

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

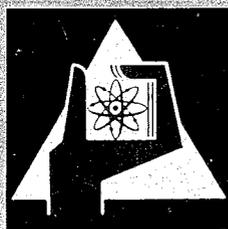
März 1968

KFK 747  
EUR 3728 d

Institut für Heiße Chemie

Röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung von Uran  
und Plutonium in Kernbrennstofflösungen

D. Ertel, W. Wettstein



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

März 1968

KFK 747  
EUR 3728 d

Institut für Heiße Chemie

Röntgenfluoreszenzanalytische Bestimmung  
von Uran und Plutonium in Kernbrennstofflösungen

von

Dieter Ertel und Werner Wettstein<sup>+</sup>)

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M.B.H., 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

Durch Intensitätsmessungen der  $L_{\alpha_1}$ -Linien lassen sich Uran und Plutonium in wässrigen ( $\text{HNO}_3$ ) und organischen (TBP/Dodecan) Lösungen nebeneinander bestimmen; Thorium dient als innerer Standard. Der Analysenbereich erstreckt sich bei 55 kV und 32 mA (W-Röhre) und Messung von je  $10^5$  Impulsen von 0,003 mg U, Pu/ml bis 10 mg U, Pu/ml. Die Empfindlichkeit der Methode liegt bei  $10^5$  ipm/mg U, Pu/ml. Bei extremen U/Pu-Konzentrationsverhältnissen und bei Gegenwart größerer Fremdstoffmengen sind Untergrundmessungen an jeder Analysenprobe erforderlich. Neben 10 mg U/ml lassen sich noch 0,003 mg Pu/ml und neben 3,5 mg Pu/ml noch 0,003 mg U/ml störungsfrei bestimmen.

Zur Schnellbestimmung von Uran und Plutonium in reinen Kernbrennstofflösungen wurde ein Routineverfahren ausgearbeitet, das neben 1,5 mg U/ml noch 0,01 mg Pu/ml und neben 0,3 mg Pu/ml noch 0,01 mg U/ml zu bestimmen gestattet. Im optimalen Meßbereich liegt die Standardabweichung bei ca.  $\pm 1\%$ . Der Zeitbedarf für eine Einzelbestimmung im Routineverfahren beträgt ca. 15 Minuten, bei Serienanalysen ca. 5 - 10 Minuten.

## Inhaltsübersicht

1. Einleitung
2. Experimentelles
3. Ausführung der Analysen
  - 3.1 Routineverfahren
  - 3.2 Allgemeines Verfahren
4. Grundlagen des Analysenverfahrens
5. Lösungen der Einzelkomponenten
6. Uran/Plutonium-Mischlösungen
  - 6.1 Konstanter Untergrund (Routineverfahren)
  - 6.2 Variabler Untergrund (Allgemeines Verfahren)
7. Literatur

## 1. Einleitung

Die gebräuchlichen Naßverfahren zur Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen erfordern ein leistungsfähiges Analysenverfahren für den Routinebetrieb. Seine Resultate (Uran- und Plutoniumkonzentrationen) müssen rasch und mit hinreichender Genauigkeit verfügbar sein, damit eine Prozeßkontrolle bzw. -steuerung möglich wird. Diese Anforderungen schließen eine Uran/Plutonium-Trennung und das Strippen organischer Kernbrennstofflösungen als Vorstufe der Analyse aus.

Eine der in Betracht kommenden Analysenmethoden ist die Röntgenfluoreszenzanalyse. Wir haben ihre Anwendbarkeit auf das vorliegende Problem geprüft und festgestellt, daß diese Methode den Erwartungen vollauf entspricht. Unsere Untersuchungen beschränken sich zunächst auf kalte, d.h. weitgehend spaltproduktfreie Kernbrennstofflösungen. Die Röntgenfluoreszenzanalyse heißer Lösungen erfordert weitergehende Untersuchungen, die zur Zeit durchgeführt und über die wir später berichten werden.

In der Literatur finden sich nur wenige Angaben über Simultanbestimmungen von Uran und Plutonium durch Röntgenfluoreszenzanalyse. M.C. Lambert<sup>1)</sup> analysiert Uran und Plutonium in Aluminiumlegierungen. O. Menis et al.<sup>2)</sup> beschreiben die Bestimmung in hochgeglühten Oxiden oder Legierungen nach Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat; in beiden Fällen werden feste Proben analysiert. Über Einzelbestimmungen von Uran bzw. Plutonium liegen dagegen mehrere Untersuchungen vor<sup>3-13, 14-16)</sup>.

Der in unseren Laboratorien durchgeführte PUREX-Prozeß mit 20 % TBP/80 % n-Dodecan liefert salpetersaure wäßrige und organische Lösungen mit sehr unterschiedlichen Uran- und Plutoniumkonzentrationen und im allgemeinen nur kleinen Probenvolumina. Die nachstehend beschriebene Analysenmethode berücksichtigt diese Belange durch einen weiten Bestimmungsbereich und geringen Substanzbedarf.

## 2. Experimentelles

Wir verwendeten das SIEMENS-Röntgenfluoreszenzspektrometer, bestehend aus Hochspannungsgenerátor (KRISTALLOFLEX 4), Hochleistungs-Röntgenröhre AG-W-60, Fluoreszenzeinrichtung (L-Nr. 176 530 D) mit LiF (200)-Analysatorkristall, Sollerblende  $0,15^\circ$  und wassergekühltem ( $15^\circ\text{C}$ ) NaJ-Szintillationskristall-Detektor, sowie Einkanal-Impulshöhenanalysator mit Meßwertdrucker. Der für die Untersuchung von Plutoniumlösungen erforderliche Umbau dieser Apparatur wurde bereits an anderer Stelle beschrieben<sup>17)</sup>.

Die W-Röhre wurde mit 55 kV und 32 mA betrieben. Nach ca. 2 Stunden Vorbetrieb des Impulshöhenanalysators und ca. 30 Minuten Vollastbetrieb der Röntgenröhre ergab sich eine gute Konstanz der Meßapparatur. Die Hochspannung für den Detektor lag zwischen 600 und 700 Volt, der Verstärkungsfaktor war 1.000 (10-fache Abschwächung). Die Halbwertsbreiten der  $L_{\alpha_1}$ -Linien der Actinidenelemente lagen für den verwendeten Detektor zwischen 40 und 45 %, so daß im Diskriminatorteil des Impulshöhenanalysators die Fensterbreite auf 85 % der Basis festgesetzt wurde<sup>18)</sup>. Die Winkeleinstellung am Goniometer sowie die Optimaleinstellung der Röntgenlinien im Impulshöhenanalysator bei feststehendem Kanal durch Variation der Detektorhochspannung (Flankenmethode) erfolgte täglich neu. Die zu untersuchenden Lösungen wurden in Flüssigkeitsküvetten (Volumen ca. 16 ml) gemessen, wobei je Analysenlinie grundsätzlich  $10^5$  Impulse ( $\sigma = 0,316 \%$ ) gezählt wurden; die Erfahrung hat gezeigt, daß mit dieser Festlegung vertretbare Meßzeiten bei hinreichender Genauigkeit der Ergebnisse resultieren. Eine Prüfung der Meßanordnung auf statistische Reinheit durch Vergleich von theoretisch berechneten und experimentell bestimmten Standardabweichungen ergab gute Übereinstimmung, d.h. einwandfreies Funktionieren der Apparatur.

Die benötigten Stammlösungen wurden durch Auflösen von  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Pu}_2\text{O}_7$  bzw.  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{aq}$  in  $\text{HNO}_3$  hergestellt (20 g U/l, 20 g Pu/l bzw. 35 g Th/l; 1 m  $\text{HNO}_3$ ). Die organischen Stammlösungen gleicher Konzentration erhielten wir durch Extraktion entsprechender wäßriger Lösungen mit 20 % TBP/80 % n-Dodecan und anschließendem Trocknen des Extraktes mit Silicagel bzw. Ausfrieren des gelösten Wassers.

### 3. Ausführung der Analysen

Die Analyse reiner Kernbrennstofflösungen (ohne größeren Fremdstoffgehalt) wurde im Routineverfahren durchgeführt, wobei die Untergrundstrahlung als konstant vorausgesetzt wird. Enthalten die Analysenlösungen größere Fremdstoffmengen oder extreme U/Pu-Verhältnisse, ist eine Untergrundberücksichtigung erforderlich (allgemeines Verfahren).

#### 3.1 Routineverfahren

1 ml Th-Stammlösung und ein Aliquot der Analysenprobe, das eine Endkonzentration von Uran und Plutonium im Bereich 0,01 - 1,5 mg/ml ergibt, wird mit 1 m  $\text{HNO}_3$  bzw. TBP/Dodecan auf 25 ml verdünnt. Bei den entsprechenden Winkeln (vgl. Tab. 1) werden je  $10^5$  Impulse gezählt und die Meßzeiten registriert. Die Eichung des Verfahrens erfolgt durch entsprechende Messungen an einer Lösung mit bekanntem U- und Pu-Gehalt und - zur Untergrundbestimmung - an einer Blindlösung (1 ml Th-Stammlösung auf 25 ml 1m  $\text{HNO}_3$  bzw. TBP/Dodecan)-. Man berechnet die Netto-Intensitätsverhältnisse  $I_U/I_{Th}$  und  $I_{Pu}/I_{Th}$ , die bis 1,5 mg U, Pu/ml konzentrationsproportional sind, und berechnet mit Hilfe der Steigungsfaktoren (Kennwerte, vgl. Tab. 2) und der Verdünnungsfaktoren die Originalkonzentrationen. Aus Abb. 3 entnimmt man den relativen Analysenfehler und aus Abbildung 4 Hinweise über Störungen bei extremen U/Pu-Verhältnissen. Der Zeitbedarf für eine Einzelbestimmung im Routineverfahren beträgt einschließlich der Vorarbeiten ca. 15 Minuten, bei Serienanalysen ca. 5 - 10 Minuten.

#### 3.2 Allgemeines Verfahren

Man verfährt wie oben beschrieben, jedoch kann der Analysenbereich auf 0,003 - 10 mg U, Pu/ml ausgedehnt werden. Die Untergrundbestimmung an jeder Analysenprobe erfolgt bei  $24,07^\circ$  in der weiter unten beschriebenen Weise. Bei U, Pu-Gehalten  $< 1,5$  mg/ml wertet man wie oben aus; bei  $> 1,5$  mg/ml liegt keine Konzentrationsproportionalität der Intensitätsverhältnisse mehr vor. Dies macht das Aufstellen von Eichkurven mittels Lösungen bekannter U, Pu-Konzentrationen erforderlich.

#### 4. Grundlagen des Analysenverfahrens

Die relativ linienarmen K- und L-Röntgenspektren der Elemente eignen sich im Verein mit der Strahlungsselektierung durch Dispersion an einem geeigneten Analysatorkristall ausgezeichnet für analytische Zwecke. Durch die seit einiger Zeit verfügbaren leistungsstarken Röntgenröhren und hochempfindlichen Szintillationszähler konnte die Nachweisempfindlichkeit der Röntgenfluoreszenzanalyse beträchtlich gesteigert werden. Sie liegt heute für die schweren Elemente in der ppm-Größenordnung.

Mit den zur Zeit handelsüblichen Geräten lassen sich die L-, M-Spektren usw. der schweren Elemente anregen; die K-Serien erfordern höhere Anregungsenergien ( $> 100$  keV). Die M-Spektren bestehen aus relativ langwelligen Strahlungen ( $> 3,7 \text{ \AA}$ ), die in Luft nahezu vollständig absorbiert werden, so daß nur die Linien der L-Serien in Erscheinung treten.

Zur Analyse benutzen wir die  $L_{\alpha_1}$ -Linien (vgl. Tab. 1). Diese relativ harten Strahlungen ( $\sim 1 \text{ \AA}$ ) werden in Luft nur wenig geschwächt, so daß kein Evakuieren des Strahlenganges erforderlich ist. Dieser Gesichtspunkt ist für die Röntgenfluoreszenzanalyse von Lösungen von ausschlaggebender Bedeutung.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ist bei der Analyse von Uran und Plutonium nicht mit Interelementeffekten zu rechnen. Menis et al.<sup>2)</sup> weisen jedoch auf das Vorliegen einer inneren Anregung bei Plutonium hin (weniger ausgeprägt bei Uran). Die  $L_{\beta_1}$ - und  $L_{\gamma_1}$ -Linien von U und Pu sind energiereicher als die entsprechenden  $L_{\text{III}}$ -Absorptionskanten. Dies führt zu einer relativen Intensitätserhöhung der  $L_{\alpha_1}$ -Linien. Wegen der größeren relativen Intensität der  $L_{\beta_1}$ -Linien gegenüber den  $L_{\gamma_1}$ -Linien sind in erster Linie die  $L_{\beta_1}$ -Linien für diesen Effekt verantwortlich. Menis bemerkt jedoch, daß die Intensität der durch  $L_{\beta_1}$ -Strahlung angeregten  $L_{\alpha_1}$ -Strahlung proportional zum Quadrat der Konzentration ist, so daß eine merkbare innere Anregung erst bei höheren Konzentrationen zu erwarten ist.

In U- und Pu-haltigen Lösungen ist ab ca. 0,2 mg/ml mit Absorptionseffekten zu rechnen, wie sich aus den Massenschwächungskoeffizienten ergibt. Wir arbeiteten aus diesem Grunde mit einem inneren Standard<sup>19,20,22</sup>), der diese Effekte weitgehend kompensiert und darüber hinaus den Einfluß apparativer Schwankungen und geringfügig unterschiedlicher Flüssigkeitsküvetten (Abstand Röhrenfenster-Küvettenfenster) ausschaltet. Bei der Auswahl eines geeigneten Standardelements sind einige Gesichtspunkte zu beachten:

1. Die Referenzlinie muß auf derselben Seite der Absorptionskanten wie die Analysenlinien liegen; sie soll den Analysenlinien möglichst eng benachbart sein.
2. Das Standardelement darf in den zu untersuchenden Lösungen nicht a priori enthalten sein.
3. Das Standardelement soll sowohl in wäßrigen wie in organischen (TBP/Dodecan) Lösungen hinreichend löslich sein.

Zur Röntgenfluoreszenzanalyse von Uran und Plutonium sind verschiedene innere Standards vorgeschlagen und erprobt worden<sup>2,4,10,14,16</sup>). Wir haben uns für Thorium entschieden, das allen oben genannten Forderungen genügt.

Abbildung 1 zeigt ein typisches, mit einem LiF (200)-Analysator-kristall aufgenommenes Röntgenspektrum einer Lösung von je ca. 1 mg/ml Thorium, Uran und Plutonium. Am Fuße der  $L_{\alpha_1}$ -Linien sind die hier nicht aufgelösten  $L_{\alpha_2}$ -Peaks zu erkennen.

## 5. Lösungen der Einzelkomponenten

Durch Verdünnen der Stammlösungen mit 1 m  $\text{HNO}_3$  bzw. TBP/Dodecan unter Zusatz von je ca. 1,4 mg Th/ml wurden Uran- und Plutoniumlösungen im Konzentrationsbereich 0 - 10 mg U, Pu/ml hergestellt; die Lösungen mit 0 mg U, Pu/ml dienten zur Ermittlung der Untergrundstrahlung. In Abbildung 2 sind die Netto-Intensitätsverhältnisse  $I_{\text{U,Pu}}/I_{\text{Th}}$  als Funktion der U, Pu-Konzentration graphisch dargestellt. Die Empfindlichkeit der Uran- bzw. Plutoniumbestimmung in wäßriger oder organischer Lösung ist annähernd gleich groß und beträgt ca.  $10^5$  ipm/mg U, Pu/ml. Im Bereich 0 - 1,5 mg

U,Pu/ml ist der Zusammenhang zwischen Netto-Intensitätsverhältnis  $I_{U,Pu}/I_{Th}$  und Konzentration in allen Fällen linear. Überhalb 1,5 mg U,Pu/ml machen sich in zunehmendem Maße Abweichungen von der Proportionalität bemerkbar; sie lassen sich durch Beziehungen der Form  $y = ax - bx^2$  mathematisch darstellen. Bei  $> 10$  mg U,Pu/ml nimmt die Kurvenkrümmung infolge Absorptionseffekten und anwachsender Zählverluste, die durch die begrenzte Auflösungszeit der Meßapparatur bedingt sind, rasch zu; die Empfindlichkeit der Messung geht stark zurück.

In Tabelle 2 sind einige charakteristische Daten zusammengestellt. Die Kennwerte sind die Netto-Intensitätsverhältnisse  $I_{U,Pu}/I_{Th}$  bei 1 mg U,Pu/ml bzw. die Steigungsfaktoren im linearen Bereich; sie erweisen sich als sehr gut reproduzierbar. Mit Hilfe dieser Kennwerte lassen sich die Analysen bequem und rasch ausführen. Die Nachweisgrenzen für die Uran- bzw. Plutoniumbestimmungen liegen bei 2 - 3  $\mu$ g U,Pu/ml; sie wurden - wie üblich - unter Berücksichtigung der dreifachen Standardabweichungen für die entsprechenden Untergrundmessungen berechnet.

Der Meßbereich für Uran- bzw. Plutoniumbestimmungen in Kernbrennstofflösungen erstreckt sich unter den vorliegenden Gegebenheiten über mehr als drei Zehnerpotenzen der Konzentration. Für Routineanalysen haben wir uns aus folgenden Gründen auf den Bereich 0,01 - 1,5 mg U,Pu/ml beschränkt:

- 1) Bei  $< 0,01$  mg/ml tritt der Einfluß eventuell vorhandener Fremdstoffe immer mehr in den Vordergrund. Bereits geringfügige Untergrundschwankungen können in diesem Bereich zu relativ großen Bestimmungsfehlern führen, da im Routineverfahren die Untergrundstrahlung als konstant vorausgesetzt wird.
- 2) Im Bereich 0,01 - 1,5 mg/ml herrscht Proportionalität zwischen der Meßgröße  $I_{U,Pu}/I_{Th}$  und der Konzentration  $C_{U,Pu}$ . Dies ermöglicht eine einfache und rasche Auswertung der Meßergebnisse mit Hilfe der Kennwerte.

- 3) Bei  $> 1,5$  mg/ml erhält man gekrümmte Eichkurven (vgl. Abb. 2). Durch die Notwendigkeit, die Eichkurven täglich neu aufstellen zu müssen, wird die Auswertung der Meßdaten erschwert und verzögert.
- 4) In fast allen Fällen kann die Verdünnung der Analysenproben so ausgeführt werden, daß die Konzentration der zu bestimmenden Elemente in den Meßbereich 0,01-1,5 mg/ml fällt.
- 5) Die Beschränkung auf maximal 1,5 mg/ml beinhaltet einen geringen Bedarf an Analysesubstanz, und zwar minimal 0,25 mg und maximal 37,5 mg Uran bzw. Plutonium.

Führt man Untergrundbestimmungen durch, kann der gesamte Analysenbereich von 0,003 bis 10 mg U,Pu/ml ausgenutzt werden. Beim Vorliegen extremer U/Pu-Verhältnisse oder bei Gegenwart größerer Fremdstoffkonzentrationen sind Untergrundmessungen unerlässlich (vgl. den folgenden Abschnitt und Tab. 3).

Die Genauigkeit impulszählender Methoden hängt von der Zahl der registrierten Impulse ab. In Abbildung 3 sind die experimentell ermittelten Standardabweichungen für Messungen von je  $10^5$  Impulsen als Konzentrationsfunktion dargestellt. Die Fehlerkurven für die Uran- und Plutoniumbestimmung unterscheiden sich nur unbedeutend und auch das Milieu - wäßrig/organisch - ist ohne wesentlichen Einfluß; deshalb ist nur eine Fehlerkurve wiedergegeben. Die experimentell bestimmten Standardabweichungen sind infolge Überlagerung von Pipettierfehlern etwas größer als die theoretisch berechneten Werte. Das Konzentrationsgebiet zwischen 0,1 und 1,5 mg/ml ist als optimaler Analysenbereich zu betrachten, in dem Analysen bei Proportionalität zwischen Meßgröße und Konzentration mit relativ kleinem Fehler und vertretbarem Zeitaufwand ausgeführt werden können.

## 6. Uran/Plutonium-Mischlösung

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Uran und Plutonium ist trotz Anwendung eines inneren Standards bei extremen U/Pu-Verhältnissen mit Störungen zu rechnen. Mögliche Ursachen sind unterschiedliche Strahlungsabsorption durch U, Pu und Th, Zählverluste infolge begrenzter Auflösungszeit, innere Anregung, Peaküberlappung, und Untergrundbeeinflussung. Wir haben deshalb das U/Pu-Konzentrationsdiagramm im Hinblick auf Störungen systematisch untersucht. Dies erfolgte einerseits unter Berücksichtigung eines als konstant angenommenen Untergrundes (Untergrundmessung jeweils am reinen Lösungsmittel) und andererseits unter Berücksichtigung eines variablen Untergrundes (Untergrundmessung an jeder Analysenprobe).

### 6.1 Konstanter Untergrund (Routineverfahren)

Bei verdünnten Kernbrennstofflösungen, die keine größeren Mengen Fremdstoffe enthalten, ist die Voraussetzung einer konstanten Untergrundstrahlung sicher gerechtfertigt. Inwieweit dies auch für konzentrierte Uran- und Plutoniumlösungen zutrifft, haben wir untersucht, indem Reihen mit jeweils konstanter U-Konzentration und zunehmender Pu-Konzentration (und vice versa) gemessen wurden. Solange das Netto-Intensitätsverhältnis  $I_{U,Pu}/I_{Th}$  vom theoretischen Wert nicht mehr als  $3\sigma$  abwich, wurden die Messungen als störungsfrei angesehen. Abbildung 4 zeigt das erhaltene U/Pu-Konzentrationsdiagramm, das gleichermaßen für wässrige wie für organische Lösungen gilt.

Man erkennt drei Störfelder bei  $C_U \gg C_{Pu}$ ,  $C_U \ll C_{Pu}$  (schraffiert) und beiderseits hohen U- und Pu-Konzentrationen. In den Fällen  $C_U \gg C_{Pu}$  und  $C_U \ll C_{Pu}$  erhält man zunehmende Intensitätsverhältnisse  $I_{U,Pu}/I_{Th}$ , d.h. Vortäuschung eines erhöhten Gehaltes des jeweils im Unterschuß vorhandenen Elements. Bei beiderseitig hohen U- und Pu-Konzentrationen wird nur das Intensitätsverhältnis  $I_{Pu}/I_{Th}$  durch Gegenwart von Uran beeinflusst (scheinbare Abnahme), nicht aber umgekehrt. Die Ursachen dieser Erscheinungen werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

Im Routineverfahren lassen sich gemäß Abbildung 4 neben 1,5 mg U/ml noch 0,01 mg Pu/ml und andererseits neben 0,3 mg Pu/ml noch 0,01 mg U/ml störungsfrei bestimmen.

## 6.2 Variabler Untergrund (allgemeines Verfahren)

Fremdstoffe beeinflussen im allgemeinen dann die Untergrundstrahlung, wenn ihre Massenschwächungskoeffizienten gegenüber denen der jeweils vorliegenden Uran- und Plutoniumkonzentrationen bzw. gegenüber denen des Lösungsmittels nicht mehr vernachlässigbar klein sind. Durch Anwendung eines inneren Standards werden diese Grenzen zwar im günstigsten Sinne verschoben, müssen aber - zumindest bei relativ hohen Fremdstoffkonzentrationen - beachtet werden. Dies erfolgt am besten durch Bestimmung des Untergrundes an der Analysenprobe selbst.

Abbildung 5 zeigt den Untergrundverlauf für die Lösungsmittel TBP/Dodecan und 1 m HNO<sub>3</sub> sowie für eine NaNO<sub>3</sub>-Lösung. Da die Analysen- bzw. Standardlinien relativ eng benachbart sind, kann die Untergrundbestimmung nur in der Nachbarschaft dieser Linien, nicht aber dazwischen erfolgen.

Menis et al.<sup>2)</sup> bestimmen den Untergrund bei 24,18° und 29,18° und interpolieren linear. Wegen des nicht linearen Untergrundes im interessierenden Bereich ist diese Methode im vorliegenden Fall nicht anwendbar (vgl. Abb. 5). Auch die von Mahr und Stork<sup>21)</sup> angegebene Differenzen-Methode versagt hier. Verwendet man dagegen statt der Differenzen Intensitätsverhältnisse, resultieren exakte Untergrundwerte. Wir haben deshalb die Untergrundmessungen am reinen Lösungsmittel bei 24,07° (Optimaleinstellung mit Hilfe der Pb-L<sub>γ1</sub>-Linie) und bei 24,89° bzw. 26,14° sowie an der Analysenprobe bei 24,07° ausgeführt. Dann ist

$$\frac{R_L(24,07)}{R_A(24,07)} = \frac{R_L(24,89 \text{ bzw. } 26,14)}{R_A(24,89 \text{ bzw. } 26,14)}$$

und

$$R_A(24,89 \text{ bzw. } 26,14) = \frac{R_L(24,89 \text{ bzw. } 26,14)}{R_L(24,07)} \cdot R_A(24,07)$$

$$R_A(24,89 \text{ bzw. } 26,14) = \text{const.} \cdot R_A(24,07)$$

mit  $R$  = Untergrundintensitätsverhältnisse  $I_{OU} / I_{Th}$  bzw.  $I_{OPu} / I_{Th}$

und den Indices  $L$  = Lösungsmittel,  
 $A$  = Analysenprobe.

Nach dieser Methode wurden an Uran- und an Plutoniumlösungen in  $1\text{m HNO}_3$  Untergrundberechnungen durchgeführt und die Ergebnisse mit direkt gemessenen Untergrundwerten (U-Winkel bei steigender Pu-Konzentration und umgekehrt) verglichen. Die Resultate sind in Abbildung 6 dargestellt.

In allen Fällen nimmt mit wachsender Pu- bzw. U-Konzentration das Verhältnis  $I_{OU} / I_{Th}$  bzw.  $I_{OPu} / I_{Th}$  zu. Das ist eine Folge des unterschiedlichen Absorptionsverhaltens von U und Pu einerseits und Th andererseits. Die langwelligere  $\text{Th-L}_{\alpha_1}$ -Strahlung wird stärker absorbiert als die  $\text{U-L}_{\alpha_1}$ - bzw.  $\text{Pu-L}_{\alpha_1}$ -Strahlung. Kurve C stellt den Untergrund bei  $24,89^\circ$  als Funktion der Urankonzentration dar, berechnete und direkt gemessene Werte stimmen überein. Im umgekehrten Fall der Untergrundmessung bei  $26,14^\circ$  in Abhängigkeit von der Pu-Konzentration ergeben sich dagegen unterschiedliche Kurven für die berechneten Untergrundwerte (Kurve B) und für den direkt gemessenen Untergrund (Kurve A). Diesen Unterschied führen wir auf das allmähliche Hereinwandern der  $\text{Pu-L}_{\alpha_2}$ -Linie (vgl. Abb. 1) in den U-Kanal des Impulshöhenanalysators zurück, mit zunehmender Pu-Konzentration wird dieser Effekt immer ausgeprägter. Dies führt zur Vortäuschung eines Urangehaltes bei hohen Plutoniumkonzentrationen und ist eine der Ursachen für die Störfelder in Abbildung 4. Durch Anwendung des besser auflösenden Analysatorkristalls  $\text{LiF}(110)$  (vgl. Tab. 1) läßt sich dieser Effekt zwar reduzieren, aber nicht vollständig beseitigen. Da andererseits das Reflexionsvermögen dieses Kristalls nur ca. 60 % desjenigen von  $\text{LiF}(200)$  ist, erhält man entsprechend verringerte Intensitäten. Wir haben deshalb auf die Anwendung dieses Analysatorkristalls verzichtet.

Abbildung 6 gestattet eine Erklärung der Störfelder in Abbildung 4. Die Annahme eines konstanten Untergrundes (Routineverfahren) trifft bei hohen Partnerkonzentrationen nicht mehr zu. Deshalb treten in den Fällen  $C_U \gg C_{Pu}$  und  $C_U \ll C_{Pu}$  durch Vortäuschung eines Gehaltes des jeweils im Unterschuß vorliegenden Elements Störungen auf. Berücksichtigt man dagegen die Abhängigkeit der Untergrundstrahlung von der jeweils vorhandenen Uran bzw. Plutoniumkonzentration, indem man an jeder Analysenprobe in der angegebenen Weise Untergrundbestimmungen durchgeführt und entsprechend in Rechnung stellt, erhält man das in Abbildung 4 durch die gestrichelte Kurve abgegrenzte Konzentrationsfeld, innerhalb dessen störungsfreie Analysen ausgeführt werden können. Die beiden schraffierten Felder fallen dann weg, daraus ergibt sich, daß die Ursache dieser Störfelder ein Untergrundeffekt ist. Bei hohen Plutoniumkonzentrationen ( $> 3,5$  mg/ml) bleibt jedoch ein Störfeld als Folge der Untergrunddifferenz zwischen tatsächlichen und berechneten Werten (Abb. 6, Kurve A und B) bestehen.

Unter Ausnutzung des gesamten Meßbereiches (Nachweisgränze bis 10 mg/ml) lassen sich bei Berücksichtigung des variablen Untergrundes neben 10 mg U/ml noch 0,003 mg Pu/ml und vice versa neben 3,5 mg Pu/ml noch 0,003 mg U/ml störungsfrei bestimmen.

Tabelle 3 vermittelt abschließend die Resultate einer Uran-Testanalyse. Bei zunehmender NaCl-Konzentration in 1m HNO<sub>3</sub> wurde die Analyse sowohl bei konstant angenommenem Untergrund als auch unter Berücksichtigung einer variablen Untergrundstrahlung durchgeführt. Die gegenübergestellten Ergebnisse lassen deutlich erkennen, daß bei größeren Fremdstoffkonzentrationen eine Untergrundbestimmung unerlässlich ist.

#### Anerkennung

Die Herstellung der Plutonium-Stammlösungen verdanken wir Herrn Ing. Schmieder, deren analytische Untersuchung Frau Dr. Mainka.

## 7. Literatur

1. M.C. Lambert

"X-Ray Spectrographic Determination of Uranium and Plutonium in Aluminum Alloys and Other Reactor Fuel Materials", USAEC-Report TID-7560, p. 88

2. O. Menis, E.K. Halteman and E.E. Garcia

Anal. Chem. 35 (1963) 1049

3. J.A. Hayden

Talanta 14 (1967) 721

4. B.J. McDonald and G.E. Taylor

"The Determination of Uranium in 20 % Tributylphosphate/Kerosene Solution (X-Ray Fluorescence)", P.G. Report 428 (W) (1963)

5. H. M. Wilson and G.V. Wheeler

"Determination of Uranium in Solution by X-Ray Spectrometry" USAEC-Report IDO-14393 (1957)

6. F. A. Baumann jr., L.P. Zopatti and E.B. Read

"Quantitative Analysis for Uranium in Uranium-Aluminum Alloys by X-Ray Fluorescence Spectrometry", USAEC-Report TID-7560, p. 116

7. R. Burton, H.D. Cook, R.M. Jacobs and E.R. Valecko

"The Determination of Uranium in Zirconium Base Fuel Alloy by Fluorescent X-Ray Analysis", USAEC-Report TID-7560, p. 116

8. A.S. Powell and W. Taylor jr.,

"Evaluation of the X-Ray Fluorescent Spectrometric Determination of Uranium in Zircaloy-2 Fuel Alloy", USAEC-Report TID-7560, p. 123.

9. D.S. Flikkema, R. P. Larson and R.V. Schablaske  
"The X-Ray Spectrometric Determination of Uranium in Solution",  
USAEC-Report ANL-5641 (1956)
10. W.L. Kehl and R.G. Russel  
Anal.Chem. 28 (1956) 1350
11. L. Silverman, W.W. Houk and L. Moudy  
Anal.Chem 29 (1957) 1762
12. L.S. Birks and E.J. Brooks  
Anal. Chem. 23 (1951) 707
13. G. Pish and A.A. Huffman  
Anal. Chem. 27 (1955) 1875
14. E. Ganivet and Th. Arnal  
"Plutonium Determination in Plutonium-Aluminum Alloys by X-Ray  
Fluorescence Analysis", AED-Conf. 1966-322-014
15. D.S. Flikkema and R.V. Schablaske  
"A X-Ray Spectrometric Method for Determination of Plutonium  
in Solution", USAEC-Report ANL-5804 (1957)
16. W.S. Turnley  
Talanta 6 (1960) 189
17. D. Ertel  
Siemens Zeitschrift, im Druck
18. W. Parrish and T.R. Kohler  
Rev.Sci.Instr. 27 (1956) 795
19. R. Müller  
"Spektrometrische Analysen mit Röntgenfluoreszenz",  
R. Oldenbourg-Verlag, München, 1967

20. E.F. Kaelble (Ed.)  
"Handbook of X-Rays", McGraw-Hill Book Comp.,  
New York 1967
21. C. Mahr und G. Stork  
Z. f. Analyt. Chem. 222 (1966) 1
- 22) H.A. Liebhafsky, H.G. Pfeiffer, E.H. Winslow and P.D. Zemaný  
"X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry"  
John Wiley and Sons, Inc., New York/London, 1960

Tabelle 1: Röntgenspektren von Thorium, Uran und Plutonium  
(L-Serie)

	<u>Thorium</u>	<u>Uran</u>	<u>Plutonium</u>		
<u>Anregungsenergien (keV)</u>					
L <sub>I</sub> abs.	20,460	21,753	23,097		
L <sub>II</sub> abs.	19,688	20,943	22,262		
L <sub>III</sub> abs.	16,296	17,163	18,066		
<u>Emissionsenergien (keV)</u>					
<u>Rel.Int.</u>	<u>Linie</u>	<u>Abs.-Kante</u>			
10	L <sub>γ<sub>1</sub></sub>	(L <sub>II</sub> )	18,977	20,163	21,401
52	L <sub>β<sub>1</sub></sub>	(L <sub>II</sub> )	16,200	17,218	18,278
20	L <sub>β<sub>2</sub></sub>	(L <sub>III</sub> )	15,620	16,425	17,254
100	L <sub>α<sub>1</sub></sub>	(L <sub>III</sub> )	12,966	13,613	14,279
12	L <sub>α<sub>2</sub></sub>	(L <sub>III</sub> )	12,808	13,438	14,082
<u>2θ-Werte der L<sub>α<sub>1</sub></sub>-Linien</u>					
für LiF (200) (2d = 4,028 Å)	27,46°	26,14°	24,89°		
für LiF (110) (2d = 2,84 Å)	39,3°	37,4°	35,6°		

Tabelle 2: Charakteristische Daten der Uran- und Plutoniumbestimmung<sup>a)</sup>

	U <sub>wss.</sub>	U <sub>org.</sub>	Pu <sub>wss.</sub>	Pu <sub>org.</sub>
Empfindlichkeit <sup>b)</sup> (Kennwert)	0,6900	0,7450	0,7400	0,7250
Untergrund <sup>c)</sup>	0,1350	0,1225	0,1640	0,1425
Nachweisgrenze (,ug/ml)	2,6	2,3	3,0	2,6

a) W-Röhre 55 kV, 32 mA  
Messung von je  $10^5$  Impulsen  
Th-Konzentration ca. 1,4 mg/ml

b) Gültig bis 1,5 mg U, Pu/ml  
Größenordnung  $10^5$  imp/mg U, Pu/ml

c) Größenordnung  $2 \cdot 10^4$  imp

Tabelle 3: Uran-Testanalyse in 1m HNO<sub>3</sub> bei zunehmendem NaCl-Gehalt

Vorgelegt: 0,891 mg U/ml

Nr.	mg NaCl/ml	Konstanter Untergrund		Variabler Untergrund	
		mg U/ml	% Abw.	mg U/ml	% Abw.
1	6,5	0,894	+ 0,3	0,886	- 0,5
2	26	0,886	- 0,5	0,881	- 1,1
3	52	0,904	+ 1,4	0,891	± 0
4	91	0,913	+ 2,5	0,893	+ 0,2
5	130	0,929	+ 4,2	0,902	+ 1,2
6	156	0,937	+ 5,2	0,909	+ 2,0
7	195	0,930	+ 4,4	0,896	+ 0,6
8	221	0,931	+ 4,4	0,891	± 0
9	260	0,939	+ 5,4	0,895	+ 0,4
10	300	0,939	+ 5,4	0,888	- 0,3

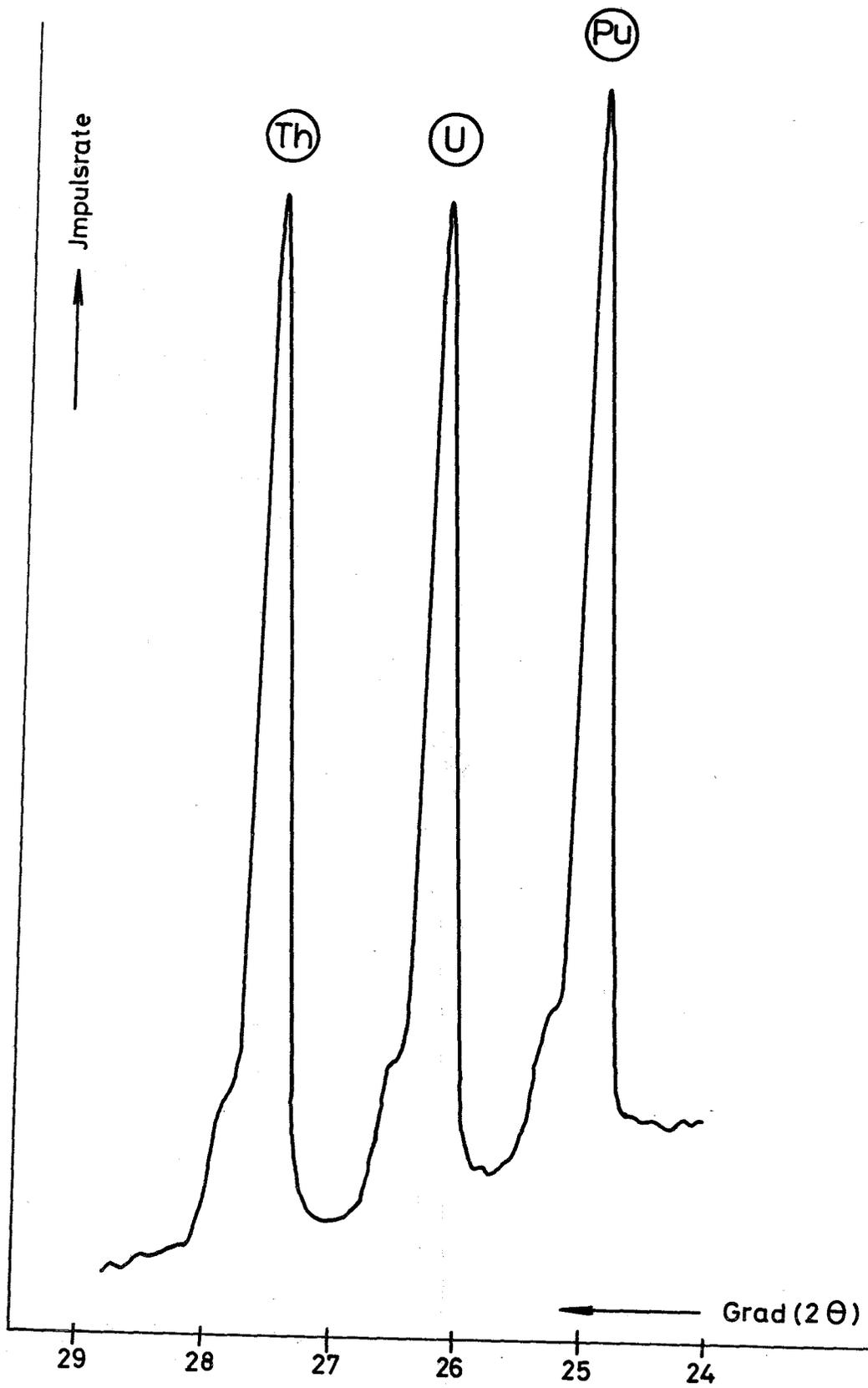


Abb.1:  $L_{\alpha}$ -Linien von Thorium, Uran und Plutonium mit LiF [200]

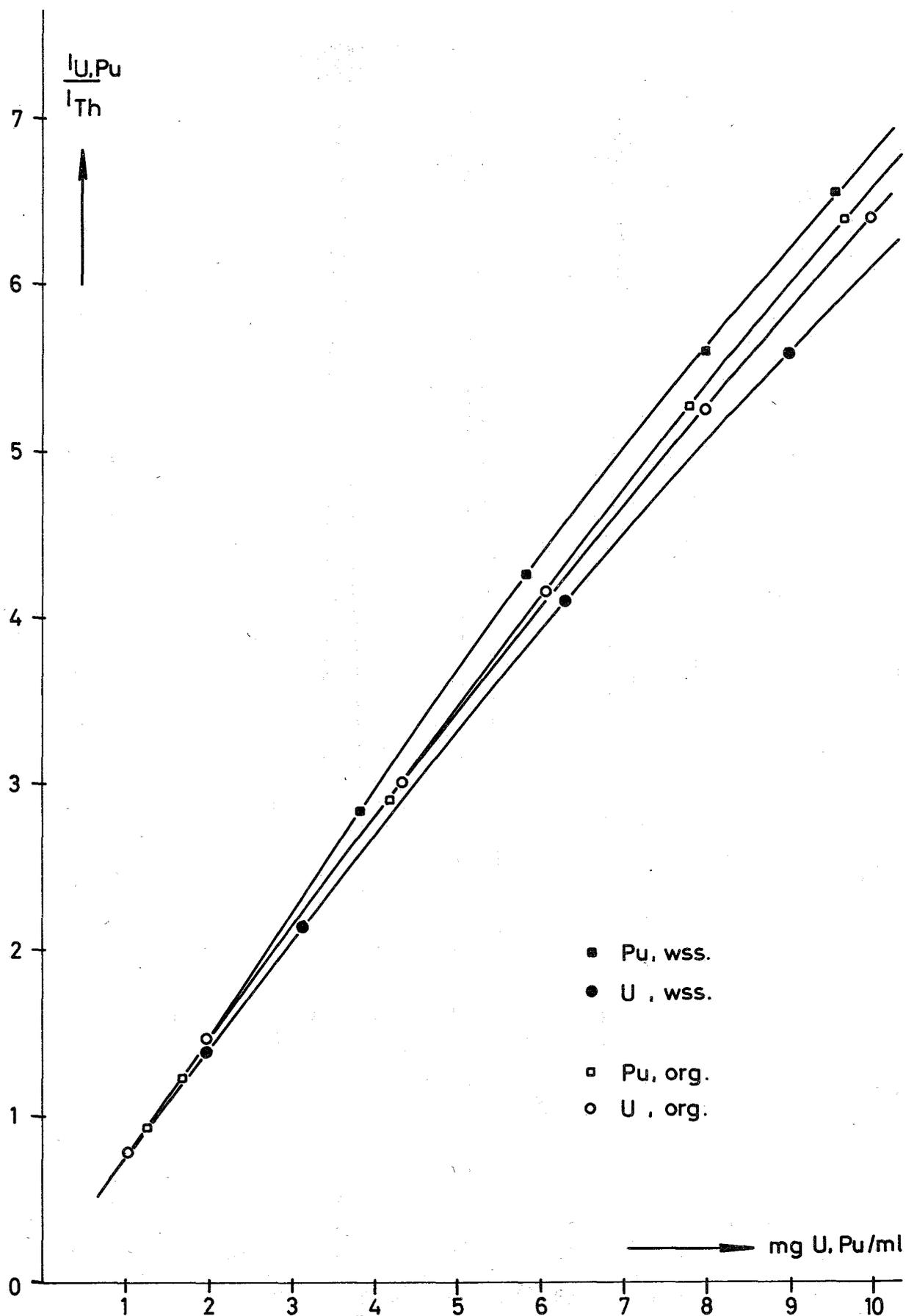


Abb. 2: Eichkurven von U- und Pu-Lösungen in 1m HNO<sub>3</sub> und in TBP/Dodecan (20 / 80 %)

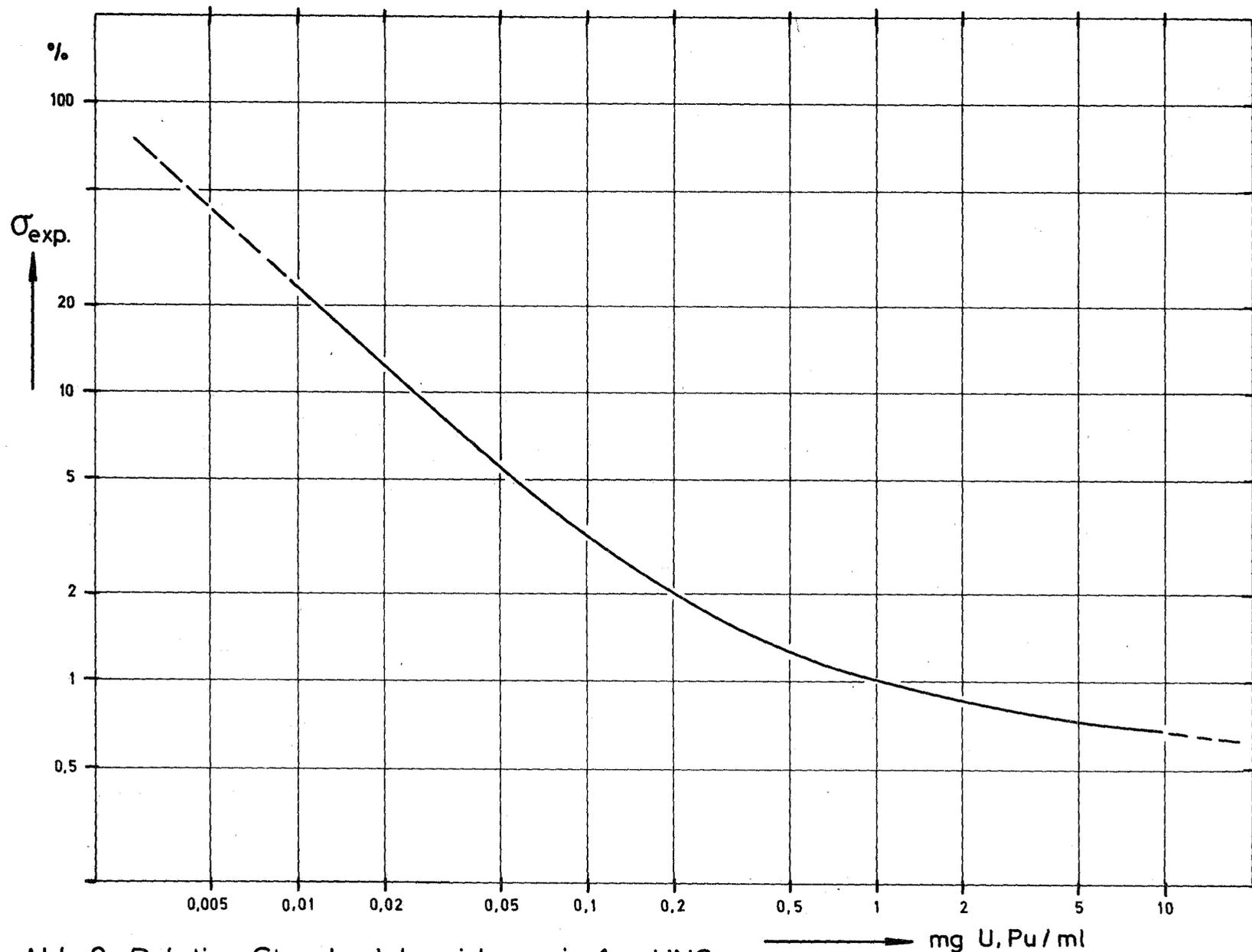


Abb. 3: Relative Standardabweichung in 1m HNO<sub>3</sub> und in TBP/ Dodecan für Messungen von je 10<sup>5</sup> Impulsen (experimentelle Werte)

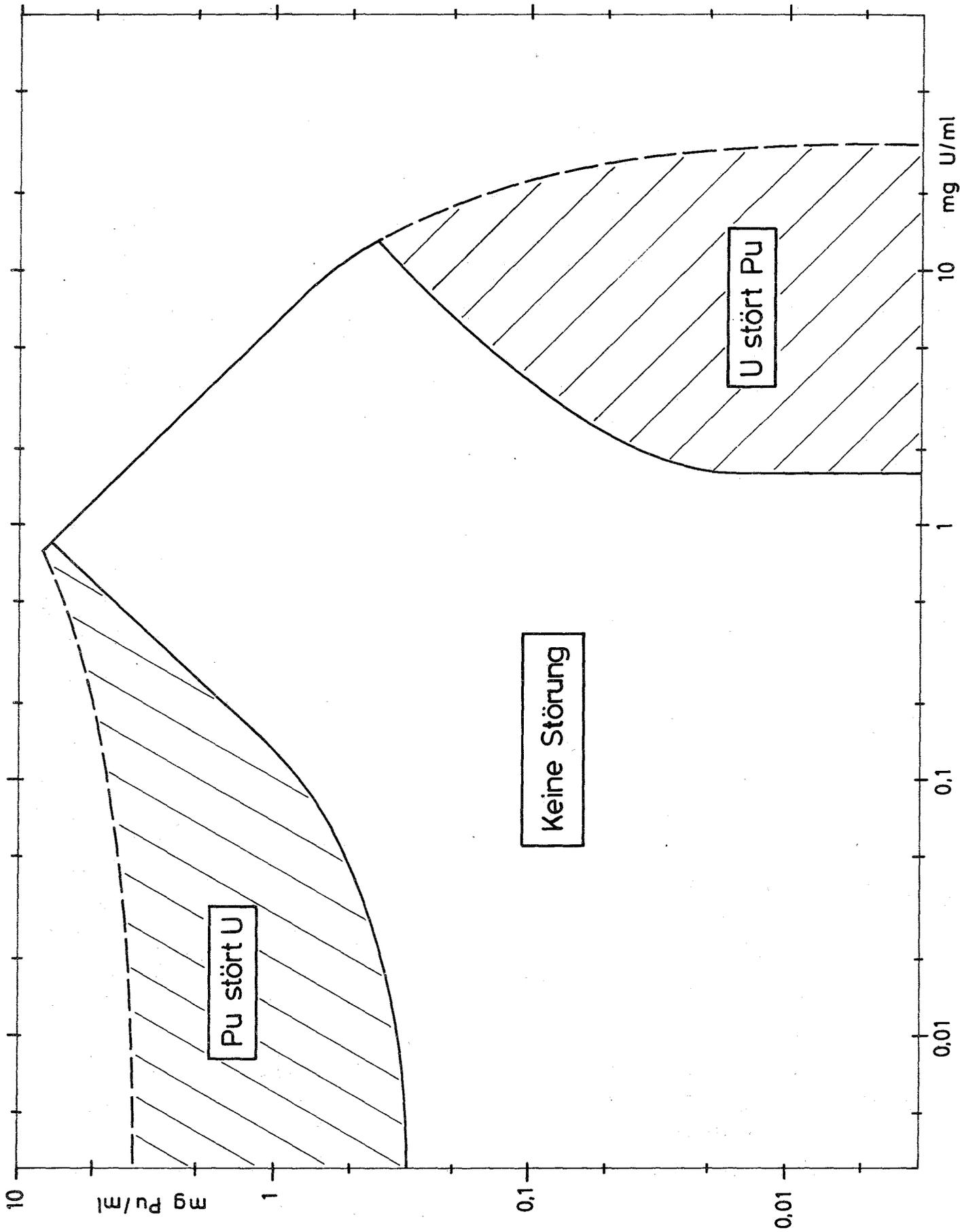


Abb. 7. 11 D. U-Konzentrationsdiagramm mit Störbereichen

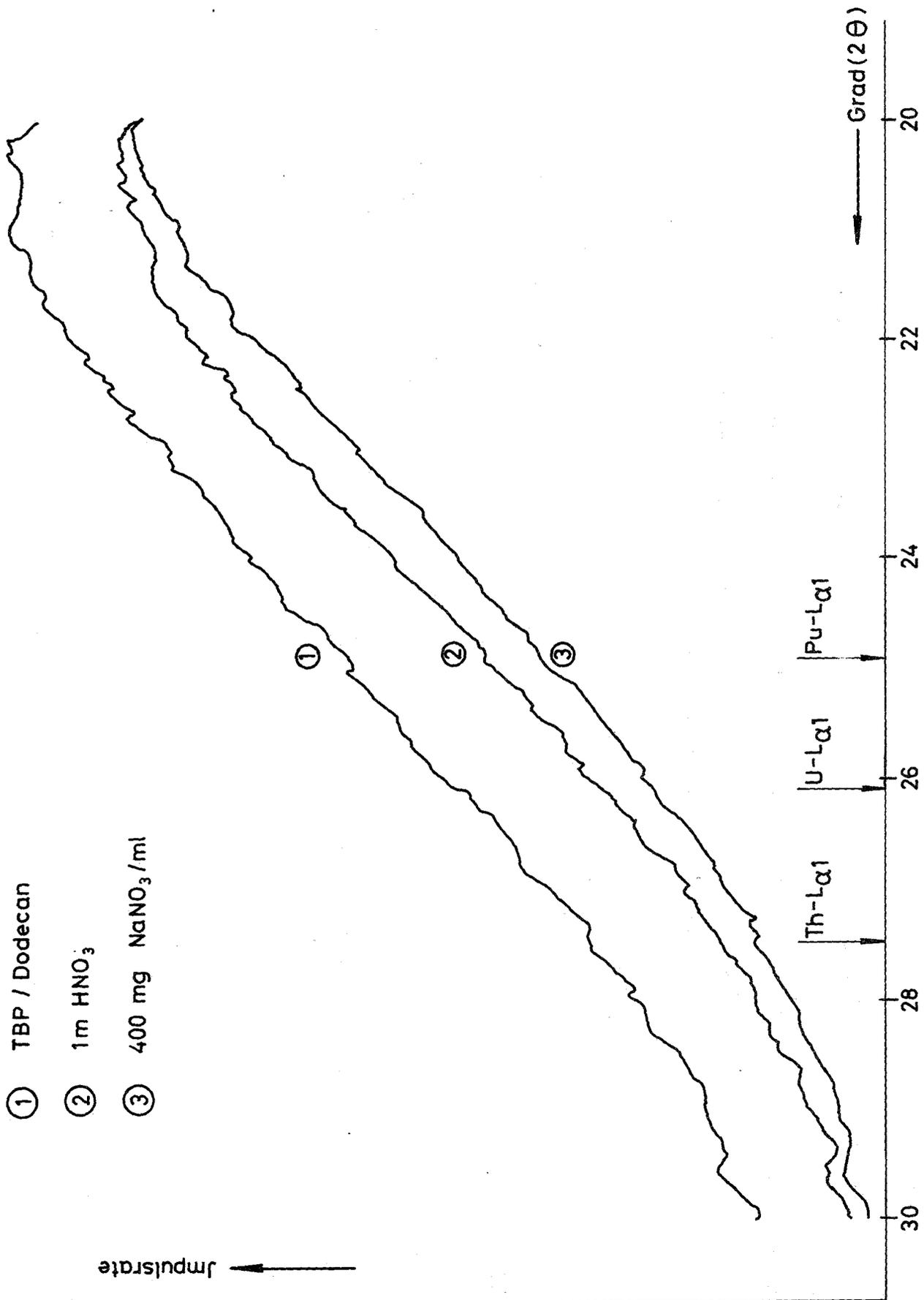


Abb. 5: Untergrundstrahlung im Messbereich

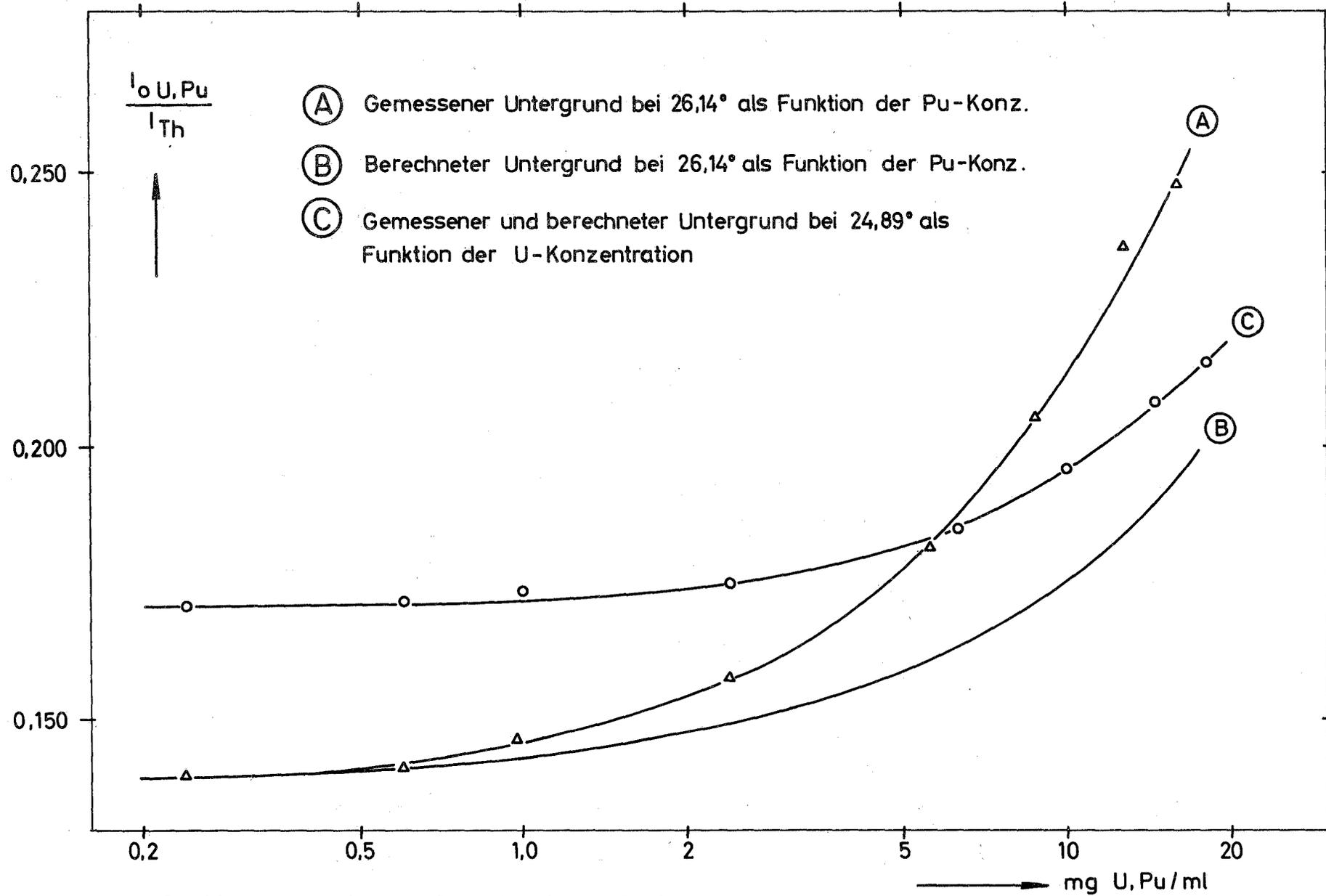


Abb. 6 : Untergrundverlauf in Abhängigkeit von der U- bzw. Pu-Konzentration