

KFK-339

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

Juli 1965

KFK 339

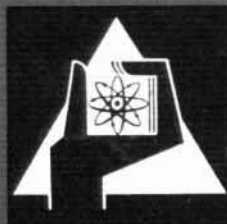
Institut für Radiochemie

Die radiochemische Ermittlung der Häufigkeit der Plutonium-Isotope
sowie die quantitative Bestimmung von Plutonium in Mikrogramm-Mengen

P. Wolf, J. Reinhardt

Gesellschaft für Kernforschung m. b. H.
Zentralbücherei

- 7. Okt 1965



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Juli 1965

K F K 339

Institut für Radiochemie

Die radiochemische Ermittlung der Häufigkeit
der Plutonium-Isotope sowie die quantitative
Bestimmung von Plutonium in Mikrogramm-Mengen ⁺)

von

Peter Wolf und Johann Reinhardt

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG mbH., KARLSRUHE

⁺) Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung, mbH., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein Verfahren beschrieben, wie die Isotopen-Häufigkeit in Plutonium-Proben bei bekanntem Plutonium-Gehalt radiochemisch ermittelt werden kann, wenn eine Probe von mindestens 50 μg Plutonium zur Verfügung steht.

Ist die Isotopen-Häufigkeit radiochemisch bestimmt worden, dann kann der Plutonium-Gehalt jeder weiteren Probe (derselben Charge) radiochemisch im Mikrogramm-Maßstab mit einer Genauigkeit von $\pm 1,5\%$ bestimmt werden. Zu dieser Bestimmung ist eine Mindestplutoniummenge von 2 μg in der Analysen-Probe erforderlich.

Einleitung

Die prozentuale Isotopen-Zusammensetzung des in Reaktoren erbrüteten Plutoniums ist abhängig von der Bestrahlungszeit des Kernbrennstoffes, dessen Zusammensetzung und vom Typ des Reaktors¹⁾. Mit zunehmender Bestrahlungszeit des Kernbrennstoffes werden außer Pu-239 in wachsenden Mengen auch Pu-Isotope höherer Massenzahlen sowie Pu-238 gebildet. Beim β^- -Zerfall des Pu-241 entsteht ferner als Tochternuklid Americium-241, da Pu-241 relativ kurzlebig ist, in solchen Mengen, daß sie bei der α - und β -Zählung zur Pu-Bestimmung nicht zu vernachlässigen sind.

In Tabelle 1 sind die Kerneigenschaften der durch Bestrahlung im Reaktor erzeugten Plutonium-Isotope und ihrer Folgeprodukte zusammengestellt²⁾; aus Abb. 1 ist der Aufbau schwerer Elemente bei der Bestrahlung von U-235 und U-238 zu ersehen³⁾.

Je nach Neutronenspektrum, Fluß, Bestrahlungs-, Trenn- und Abklingzeit ist der Anteil der Isotope der Transuran-Elemente in der Probe verschieden groß, so daß im Einzelfall zu entscheiden ist, ob eine meßtechnische Berücksichtigung erforderlich bzw. eine radiochemische Abtrennung nicht zu umgehen ist.

A. Prinzip der Analyse

1. Durch α -Zählung wird die Gesamt- α -Aktivität (Pu-238 + 239 + 240 + 242 + Am-241 + evtl. vorhandener Cm-Isotope) ermittelt.
2. Durch α -Spektrometrie der Probe wird die Isotopen-Häufigkeit bzw. der Aktivitätsanteil von Pu-242, Pu-239+240, Pu-238+Am-241, Cm-242 bestimmt.
3. Der Plutonium-Gehalt der Probe wird durch eine spektrophotometrische Bestimmung mit Arsenazo-III ermittelt.
4. Durch Anionenaustausch werden die Pu-Isotope von den schweren Elementen getrennt.
- 4a. Der Pu-238-Anteil wird durch α -Spektrometrie,
- 4b. der Pu-241-Anteil durch β -Zählung bestimmt.
5. Auswertung der Ergebnisse.

B. Arbeitsvorschriften

B.1. Messung der Gesamt- α -Aktivität

1. Die Lösung der Pu-Probe wird in einen geeichten Meßkolben überführt und mit 1,0 N HNO₃ von 20,0 \pm 0,1°C bis zur Marke aufgefüllt. Meßkolben von 10, 25, 50 oder 100 ml je nach Pu-Gehalt.
2. Mit einer 0,1 ml-Pipette werden mehrere Proben von etwa 0,01 bis 0,1 ml (Menge hängt ab von der α -Aktivität) entnommen, auf Zähl-schälchen aus Edelstahl getropft und gewogen. Die α -Aktivität (ca. 5-10 Proben) soll je Probe etwa 10⁵ Ipm betragen. Die Meßschälchen stehen in Wägegläschen; sie sind nach dem Pipettieren sofort zu verschließen.
3. Die Proben werden mit einer IR-Lampe vorsichtig getrocknet und anschließend in einem Spiegelbrenner 1/2 bis 1 min geglüht. Eine Trocknungszeit von 10-15 min ist einzuhalten! Die Schälchen sollen nicht verzundern, sondern nur schwach anlaufen.
4. Anschließend wird die α -Aktivität in eine 2 π -Anordnung mit Methandurchflußzähler gemessen. Es wird mit Impulsvorwahl (10⁵) gearbeitet; ein U-233-Standard wird nach je 2 Proben ebenso gemessen. U-233-Standard siehe C.

B.2 α -Spektrometrie der Probe

1. Eine Probe der Analysen-Stammlösung wird in ein 25 ml-Becherglas überführt, das 4-5 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung enthält. Die Probe soll etwa 10^6 Zpm enthalten.
2. Es werden 2 Tropfen Kontrastindikator zugegeben und mit NH_4OH versetzt bis der Indikator gerade nach Grün umschlägt. Kontrastindikator: Methylrot-Methylenblau 4:1, 0,1 %ig in Alkohol.
3. Mit 1 M HCl wird die Lösung auf einen pH-Wert von ca. 1,5 gebracht. Spez.-Indikator-Papier "MERCK" pH 0,5 - 5.
4. Die Elektrolysierereinrichtung wird vorbereitet. Gerätebeschreibung: C. Abb. 2a
5. Die Lösung wird in das Elektrolysier-Gefäß gegossen, die Netzanode eingeführt und der Rührmotor eingeschaltet. Elektrolysiergefäß mit Plexiglasdeckel fest verschließen!
6. Es wird etwa 2 Stunden mit einer Stromdichte von 250 mA/cm^2 elektrolysiert.
7. Der Rührer wird abgeschaltet und ohne Stromunterbrechung 5 ml NH_4OH (konz.) zur Lösung gegeben, noch einmal kräftig gerührt und der Strom abgeschaltet. Eine Stromunterbrechung in diesem Stadium führt zur Wiederauflösung des abgeschiedenen Niederschlages.
8. Die Anode wird entfernt, die Lösung zum α -aktiven Abfall gegossen und die Zelle demontiert.
9. Die Platin-Kathode wird mit Kleenex vorsichtig abgetupft, in einen kalten Spiegelbrenner eingelegt und nach langsamem Anheizen 5 min geglüht.
10. Das so vorbereitete Präparat wird auf einen Plexiglasträger montiert und ein α -Spektrum im Energie-Bereich von 4,8 bis 6,2 MeV aufgenommen. Das Spektrum wird geschrieben und die Impulszahlen ausgedruckt.

B.3 Spektrophotometrische Bestimmung des Plutonium-Gehaltes mit Arsenazo-III^{*)} 4)

1. 250 mg Arsenazo-III (gut getrocknet) werden in einigen ml verd. NaOH (pH=10) aufgelöst und mit harnstoffhaltiger HNO_3 (1 g Harnstoff/100 ml) neutralisiert (pH 6-7). A-III: 2,7-bis-(2-Arsenobenzolazo)-1,8-dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure. Die bei der Analyse verwendete HNO_3 soll immer harnstoffhaltig sein.
2. Die Lösung wird in einem 25 ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt.
3. Ein Aliquot der Pu-Probe, die 2-40 μg Pu enthalten darf, wird mit einer geeichten Pipette in einen 25 ml-Meßkolben einpipettiert und mit 2-3 ml HNO_3 (8 M) versetzt.

*) Eine ausführliche Beschreibung der Bestimmungsmethode erschien im Internen Technischen Bericht RCH-Mikroanalyse 65 - 3.

4. Zu dieser Lösung wird genau 1 ml Arsenazo-III-Lösung (aus (2)) gegeben und mit 5 M HNO_3 bis zur Marke aufgefüllt.
5. Die Herstellung der Blindlösung erfolgt gleichfalls nach obiger Vorschrift.
6. Anschließend wird die Extinktion der Analysenlösung gegen die Blindlösung im ZEISS-Spektralphotometer bei 665 nm in 1- oder 5-cm-Küvetten gemessen.
7. Die Plutonium-Konzentration der Lösung wird aus einer Eichkurve (die mit Eich-Plutonium NBS-Standard 949 aufgenommen werden kann) ermittelt oder aus dem molaren Extinktionskoeffizienten des Plutonium-Arsenazo-III-Komplexes (136 000) errechnet.

B.4 Abtrennung des Plutoniums von schweren Elementen durch Anionenaustausch

1. Eine Ionen-Austauschersäule mit den in Abb. 2b angegebenen Maßen wird mit Dowex 1 x 2, 50 - 100 mesh beschickt und in der Reihenfolge: HNO_3 (8 M), NH_4NO_3 (gesättigt), HNO_3 (8 M) gut gewaschen. Die Säule kann infolge ihrer Konstruktion nicht trockenlaufen.
2. Ein Aliquot der Pu-Probe wird bei geschlossenem Ablaufhahn in den Fülltrichter gegeben und mit 1-3 ml HNO_3 geeigneter Konzentration vermischt, um eine Acidität von ca. 7-8 M HNO_3 zu erhalten. Aktivität ca. 10^7 Zpm/0,1 - 1 ml. Umrühren mit einem dünnen Glasstab.
3. Der Ablaufhahn wird so weit geöffnet, daß ein Durchlauf von 4-5 Tropfen (0,2 - 0,25 ml) pro min erreicht wird.
4. Es wird mit 30 ml HNO_3 (8 M) gewaschen, die Waschflüssigkeit wird zum α -aktiven Abfall gegeben.
5. Die Säule wird dann mit 10 ml 0,25 M HNO_3 bei einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen pro min eluiert.
6. Das Eluat wird in einem 10 ml-Meßkolben aufgefangen.

B.4a Bestimmung des Pu-238-Anteils der Probe

1. Ein Aliquot des Eluats B.4 (6) wird zur elektrolytischen Abscheidung eingesetzt. Schritte B.2, 1-9 werden wiederholt. 0,1 - 1 ml. Die Elektrolysezelle vorher gründlich reinigen! (α -Wischtest!)
2. Das vorbereitete Präparat wird auf einen Plexiglasträger montiert und ein α -Spektrum im Energiebereich von 4,8 bis 5,6 MeV aufgenommen.

B.4b Bestimmung des Pu-241-Anteils durch β -Zählung

1. Ein Aliquot des Eluats B.4 (6) wird auf einem Zählschälchen eingetrocknet und eine Probezählung im β -Plateau der Zählordnung durchgeführt. 0,01-0,1 ml. Diese Maßnahme empfiehlt sich zur Abschätzung der zu erwartenden β -Aktivität.
2. Danach werden 5 Proben (10^4 bis $2 \cdot 10^5$ Imp(β)) aus dem Eluat abgenommen, mit der IR-Lampe getrocknet und schwach gegläht.
3. Anschließend wird in einer 2π -Anordnung im Methandurchflußzähler zuerst die α -Aktivität gegen einen U-233-Standard im α -Plateau und darauf die β -Aktivität gegen denselben Standard und außerdem gegen einen Tritium-Standard im β -Plateau gemessen. Es wird mit Impulsvorwahl 10^5 bzw. 10^6 gearbeitet. Charakteristik der Methan-sonde Abb. 5. Tritium-Standard siehe C.

B.5 Auswertung der Ergebnisse

1. Aus der α -Zählung (B.1) erhält man im Vergleich mit dem Absolut-Standard U-233 die Gesamt- α -Zerfallsrate (Pu-238+239+240+242+Am-241 + evtl. vorhandener Cm-Isotope).
2. Das α -Spektrum (I) der Gesamtprobe erlaubt es, die in (1) gemessene α -Aktivität einzelnen Isotopen oder Isotopengemischen zuzuordnen:
Pu-242 : 4,86, 4,9 (MeV); Pu-239+240 : 5,11-5,16;
Pu-238+Am-241 : 5,45-5,5; Cm-242 : 6,07, 6,11.
Da eine unterschiedliche Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors für diesen Energiebereich vernachlässigt werden kann, lassen sich die prozentualen Anteile der einzelnen Gruppen durch Summierung aller Peaks und Division durch die Impulszahl eines einzelnen Peaks errechnen.

3. Nach der Ionenaustausch-Abtrennung der Transplutonium-Elemente fehlen im α -Spektrum (II) die Am- und Cm-Peaks. Aus der Subtraktion beider Spektren läßt sich der prozentuale Pu-238- und Am-241-Anteil berechnen. (Abb. 3a und 3b).
4. Der Pu-241-Anteil wird folgendermaßen ermittelt:
Die Messung des U-233-Standards im α - und β -Plateau dient zur Feststellung der Erhöhung der α -Zählrate infolge Spannungssteigerung am Detektor (siehe Abb.5). Diese Erhöhung der α -Zählrate wird, da sie für die Pu-Isotope (238,239,240,242) proportional ist, von der "scheinbaren" β -Zählrate subtrahiert und aus den verbleibenden β -Impulsen mittels des Tritium-Eichstandards die Zerfallsrate des Pu-241 bestimmt. Die α -Zerfallsrate dieses Meßpräparates wird ebenfalls aus seiner α -Aktivität durch Vergleich mit der α -Aktivität des U-233-Standards berechnet.
5. Aus der spektrophotometrischen Bestimmung ist der Plutonium-Gehalt der Probe bekannt.
6. Aus dem Plutonium-Gehalt und dem α/β -Verhältnis (4) wird der Pu-241-Anteil berechnet.
7. Von der α -Zerfallsrate (genormt auf 1 μ g Einwaage) wird der α -Prozentanteil der Isotope Pu-238 und Pu-242 abgezogen.
8. Die α -Restaktivität, die dem Gemisch Pu-239 + Pu-240 zugeordnet ist, wird auf den Restgehalt bezogen, z.B. mittels eines Diagramms (Abb.4) oder rechnerisch. Daraus wird das Verhältnis Pu-239/Pu-240 bekannt.

Tabelle 2 zeigt das Berechnungsschema in Tabellenform.

C. Geräte, Reagenzien und Standards.

a) Geräte

Elektrolyse-Gefäß (EG) (Abb. 2a)

Das Elektrolyse-Gefäß wurde wegen seiner guten Dekontaminierbarkeit und Durchsichtigkeit aus Plexiglas gearbeitet. Das eigentliche EG besteht aus einem Drehkörper, der oben offen ist, sich innen nach unten konisch verjüngt und im Boden des Gefäßes mit einer Bohrung von 8 mm endet. Am unteren Ende der Bohrung wurde ein wulstiger Rand von 1 mm Höhe und etwa 2 mm Breite angearbeitet. Das Gefäß ist am unteren Drittel mit einem Außengewinde (M 40 x 1,5) versehen. Als Schutz gegen Verspritzen der Lösung infolge Gasbildung wurde ein Deckel aus Plexiglas verwendet, der in der Mitte eine Bohrung zur Durchführung der Anode besitzt und während der Elektrolyse das Gefäß verschließt.

Den Boden des Gefäßes bildet ebenfalls ein Plexiglas-Drehkörper mit einem Innengewinde, das am Ende hinterdreht ist. In den Boden wurde eine Kupferplatte von 2 mm Stärke eingearbeitet und diese mit Araldit fest mit der Wandung verklebt. Von der Unterseite der Kupferplatte führt ein elektrischer Kontakt zu einer Steckbuchse, die in den Boden seitlich eingeschraubt und mit Araldit verklebt ist.

Elektrolyse

Ein rechteckiges Stück Platin-Blech von 0,05-0,1 mm Stärke wird zentriert auf die Kupferplatte des Bodens des EG gelegt, das EG mit dem Boden verschraubt, daß die Wulst der Bohrung das Pt-Blech fest auf die Kupferunterlage drückt. Nach dem Einbringen der zu elektrolysierenden Lösung wird die Stromverbindung hergestellt, und zwar das Pt-Blech als Kathode, der netzförmige, aus Pt-Draht (0,5 mm \emptyset) bestehende Rührer als Anode geschaltet. Während der Elektrolyse wird der Rührer mit ca. 15 UpM bewegt.

Meßanordnung für die α -und β -Zählung

TELEFUNKEN - Zählgerät

Digitaler Strahlungsmeßplatz MS Str. 610/2 mit TELEFUNKEN-Methandurchflußzähler MSMD 632/2 und dazu angepaßtem FH-Probenwechsler FH 411. (Charakteristik des TELEFUNKEN-Methandurchflußzählers Abb. 5.)

Meßanordnung für die α -Spektrometrie

Detektor

Oberflächen-Sperrschichtzähler (Ortec) in Vakuum-Kammer.

Verstärker

Ladungsempfindlicher Vorverstärker (Ortec)
Linearverstärker mit Fensterverstärker (Ortec)

Spektrometer

Nuclear-Data-512-Kanal-Spektrometer

Zählschälchen

Die Zählschälchen bestehen aus Edelstahl (0,5 mm stark). Der Durchmesser der Schälchen beträgt 29 mm, die Höhe des Randes 3 mm. In der Mitte der Schälchen befindet sich eine halbkugelförmige Vertiefung, die einen Durchmesser von 15 mm und eine Tiefe von 3 mm hat.

Ionenaustauschsäule

Die Ionenaustauschsäule ist aus Pyrex gefertigt. Die Abmessungen sind aus Abb. 2b ersichtlich.

Spektrophotometer

ZEISS PMQ II, 1- und 5-cm Küvetten.

Normale Laborausrüstung, geeichte Meßkolben und Pipetten.

Die Wägungen wurden auf einer METTLER - Waage B 6 GD durchgeführt.

b) Reagenzien

Es wurden Reagenzien der Firma MERCK, AG., Darmstadt, (p.A.) verwendet. Arsenazo-III wurde von uns synthetisiert.

c) Standards

U - 233

Eine U-233-Lösung wurde elektrolysiert und durch α -Spektrometrie geprüft, ob radiochemisch reines U-233 vorliegt. (Vielfach enthält das U-233 noch U-232 aus einem (n, 2n)-Prozeß.)

20 bis 100 mg der Lösung (etwa $5 \cdot 10^4 - 10^5$ Ipm) wurden in einem Edelstahlschälchen eingedunstet und schwach gegläht.

Der Uran-Gehalt der Lösung wurde durch Spektrophotometrie nach der Dibenzoyl-Methanmethode⁵⁾ mehrmals bestimmt.

Tritium

0,02 bis 0,05 ml ($5 \cdot 10^4 - 10^5$ Ipm) methanolischer Lösung der Verbindung 16-Methylen-prednisolon(6,7- ^3H), die kein ^3H mehr austauschte, und gegen einen Absolut-Standard (Amersham) geeicht war, wurden in einem Edelstahl-schälchen eingedunstet und bei 60°C getrocknet.

D. Analysenbeispiel; Zeitplan

Es wurde eine Plutonium-Probe des Standards NBS 949 untersucht. Die Substanz war laut Zertifikat chemisch rein; Verunreinigungen wurden mit ca. 200 ppm angegeben, der Plutonium-Gehalt mit $99,97 \pm 0,03 \%$. Das Atomgewicht betrug 239,11.

Im März 1961 enthält diese Probe 126 ppm Americium-241; die jährliche Zuwachsrate infolge Zerfalls des Pu-241 wurde mit etwa 150 ppm angegeben.

1. Messung der α -Zerfallsrate

a) U-233-Standards (Die Gewichtsangabe bezieht sich auf den U-233-Gehalt von ca. 0,08 ml Lösung)

	<u>μg</u>	<u>min/10⁵ Ipm</u>	<u>Ipm</u>	<u>Ipm/μg</u>	
U 1	7,933	1,279	78 180	9 856	
U 2	7,591	1,334	74 960	9 875	
U 3	7,671	1,321	75 700	9 869	s = \pm 0,3 %
U 4	7,638	1,335	74 910	<u>9 807</u>	
			Mittel	9 852	W = 46,9 %

b) Plutonium-Probe (Die Gewichtsangabe bezieht sich auf den Pu-Gehalt von ca. 0,02 ml Lösung (gemäß Einwaage))

	<u>μg</u>	<u>min/10⁵ Ipm</u>	<u>Ipm</u>	<u>Ipm/μg</u>	
Pu 1	2,115	0,6105	163 800	77 450	
Pu 2	2,332	0,557	179 570	76 990	s = \pm 0,27 %
Pu 3	2,047	0,640	156 300	<u>76 330</u>	
			Mittel	76 920	

Bei W = 47,9 % : 164 000 α -Zerfälle/ μg Einwaage.

2. α -Spektrometrie I

Das α -Spektrum wurde wie in B.2 beschrieben aufgenommen. Abb.3a zeigt das geschriebene Spektrum. Pu-242 und Cm-Isotope waren nicht vorhanden. 5,9 % der Gesamt- α -Zerfälle sind im Peak bei 5,45 - 5,5 MeV enthalten (Pu-238 + Am-241).

3. α -Spektrometrie II

Am-241 wurde wie in B.4 beschrieben durch Anionenaustausch vom Plutonium abgetrennt. Das Pu-Eluat wurde zur Elektrolyse eingesetzt und anschließend das α -Spektrum II aufgenommen (Abb.3b). Der Pu-238-Peak (5,45; 5,5 MeV) enthält 1,9% der α -Aktivität des Pu-238/239/240-Gemisches.

4. Messung der α -und β -Zerfallsrate des Plutoniums

Aus dem Pu-Eluat des Ionenaustausches wurden geeignete Meßpräparate hergestellt und im α -und β -Plateau gegen einen U-233-und Tritium-Standard gemessen.

Mittel der Messungen:

	α -Plateau <u>I_{pm}</u>	β -Plateau <u>I_{pm}</u>	³ H(0,1 ml = 0,317 μ C) <u>I_{pm}</u>
U-233	69 700	98 100	1,06 $\cdot 10^5$
Pu	34 750	111 000	$W_B = 15,07 \%$

Berechnung der Erhöhung der α -Zählrate im β -Plateau:

$$69\ 700/98\ 100 = 34\ 750/X \quad X = 48\ 800$$

Berechnung der β -Zählrate des Pu-241:

$$111\ 000 \cdot 48\ 800 = 62\ 200\ \text{Ipm} : W = 15,07 \%$$

$$= 413\ 000\ \text{Zpm} = \underline{1,632 \cdot 10^{-3} \mu\text{g Pu-241}}$$

Berechnung der α -Aktivität dieses Meßpräparates:

$$34\ 750\ \text{Ipm bei } W = 46,9 \% = \underline{74\ 100\ \text{Zpm (Pu-238+239+240)}}$$

5. Spektrophotometrie

1 ml (1,06 g) der Stammlösung wurde mit 5 M HNO_3 auf 25 ml verdünnt und aus dieser Lösung 3 Bestimmungen mit Arsenazo-III durchgeführt.

1 ml der Stammlösung enthielt 105,6 μg Plutonium. (Die Einwaage betrug 10,562 mg/100 ml Lösung.)

6. Berechnung des Pu-241-Gehaltes

Aus 1.b wurde ermittelt, daß 164 000 α -Zerfälle auf 1 μg Einwaage gemessen werden. 3,93 % der α -Zerfälle sind dem Am-241 zugeordnet.

Die Subtraktion ergibt 157 550 α -Zpm/ μg Plutonium. (Der Gewichtsanteil des Am-241 ($9 \cdot 10^{-4}$ μg) kann vernachlässigt werden.)

Das Meßpräparat in (4) enthielt 74 100 Zpm (α) entsprechend 0,470 μg auf die Einwaage bezogen.

Die Absolut-Zählung für Pu-241 ergab $1,632 \cdot 10^{-3}$ μg . Der Pu-241-Gehalt beträgt danach 0,347 Gew.-%.

7. Der Plutonium-Gehalt der α -Restaktivität für Pu-239 + Pu-240 errechnet sich durch Subtraktion der prozentualen Gewichtsmenge des Pu-238, die aus dem prozentualen α -Aktivitätsanteil hervorgeht:

$$157\ 550 - 3\ 100\ \text{Zpm}/\mu\text{g} (-1,97\ \%) = 154\ 450\ \text{Zpm}/\mu\text{g}\ \text{Pu-239/240.}$$

(3100 Zpm Pu-238 entsprechen $8,35 \cdot 10^{-5}$ μg = 0,0084 %. Der Gewichtsanteil des Pu-238 kann daher bei der Berechnung vernachlässigt werden.)

8. Das Verhältnis Pu-239/Pu-240 läßt sich aus dem Diagramm (Abb.4), das der Ermittlung der spezifischen Aktivität eines Pu-239-240-Gemisches dient, zu 94,9/5,1 ablesen.

Unter Berücksichtigung des Pu-241-Anteiles von 0,347 Gew.-% errechnet sich die Isotopenhäufigkeit des untersuchten Plutoniums zu:

						<u>P r o b e :</u>	
Pu-238	0,008	Gew.-%	x	238,0495	=	0,019043	
Pu-239	94,56	"	x	239,05216	=	226,047722	
Pu-240	5,085	"	x	240,05397	=	12,206744	
Pu-241	0,347	"	x	241,05671	=	<u>0,836466</u>	
							239,109975

Die Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den aus dem angegebenen Atomgewicht zu errechnenden Verhältniszahlen (siehe Probe).

Zeitbedarf für die Analysen

Der Zeitbedarf beträgt etwa 8 Stunden (ausgenommen α -Spektrometrie). Um eine genaue Bestimmung des Pu-242 zu gewährleisten, empfiehlt es sich, ein α -Spektrum über Nacht aufzunehmen. Der Analysenzeitplan (Tab.3) trägt diesem Umstand Rechnung.

Über die Genauigkeit der radiochemischen Mikro-Bestimmung läßt sich keine allgemein gültige Angabe machen, da für diese Art der Analyse eine vorherige Isotopenhäufigkeits-Bestimmung notwendig ist und diese von der Unsicherheit der Halbwertszeiten und dem jeweiligen Prozentgehalt der einzelnen Isotope an der Gesamtmenge des Plutoniums abhängig ist. Für die Nuklide wie Pu-238 und Pu-241 mit hoher spezifischer Aktivität ist die Genauigkeit der Isotopenhäufigkeits-Bestimmung zweifellos größer als für Pu-242 und besonders im Falle des Pu-238 einer massenspektrometrischen Bestimmung überlegen.

Als Maß für die Genauigkeit wird die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse in Übereinstimmung mit makroanalytischen Methoden angesehen; sie war bei den vorliegenden Bestimmungen besser als $\pm 1,5$ %.

Literatur

- 1) Blomeke, J.O. ORNL 2126
- 2) Seelmann-Eggebert, W., Pfennig, G., Radionuklid-Tabellen, herausgegeben vom Bundesministerium für wiss. Forschung
- 3) Peterson, S. und Wymer, R.G., Chemistry in Nucl.Technol. Addison-Wesley Publ.
- 4) Nemodruk, A.A., ZH.Analit.Khim. 18, 333, 1963
- 5) Francois, C.A., A.Chem. 30, 50, 1958

Herrn Professor Dr. W.Seelmann-Eggebert danken wir für die Unterstützung und Diskussion dieser Arbeit.

Nuklid	H W Z	Strahlenenergie (MeV) und Häufigkeit	Tochter- Nuklid	Spez. Akt. (Zpm/ μ g)
Pu-238	86,4 a	α_0 5,50 (72 %) α 5,45 (28 %) 5,35 (0,1%)	U-234	$3,72 \cdot 10^7$
Pu-239	$2,441 \cdot 10^4$ a	α_0 5,15 (72,5 %) α 5,13 (16,8 %) 5,10 (10,7 %)	U-235 ^m	$1,36 \cdot 10^5$
Pu-240	$6,58 \cdot 10^3$ a	α_0 5,16 (76 %) α 5,12 (24 %) 5,01 (0,1%)	U-236	$5,03 \cdot 10^5$
Pu-241	13,0 a	β_0^- 0,021 (100 %) α 4,89 (1,8 $\cdot 10^{-3}$ %) 4,85 (5 $\cdot 10^{-4}$ %)	Am-241	$2,53 \cdot 10^8$
Pu-242	$3,8 \cdot 10^5$ a	α_0 4,90 (74 %) 4,85 (26 %)	U-238	$8,66 \cdot 10^3$
Am-241	458 a	α_0 5,54 (0,39 %) α 5,48 (85 %) 5,44 (12,8 %) 5,39 (1,7 %)	Np-237	$7,19 \cdot 10^6$
Am-242 ^m	152 a	α 5,52 (0,48 %) I (99,52 %)		$2,16 \cdot 10^7$
Am-242	16,01 h	β_0^- 0,67 (34 %) β 0,63 (50 %) K (16 %)	Cm-242	$1,80 \cdot 10^{12}$
Cm-242	162,5 d	α_0 6,11 (73,7 %) α 6,07 (26,3 %) 5,97 (0,04 %)	Pu-238	$7,37 \cdot 10^9$
Cm-243	28 a	α_0 6,06 (1 %) α 5,78 (73 %) 5,74 (11,5 %) 5,99 (5 %) 6,05 (5 %) 5,68 (1,5 %)	Pu-239	$1,17 \cdot 10^8$

Tabelle 1: Kerneigenschaften der durch Bestrahlung im Reaktor erzeugten Plutonium-Isotope und einige ihrer Folgeprodukte.

Art der Messung oder Berechnung	Pu ²³⁹	Pu ²⁴⁰	Pu ²³⁸	Am ²⁴¹	Pu ²⁴¹	Pu ²⁴²	Cm ²⁴²	Ergebnis
(1) α-Zählung (gesamt)	+					+		α-Zerfallsrate der Probe
(2) α-Spektrometrie I	+		+			+	+	% α-Aktivität in Gruppen
(3) Ionenaustausch α-Spektrometrie II	+		+	+		+	---	% α-Aktivität des Pu in Gruppen
(4) α/β-Zählung des Pu	+			---	+	+	---	Verhältnis α/β Pu ²⁴¹ -Gehalt
(5) Spektrophotometrie	+			---	+		---	Plutoniumgehalt
(6) Berechnung des Pu ²⁴¹ -Gehaltes aus (4) u.(5)				---	+		---	% Pu ²⁴¹
(7) α-Zerfallsrate/μg - (%(α)Pu ²³⁸ + %(α)Pu ²⁴²)	+		---	---	---	---	---	α-Zerfälle (Pu ²³⁹ +Pu ²⁴⁰)
(8) Berechnung des Pu ²³⁹ /Pu ²⁴⁰ -Verhältnisses aus Abb.4	+	+	---	---	---	---	---	Pu ²³⁹ /Pu ²⁴⁰

Tabelle 2: Berechnungsschema

Stunden	Analytische Arbeiten		
1	Vorbereitungen		
2	5-10 Zählpräparate trocknen und verglühen	Ionenaustauschsäule beschicken Waschen mit 30 ml 4 Tropfen/min = 150 min	Elektrolyse der Probe α -Spektroskopie I (kurz)
3	Zählen gegen U-Standard: 20 min/Präparat + 5 x Standard = 300 min		Arsenazo-III-Bestimmung
4		Eluieren mit 10 ml 2 Tropfen/min = 100 min	
5	-----		
6	α/β -Zählung des Pu-Eluats.	← →	Elektrolyse des Pu-Eluats α -Spektrometrie II (40 mi
7	5 Präparate gegen U- und T-Standards: 30 min/Präparat = 150 min		
8			Wiederholung der α -Spektrometrie I (lang)
9	-----		
10-21			Wiederholung der α -Spektrometrie I (lang)
	Auswertung		
22			
23			

Tabelle 3: Analysenzeitplan

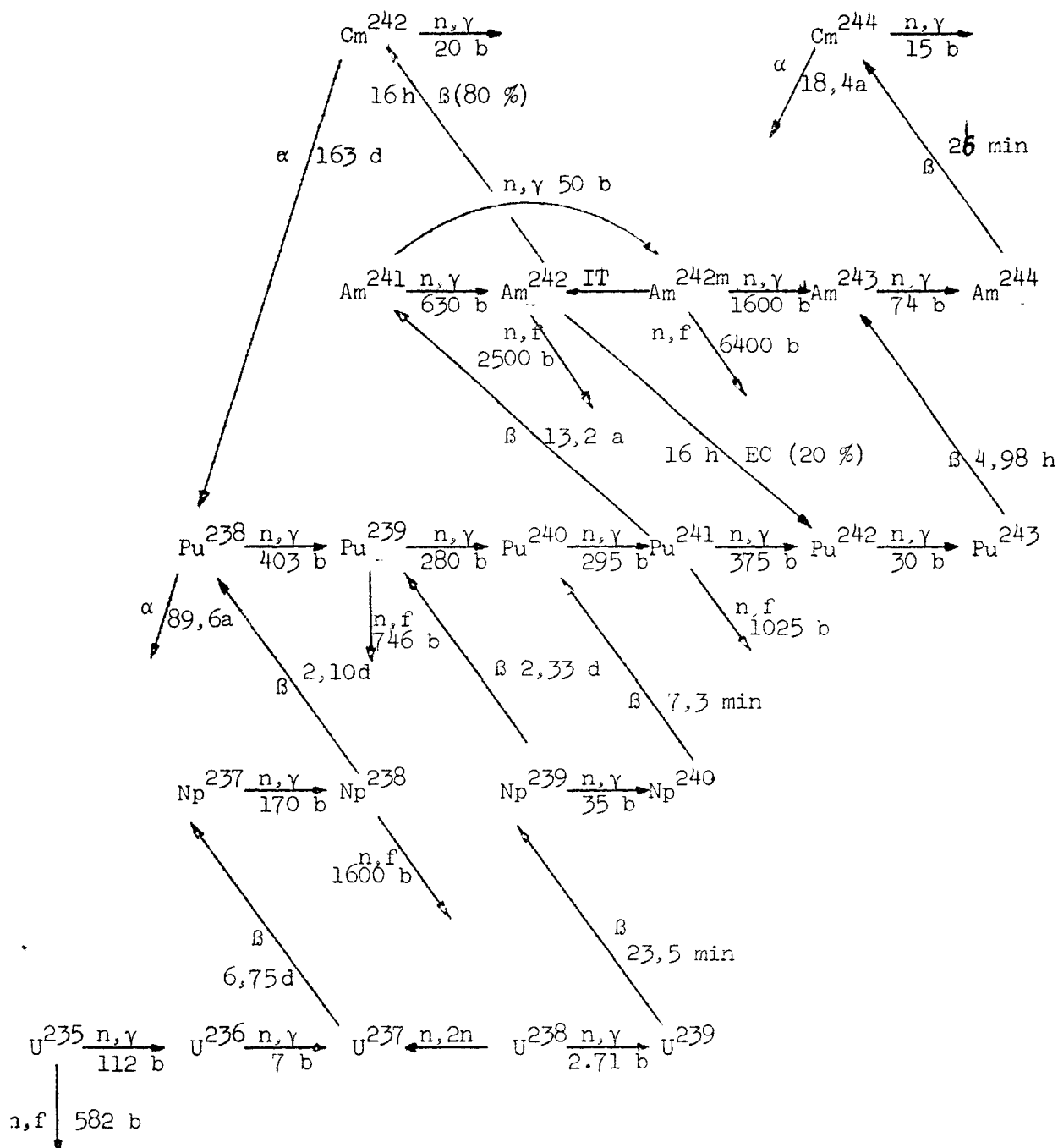


Abb. 1: Aufbau schwerer Elemente bei der Bestrahlung von U-235 und U-238

Abb. 2a: Elektrolyse-Gefäß

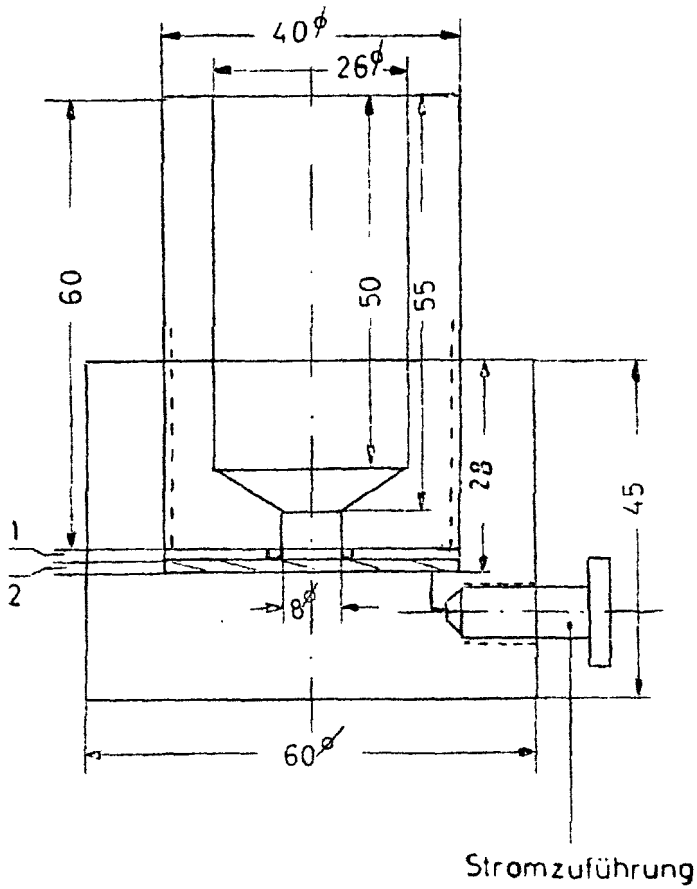


Abb. 2b: Ionenaustauschsäule

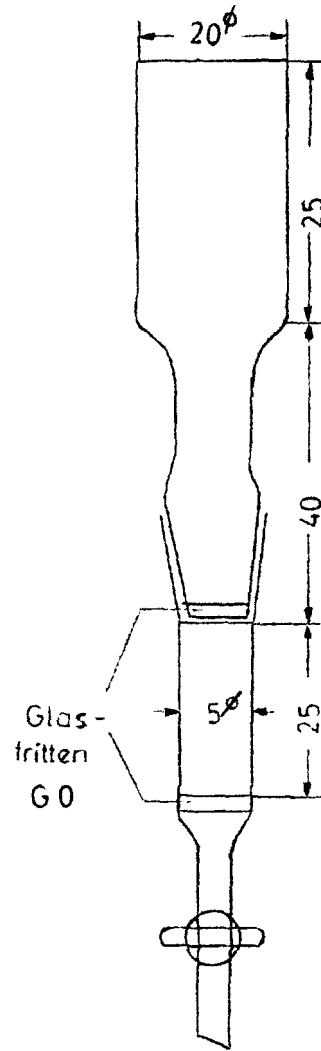


Abb. 4: Diagramm zur Ermittlung der spez. Aktivität eines Pu-239/Pu-240-Gemisches

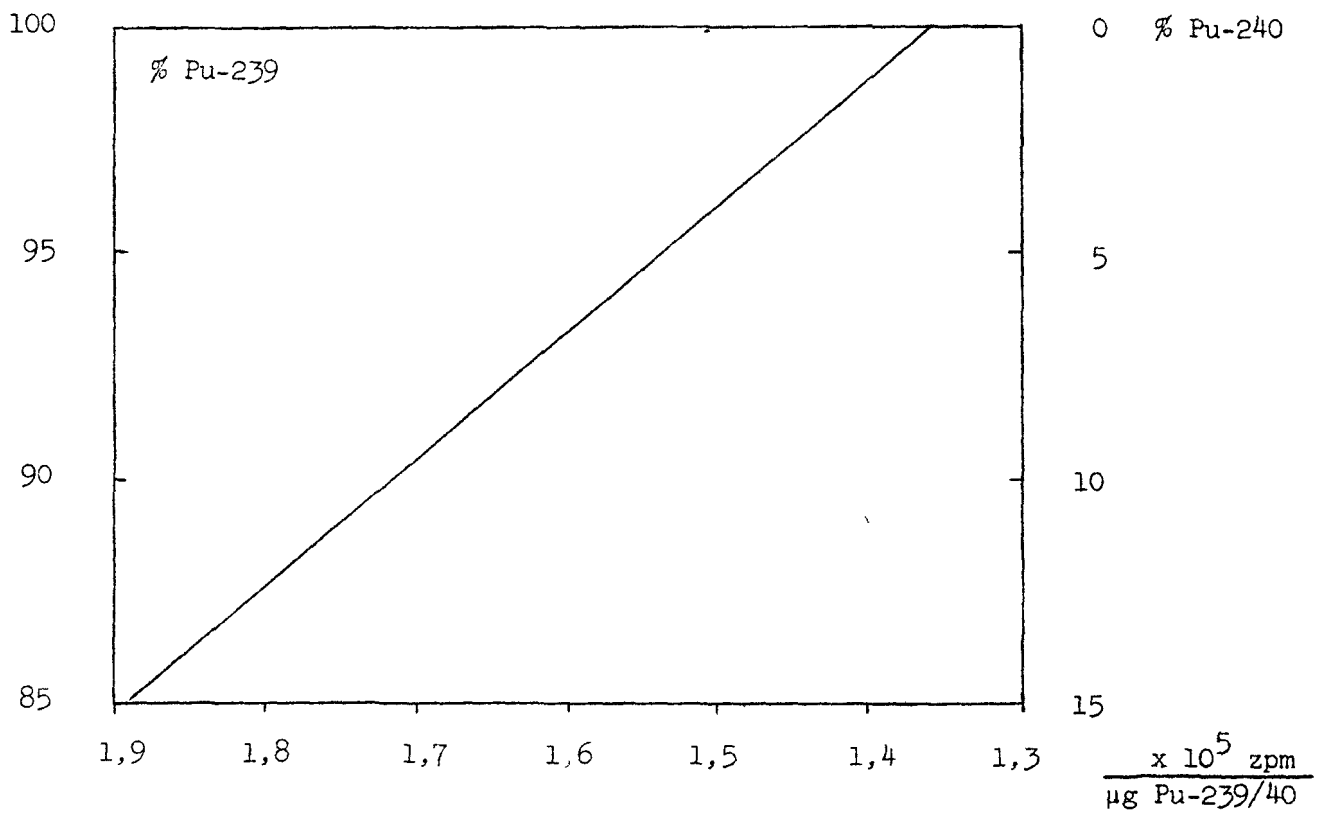


Abb. 3a: α -Spektrum eines Pu-238+239+240/Am-241-Gemisches

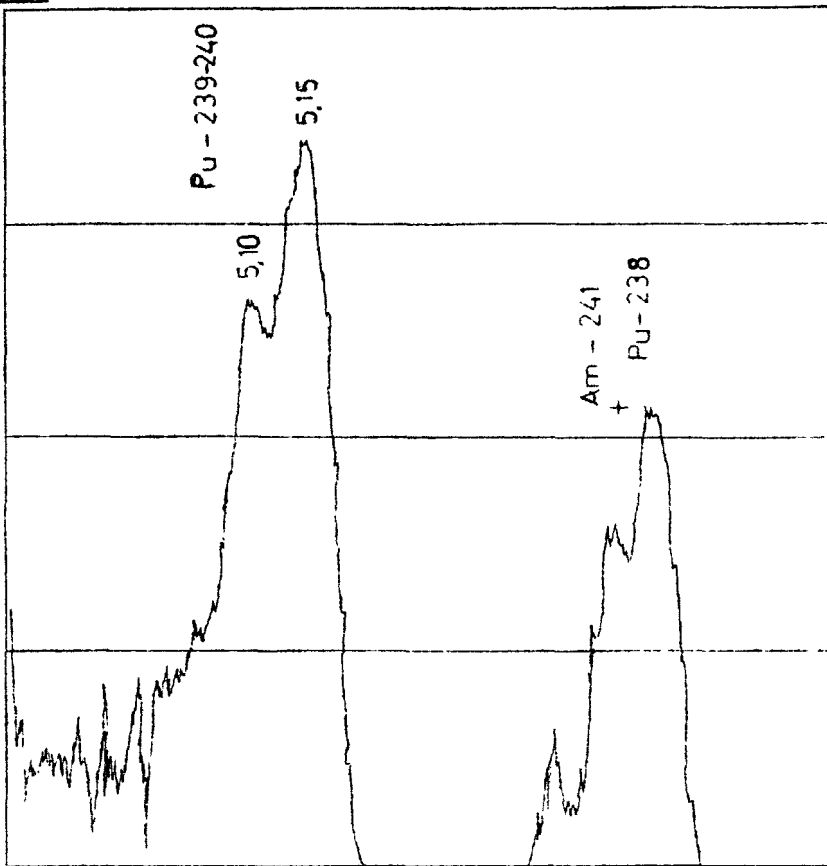
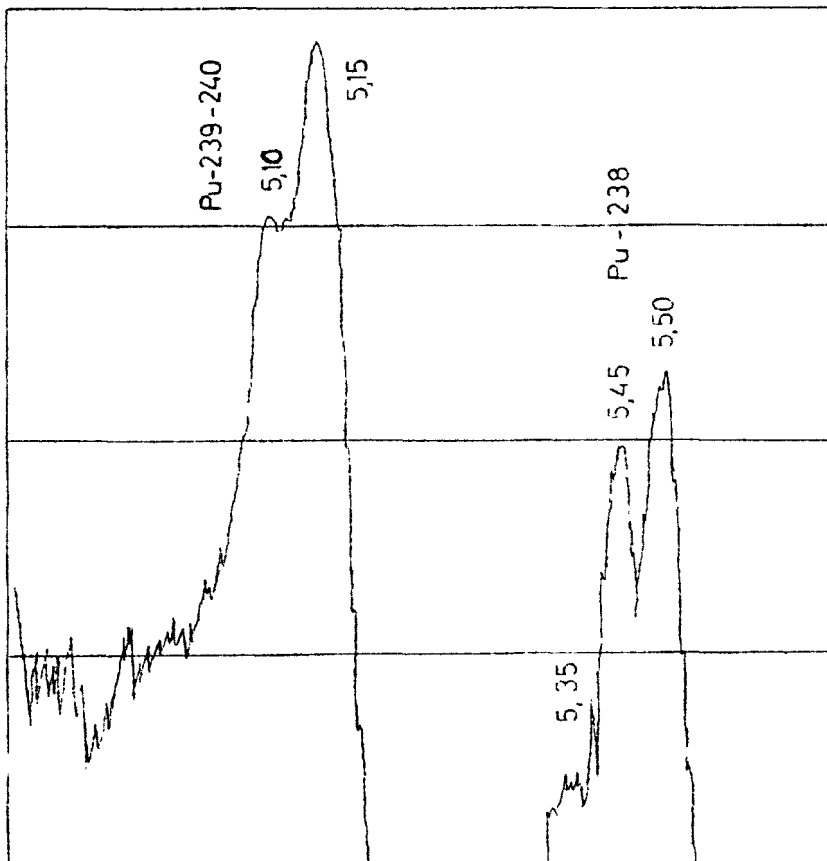


Abb. 3b: α -Spektrum eines Pu-238+239+240-Gemisches



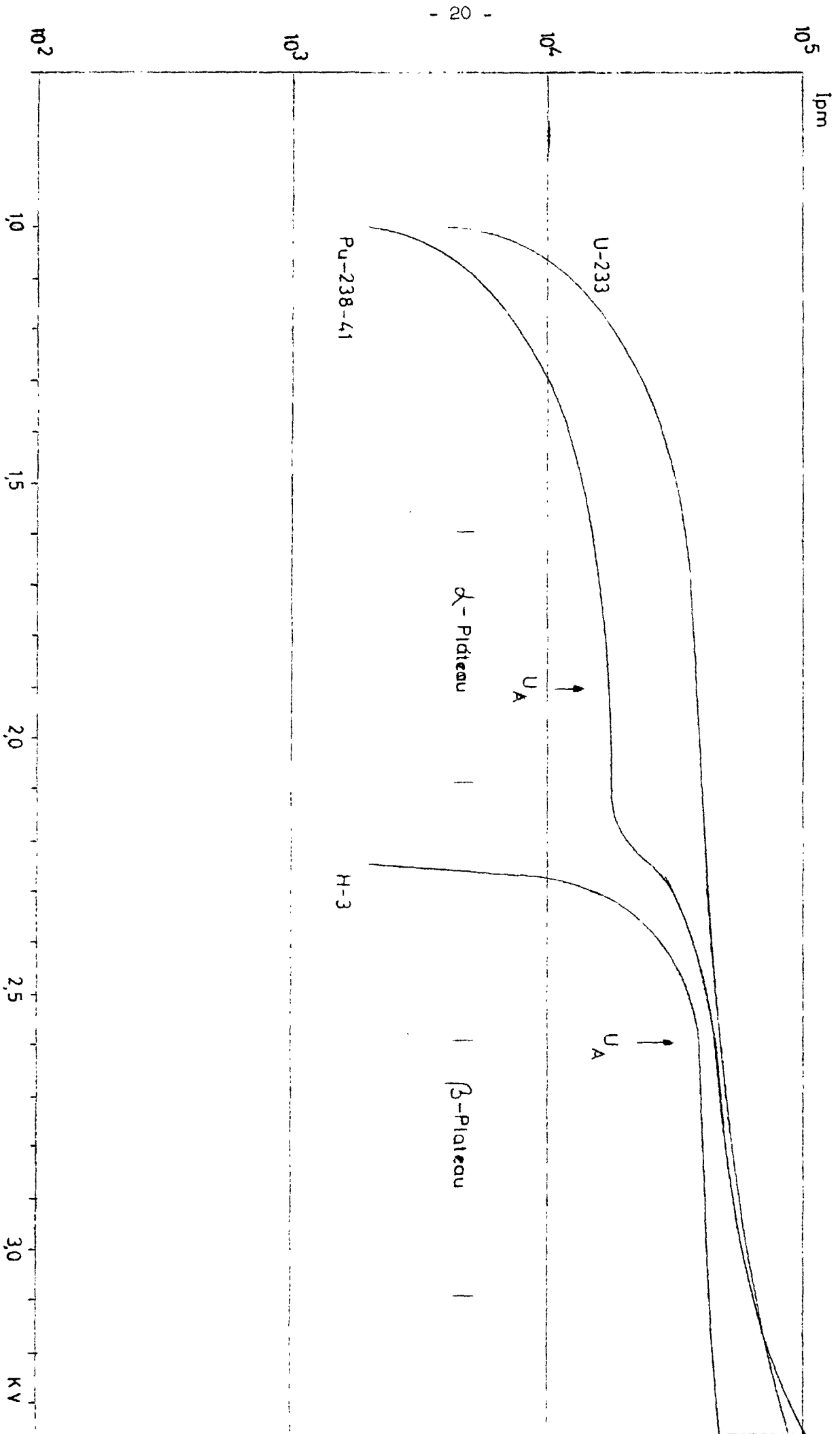


Abb. 5: Charakteristik des TELERUNKEN-Methandurchfließzahlens