

KfK 2569  
März 1978

# **Erarbeitung von Analysenverfahren im Zusammenhang mit Aerosol- und Spaltproduktfreisetzung aus heißen und siedenden Natriumlachen**

**E. Mainka, W. Coerdts, M. Hartmann, H. G. Müller**  
Institut für Radiochemie  
Projekt Schneller Brüter

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie  
Projekt Schneller Brüter

KfK 2569

Erarbeitung von Analysenverfahren im Zusammenhang mit Aerosol-  
und Spaltproduktfreisetzung aus heißen und siedenden Natriumlachen

E. Mainka, W. Coerdt, M. Hartmann und H.G. Müller

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe



## Zusammenfassung

Es wurde eine einfache und schnelle leicht zu automatisierende Bestimmungsmethode für Na entwickelt. Daneben konnte gezeigt werden, daß die in der Wassertechnik üblichen Verfahren zur  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_2^{--}$  und  $\text{HCO}_3^-$ -Analyse auch für das vorliegende Problem einsetzbar sind. Zur Kontrolle der Spaltproduktfreisetzung wurde eine atomabsorptionsspektrometrische Analysetechnik entwickelt. Ein Stichprobenvergleich mit der aktivierungsanalytischen Cs-Bestimmung und der röntgenfluoreszenzspektroskopischen Sr-Bestimmung wurde durchgeführt. Die Leistungsfähigkeit der eingesetzten Methode für diese Spaltprodukte konnte aufgezeigt werden.

Development of Analytical Techniques for Aerosol and Fission Products Release from Hot and Boiling Sodiumpools

## Abstract

A method of sodium determination was developed which is simple, fast and easy to be automated. It was further shown that the techniques of  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_2^{--}$ , and  $\text{HCO}_3^-$  analysis used in water technology are equally applicable to the problem treated here. An analytical technique based on atomic absorption spectrometry was developed allowing to monitor the fission products released. Random samples were compared which were taken in the Cs determination by activation analysis and in the Sr determination using X-ray fluorescence spectroscopy. The effectivity of the method used was demonstrated for these fission products.

# Erarbeitung von Analysenverfahren im Zusammenhang mit Aerosol- und Spaltproduktfreisetzung aus heißen und siedenden Natriumlachen

E. Mainka, W. Coerdt, M. Hartmann und H.G. Müller

## 1) Einleitung

Im Rahmen des NALA-Programms wird neben der Freisetzung von Brennstoff auch die von Spaltprodukten und Natrium-Aerosolen aus heißen und siedenden Natriumlachen untersucht.

In diesem Zusammenhang ist eine einfache und schnelle Natriumbestimmungsmethode von Bedeutung. Aber auch die Anionen der Natriumaerosole sind interessant d.h. die  $\text{OH}^-$ -,  $\text{CO}_2^{--}$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen sollen neben den Spaltprodukten Cs und Sr bestimmt werden. Entsprechende Analysenmethoden sind zu entwickeln.

## 2) Bestimmung von Natrium

### 2.1. Auswahl der Methode

Die z.Zt. eingesetzte Natriumbestimmung durch Titration der beim Löschen von Natrium mit Wasser entstehenden Natronlauge mit HCl ist eine indirekte Methode. Sie liefert solange richtige Natriumwerte, wie sichergestellt werden kann, daß die Bildung anderer Natriumverbindungen wie z.B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bzw.  $\text{NaHCO}_3$  ausgeschlossen ist. Ein einfaches direktes Natriumanalysenverfahren ist daher gefragt.

Die Anwendungsbreite der Ionensensitivelektrode, d.h. in diesem Fall der Na-Ionensensitivelektrode, bietet sich für dieses Analysenproblem an. Die Einfachheit des Meßvorganges und nicht zuletzt die Möglichkeit den Na-Gehalt auch später in aktiven Lösungen messen zu können, sind sicher Vorteile dieser Arbeitsmethode.

---

(1) Jordan S.; Ozawa Y.; Schutz W.: Aerosol- und Spaltproduktfreisetzung aus heißen und siedenden Natriumlachen.  
KFK 1276/3 1976 125-1 bis 125-3

## 2.2. Das Meßprinzip

Die Untersuchungen von Eisenman et al. (2) über den Alkalifehler von pH-Glaselektroden führten zur Entwicklung spezieller Glassorten, die eine hohe Selektivität für Na-Ionen haben. Die Spezifität des Na-Ions gegenüber anderen, einwertigen Ionen ist so ausgeprägt, daß die Elektrode für die Na-Analyse problemlos eingesetzt werden kann. Zwei Voraussetzungen müssen allerdings erfüllt sein:

- 1) Die Molarität einwertiger Kationen wie z.B. K und Li darf die Natriummolarität nicht um mehr als eine Zehnerpotenz übersteigen.
- 2) Bei geringer Na-Molarität ( $10^{-4}$  mol Na) soll der pH-Wert nicht kleiner als pH 7 sein.

Während die erste Bedingung unter der gegebenen Versuchsanordnung garantiert eingehalten wird, kann ein eventueller pH-Einfluß durch Zugabe von z.B. Triäthanolamin leicht ausgeschaltet werden.

Die theoretischen Grundlagen über ionenspezifische Elektroden sind ausführlich in (3,4) beschrieben, so daß hier nur die wichtigsten Punkte erwähnt werden sollen. Grundlage aller analytischen Methoden mit einer ionenselektiven Elektrode ist die empirische Formel der Nernstgleichung

$$E_1 = E' + \frac{RT}{nF} \cdot \ln (c_x \cdot f_x \cdot k_x) + \Delta E_D \quad \text{oder} \quad (1)$$

$$E_1 = E' + 2,3 \frac{RT}{nF} \cdot \lg (c_x \cdot f_x \cdot k_x) + \Delta E_D \quad (1a)$$

hier bedeutet:	$E_1$	=	Das Potential der Meßkette
	$E'$	=	das Potential der Meßkette beim Eintauchen in die Lösung
	$2,3 \frac{RT}{nF}$	=	der Nernstfaktor. Bei log. des Klammersausdrucks gibt er die Steilheit der Kurve an und wird oft mit + "S" = Steilheit bezeichnet.
	$C_x$	=	die unbekannte Konzentration der Probe am Meßion
	$f_x$	=	der Aktivitätskoeffizient des Meßions in der Probe

- 
- (2) Eisenmann G.; Ruddin D.O.; Casby I.U.; Science Vol. 126 (1957) 831-
  - (3) Dust R.A.; Lionel N.: National Bureau of Standards, Special Publication 314 (1969)
  - (4) Cammann K.; Grundlagen der Potentiometrie in: Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden; Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag 1973, S. 1 bis 32

- $k_x$  = der Bruchteil des Meßions, der in einer Komplexmittel enthaltenden Probe frei vorliegt
- $\Delta E_D$  = die Diffusionspotentialvariation an der Phasengrenze: Bezugselektrodenelektrolyt/ Meßlösung.

Von der Wahl der Analysenmethode hängt es ab ob man als Ergebnis einer Messung die Aktivität oder die Konzentration des betreffenden Meßions erhält.

In der Analytik wird selbstverständlich die Konzentrationsbestimmung bevorzugt.

Voraussetzung für solche Messungen ist, daß die Gesamtionenstärke und der Aktivitätskoeffizient des Meßions in Eich- und Probelösung gleich sind. Diese Eichprobenanpassung an die Probelösung kann auf zwei Wegen erreicht werden:

- 1) Durch Zugabe eines indifferenten Elektrolyten sowohl zur Eich- als auch zur Probelösung erzeugt man eine so hohe Ionenstärke, daß die Ionenstärkevariation der einzelnen Probelösung dagegen vernachlässigt werden kann. Hier hat man gleich die Möglichkeit als Elektrolyten ein geeignetes Puffersystem bzw. ein Komplexbildner zu wählen, wodurch eventuelle Störeinflüsse eliminiert werden können.
- 2) Beim Additionsverfahren wird die Volumenzugabe mit dem Analyseelement so gewählt, daß die Volumenänderung durch die Zugabe vernachlässigt werden kann. Auf diese Weise bleibt die Gesamtionenstärke und auch die Diffusionspotentialvariation konstant. Vermag auch ein eventuell in der Probenmatrix vorliegender Meßionenkomplexbildner die zugesetzte Menge vollständig zu komplexieren so ist auch

$$f_x \cdot k_x = f'_x \cdot k'_x,$$

unter diesen Voraussetzungen erhält man dann:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = S \cdot \log \frac{C_x + \Delta C}{C_x} \quad (2)$$

durch mathematische Umformung ergibt sich:

$$C_x = \Delta C (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} \quad (2a)$$

Unter Berücksichtigung des zugesetzten Volumens Standardlösung  $V_s$  mit der Konzentration  $C_s$  zu einem Volumen der Probelösung  $V_p$  erhält man:

$$C_x = C_s \left(\frac{V_s}{V_p}\right) \cdot (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} \quad (3)$$

Aus der beobachteten Potentialänderung läßt sich der Klammerausdruck in Gleichung 3 ausrechnen.

Um Konzentrationsbestimmungen einfach durchführen zu können gibt es Tabellenwerke der Firma Orion (5).

In diesen Tabellen werden den gemessenen  $\Delta E$ -Werten entsprechende Konzentrationsfaktoren zugeordnet.

Vorausgesetzt, daß man das standardisierte Arbeitsverfahren einhält, lassen sich mit diesen Faktoren die Ausgangskonzentrationen einfach berechnen. Allerdings muß gewährleistet sein, daß die Elektroden die theoretische Nernststeigung haben. Andernfalls muß man den Multiplikationsfaktor aus einer Eichfunktion selbst ermitteln (6).

### 2.3. Durchführung der Analysen

#### 2.3.1. Prüfung der Arbeitsfähigkeit der Elektrode

Um die geforderte konstante Ionenstärke und den gewünschten pH-Bereich zu haben, stellt man sich die sogenannte ISA-Lösung (Ionic Strength Aadjustor) her.

Im Fall der Na-Bestimmung löst man 20 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. gibt 5 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  konz. zu und füllt auf 100 ml auf.

Um die Steilheit der Elektrode zu prüfen verfährt man wie folgt:

- 1) Zu 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  dest. gibt man 2 ml ISA-Lösung und mißt das Potential.
- 2) Man pipettiert 1000 ppm (höchstens 1 ml) in diese Lösung und mißt nach sorgfältigem Rühren erneut das Potential.
- 3) In einer dritten Messung gibt man die 10-fache Menge also 10 000 ppm (höchstens 10 ml) zu und registriert den Potentialsprung erneut.  
Der Potentialsprung zwischen der 1. und 2. Zugabe soll  $57 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV}$  bei einer Temperatur zwischen 20 und  $25^\circ\text{C}$  betragen.

---

(5) Orion INSTRUCTION MANUAL Na-ELECTRODE MOD. 44-11/96-11 S. 17 (1976)

(6) Mainka E.; Coerdt W.; König W. und v. Baeckmann A.; Chloridbestimmung in Trinkwasser mit Hilfe der ionenspezifischen Elektrode; Gwf-Wasser/Abwasser 114, 570-573 (1973)

### 2.3.2. Die Messung der Analysenproben nach dem Additionsverfahren

- a) Man nimmt 100 ml Analysenprobe und fügt 2 ml der ISA-Lösung zu. Nach sorgfältigem Rühren mißt man das Potential der Lösung.
- b) Man fügt dann zu dieser Lösung 10 ml eines Standards und mißt auch hier nach sorgfältigem Rühren (100 ml Standardlösung sollen auch 2 ml ISA-Lösung enthalten) das Potential.
- c) Mit dem ermittelten Wert  $\Delta E$  geht man nun in das entsprechende Tabellenwerk und erhält den Multiplikationsfaktor R.

Für die Ermittlung der Probenkonzentration gilt folgende Beziehung:

$$C_o = R \cdot C_s \quad (3)$$

Hier bedeutet:

$C_o$  = Probenkonzentration

R = Multiplikationsfaktor aus "known addition table"

$C_s$  = Konzentration des zugesetzten Standards.

### 2.3.3. Analysenergebnisse

In Tabelle 1 werden die gefundenen Analysenergebnisse mit den eingesetzten Werten verglichen.

Tabelle 1

Proben-Nr.	eingesetzter Na-Gehalt	gefundener Na-Gehalt	rel. Standardabweichung (%)
16-6-77/01	0,67	0,64	0,4
16-6-77/11	98,4	98,6	0,2
22-6-77/01	46,4	46,6	0,4
22-6-77/11	53,9	56,1	4
24-6-77/01	22,0	21,6	1,8
24-6-77/02	3,7	3,8	2,7
24-6-77/11	72,8	73,1	0,4
28-6-77/01	30,0	29,9	0,3
28-6-77/11	68,8	64,9	5

Wie aus den Tabellen zu ersehen ist, liefert das Verfahren befriedigende Analyseergebnisse. Der Vorteil der Methode liegt in der einfachen Automatisierung solcher Messungen. Von der Firma Orion, die solche Elektroden herstellt, wird ein entsprechendes Monitor-System angeboten (7).

### 3) Die Bestimmung von $\text{OH}^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$ - und $\text{HCO}_3^-$ -Ionen

#### 3.1. Allgemeine Bemerkung

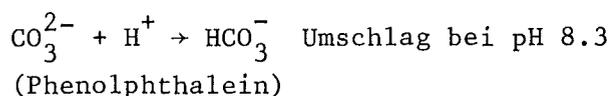
Bekanntlich können die in Wasser gelösten starken und schwachen Säuren bzw. Basen durch maßanalytische Titrationsbestimmungen bestimmt werden. Sind Kohlendioxid oder Anionen der Kohlensäure in solchen Lösungen vorhanden, wird eine solche Titration kompliziert. Der bei der einfachen Säure-Base-Titration auftretende pH-Sprung wird nämlich in Gegenwart schwacher Säuren bzw. Basen abgeschwächt oder in mehrere Teilsprünge aufgespalten. Diese Tatsache macht man sich bei der indirekten Bestimmung von  $\text{CO}_3^{2-}$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen zu Nutze (8).

#### 3.2. Ausführung der $\text{OH}^-$ - $\text{CO}_3^{2-}$ - und $\text{HCO}_3^-$ -Ionen Analyse

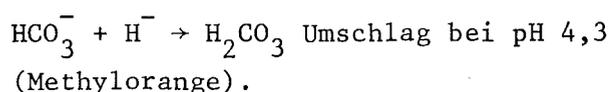
Werden in wässrigen Lösungen, die z.B. neben  $\text{OH}^-$ -Ionen noch  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen oder die  $\text{HCO}_3^-$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen nebeneinander enthalten, mit verdünnter Salzsäure bis zum Indikatorumschlag titriert, so erhält man bei Verwendung von Phenolphthalein als Indikator ein anderes Ergebnis (p-Wert) als bei Verwendung von Methylorange (m-Wert).

Verursacht wird dieses Phänomen dadurch, daß bei  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen oder  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen die durch Säurezugabe eintretende Umsetzung in zwei Stufen erfolgt.

1. Stufe:



2. Stufe:



---

(7) ORION News Letter/Specific Ion electrode technology Vol. V, Nr. 1 (1973) 1-3

(8) Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker: Deutsche Einheitsverfahren für Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung; 3. Auflage Verlag Chemie, GmbH 1975, S. 21-24

Aus den p- und m-Werten lassen sich Schlüsse auf die Konzentration der an der Gesamtalkalität (m-Wert) der beteiligten Anionen ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{HCO}_3^-$ ) ziehen. Voraussetzung für den Einsatz der Methode ist, daß die Anionen der Kohlensäure in der Analysenlösung die einzigen in ihr enthaltenen schwachen Basen sind. (Bei Gegenwart von  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{SO}_3^{2-}$  Ionen müssen Korrekturen vorgenommen werden).

Die Berechnung erfolgt nach folgenden Gesichtspunkten:

- a) Die Lösung enthält nur  $\text{OH}^-$ -Ionen, so wären p- und m-Werte gleich, da die verschiedenen Umschlagspunkte von Phenolplatein und Methylorange ohne Einfluß auf das Ergebnis sind.
- b) In der Lösung sind nur  $\text{CO}_3^-$ -Ionen. In diesem Fall wird Phenolphtalein entfärbt, wenn die Umwandlung in  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen abgeschlossen ist (s. 1. Stufe der Umsetzung) bei der Titration mit Methylorange wird dagegen doppelt soviel Säure verbraucht, da hier der Umschlag erst nach Zersetzung des Hydrogencarbonats erfolgt.  $2p=m$ .
- c) Im Falle von  $p=0$  bei vorhandenen m-Alkalität ergibt sich, daß die zu untersuchende Lösung nur Hydrogencarbonat enthält. Das heißt, die interessierenden Anionen lassen sich aus den p- und m-Werten nach Tabelle 2 berechnen, da praktisch immer nur zwei Ionen nebeneinander vorkommen können.

Tabelle 2

	Hydrogencarbonat-Ionen	Carbonat-Ionen	Hydroxyl-Ionen
$p=0; m > 0$	m	0	0
$2p < m$	$m-2p$	2p	0
$2p = m$	0	2p	0
$2p > m > p$	0	$2(m=p)$	$2p-m$
$p = m$	0	0	p

Für die Berechnung der p. und m-Werte gilt folgende Beziehung:

$$\frac{b \cdot f \cdot 1000}{c} = p \quad (4)$$

$$\frac{a \cdot f \cdot 1000}{c} - 0,05 = m \quad (5)$$

hier bedeutet:

a = Volumen des bis zum Erreichen des pH-Wertes  
4,3 benötigten Titriermittels  
b = Volumen des bis zum Erreichen des pH-Wertes  
8,2 benötigten Titriermittels  
f = Faktor der Titrierlösung  
c = eingesetztes Analysenlösungsvolumen  
0,05 m Wert einer neutralen Lösung.

p- und m-Werte sind positiv, wenn mit Säure titriert wird und negativ, wenn zur Titration Lauge notwendig ist.

In stark gefärbten Lösungen ist die elektrometrische Meßmethode mit Titration bis zu den festgesetzten pH-Werten mit  $p = \text{pH } 8,3$ ;  $m = \text{pH } 4,3$  problemlos möglich.

#### 4) Bestimmung der Spaltprodukte Cs und Sr

##### 4.1. Auswahl der Methode

Für die Bestimmung niedriger Konzentrationen (<mg/g) dieser Elemente gibt es eine Reihe physikalischer Meßverfahren. Die Wahl der Methode richtet sich im allgemeinen nach folgenden Gesichtspunkten:

- a) nach den zu messenden Absolutmengen,
- b) nach der notwendigen Meßgenauigkeit.

Nach diesen Gesichtspunkten empfahl sich für Cs neben der Neutronen-Aktivierungsanalyse auch die Emissions- bzw. Atomabsorptionsspektrometrie. Im Fall von Sr bleibt neben den beiden eben genannten spektrometrischen Verfahren noch die Röntgenfluoreszenzspektrometrie. Letztere hat aber eine geringere Nachweisempfindlichkeit, so daß wir für beide Elemente die Atomabsorptionsspektrometrie als Analysenmethode ausgewählt haben.

##### 4.2. Das Meßprinzip

Die Atomabsorptionsspektrometrie zeigt für die zu analysierenden Elemente Cs und Sr relativ hohe Nachweisempfindlichkeiten ( $\sim 0,2 \mu\text{g/g}$ ). Die vor-

handenen Lösungen können entweder direkt oder nach vorhergehender Aufkonzentrierung zur Analyse eingesetzt werden.

Als Spektrometer dient uns das Doppelstrahlgerät IL 535 der Firma Instrumentation Laboratory.

#### 4.2.1. Erstellung der Eichdaten

Erste Testversuche zeigten, daß die zu analysierenden Proben unterschiedliche Na-Konzentrationen enthielten, was die Analyse nachteilig beeinflusste. Beide Analyseelemente haben wie alle Alkali- bzw. Erdalkalielemente relativ niedrige Ionisationsenergien. Diese Elemente werden in der Flamme ionisiert, d.h. dieser ionisierte Anteil geht dann bei der Messung der atomaren Absorption verloren.

Wie hoch der Anteil der ionisierten Atome in einigen Flammen sein kann zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3

Anteil der ionisierten Atome an der Gesamtzahl der Atome einzelner Elemente in verschiedenen Flammen (9).

Element	Ionisierungsenergie (eV)	Anteil der ionisierten Atome (%)		
		Luft-Propan	Luft-Acetylen	Acetylen-Lachgas
Cs	3,87	28	--	96
Rb	4,16	14	--	90
K	4,32	2,5	--	82
Na	5,12	0,3	--	26
Li	5,37	0,01	--	16
Sr	5,69	--	13	20-80
Ca	6,11	--	3	10-40

Schwanken die Konzentrationen eines dieser Elemente, so kann es zu Gleichgewichtsverschiebungen zwischen neutralen und ionisierten Atomen kommen.

(9) M. Pinta: Spectrometrie d'absorption atomique Masson et Cie Paris (1971)

Berücksichtigt man bei der Bestimmung diesen Einfluß nicht, so kann es zu Fehlanalysen führen. Durch Zugabe eines nicht zu bestimmenden, leicht ionisierbaren Elementes, eines sogenannten Ionisierungspuffers, kann dieser Fehler häufig ausgeschaltet werden. Aber auch der Einsatz der Additionsmethode bringt hier Abhilfe.

Im Zusammenhang mit Li-Bestimmungen haben wir gute Erfahrungen mit einer Luft-Wasserstoffflamme gemacht. Diese Flamme hat eine Temperatur von etwa 2000°C, d.h. die Temperatur liegt etwa 300°C unter der für diese Elemente sonst bevorzugt benutzten Luft-Acetylen Flamme (s. Tab. 3). Auch das ist ein Beitrag zur Reduktion des Ionisationseffektes. Der Strahlungsuntergrund ist bei der Luft-Wasserstoffflamme außerdem geringer, so daß das Signal-Rauschverhältnis verbessert wird.

Die Na-Konzentration wurde in allen Proben auf mindestens 2 g Na/l eingestellt. In den einzelnen Proben waren aber beträchtlich größere Na-Mengen enthalten bis zu 100 g/l, so daß der Einfluß schwankender Na-Gehalte durch das Additionsverfahren korrigiert wurde. Der Analysenprobe wurden bekannte Cs bzw. Sr-Mengen zugesetzt und aus der Steilheit der Kurven die Ausgangsmenge berechnet.

Die benutzten Arbeitsbedingungen sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Analysenelement	Cs	Sr
Wellenlänge	852.1 nm	460.7 nm
Sperrfilter	ohne Filter	ohne Filter
Spaltbreite	320 µm	320 µm
Brenner	6 cm einfach geschlitzt (Hoher Salzgehalt)	6 cm einfach geschlitzt (Hoher Salzgehalt)
Brennerhöhe	~8 mm	~8 mm
Gasmischung	Luft-Wasserstoff	Luft-Wasserstoff
Lampenstrom	~2 mA	~7 mA
Empfänger	R 406	R 372

#### 4.2.2. Durchführung der Analysen

Die Proben, die teilweise pulverförmig vorliegen und in Säure nicht ohne weiteres löslich sind, werden in einem Teflonbehälter unter Druck zersetzt (10).

Reagentien: Alle bei der Analyse eingesetzten Reagentien haben die Spezifikation "Supra pure". Für die Aufstellung der Eichkurven werden sogenannte Standardstammlösungen benutzt. Wegen der unbekanntem Probenzusammensetzung wird das Additionsverfahren zur Konzentrationsbestimmung herangezogen, d.h. man gibt zur Probenlösung eine bekannte Menge des zu analysierenden Elementes, nachdem man vorher die Probe allein analysiert hat. Mit einer zweiten bekannten Zugabe des Analyseelementes stellt man sicher, daß man sich im gradlinigen Teil der Eichgeraden befindet. Aus der Neigung der Eichkurve kann man dann auf die Ausgangskonzentration zurückrechnen. (Alle Analysen wurden auf 1 l Ausgangslösung normiert). Um die Richtigkeit der Analysen zu testen, wurden die Cs-Werte stichprobenartig mit Hilfe aktivierungsanalytischer Ergebnisse überprüft. Zur Kontrolle der Strontiumwerte wurde die Röntgenfluoreszenz herangezogen. Die Gegenüberstellung der Parallelanalysen zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5: Analysenvergleich der Cs- und Sr-Bestimmungen

Proben Nr.	Cs-Gehalt (g/l) Methode AAS	Cs-Gehalt (g/l) Methode NAA <sup>+</sup>	RSD % zw. beid. Methoden	Sr-Gehalt (g/l) Methode AAS	Sr-Gehalt (g/l) Methode RFB <sup>+</sup>	RSD % zw. beiden Methoden
16.5.77/13	0.236	0.228	+ 2.5	--	--	--
16.5.77/14	0.227	0.204	+ 7.5	--	--	--
16.5.77/04	12.1	11.7	+ 2.3	--	--	--
18.5.77/13	0.008	0.013	+ 30	--	--	--
18.5.77/03	7.0	6.9	+ 1	--	--	--
16.6.77/11	--	--	--	0.33	0.38	+ 10
22.6.77/11	--	--	--	0.42	0.40	+ 3.4
24.6.77/11	--	--	--	0.38	0.44	+ 10
28.6.77/11	--	--	--	0.49	0.48	+ 1.4

(10) E. Mainka, W. Coerdt, W. König und H.G. Müller; naßchemische Arbeiten zur Uran-Plutonium-Konzentrationsbestimmung KFK-2465 (1976) 3-17 bis 3-25

#### 4.2.3. Reproduzierbarkeit der Methode

Mit Hilfe von Modellösungen wurde die Reproduzierbarkeit der Methode ermittelt. Aus je fünf Meßwerten ergab sich folgende Standardabweichung. Für Cs und Sr bei hohen Verdünnungen (1:500) und Gehalten von  $\sim 500$  mg/l  $\sim 1,5$  %.

Der hohe Fremdionengehalt der Analysenproben führt bei geringen Verdünnungen (1:10) zur Verstopfung des Brenners. Die notwendige Verdünnung des Ausgangsmaterials bringt eine Verringerung der Nachweisgrenze, die in unserem Fall dann bei  $\sim 50$  mg/l liegt. Da die zu erwartenden Konzentrationen einiger Proben aber in dieser Größenordnung liegen, wurden die Proben mit geringerem Gehalt mit der empfindlicheren flammenlosen Atomabsorption bearbeitet.

#### 4.2.4. Die flammenlose Atomabsorption

Die flammenlose Atomabsorption unterscheidet sich nur durch die Art der Anregung von der sonst üblichen Atomabsorptionsspektroskopie. Mikroliterproben werden in einem kleinen Graphitofen getrocknet und angeregt. Uns steht ein solches Gerät der Firma Zeiß zur Verfügung. Als Empfänger benutzen wir hier einen Photomultiplier, der mit dem Schreiber gekoppelt ist.

Als Analysenmethode wird auch hier das Additionsverfahren eingesetzt.

Die Arbeitsbedingungen wurden wie folgt festgesetzt:

Tabelle 6: Arbeitsbedingungen der flammenlosen Atomabsorption

Wellenlänge:	460,7 nm	Trockenzeit/Temp.	30 sec 100°C
Spaltbreite:	0,3 nm	Zersetzungszeit/Temp.	30 sec 1500°C
H-K-Lampenstrom:	$\sim 7$ mA	Atomisierungszeit/Temp.	20 sec 2650°C
Probenmenge:	10 $\mu$ l		
Schutzgas:	Argon		

Erste Testversuche ergaben, daß die Ausgangslösungen für die Messung 1/1000 verdünnt werden mußten, um in den optimalen Konzentrationsbereich der Methode zu kommen. Unter diesen Umständen ist dann auch der sogenannte Einfluß "dritter Partner" beträchtlich verringert, so daß neben dem Additionsverfahren auch die Auswertung über eine Standard Eichfunktion zusätzlich erfolgen konnte. Die Abbildung gibt diese Eichfunktion wieder.

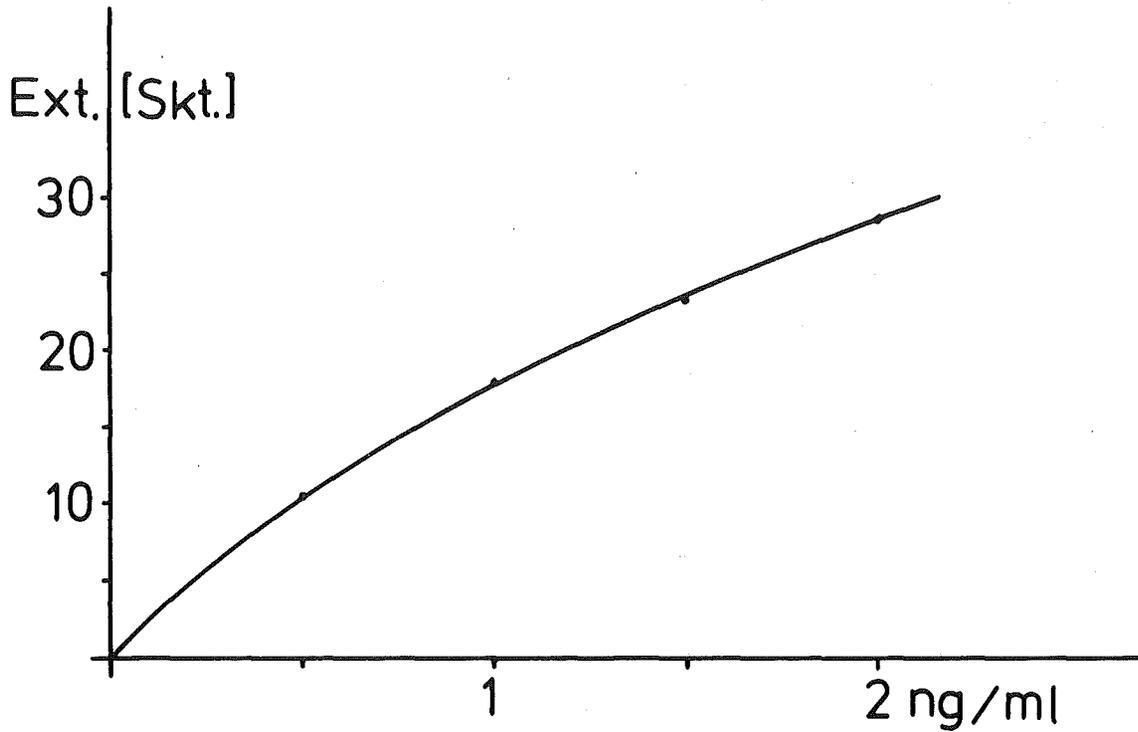


Abbildung 1: Sr-Eichkurve für die flammenlose Atomabsorptionsspektroskopie

In Tabelle 7 sind die ermittelten Sr-Gehalte, die durch die beiden unterschiedlichen Auswerteverfahren berechnet wurden, gegenübergestellt.

Tabelle 7: Vergleich der Analysenwerte

Proben-Nr.	Sr nach Additionsverfahren (mg/l)	Sr nach Standard-Eichkurvenverfahren (mg/l)
16-6-01	146	150
22-6-01	80	80
24-6-01	80	70
24-6-02	40	40
28-6-01	80	70

## 5) Diskussion der Ergebnisse

Mit den beschriebenen Bestimmungsmethoden konnten die gestellten analytischen Probleme gelöst werden.

Die eingesetzten Verfahren für die Na-Bestimmung bzw. die Analyse von  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{OH}^-$ -Ionen dürften sich problemlos zu automatischen Verfahren ausbauen lassen.

Die Automatisierung der atomabsorptionsspektrometrischen Bestimmungsmethoden (AAS), die zur Bestimmung der Spaltprodukte Cs und Sr eingesetzt worden sind, dürfte nicht ganz einfach sein. Die Frage der Probenahme war hier ein besonderes Problem. Wegen der Bedeutung der Cs- und Sr-Analysen im Zusammenhang mit Spaltproduktfreisetzung wurde die Richtigkeit der Analyse mit unabhängigen Arbeitstechniken getestet. Für den Cs-Analysentest wurde die Neutronenaktivierungsanalyse und für die Sr-Bestimmung die Röntgenfluoreszenzspektroskopie eingesetzt. Der Analysenvergleich zeigt, daß Spaltproduktgehalte bis zu  $\sim 200$  mg/l mit einer rel. Standardabweichung von 1 bis 10 % durchgeführt werden können. Bei Gehalten von 10 bis 100 mg kann der Fehler bis zu  $\pm 30$  % ansteigen.