

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

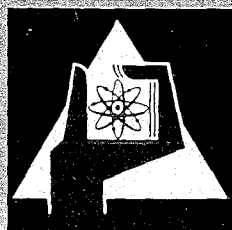
März 1967

KFK 560

Institut für Heiße Chemie

Bestimmung von Thorium und Uran durch Röntgenfluoreszenzanalyse

D. Ertel, W. Wettstein



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

März 1967

K F K 560

Institut für Heiße Chemie

Bestimmung von Thorium und Uran durch
Röntgenfluoreszenzanalyse.

von

D.Ertel und W.Wettstein +)

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H. KARLSRUHE

+)
Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der
EUROPAISCHEN ATOMGEMEINSCHAFT und der GESELLSCHAFT FÜR
KERNFORSCHUNG M.B.H. KARLSRUHE auf dem Gebiet der Schnellen
Reaktoren durchgeführt.

Zusammenfassung

Einzel- und Simultanbestimmungen von Thorium und Uran in wäßriger Lösung lassen sich aufgrund von Intensitätsmessungen der entsprechenden $L_{\alpha 1}$ -Linien durchführen; bei Th/U-Simultanbestimmungen wird Strontium als Innerer Standard verwendet.

Bei den Anregungsbedingungen 55 kV und 32 mA (W-Röhre) ist der Meßbereich für Einzelbestimmungen 0,005 - 10 mg/ml, die Empfindlichkeit liegt bei 10^5 Impulsen/mg/ml und die Nachweisgrenze ist 2,4 μ g Th/ml bzw. 2,6 μ g U/ml (bei Messung von je 10^5 Impulsen). Im optimalen Meßbereich (0,1 - 10 mg/ml) beträgt die Standardabweichung der Methode $\sigma = \pm 1,5 \%$,

Der Zeitbedarf für eine Analyse beläuft sich auf ca. 15 bzw. 30 Minuten für die Einzel- bzw. Simultanbestimmung.

Bei Serienanalysen reduziert sich dieser Zeitbedarf auf ca. 5 bzw. 10 Minuten pro Analyse.



Inhaltsübersicht

1 Röntgenfluoreszenzanalyse

- 1.1 Allgemeines
- 1.2 Empfindlichkeit
- 1.3 Vorteile der Methode
- 1.4 Grenzen der Methode
- 1.5 Interelementeffekt
- 1.6 Analysengenauigkeit und Meßzeit

2 Instrumentierung

- 2.1 Apparatur
- 2.2 Fehlerquellen

3 Analysenverfahren

- 3.1 Grundlagen
 - 3.1.1 Analysenlinien
 - 3.1.2 Probenherstellung
 - 3.1.3 Meßbereich
 - 3.1.4 Empfindlichkeit und Nachweisgrenzen
 - 3.1.5 Analysengenauigkeit
- 3.2 Einzelbestimmung von Thorium
- 3.3 Einzelbestimmung von Uran
- 3.4 Simultanbestimmung von Thorium und Uran

4 Literatur



Bestimmung von Thorium und Uran durch Röntgenfluoreszenzanalyse

Im Zusammenhang mit der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen ist eine leistungsfähige Analysenmethode erforderlich, die im Routinebetrieb zur (Simultan-) Bestimmung des Uran- und Plutoniumgehaltes niedrigaktiver Prozeßlösungen eingesetzt werden kann. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist eine der in Betracht kommenden Methoden. Sie ist für die Bestimmung der schweren Elemente in hohem Maße selektiv und empfindlich, dabei wenig störanfällig und sie läßt sich bei nur geringem Substanzbedarf rasch ausführen. Auch wegen ihrer Unabhängigkeit vom Wertigkeitszustand des zu analysierenden Elements eignet sich diese Methode als Routineverfahren. Die erzielbare Genauigkeit ist mit derjenigen naßchemischer Analysenverfahren vergleichbar.

Wir haben die Röntgenfluoreszenzanalyse zunächst am Beispiel der Bestimmung von Thorium und Uran erprobt und festgestellt, daß diese Methode die in sie gesetzten Erwartungen vollauf erfüllt.

1 Röntgenfluoreszenzanalyse

1.1 Allgemeines

Bei der Bestrahlung einer Probe mit weißem Röntgenlicht nehmen die in Oberflächennähe befindlichen Atome Energie auf und emittieren charakteristische Lichtquanten (Röntgenfluoreszenz). Beobachtet man die Sekundärstrahlung im rechten Winkel zur einfallenden Primärstrahlung, dann erhält man nahezu reine Röntgenfluoreszenzstrahlung, die nur von (wenig) unvermeidlicher Streustrahlung begleitet ist. Jedes Element emittiert die ihm eigene Röntgenstrahlung, sofern die mittlere Energie des Primärkontinuums höher ist als die Energie der entsprechenden Absorptionskanten.

Bekanntlich ist die charakteristische Röntgenstrahlung eine Funktion der Kernladungszahl der Elemente. Zur qualitativen Analyse genügt daher eine Wellenlängenbestimmung der Fluoreszenzstrahlung mit Hilfe des Analysatorkristalls und eines Goniometers ($n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$). Andererseits ist die Intensität der Fluoreszenzstrahlung eine Funktion der Konzentration des betreffenden Elements⁵⁾ und die quantitative Analyse läuft deshalb auf eine Intensitätsbestimmung mit Szintillations- oder Proportionalzählern hinaus.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse besitzt viele Ähnlichkeiten und Analogien mit den Methoden der optischen Spektrometrie. Der Hauptunterschied liegt darin, daß bei der Röntgenfluoreszenzanalyse im allgemeinen nur die K- und L-Elektronen angeregt werden, die Emissionsspektren also viel einfacher und linienärmer sind als beispielsweise UV-Spektren. Durch Anwendung unterschiedlicher Analysatorkristalle kann darüber hinaus eine sehr gute Trennung benachbarter Linien erreicht werden. Auf der anderen Seite erreicht die Röntgenfluoreszenzanalyse beim Nachweis von Spurenelementen nicht immer die Empfindlichkeit anderer spektrometrischer Methoden, dies trifft vor allem auf die leichten und mittelschweren Elemente zu.

1.2 Empfindlichkeit

Die Empfindlichkeit der Methode hängt hauptsächlich von der Wellenlänge der charakteristischen Röntgenstrahlung und damit von der Kernladungszahl des zu untersuchenden Elements ab. Je energieärmer die Röntgenfluoreszenzstrahlung ist, desto größer sind die Absorptionsverluste zwischen dem Entstehungsort der Strahlung (Küvette) und dem Detektor. Abbildung 1 ist eine vergleichende Darstellung für die Nachweisempfindlichkeit der Elemente durch Röntgenfluoreszenzanalyse, die für die zur Zeit verfügbaren technischen Hilfsmittel (Anregungsbedingungen, Detektoren) als durchaus typisch anzusehen ist. Das Diagramm¹⁾ beruht auf der Analyse von 2 ml-Proben und zeigt auf der Ordinate die in Molaritäten ausgedrückten Konzentrationen der auf der Abscisse aufgeführten Elemente, wobei als

Nachweisempfindlichkeit eine Strahlungsintensität von 15 Impulsen/Sekunde über dem Untergrund des Szintillationszählers definiert ist. Man sieht, daß die Nachweisempfindlichkeit an der linken Flanke des K- bzw. L-Bereiches rasch abnimmt, und zwar wegen der mit abnehmender Ordnungszahl zunehmenden Wellenlänge der Fluoreszenzstrahlung und der damit verbundenen Absorptionseffekte. Man erkennt ferner die hohe Nachweisempfindlichkeit für die Actiniden-Elemente.

1.3 Vorteile der Methode

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist weitgehend unabhängig vom Aggregatzustand und von der Form der zu untersuchenden Proben. Metalle, kristalline oder amorphe Feststoffe, dünne Filme, Pulver, Gläser, Flüssigkeiten, Suspensionen usw. können analysiert werden. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist ferner unabhängig vom Oxidationszustand des zu bestimmenden Elements und in erster Näherung auch unabhängig von der Isotopenzusammensetzung. Die Analyse ist zerstörungsfrei, ihre Operationen sind unkompliziert und ihr Substanzbedarf ist gering.

Wegen der einfachen Struktur der charakteristischen Röntgenspektren können Multikomponentensysteme rasch und zuverlässig identifiziert werden. Im allgemeinen lassen sich alle Elemente über einen weiten Konzentrationsbereich (mehrere Zehnerpotenzen) analysieren, wobei die Genauigkeit der Methode mit derjenigen von naßchemischen Analyseverfahren vergleichbar ist; der Zeitaufwand pro Analyse ist jedoch häufig wesentlich geringer als bei letzteren. Die Röntgenfluoreszenzanalyse eignet sich deshalb als Routineverfahren für relativ hohe Analysenzahlen pro Tag.

1.4 Grenzen der Methode

Der Hauptnachteil der Röntgenfluoreszenzanalyse besteht darin, daß diese Technik zur Untersuchung und Bestimmung der leichten Elemente (bis etwa zur Kernladungszahl 10) nicht angewendet werden kann. Diese Elemente emittieren derart langwellige Strahlungen, daß das Absorptionsproblem unlösbar wird.

Ein weiterer Nachteil liegt bei komplexen Proben vor, die im festen Zustand analysiert werden müssen und die nicht mit geeigneten Matrixsubstanzen verdünnt werden dürfen. Zur Ausführung solcher Analysen sind Standardproben mit ähnlicher Zusammensetzung wie die der Analysenproben erforderlich, damit Korrekturen für eventuelle Absorptions- und Interelementeffekte angebracht werden können. Die Herstellung derartiger Standards ist im allgemeinen schwierig und zeitraubend.

Schließlich ist bei der Untersuchung von Proben, die weder aufgelöst noch zerkleinert werden dürfen, nur die Bestimmung von Elementen in Oberflächennähe möglich. Inhomogene feste Proben lassen sich deshalb mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse nicht analysieren.

1.5 Interelementeffekt

Die Intensität einer Röntgenfluoreszenzstrahlung ist nicht immer streng proportional der Konzentration des emittierenden Elements, denn die Matrixsubstanz vermag sowohl die Röntgenprimärstrahlung als auch die Fluoreszenzstrahlung partiell zu absorbieren⁵⁾. Zum Beispiel kann eine Intensitätssteigerung der Fluoreszenzstrahlung stattfinden, nämlich dann, wenn die Matrix eine Fluoreszenzstrahlung emittiert, deren Energie größer ist als diejenige der Absorptionskante des zu bestimmenden Elements. So wird Fe-K-Strahlung (Ordnungszahl 26) durch gleichzeitig anwesendes Mn (Ordnungszahl 25) teilweise absorbiert, wodurch wiederum die charakteristische Mn-K-Strahlung intensiviert wird (Anregung durch Primärstrahlung und Fe-K-Strahlung).

1.6 Analysengenauigkeit und Meßzeit

Bei impulsstatistischen Verfahren hängt die Genauigkeit des Ergebnisses von der Gesamtzahl der registrierten Impulse ab. Beispielsweise ist die Standardabweichung (Vertrauensbereich 68,3 %) für 10 000 Impulse $\sigma = \pm 1,00 \%$, für 100 000 Impulse $\sigma = \pm 0,32 \%$ und für Messungen von 500 000 Impulsen $\sigma = \pm 0,14 \%$. Durch entsprechende Wahl der Anregungsbedingungen lassen sich bei den Actinidenelementen leicht Zählraten der Größenordnung 10^5 Impulse/Min. für Konzentrationen von 1 mg/ml erreichen, so daß die Analysengenauigkeit beträchtlich und die erforderliche Meßzeit sowie der

Substanzbedarf gering ist. Die Größe weiterer Fehler hängt von der Reproduzierbarkeit der Messungen, von der Genauigkeit der Kalibrierung der Meßapparatur und von der Auswahl von Eichstandards ab. Im allgemeinen ist die Präzision der Röntgenfluoreszenzanalyse mit der Genauigkeit naßchemischer Verfahren vergleichbar, wobei der Zeitaufwand häufig viel geringer ist.

2 Instrumentierung

2.1 Apparatur

Wir verwendeten die Röntgenfluoreszenzapparatur der Fa. Siemens AG., bestehend aus Hochspannungseinrichtung (Kristalloflex 4²⁾), Hochleistungsröhre AG-W-60, Röntgenfluoreszenzeinrichtung mit LiF-Analysatorkristall, Sollerblende 0,15° und wassergekühltem NaJ-Szintillationskristall-Detektor, sowie einem Einkanal-Impulshöhenanalysator mit Meßwert-Drucker. Zur Aufnahme der wäßrigen Lösungen wurden Einweg-Flüssigkeitsbecher (Volumen ca. 16 ml) verwendet. Die W - Röhre wurde mit 55 kV und 32 mA betrieben. Die Hochspannung für den Detektor⁴⁾ lag zwischen 600 und 700 Volt, der Verstärkungsfaktor war 1000. Die Halbwertsbreiten der L_α-Linien der Actiniden-elemente lagen für den verwendeten Detektor zwischen 40 und 45 %, so daß im Diskriminatorteil des Impulshöhenanalysators die Basislinie auf 20 V und die Basisbreite auf 17 V festgesetzt wurde⁴⁾. Die Optimaleinstellung der Röntgenlinien erfolgte bei feststehendem Kanal durch Variation der Detektorhochspannung (Flankenmethode). Eine gute Konstanz der Meßapparatur ergab sich nach 2 Stunden Vorbetrieb des Impulshöhenanalysators und nach ca. 10 minütigem Volllastbetrieb der W-Röhre.

2.2 Fehlerquellen

Die Prüfung der Meßanordnung auf statistische Reinheit erfolgte durch einen Vergleich zwischen der theoretisch berechneten Standardabweichung für 10^5 -Impulse-Messungen und der aus 25 Meßwerten à 10^5 Impulse abgeleiteten Standardabweichung. Einem theoretischen Wert von $\sigma_{th} = 0,316 \%$ steht ein experimentell erhaltener Wert $\sigma_{exp.} = 0,317 \%$ gegenüber, d.h. die gesamte Meßapparatur arbeitet einwandfrei.

Auf der Suche nach weiteren Fehlermöglichkeiten haben wir die Standardabweichungen folgender Operationen ermittelt (je 10 Meßwerte):

Tabelle 1: Fehlerquellen

<u>Operationen</u>	<u>Standardabweichung (10)</u>
Reproduzierbarkeit der Winkeleinstellung am Goniometer	0,61 %
Reproduzierbarkeit der Messungen in verschiedenen Kammerpositionen	0,45 %
Reproduzierbarkeit der Messung in verschiedenen Küvetten	1,5 %
Reproduzierbarkeit der Hochspannungseinstellung nach der Flankenmethode	<0,3 %

Ausschlaggebend ist die Reproduzierbarkeit der Messungen in verschiedenen Küvetten.

3 Analysenverfahren

3.1 Grundlagen

3.1.1 Analysenlinien

Als Analysenlinien wurden die $L_{\alpha 1}$ -Linien von Thorium und Uran verwendet, deren Daten aus Tabelle 2 zu entnehmen sind. Als Referenzlinie für die Messungen mit Innerem Standard wurde die Sr- $K_{\alpha 1}$ -Linie benutzt (14,164 keV = 0,8735 Å).

Tabelle 2: Th- und U-Röntgenspektren

Anregungsenergie (KeV)

Niveau

Emissionsenergie (KeV)

Thorium

Uran

Thorium

Uran

Anregung

Emission

L_I L_{II} L_{III}

γ_1 β_1 β_2 α_1 α_2

109,630

115,591

20,460

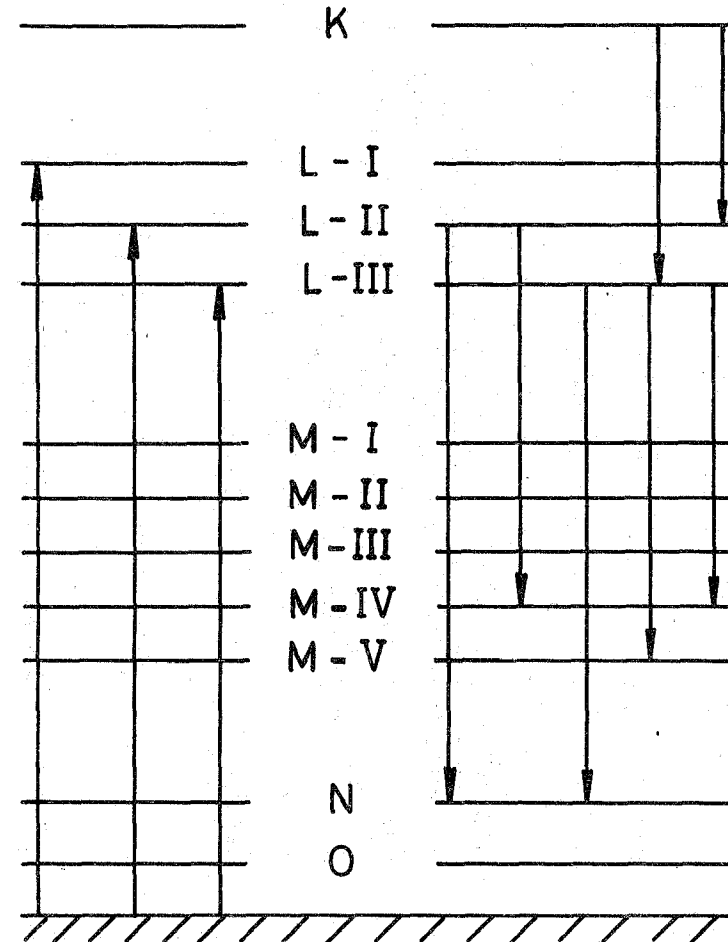
21,753

19,688

20,943

16,296

17,163



K_{α_1} 93,334

98,428

K_{α_2} 89,942

94,648

L_{γ_1} 18,977

20,163

L_{β_1} 16,200

17,218

L_{β_2} 15,620

16,425

L_{α_1} 12,966

13,613

L_{α_2} 12,808

13,438

Bei den vorliegenden Anregungsbedingungen (55 kV, 32 mA) wird die K-Serie von Th und U nicht angeregt (> 100 keV). Die neben der L-Serie gleichfalls angeregten M-, N-Serien usw. liefern langwellige Röntgenstrahlungen, die rasch absorbiert und deshalb nicht registriert werden.

Bei Verwendung eines LiF-Analysatorkristalles ($2d = 4,0267 \text{ \AA}$) erscheinen die Analysenlinien bei folgenden Reflexionswinkeln (2θ):

$$\begin{aligned} \text{Th-L}_{1} &= 27,46^{\circ} \\ \text{U-L}_{1} &= 26,14^{\circ} \\ \text{Sr-K}_{1} &= 25,09^{\circ} \end{aligned}$$

3.1.2 Probenherstellung

Die Proben wurden in Form wässriger Lösungen analysiert. Als zweckmäßig haben sich Nitratlösungen des betreffenden Elementes in 1m HNO_3 erwiesen.

Die Lösungen sollen möglichst in reiner Form vorliegen; d.h. ihr Fremdstoffgehalt soll gering sein. Im allgemeinen stören Beimengungen nicht, wenn ihre Konzentrationen kleiner sind als die Konzentration des zu bestimmenden Elementes. Die U-Bestimmung wird fehlerhaft, wenn folgende Gewichtsverhältnisse (Konzentrationsverhältnisse) überschritten werden (vgl. Abbildung 1a):

$$\begin{aligned} \text{Na/U} &\cong 12 \\ \text{Al/U} &\cong 5 \\ \text{Fe/U} &\cong 1 \\ \text{Th/U} &\cong 0,7 \end{aligned}$$

Bei Anwesenheit störender Beimengungen wird empfohlen, die bei der Th/U-Simultanbestimmung beschriebene Methode des Inneren Standards⁵⁾ anzuwenden (vgl. Abschnitt 3.4).

Th-Eichlösungen wurden durch Auflösen von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (MERCK) in 1m HNO_3 und anschließender gravimetrischer Th-Bestimmung erhalten. Zur Herstellung von U-Eichlösungen gingen wir von entsprechend vorbehandeltem U_3O_8 (MERCK, nuklearrein) aus. Ferner wurde eine Sr-Standardlösung durch Auflösung von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ in 1m HNO_3 hergestellt (20 mg Sr/ml); alle Analysenlösungen mit Innerem Standard enthielten 0,4 mg Sr/ml.

3.1.3 Meßbereich

Der Zusammenhang zwischen Impulsrate und Konzentration ist bei geringen Konzentrationen ($< 0,1$ mg/ml) linear. Bei höheren Konzentrationen machen sich Absorptionseffekte⁵⁾ bemerkbar, die oberhalb 10 mg/ml so gravierend werden, daß eine analytische Bestimmung nicht mehr sinnvoll ist. Als Meßbereiche kommen deshalb für die Einzelbestimmung von Th bzw. U Konzentrationen zwischen 0,005 und 10 mg/ml in Betracht, wobei der Bereich 0,1 - 10 mg/ml als günstigster Meßbereich anzusehen ist (vgl. Abbildungen 4 und 6). Bei der Th/U-Simultanbestimmung mit Innerem Standard spielen Absorptionseffekte infolge gegenseitiger Kompensation praktisch keine Rolle. Man erhält über den gesamten Meßbereich, der sich von etwa 0,01 mg/ml bis 2 mg/ml erstreckt, eine Proportionalität zwischen Impulsrate (bezogen auf die Standard-Impulsrate) und Konzentration (vgl. Abbildung 5).

3.1.4 Empfindlichkeit und Nachweisgrenze

Die Abbildungen 2 und 3 zeigen typische Eichkurven für die Einzelbestimmung von Thorium und Uran.

Aus der Steigung des linearen Anteils der Eichkurven ($< 0,1$ mg/ml) wurden folgende Empfindlichkeiten³⁾ ermittelt:

Thorium: 120 000 ipm/mg/ml

Uran: 130 000 ipm/mg/ml

(ipm = Nettoimpulse/Minute)

Daraus ergeben sich als Nachweisgrenze³⁾ bei Registrierung von je 10^5 Impulsen im Vertrauensbereich 99,7 %:

Thorium: 2,4 µg/ml

Uran: 2,6 µg/ml

3.1.5 Analysengenauigkeit

Impulszählende Verfahren lassen sich entweder durch Vorgabe eines zulässigen Maximalfehlers oder durch Messung einer bestimmten Impulszahl (konstante Meßgenauigkeit) ausführen. Wir haben uns für die zweite Möglichkeit entschieden und festgesetzt, daß bei jeder auszuführenden Impulsmessung grundsätzlich 10^5 Impulse zu registrieren sind.

Solange Brutto- und Untergrund-Impulsraten von vergleichbarer Größe sind, erhält man wegen der Überlagerung der Meßpräparat- und Untergrundstatistik einen mit abnehmender Konzentration zunehmenden zählstatistischen Fehler (Standardabweichung). Erst wenn die Bruttoaktivität groß gegen die Zählrate des Untergrundes ist, strebt die Standardabweichung asymptotisch der für die Messung von 10^5 Impulsen theoretisch zu erwartenden Standardabweichung 0,316 % zu. Dieser Fehlerkurve überlagert sich die Standardabweichung bei Messungen mit verschiedenen Küvetten. Insgesamt erhält man die in den Abbildungen 4 und 6 wiedergegebenen Fehlerkurven, aus denen die für 10^5 -Impulse-Messungen erzielbare Analysengenauigkeit unmittelbar abgelesen werden kann.

3.2 Einzelbestimmung von Thorium

Vor der Analyse wird die Apparatur optimal auf die Th-Messung eingestellt (Prüfung der 2 π -Einstellung am Goniometer, Optimaleinstellung der Th-L α_1 -Linie im Diskriminator). Die zu analysierende Probe wird in HNO₃ gelöst und auf einen Th-Gehalt ≤ 10 mg/ml und auf eine HNO₃-Konzentration von 1 Mol/Liter eingestellt. Das erforderliche Lösungsvolumen beträgt 20 ml.

Analysenprobe, Eichstandards und eine Nullprobe (1m HNO₃) werden unmittelbar hintereinander ausgezählt. Die Eichproben (Herstellung vgl. 3.1.2) werden zweckmäßig so abgestuft, daß je Zehnerpotenz in der Th-Konzentration mindestens vier Eichstandards vorhanden sind. Die Ermittlung des Th-Gehaltes der Analysenprobe erfolgt mit Hilfe der Eichkurve (vgl. Abb. 2), die aus den Messungen an den Eichstandards resultiert. Wegen der unvermeidlichen apparativen Schwankungen empfiehlt es sich, die Eichkurve mindestens täglich neu aufzunehmen, spätestens aber nach jedem Abschalten und wieder Anschalten der Apparatur. Der mit Hilfe der Eichkurve ermittelte Th-Gehalt der Analysenprobe ist mit einem Fehler behaftet, der unmittelbar aus Abbildung 4 zu entnehmen ist.

Sind nur wenige Proben zu analysieren, kann auf eine Eichkurve verzichtet werden. Man mißt zunächst die Analysenprobe, wählt dann zwei Eichstandards mit etwas höherer und etwas niedrigerer Zählrate und interpoliert schließlich linear. Man beachte jedoch, daß mit wachsender Th-Konzentration die Absorptionseffekte zunehmen und die Eichkurve immer mehr von der Linearität abweicht. Oberhalb 1 mg/ml ist dieser Einfluß besonders gravierend. Um größere Fehler bei der linearen Interpolation zu vermeiden, müssen infolgedessen in diesem Konzentrationsbereich die Eichstandards der Zählrate der Analysenprobe besonders gut angepaßt werden.

Falls die zu analysierende Probe größere Beimengungen schwerer Elemente enthält (vgl. 3.1.2), wird die Bestimmung analog der in Abschnitt 3.4 angegebenen Verfahrensweise ausgeführt. Einschließlich Probenvorbereitung und Auswertung beträgt der Zeitbedarf für eine Einzelanalyse ca. 15 Minuten. Bei Reihenanalysen dürfte der Zeitaufwand pro Analyse 5 Minuten nicht übersteigen.

3.3 Einzelbestimmung von Uran

Die Uranbestimmung wird analog zur Th-Bestimmung ausgeführt. Abb. 3 zeigt eine typische Eichkurve für die U-Bestimmung, Abbildung 4 die Analysengenauigkeit für die Messung von je 10^5 Impulsen.

3.4 Simultanbestimmung von Thorium und Uran

Wegen der gegenseitigen Beeinflussung von Th und U bei der Röntgenfluoreszenzanalyse verwendeten wir Sr als Inneren Standard. Dadurch werden Absorptionseffekte kompensiert und man erhält lineare Eichkurven für Th- bzw. U-Konzentrationen bis zu 2 mg/ml.

Die Analysenprobe wird in HNO_3 gelöst und auf eine Konzentration < 2 mg (Th + U)/ml sowie auf 1m HNO_3 eingestellt. Man setzt soviel $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in 1m HNO_3 zu, daß die Sr-Konzentration in der Analysenlösung 0,4 mg/ml beträgt. Das erforderliche Mindestvolumen für eine Analyse ist 20 ml.

Man mißt je 10^5 Impulse beim Th-, U- und Sr-Winkel (vgl. 3.1.1), nachdem die Apparatur zuvor optimal auf diese Winkel eingestellt worden war. In gleicher Weise werden Eichstandards und eine Nullprobe (1m HNO_3 , 0,4 mg Sr/ml) gemessen.

Zur Auswertung ermittelt man die Verhältniszahlen

$$\frac{\text{Zählrate Th (U)}}{\text{Zählrate Sr}}$$

Mit Hilfe der Eichproben erhält man lineare Eichkurven (vgl. Abb.5).

Man kann die Auswertung auch rechnerisch mit Hilfe des Steigungsfaktors der Eichgeraden durchführen. Dazu mißt man zwei bis drei Eichproben und die Nullprobe und ermittelt die Brutto-Intensitätsverhältnisse $I_{\text{Th}}/I_{\text{Sr}}$ bzw. das entsprechende Intensitätsverhältnis der Nullprobe $I_{0\text{Th}}/I_{\text{Sr}}$.

Dann ist der Null-Kennwert

$$I_{0\text{Th}}/I_{\text{Sr}} = b$$

und

$$\frac{I_{\text{Th}}/I_{\text{Sr}} - b}{\text{mg Th/ml}} = a$$

der Steigungskennwert der Eichgeraden.

Aus den zwei bis drei Steigungskennwerten der Eichproben bildet man den Mittelwert und errechnet mit diesem die Th-Konzentration der zu analysierenden Proben.

Für die U-Bestimmung verfährt man analog.

Der Analysenfehler für die Messung von je 10^5 Impulsen ist unmittelbar aus Abbildung 6 zu entnehmen.

Der Zeitbedarf für eine Simultanbestimmung beträgt ca. 30 Minuten.

Bei Reihenanalysen reduziert sich dieser Wert auf ca. 10 Minuten pro Doppelanalyse.

Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens demonstriert eine Testanalyse, deren Ergebnisse in Tabelle 3 wiedergegeben sind.

Tabelle 3: Thorium - Uran - Testanalyse

Lösung	Th-Bestimmung ($a_{Th} = 0,713$; $b_{Th} = 0,127$)		
		mg Th/ml	mg Th/ml
	I_{Th}/I_{Sr}	<u>vorgegeben</u>	<u>gefunden</u>
A	0,840	0,991	1.000 \pm 0,015
B	0,841	0,991	1.001 \pm 0,015
C	0,157	0,040	0,042 \pm 0,003
D	0,187	0,081	0,084 \pm 0,003
E	0,133	0,009	0,008 \pm 0,002
F	0,126	0,003	0,000
G	0,130	0,000	0,004 \pm 0,002
H	0,185	0,081	0,081 \pm 0,003
I	0,125	0,000	0,000
K	0,235	0,151	0,151 \pm 0,003

Tabelle 3: Fortsetzung

Lösung	U-Bestimmung ($a_U = 0,781$; $b_U = 0,169$)		
	$\frac{I_U}{I_{Sr}}$	U/ml	mg U/ml
		<u>vorgegeben</u>	<u>gefunden</u>
A	0,942	0,998	0,990 ± 0,015
B	0,480	0,398	0,398 ± 0,006
C	0,216	0,063	0,060 ± 0,003
D	0,324	0,203	0,198 ± 0,004
E	0,178	0,010	0,012 ± 0,003
F	0,169	0,006	0,000
G	0,477	0,398	0,394 ± 0,006
H	0,330	0,203	0,206 ± 0,004
I	0,165	0,000	0,000
K	0,174	0,006	0,006 ± 0,003

4 Literatur

- 1) M.C.Lambert, "X-ray Spectrographic Determination of Uranium and Plutonium in Aluminium Alloys and Other Reactor Fuel Materials", TID-7560, p. 88/104
- 2) B. Mook, "Der Kristalloflex 4, ein hochkonstanter Röntgenapparat für röntgenographische Analysenverfahren"
Siemens-Zeitschrift 35 (1961)440
- 3) H. Neff, "Optimierung von Aufnahmebedingungen für Röntgenanalysen"
Archiv für Eisenhüttenwesen 34(1963)903
- 4) W. Parrish and T.R. Kohler, "Use of Counter Tubes in X-Ray Analysis"
Rev.Sci.Instr. 27(1956)795
- 5) H.A. Liebhafsky, H.G. Pfeiffer, E.H. Winslow, P.D. Zeman, "X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry",
John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960.

Abb.1 : Empfindlichkeit der Röntgenfluoreszenzanalyse [nach Lit.(1)]
(50 KV, 40 mA, Szintillationszähler)

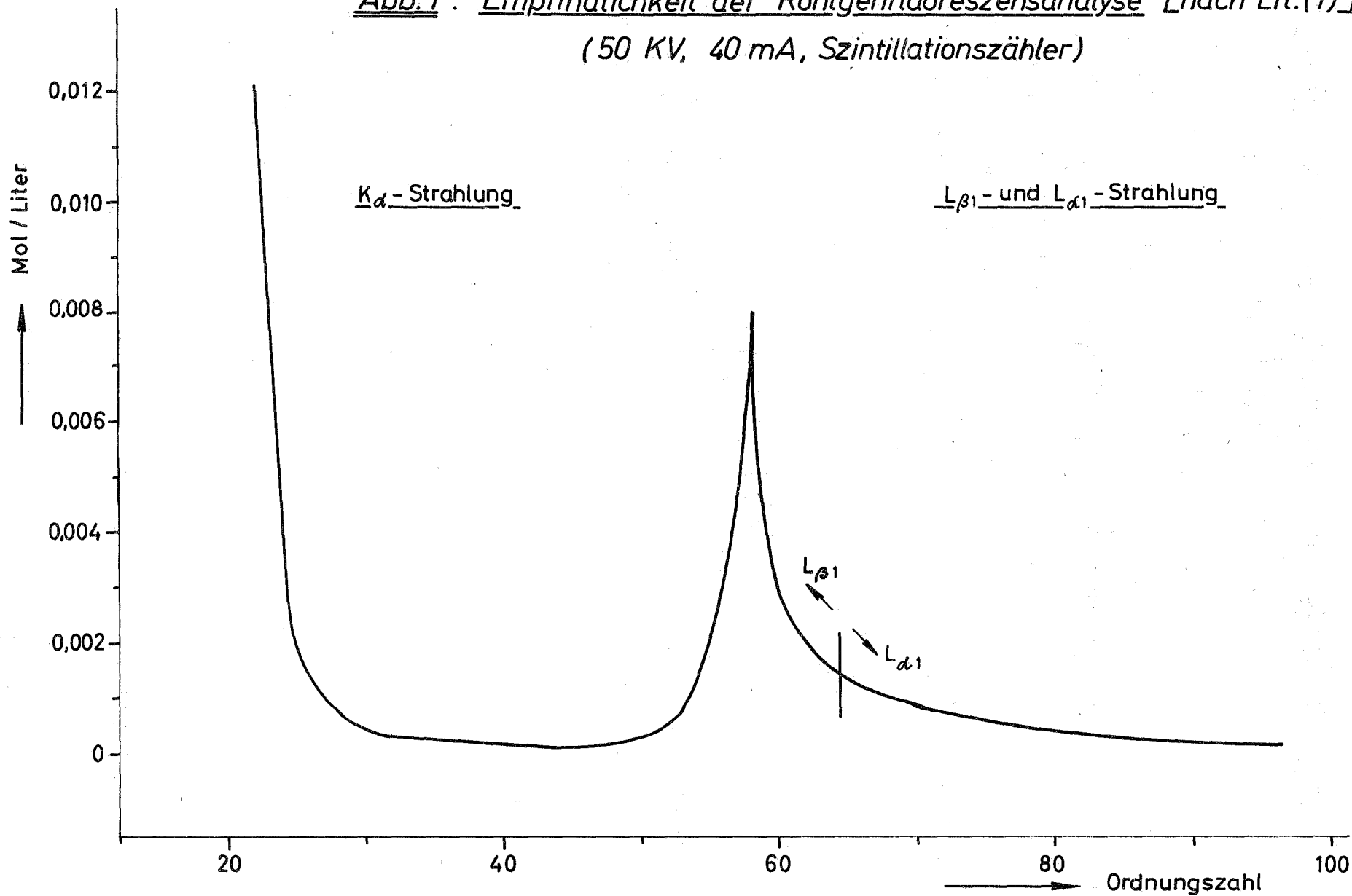


Abb. 1a Einfluß von Beimengungen auf die U-Bestimmung

U-Konz. : 1 mg U/ml (konstant)

	<u>Konz.</u>	<u>Gew.-Verhältnis</u>
Beginnender Einfluß:	Th = 0,7 mg/ml	→ Th / U ≥ 0,7
	Fe = 1 - " -	→ Fe / U ≥ 1,0
	Al = 5 - " -	→ Al / U ≥ 5
	Na = 12 - " -	→ Na / U ≥ 12

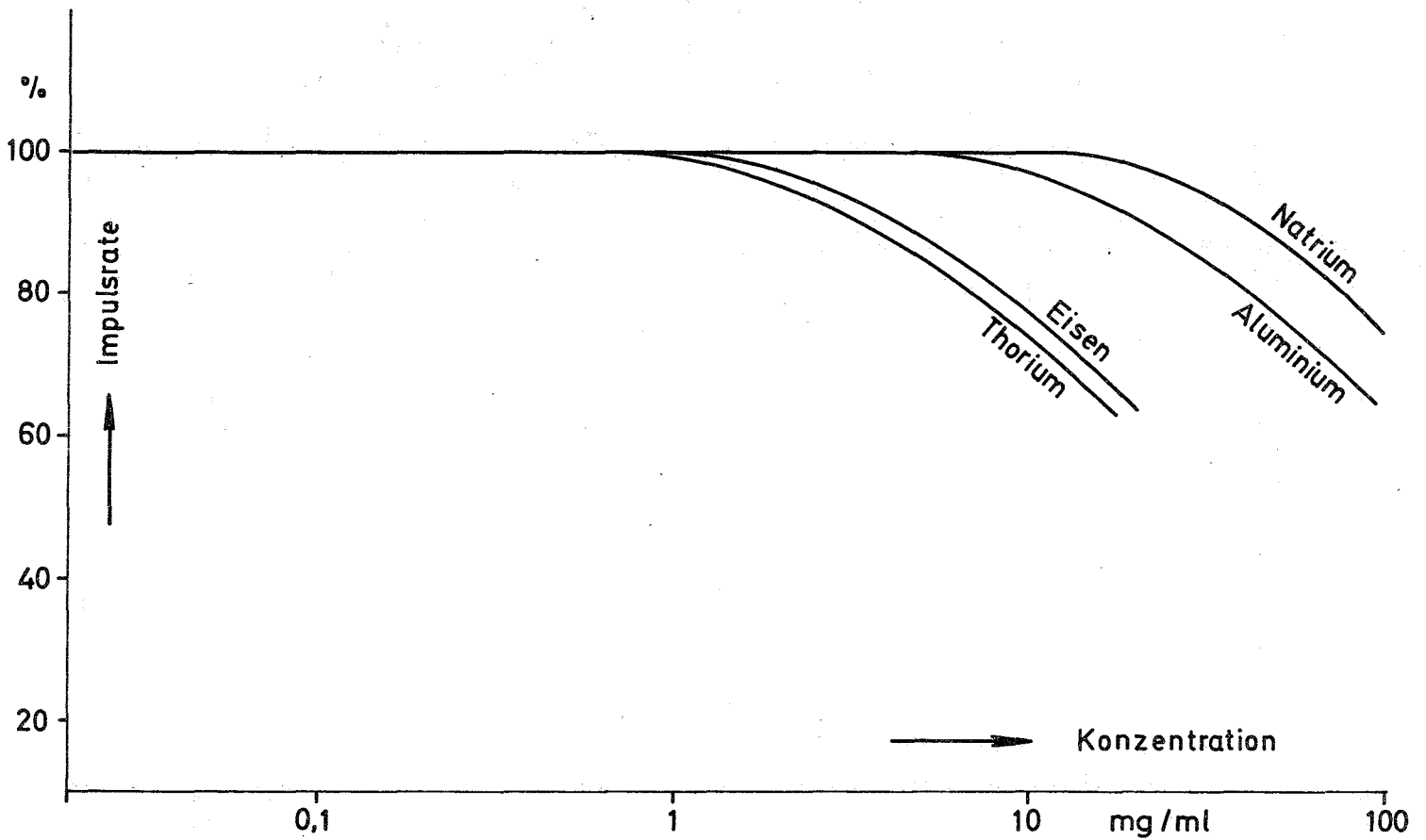


Abb. 2: Th - Bestimmung, Eichkurve

(55 KV, 32 mA, W-Röhre)

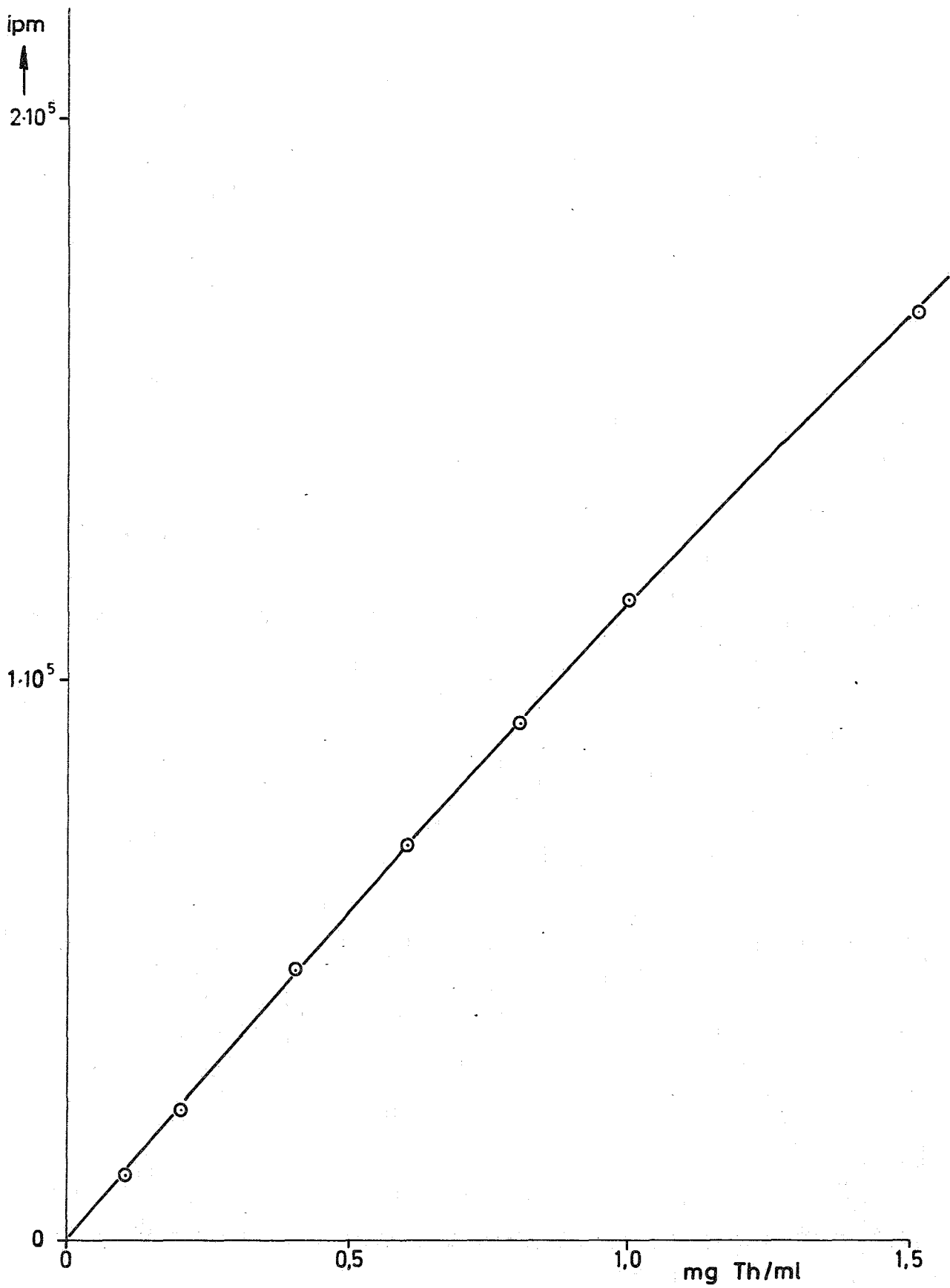


Abb. 3: U-Bestimmung, Eichkurve
(55 KV, 32 mA, W-Röhre)

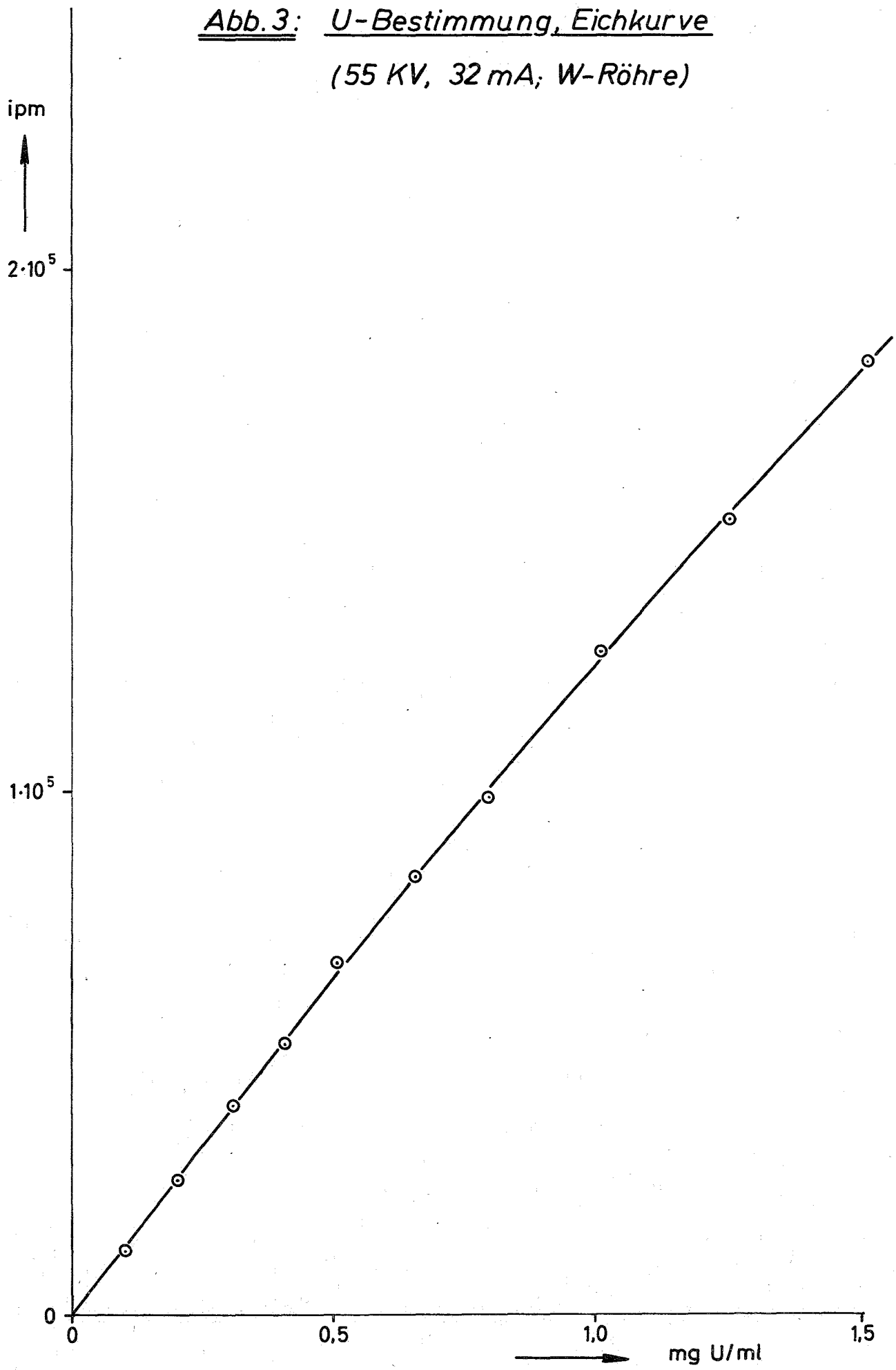


Abb. 4: Analysenfehler bei Th- und U- Einzelbestimmungen
 (Messungen von je 10^5 Impulsen)

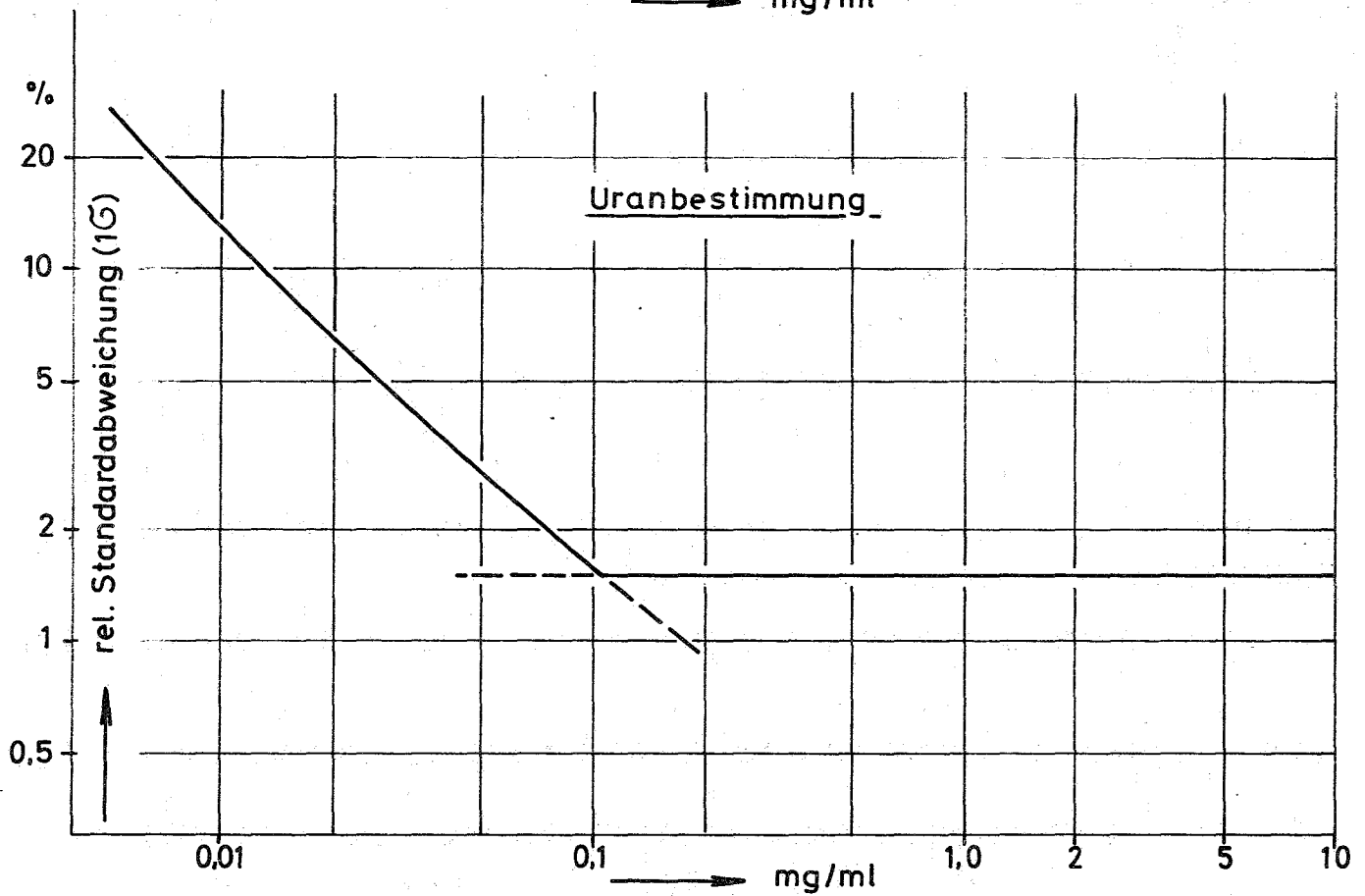
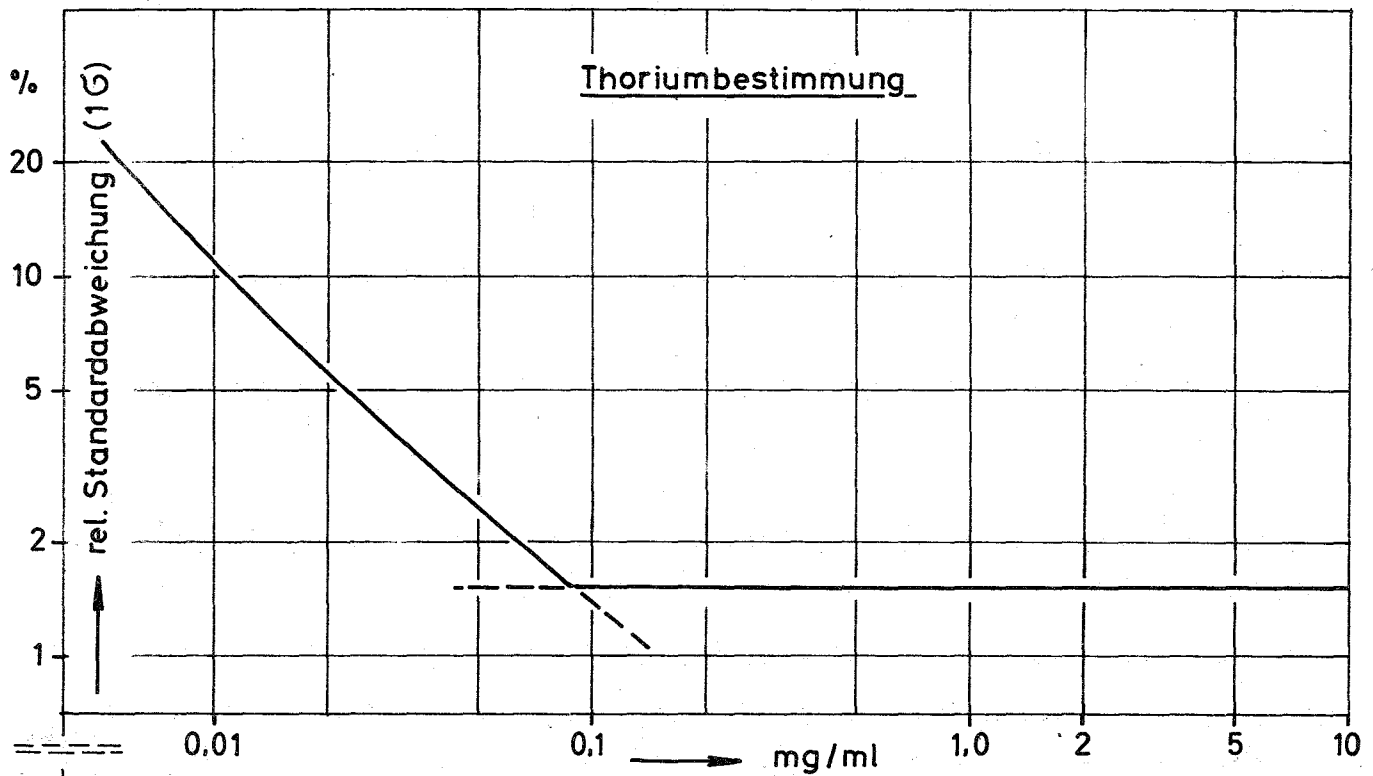


Abb. 5: Uran-Thorium - Eichkurven mit Innerem Standard
Simultanbestimmung. (55 KV, 32 mA, W-Röhre)

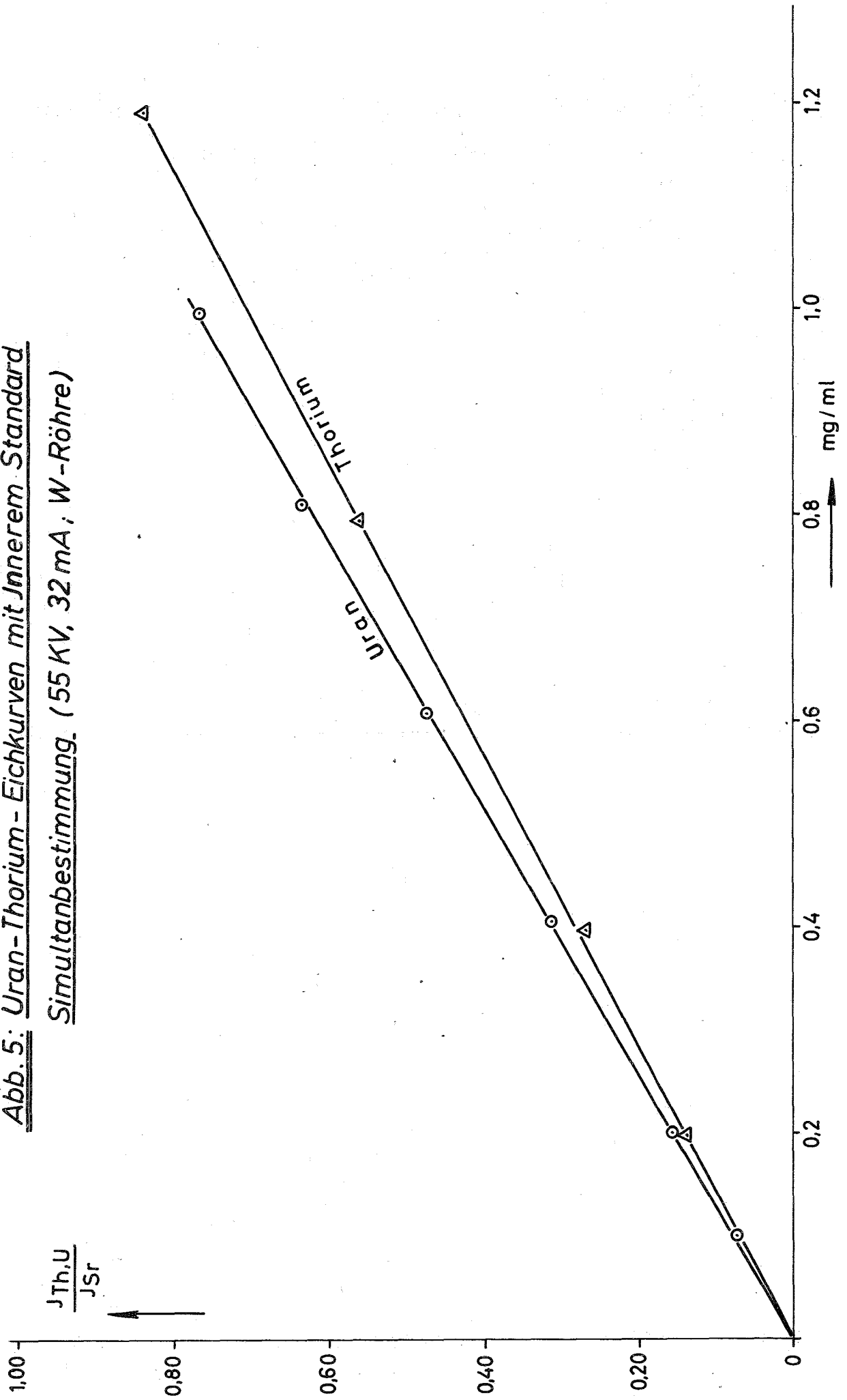


Abb. 6: Analysenfehler bei Th/U - Simultanbestimmung
 (Messung von je 10^5 Impulsen)

