



KfK 2780
April 1979

Einfluß von Temperatur und Massenbelegung auf die Alpha-Spektrenqualität von Eindampf-Meßpräparaten

W. Habicht, 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 2780
PWA 118/78

Einfluß von Temperatur und Massenbelegung auf die
Alpha-Spektrengüte von Eindampf-Meßpräparaten

W. Habicht, 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

Bei der Herstellung von Eindampf-Meßpräparaten für die Alpha-Spektrometrie beeinflussen Faktoren wie Target-Massenbelegung, Temperatur und Dauer des Tempervorganges die Spektrengüte entscheidend. Verschiedene Versuche zur Ermittlung optimaler Präparationsbedingungen wurden durchgeführt und die Ergebnisse diskutiert.

Abstract

Quality of the alpha spectra from evaporated sources and its dependence upon temperature effects and absorption properties

The quality of alpha spectra obtained from evaporated sources depends decisively on such factors as alpha absorption, temperature and duration of tempering.

A number of experiments were performed to find out optimum conditions for preparation; the results are discussed.

1. Einleitung

Alphaspektrometrische Bestimmungen an Prozeßlösungen aus Wiederaufarbeitungsanlagen werden an den Nukliden Np-237, Pu-238, Pu-239/40, Am-241, Cm-242 und Cm-244 durchgeführt.

Voraussetzung für die korrekte Auswertung der Peakflächen eines komplexen Alphaspektrums und damit einer quantitativen Analyse ist eine genügend gute Trennung (Auflösung) der einzelnen Energiepeaks. Dies setzt eine geringe Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum) und möglichst linear bis zur Basislinie abfallende Peakflanken voraus.

Peakform und Halbwertsbreite werden einerseits vom verwendeten Detektor, der Güte der nachgeschalteten Elektronik, vom Meßkammervakuum und andererseits von der Massenbelegung, Oberflächenbeschaffenheit und Präparationsmethode der Targets bestimmt /1/. Eine rauhe Oberfläche, ein nicht ausreichendes Kammervakuum oder eine zu hohe Massenbelegung bewirken Reichweitenstreuungen bzw. Selbstabsorption der monoenergetischen Alphateilchen und somit eine Energieverteilung. Die Folge davon ist eine Verzerrung der niederenergetischen Peakflanke und eine Peakverbreiterung. Bei Nuklidgemischen treten in ungünstigen Fällen Überlappungen auf.

Auflösungen, wie sie sich durch elektrolytische Abscheidung, Vakuumbedampfung, Autotransfer etc. erzielen lassen, werden im Allgemeinen für routineanalytische Zwecke nicht benötigt /2/.

2. Arbeitsweise

Bei der routineanalytischen Bestimmung von Pu-239 im Konzentrationsbereich 0,1 - 20 μg Pu/ml werden die zu analysierenden Proben in einer Handschuhbox gegebenenfalls mit Salpetersäure (1 molar) oder Pyridin (organische Proben) vorverdünnt und in einer zweiten, der Präparationsbox, auf Edelmetalltargets aufpipettiert.

Wir verwenden je nach Lösungskonzentration kleine (\varnothing 15 mm, flacher Rand) oder große (\varnothing 21 mm, hoher Rand) Targets. Das Volumen der zu präparierenden Lösung beträgt im ersten Fall 50 μl , im zweiten Fall wahlweise 100 - 1000 μl . Zum Pipettieren werden Eppendorf-Pipetten benutzt.

Das Eindampfen der Flüssigkeit geschieht auf einer Heizplatte bei einer Temperatur von ca. 60 $^{\circ}\text{C}$. Daran schließt sich, um flüchtige Salze oder organische Verbindungen zu verdampfen und um gute Haftbedingungen für den Eindampfrückstand zu erreichen, die Temperung der Targets mit einem Spiegelbrenner (Fa. Bender u. Hobein, Heizleistung 850 W) an /3/.

Die zu erreichende Temperatur auf der Oberfläche des Spiegelbrenners hängt, ebenso wie die Aufheizzeit, vom Alter der Heizspirale ab. Als Maximaltemperatur kann ein Wert von 750 $^{\circ}\text{C}$ genannt werden, die Aufheizzeit beträgt etwa 2 - 5 Minuten, die Temperzeit danach nochmals 10 Sekunden - 1 Minute.

Anlaß für die Durchführung nachfolgend beschriebener Versuche war die auffallende Peakverbreiterung nach längerem Tempern oberhalb 600 $^{\circ}\text{C}$.

3. Einfluß der Massenbelegung auf die Auswertung von Alpha- spektren

3.1 Eisen und Uran

Bei früher durchgeführten orientierenden Untersuchungen über den Einfluß von Uran- und Eisensalzen auf die Auswertbarkeit von Alphaspektren ist festgestellt worden, daß maximal 113 µg Uran, bzw. 28 µg Eisen pro cm² Targetfläche zulässig sind. Abb. 3.1 zeigt den Einfluß der Uranmassenbelegung auf die Zählratenausbeute beim Pu-239/40.

Sind die Konzentrationen der genannten Fremdsalze höher, muß eine Vorbehandlung der Lösungen (Verdünnung, Extraktion) erfolgen.

3.2 Fluorid

Bei schwer auflösbaren Kernbrennstoffen wird der Salpetersäure Flußsäure zugesetzt, um den Lösevorgang zu beschleunigen.

Bei einem Molverhältnis zwischen Pu-239/40 und Flußsäure größer als 1:5000 beginnt eine deutliche Peakverbreiterung. Oberhalb eines Verhältnisses von 1:30 000 ist eine Auswertung nicht mehr möglich. Die maximal zulässige Massenbelegung an Fluor beträgt 170 µg/cm², andernfalls tritt eine durch HF-Korrosion bewirkte Aufrauung der Targetoberfläche ein.

Aufgrund der für spektrometrische Untersuchungen erforderlichen großen Verdünnung der Feed-Lösungen wird jedoch die zulässige Fluoridkonzentration so gut wie nie überschritten.

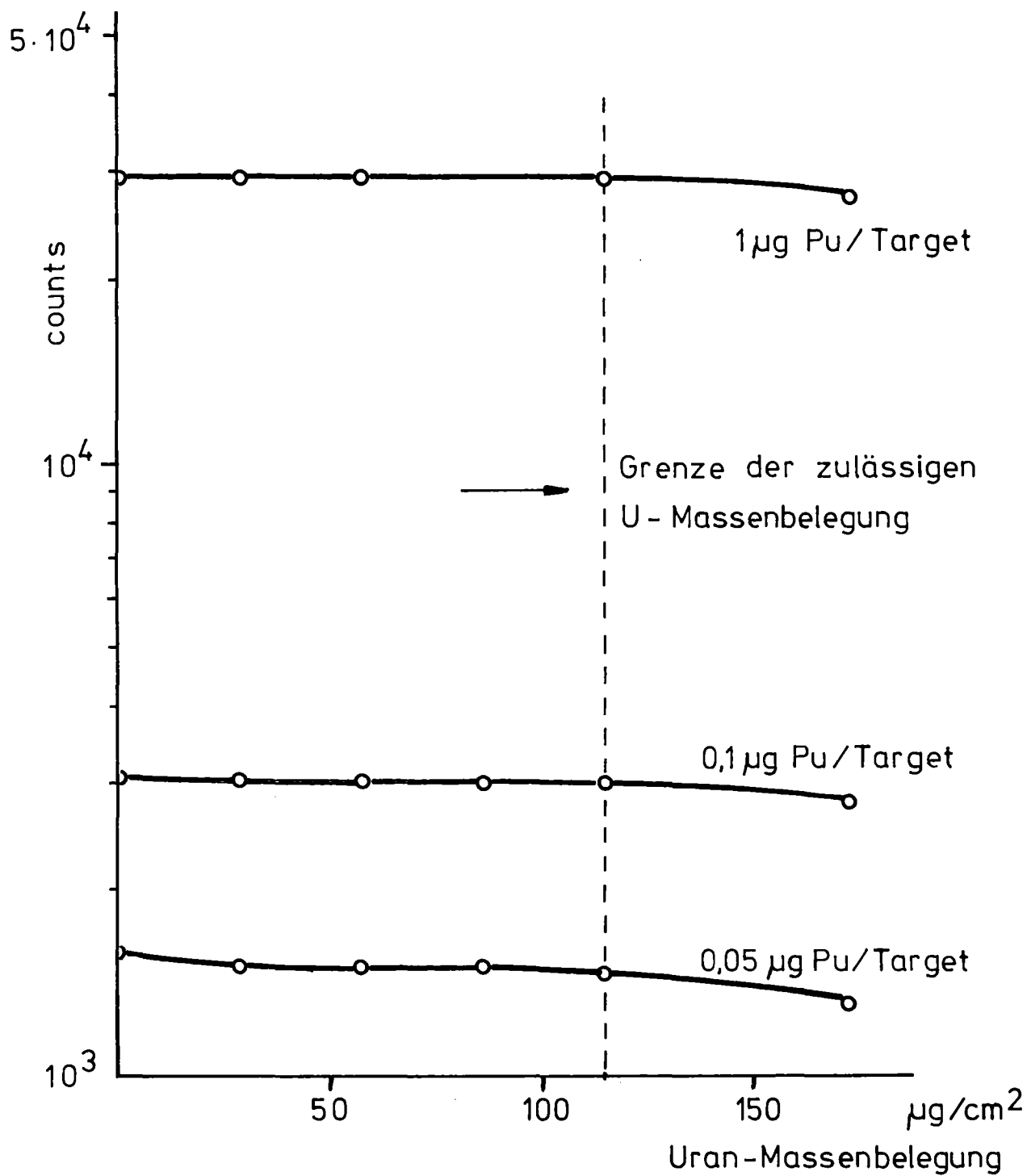


Abb. 3.1 α -Zählratenausbeute von Pu-239/40 als Funktion der Uran-Massenbelegung für drei verschiedene Pu-Massen

4. Experimenteller Teil

4.1 Geräte

Vielkanalanalytatorsystem MAC 4000; Fa. Wenzel, München

Detektor: Si-Oberflächensperrschichtzähler Typ CA-30-450-100;
Fa. Ortec, München; aktive Fläche 450 mm^2 , Wirkungs-
grad 16,5 %

Probenwechsler (modifiziert): Fa. Frieeseke u. Hoepfner, FHT770J

Muffelofen: Fa. Heraeus.

Ferner: Edelmetalltargets, entfettet; \varnothing 15 mm-Präparationsvolumen
50 μl , \varnothing 21 mm-Präparationsvolumen max. 1000 μl ;
Auflichtlupe (Vergrößerung max. 40-fach); Thermoelemente;
Eppendorf-Pipetten.

4.2 Lösungen

a) Pu-239/40 in salpetersaurer Lösung, jeweils 50 μl auf klei-
nem Target (\varnothing 15 mm),

ca. 2,7 μg Pu-239/40 pro ml = 0,076 μg pro cm^2 Target-
oberfläche

+ ca. 3,3 mg U-238 pro ml = 93 μg pro cm^2 Targetoberfläche

+ ca. 0,32 μg Am-241 pro ml = 0,009 μg pro cm^2 Targetober-
fläche.

b) Pu-239/40 mit Uran in organischem Medium gelöst (30 % Tri-
butylphosphat + 70 % Alkan) auf großem Target (\varnothing 21 mm),
jeweils 100 μl

ca. 9,6 μg Pu-239/40 pro ml = 0,28 μg pro cm^2 Targetober-
fläche

+ ca. 2,1 mg U-238 pro ml = 61 μg pro cm^2 Targetoberfläche

+ ca. 0,095 μg Am-241 pro ml = 0,0027 μg pro cm^2 Targetober-
fläche.

Das Plutonium setzt sich aus den Isotopen Pu-239 (92 %) und
Pu-240 (8 %) zusammen.

4.3 Bestimmen der Halbwertsbreite (FWHM)

Die Halbwertsbreite wird ermittelt, indem man von der Lage der Peakspitze ausgehend, links und rechts derselben je einen Kanal mit etwa dem halben Inhalt des Maximumkanals aufsucht. Die Halbwertsbreite ergibt sich dann aus der Anzahl der dazwischenliegenden Kanäle, siehe Abb. 4.1.

Um die FWHM in keV angeben zu können, muß die Spreizung bekannt sein. Sie ist abhängig vom Verstärkungsfaktor des Linearverstärkers und beträgt in diesem Fall 1,48 keV pro Kanal.

Die Bestimmung der FWHM erfolgt:

- a) Mit einem elektrolytisch hergestellten Kalibrierpräparat der Fa. Amersham/England. Sie beträgt 30 Kanäle = 44 keV beim Pu-239/40-Peak und 31 Kanäle = 46 keV beim Am-241 Peak.
- b) Mit einem nach 2. selbst angefertigten Kalibrierpräparat. Die salpetersaure Lösung stammt ebenfalls von der Fa. Amersham.

Die ermittelte FWHM beträgt 25 Kanäle, entsprechend 37 keV, siehe Abb. 4.2

Die größere Halbwertsbreite des elektrolytisch abgeschiedenen Präparates erklärt sich durch eine korrosionsbedingte rauhere Oberflächenstruktur.

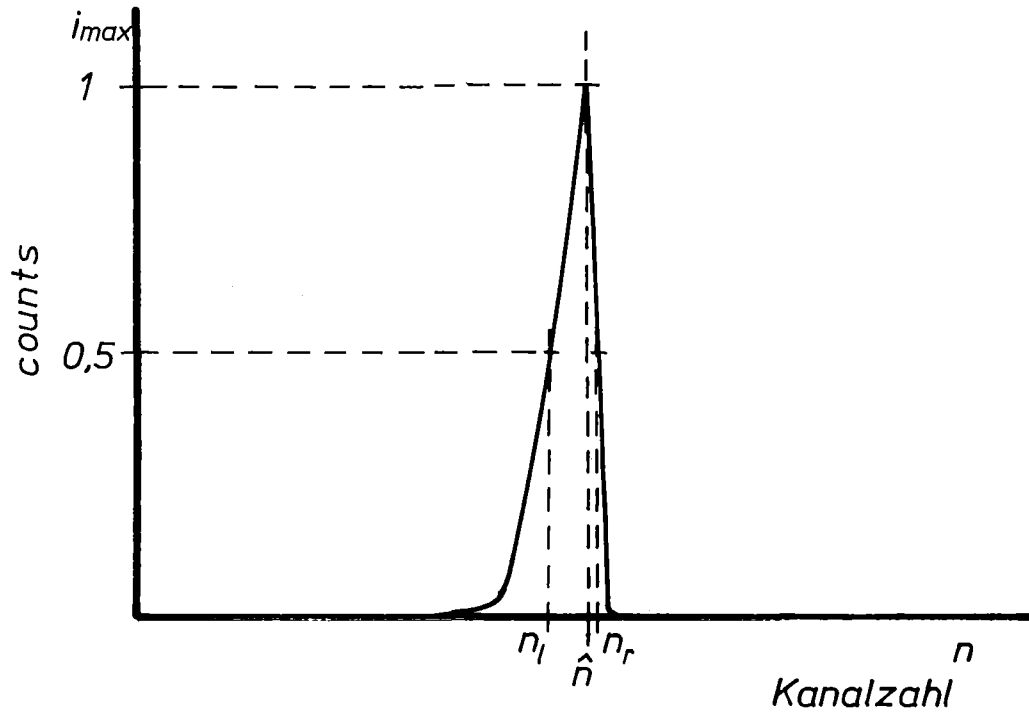


Abb. 4.1 Bestimmung der Halbwertsbreite (FWHM)

$$FWHM = n_r \text{ (rechter Kanal)} - n_l \text{ (linker Kanal)}$$

an den Stellen $0,5 i_{max}$, \hat{n} = Kanal mit max.

Impulsrate

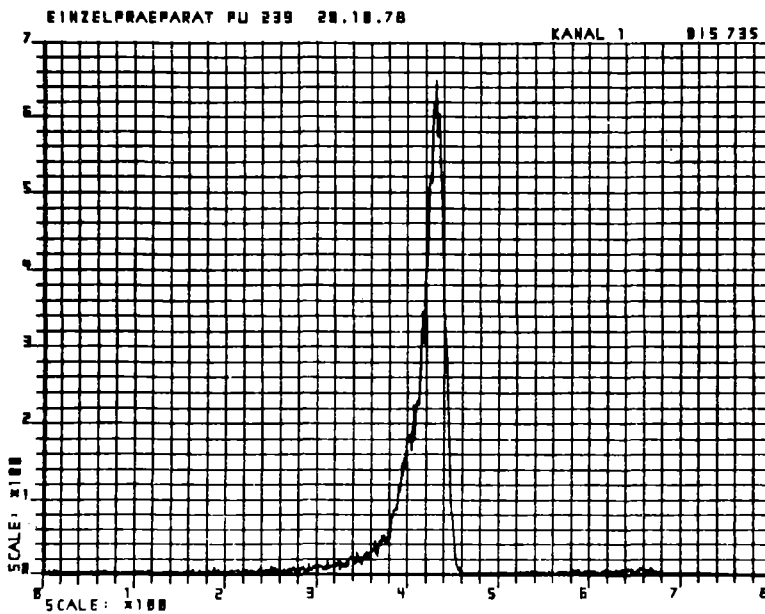


Abb. 4.2 Pu - Einzelpräparat

5. Versuchsdurchführung

5.1 Präparation und Temperung der Targets

Die in der Verdünnungsbox angesetzten Lösungen werden in der Präparationsbox auf die Targets pipettiert und auf der Heizplatte eingedampft. Anschließend haben wir, abweichend vom herkömmlichen Präparationsvorgang, die Targets unter Beachtung der Freigrenze ($1,6 \mu\text{g Pu-239}$) ausgeschleust und in einem Muffelofen getempert. Der Muffelofen bietet im Gegensatz zum Spiegelbrenner den Vorteil einer variablen Heizleistung. Somit läßt sich die gewünschte Temperatur relativ genau einstellen. Eine weitere Überwachungsmöglichkeit ist durch ein zusätzliches, am Ort des Targets angebrachtes Thermoelement gegeben.

Serie I: Einfluß von Temperaturen zwischen 200°C - 1000°C bei langer Temperzeit. Hierzu werden die wässrig präparierten kleinen Targets jeweils 10 Minuten getempert. Die Temperatur wird dabei schrittweise um 100°C erhöht.

Serie II: Einfluß von Temperaturen zwischen 200°C - 600°C , jedoch bei kurzer Temperzeit von nur 3 Minuten.

Serie III: Einfluß der Temperatur im Bereich 200°C - 700°C auf organisch präparierte Targets. Die Temperzeit beträgt ebenfalls 3 Minuten. Diese Untersuchungen müssen an großen Targets durchgeführt werden, da die organische Lösung bei kleinen Targets das Bestreben zeigt, über den Rand zu "kriechen", was zu Spektrenverfälschungen und Kontaminationen führen kann.

Bei Temperaturerhöhung erfolgt, wie bei den vorhergehenden Serien in 100°C -Schritten.

5.2 Alphaspektrometrische Auswertung

Nach Einfahren eines Targets in die Meßkammer des Probenwechslers wird diese auf 10^{-2} Torr evakuiert.

Für das Aufnehmen des Impulshöhenspektrums steht uns am Vielkanalanalysator ein Bereich von 2048 Kanälen zur Verfügung. Bei dem gewählten Verstärkungsfaktor entspricht dies einem Energieintervall von 3,60 - 6,63 MeV.

5.3 Ergebnisse und Diskussion

Serie I: Kleine Targets, wässrig präpariert, Temperaturzeit
10 Minuten, Temperaturbereich 200°C - 1000°C,
Präparationsvolumen 50µl

Die relativ hohe Uran-Massenbelegung von 93 µg/cm² Target-
oberfläche (max. zulässig 113 µg/cm²) bewirkt bei dieser
Meßreihe eine deutliche Peakverbreiterung, vergleicht man
diese mit dem nahezu massenbelegungsfreien Kalibrierpräparat,
siehe Abb. 4.2 und 5.2.

Den Verlauf der FWHM bei den verschiedenen Temperaturen
zeigt Abb. 5.1.

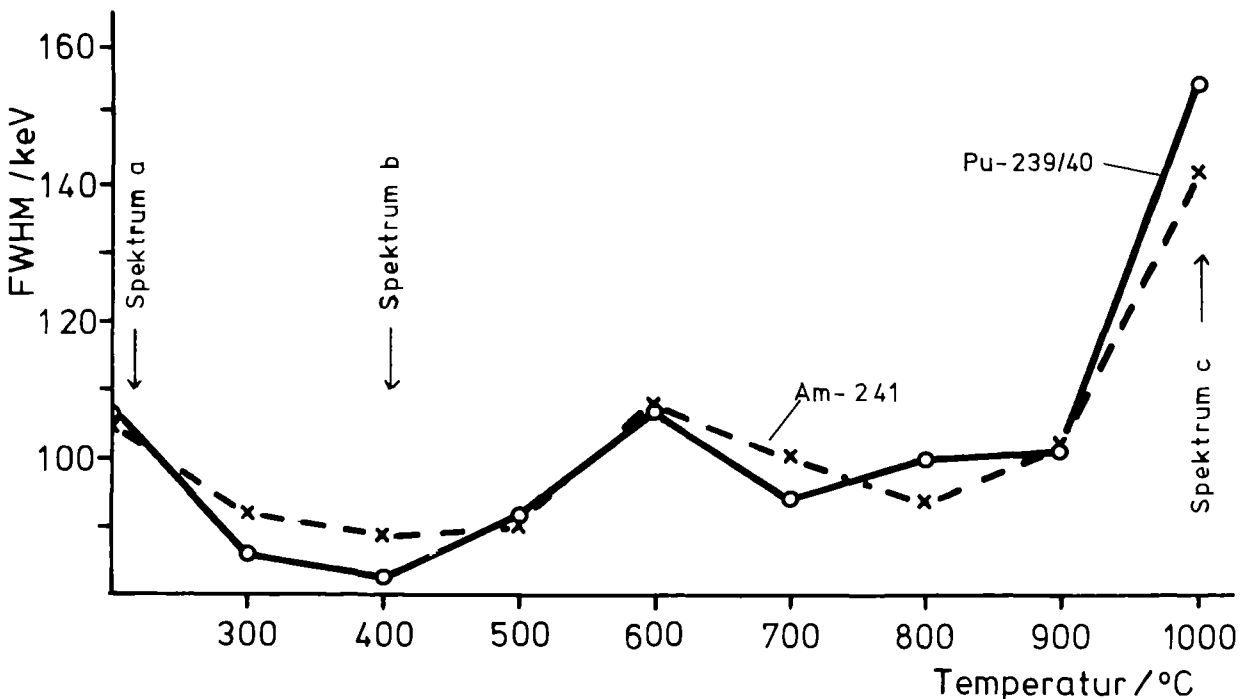


Abb. 5.1 FWHM als Funktion der Temperatur

Temperaturzeit 10m, Target- ϕ 15mm, wässrig

Durch Korrosion bedingte Oberflächenveränderungen oberhalb etwa 500°C bewirken aufgrund der langen Temperzeit eine Verschlechterung der Halbwertsbreite. Besonders auffällig tritt dies ab ca. 850°C in Erscheinung.

Im Temperaturbereich unterhalb 250°C erklärt sich die Vergrößerung der FWHM durch das Vorhandensein von Eindampfrückständen, die eine zusätzliche Massenbelegung und Streueffekte bewirken. Beispielsweise zersetzt sich $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ erst oberhalb von 220°C /4/.

Ein Minimum der Halbwertsbreite befindet sich bei 400°C. Allerdings macht sich sogar hier der hohe Americium-Anteil noch störend bemerkbar, siehe Abb. 5.2,b. Bei der Flächenberechnung des Pu-Peaks müßte dies entsprechend berücksichtigt werden.

Bei Betrachtung der Targetoberfläche mit einer Auflichtlupe beobachtet man ausgedehnte weißliche Flecken, die bei Temperaturen um 300°C verschwinden. Das Präparat erscheint nun in feiner Schicht verteilt. Die Metalloberfläche beginnt bereits bei etwa 250°C gelblich anzulaufen, verfärbt sich weiter in ein sattes Gelb und wird aber um 500°C bräunlich-scheckig. Der Eindampfrückstand nimmt eine grobere, aber immer noch zusammenhängende Struktur an. Bei weiterer Temperaturerhöhung beginnt das Metall blau anzulaufen und an einzelnen Stellen zu verzundern, d.h. die bisher zusammenhängende Oberfläche scheint dort aufzubrechen, es bilden sich verschlackte, kraterförmige Vertiefungen.

Oberhalb 700°C nimmt die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit des Metalls rapide zu, sogar vorher eingravierte Markierungen werden unkenntlich. Das Targetmaterial verfärbt sich grau-braun. Der Eindampfrückstand teilt sich in mehrere Flecken auf und wirkt feinschuppig. Die Haftung an der Oberfläche wird schlechter, teilweise beginnt sich der Eindampfrückstand abzulösen.

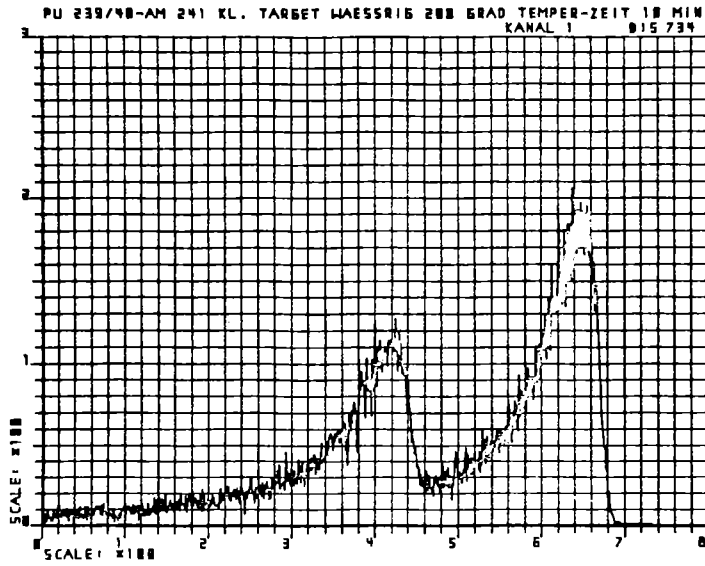


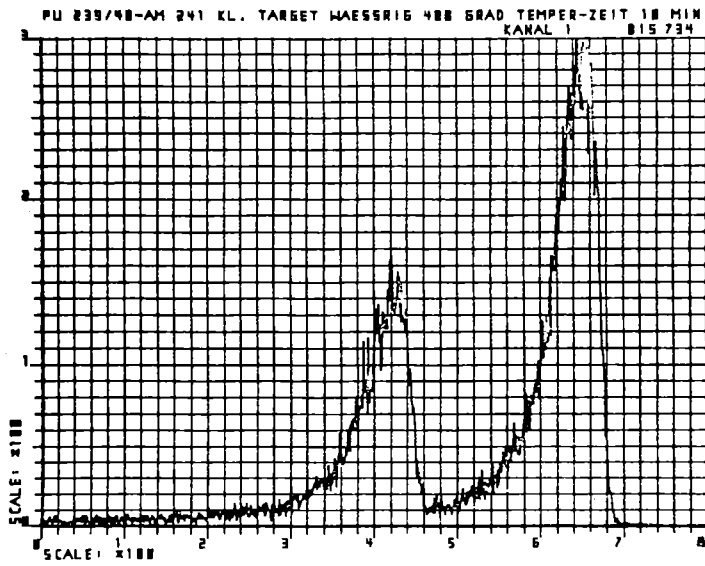
Abb. 5.2

α -Spektren der
Serie I

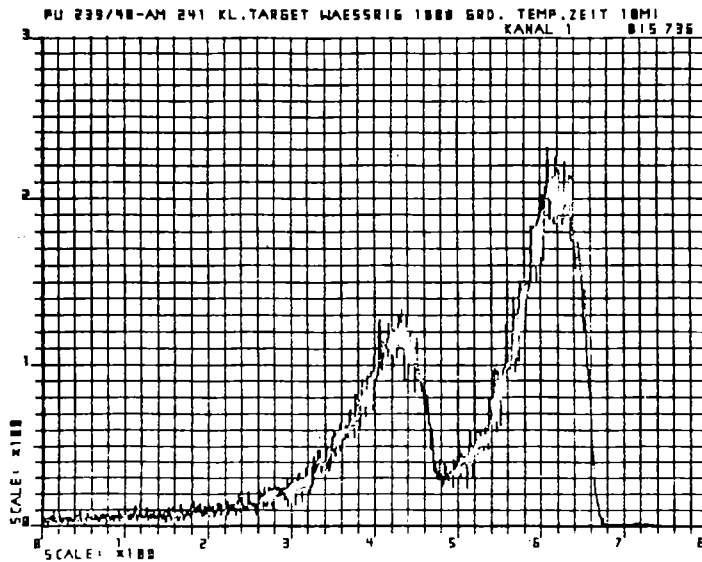
Meßzeit: 3m

Temperzeit: 10m

a) 200°C



b) 400°C



c) 1000°C

Serie II: Kleine Targets, wässrig präpariert, Temperaturzeit
3 Minuten, Temperaturbereich 200°C - 600°C,
Präparationsvolumen 50 µl

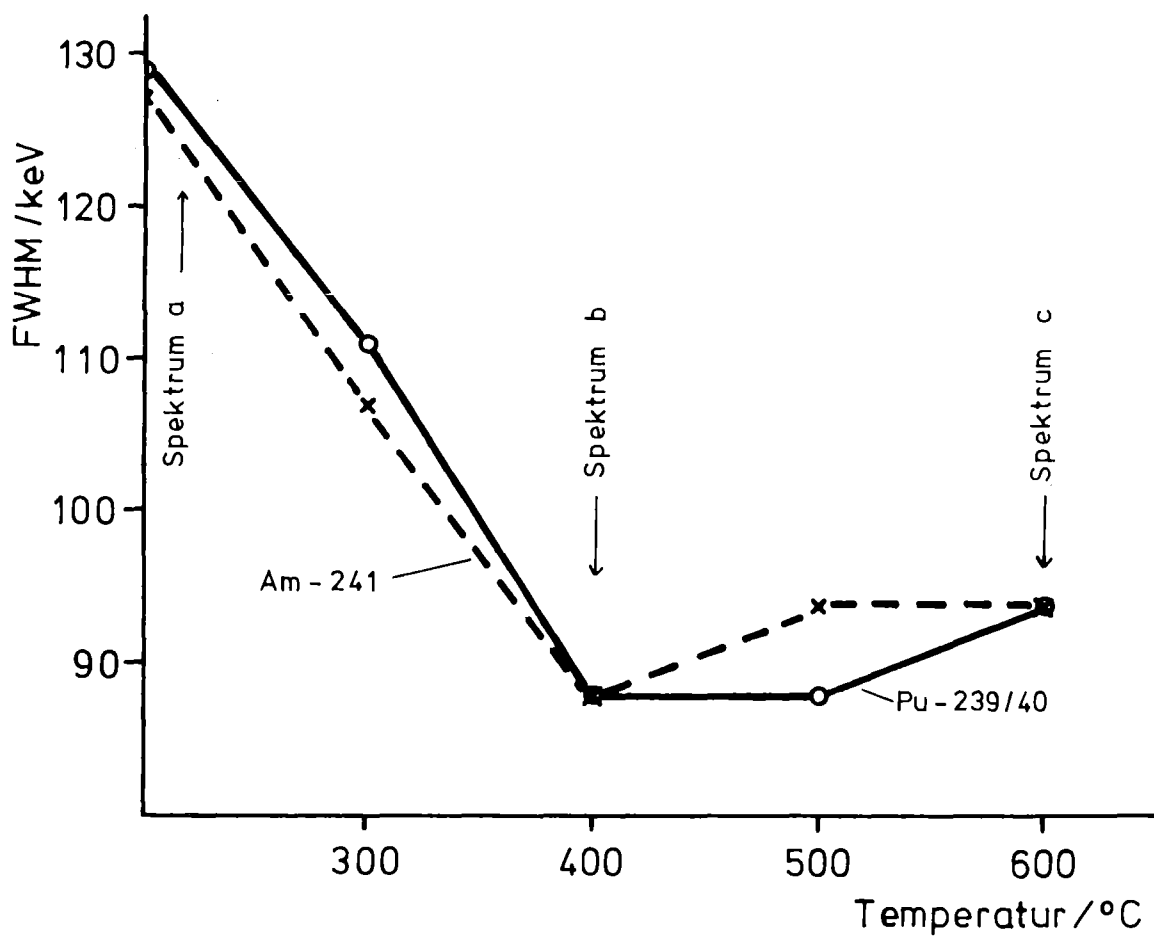


Abb. 5.3 FWHM als Funktion der Temperatur
Temperaturzeit 3m, Target - ϕ 15mm, wässrig

Die zu (I) vergleichsweise hohe Halbwertsbreite im unteren Temperaturbereich (200-350°C) lässt sich durch eine unzureichende Zersetzung der Eindampfrückstände infolge der verkürzten Temperatureinwirkzeit erklären.

Der Bereich der optimalen Halbwertsbreite liegt wie bei Serie I zwischen 350°C und 450°C. Bei höheren Temperaturen bewirkt die damit verbundene Oberflächenkorrosion eine Verschlechterung der FWHM. Allerdings treten die Korrosionserscheinungen infolge der kürzeren Temperzeit nicht so ausgeprägt wie in Serie I hervor. Daraus resultiert auch eine geringere Peakverbreiterung.

Die mit der Auflichtlupe beobachteten Phänomene sind grundsätzlich gleicher Natur wie bei der Serie I, treten jedoch, besonders bei Temperaturen oberhalb 400°C weniger ausgeprägt in Erscheinung.

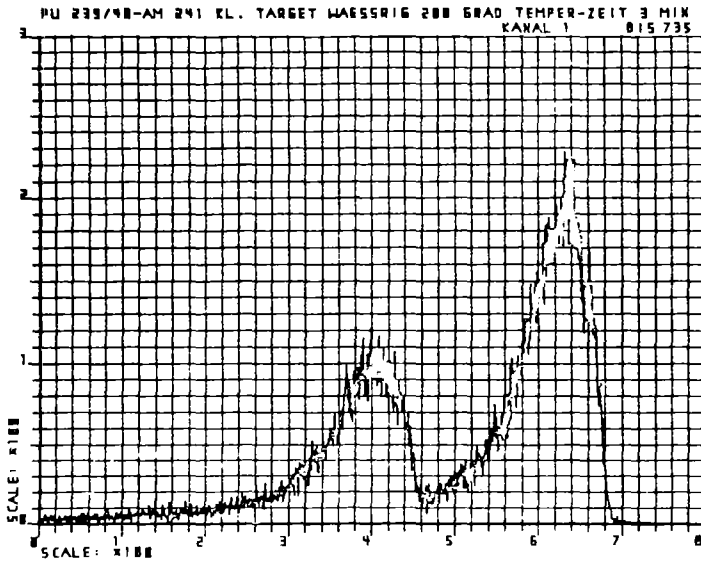


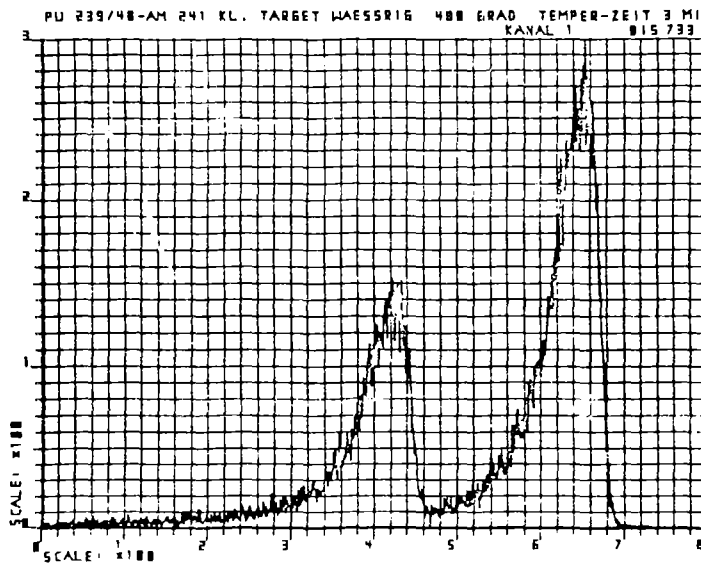
Abb. 5.4

Alphaspektren der
Serie II

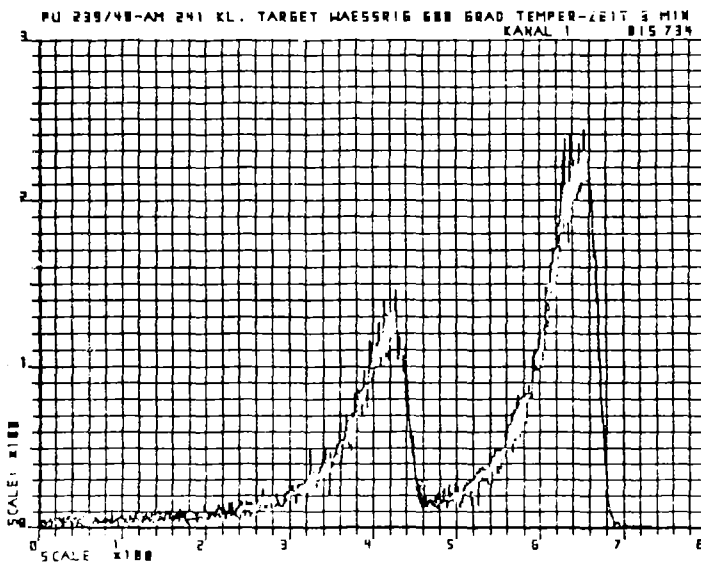
Meßzeit: 3m

Temperzeit: 3m

a) 200°C



b) 400°C



c) 600°C

Serie III: Große Targets, organisch präpariert, Temperzeit
3 Minuten, Temperaturbereich 200°C - 700°C,
Präparationsvolumen 100 µl

Die mit organischer Lösung präparierten Targets der dritten Serie zeigen eine sichtlich verminderte Halbwertsbreite im Vergleich zu den beiden wässrigen Serien. Die Peakflächen der zwei Nuklide sind in allen Temperaturbereichen gut auswertbar. Der Grund dafür ist in der geringen Uran-Massenbelegung von 61 µg/cm² Targetoberfläche (Vergleich: wässrig 93 µg/cm²), doch hauptsächlich in dem fast um die Hälfte reduzierten Am-241 Anteil zu suchen.

Hinzu kommt die verminderte Oberflächenkorrosion durch die kurze Temperzeit von drei Minuten.

Das Halbwertsbreitenminimum befindet sich, wie Abb. 5.5 zeigt, ebenfalls im Bereich 350°C - 450°C.

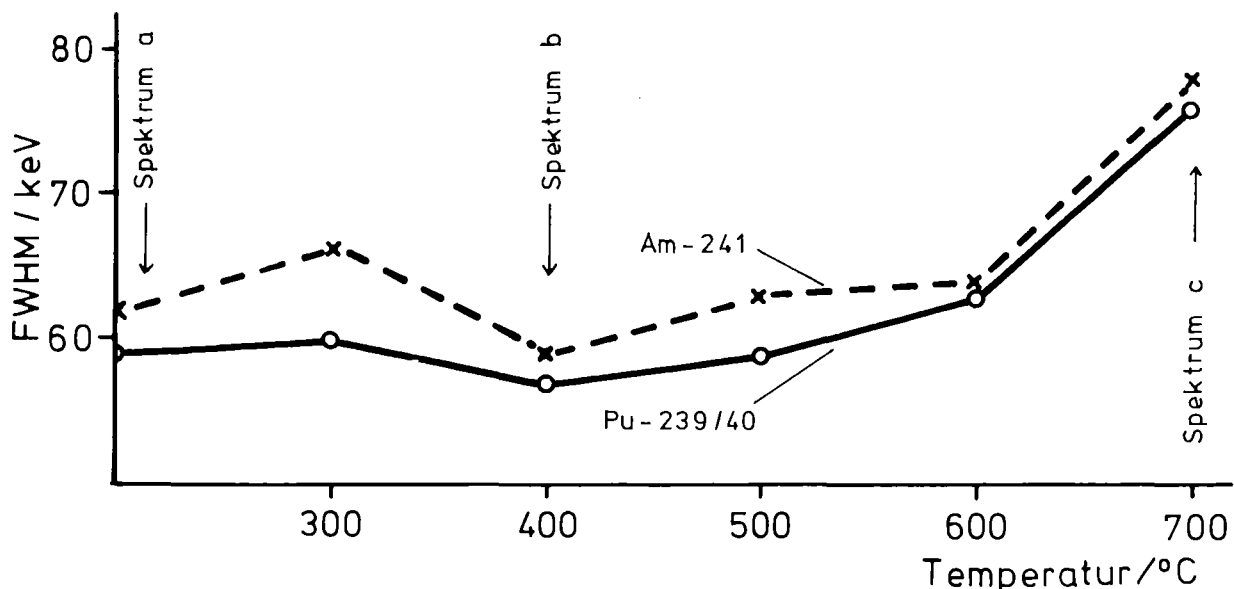


Abb. 5.5 FWHM als Funktion der Temperatur
Temperzeit 3m, Target-ϕ 21mm, organisch

Mit der Auflichtlupe lassen sich in den Randzonen der Targets bei etwa 200°C braune Ablagerungen erkennen. Mit steigender Temperatur färben sich die vormals von der Präparatelösung bedeckten Flecken braun. Oberhalb 600°C beginnt das Metall an der Oberfläche zu verzundern. Das Target ist teilweise von einer schwarzen, schuppigen Masse, die mit metallisch glänzenden Einschlüssen durchsetzt ist, bedeckt.

Die durch die hohe Temperatur bedingten Oxidationserscheinungen und Veränderungen an Präparat und Targetoberfläche bewirken wie bei den vorhergehenden Serien eine Verschlechterung der Halbwertsbreite.

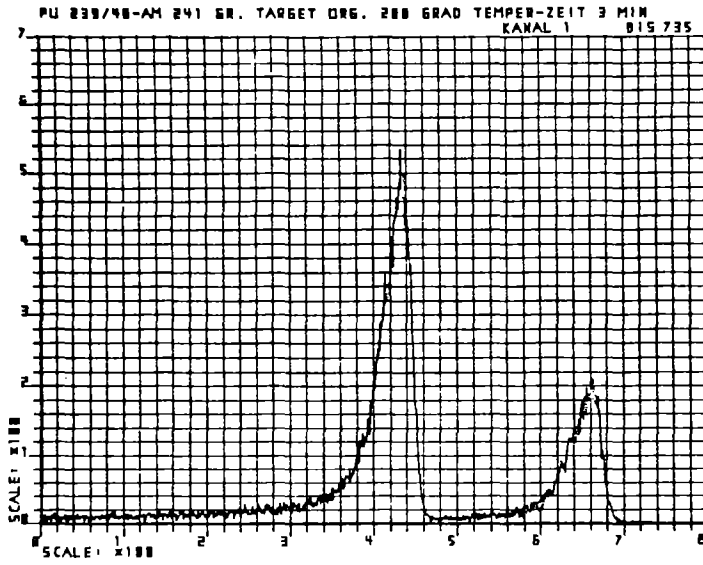


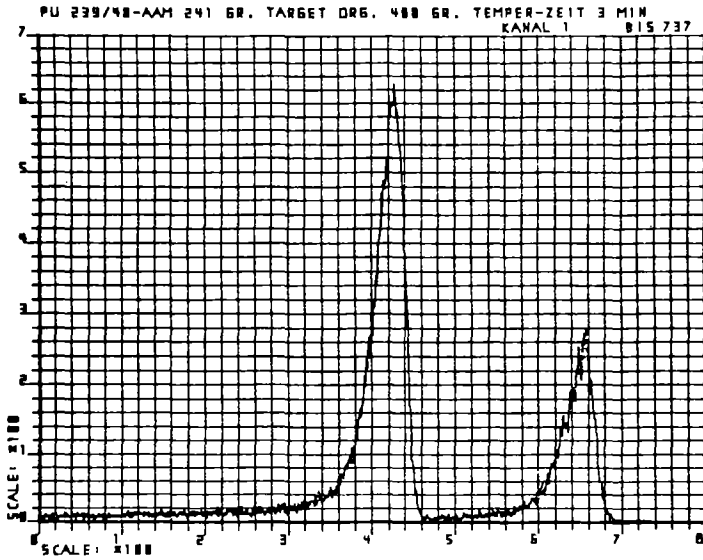
Abb. 5.6

Alphaspektren der
Serie III

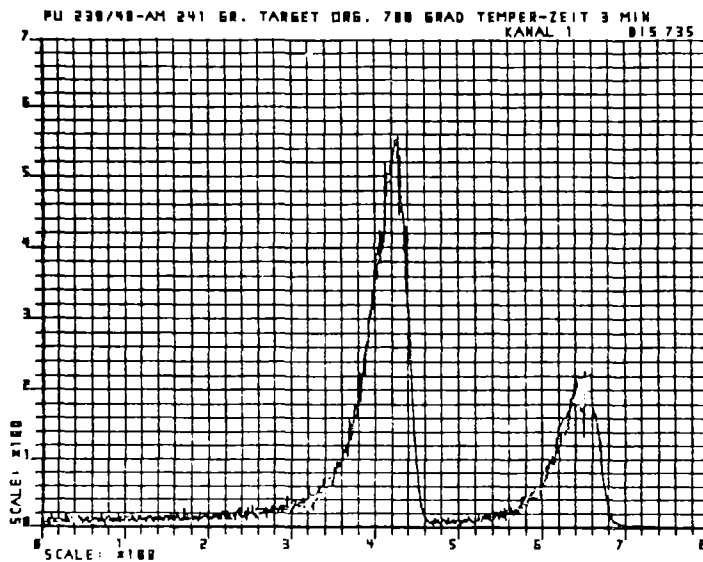
Meßzeit: 1m

Temperzeit: 3m

a) 200°C



b) 400°C



c) 700°C

6. Zusammenfassung

Die durchgeführten Versuche zeigen, daß ein wesentlicher Einfluß von Temperatur und Dauer des Tempervorganges auf die Form der Alphapeaks besteht. Infolge zu gering oder zu hoch gewählter Temperaturen verschieben sich Anstiegsflanke und damit verbunden, die Halbwertsbreite in Richtung niederenergetischer Seite. Dieser Effekt wird durch eine hohe Massenbelegung noch verstärkt.

Es wird vorgeschlagen, die Temperatur bei der Temperung der Präparate in einem Bereich von 350-450°C zu halten, sichtbar an einer intensiven goldgelben Verfärbung der Metalloberfläche.

In diesem Temperaturbereich werden die Anforderungen an die Haftfähigkeit des Eindampfrückstandes und an die Spektren-güte gleichermaßen erfüllt.

Die Zeitdauer des Tempervorganges richtet sich nach Targetgröße und altersbedingtem Zustand der Heizspirale. Bei bereits aufgeheiztem Brenner bewegt sie sich, wie Eingangs erwähnt, zwischen zehn Sekunden und einer Minute.

Herrn P. Moeser von der Gruppe In-line Instrumentierung im IHCH danke ich an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung beim Plotten der Alphaspektren.

7. Literatur

- |1| Instrumentation in Applied Nuclear Chemistry
Jan Krugers; Plenum Press, New York - London, 1973

- |2| Kalibrierung von Halbleiterdetektoren (Dissertation)
E. Unfried; Atominstitut der Österreichischen Universitäten, 1977

- |3| D. Ertel, P. Groll, G. Knittel, W. Theiss
J. Radioanal. Chem. 32 (1976) 297-314

- |4| Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie
Ergänzung zur 8.Aufl., Bd. 4, Transurane Teil C,
Verbindungen