

KFK-394

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

Januar 1966

KFK 394

Institut für Radiochemie

Aktivierungsanalytische Bestimmung sehr kleiner Iridiumgehalte  
in Uranoxid

H. Ruf, A. von Baeckmann

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
in der Helmholtz-Gemeinschaft  
Hauptabteilung Bibliothek und Medien



**GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.**  
**KARLSRUHE**

*Sonderdruck*

*aus der „Zeitschrift für analytische Chemie“, 215, Band, 3 Heft (1966) 176*

*Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York / J. F. Bergmann, München*

---

## **Aktivierungsanalytische Bestimmung sehr kleiner Iridiumgehalte in Uranoxid**

**H. RUF und A. VON BAECKMANN**

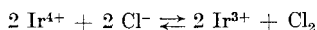
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Eingegangen am 16. August 1965

**Summary.** Very small amounts of iridium in uranium oxide have been quantitatively determined by neutron-activation analysis. Iridium was separated from uranium prior to irradiation by means of an anion-exchange resin. After a decay period of twelve days the activity of  $^{192}\text{Ir}$  in the undestroyed silica ampoule was measured in a well-type crystal without any chemical operation.

Die Bestimmung von Spurenverunreinigungen in uranhaltigem Material durch Neutronenaktivierung hat den Nachteil, daß bei der Neutronenbestrahlung hohe Spaltproduktaktivitäten erzeugt werden, was die Handhabung der Proben erschwert und ein sehr gutes Trennverfahren zur Abtrennung der gewünschten Aktivität von den Spaltprodukten erfordert. MEINKE<sup>3</sup> hat zur Abtrennung des Iridiums von Spaltungs- und Spaltprodukten ein Trennverfahren beschrieben, das aus zahlreichen langwierigen und schwierigen Dekontaminationsschritten<sup>2</sup> besteht und nur eine chemische Ausbeute von 3–5%<sub>0</sub> ergibt. Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn man bereits vor der Neutronenbestrahlung das Iridium vom Uran abtrennt. Dabei muß allerdings sichergestellt sein, daß bei der Abtrennung das Iridium quantitativ erfaßt wird und keine mit dem Iridiumgehalt der Analysenprobe vergleichbare Mengen von Iridium durch Chemikalien usw. eingeschleppt werden. In einigen Fällen sind solche der Aktivierung vorausgehende Abtrennungen des Urans von seinen Begleitelementen durch Papierchromatographie<sup>5</sup> oder Extraktion<sup>8</sup> bereits durchgeführt worden. Wir fanden, daß man Iridium quantitativ am Anionenaustauscher fixieren kann unter Bedingungen, unter denen Uran nicht absorbiert wird: Der Verteilungskoeffizient von Iridium(IV) im System Anionenaustauscher/Salzsäure<sup>1</sup> ist bei niedriger HCl-Konzentration groß und fällt mit steigender HCl-Konzentration nur wenig (Abb.1), während der Verteilungskoeffizient für Uran(VI) bei geringer HCl-Konzentration klein ist und mit zunehmender HCl-Konzentration stark ansteigt (Abb.2). Daraus ergibt sich, daß Iridium(IV) in 1 n Salzsäure am Anionenaustauscher absorbiert wird, während Uran(VI) eluiert werden kann. Iridium(III) wird unter diesen Bedingungen ebenso eluiert, so daß zur vollständigen Absorption des Iridiums am Anionenaustauscher alles Iridium vierwertig vorliegen muß.

Bei der Vorbehandlung der Probe (mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure zur Entfernung von Salpetersäure) wird Iridium(IV) gemäß



zumindest teilweise reduziert<sup>6</sup>, weshalb wir die salzsaure Lösung vor Aufgabe auf den Ionenaustauscher mit elementarem Chlor sättigen. Das Iridium(IV), insbesondere wenn es nur in Spuren vorliegt, wird auch vom Ionenaustauscher teilweise reduziert, wodurch seine vollständige Absorption nicht mehr gewährleistet ist. Wir oxydieren daher den Ionenaustauscher vor der Aufgabe der Analysenlösung mit chlorhaltiger Salzsäure. Unter diesen Bedingungen werden auch sehr kleine Mengen von

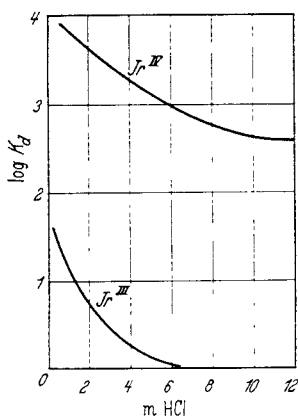


Abb. 1

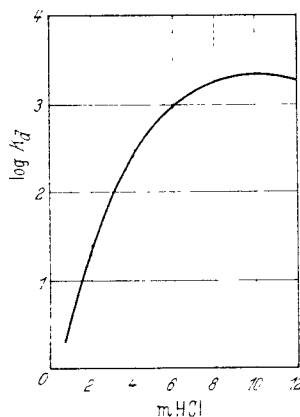


Abb. 2

Abb. 1. Verteilungskoeffizienten von Iridium(III) und Iridium(IV) im System Dowex 1/Salzsäure nach KRAUS u. NELSON<sup>1</sup>

Abb. 2. Verteilungskoeffizienten von Uran(VI) im System Dowex 1/Salzsäure nach KRAUS u. NELSON<sup>1</sup>

Iridium quantitativ vom Anionenaustauscher Dowex 1 festgehalten, wie wir durch Versuche mit trägerarmem Iridium-192 sicherstellten. Außer Uran werden bei der Elution mit chlorgesättigter 1 n Salzsäure die Alkalien und Erdalkalien, die Elemente der 3. Haupt- und Nebengruppe, Eisen, Kupfer ebenso wie Gallium, Germanium, Arsen, Antimon, Molybdän, Thorium, Protaktinium sowie andere Elemente vom Iridium abgetrennt. Da auch die übrigen Platinmetalle entweder entfernt werden oder bei der Aktivierung keine die Messung des Iridium-192 störenden Aktivitäten bilden, kann das Iridium direkt auf dem in eine Quarzampulle eingeschlossenen Ionenaustauscher aktiviert werden. Die erzeugte Iridium-192-Aktivität wird nach Abklingen kurzlebiger Fremdaktivitäten ohne weitere chemische Aufarbeitung in der Bestrahlungsampulle durch  $\gamma$ -Spektroskopie bestimmt. Bei der Bestrahlung von Iridium natürlicher Zusammensetzung (37,3% <sup>191</sup>Ir und 62,7% <sup>193</sup>Ir) mit Neutronen entsteht aus Iridium-191 mit einem Aktivierungsquerschnitt von etwa 1000 barn Iridium-192 und aus Iridium-193 das Iridium-194 mit einem Aktivierungsquerschnitt von etwa 130 barn<sup>7</sup>. Iridium-192 zer-

fällt mit einer Halbwertszeit von 74 Tagen und hat prominente  $\gamma$ -Linien bei 0,32 MeV (80%), 0,31 MeV (31%), 0,30 MeV (29%) sowie 0,47 MeV (48%), so daß je 100 Iridium-192 Zerfälle 140  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie zwischen 0,29 und 0,33 MeV emittiert werden. Die Halbwertszeit von Iridium-194 beträgt 19 Stunden. 66% der  $\beta$ -Übergänge führen direkt zum

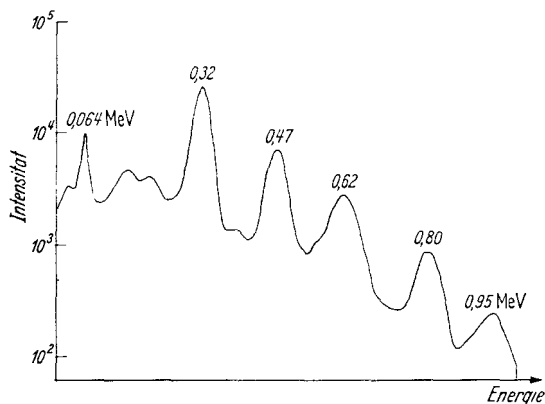


Abb.3. Spektrum der  $\gamma$ -Strahlung von Ir-192. Ausgezogene Kurve: Spektrum eines reinen Ir-192-Präparates. Punktierter Kurve: Spektrum aus einer Analysenprobe nach Subtraktion der Blindprobe

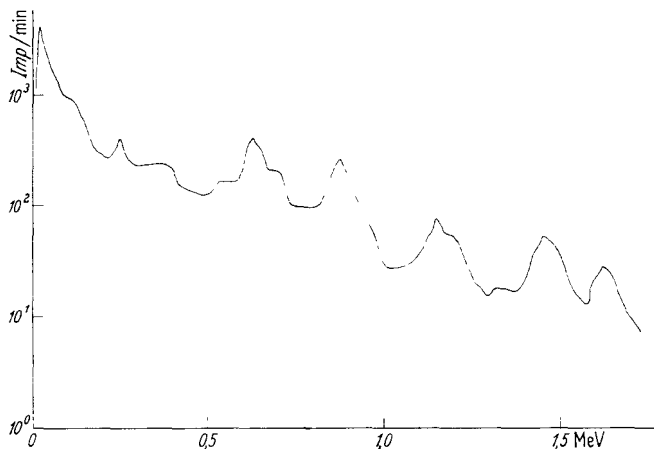


Abb.4. Spektrum der  $\gamma$ -Strahlung einer Blindprobe

Grundzustand des Platin-194. Die prominenten  $\gamma$ -Linien liegen bei 0,33 MeV (33%) und bei 0,29 MeV (6%). Beim Zerfall von 100 Iridium-194-atomen werden also 39  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie zwischen 0,28 und 0,34 MeV emittiert. Aus diesen Daten<sup>4</sup> ergibt sich, daß bei kurzen Bestrahlungs- und Abklingzeiten das Iridium über die  $\gamma$ -Strahlung des <sup>194</sup>Ir empfindlicher nachgewiesen werden kann<sup>9</sup> als über die  $\gamma$ -Strahlung des <sup>192</sup>Ir. Bei größeren Bestrahlungszeiten (über 1 Woche) oder längeren

Abklingzeiten (über 2 Tage) wird es jedoch empfindlicher nachweisbar über die  $\gamma$ -Strahlung des  $^{192}\text{Ir}$ . Da wir nach der Bestrahlung keine chemische Trennung mehr durchführen wollten und infolgedessen den Zerfall der kurzlebigen Fremdaktivitäten im Ionenaustauscher ( $^{36}\text{Cl}$   $t_{1/2} = 37,3$  min,  $^{82}\text{Br}$   $t_{1/2} = 36$  Std) und in der Quarzampulle ( $^{31}\text{Si}$   $t_{1/2} = 2,6$  Std,  $^{24}\text{Na}$   $t_{1/2} = 15,4$  Std) abwarten mußten, haben wir nach einer Abklingzeit von 6–12 Tagen den Iridiumgehalt der Proben durch die Messung der  $\gamma$ -Strahlung der erzeugten Ir-192-Aktivität bestimmt. Auch nach dieser Abklingzeit waren noch Fremdaktivitäten in der Probe vorhanden, deshalb bestrahlten wir jeweils eine Blindprobe mit und substrahierten den Meßwert der Blindprobe von den Meßwerten der Analysenproben. Gemessen haben wir entweder die  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie zwischen 0,29 und 0,33 MeV in einem NaJ(Tl)-Bohrloch-Kristall mit nachgeschaltetem Einkanalpektrometer oder die  $\gamma$ -Spektren der Proben von 0–1 MeV mit einem Multikanalanalysator. Das  $\gamma$ -Spektrum einer Probe nach Abzug des Spektrums der Blindprobe (Abb. 4) ist in Abb. 3 dargestellt.

### Arbeitsvorschrift

In ein etwa 16 cm langes, auf einer Seite zu einer Capillare ausgezogenes Quarzrohr ( $\varnothing = 5$  mm, Wandstärke = 1 mm) schiebt man mit einem Glasstab einen Quarzwollebausch bis zur Verengungsstelle und pipettiert 2 ml einer Aufschlammung von 4 g Dowex 1 X 4 (100–200 mesh) in 40 ml 6 n Salzsäure ein. Dann wäscht man die Säule solange mit chorgesättigter 1 n Salzsäure (etwa 20 ml), bis sich das gesamte Austauschermaterial grünlich-gelb gefärbt hat. Um zu verhindern, daß beim Aufgeben der Lösungen Harzteilechen aufschwimmen, schiebt man einen zweiten, nicht zu fest gepackten Quarzwollebausch langsam durch die über dem Austauscher stehende Flüssigkeitssäule bis über das Austauscherbett. Dabei werden auch die am oberen Teil des Rohres verbliebenen Reste von Dowex mit der Hauptmenge vereinigt (Abb. 5).

500 mg des auf Iridium zu untersuchenden Uranoxids werden in einer Porzellanschale mit 5 ml konz. Salpetersäure bei anfänglich leichtem Erwärmen in Lösung gebracht. Man dampft zur Trockne ein und nimmt dann mit 5 ml 6 n Salzsäure wieder auf. Nach erneutem Eindampfen zur Trockne wiederholt man das Aufnehmen mit 6 n Salzsäure und dampft wiederum ein. Schließlich führt man den Rückstand mit etwa 7 ml 1 n Salzsäure in ein 50 ml-Erlenmeyer-Kölbchen über, erhitzt fast bis zum Sieden und leitet 5 min lang einen mäßig starken Chlorstrom ein. Während des Abkühlens mit Wasser setzt man das Einleiten von Chlor noch fort. Dann spült man das Gaseinleitungsrohr mit wenig chlorhaltiger 1 n Salzsäure ab und führt die Lösung mit einem spitz ausgezogenen Tropfrohr nach und nach quantitativ in die Austauschersäule über. Lösungsreste spült man auf gleiche Weise mit wenig chlorhaltiger 1 n Salzsäure auf die Säule. Nachdem die Analysenlösung auf die Säule gebracht worden ist, wäscht man mit 20 ml chlorhaltiger 1 n Salzsäure nach, wodurch das Uran quantitativ eluiert wird. Die Tropfgeschwindigkeit beträgt etwa 12 Tr./min. Anschließend wäscht man mit 5 ml bidest. Wasser, dann mit 3 ml Äthanol aus. Reste von Äthanol saugt man mit der Vakuumpumpe ab. Nach 10 min Trocknen bei 120°C saugt man noch einmal kurze Zeit Luft durch die Säule, wobei man an die Rohröffnung ein Filterpapier hält, um zu verhindern, daß aktivierbare Staubteilchen mit dem Luftstrom in die Säule gelangen. Danach führt man

in die Säule noch einen weiteren, genügend großen Quarzwollebausch ein und preßt durch diesen mit einem Glasstab das Austauscherbett so weit wie möglich zusammen. Die Rohrlänge, welche vom Austauscherharz ausgefüllt ist, beträgt dann etwa 2 cm. Mit einer schmalen Stichflamme kann nun das Rohr ohne Gefährdung seines Inhalts jeweils im Abstand von weniger als 2 cm von der Füllung zu beiden Seiten

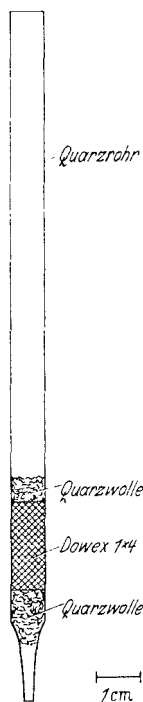


Abb. 5. Ionenaustauschersäule

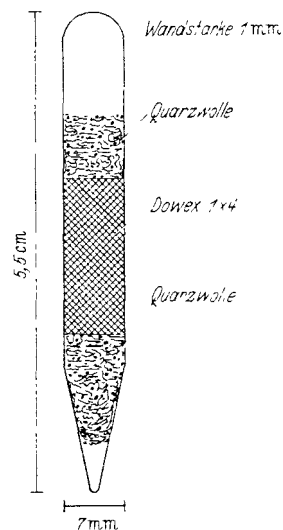


Abb. 6. Die aus der Ionenaustauschersäule hergestellte Bestrahlungsampulle

abgeschmolzen werden. Die gesamte Länge dieser Ampulle, welche so zur Bestrahlung und zur Messung gelangt, beträgt etwa 5,5 cm (Abb. 6). Zusammen mit den Analysenproben präpariert man in analoger Weise eine Blindprobe aus iridiumfreiem Uranoxid und mehrere Eichproben, denen bekannte Mengen Iridium zugesetzt sind. Anschließend bestrahlt man alle Proben gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen in einem Kernreaktor. Die Bestrahlungszeit (1 Std bis einige Wochen) und der Neutronenfluß richten sich nach der erwarteten Menge an Iridium und den Bestrahlungsmöglichkeiten. Nach der Bestrahlung läßt man die Proben 6–12 Tage abkühlen und mißt dann die  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie zwischen 0,29 und 0,33 MeV, die von den einzelnen Proben (einschließlich Quarzhüllung) emittiert werden. Von den Meßwerten subtrahiert man jeweils den Meßwert der Blindprobe und stellt mit Hilfe der Eichproben eine Eichgerade auf, aus der man die Iridiumgehalte der Analysenproben bestimmt.

Bei Gehalten von 0,06–0,7  $\mu\text{g}$  Iridium in 500 mg  $\text{U}_3\text{O}_8$  bestrahlten wir die Proben 4 Std lang bei einem Fluß von  $1 \cdot 10^{13}$  Neutronen/cm<sup>2</sup> · sec im FR-2. Proben mit 0,6–13,1 ng Iridium in 500 mg  $\text{U}_3\text{O}_8$  wurden 5 Tage lang bei einem Neutronenfluß von  $1 \cdot 10^{13}$  Neutronen/cm<sup>2</sup> · sec bestrahlt.

### Ergebnisse

Die Zuverlässigkeit der durch die hier beschriebene Arbeitsmethode erhaltenen Analyseergebnisse prüften wir an einer Reihe von iridiumdotierten Uranoxidproben. Solche Proben mit steigenden, bekannten Iridiumgehalten sind nach der erwähnten Trennoperation unter gleichen Bedingungen bestrahlt worden. Die danach gefundenen Iridiumaktivitäten verhielten sich zueinander wie die eingesetzten Iridiummengen. Die experimentell gefundene lineare Beziehung zwischen Iridiumaktivität und gegebener Iridiummenge zeigt, daß mit Hilfe der beschriebenen Methode bei Vergleich mit einer Standardprobe zuverlässige Analysenergebnisse erzielt werden können. Die Reproduzierbarkeit ist besser als  $\pm 5\%$ . Iridiumgehalte von 10 ppb in Uranoxid können auf diese Weise verhältnismäßig einfach quantitativ bestimmt werden. Mit Hilfe der hier beschriebenen Methode bestimmten wir den Iridiumgehalt in Uranoxidproben, die in Iridiumgefäßen geglüht worden waren.

### Zusammenfassung

Sehr kleine Iridiumgehalte (10 ppb) in Uranoxid konnten durch Neutronenaktivierungsanalyse quantitativ bestimmt werden. Das Iridium wurde vor der Reaktorbestrahlung der Proben mit Hilfe des Anionenaustauschers Dowex 1 vom Uran abgetrennt und auf dem Austauscher bestrahlt. Nach einer Abklingzeit von 12 Tagen wurde die  $^{192}\text{Ir}$ -Aktivität der in Quarzampullen eingeschlossenen Bestrahlungsproben im Bohrkristall ohne chemische Aufarbeitung gemessen.

### Literatur

<sup>1</sup> KRAUS, K. A., and F. NELSON: Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 1955, Vol. 7, p. 118, 135. — <sup>2</sup> LEDDICOTTE, G. W.: NAS-NS/3045 USAEC (1961); The Radiochemistry of Iridium, p. 20. — <sup>3</sup> MEINKE, W. W.: Chemical Procedures Used in Bombardment Work at Berkeley, U.S. Atomic Energy Commission Report, AECD-2738 (1949). — <sup>4</sup> National Academy of Sciences, Washington DC: Nuclear Data Sheets. — <sup>5</sup> ÖRDÖGH, M., E. SZABO u. D. HEGEDUS: SM-55/110 (IAEA) 1964. — <sup>6</sup> PASCAL, P.: Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol. 19, p. 499. Paris: Masson & Cie. 1958. — <sup>7</sup> SEELMANN-EGGEBERT, W., u. G. PFENNIG: Nuklidkarte, 2. Aufl., 2. Nachdruck 1965, Kernforschungszentrum Karlsruhe. — <sup>8</sup> TRAVES, A., u. J. A. GALLIANO: SM-55/84 (IAEA) 1964. — <sup>9</sup> YULE, H. D.: Anal. Chem. **37**, 131 (1965).

Dr. H. RUF, Dr. A. v. BAECKMANN

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum, 75 Karlsruhe, Postfach