

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

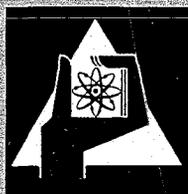
Oktober 1966

KFK 514

Institut für Radiochemie

Über die Verwendung unterstöchiometrischer Fällungsreaktionen
in der radiochemischen Analyse

A. v. Baeckmann



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

Über die Verwendung unterstöchiometrischer Fällungsreaktionen in der radiochemischen Analyse

ADOLF VON BAECKMANN*

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Eingegangen am 30. April 1966

Summary. The principle of substoichiometric final precipitation in radiochemical analysis is discussed by means of the following examples: activation-analytical determination of traces of zirconium and hafnium in high-purity aluminium, and determination of fission cesium in mixtures of fission products.

Bei der Anwendung radiochemischer Analysenverfahren — z. B. bei der Bestimmung von Spurenverunreinigungen durch Neutronenaktivierung oder bei der Bestimmung der Aktivität einzelner Spaltelemente in Spaltproduktgemischen — steht man häufig vor der Notwendigkeit, die Aktivität eines oder mehrerer Radionuklide eines einzelnen Elements bestimmen zu müssen, welche nur einen kleinen Bruchteil der Gesamtaktivität der Probe ausmacht. Ihre direkte Bestimmung, etwa durch γ -Spektroskopie, ist in der Regel wegen der Störung durch die hohen Fremdaktivitäten nicht möglich. Man ist dann gezwungen, das interessierende Element radiochemisch sauber aus der Probe abzutrennen, wobei manchmal Dekontaminationsfaktoren¹ von mehr als 10^6 erforderlich sind. Um bei der chemischen Abtrennung nicht quantitativ arbeiten zu müssen, wendet man meist eine Trägertechnik an, d. h., man setzt vor der Abtrennung zur Probe eine größere Menge² des zu bestimmenden Elements inaktiv als Träger zu, trennt es durch eine Reihe von chemischen Trennoperationen radiochemisch sauber ab und errechnet nach seiner quantitativen Bestimmung im Endpräparat die chemische Ausbeute [9]. Aus der Aktivität des gesuchten Radionuklids im Endpräparat und der

* Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung m. b. H., Karlsruhe, auf dem Gebiete der schnellen Reaktoren durchgeführt.

¹ Der Dekontaminationsfaktor ist definiert durch die Beziehung

$$DF = \frac{M_F}{M'_F} \cdot \frac{M'_B}{M_B}$$

mit M_F = Menge der Fremdaktivität vor der Trennung; M'_F = Menge der Fremdaktivität im Endpräparat; M_B = Menge des zu bestimmenden Elements vor der chemischen Trennung; M'_B = Menge des zu bestimmenden Elements im Endpräparat; M'_B/M_B = chemische Ausbeute.

² Die Trägermenge muß sehr viel größer sein als die Menge des zu bestimmenden Elements in der Probe.

chemischen Ausbeute errechnet man dann die Aktivität des zu bestimmenden Radionuklids in der Ausgangsprobe. In Abb.1 ist dieses Verfahren schematisch dargestellt.

Bei unseren Untersuchungen über die radiochemische Bestimmung einzelner Spaltelemente in Spaltproduktgemischen [2] beobachteten wir, daß ein großer Teil der Fehler bei der häufig sehr mühsamen und zeitraubenden quantitativen Bestimmung des gesuchten Elements im Endpräparat

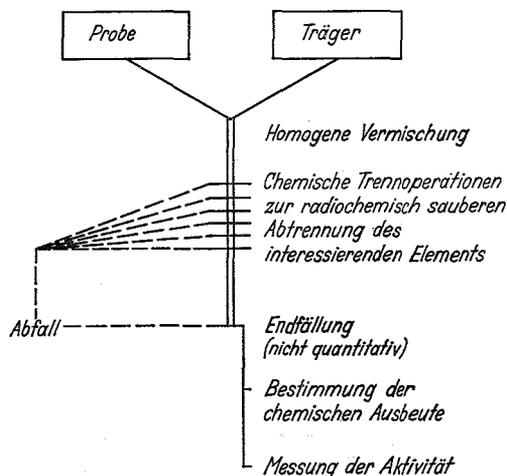


Abb. 1. Trägerverfahren zur Bestimmung der Aktivität eines Elements in Gemischen vieler Radionuklide

auftritt, für welche eine besondere Präparations- und Wägetechnik notwendig ist [8]. Für viele derartige Vorschriften ist es jedoch möglich, aus der zugesetzten Trägermenge und den empirisch ungefähr bekannten Verlusten bei der chemischen Abtrennung, die Menge des Trägers vor der Endfällung abzuschätzen. In solchen Fällen kann man durch eine unterstöchiometrische Endfällung die chemische Ausbeute festlegen und die quantitative Bestimmung im Endpräparat vermeiden. Wir verwenden in unseren Verfahren, bei denen die Verluste im chemischen Trennungsgang immer weniger als 50% betragen, für die Endfällung meistens nur soviel Fällungsmittel, wie zur Fällung von 30% der ursprünglichen Trägermenge notwendig ist und legen damit die chemische Ausbeute auf 30% fest. Im Filtrat der Endfällung prüfen wir jeweils durch Zusatz einer weiteren Menge des Fällungsmittels, ob noch ein Niederschlag fällt, d. h., ob wir wirklich eine unterstöchiometrische Endfällung ausgeführt haben.

Durch die Anwendung der unterstöchiometrischen Endfällungen erhält man gleichartige Meßpräparate, so daß bei β -Messungen keine Korrekturen wegen unterschiedlicher Schichtdicken erforderlich sind. Auch führen unterstöchiometrische Endfällungen häufig zu besseren Dekonta-

minationsfaktoren als die normalerweise mit einem Überschuß an Fällungsmittel durchgeführten Endfällungen.

Ein Fällungsmittel ist dann für eine unterstöchiometrische Endfällung geeignet, wenn der entstehende Niederschlag schwer löslich ist, sich gut filtrieren läßt und die Messung der charakteristischen Kernstrahlung nicht behindert. Die Zusammensetzung des Niederschlags muß immer gleich sein, sie braucht aber nicht unbedingt stöchiometrisch zu sein.

An einigen Beispielen soll nun das Prinzip der Anwendung unterstöchiometrischer Endfällungen bei radiochemischen Analysenverfahren erläutert werden.

1. Bestimmung von Hafnium und Zirkonium in Reinstaluminium durch Neutronenaktivierung

Zur Bestimmung des Hafnium- oder Zirkoniumgehalts in Reinstaluminium bestrahlen wir einige Aluminiumproben (jeweils etwa 0,2 g) zusammen mit einigen Vergleichsproben, denen wir sehr kleine Mengen

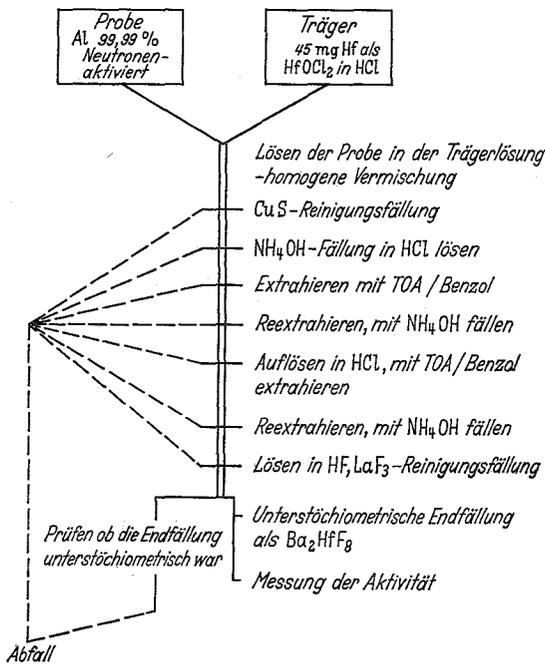


Abb. 2. Aktivierungsanalytische Bestimmung von Hafnium in Reinstaluminium

Hafnium (0,01—0,08 µg) oder Zirkonium (1—10 µg) zugesetzt hatten, 2 Tage lang im FR 2 bei einem Fluß von $8 \cdot 10^{13}$ n/cm² · sec. Nach der Bestrahlung ließen wir die Proben einige Tage abkühlen und trennten dann aus ihnen, wie in Abb. 2 (bzw. Abb. 3) schematisch angegeben, das

zentrifugiert den Niederschlag ab, löst ihn in 50 ml konz. Salzsäure und extrahiert das Hafnium erneut mit 50 ml der Tri-n-octylamin-Benzol-Lösung. Die organische Phase wird mit 10 ml konz. Salzsäure gewaschen und das Hafnium wieder mit 50 ml 7,7 n Salzsäure (0,5 n an Salpetersäure) reextrahiert. In der wäßrigen Phase fällt man das Hafnium wieder mit konz. Ammoniaklösung, zentrifugiert den Niederschlag ab und spült ihn mit ca. 20 ml Wasser in ein Plastikzentrifugenglas. Nach erneutem Zentrifugieren verwirft man das Waschwasser und löst den Niederschlag in 5 ml 1 n Flußsäure auf. Zu der klaren Lösung gibt man 0,15 ml einer $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (= 3 mg La) und zentrifugiert das ausfallende Lanthantrifluorid ab. Die überstehende Lösung gießt man in ein neues Plastikzentrifugenglas und setzt ihr genau 5 ml einer 0,03 m BaCl_2 -Lösung zu. Nach 15 min wird der Ba_2HfF_8 -Niederschlag über ein Membranfilter in einer Hahnschen Nutsche abfiltriert, zweimal mit 2 ml dest. Wasser gewaschen und das Filter auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt. Im Filtrat prüft man durch Zusatz der 0,03 m BaCl_2 -Lösung, ob die Endfällung unterstöchiometrisch war, andernfalls ist das Endpräparat nicht brauchbar.

Die von den Endpräparaten emittierte γ -Strahlung wird frühestens 24 Std nach Bestrahlungsende 10–40 min lang mit einer γ -Szintillationssonde (Harshaw-Integralline $3'' \times 3''$) und nachgeschaltetem Vielkanalanalysator gemessen und nach Abzug der Nullraten werden die Impulszahlen über den 0,48 MeV- und den 0,34 (0,35) MeV-Peak integriert. Der Hafnium-Blindwert wird aus der entsprechenden Testprobe ermittelt und von den Vergleichsproben subtrahiert. Aus den Restaktivitäten der Vergleichsproben und deren Hafniumzugaben ergibt sich die Eichgerade. Mit ihrer Hilfe wird aus den Impulszahlen der Testproben deren Hafniumgehalt bestimmt.

II. Zirkonium. Aus der organischen Phase wird zunächst durch dreimalige Extraktion mit jeweils 50 ml 7,7 n Salzsäure, die 0,5 n an Salpetersäure ist, das Hafnium entfernt und anschließend das Zirkonium mit 50 ml 5 n Salzsäure zurückextrahiert. Man fällt in der wäßrigen Phase das Zirkonium mit konz. Ammoniaklösung, zentrifugiert den Niederschlag ab und spült ihn mit ca. 20 ml Wasser in ein Plastikzentrifugenglas über. Nach erneutem Zentrifugieren verwirft man das Waschwasser und löst den Niederschlag in 5 ml 1 n Flußsäure auf. Zur klaren Lösung gibt man 0,15 ml einer $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (= 3 mg La) und zentrifugiert das ausfallende Lanthantrifluorid ab. Die überstehende Lösung gießt man in ein neues Plastikzentrifugenglas und setzt ihr genau 3 ml einer 0,03 m BaCl_2 -Lösung zu. Nach 15 min wird der Ba_2ZrF_6 -Niederschlag über ein Membranfilter in einer Hahnschen Nutsche abfiltriert, zweimal mit 2 ml dest. Wasser gewaschen und das Filter auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt. Im Filtrat prüft man durch Zusatz von etwas 0,03 m BaCl_2 -Lösung, ob die Endfällung unterstöchiometrisch war, andernfalls ist das Endpräparat nicht brauchbar.

Die von den Endpräparaten emittierte γ -Strahlung wird frühestens 7 Tage nach Bestrahlungsende (Zerfall des $^{97}\text{Zr}/^{97}\text{Nb}$) 10–80 min lang mit einer γ -Szintillationssonde (Harshaw-Integralline $3'' \times 3''$) und nachgeschaltetem Vielkanalanalysator gemessen und nach Abzug der Nullrate die Impulszahlen über den 0,73–0,76 MeV-Peak integriert. Der Zirkonium-Blindwert wird aus der entsprechenden Testprobe ermittelt und von den Eichproben subtrahiert. Aus den Restaktivitäten der Vergleichsproben ergibt sich die Eichgerade. Mit ihrer Hilfe wird aus den Impulszahlen der Testproben deren Zirkoniumgehalt bestimmt. Da $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$ nicht nur über die Aktivierung [^{94}Zr (n, γ) ^{95}Zr] sondern auch über die Kernspaltung [^{235}U (n, f) ^{95}Zr] entstehen, müssen der Urangehalt und gegebenenfalls der Plutoniumgehalt der Probe bekannt sein. Für jedes Nanogramm Uran natürlicher Zusammensetzung müssen 7,5 ng Zirkonium vom gefundenen Wert subtrahiert werden.

In unseren Proben verursachte der Urangehalt, den wir aktivierungsanalytisch über ^{239}Np bestimmten, eine scheinbare Erhöhung des Zirkoniumgehalts um ca. 15%.

2. Bestimmung von ^{137}Cs in Spaltproduktgemischen

Obleich ^{137}Cs bei der Kernspaltung mit relativ großer Spaltausbeute (ca. 6%) entsteht, ist der Anteil der ^{137}Cs -Aktivität an der Gesamtspaltproduktaktivität insbesondere bei Kurzzeitbestrahlungen und kurzen Abkühlzeiten infolge seiner großen Halbwertszeit sehr gering. Vor seiner Messung ist daher eine chemische Abtrennung des Cäsiums von den anderen Spaltprodukten unumgänglich.

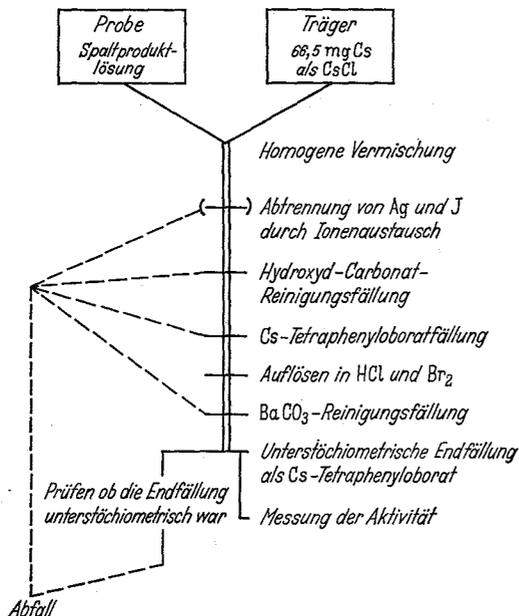


Abb. 4. Bestimmung von Spaltcäsium in Spaltproduktgemischen

Nach der in Abb. 4 schematisch dargestellten Abtrennung des Spaltcäsiums von den übrigen Spaltprodukten, fällten wir eine definierte Menge des Cäsiums durch Zusatz einer unterstöchiometrischen Menge von Natriumtetraphenylborat aus und bestimmten in ihr γ -spektroskopisch die ^{137}Cs -Aktivität.

Der Gesamtdeskontaminationsfaktor betrug über 10^5 für eine Uranprobe, die 2 Tage im FR 2 bei einem Fluß von $8 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ bestrahlt worden war und einen Monat nach Bestrahlungsende aufgearbeitet wurde.

Bei Abkühlzeiten über 8 Wochen wird die Cäsiumbestimmung durch das Verschleppen von ^{131}J - und ^{111}Ag -Aktivität nicht mehr gestört. Man kann dann auf den Trennschritt am Ionenaustauscher verzichten.

Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens liegt bei 0,7% (1 σ). Einschließlich aller Nebenarbeiten und Messungen können von einer Person an einem Arbeitstag 4 Bestimmungen ausgeführt werden.

Arbeitsvorschrift

Zur sauren Spaltproduktlösung werden genau 5 ml 0,1 n CsCl-Trägerlösung, 2 ml Sr- (10 mg), Cu- (10 mg), Zr- (10 mg) und Ru- (5 mg) Rückhalteträgerlösung und 1 ml 0,1 m HJO₃-Lösung gegeben, gut durchgerührt und mit dest. Wasser ihr Volumen auf ca. 10 ml gebracht. Diese Lösung gibt man auf eine Ionenaustauschersäule (8 mm \varnothing , 2 g Anionenaustauscher Dowex 1 X 8, 200–400 mesh in Cl⁻-Form, gegen 0,5 n Salzsäure eingestellt) und reguliert die Durchlaufgeschwindigkeit auf etwa 40 Tr. pro Minute. Man spült dreimal mit jeweils 5 ml 0,5 n Salzsäure nach. Das Eluat wird mit 4 n Natronlauge schwach alkalisch gemacht, 1 ml gesätt. Natriumcarbonatlösung hinzugefügt und erhitzt. Danach werden 2 ml 10%ige NaOCl-Lösung zugegeben und die Lösung etwa 2 min lang am Sieden gehalten. Man entfernt die Flamme und gibt vorsichtig 2 ml Äthanol in die Lösung, zentrifugiert und gießt die überstehende Lösung in ein frisches Zentrifugenglas. Die Lösung wird mit 5 ml Eisessig angesäuert, das entstehende CO₂ verkocht und das Cäsium mit 7,5 ml einer Natriumtetraphenylboratlösung (2 g in 100 ml dest. Wasser) gefällt. Man zentrifugiert den Niederschlag ab und löst ihn in 15 ml 3 n Salzsäure unter Zusatz von 0,1 ml elementarem Brom. Das überschüssige Brom wird verkocht und 2 ml 0,1 m BaCl₂-Lösung werden zur fast klaren Lösung gegeben. Danach macht man die Lösung mit 7 ml 10 n NaOH-Lösung alkalisch und fällt das Barium mit 1 ml gesätt. Na₂CO₃-Lösung. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und die überstehende Lösung abgegossen. Man säuert die Lösung mit 5 ml Eisessig an und verdünnt mit dest. Wasser auf etwa 40 ml. Darauf fügt man genau 10 ml einer Natriumtetraphenylboratlösung (0,5 g in 100 ml dest. Wasser) langsam unter ständigem Rühren hinzu und läßt die Lösung ca. 10 min stehen, worauf der Niederschlag über ein Membranfilter in einer Hahnschen Nutsche abfiltriert und mit ca. 10 ml 0,05 n Essigsäure ausgewaschen wird. Das Filter wird danach auf einen Präparateträger aus Aluminium aufgeklebt und mit Mylarfolie abgedeckt. Im Filtrat prüft man γ -spektroskopisch oder durch Zusatz von Natriumtetraphenylboratlösung, ob die Endfällung unterstöchiometrisch war, andernfalls ist das Endpräparat nicht brauchbar. Die von den Endpräparaten emittierte γ -Strahlung wird mit einem Vielkanalanalysator gemessen und die Impulszahlen werden nach Abzug der Nullrate über den 0,66 MeV-Peak integriert. Die Aktivitäten der so hergestellten Präparate können entweder direkt verglichen werden oder durch Vergleich mit einem Präparat bekannter Stärke absolut bestimmt werden. Außer ¹³⁷Cs ist in Spaltproduktlösungen gelegentlich auch ¹³⁴Cs und ¹³⁶Cs erkennbar.

Unterstöchiometrische Reaktionen sind in den letzten Jahren auch von anderen Autoren verschiedentlich in radiochemischen Analysenvorschriften beschrieben worden [1, 4, 5, 7]. Insbesondere die Arbeiten von STARÝ, RŮŽIČKA u. Mitarb. [10], welche vorwiegend durch den Zusatz von unterstöchiometrischen Mengen eines Chelatbildners definierte Mengen des interessierenden Elements extrahieren, sollen hier nicht unerwähnt bleiben.

Wir haben diese Verfahren auf die Herstellung der Endpräparate bei Aktivierungsanalysen und bei der Bestimmung einzelner Spaltelemente

in Spaltproduktgemischen angewandt und kommen so, ohne die Genauigkeiten der Methoden zu verringern, zu einer nicht unerheblichen Vereinfachung der Arbeitsvorschriften.

Zusammenfassung

Es wird das Prinzip der Verwendung unterstöchiometrischer Endfällungen bei radiochemischen Analysen an der aktivierungsanalytischen Bestimmung von Zirkonium- und Hafniumspuren in Reinstaluminium und an der Bestimmung von Spaltcaesium in Spaltproduktgemischen erläutert.

Literatur

- [1] ALIMARIN, I. P., u. G. A. PEREŽOGIN: *Ž. anal. Chim.* **20**, 41 (1965). — [2] BAECKMANN, A. V., H. SCHROEDER, H.-H. STAMM u. H. WERTENBACH: KFK 387 (1965). — [3] GLEMSER, O., u. A. V. BAECKMANN: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **316**, 105 (1962). — [4] JOHANNESSEN, J. K.: *Analyst* **86**, 72 (1961); vgl. diese Z. **185**, 303 (1962). — [5] LANDGREBE, A. R., L. T. MCCLENDON, and J. R. DE VOE: *Radiochemical methods of analysis SM 55*, IAEA Wien 1965, p. 321. — [6] MACKINTOSH, W. D., and R. E. JERVIS: *Anal. Chem.* **30**, 1180 (1958); vgl. diese Z. **168**, 139 (1959). — [7] NESMEJANOV, N. u. Mitarb.: *Praktischer Leitfaden der Radiochemie*, S. 402/3. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1962. — [8] RUF, H., u. H. MÜNZEL: KFK 199 (1964), S. 1–6. — [9] SCHULZE, W.: *Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel, Die chemische Analyse*, Bd. 50, Kap. 6 und 10. Stuttgart: F. Enke 1962. — [10] STARÝ, J., and J. RŮŽIČKA: *Talanta* **11**, 697 (1964); vgl. diese Z. **209**, 346 (1965).

Dr. A. V. BAECKMANN

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie
75 Karlsruhe, Postfach 947