

KfK 2727
Februar 1979

Gammaspektrometrische Bestimmung der Plutonium- Isotopenzusammensetzung in PUREX-Prozeßlösungen

P. Dressler, D. Ertel
Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Heiße Chemie
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 2727
PWA 17/78

Gammastrahlenspektrometrische Bestimmung der
Plutonium-Isotopenzusammensetzung in PUREX-Prozeßlösungen

P. Dressler
D. Ertel

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Aufgrund der niederenergetischen Eigenstrahlung von Plutonium läßt sich dessen Isotopenzusammensetzung mittels Halbleiter-Gammaspektrometrie bestimmen. Störende Spaltprodukte sowie Am-241 und U-237 werden durch eine vorgeschaltete TTA-Extraktion abgetrennt.

Diese Methode wurde für prozeßanalytische Zwecke entwickelt, vor allem zur Ermittlung der für α -spektrometrische Plutoniumanalysen erforderlichen spezifischen Aktivität. Sie liefert hinreichend genaue Ergebnisse und ist weniger aufwendig und schneller als die massenspektrometrische Analyse.

Abstract

Gamma Spectrometric Determination of Plutonium Isotopic Composition in PUREX Process Solutions

The low energy gamma radiation emitting from plutonium isotopes allows the determination of their isotopic composition using modern Ge(Li) spectrometry. The presence of fission products as well as Am-241 and U-237 interfere with those measurements and, therefore, they will be separated by a preceding TTA extraction.

This method was especially designed for process analytical work regarding to alpha spectrometric analysis, which necessitates the knowledge of specific plutonium activity. Its results are sufficiently exact with regard to that purpose, and can be obtained less complicated and faster than by mass spectrometry.

Inhaltsverzeichnis

1. Problemstellung
2. Grundlagen
3. Experimentelle Angaben
4. Ergebnisse und Diskussion
5. Literaturangaben

1. Problemstellung

Die α -spektrometrische Bestimmung ist eine der empfindlichsten Analysemethoden für Plutonium und wird deshalb weithin angewandt. Sie hat allerdings den entscheidenden Nachteil, von der Isotopenzusammensetzung abhängig zu sein. Diese wiederum variiert in weiten, von der Vorgeschichte des Kernbrennstoffs abhängigen Grenzen. Außerdem ist in chemischen Forschungslabors das Vermischen von Plutoniumchargen verschiedener Herkunft kaum zu vermeiden, so daß hinsichtlich der jeweils vorliegenden spezifischen Aktivität von Plutonium eine außerordentlich unübersichtliche Situation entsteht.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen ist die Erarbeitung einer Schnellmethode zur Bestimmung der in PUREX-Prozeßlösungen jeweils vorliegenden Pu-Isotopenzusammensetzungen, insbesondere im Hinblick auf die zur α -spektrometrischen Plutoniumanalyse erforderliche Kenntnis der spezifischen Aktivität des Plutoniums.

2. Grundlagen

Bei der α -spektrometrischen Plutoniumanalyse [1] werden die eng benachbarten α -Energien der Isotope 239 und 240 als Summenpeak erfaßt. Deren relative Anteile am Isotopengemisch von LWR-Brennstoffen [2] sind im allgemeinen so groß, daß sich summarische Werte von 80 % und mehr ergeben (Fig. 1). Wenn also die Bestimmung des Isotopenanteils von Pu-239 und Pu-240 mit hinreichender Genauigkeit gelingt, dann können bei der Bestimmungsgenauigkeit von Pu-238, Pu-241 und Pu-242 (andere Isotope sind in LWR-Brennstoffen praktisch nicht vorhanden) Abstriche in Kauf genommen werden.

Die relativen Anteile der Plutonium-Isotope werden im allgemeinen massenspektrometrisch bestimmt [3]. Diese genaue Methode ist aber zeitraubend und für das hier ins Auge gefaßte Ziel im Grunde viel zu aufwendig. Neuere amerikanische Untersuchungen haben gezeigt, daß sich durch gammaspektrometrische Messungen im Niederenergiebereich (30 - 200 keV) ebenfalls Aussagen über die Plutonium-Isotopenzusammensetzung herleiten lassen [4]. Deren Genauigkeit hängt entscheidend von der Qualität der Peak-Analyse ab und erreicht bei entsprechendem Aufwand durchaus das Niveau massenspektrometrischer Messungen. Nachteilig ist allerdings, daß sich das Isotop Pu-242 gammaspektrometrisch nicht bestimmen läßt, und daß das Alter der Plutoniumlösungen (Aufbau von ^{241}Am / ^{237}U) die Verfahrensweise bestimmt.

Die Plutoniumisotope 238 und 241 besitzen zahlreiche Gamma-Linien (Fig. 2), deren Emissionswahrscheinlichkeiten allerdings ziemlich gering sind (Tab. 1).

Moderne Halbleiterdetektoren ermöglichen ohne weiteres die Messung der jeweils stärksten Linien, wenn Plutoniummengen von maximal 1 Milligramm eingesetzt werden. Voraussetzung ist allerdings das Vorliegen reiner Plutoniumlösungen. Wir haben deshalb dem Meßverfahren generell einen Reinigungsschritt vorgeschaltet, der die extraktive Abtrennung von Plutonium aus den zu untersuchenden Lösungen beinhaltet und der insbesondere

Tabelle 1: Nukleare Eigenschaften von Plutoniumisotopen [1,4,6]

(ϵ = Emissionswahrscheinlichkeit in %)

Isotop	Halbwertszeit (a)	Spezif. Akt. (dpm/ μ g)	γ -Energie (keV)	α -Energie (MeV)
^{238}Pu	$8,775 \cdot 10^1$	$3,860 \cdot 10^7$	43,5 ($3,92 \cdot 10^{-2}$)	5,499 (71,1)
			99,0 ($7,40 \cdot 10^{-3}$)	5,455 (28,7)
			152,8 ($1,01 \cdot 10^{-3}$)	
^{239}Pu	$2,440 \cdot 10^4$	$1,361 \cdot 10^5$	39,5 ($8,30 \cdot 10^{-3}$)	5,1474 (72,5)
			51,6 ($2,68 \cdot 10^{-2}$)	5,1344 (16,8)
			129,3 ($6,44 \cdot 10^{-3}$)	5,0963 (10,7)
^{240}Pu	$6,537 \cdot 10^3$	$5,011 \cdot 10^5$	45,2 ($4,50 \cdot 10^{-2}$)	5,168 (76)
			104,2 ($7,00 \cdot 10^{-3}$)	5,123 (24)
^{241}Pu	$1,489 \cdot 10^1$	$2,352 \cdot 10^8$	148,6 ($1,90 \cdot 10^{-4}$)	4,897 4,848 (10^{-3})
^{242}Pu	$3,87 \cdot 10^5$	$8,631 \cdot 10^3$		4,900 (78,9)
				4,856 (21,1)
^{241}Am	$4,33 \cdot 10^2$	$7,587 \cdot 10^6$	59,5 (35,4)	5,486 (86)
				5,443 (12,7)
				5,389 (1,3)
^{237}U	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$1,812 \cdot 10^{11}$	59,5 (35,4)	
			207,9 (23,4)	

eine effektive Abtrennung von Am-241 und von Spaltprodukten bewirkt.

Unter diesen Voraussetzungen haben wir untersucht, ob durch einfache Gammamessungen das gesteckte Ziel zu erreichen ist.

3. Experimentelle Angaben

Fig. 3 ist eine schematische Skizze des Gamma-Meßplatzes. Die Meßanordnung besteht aus einem speziell für den Niederenergiebereich entwickelten Ge(Li)-Detektor in Verbindung mit einem 4K-Analysatorsystem (Tab. 2). Die Messungen können sowohl an wäßrigen (HNO_3) wie auch an organischen (TBP/Alkan) PUREX-Prozeßlösungen durchgeführt werden. Wir messen stets 1000 μl Lösung, die in 5 ml-Glasflaschen enthalten und zum Kontaminationsschutz in PVC-Folie eingeschweißt sind. Mit Hilfe eines Adapters, der eine gleichbleibende Meßgeometrie gewährleistet, werden diese Probeflaschen direkt auf den Detektor gestellt.

Tabelle 2: Meßbedingungen

<u>Detektor-Kenngrößen</u>		<u>Meßelektronik</u>	
Fabrikat	ELSCINT	WENZEL-Elektronik	MAC - 4000
	GP 500-10A	Detektor-HV	- 1000 V
Driftung	planar	E-Spreizung	0,1 keV / Kanal
Fläche	500 m^2	Meßbereich	0 - 200 keV
Dicke	10 mm	Totzeit (ADC)	<10 %
Be-Fenster	0,25 mm		
Peak-Compton	16		
Energieauflösung			
	bei 122 keV: 635 eV (Werksangabe)		
	bei 86,5 keV: 715 eV (gemessen)		
	bei 29,4 keV: 647 eV (gemessen)		

Da es sich um Messungen niederenergetischer Gammastrahlung handelt, wurde der durch γ -Absorption zu erwartende Strahlungsverlust abgeschätzt, indem die zu durchdringenden Materialien (Glas, PVC, Aluminium) wegen der Ähnlichkeit ihrer Massenabsorptionskoeffizienten als etwa äquivalent einer 10 mm dicken Wasserschicht betrachtet werden. Das in Fig. 4 dargestellte Ergebnis

zeigt, daß oberhalb 50 keV eine gleichmäßige, quantitativ unkritische Gamma-Absorption von ca. 15 % vorliegt.

Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte durch Impulsintegration über den Analysenpeak, lineare Untergrundinterpolation und -subtraktion sowie Zeitbezug.

Die zur quantitativen Auswertung erforderliche Kenntnis des Wirkungsgrades η unserer Meßeinrichtung wurde mit Hilfe einer Plutonium-Standardlösung ermittelt, deren Isotopenzusammensetzung massenspektrometrisch und deren Konzentration röntgenspektrometrisch bestimmt worden war:

Pu-238	0,014 %
Pu-239	91,160
Pu-240	8,275
Pu-241	0,509
Pu-242	0,042

Für die einzelnen Isotope ergaben sich folgende η -Werte:

Pu-238	bei	43,5 keV	5,80 %
Pu-239	bei	39,5 keV	6,52 %
		51,6 keV	6,82 %
		129,3 keV	2,85 %
Pu-240	bei	45,2 keV	5,45 %
		104,2 keV	4,58 %
Pu-241	bei	148,6 keV	2,57 %

Wegen der sehr intensiven Gammastrahlung der ^{241}Pu -Zerfallsprodukte Am-241 und U-237 (vgl. Tab. 1 und Fig. 5), die die Messung der schwach strahlenden Plutoniumisotope stören würde, haben wir durch TTA-Extraktion [5] Plutonium(IV) quantitativ von den störenden Komponenten abgetrennt:

1 ml Probelösung mit maximal 1 mg Pu wird durch Zugabe von 8 M bzw. 0,1 M HNO_3 auf eine Säurekonzentration zwischen 0,9 und 1,2 M eingestellt. Dann werden je 0,1 ml Eisen(II)-sulfamatlösung 0,1 M und Hydroxylammoniumchloridlösung 2,5 M zugesetzt. Nach 10 Minuten Wartezeit gibt man 0,2 ml Natriumnitritlösung 2,5 M sowie 2 ml Thenyltrifluoraceton-Lösung in Xylol 0,5 M zu und schüttelt 12 Minuten (Labor-Mixer). Nach der Phasentrennung pipettiert man ein Aliquot der TTA-Phase in ein frisches Probeglas und strippt 5 Minuten mit 8 M HNO_3 ; diese Striplösung wird direkt zur γ -spektrometrischen Analyse eingesetzt.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die folgende Tabelle 3 bringt detaillierte Angaben über die Auswertung der Messungen an einer typischen Plutoniumprobe, wobei alle in Tab. 1 aufgeführten Gamma-Energien berücksichtigt wurden; die Meßzeit betrug 30 Minuten.

Tabelle 3: Meßdaten

Isotop	keV	ϵ (%)	η (%)	Brutto- counts	Netto- counts	Pu-Menge (μg)
238	43,5	$3,9 \cdot 10^{-2}$	5,80	12948	5808	0,228
239	39,5	$8,3 \cdot 10^{-3}$	6,52	25588	18501	838
	51,6	$2,68 \cdot 10^{-2}$	6,82	74981	62576	839
	129,3	$6,44 \cdot 10^{-3}$	2,85	8796	6704	895
240	45,2	$4,5 \cdot 10^{-2}$	5,45	32523	21106	57,2
	104,2	$7 \cdot 10^{-3}$	4,58	4952	2335	48,5
241	148,6	$1,9 \cdot 10^{-4}$	2,57	1223	833	2,42

Der ^{242}Pu -Gehalt dieser Meßprobe war $< 0,1\%$ und wurde deshalb nicht berücksichtigt.

Wenn man nur die intensivsten Linien auswertet, erhält man folgendes Resultat, dem zum Vergleich eine massenspektrometrische Analyse derselben Meßprobe gegenübergestellt ist:

Isotopenzusammensetzung

gammaskpektrometr. massenspektrometr.

Pu-238	0,228 μg	0,025 %	0,025 %
Pu-239	839 μg	93,35 %	92,879 %
Pu-240	57,2 μg	6,37 %	6,767 %
Pu-241	2,42 μg	0,269 %	0,294 %
	<u>898,848 μg</u>		

Der durch Gamma-Meßung nicht erfaßbare ^{242}Pu -Anteil, der in vorstehendem Beispiel zwar vernachlässigt werden konnte, bei Brennstoffen mit hohem Abbrand aber erhebliche Werte annimmt (vgl. Fig. 1), läßt sich α -spektrometrisch ermitteln. Im Anschluß an die Gamma-Messung der Probe und unter Verwendung der dafür eingesetzten Lösung wird durch elektrolytische Abscheidung ein α -Meßpräparat hergestellt, das zur Ausbeutebestimmung ^{236}Pu als Leitisotop enthält. Fig. 6 zeigt ein solches Alpha-spektrum einer Plutoniumlösung mit folgender Isotopenzusammensetzung (MS):

Pu-238	2,230 %
Pu-239	53,187 %
Pu-240	25,425 %
Pu-241	12,270 %
Pu-242	6,900 %

Da die α -Energien von Pu-242 und Pu-241 praktisch identisch sind (vgl. Tab. 1), erhält man ähnlich wie bei Pu-239/Pu-240 einen Summenpeak. Um daraus den ^{242}Pu -Anteil zu ermitteln, wurde aus dem für ^{241}Pu γ -spektrometrisch bestimmten Isotopengehalt die korrespondierende α -Impulsrate berechnet und vom α -Summenpeak Pu-241/Pu-242 abgezogen. Der auf diese Weise bestimmte ^{242}Pu -Anteil ist gewiß nur als eine Orientierungsgröße anzusehen; wir erzielten bei 6 vergleichenden Messungen innerhalb 20 % Fehlerbreite Übereinstimmung mit massenspektrometrisch bestimmten ^{242}Pu -Gehalten. Im Hinblick auf den Zweck unserer Arbeit ist dieser Genauigkeitsgrad tragbar, und wir haben aus diesem Grunde auch keine weiteren Anstrengungen zur Verbesserung der Ergebnisse unternommen.

Tabelle 4 ist eine vergleichende Übersicht über gammaspektrometrisch bzw. massenspektrometrisch bestimmte Plutonium-Isotopenzusammensetzungen und die daraus abgeleiteten Werte für die spezifische Aktivität des 239 + 240-Anteils.

Tabelle 4: Ergebnisvergleich

	Isotopenzusammensetzung		Spezif. Akt. (10^5 dpm/ μ g $^{239}_{240}$)	
	MS	(%) γ -Spektr.	MS	γ -Spektr.
<u>Probe 1</u>				
238	0,248	0,17		
239	83,536	83,34		
240	12,180	13,46	1,746	1,808
241	3,438	3,03		
<u>Probe 2</u>				
238	0,014	0,01		
239	91,160	91,36		
240	8,275	8,45	1,655	1,666
241	0,509	0,59		
242	0,042	-		
<u>Probe 3</u>				
238	0,081	0,10		
239	74,075	73,72		
240	21,586	23,08	2,089	2,159
241	3,458	3,00		
242	0,800	-		
<u>Probe 4</u>				
238	0,116	0,097		
239	68,070	66,75		
240	26,080	26,92	2,233	2,257
241	4,500	6,224		
242	1,230	-		
<u>Probe 5</u>				
238	0,052	0,054		
239	86,224	86,09		
240	12,175	12,55	1,783	1,800
241	1,548	1,33		
242	-	-		

	Isotopenzusammensetzung		Spezif. Akt. (10^5 dpm/ μ g $\frac{239}{240}$)	
	MS	(%) γ -Spektr.	MS	γ -Spektr.
<u>Probe 6</u>				
238	1,506	1,52		
239	59,391	61,01		
240	23,310	23,13	1,976	1,989
241	11,079	9,92		
242	4,714	4,53		
<u>Probe 7</u>				
238	1,230	0,90		
239	5,000	5,19		
240	50,140	50,60	2,581	2,606
241	12,510	11,03		
242	31,120	32,28		

Diese vergleichenden Untersuchungen zeigen, daß die Bestimmung der Plutonium-Isotopenzusammensetzung bzw. der spezifischen Plutoniumaktivität von Brennstofflösungen durch einfache gammaspektrometrische Messungen möglich ist. Die erzielbare Genauigkeit ist angesichts der zwischen Massen- und Gammaspektrometrie vorhandenen Diskrepanz im methodischen, apparativen und operativen Aufwand überraschend gut und jedenfalls für prozeßanalytische Zwecke völlig ausreichend.

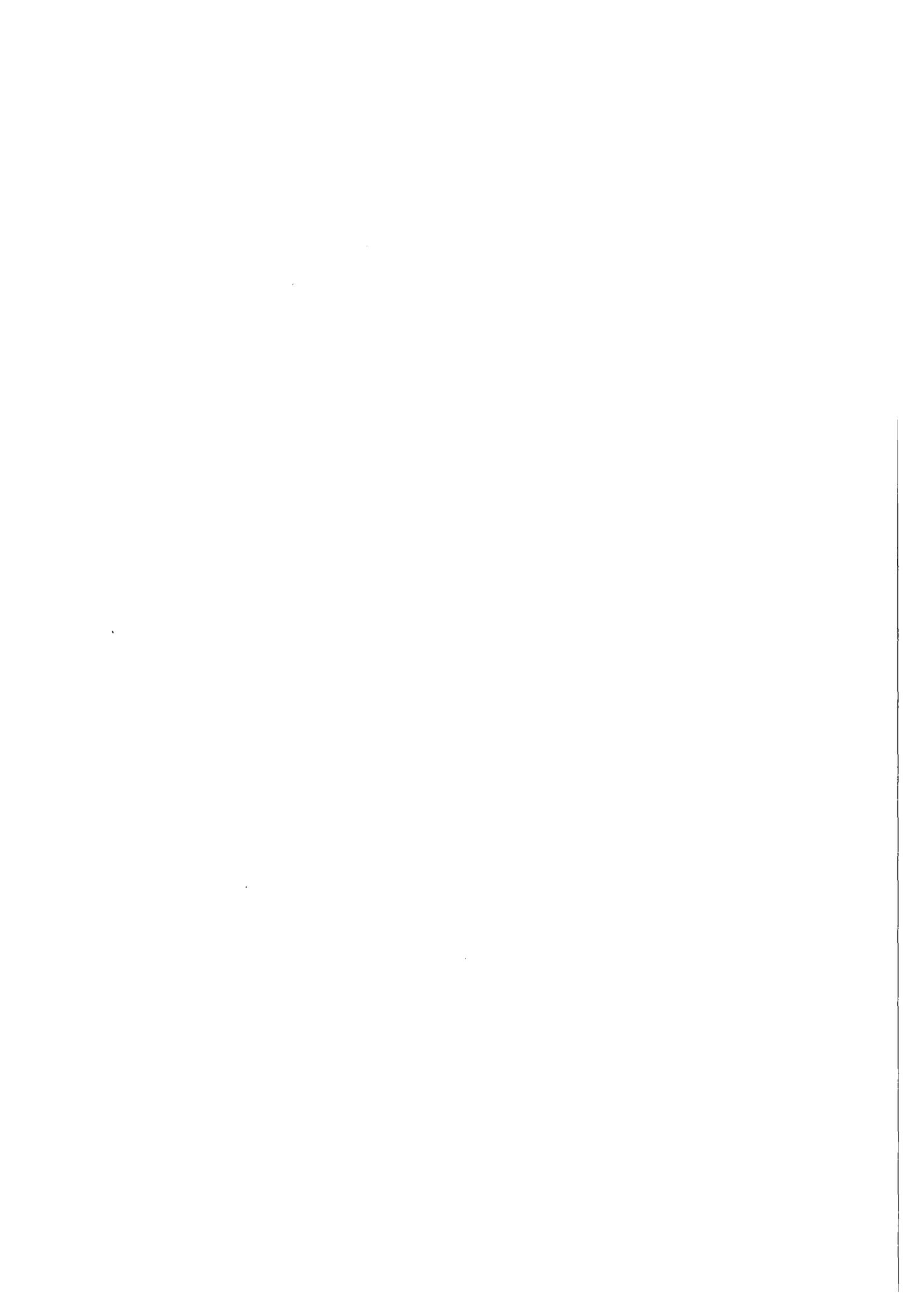
Die massenspektrometrischen Analysen wurden von den Herren Dr. Gantner und Deutsch im Institut für Radiochemie des KfK ausgeführt, wofür wir herzlich danken.

5. Literaturangaben

- [1] Gmelin, Handbuch der Anorganischen Chemie,
Erg.-werk Bd. 8, Transurane, Teil A2
Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1973)
- [2] J. Höchel et al., Schriftenreihe des Deutschen Atomforums, Heft 19
(1972)
- [3] H. Sorantin, Determination of Uranium and Plutonium in Nuclear Fuels,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1975)
- [4] R. Gunnink, J.B. Niday, P.D. Siemens
UCRL-51577, Pt. I (1974)
- [5] R.A. Schneider, HW-53368 (1958)
- [6] W. Schirmer, N. Wächter; Actinide Rev. 1 (1968) 125

Abbildungen

- Fig. 1 Isotopenzusammensetzung von Plutonium aus Leichtwasserreaktoren [2]
- Fig. 2 Gamma-Spektrum von Plutonium
- Fig. 3 Schematische Meßanordnung mit Ge(Li)-Detektor
- Fig. 4 Gamma-Absorption durch 1 cm Wasserdicke
- Fig. 5 Nachbildung von ^{241}Am und ^{237}U aus ^{241}Pu
- Fig. 6 Alpha-Spektrum von Plutonium



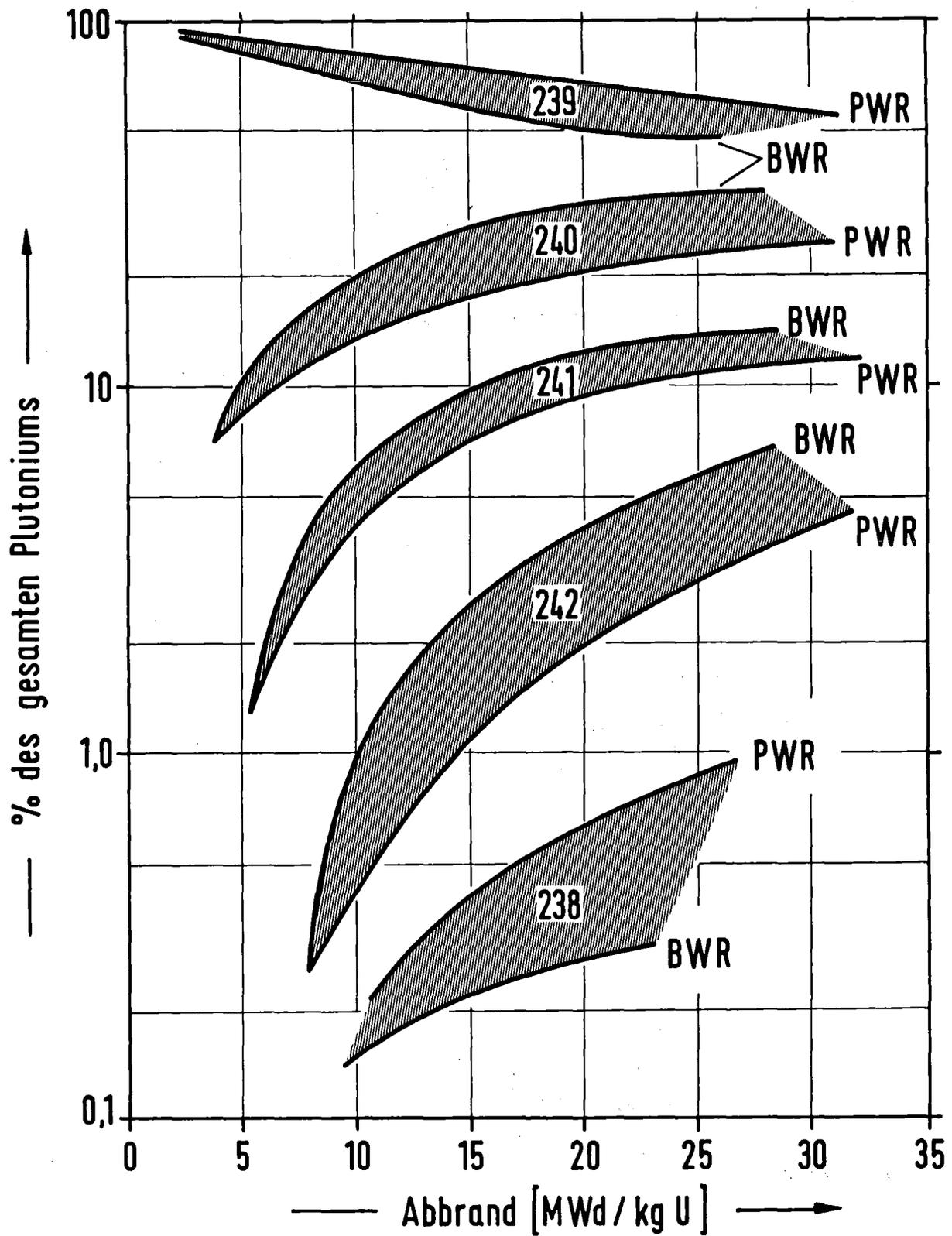


Fig.1

Isotopenzusammensetzung von Plutonium aus Leichtwasserreaktoren

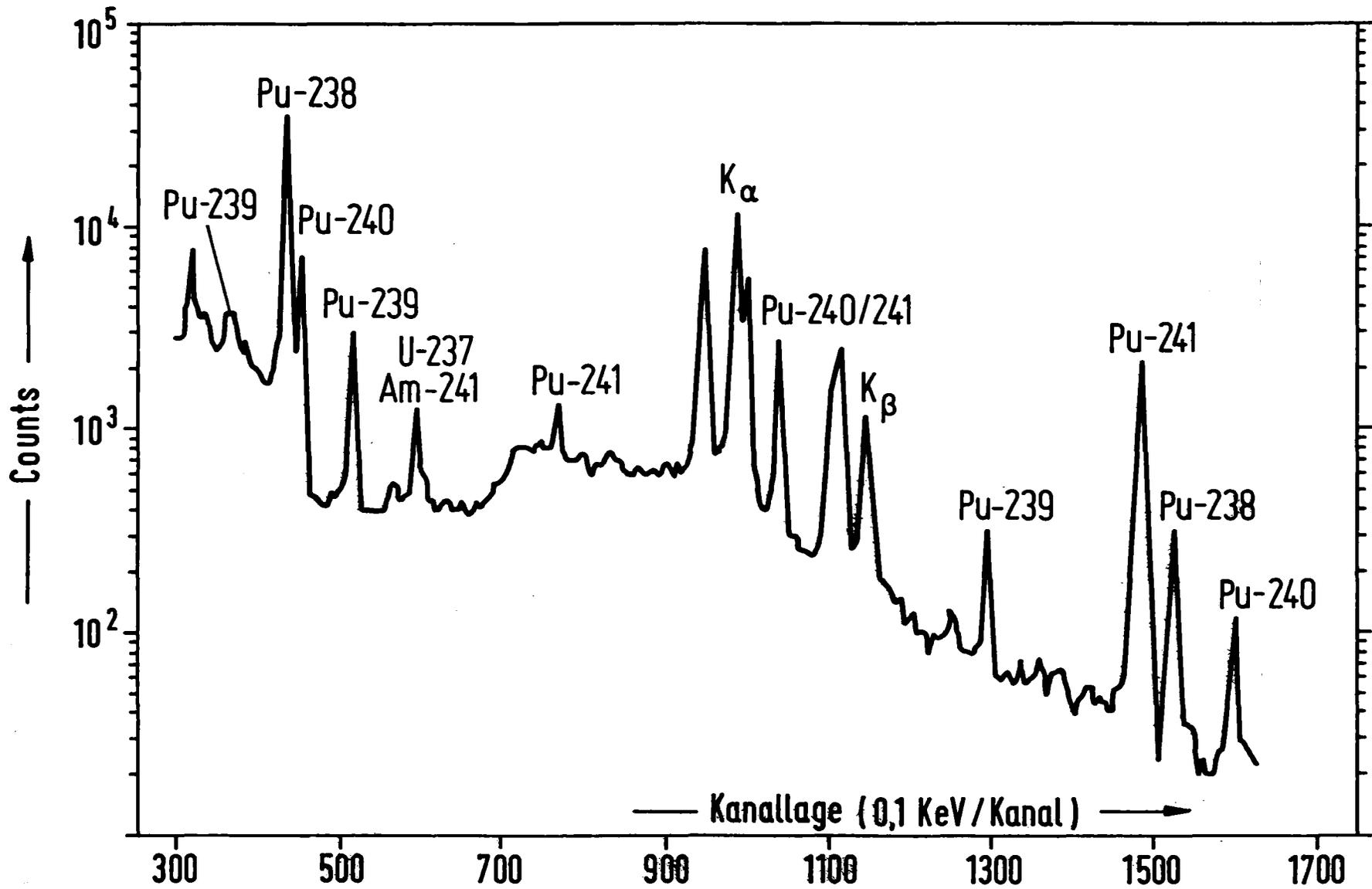
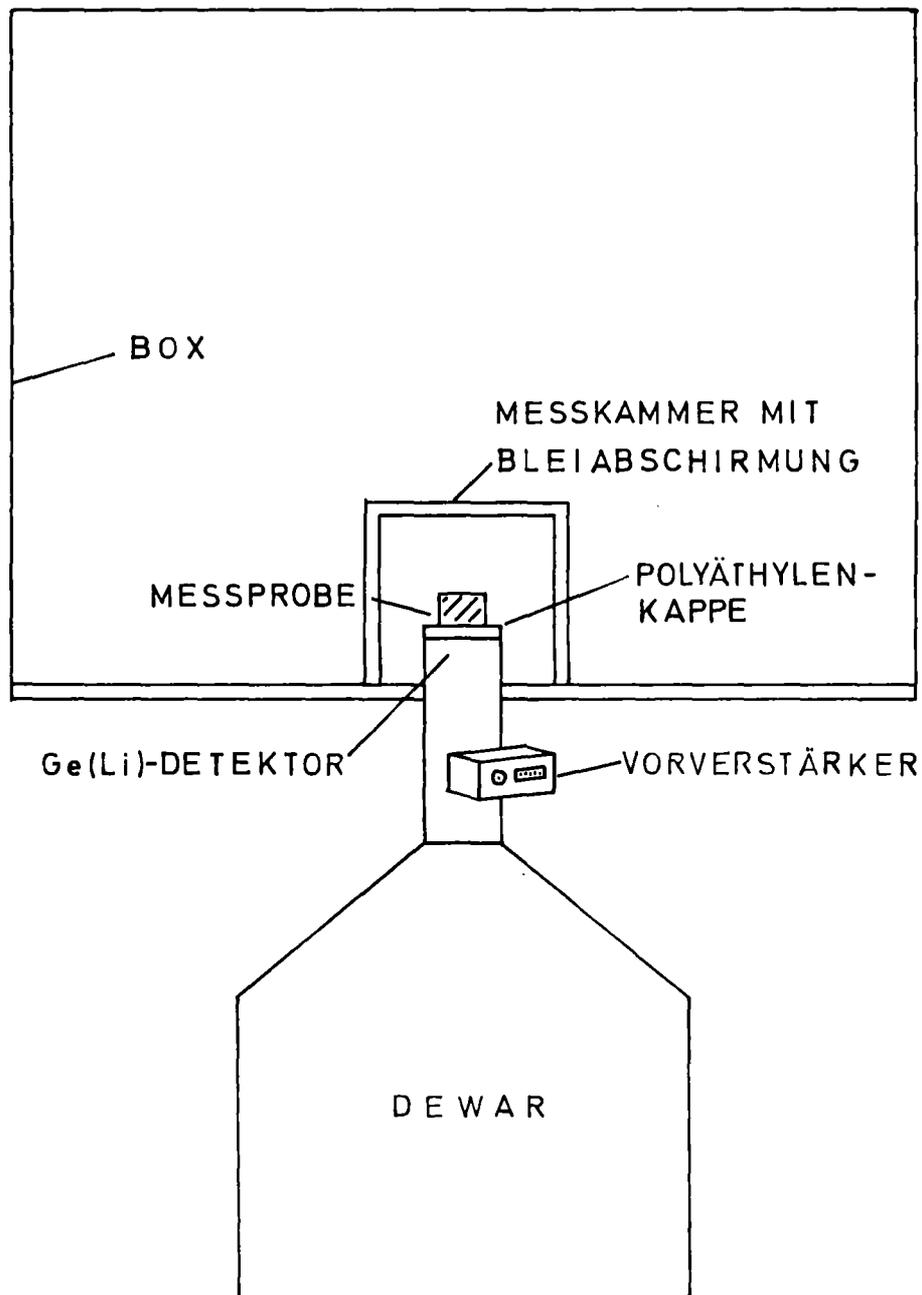


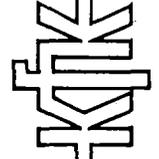
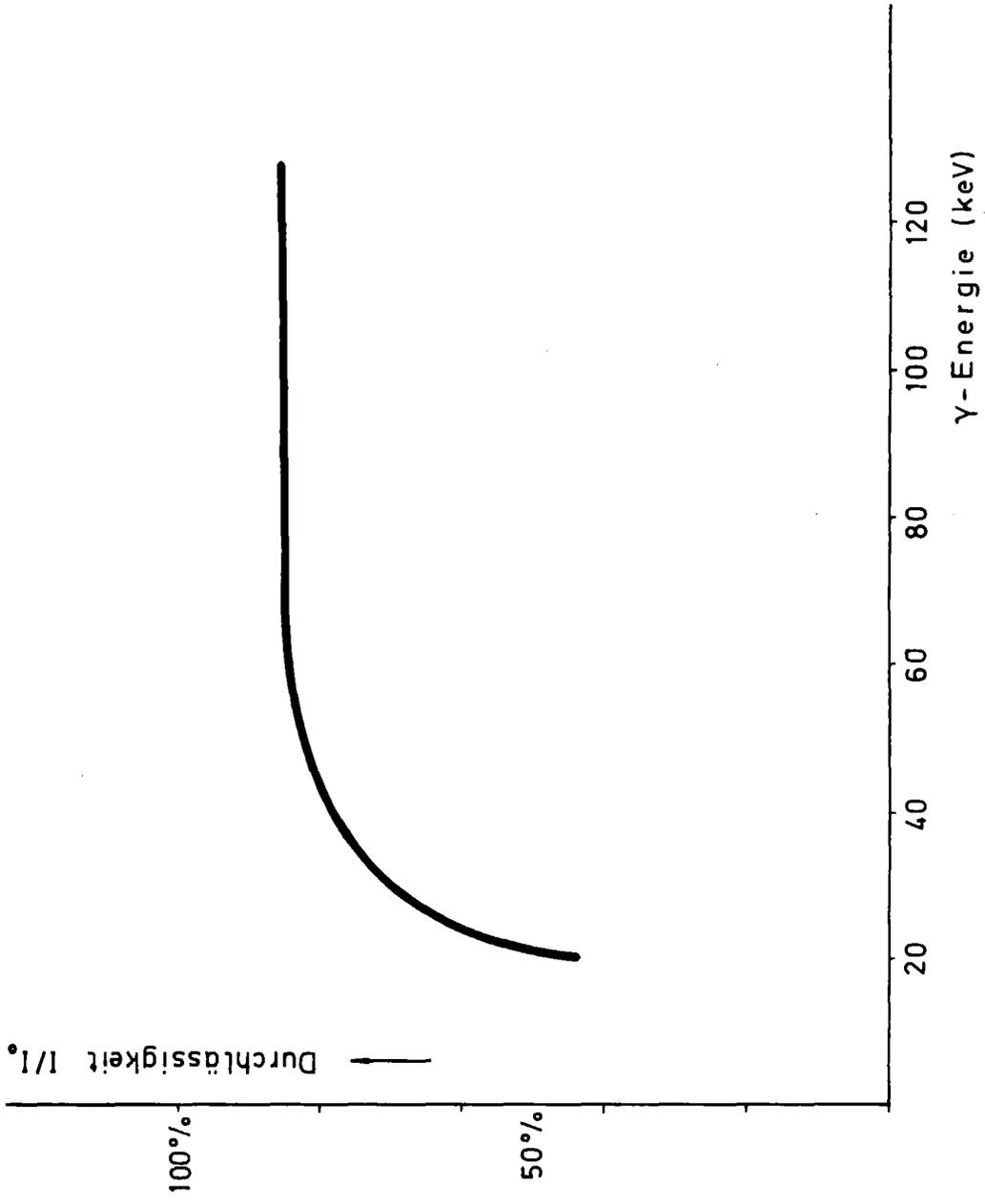
Fig.2 γ -Spektrum von Plutonium



KIK

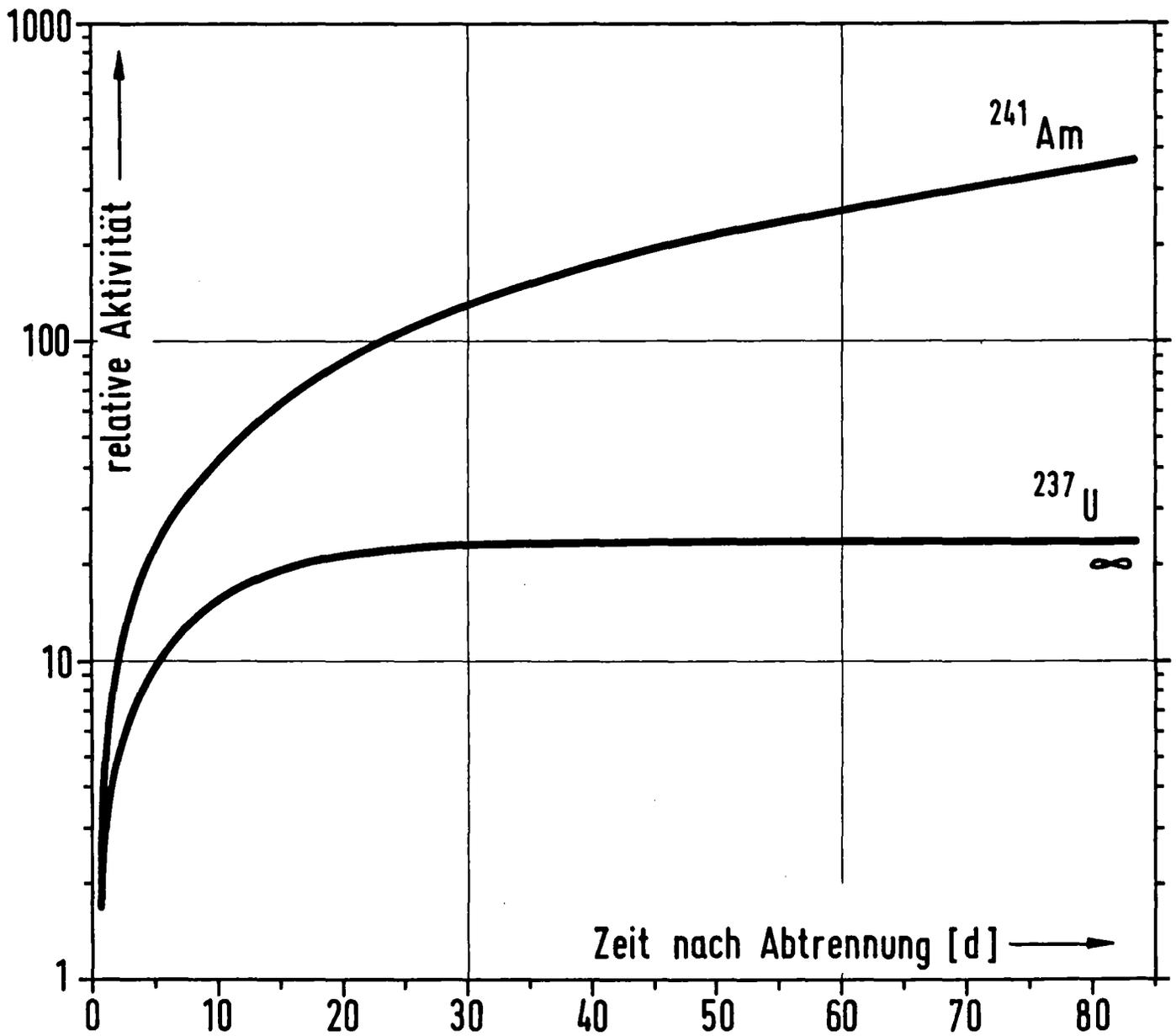
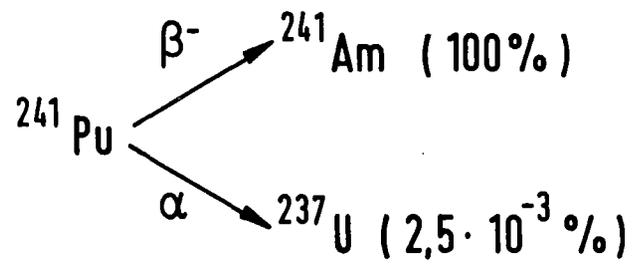
IHCH

Fig. 3 Meßanordnung mit Ge(Li)-Detektor



IHCH

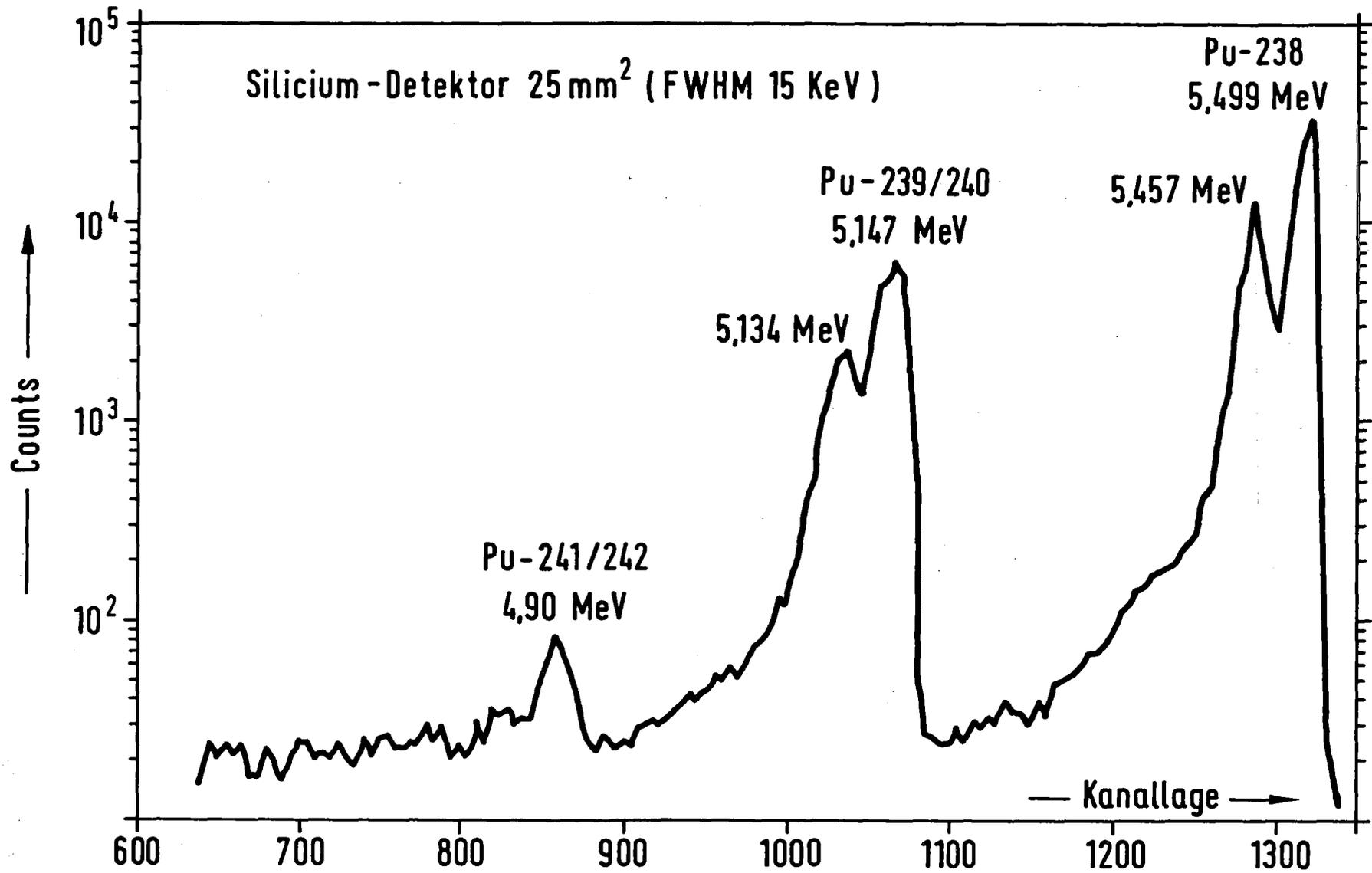
Fig. 4 γ -Absorption durch 1 cm Wasserdicke



KfK

IHCH

Fig. 5 Nachbildung von ${}^{241}\text{Am}$ und ${}^{237}\text{U}$ aus ${}^{241}\text{Pu}$



KfK

INCH

Fig.6 α -Spektrum von Plutonium