

KfK 2640  
Juni 1978

# **Monitor zur Überwachung der Gadolinium-Konzentration in Make up-Lösungen des Purex-Prozesses**

E. Kuhn, D. Ertel, H. Lugert, P. Groll  
Institut für Heiße Chemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie  
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2640  
PWA 23/76

Monitor zur Überwachung der Gadolinium-Konzentration  
in Make-up-Lösungen des Purex-Prozesses

E. Kuhn, D. Ertel, H. Lugert, P. Groll

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe



## Zusammenfassung

Es werden orientierende Untersuchungen mit einer auf dem Prinzip der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse beruhenden Meßanordnung beschrieben, Mit einfachen Mitteln kann eine Gadolinium-Konzentration von 5 g/l auf  $\pm 0,1$  g/l genau in Make-up-Lösungen des Purex-Prozesses kontinuierlich bestimmt werden.

## Abstract

Monitor for the control of the concentration of Gadolinium in make-up-solutions of the Purex-process

Basic investigations for an in-line-instrument working on the principle of the energydisperse x-ray-fluorescence analysis are described. With this simple installation a concentration of Gadolinium of 5 g/l ( $\pm 0,1$  g/l) can be continuously analysed in make-up solutions of the purex-process.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	2
3. Experimentelles	4
4. Untersuchungen	
4.1 Verschiedene Meßanordnungen	4
4.2 Füllstandshöhe der Meßzelle	11
4.3 Einfluß der $\text{HNO}_3$ -Konzentration	11
4.4 Stabilität der Meßelektronik	19
4.5 Fehlerbetrachtung	19

Monitor zur Überwachung der Gadolinium-Konzentration  
in Make-up-Lösungen des PUREX-Prozesses

1. Einleitung

Für die künftige Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen sind infolge des stark anwachsenden Materialanfalls große Anlagen mit hohem Durchsatz erforderlich. Eines der Hauptprobleme derartiger Anlagen ist die Kritikalitätssicherheit. Weder durch limitierte Behälterdimensionen noch durch Massen- oder Konzentrationsbegrenzung der Spaltstoffe läßt sich dieses Problem befriedigend lösen. Man diskutiert deshalb die Verwendung stark neutronenabsorbierender Materialien sowohl als Konstruktionsmaterial für ganze Behältergruppen oder als Einbauelemente zur heterogenen Vergiftung (Hafnium) <sup>x)</sup> als auch in gelöster Form als Zusatz zu den Prozeßlösungen (Gadolinium). Voraussetzung für dieses Kritikalitätssicherheitskonzepts ist die jederzeit garantierte Integrität bzw. Gegenwart des erforderlichen Vergiftungspotentials.

Ein Teilaspekt dieser Problematik ist die kontinuierliche Überwachung des spezifizierten Gd-Gehaltes von Prozeßlösungen. Wir haben durch zunächst nur orientierende Untersuchungen geprüft, ob die Entwicklung eines In-line-Analysengerätes zur röntgenspektrometrischen Gd-Bestimmung in Make-up-Lösungen (Auflöser Säure, Kühlwasser) erfolgversprechend ist.

Das hier beschriebene Meßverfahren eignet sich nur für spaltproduktfreie Prozeßlösungen. In Gegenwart starker Strahlungsfelder müssen andere Analysemethoden (etwa Neutronenabsorptionsmessungen) angewendet werden.

x) E. Warnecke, W. Comper, M. Poetzschke; Reaktortagung Düsseldorf, Apr. 1976 AED-Conf.-76-013-127

## 2. Grundlagen

Die äußeren Gegebenheiten - kontinuierliche Bestimmung von Gd-Konzentrationen der Größenordnung 10  $\mu$ g/l in homogenen wäßrigen Lösungen - wie auch die an In-Line-Analyseninstrumente generell zu stellenden Forderungen nach Zuverlässigkeit, Langzeitstabilität und weitgehender Wartungsfreiheit lassen die Methode der Röntgenfluoreszenzanalyse mit Nuklidanregung und elektronischer Energiediskriminierung a priori als zweckmäßig und erfolgversprechend erscheinen.

Tab. 1 enthält Informationen über das Röntgenspektrum von Gadolinium:

<u>Linie</u>	<u>keV</u>	<u>rel.Int.</u>
K <sub>abs</sub>	50,229	-
K <sub><math>\alpha</math>1</sub>	42,983	100
K <sub>2</sub>	42,280	50
K <sub><math>\beta</math>1</sub>	48,718	21
-----		
L <sub>III,abs</sub>	7,252	
L <sub><math>\alpha</math>1</sub>	6,059	

Tab. 1: Röntgenspektrum von Gadolinium

Daraus ergibt sich, daß die Messung im Gebiet der K-Serie sehr viel aussichtsreicher als im L-Gebiet sein dürfte (Intensitätsprobleme durch Strahlungsabsorption), und daß die K -Linie (als Summenpeak aus K <sub>$\alpha$ 1</sub> und K <sub>$\alpha$ 2</sub>) aus Intensitätsgründen der K <sub>$\beta$ 1</sub>-Linie vorzuziehen ist. Die Anregungsenergie muß demnach mindestens 50,3 keV betragen.



Die maximale Fluoreszenzausbeute wird erhalten, wenn die Anregungsenergie knapp oberhalb der Absorptionskante liegt. Bei Anregung mit Radionukliden ist dieser Idealfall wegen der begrenzten Auswahl geeigneter Strahler kaum realisierbar. Im vorliegenden Fall steht jedoch mit Am-241 ein Radionuklid zur Verfügung, dessen Eigenschaften (Tab. 2) weitgehend den verschiedenen Erfordernissen entsprechen.

Halbwertszeit:	433 a
Spez. Aktivität:	3,45 Ci/g
$\gamma$ -Spektrum:	59,563 keV ( $\epsilon = 0,359$ )
	26,4 " ( $\epsilon = 0,025$ )
	13,8 " (Rö-Linie Np-L $_{\alpha}$ )
	17,7 " (Rö-Linie Np-L $_{\beta}$ )

Tab. 2: Charakteristische Daten von  $^{241}\text{Am}$

Die zur Messung erforderliche Aktivitätsmenge ist wegen des relativ günstigen Wirkungsgrades energiedispersiver Meßanordnungen gering und liegt in der Größenordnung Millicurie. Zur Anregung der Gd-K -Linie dient die intensive  $^{241}\text{Am}$ -Linie von 59,5 keV.

Die Messung der Fluoreszenzstrahlung erfolgt mit einem NaJ(Tl)-Szintillationsdetektor (HARSHAW Sz 50/5) mit nachgeschaltetem Einkanal-Impulshöhenanalysator. Dessen Auflösungsvermögen von ca. 20 % sollte ausreichen, die Meßstrahlung von der rückgesteuerten Anregungsstrahlung zu trennen.

### 3. Experimentelles

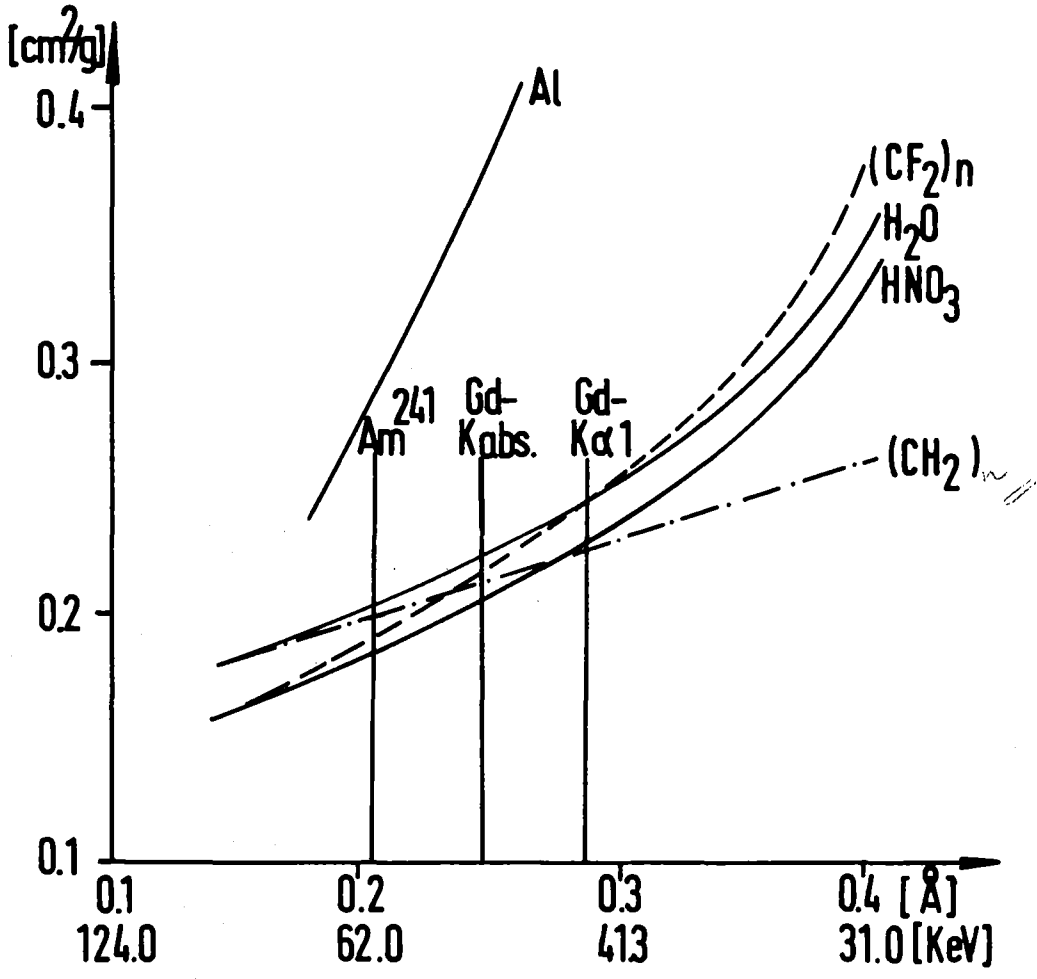
Als Strahlenquelle benutzten wir ein punktförmiges, umschlossenes  $^{241}\text{Am}$ -Präparat (AMERSHAM) von 14 mCi Quellstärke. Die 60 keV-Anregungsstrahlung wurde mittels Bleikollimator ausgerichtet und abgeschirmt. Die zu untersuchenden Gadolinium-Lösungen befanden sich in KAUTEX-Weithalsflaschen von 1 l Volumen; die gute Durchlässigkeit von Polyäthylen  $(\text{CH}_2)_n$  für die Gd-K - Strahlung läßt keine wesentlichen Intensitätsverluste befürchten. (ABB. 1). Abb. 2 zeigt das Blockschema der Meßanordnung, Abb. 3 den Laboraufbau. In Abb. 4 ist das mit dieser Apparatur gemessene Röntgenspektrum der  $^{241}\text{Am}$ -Quelle dargestellt. Man erkennt deutlich die Hauptlinien und die Energielücke bei ungefähr 40 keV, in der später die Gd-K -Linie gemessen werden soll. Aber schon bei den Vorversuchen mit Salpetersäure ergab sich, daß in dieses Tal vornehmlich die von der Meßzelle zurückgestreute Anregungsstrahlung hineinfällt. Dies gibt Anlaß zu einer erheblichen Reduktion der Meßempfindlichkeit und läßt sich auch durch Abwandlung der Meßgeometrie (siehe unten) nicht wesentlich verbessern. Wir fertigten deshalb ein behelfsmäßiges Nd-Filter, das vor den Detektor geschaltet wurde. Seine Wirkungsweise geht aus Abb. 5 hervor. Durch Suspendieren von  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  im Zweikomponentenkleber STABILIT wurden Filterplatten mit Flächengewichten von 0,125 - 0,250 - 0,500 g  $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{cm}^2$  präpariert.

Die bei den Versuchen verwendeten Gadolinium-Lösungen stellten wir durch Auflösen von  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  in 2 M  $\text{HNO}_3$  her.

### 4. Untersuchungen

#### 4.1 Verschiedene Meßanordnungen

Zur Optimalisierung der Meßempfindlichkeit wurden verschiedene geometrische Anordnungen von Strahlenquelle, Meßprobe und Detektor geprüft; Abb. 6 zeigt eine Prinzipskizze.



**Abb.: 1** Strahlungsabsorption verschiedener Materialien.

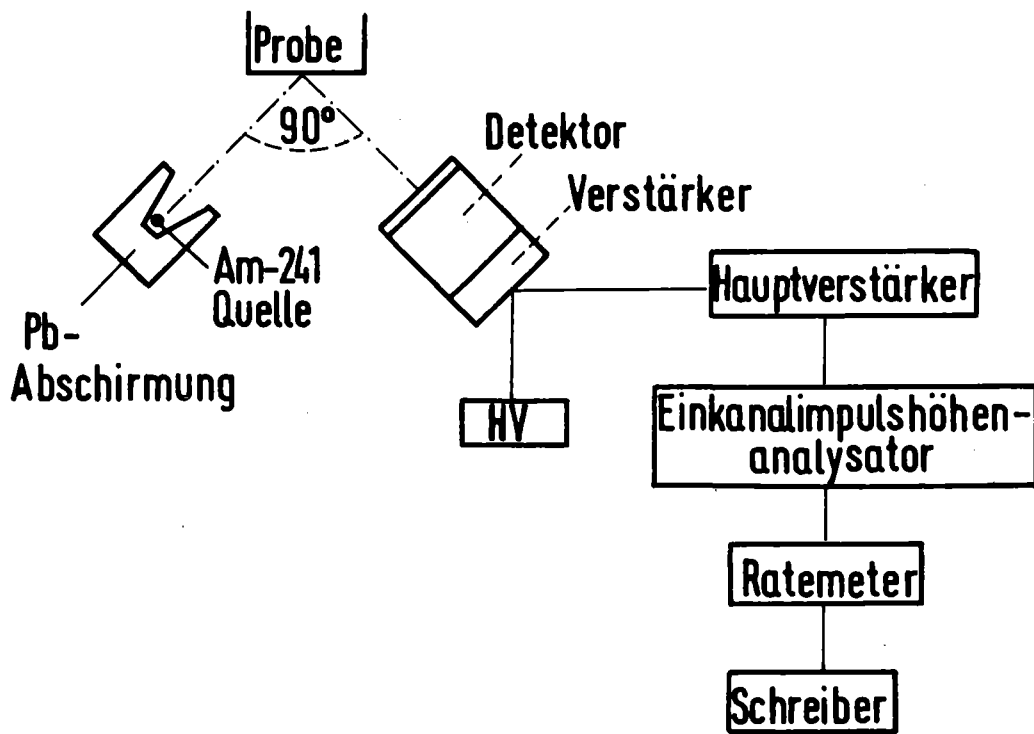


Abb.2: Blockschema der Meßanordnung

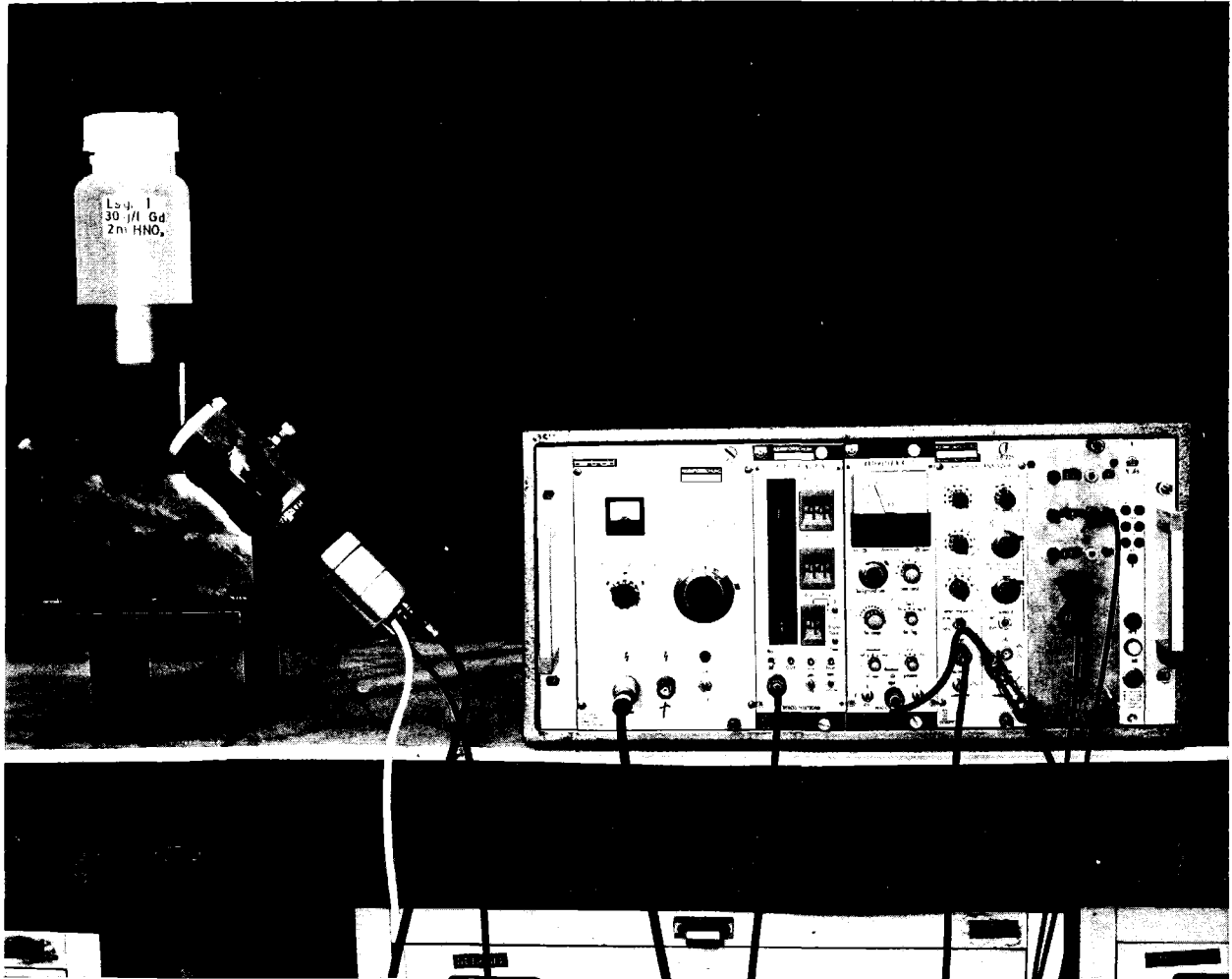


Abb. 3: Laboraufbau der Meßanordnung (GfK-Photo Nr. 3557-2103)

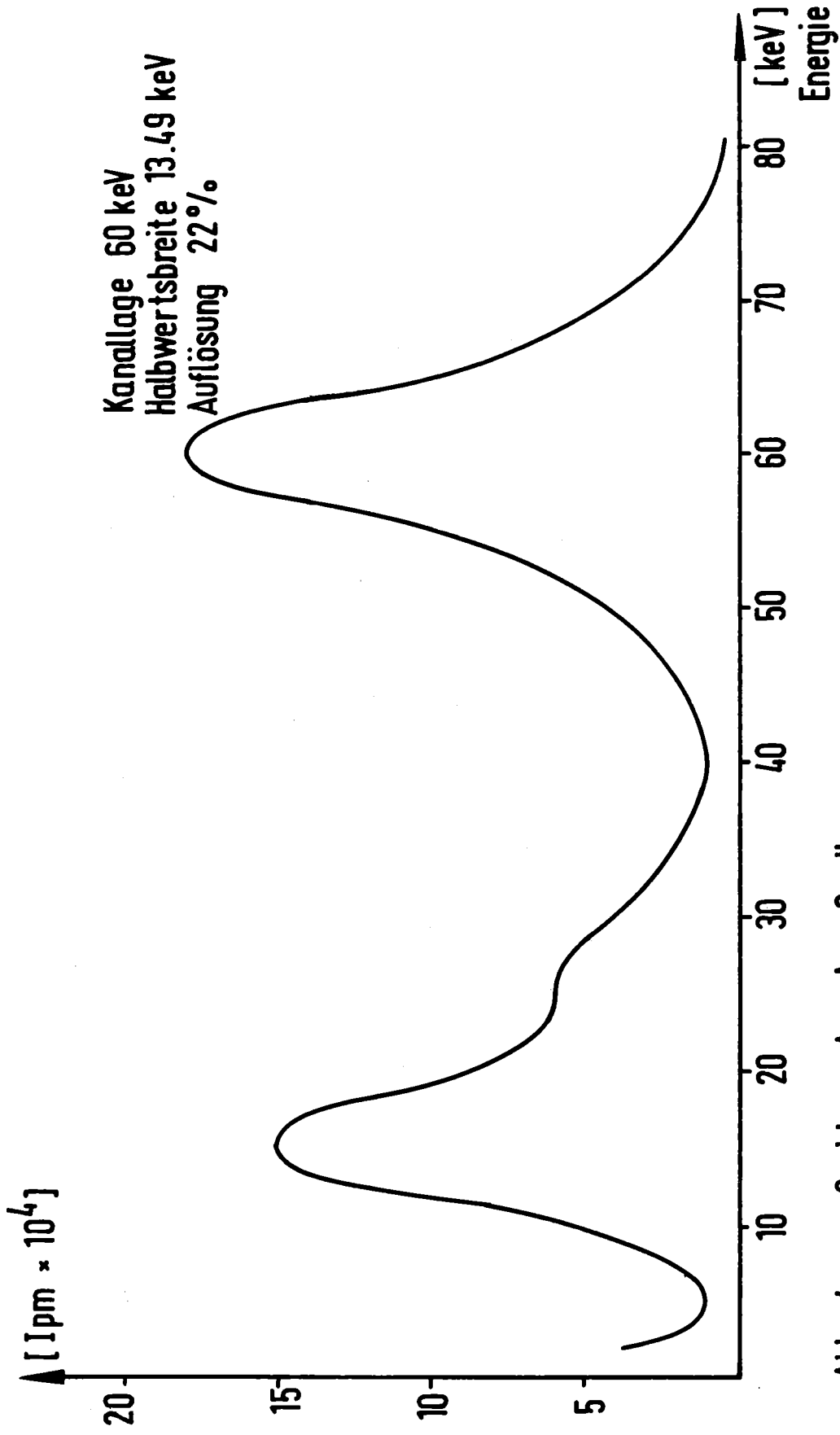


Abb.: 4  $\gamma$ -Spektrum der Am-Quelle.

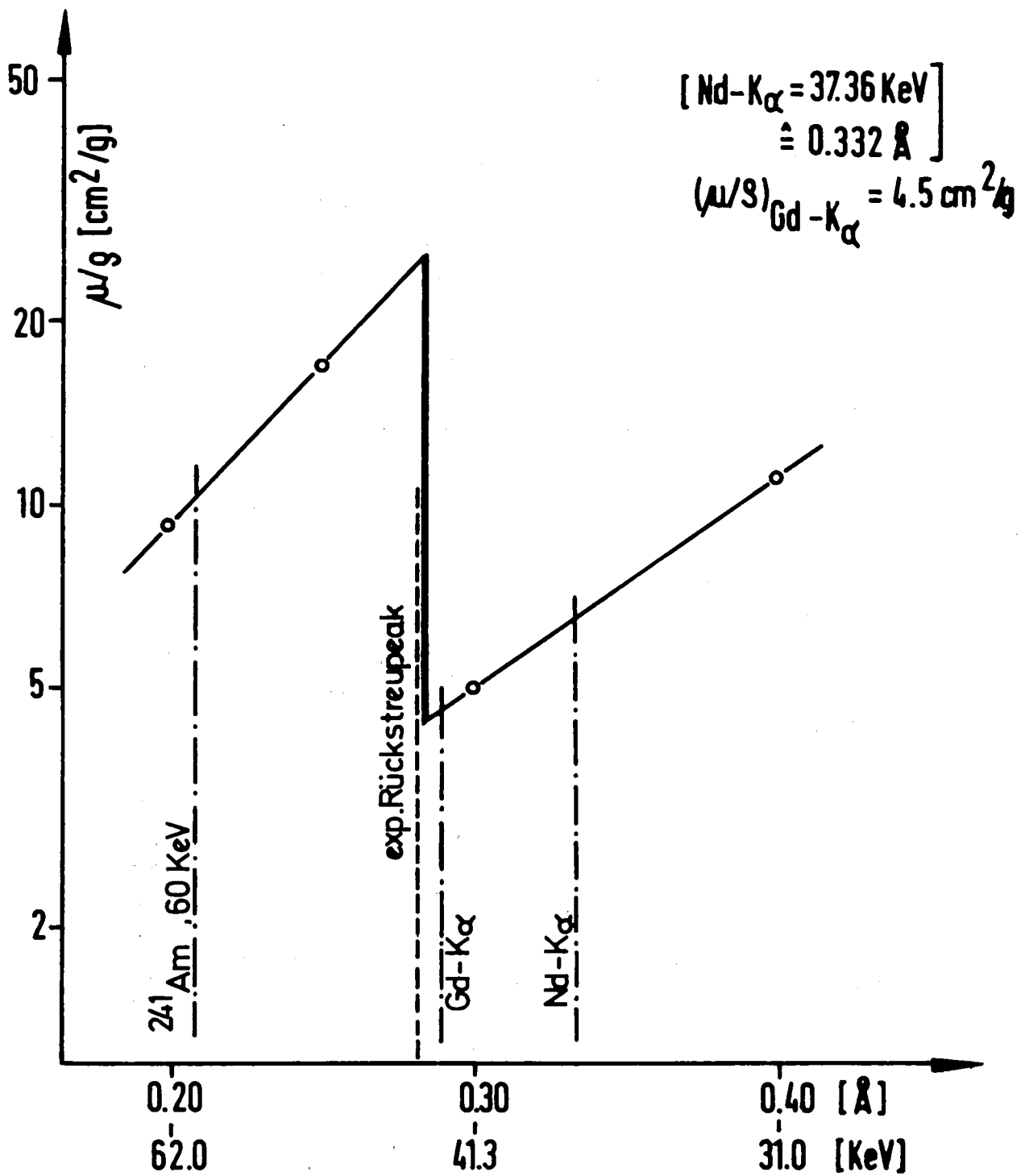
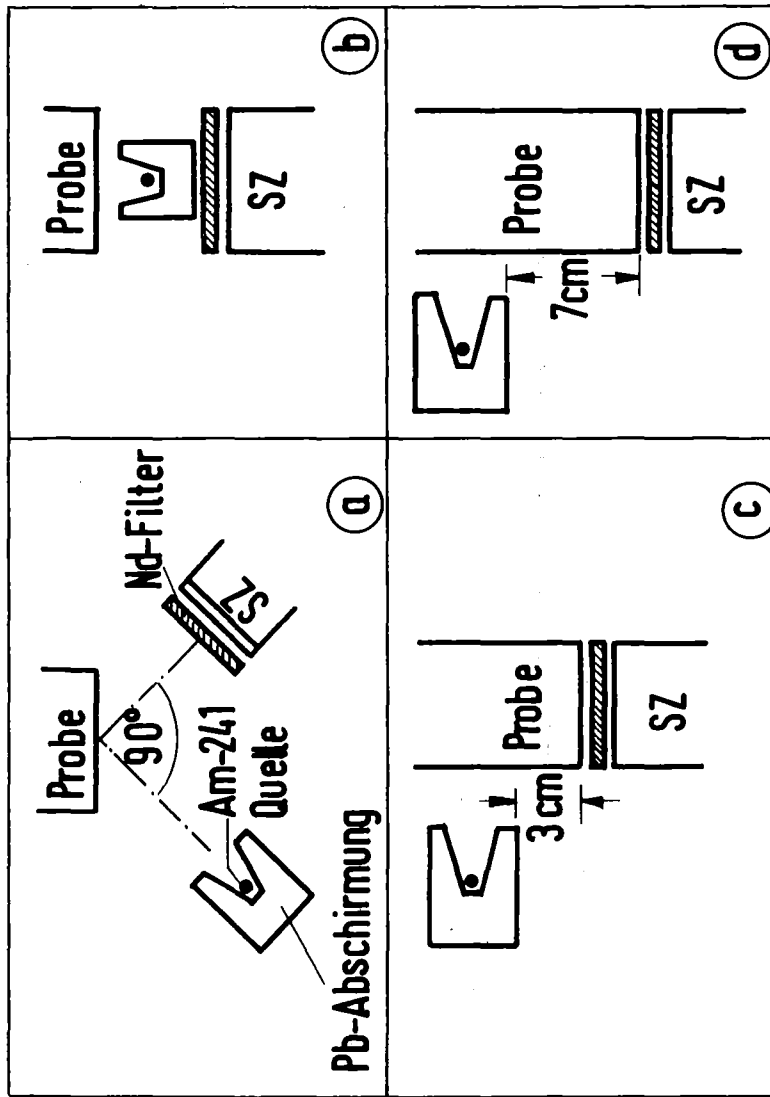


Abb.:5 Massenschwächung von Nd im Gebiet der K-Absorptionskante.



**Abb. 6:** Prinzipskizze verschiedener Meßanordnungen



In Bezug auf die Intensität des Rückstreupeaks erwies sich die Anordnung "a" als am besten. Sie wurde deshalb auch bei allen weiteren Untersuchungen beibehalten.

Von den Nd-Filtern zeigte dasjenige mit  $0,250 \text{ g Nd}_2\text{O}_3/\text{cm}^2$  die besten Ergebnisse wie aus Tab. 3 hervorgeht; es wurde bei allen weiteren Untersuchungen benutzt.

Die mit der Meßanordnung "a" erzielten Spektren sind in Abb. 7 graphisch dargestellt und in Abb. 8 als Eichfunktion im Meßbereich  $0 - 30 \text{ g Gd/l}$  wiedergegeben.

#### 4.2 Füllstandshöhe der Meßzelle

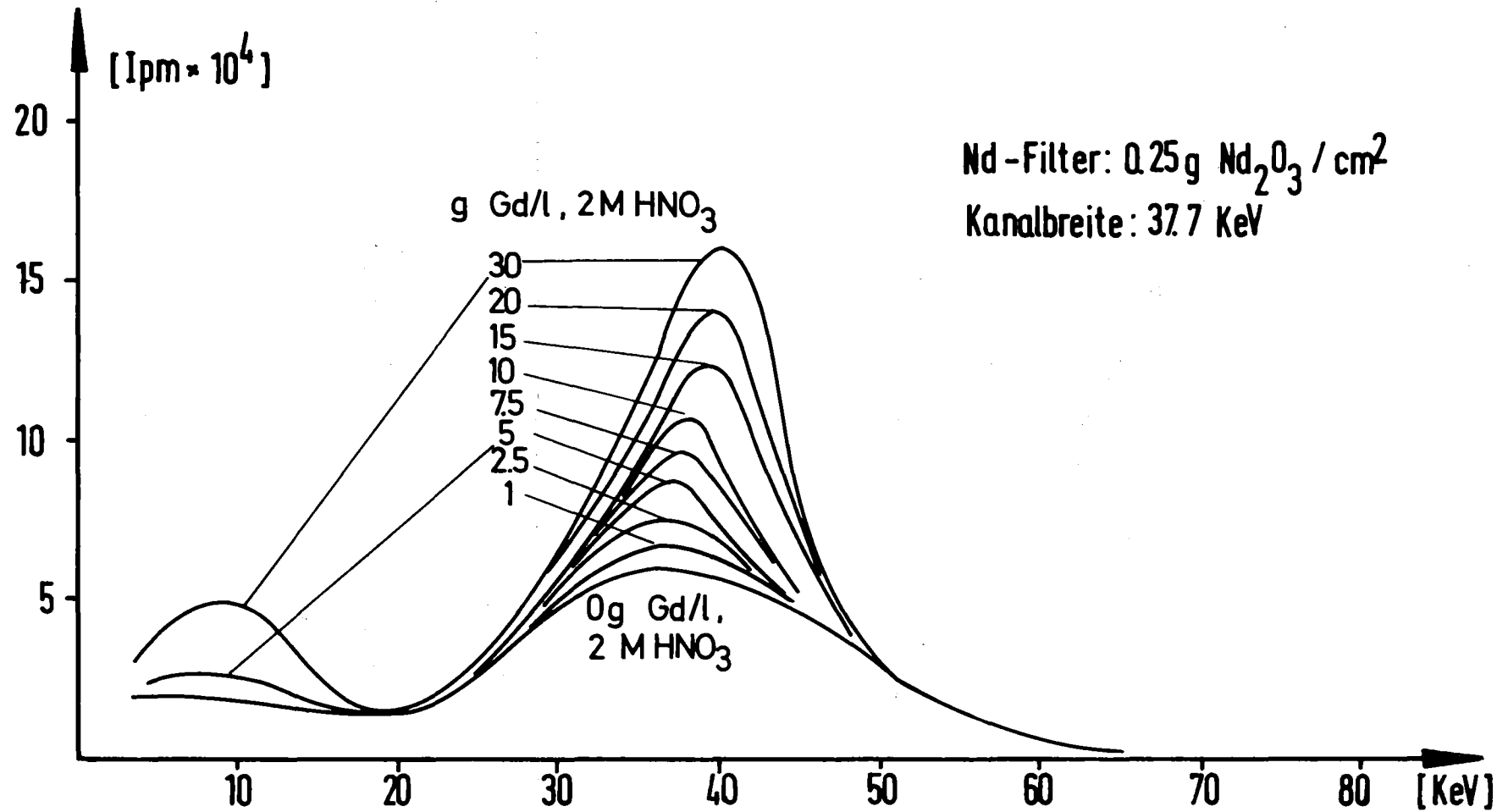
Zur Ermittlung der Sättigungs-Füllstandshöhe der Meßzelle wurden in 1 l-Kautexweithalsflaschen mit jeweils  $62,5 \text{ cm}^2$  Bodenfläche Gadoliniumlösungen mit  $5,10$  und  $30 \text{ g Gd/l}$  in Abhängigkeit vom Volumen gemessen. Aus Abb. 9 und Tab. 4 ist zu ersehen, daß bei ungefähr  $600 \text{ ml}$  Lösungsvolumen - entsprechend  $9,4 \text{ cm}$  Füllhöhe - Sättigung erreicht ist.

#### 4.3 Einfluß der $\text{HNO}_3$ -Konzentration

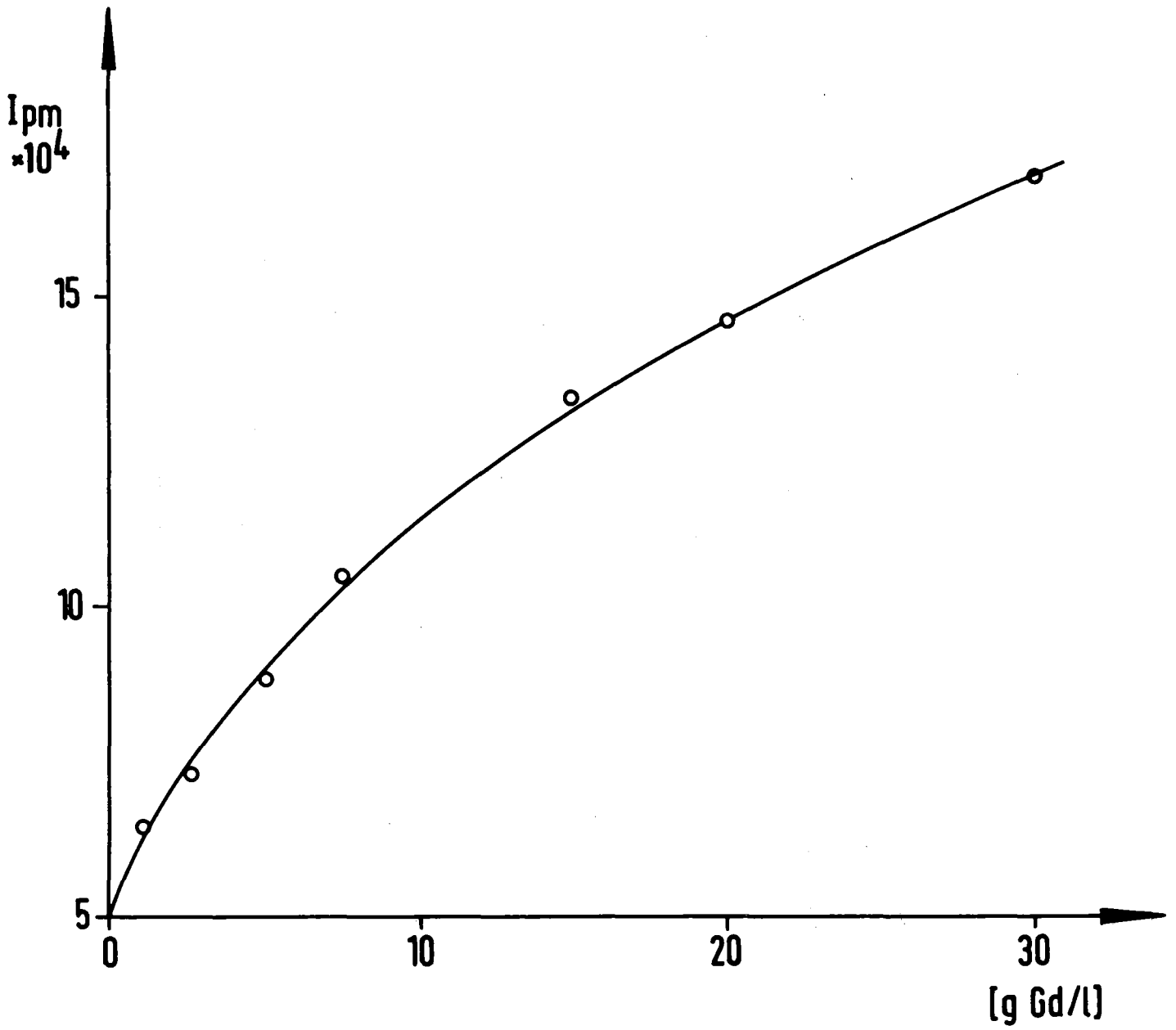
Abb. 10 zeigt die Abhängigkeit der gemessenen Impulsrate von der Salpetersäurekonzentration. Wie man sieht, ist der Einfluß bis ca.  $10 \text{ M HNO}_3$  gering, nimmt dann aber zu. Während bei  $5 \text{ g Gd/l}$  oberhalb  $10 \text{ M HNO}_3$  die Impulsrate tendenziell absinkt, nimmt sie bei reiner Salpetersäure zu (Matrixeffekt). Der in Abb. 11 dargestellte relative Fehler hat in reiner Salpetersäure besonderes Gewicht.

Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Absorber g/cm <sup>2</sup>	0 g/l Gd	1 g/l Gd			5 g/l Gd			30 g/l Gd		
	I <sub>0</sub> Jpm	I Jpm	I-I <sub>0</sub> Jpm	$\frac{I-I_0}{I_0}$ Jpm	I Jpm	I-I <sub>0</sub> Jpm	$\frac{I-I_0}{I_0}$ Jpm	I Jpm	I-I <sub>0</sub> Jpm	$\frac{I-I_0}{I_0}$ Jpm
0,125	97000	112000	15000	0,155	140000	43000	0,433	244000	147000	1,52
0,250	56000	67000	11000	0,196	89000	33000	0,589	168000	112000	2,00
0,500	23000	27000	4000	0,174	35000	12000	0,522	65000	42000	1,83

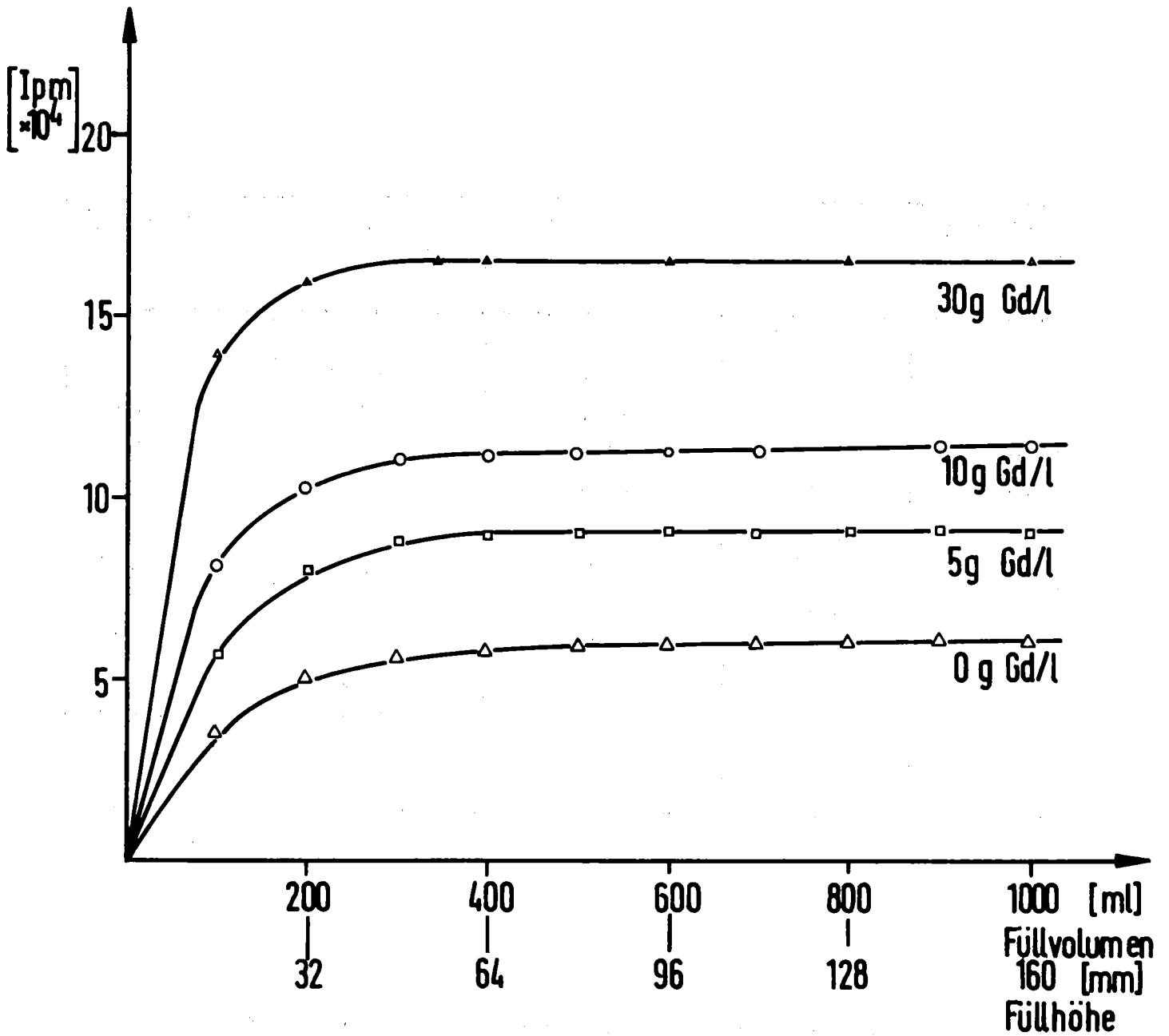
Tab. 3: Effektivität der verschiedenen Nd-Filter



**Abb.:7** Spektrenprofil von Gd-Lösungen verschiedener Konzentration.



**Abb.: 8** Eichkurve (Filter: 0.25 g  $Nd_2O_3/cm^2$ )



**Abb.:9**

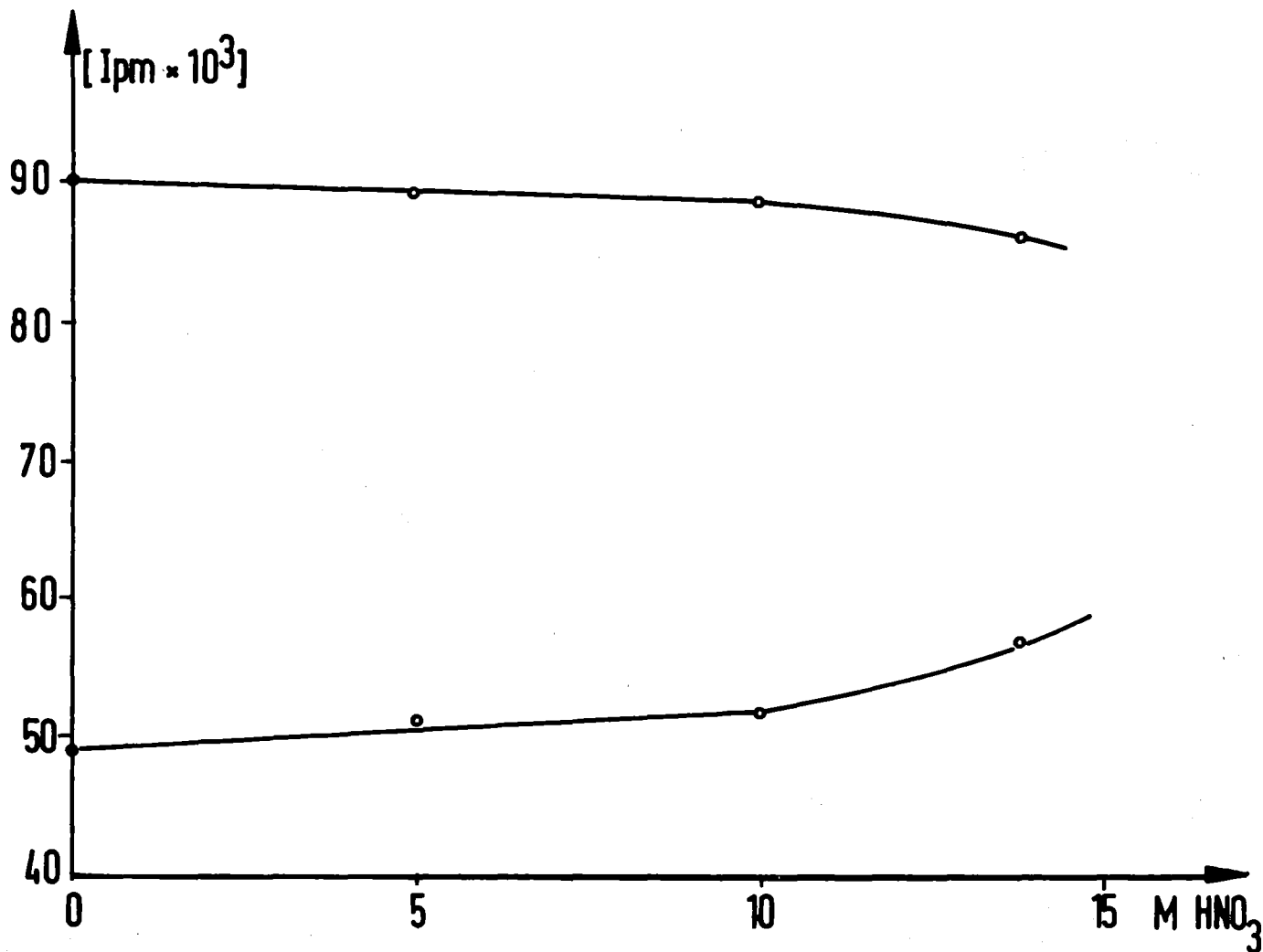
Bestimmung der Sättigungs-Füllstandshöhe

Nd-Absorber:  $0.25 \text{ g Nd}_2\text{O}_3 / \text{cm}^2$

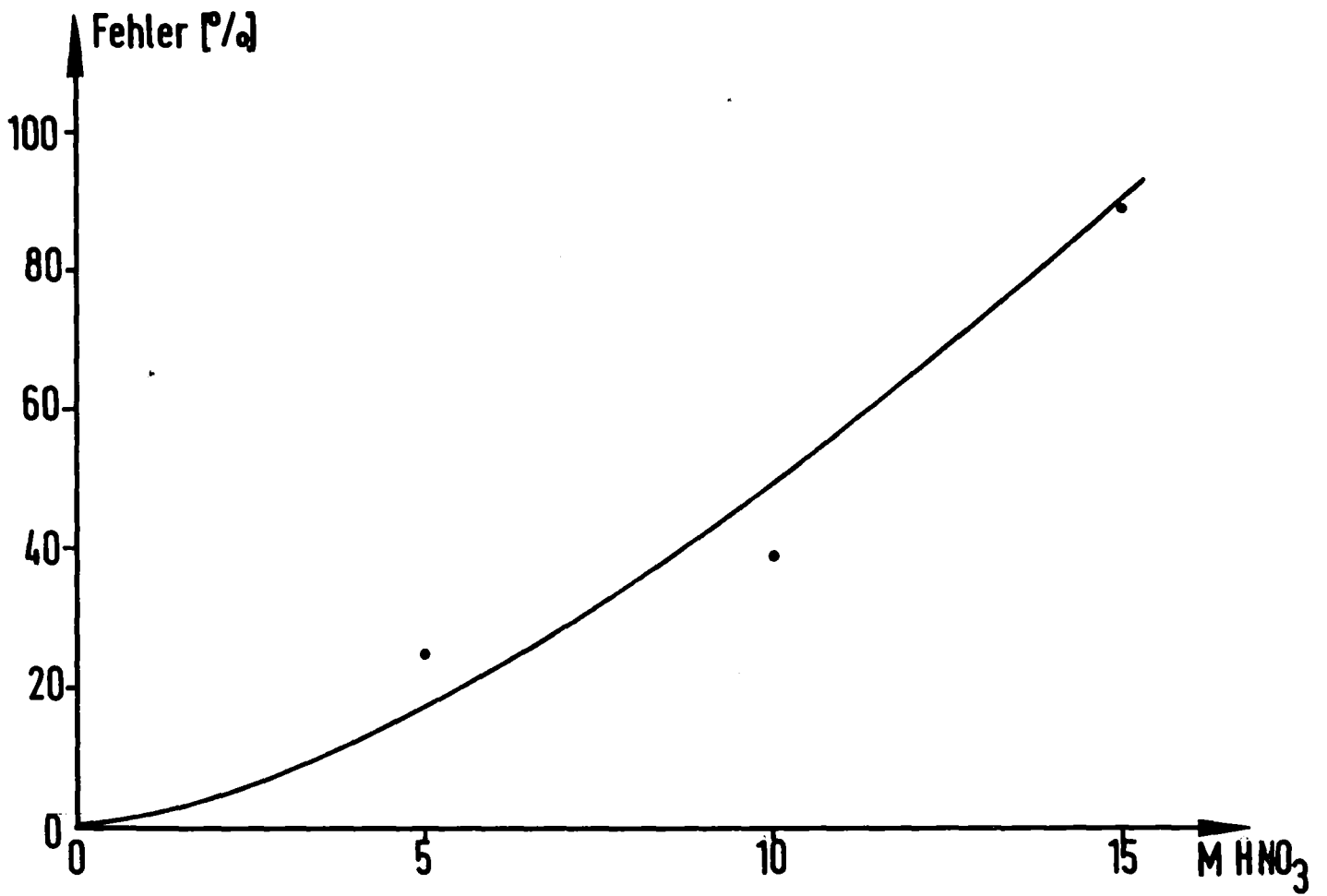
Meßzelle: 1 Liter Kautexflasche (Bodenfläche:  $62.5 \text{ cm}^2$ )

Volumen ml	0 g Gd/l Jpm	5 g Gd/l Jpm	10 g Gd/l Jpm	30 g Gd/l Jpm
100	36250	60700	81150	135350
200	48950	79700	102800	158670
300	55570	86220	109300	162530
400	57740	89260	111060	162530
500	59060	89700	112670	
600	59390	90480	112860	163060
700	59880	90510	113550	
800	59630	90080		163400
900			114035	
1000	60200	91560	113820	165500

Tab. 4: Gd-K<sub>x</sub>-Impulse als Funktion der Füllstandshöhe



**Abb.: 10** Einfluß der Salpetersäurekonzentration.



**Abb.: 11** Fehler durch Matrixeffekte bei verschiedenen Säurekonzentrationen.



#### 4.4 Stabilität der Meßelektronik

Ein Dauerversuch während 60 Tagen gab Auskunft über die Langzeitkonstanz der elektronischen Komponenten des Meßplatzes. Dabei zeigte sich, daß das Peakmaximum ( $Gd-K_{\alpha}$ , 30 g Gd/l) langsam aber stetig "wanderte", wobei die Gesamtverschiebung im Energiemaß etwa -9 keV betrug (Abb. 12). Dies macht deutlich, daß bei der Weiterentwicklung eines auf diesem Prinzip aufbauenden Inline-Instruments besonderes Augenmerk auf die Langzeitstabilität der Meßelektronik zu richten ist.

Wir haben in diesem Zusammenhang informelle Gespräche mit der Fa. BERTHOLD/WILDBAD geführt. Diese Firma offeriert einen Meßplatz bestehend aus Szintillationszähler, Vorverstärker und Meßverstärker (LB 3700 M-A), der eine extreme Stabilität durch interne automatische Nachregelung der Detektorhochspannung aufweist.

#### 4.5 Fehlerbetrachtung

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurden bei Konzentrationen von 1 - 75 g Gd/l je 10 Messungen ausgeführt, wobei entweder nach jeder Messung die Meßzelle gedreht oder aber die Probe nicht verändert wurde. Die Ergebnisse sowie die berechneten Standardabweichungen sind in Tab. 5 zusammengefaßt; die Meßzeit betrug durchweg 1 Minute. Daraus ist zu entnehmen, daß die Bestimmung der Gd/-Konzentration bis zu 10 g Gd/l auf etwa 0,1 g Gd/l genau ist. Sieht man von der maximalen Konzentration von 75 g Gd/l ab, so liegt die absolute Standardabweichung durchweg unter 0,5 g Gd/l und die relative Genauigkeit bewegt sich zwischen 1 und 3,6 %.

Für den hauptsächlich interessierenden Konzentrationsbereich von etwa 2 - 5 g Gd/l liegt die Meßgenauigkeit bei  $\pm 0,1$  g Gd/l.

Abb. 13 stellt diese Ergebnisse graphisch dar.

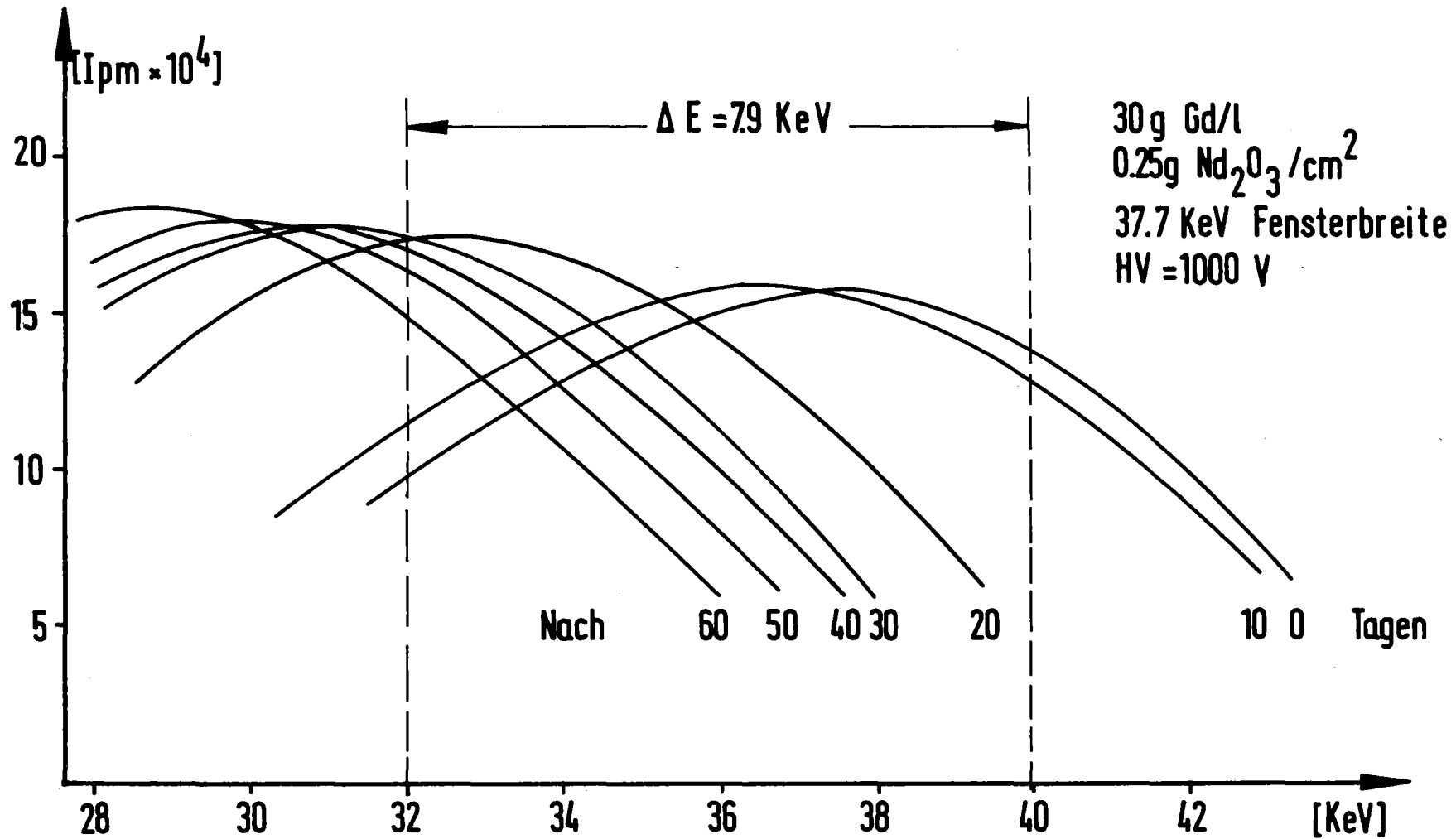


Abb.: 12 Peakmaximum von Gd- $K_{\alpha}$  als Energiefunktion (Langzeitversuch).

Gd-Konz.

g/l    ipm(1) ipm(2) ipm(3)    ipm(4)    ipm(5)    ipm(6)    ipm(7)    ipm(8)    ipm(9)    ipm(10)    ipm  $\pm \sigma$

I) Meßzelle jeweils verändert

0	49293	49535	49422	49661	49094	49503	49432	49182	49570	48679	49337	$\pm$	290
1	58485	58454	59087	58137	58448	58583	58792	58754	59051	59036	58683	$\pm$	315
2,5	67880	68465	68892	67968	68100	68237	68871	67537	68507	69565	68402	$\pm$	592
5	83911	83935	83803	83941	84751	84467	85106	84262	84763	84787	84373	$\pm$	464
7,5	99146	98219	98352	98546	98033	99168	97145	99131	99415	98559	98571	$\pm$	689
10	109726	110095	110012	109874	108335	109558	110584	109758	109529	110237	109771	$\pm$	598
15	129795	129190	129784	129349	120242	129789	129974	131315	130485	129819	129974	$\pm$	610
20	143976	144665	143430	142140	143355	143928	141886	142994	143123	143227	143272	$\pm$	830
50	187836	188696	187546	187942	188604	187324	187997	188092	188092	187930	188026	$\pm$	380
75	201085	199347	200336	200650	198880	200411	199996	200619	199376	197950	199865	$\pm$	1072

II) Meßzelle unverändert

0	48584	48073	48508	48342	48656	48012	48135	48292	48467	47893	48256	$\pm$	263
30	162661	161921	162374	162618	162146	161848	162339	162100	161466	162059	162153	$\pm$	363

Tab. 5: Reproduzierbarkeit und Standardabweichung der Gd-Bestimmung

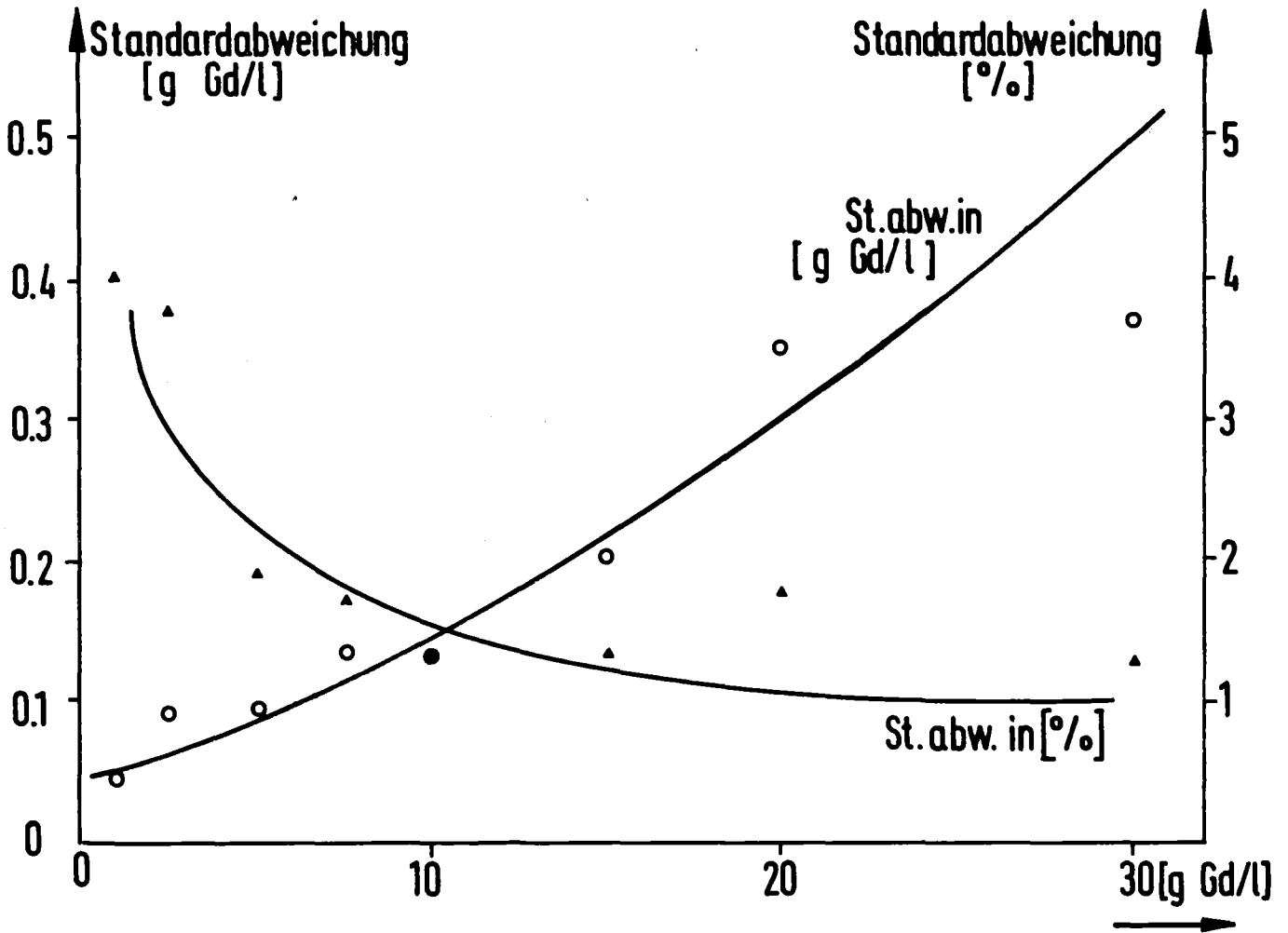


Abb.: 13 Standardabweichung der Gadolinium-Bestimmung.