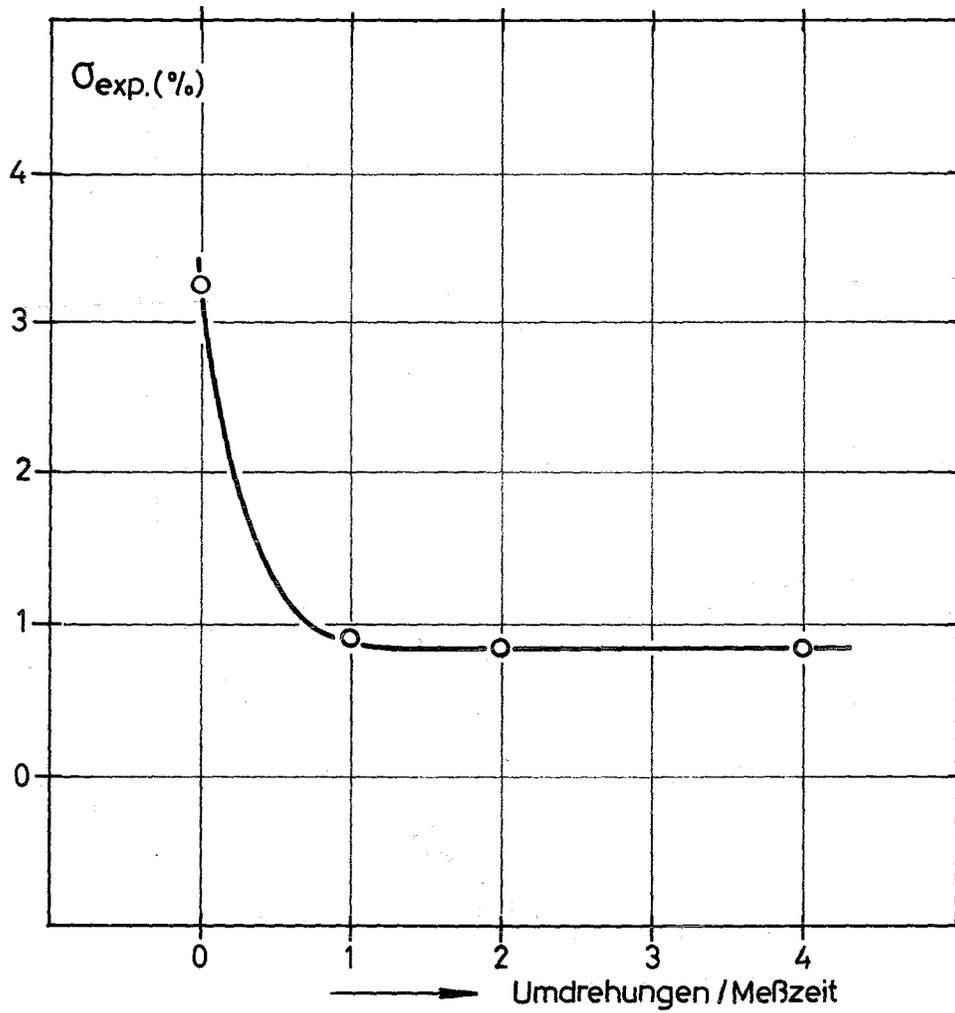


Abb. 7 Einfluß der Probendrehung

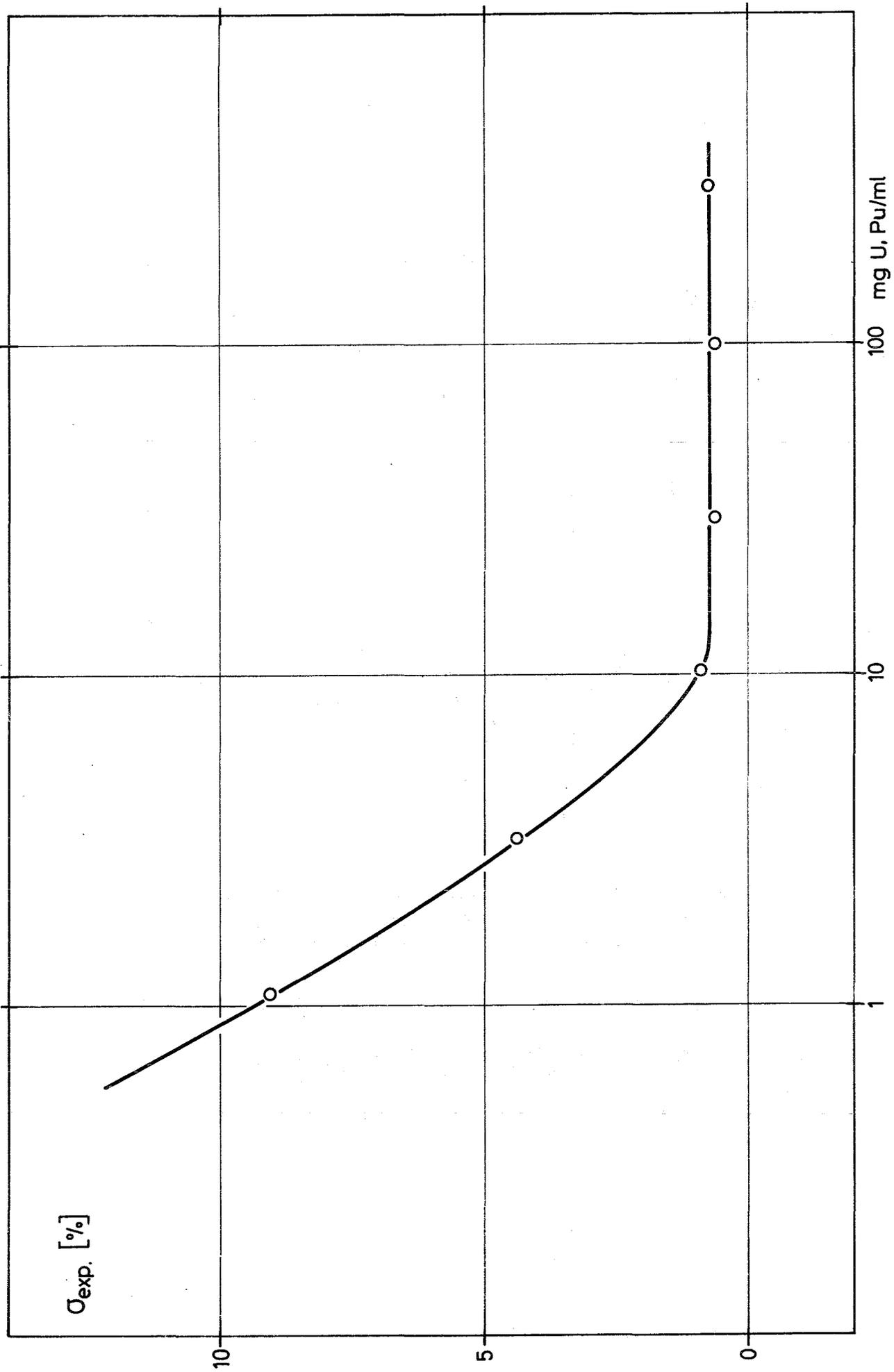


Abb. 8 Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse

Tabelle 1: Detailangaben zur Analysenmethode

Analysenprobe

Milieu: 1m HNO₃ bzw. 20 % TBP/ 80 % Dodecan (v/v)
Meßbereich: 1 - 200 mg U, Pu / ml
Aktivität: <1000 Ci/l
Substanzverbrauch: 200 µl (effektive Lösungsmenge pro Analyse
10 µl; vgl. Abb. 6)

Messung

Spektrometer: Siemens-Mehrkanalspektrometer MRS, bestückt mit thermostatisierten Goniometern, LiF[100]-Analysatorkristallen, 0,15°-Vorsollerspalt und Szintillationszählern.
Anregung: Hochspannungsgenerator KRISTALLOFLEX 4, Wolframröhre AG-W-61, 55 kV - 50 mA
Messung der L_{α1}-Linien von Uran (26,14°), Plutonium (24,89°) und Thorium (27,45°) sowie der Untergrundstrahlung (24,07°)
Meßzeit: Je nach Konzentration 1 - 2 Minuten bei ca. 6 Umdrehungen/Minute
Modus: Doppelbestimmungen

Registrierung

Detektoren: NaJ(Tl)-Szintillationszähler für Röntgenenergien (Typ Scintibloc Sz/6), Hochspannung 1200 - 1300 V
Linearverstärker: Effektiver Verstärkungsfaktor: 25 (Gesamtverstärkung 500, Abschwächung 20)
Diskriminator: Basis/Breite ca. 1:1 (Kanalbreite 1 V, konst.)
Einstellungs- und Funktionskontrolle durch Impulsspektroskop.

(Fortsetzung Tabelle 1)

Auswertung

Meßwertausgabe: Auf 8-Kanal-Lochstreifen (ITTC 5) und mittels KIENZLE-Drucker auf Datenblatt (Klartext)

Datenverarbeitung: Maschinelle Auswertung mit IBM 360-65 bzw. IBM 1130. FORTRAN-Programm zur Berechnung der Analysen- und Originalkonzentrationen mit Selektierung der außerhalb des Meßbereiches liegenden Konzentrationswerte.

Eichung

Mit U,Pu-Lösungen bekannter Konzentration

Genauigkeit

Standardabweichung im optimalen Meßbereich (>10 mg U,Pu/ml) ca. $\pm 1\%$ (vgl. Abb. 8 und Tab. 3)

Tabelle 2: Charakteristische Daten der Analysenmethode e)

	Wäßrige Lösungen		Organische Lösungen	
	U	Pu	U	Pu
Empfindlichkeit [10^5 ipm/mg] a)	3,5	3,0	3,9	3,2
Untergrund b) [10^4 ipm]	4,2	3,9	4,2	4,0
Nachweisgrenze c) [μ g] [mg/ml]	1,8 0,18	2,0 0,20	1,6 0,16	2,1 0,21
Untere (mg/ml) Bestimmungsgrenze	1,0	1,0	1,0	1,0
Obere (mg/ml)	200	200	200	200
Reproduzierbarkeit für >10 mg/ml d)	1 %	1 %	1 %	1 %

a) Bei 100 mg Element/ml enthält das Papierfilter 1 mg Element

b) Ohne Beryllium im Strahlengang erhält man ca. $1 \cdot 10^4$ ipm

c) Unter Berücksichtigung von 3σ der Untergrundzählrate

d) vgl. Abbildung 8

e) Experimentelle Bedingungen siehe Tabelle 1

Tabelle 3: Testanalyse (U,Pu-Lösungen in 1m HNO₃)

Probe	Vorgegebene Konz.		Gefundene Konz.		Abweichung (%)	
	mg U/ml	mg Pu/ml	mg U/ml	mg Pu/ml	U	Pu
U/Pu-1	165,3	157,4	163,5	156,3	-1,09	-0,70
U/Pu-2	90,7	2,19	90,3	2,19	-0,44	<u>±</u> 0,00
U/Pu-3	66,6	78,9	66,7	77,8	+0,15	-1,39
U/Pu-4	33,3	4,02	33,1	3,98	-0,60	-1,00
U/Pu-5	10,0	12,1	10,0	12,0	<u>±</u> 0,00	-0,83
U/Pu-6	3,33	39,8	3,34	39,5	+0,29	-0,75
U/Pu-7	1,80	119,5	1,80	119,2	<u>±</u> 0,00	-0,25

Tabelle 4: Fremdstoffeinfluß auf die U-Bestimmung in 1m HNO₃

a) Fe(NO₃)₃.aq

Probe	Vorgegebene Konzentration		Gefunden mg U/ml	Abweichung (%)
	mg Fe(NO ₃) ₃ .aq/ml	mgU/ml		
U/Fe-1	0	102,0	101,7	- 0,29
U/Fe-2	20	102,0	102,4	+ 0,39
U/Fe-3	60	102,0	102,9	+ 0,88
U/Fe-4	100	102,0	101,0	- 0,98
U/Fe-5	120	102,0	101,3	- 0,69
U/Fe-6	140	102,0	101,2	- 0,78
U/Fe-7	160	102,0	102,0	+ 0,00
U/Fe-8	200	102,0	101,9	- 0,10

b) NaCl

Probe	Vorgegebene Konzentration		Gefunden mg U/ml	Abweichung (%)
	mg NaCl/ml	mgU/ml		
U/Cl-1	0	102,0	102,9	+ 0,88
U/Cl-2	20	102,0	102,9	+ 0,88
U/Cl-3	50	102,0	102,4	+ 0,39
U/Cl-4	80	102,0	102,7	+ 0,69
U/Cl-5	90	102,0	103,0	+ 0,98
U/Cl-6	100	102,0	102,4	+ 0,39

Tabelle 5: Einfluß inaktiver Spaltprodukte^{a)} auf die U,Pu-Bestimmung in 1m HNO₃

Probe	Vorgegebene Konzentrationen			Konz.-Verhältnis		Gefunden		Abweichung (%)	
	mg U/ml	mg Pu/ml	mg FP/ml	FP/U	FP/Pu	mg U/ml	mg Pu/ml	U	Pu
U,Pu/FP-1	10,72	11,84	0,0	0	0	10,76	11,89	+0,37	+0,42
U,Pu/FP-2	10,72	11,84	0,2	0,019	0,017	10,82	11,89	+0,93	+0,42
U,Pu/FP-3	10,72	11,84	0,4	0,037	0,034	10,79	11,84	+0,65	+0,00
U,Pu/FP-4	10,72	11,84	0,6	0,056	0,051	10,79	11,89	+0,65	+0,42
U,Pu/FP-5	10,72	11,84	0,8	0,075	0,068	10,68	11,97	-0,37	+1,10
U,Pu/FP-6	10,72	11,84	1,0	0,093	0,085	10,47	11,81	-0,98	-0,25

a) Spaltprodukt-Zusammensetzung entsprechend den in Lit. (5,6) angegebenen Mengen.

Tabelle 6: Linienposition potentieller Störelemente

<u>Element</u>	<u>Linie</u>	<u>2θ, LiF [100]</u>	<u>Winkeldifferenz</u>
Pu	L _{α1}	24,89°	0,20°
Sr	K _{α1}	25,09°	
U	L _{α1}	26,14°	0,44°
Rb	K _{α1}	26,58°	

Tabelle 7:

a) Einfluß von Strontium auf die Pu-Bestimmung in 1m HNO₃

Probe	Vorgegebene Konzentr.		Konz.-Verh. Sr/Pu	Gefunden mg Pu/ml	Abweichg. (%)
	mg Sr/ml	mg Pu/ml			
Pu/Sr-1	125	3,00	41,6	30,5	+ 920
Pu/Sr-2	104	3,00	34,7	26,0	+ 770
Pu/Sr-3	42	3,00	14,0	12,0	+ 300
Pu/Sr-4	10,4	3,00	3,47	5,55	+ 85
Pu/Sr-5	4,2	3,00	1,40	4,15	+ 38
Pu/Sr-6	1,0	3,00	0,33	3,40	+ 13
Pu/Sr-7	0,42	3,00	0,14	3,30	+ 10
Pu/Sr-8	0,10	3,00	0,03	3,15	+ 5

b) Einfluß von Rubidium auf die U-Bestimmung in 1m HNO₃

Probe	Vorgegebene Konzentr.		Konz.-Verh. Rb/U	Gefunden mg U/ml	Abweichg. (%)
	mg Rb/ml	mg U/ml			
U/Rb-1	145	1,90	76,3	2,23	+ 17,3
U/Rb-2	97,2	1,90	51,2	2,05	+ 7,9
U/Rb-3	36,2	1,90	19,1	2,13	+ 12,1
U/Rb-4	13,2	1,90	6,95	1,85	- 2,6
U/Rb-5	2,82	1,90	1,48	1,96	+ 3,2
U/Rb-6	0,95	1,90	0,50	1,86	- 2,1

Tabelle 8: γ -Spaltprodukte im Na-1-Brennstoff^{a)}

Nuklid	Aktivität [Ci/kg]	Anteil (%)	γ -Wärmeleistung [W/kg]	Anteil (%)	Mittl. γ -Energie [MeV]	Dosisleist. Konst. [$\frac{\text{mrem} \cdot \text{m}^2}{\text{h} \cdot \text{mCi}}$]	Anteilige Dosisleistg. [$\frac{\text{mrem}}{\text{h} \cdot \text{mCi}}$ (10 cm)]
$^{95}\text{Zr}/^{95\text{m}}\text{Nb}$	1952,2	8,6	11,036	29,3	0,974	0,60	5,2
^{95}Nb	3126,4	13,8	14,098	37,5	0,760	0,47	6,5
$^{103}\text{Ru}/^{103\text{m}}\text{Rh}$	2225,8	9,8	3,294	8,8	0,499	0,30	2,9
$^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$	5805,4	25,6	5,620	15,0	0,328	0,185	4,7
$^{144}\text{Ce}/^{144}\text{Pr}$	5471,9	24,1	1,321	3,5	0,080	0,043	1,0
Total:	22 672	100	37,591	100			~ 20

a) 80 000 MWd/to, 100 d Kühlzeit; vgl. Lit. (6)

Tabelle 9: Einfluß von γ -Strahlung (9 mCi ^{137}Cs) auf die Untergrundintensität (bei abgeschalteter Röntgenröhre)

Bedingung	Kanal 1 (ipm)	Kanal 2 (ipm)	Kanal 3 (ipm)	Kanal 4 (ipm)	Kanal 5 (ipm)
Ohne ^{137}Cs	75	75	50	60	70
Mit ^{137}Cs					
Ohne Abschirmung	970	925	985	930	955
10 mm Pb am Szint.- zähler			600		
10 mm Pb am Goniome- ter			500		
Je 10 mm Pb an Szint.-zähler und Goniometer			300		