

**KfK 3578  
Juli 1983**

# **Bestimmungsmethoden für Plutonium, angewandt im Bereich der Entsorgung**

**Zusammenstellung der Vorträge auf einem  
Pu-Seminar des KfK, veranstaltet am  
15.10.1982 im Rahmen des Projektes  
Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

**Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



K E R N F O R S C H U N G S Z E N T R U M   K A R L S R U H E

Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 3578

PWA 34/83

Bestimmungsmethoden für Plutonium,  
angewandt im Bereich der Entsorgung

Zusammenstellung der Vorträge auf einem Pu-Seminar  
des KfK, veranstaltet am 15.10.1982 im Rahmen des  
Projekt es Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

<u>INHALTSVERZEICHNIS</u>	Seiten
0. Vorwort	1 - 2
1. Zerstörungsfreie Meßmethoden zur Pu-Bestimmung. H. Würz, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	3 - 34
2. PUREX-Prozeßanalytik. D. Ertel, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	35 - 56
3. Die genaue Bestimmung von Pu am Ein- und Ausgang der WAA. R. Berg, Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe, Betriebsgesellschaft mbH	57 - 76
4. Bestimmung von Plutonium in Waste, insbesondere in Feedklärschlamm. H. Wertenbach, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	77 - 96
5. Quantitative spektralphotometrische Pu-Bestimmung im Rahmen der Qualitätssicherung bei der MOX-Fertigung. W. Dams, ALKEM GmbH, Hanau	97 - 118
6. Plutoniumanalysenmethoden bei der KKW-Betriebsüberwachung und der Brennelement-Nachbestrahlungsuntersuchung. R. Würtz, Kraftwerk Union AG, Karlstein	119 - 132
7. Bestimmung von Plutonium in der Umwelt. K. Bächmann, Technische Hochschule Darmstadt	133 - 150
8. Physikalische Nachweismethoden und chemische Trennverfahren für geringste Mengen von Pu. G. Herrmann, N. Trautmann, Universität Mainz	151 - 174

	Seiten
9. Versuche zur Pu-Bestimmung mit Hilfe der ICP-Methode, E. Mainka, H.G. Müller, F. Geyer, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH	175 - 188
10. Anwendung der Auger-Spektrometrie auf die Pu-Bestimmung in Festkörpern, R. Henkelmann, F. Baumgärtner, Technische Universität München	189 - 203

## V O R W O R T

Die Bestimmung des Plutoniums ist eine der wichtigsten analytischen Arbeiten im nuklearen Brennstoffkreislauf. Dies ist einmal unter dem Gesichtspunkt der Kontrolle des Prozeßablaufs zu sehen und zum anderen durch die Vorschriften der internationalen Kernmaterialüberwachung bedingt. Neben diesen beiden Erfordernissen hat auch die Bestimmung geringster Mengen Plutonium in Umweltproben einen hohen Stellenwert.

So unterschiedlich die Gründe für eine Pu-Bestimmung sind, so unterschiedlich sind auch die anzuwendenden Analysemethoden. Dabei sind Mengen zu ermitteln, die sich vom Femto-Ci-Bereich bis hin zu vielen Curies bewegen, oder Konzentrationsbereiche von  $10^{-6}$  bis  $10^2$  g/l zu erfassen. Die verlangte Genauigkeit der Meßergebnisse ist ebenfalls sehr unterschiedlich.

Der vorliegende KfK-Bericht enthält die Vorträge, die anlässlich eines Seminars über die Pu-Analytik am 15. Oktober 83 im Kernforschungszentrum Karlsruhe gehalten wurden. Dieses Seminar gab einen Überblick über die verschiedenartigen Anforderungen an die Pu-Analytik und die zweckmäßig dafür eingesetzten Methoden. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten, die die zerstörungsfreien Meßmethoden bieten, kamen dabei nicht zur

Sprache. Allerdings zeigt der Übersichtsartikel von H. Würz Methoden und Grenzen der zerstörungsfreien Bestimmungsmethoden auf.

In den Referaten des Seminars wurden nicht nur die Pu-Be-  
stimmungsmethoden dargestellt, wie sie routinemäßig im Rahmen  
der Prozeßkontrolle eingesetzt werden, sondern sie zeigten  
auch Entwicklungen, die möglicherweise in Zukunft die heute  
gängigen Methoden ablösen können, sei es, weil sie genauer  
oder sei es, weil sie einfacher und schneller sind.

G. Baumgärtel, KfK



Zerstörungsfreie Meßmethoden zur Pu-Bestimmung

H. Würz

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Neutronenphysik  
und Reaktortechnik

## Zerstörungsfreie Meßmethoden zur Pu-Bestimmung

### 1. Einleitung

Zerstörungsfreie Methoden zur Plutoniumbestimmung werden für Zwecke der Spaltstoffbilanzierung und für Zwecke der Prozeß- und Sicherheitsüberwachung in kerntechnischen Anlagen weltweit entwickelt und eingesetzt /1,2/. Die zerstörungsfreie Bestimmung von Plutonium erfolgt an unverdünnten Originallösungen wie z.B. Produkt- und Feedlösungen von Wiederaufarbeitungsanlagen, an Abfallgebinden vor und nach der Konditionierung und an abgebrannten LWR Brennelementen. Die zeitaufwendige Probenbehandlung entfällt.

Bei der Analyse von Spaltstofflösungen werden zerstörungsfreie Methoden ergänzend neben die etablierten Verfahren treten (über diese wird im Rahmen dieses Seminars berichtet). Bei der Pu-Bestimmung in Abfallgebinden und in abgebrannten Brennelementen gibt es bisher keine Alternative zu den zerstörungsfreien Methoden. Überall dort, wo NDA Methoden mit etablierten Verfahren konkurrieren, müssen die NDA Methoden vergleichbare Genauigkeiten bei hoher Zuverlässigkeit liefern oder sie müssen bezüglich der Analysezeitdauer und der Kosten deutliche Vorteile haben. Nur so ist gewährleistet, daß diese Methoden auch eingesetzt werden.

Das Referat wird nicht das weite Feld der zerstörungsfreien Meßmethoden abdecken. Es werden nur innerhalb der KfK laufende Entwicklungsarbeiten diskutiert. Die Anwendung der hochauflösenden  $\gamma$ -Spektroskopie zur Pu Isotopenanalyse und zur Konzentrationsbestimmung in Pu Produktströmen wird nicht diskutiert. Diese

Methode besonders von Gunnink weiterentwickelt /3/ ist in einem heißen Test im Rahmen des TASTEX Programms /4/ mit gutem Erfolg erprobt worden. Ebenfalls nicht als einzelne Methode diskutiert wird die energiedispersive Röntgenfluoreszenzmethode. Diese wird bereits zur U/Pu Bestimmung von Produktströmen in der Savannah River Anlage eingesetzt /5/. Genauigkeiten für Plutonium von 1,4% für Konzentrationswerte von 2g (Pu+U)/l bei einem Pu/U-Verhältnis von 10 und 1,3% für Konzentrationswerte von 50g(Pu+U)/l bei einem Pu/U Verhältnis von 0,2 werden angegeben.

Im Einzelnen vorgestellt werden die folgenden drei zerstörungsfreien Meßmethoden:

- Plutoniumbestimmung an abgebrannten Leichtwasserreaktor-Brennelementen
- Plutoniumbestimmung an Abfallgebinden
- K-Kanten Absorptiometrie kombiniert mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzmethode

Die beiden ersten Methoden beruhen auf dem Nachweis von Neutronen. Sie werden für Zwecke der betrieblichen Bilanzierung und der Prozeß- und Sicherheitsüberwachung in Anlagen des Brennstoffkreislaufs entwickelt. Die letzte Methode beruht auf dem Nachweis niederenergetischer  $\gamma$ -Quanten. Sie könnte für die Prozeßanalytik eines Betriebslabors einer Wiederaufarbeitungsanlage interessant werden.

Weitere für die Prozeß- und Sicherheitsüberwachung im KfK in Entwicklung befindliche zerstörungsfreie Methoden zur Restspaltstoffbestimmung an Hülsen und zur Plutoniumüberwachung von Extraktionsapparaten und von hochaktiven Wastelösungen werden nicht diskutiert.

## 2. Prinzip der zerstörungsfreien Messung

Das Prinzip einer zerstörungsfreien Meßmethode zeigt Abb.1 am Beispiel einer Neutronenmessung. Man unterscheidet zwischen aktiver und passiver Messung.

Bei der passiven Messung wird die Eigenstrahlung des Meßsystems zum Nachweis verwendet. Die emittierte  $\gamma$ -Strahlung ist isotopenspezifisch, die n-Strahlung dagegen nicht. Die Neutronenemission wird erzeugt durch

- a) Spontanspaltung z.B. geradzahlige Plutoniumisotope und Aktiniden wie Cm-242 und Cm-244
- b) ( $\alpha n$ ) Reaktionen an leichten Kernen wie Sauerstoff Be, Fluor

Die emittierte Eigenstrahlung des Systems wird mittels Detektor nachgewiesen. Die registrierte Strahlung ist proportional zum Gehalt an emittierendem Material.

Bei der aktiven Messung wird eine externe Quelle verwendet. Bei der Neutronenmethode induzieren die Neutronen der externen Quelle Spaltungen am nachzuweisenden Spaltstoff. Diese induzierten Spaltungen bewirken eine von der Spaltstoffkonzentration abhängige Erhöhung der Neutronenintensität im Analysevolumen und damit auch an der Oberfläche des Meßvolumens. Dies wird als Zählratenerhöhung am Detektorort registriert. Diese Erhöhung oder Multiplikation ist somit proportional zur Spaltstoffmenge im Analysevolumen. Auch diese Methode ist nicht elementspezifisch. Spaltstoffe sind U-235, Pu-239 und Pu-241.

Bei der aktiven  $\gamma$ -Absorptiometrie werden die Unterschiede in der Photonenabsorption der Elemente im Bereich der K- und L-Kanten ausgenutzt. Die beim Photoeffekt zusätzlich angeregte Fluoreszenzstrahlung ist ebenfalls elementspezifisch. Die Messung beider Größen kann mittels derselben Meßanordnung erfolgen.

### 3. Neutronenmethoden

Die Messung von Neutronen ist überall dort vorteilhaft wo Behälter und große Systeme zu überwachen sind. Ein einfacher und wenig störanfälliger Nachweis von Neutronen ist auch im hochaktiven Bereich einer Wiederaufarbeitungsanlage möglich. Außerdem gestatten die Neutronen wegen ihres relativ großen Durchdringungsvermögens eine Plutoniumbestimmung auch an großen Behältern. Als Nachteil der Neutronenmessung ergibt sich: der Nachweis ist nicht isoto-

und auch nicht elementspezifisch. Die Plutoniumbestimmung erfordert demnach die Kenntnis weiterer Größen wie Plutoniumisotopenvektor (Abbrand) und Anteil des U-235 am Spaltstoff.

#### 4. Plutoniumbestimmung an abgebrannten LWR-BE

Der Meßaufbau ist schematisch in Abb.2 dargestellt. Das BE wird in einen Meßrahmen eingefahren. Dieser Rahmen trägt eine Cf-252 Neutronenquelle und 3 Neutronendetektoren. Das Brennelement (BE) wird während der Messung zwischen Quelle und gegenüberliegendem Detektor fixiert. Für die aktive Messung wird Detektor 3 verwendet. Für die passive Messung (nach Entfernung der Quelle) werden alle 3 Detektoren verwendet. Damit erhält man auch bei radialen Abbrandgradienten (z.B. BE unter Schiefelast) einen mittleren Neutronenemissionswert. Dieser ist ein Maß für den Abbrand. Abbrandabhängige experimentell bestimmte Neutronenemissionswerte für Druckwasserreaktor-Brennstoff (sowohl Uran- als auch MOX-BE) sind in Abb.3 dargestellt. Bei einer Kühlzeit der Brennelemente von größer 2 Jahren stammt die Neutronenemission überwiegend von Cm-244. Die Abbrandabhängigkeit der Neutronenemission  $n_e$  ergibt sich zu:

$$n_e = a(AB)^{4,09} \quad (1)$$

Die Proportionalitätskonstante  $a$  ist abhängig von der Anfangsanreicherung. Der Zahlenwert nimmt mit wachsender Anfangsanreicherung ab. Er beträgt 170 für eine Anfangsanreicherung  $AA=3,1\%$  U-235.

In den Entladebecken von Wiederaufarbeitungsanlagen und in den Lagerbecken von Kernkraftwerken wurde ein umfangreiches experimentelles Erprobungsprogramm durchgeführt. 72 abgebrannte Uran-BE der Reaktoren Obrigheim, Stade, Neckarwestheim, Biblis, Kahl, Gundremmingen und Würzgassen, sowie 20 MOX-BE der Reaktoren Obrigheim und Gundremmingen wurden bisher ausgemessen.

Die Methode und ihre Anwendungsmöglichkeiten werden in /6/ diskutiert. Einige Meßresultate werden hier wiedergegeben. Gegenüber einander aufgetragen sind in Abb.4 die Resultate der passiven und der aktiven Messung. Die Messung erlaubt ohne jegliche Kenntnis der BE-Daten:

- eine Identifizierung ob ein Uran- bzw. ein MOX-BE vorliegt
- die Bestimmung der Größen Anfangsanreicherung und Abbrand des Uran-BE mit folgenden Genauigkeiten

Abbrand:  $\pm 1200$  MWd/tSM

Anfangsanreicherung:  $\pm 5\%$

Die gemessene Neutronenemission ist korreliert mit dem totalen Pu-gehalt im abgebrannten Brennstoff (siehe Abb.5). Mit den bisherigen experimentellen Resultaten beträgt die erreichbare Genauigkeit der Pu-bestimmung etwa  $\pm 0,3$  kg/t SM (SM: Schwermetall). Dies entspricht bei einem Abbrand von 30 Gwd/tU einer Genauigkeit von etwa 3%.

Eine Diskussion der Methode und eine Darstellung der Ergebnisse des umfangreichen Erprobungsprogramms findet sich in /7/.

## 5. Pu-bestimmung an Abfallgebinden

### 5.1 Koinzidenzmessung

Sowohl eine passive, als auch eine aktive Neutronenmessung kann zur Bestimmung des Pu-gehalts in Abfallgebinden (200 l und 400 l Fässer) verwendet werden. Das Meßprinzip der passiven Messung ist in Abb.6 dargestellt. Die Eigenstrahlung des Abfallgebindes wird in einem thermalisierenden Neutronendetektor gemessen. Die Lebensdauer  $1/\alpha$  der Neutronen beträgt in einem solchen Detektor ca. 100  $\mu$ s. Die Eigenstrahlung  $q_{tot}$  setzt sich aus den Anteilen Spontanspaltung  $q_{sp}$  und ( $\alpha n$ ) Reaktionen  $q_{\alpha n}$  zusammen. Der ( $\alpha n$ ) Neutronenanteil  $q_{\alpha n}$  ist von der chemischen Zusammensetzung des Abfallgebindes, von der Pu-vermischung und von der Pu-körnung abhängig.  $q_{\alpha n}$  kann sich in realistischen Abfallgebinden um bis zu einem Faktor 9 ändern. Dies ist in Abb.7 dargestellt. Aufgetragen

ist der Variationsbereich des Verhältnisses der totalen Zählrate ( $ZR_{\text{tot}}$ ) zur Zählrate der Spontanspaltungsneutronen ( $ZR_{\text{CC}}$ ) für  $\alpha$ -Wastegebinde der Eurochemic Wiederaufarbeitungsanlage in Mol.

Für eine zuverlässige Bestimmung des Pu-gehalts in Abfallgebinden, muß deshalb der ( $\alpha n$ ) Neutronenanteil an der Zählrate eliminiert werden. Dazu wird ausgenutzt, daß pro Spontanspaltung  $\nu_p$  Neutronen nahezu gleichzeitig (innerhalb ca. 1  $\mu\text{s}$ ) emittiert werden. Die ( $\alpha n$ ) Neutronen sind dagegen statistisch verteilte Einzelneutronen.

Die Neutronen aus Spontanspaltung und ( $\alpha n$ ) Reaktionen werden mittels Koinzidenzmessung unterschieden. Das Prinzip dieser Meßtechnik ist in Abb.8a dargestellt. Ein Triggersignal öffnet das Zählgate 1 für eine Zeitdauer entsprechend etwa der Lebensdauer der Neutronen im Detektorsystem. Nach einer Verzögerung  $t_v \gg \Delta t$  wird das Gate 2 geöffnet. Da der ( $\alpha n$ ) Neutronenanteil zeitunabhängig ist, ist die durch ( $\alpha n$ ) Neutronen erzeugte Zählrate in beiden Zählern gleich. Die Differenz der Zählraten  $ZR_{\text{CC}} = ZR_1 - ZR_2$  beider Zähler ist damit durch die Spontanspaltungsneutronen gegeben.

Um bei größeren Zählraten Totzeiten zu vermeiden, wird in Wirklichkeit ein Schieberregister mit  $N$  Toren der wählbaren Breite  $\delta t$  mit  $N\delta t = \Delta t \approx 1/\alpha$  verwendet. Dies ist schematisch in Abb. 8b dargestellt. Die Tore werden nacheinander geöffnet und geben damit den Weg in verschiedene Zähler frei. Bei mehreren Triggerpulsen  $m$  innerhalb  $N\delta t$  wird ein Zählimpuls damit von  $m$  Zählern erfaßt. Dies kann so interpretiert werden, daß dieser Zählerimpuls der 2. Partner zu all jenen Pulsen ist, die die Toröffnung bewirkt haben, d.h. die Schieberregisterelektronik gestattet damit den Nachweis von Neutronenpaaren. Die Anzahl der Zähler kann auf einen reduziert werden, wenn für jeden ankommenden Zählimpuls die Anzahl der offenen Tore, d.h. die Zahl der im Schieberregister enthaltenen Pulse, bestimmt wird. Die Addition dieser Impulse ergibt die Gesamtkoinzidenzzählrate  $ZR_{\text{CC}}^g$ .

Nach einer Verzögerungszeit  $t_v \gg \Delta t$  wird ein zum ersten identischer Zyklus zur Bestimmung der zufälligen Koinzidenzen  $ZR_{CC}^0$  gestartet. Die Nettokoinzidenzzählrate  $ZR_{CC}$  ist gegeben durch

$$ZR_{CC} = ZR_{CC}^g - ZR_{CC}^0$$

$ZR_{CC}$  ist mit der Anzahl der Spontanspaltungsneutronen  $q_{sp}$  verknüpft gemäß:

$$ZR_{CC} = \frac{v_p}{2} \epsilon^2 \frac{1 - e^{-\alpha \Delta t}}{v_p} q_{sp} \quad (2)$$

Dabei bedeuten:

$\epsilon$ : Detektorempfindlichkeit

$v_p$ : mittlere Anzahl der pro Spontanspaltung emittierten Neutronen

$q_{sp}$ : Anzahl der emittierten Spaltneutronen

$1/\alpha$ : Neutronenlebensdauer im Detektor

$\Delta t = N \delta T$ : Zeitintervall im Schieberregister

$$\binom{v_p}{2} = \frac{v_p (v_p - 1)}{2} \quad \text{Anzahl der Neutronenpaare bei } v_p \text{ prompten Neutronen}$$

Eine ausführliche Darstellung der Methode und des Schieberregisters findet sich in /8/. Aus Gl.(2) wird  $q_{sp}$  und daraus schließlich die Masse der geradzahligen Pu-isotope im Abfallgebinde bestimmt. Die spontanspaltenden Pu-isotope haben dabei nur wenig unterschiedliche  $v(v-1)/2v$  Werte.

## 5.2 Fehlerquellen

### Abbrand

$q_{sp}$  die Intensität der Neutronen aus der Spontanspaltung hängt vom Abbrand ab. Pro 1g geradzahliger Pu-isotope (Pu 238, Pu 240 und Pu 242) ergibt sich:  $q_{sp} = (1030 \pm 90) \text{ n/sec}$



Der Pu-vektor ist ebenfalls abbrandabhängig. Im Abbrandbereich 10-35 Gwd/tU ergibt sich damit eine Unsicherheit in der Bestimmung des  $Pu_{tot}$ -gehalts von  $\pm 40\%$ . Für eine genauere Bestimmung muß entweder der Abbrand bekannt sein, oder das Isotopenverhältnis Pu 239/Pu 240 muß mittels hochauflösender  $\gamma$  Spektroskopie bestimmt werden.

#### Matrix

Eine weitere Fehlerquelle ergibt sich aus der unbekanntem Zusammensetzung der Abfallgebunden. So führt z.B. wasserstoffhaltiges Material zu einer Reduktion der das Gebinde verlassenden Neutronen und damit also bei gleichem Pu-gehalt zu einer niedrigeren Zählrate.

Zur Elimination dieses Matrixeffekts werden 2 Lagen von Zählrohren verwendet. Gemessen werden die Koinzidenzzählraten der inneren  $ZR_{CC}^i$  und der äußeren Detektoren  $ZR_{CC}^a$ , sowie die Gesamtkoinzidenzzählrate  $ZR_{CC}$ . Der Zusammenhang zwischen  $ZR_{CC}$  und dem Koinzidenzzählratenverhältnis innerer zu äußerer Detektorring d.i.  $ZR_{CC}^i/ZR_{CC}^a$  ist in Abb. 9 für die Fälle 200 l Faß leer, gefüllt mit Polyäthylen der Dichte  $\rho_{PE} = 0,18 \text{ g/cm}^3$  und für ein betoniertes Faß dargestellt. Die Zählrate  $ZR_{CC}$  wird um den Faktor 4,5 reduziert. Der Matrixeinfluß kann aber gemäß Abb. 9 korrigiert werden /9/.

Die Faßmeßanlage ist schematisch in Abb. 10 dargestellt. Das Meßgut ist allseitig von 2 Lagen von Detektoren umgeben. Insgesamt werden 92  $BF_3$  Zählrohre verwendet. Damit wird für ein leeres Faß eine Nachweisempfindlichkeit von 21% erreicht. Mit dieser Anordnung sind 20 mg Pu in einem 200 l Faß minimal nachweisbar.

### 5.3 Gepulste Messung

Die gepulste Methode ist eine aktive Methode. Als Neutronenquelle wird ein 14 MeV Neutronengenerator verwendet. Die Anordnung ist schematisch in Abb. 11 dargestellt. Das Abfallfaß befindet sich zusammen mit dem Neutronengenerator in einer von Polyäthylen und Graphit umschlossenen Meßkabine. Die zeitliche Response des Systems auf den Quellneutronenimpuls ist in Abb. 12 schematisch dargestellt.

Die langsam abklingenden thermischen Neutronen im Hohlraum induzieren Spaltungen am Spaltstoff des Abfallfasses. Die epithermischen Spaltneutronen (Meßsignal) haben dieselbe Zeitcharakteristik wie die die Spaltung induzierenden thermischen Neutronen. Zur Messung der epithermischen Neutronen wird der Detektor mit einer  $B_4C$  bzw. Cd Abschirmung als Filter für thermische Neutronen umgeben.

Mit der aktiven Methode werden die Spaltisotope 239 und 241 des Plutoniums nachgewiesen. Erreichbare Nachweisgrenzen für Plutonium liegen bei 5 mg Pu im 200 l Faß. Die Fehler in der Pu-bestimmung aufgrund eines unbekanntes Abbrands und einer unbekanntes Matrixzusammensetzung im Abfallfaß sind wesentlich geringer als bei der Koinzidenzmethode. Einziger Nachteil der aktiven Methode ist der zu verwendende Neutronengenerator. Die Funktionsfähigkeit dieser Geräte ist für einen Routinebetrieb noch zu verbessern.

In Tabelle 1 sind abschließend nochmals die Eigenschaften der Neutronenmeßmethoden zusammengefaßt. Auch angegeben sind die den Nachweis und die Genauigkeit beeinflussenden Parameter.

## 6. K-Kanten Absorptiometrie und energiedispersive Röntgenfluoreszenzen

---

Das Prinzip der K-Kanten Absorptiometrie ist in Abb. 13 dargestellt. Eine Röntgenröhre erzeugt Gammaquanten im Energiebereich bis 145 keV. Der kollimierte stationäre Röntgenstrahl durchquert eine Meßküvette der lichten Weite von ca. 2 cm. Die transmittierte Röntgenstrahlung wird in einem hochauflösenden planaren Ge-detektor nachgewiesen. Bei diskreten elementspezifischen  $\gamma$ -Energiewerten ändert sich die  $\gamma$ -Absorption durch den Photoeffekt. Die energetische Lage der Absorptionskanten ist durch die Bindungsenergie des entsprechenden Elektrons gegeben. In Abb. 13 sind die K-Kantenenergien der Elemente Uran und Plutonium angegeben. Mit angegeben sind außerdem die Energien der bei dem Photoeffekt erzeugten K-Röntgenfluoreszenzlinien.

Die energieabhängige Transmission  $T(E)$  eines kollimierten Röntgenstrahls durch eine Küvette der lichten Weite  $D$  ist gegeben gemäß:

$$T(E) = I_0(E) \exp \left[ -\mu_M(E) \rho_M D \right] \exp \left[ -\mu_m \rho_m D \right] \quad (3)$$

mit  $I_0(E)$  Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung

$\rho_M$  zu bestimmende Dichte  
 $\rho_m$  Dichte der Lösung  
 $\mu_m, \mu_M$  Schwächungskoeffizienten

Nach Bildung des Verhältnisses der Transmission bei den Energien  $E_1$  und  $E_2$  links bzw. rechts von der Absorptionskante und bei  $\Delta E = E_1 - E_2 \rightarrow 0$  erhält man /10/:

$$R = \frac{T_L}{T_R} = \exp \left[ -\rho_M \Delta \mu_M D \right] \quad (4)$$

Die zu bestimmende Dichte  $\rho_M$  des Elements  $M$  ist damit gegeben gemäß

$$\rho_M = \frac{\ln T_L - \ln T_R}{(\mu_L - \mu_R) D}$$

Erreichbare Genauigkeiten in der Plutoniumbestimmung von Pu-U Produktlösungen mittels K-Kanten-Absorptiometrie sind in /11/ angegeben. Die K-Kanten Absorptiometrie ist ebenfalls anwendbar zur U-Bestimmung in hochaktiven Feed-Lösungen (HAF). Sie ist allgemein anwendbar zur Pu-bestimmung in Pu Produktströmen. Bei Konzentrationen  $\geq 20$  g/l ist die erreichbare Genauigkeit besser 0,6%.

Die K-Kanten Absorptiometrie ist nicht anwendbar zur Pu-Bestimmung in HAF-Lösungen. Zur gleichzeitigen Pu- und U-Bestimmung wird ein modifizierter Meßaufbau verwendet. Die K-Kanten-Absorptiometrie wird jetzt mit einer energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse gekoppelt. Die Anordnung ist schematisch in Abb. 14 dargestellt.

Der Röntgenerators wird simultan zur Anregung der K-Röntgenstrahlung und zur K-Kanten-Absorptiometrie verwendet. Wichtig ist, daß der Winkel zwischen dem Eingangsröntgenstrahl und der emittierten Fluoreszenzstrahlung größer  $140^\circ$  beträgt. Damit ist der Energieverlust der inkohärent gestreuten Röntgenstrahlung so groß, daß der Streupeak unterhalb der Uran  $K\alpha_2$  Linie bei 94,65 keV liegt.

An U-Pu Lösungen gemessene RFA Spektren sind in Abb. 15 angegeben/12/.

Auch für den Fall 200g U/l und 1,76g Pu/l sind die Pu- $K_\alpha$  Linien gut aufgelöst und eindeutig zu identifizieren. Die Lösungen enthielten keine  $\gamma$ -aktiven Spaltprodukte. Erste Messungen mit  $\gamma$ -aktiven Lösungen zeigen aber, daß Spaltprodukte auch bei Aktivitätswerten bis 1500 Ci/l keine Probleme bereiten.

In Tabelle 2 sind abschließend die Anwendungsmöglichkeiten der  $\gamma$ -Meßmethoden aufgelistet.

## 7. Schlußbemerkungen

Abschließend noch einige Bemerkungen zum Stand der Geräteentwicklung.

Ein Brennelement-Monitor-Prototypgerät wird gebaut. Dieses Gerät wird Routinebetrieb im BE-Entladebecken der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe eingesetzt werden.

Der Faßmonitor zur Plutoniumbestimmung in Abfallgebinden durchläuft Funktionstests bei der Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe. Er wird dort spätestens ab Anfang 1984 zur routinemäßigen Plutoniumbestimmung in 200 l Fässern eingesetzt.

Die gepulste Messung zur Pu-bestimmung in Abfallfässern wird gegenwärtig im Labor getestet.

Das Gerät zur kombinierten  $\gamma$ -Absorptiometrie und zur energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse wird nach Labortests an (U+Pu) Lösungen an echten Feedlösungen getestet.

Alle Geräte haben Vorrichtungen zur kontinuierlichen Überwachung der Funktionsfähigkeit aller wichtigen Teile und zur Fehlererkennung. Die Geräte sind deshalb nicht nur vom Anlagebetreiber einsetzbar. Denkbar wäre auch der Einsatz dieser Geräte für Analyse- und Kontrollzwecke von Inspektoren.

## 8. Literatur

- /1/ Jährliche Proceedings der ESARDA Tagungen über Safeguards und Nuclear Material Management
- /2/ Jährliche Proceedings des Institute of Nuclear Materials Management
- /3/ R. Gunnink, Gamma Spectrometric Methods for Measuring Plutonium Proc. American Nuclear Society Topical Meeting; Williamsburg NBS Special Publication 528 p.49; UCRL-80464; 1978
- /4/ TASTEX; Tokai Advanced Safeguards Technology Exercise IAEA Technical Reports Series No. 213, 1982
- /5/ David C. Camp et al., Determination of Actinide Process- and Product Stream Concentrations off-Line or AT-Line by Energy Dispersive X-Ray Fluoreszenz Analysis, Proc. 3rd ESARDA Symp. on Safeguards and Nucl. Mat. Management Karlsruhe 1981, ESARDA 13 p.155

- /6/ H. Würz, A Nondestructive Measurement System for Spent LWR Fuel Assemblies, Proc. Int. Symp. on Recent Advances in Nucl. Materials Safeguards, Wien: 8-12. Nov. 1982, Paper IAEA-SM-260/30
  
- /7/ W. Eyrich et al., Der Brennelement Monitor - ein Gerät zur Kritikalitätskontrolle des Auflöser einer Wiederaufarbeitungsanlage, Statusbericht des Projektes PWA, Nov. 1981, KfK 3290, p. 228-249, 1982
  
- /8/ K. Böhnel, Die Plutoniumbestimmung in Kernbrennstoffen mit der Neutronenkoinzidenzmethode, KfK 2203, 1975
  
- /9/ W. Eyrich et al., Zerstörungsfreie Plutoniumbestimmung in Abfallgebinden der Eurochemic in Mol, KfK 3369, 1982
  
- /10/ P.A. Russo et al., An X-Ray L-Edge Densitometer for Assay of Mixed SNM Solutions, 1st ESARDA Symp., 25.-27. April 1979, Brüssel, ESARDA 10, p.235
  
- /11/ H. Eberle et al., Operational Experiences with K-Edge Photon Absorptiometry for Reprocessing Feed and Product Solution Analysis, 3rd ESARDA Symp. 1981, ESARDA 13 p.109
  
- /12/ H. Ottmar et al., Qualification of K-Absorption Edge Densitometry for Applications in International Safeguards, Proc. Int. Symp. on Recent Advances in Nucl. Material Safeguards, Wien 8-12. Nov. 1982, Paper IAEA-SM 260/34.

Tabelle 1: Neutronenmeßmethoden mit den die Genauigkeit beeinflussenden Parametern

Fall	Meßgröße	Messung	Meßzeit	Einflußgrößen
abgebrannte LWR-BE	Anfangsanreicherung + 5% Abbrand + 1,2 GWd/tU  $Pu_{tot} \pm 0,3 \text{ kg/tU}$	aktiv und passiv	10 min/BE 1 Meßposition pro BE	Bestrahlungsgeschichte Kühlzeit BE-Positioniergenauigkeit Schieflast
Abfallgebinde	geradzahlige Pu-isotope $\geq 20 \text{ mg } Pu_{tot}$ im 200 l Faß  Pu-spaltisotope $\geq 5 \text{ mg } Pu_{tot}$ im 200 l Faß	passiv Koinzidenz- methode  aktiv gepulste Neutronen- quelle	$\geq 10 \text{ min}$	Wastematrix Abbrand  Abbrand

Tabelle 2: Methoden und Nachweisgrenzen zur Pu-Bestimmung in Lösungen mit  $\gamma$ -Messungen

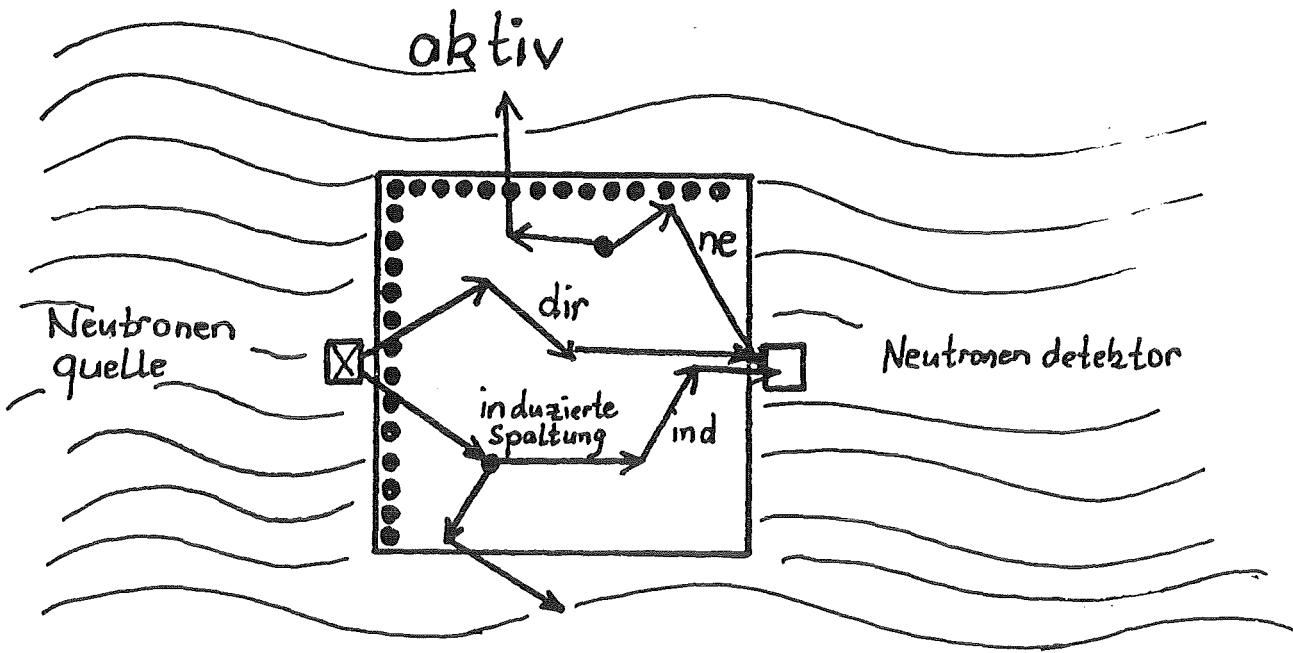
Lösung	Meßgröße	Messung	Methode	Meßwert
HAF	U (g/l) Pu (g/l) Abbrand	aktiv aktiv passiv	K-Kante K+RFA FP <sup>+</sup> - $\gamma$	U-Konz. Pu/U Konzentration an Spalt- produkten
Extraktion	U, Pu _ 20g/l U, Pu 20g/l	aktiv aktiv	K-Kante K-RFA	
Pu-Produkt	Pu-isotope ohne Pu-242 Pu (g/l)	passiv aktiv	K-Kante	Isotopen- vektor
U-Produkt	U (g/l)	aktiv	K-Kante	

<sup>+</sup> FP- $\gamma$ : fission product gamma's

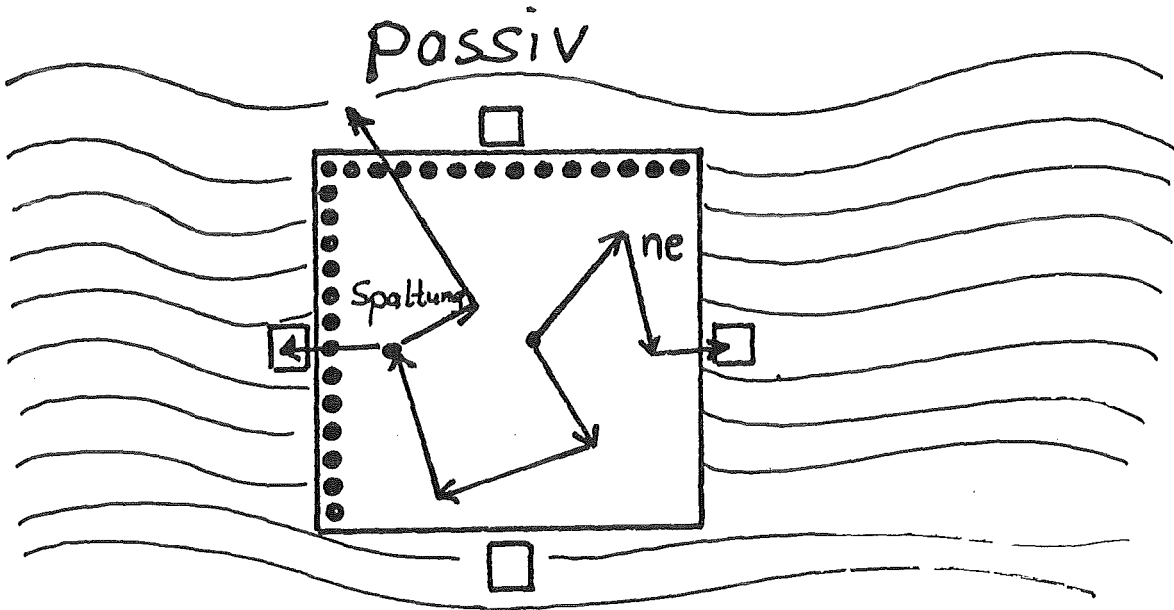
Meßdauer jeweils 30 min/Probe

RFA Nachweisgrenze 20 ppm für Produktlösung





$$ZR_{tot} = ZR_{ind} + ZR_{ne} + ZR_{dir}$$



$$ZR_{ne} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 ZR_{ne}^i$$

Abb.1 Prinzip der zerstörungsfreien Messung

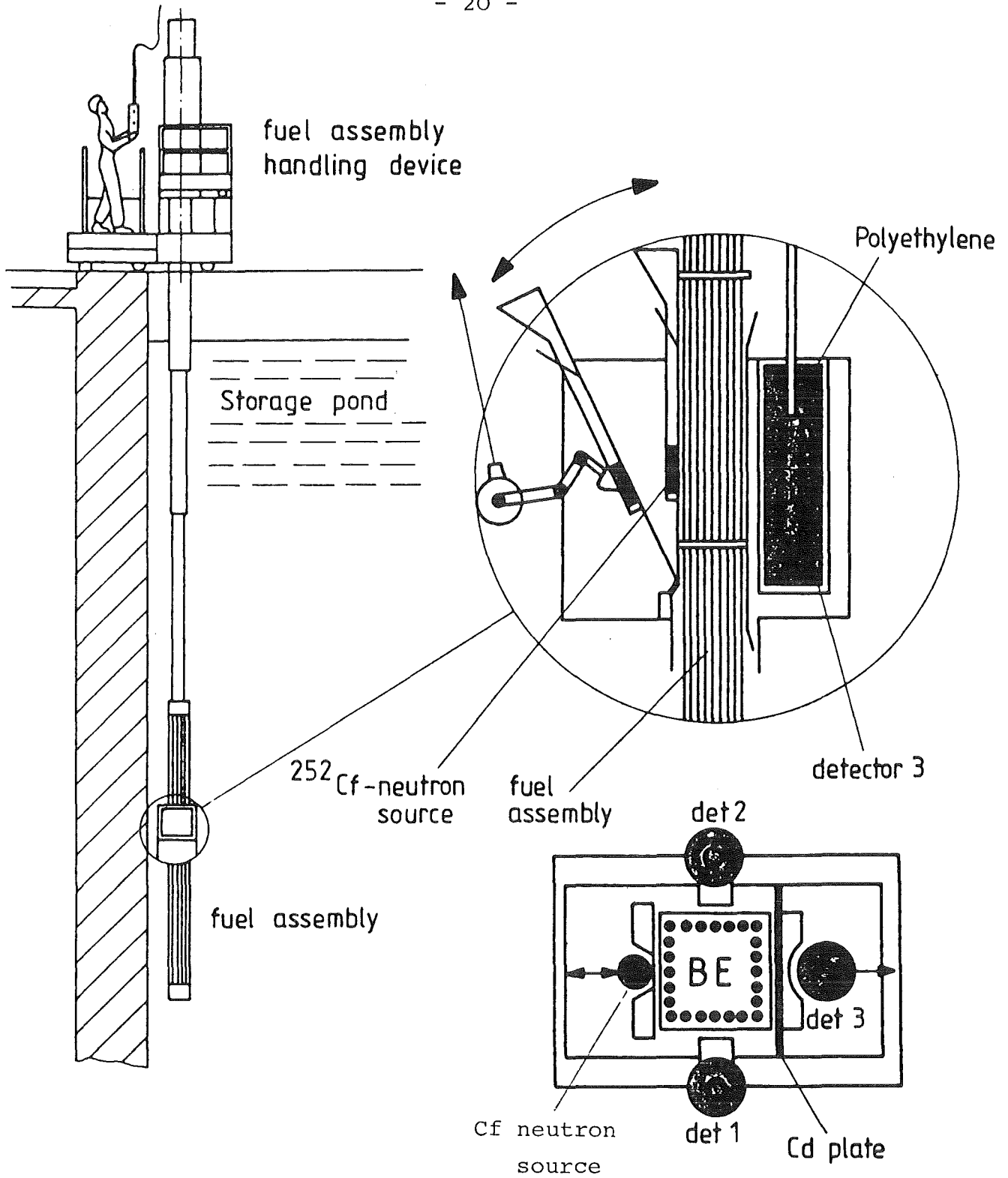


Abb.2 Meßsystem schematisch

Kühlzeit 30 Monate

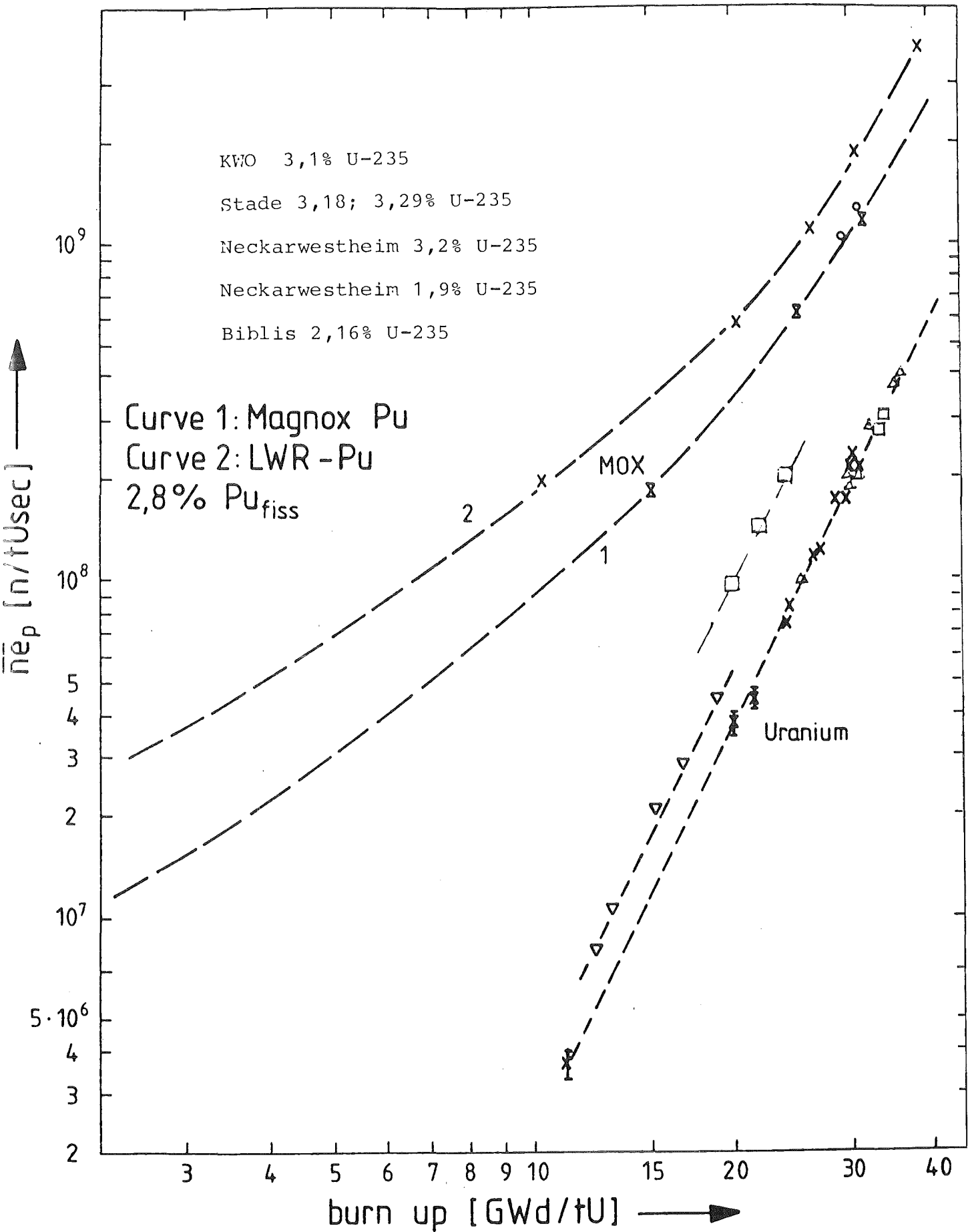


Abb.3 Abbrandabhängige Neutronenemission für DWR Brennelemente

Kühlzeit 30 Monate

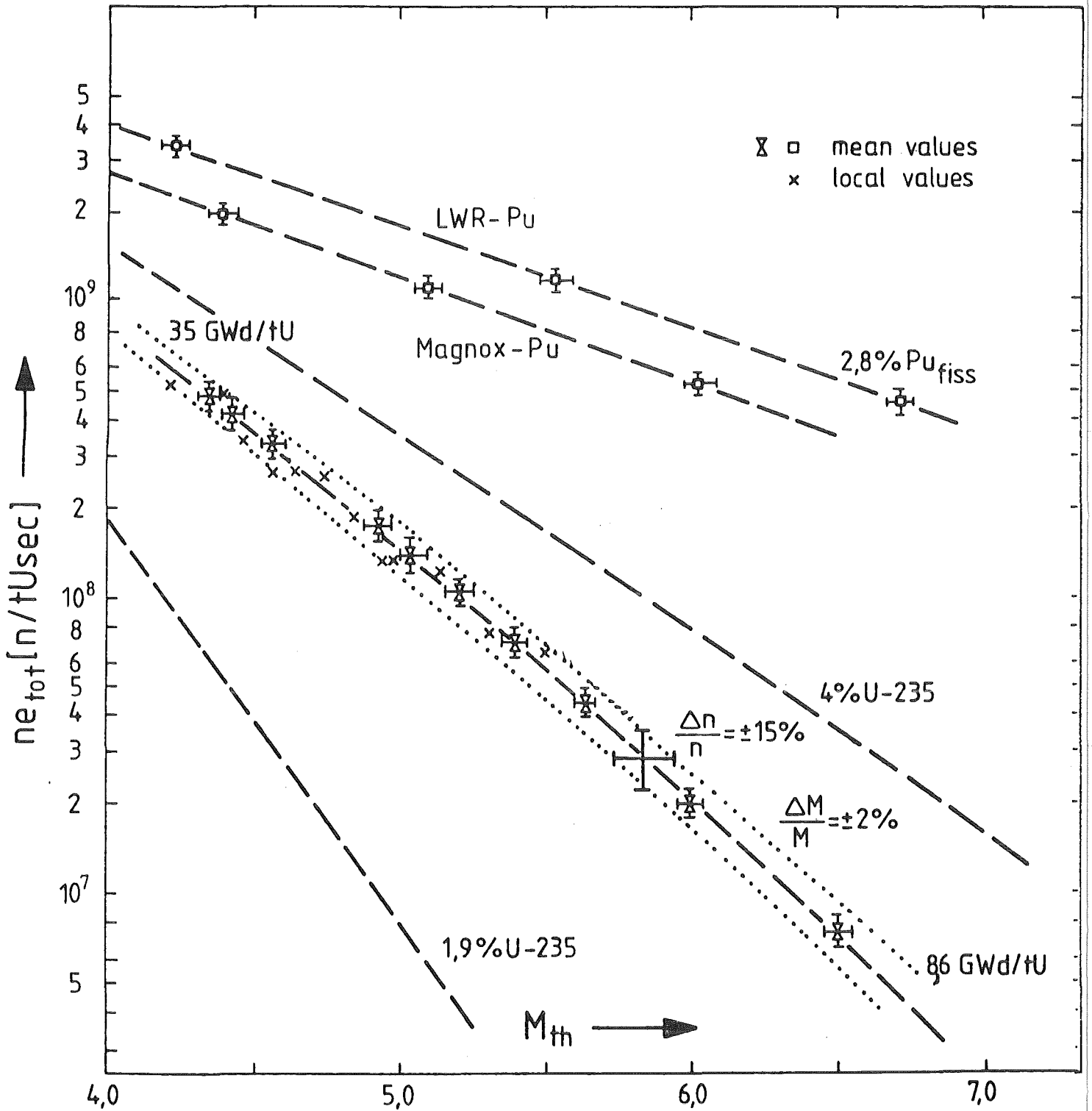


Abb.4 Korrelation der gemessenen Größen  $ne_{tot}$  und  $M_{th}$  für KWO Uran- und MOX Brennelemente

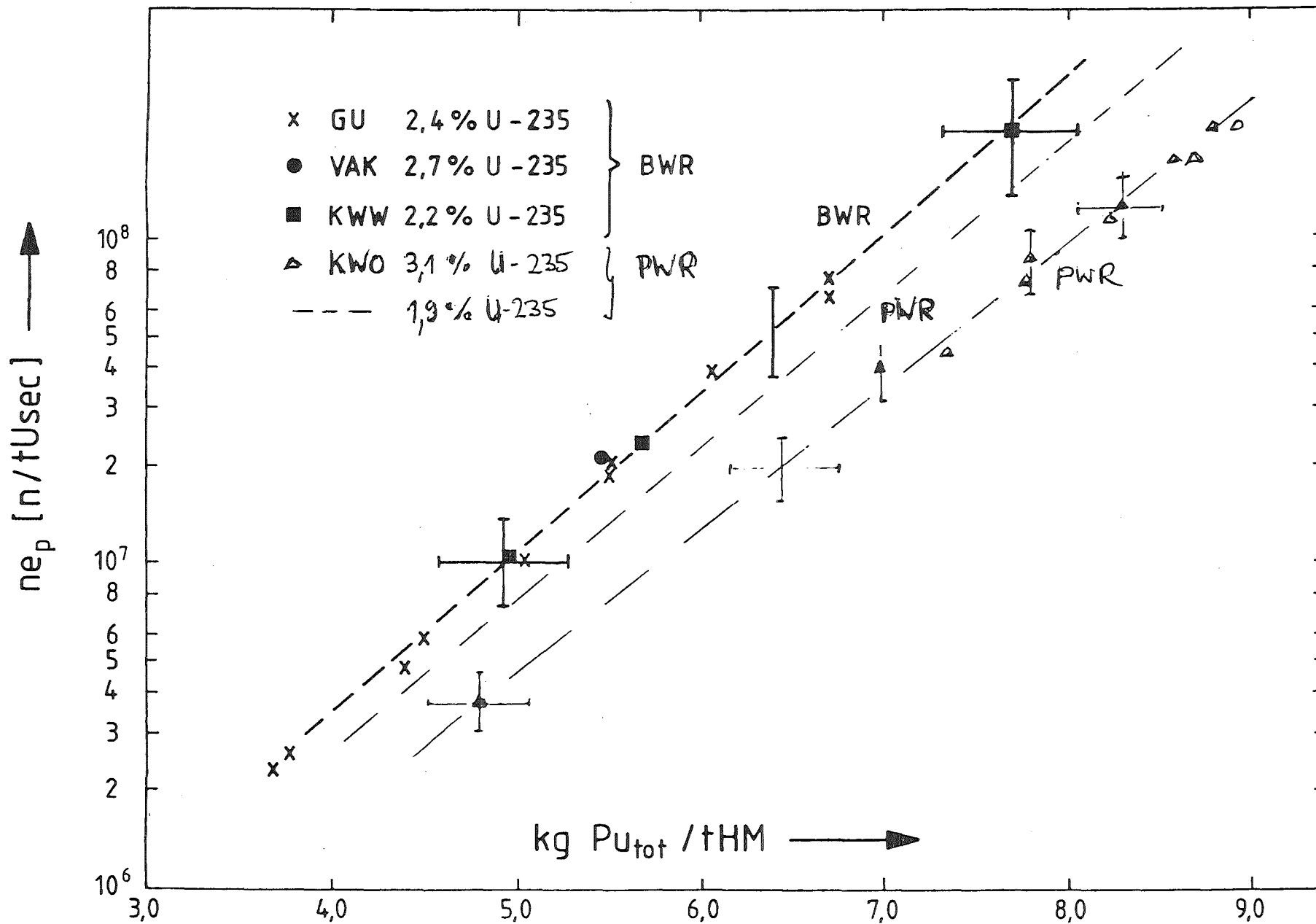
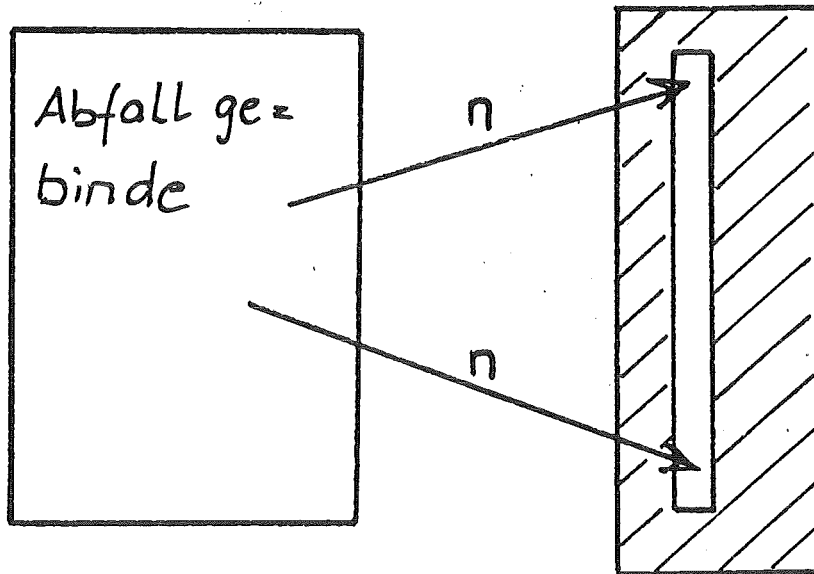


Abb.5 Neutronenemissionsrate als Funktion des Pu-gehalts in abgebrannten LWR Uran Brennelementen

Detektor in PE



$$q_{\text{tot}} = q_{\text{sp}} + q_{\alpha n}$$

Abb.6 Meßprinzip Faßmonitor passiv

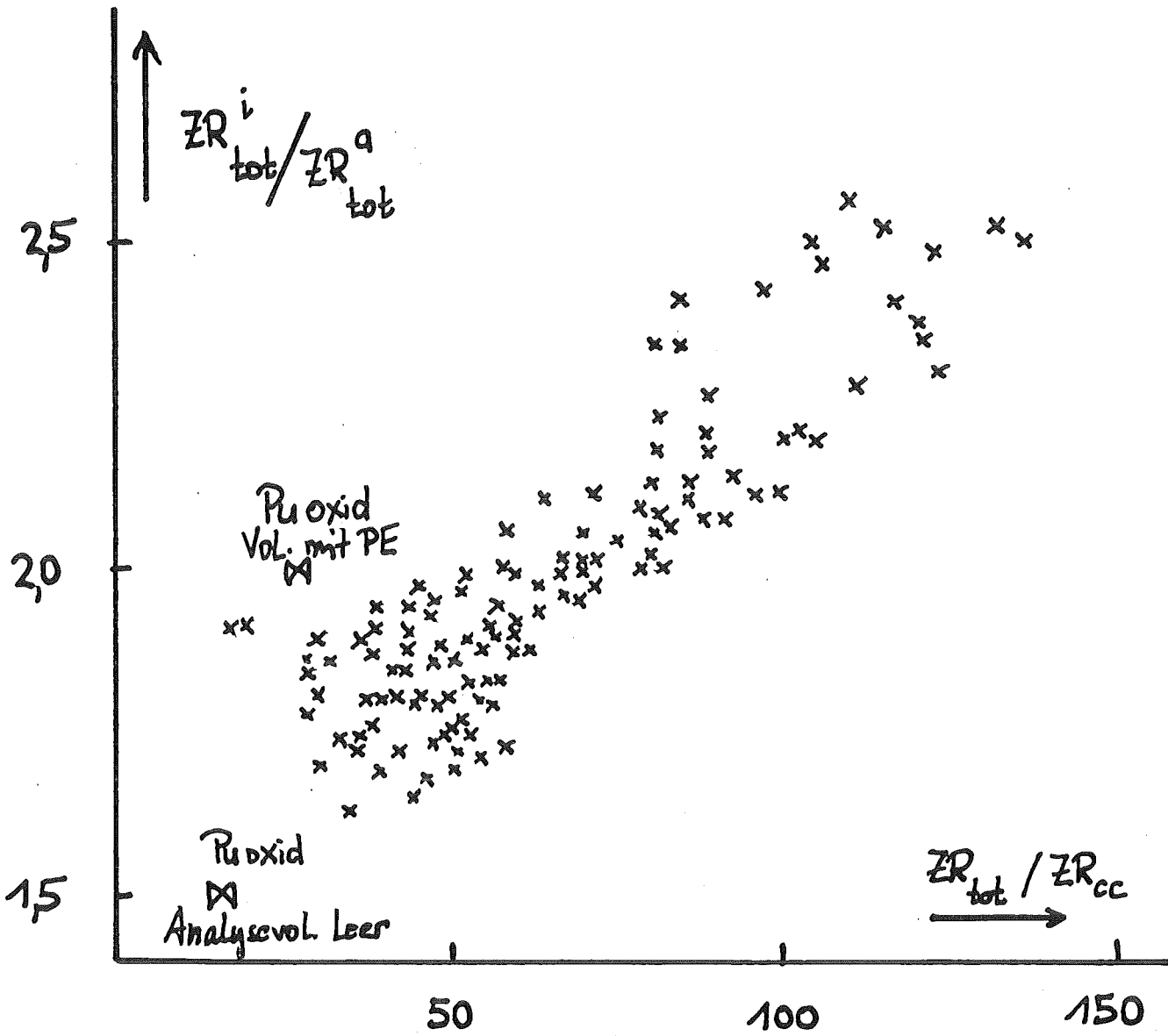


Abb.7: Variationsbereich des Zählratenverhältnisses  $ZR_{tot} / ZR_{cc}$  für  $\alpha$ -Wasteproben und Abhängigkeit des totalen Zählratenverhältnisses  $ZR_{tot}^i / ZR_{tot}^a$  von der Gebindematrix.  
Pu-oxid: Pu-Eichpräparat

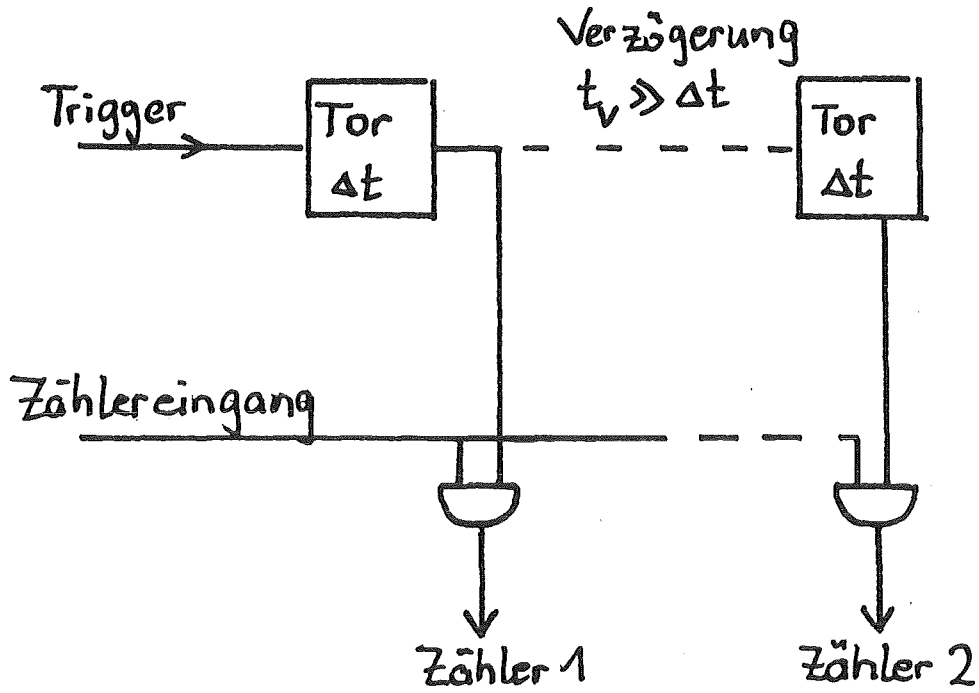


Abb. 8a Prinzip der Koinzidenzmessung konventionell

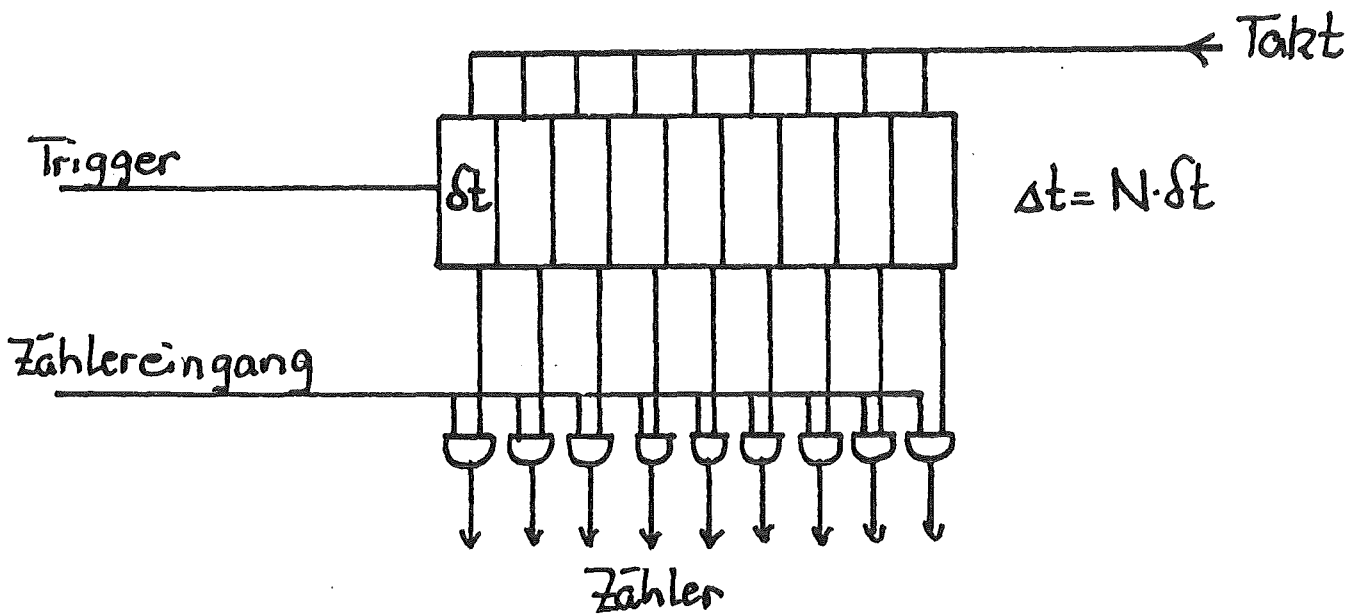


Abb. 8b Prinzip Schieberegister



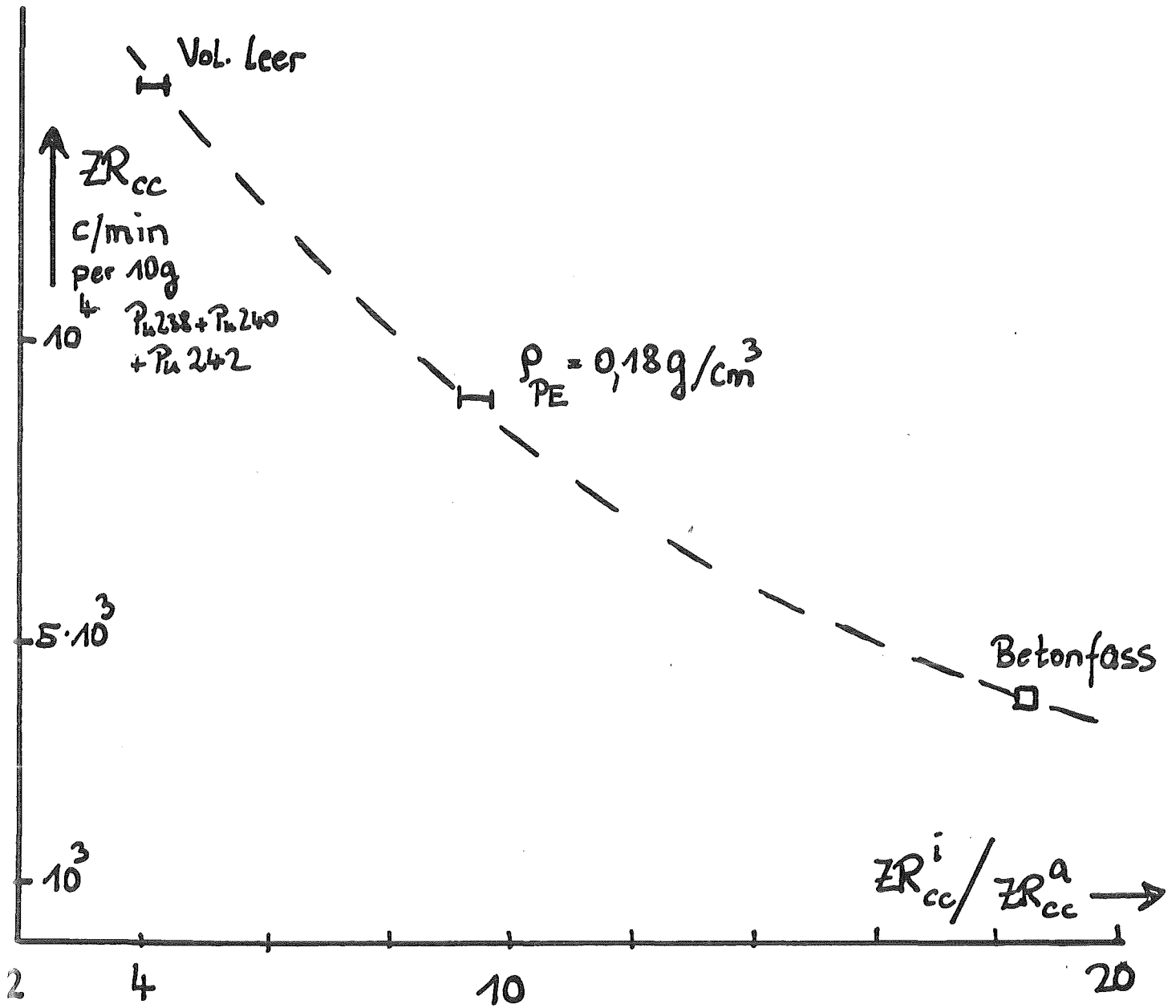


Abb.9: Beeinflussung der Koinzidenzzählrate  $ZR_{cc}$  durch Matrixeffekte und Korrektur über das Koinzidenzzählratenverhältnis  $ZR_{cc}^i / ZR_{cc}^a$  (i: innerer Ring; a: äußerer Ring) Empfindlichkeit der Anordnung  $\epsilon=21\%$ )

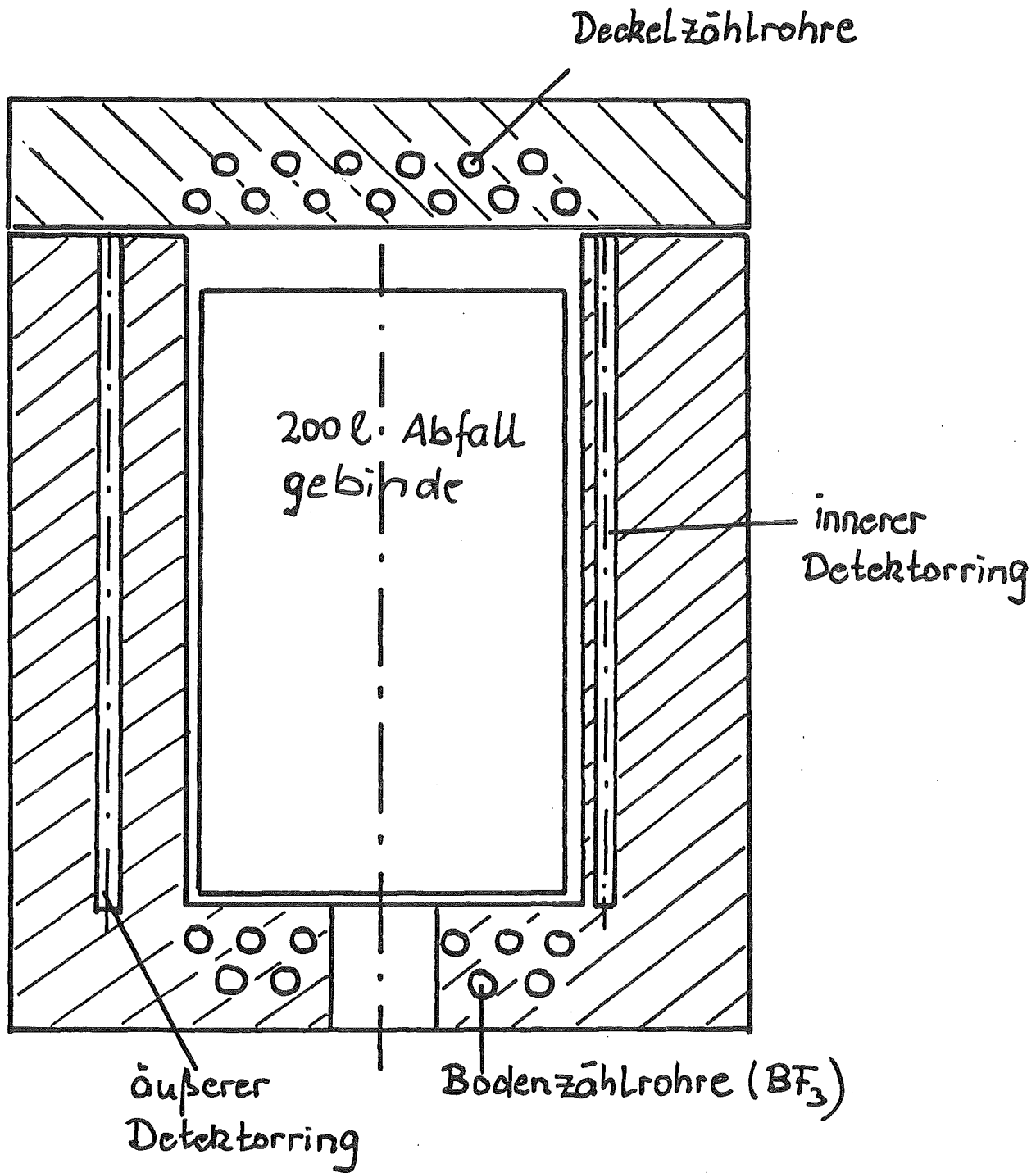


Abb.10: Faßmeßanlage schematisch  
insgesamt werden 92 BF<sub>3</sub> Zählrohre verwendet

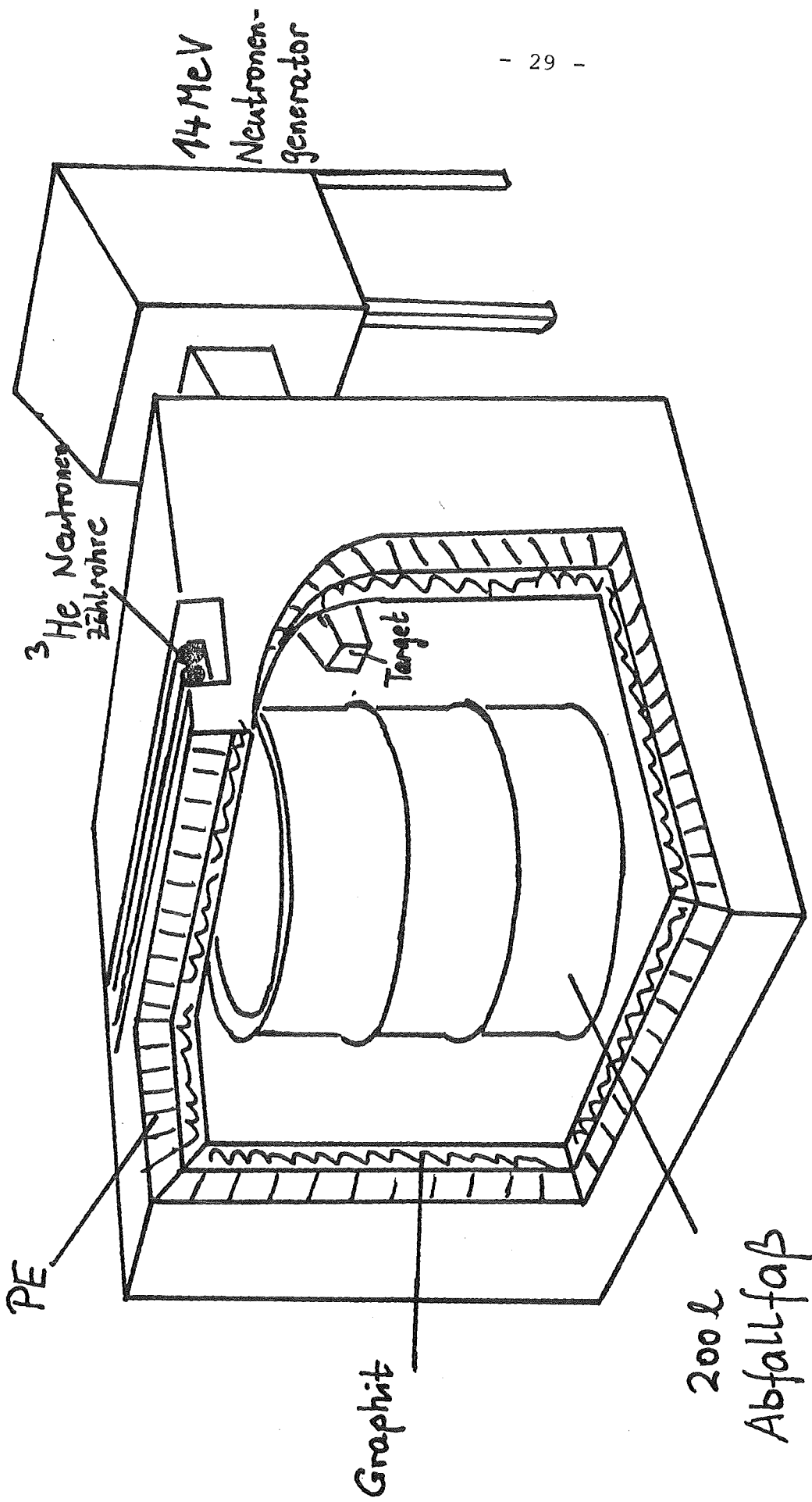


Abb.11: Anordnung gepulste Messung schematisch

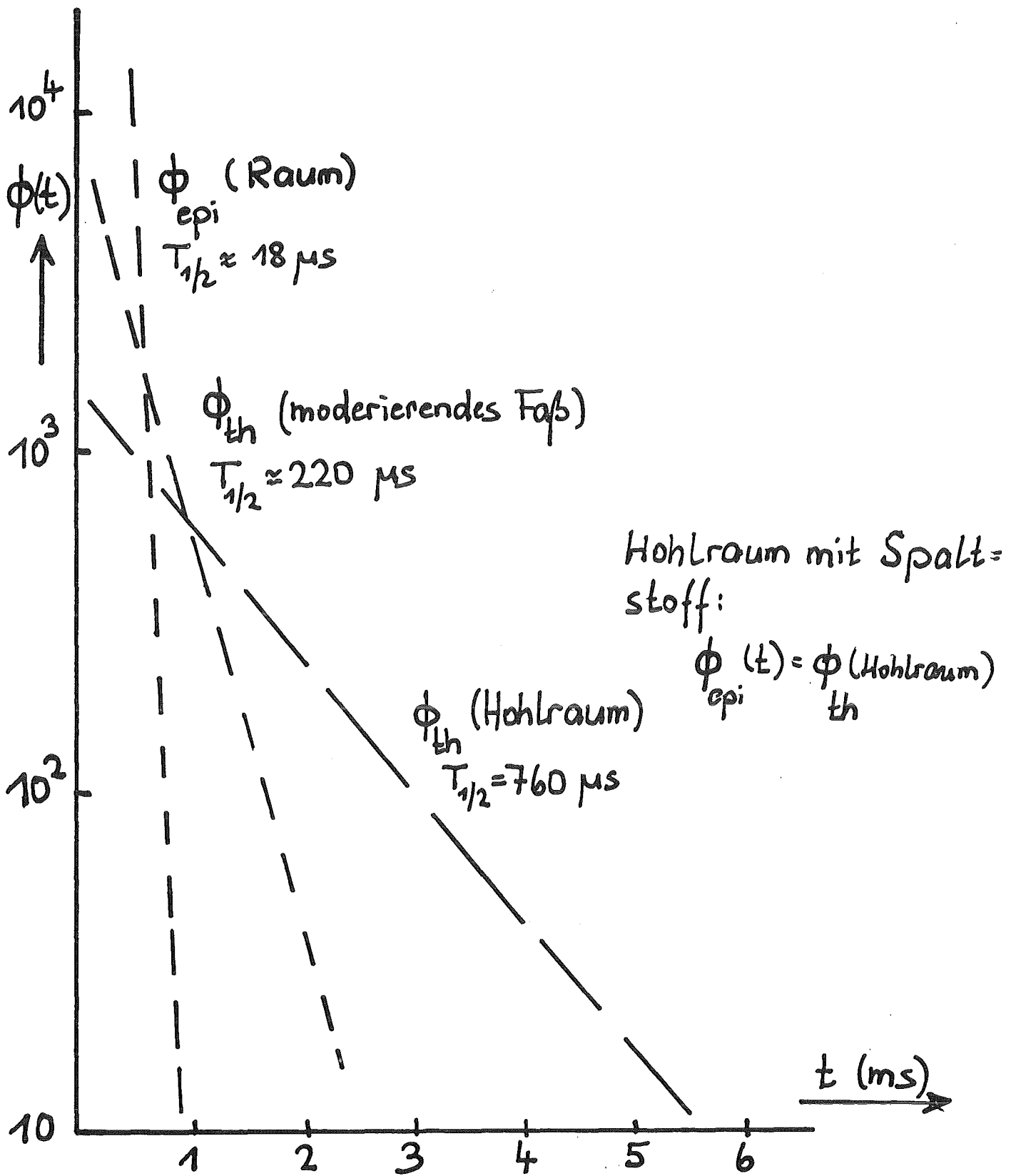


Abb.12: Zeitliche Antwort des Me\sssystems mit gepulster Neutronenquelle

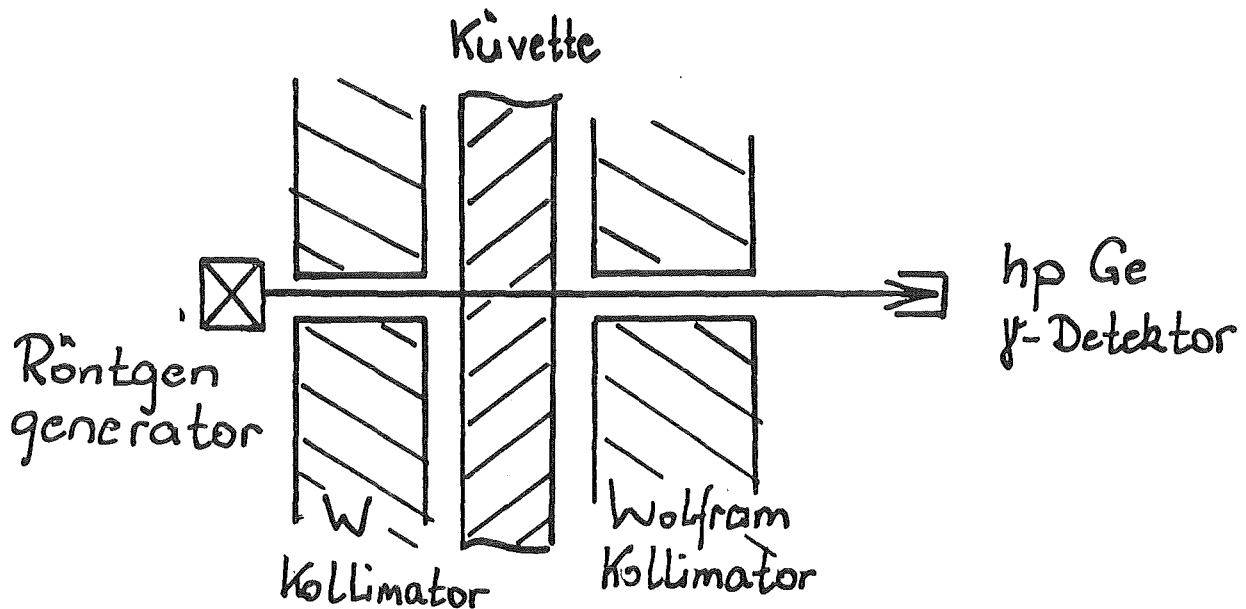


Abb.13: Prinzip der K-Kanten Absorptiometrie

Energie der K-Kante

U 115,6 keV

Pu 121,8 keV

K Röntgenfluoreszenz Linien

U  $K_{\alpha 1}$  98,43 keV

U  $K_{\alpha 2}$  94,65 "

Pu  $K_{\alpha 1}$  103,65 keV

Pu  $K_{\alpha 2}$  99,46 "

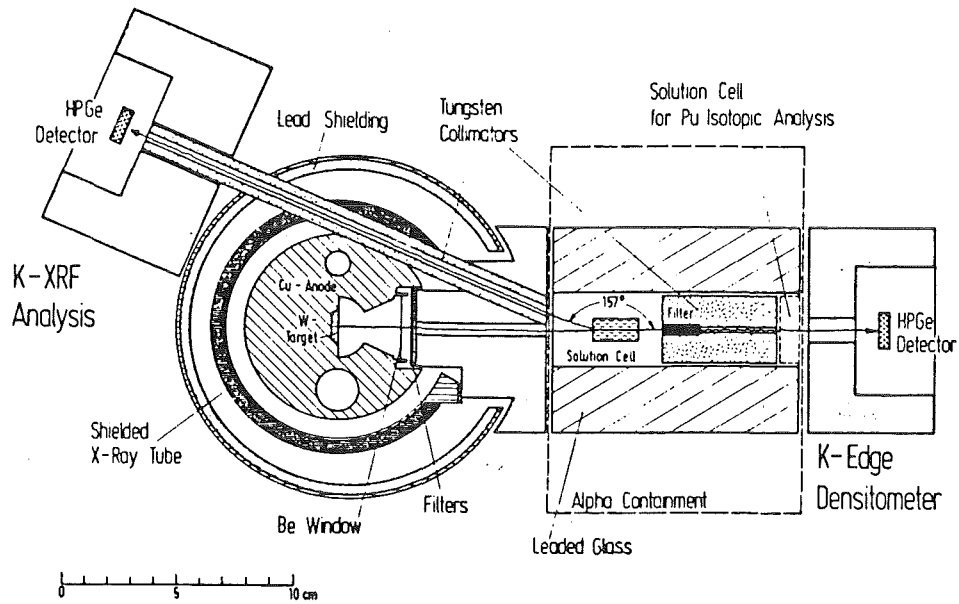


Abb.14: Schematischer Meßaufbau zur K-Kanten Absorptiometrie und zur K-RFA

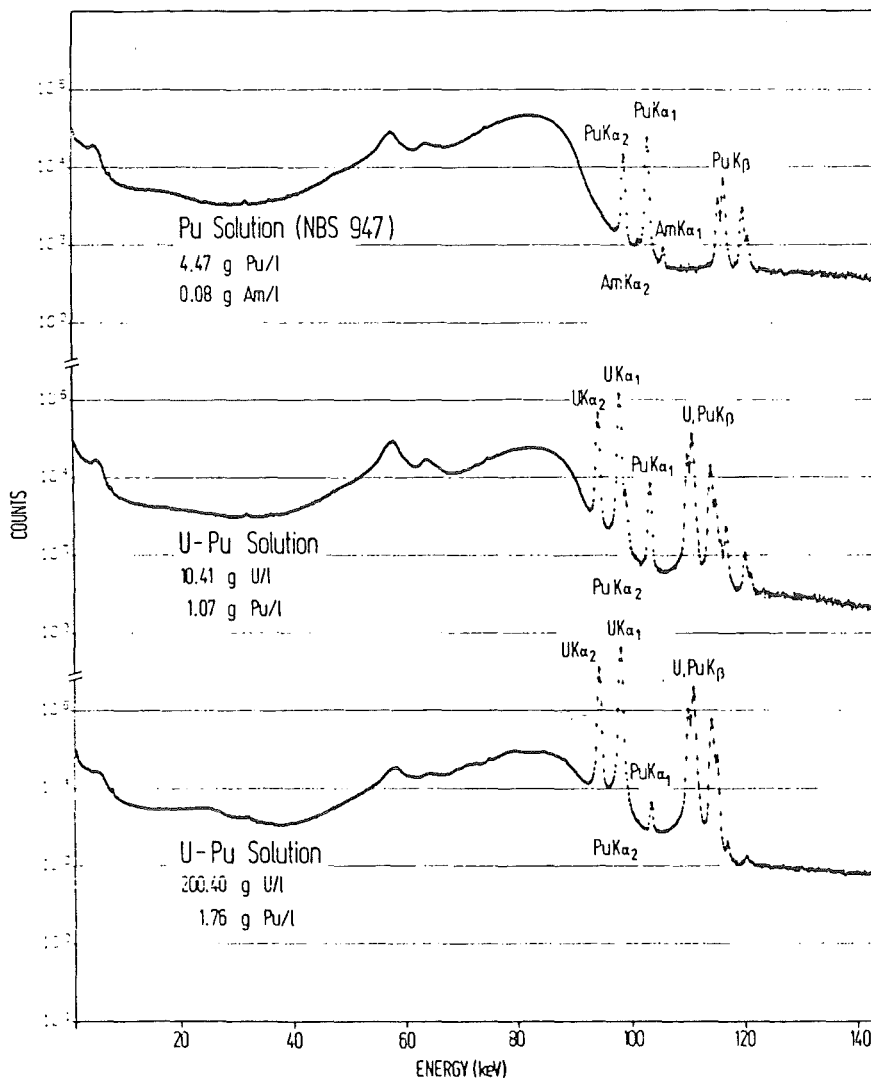
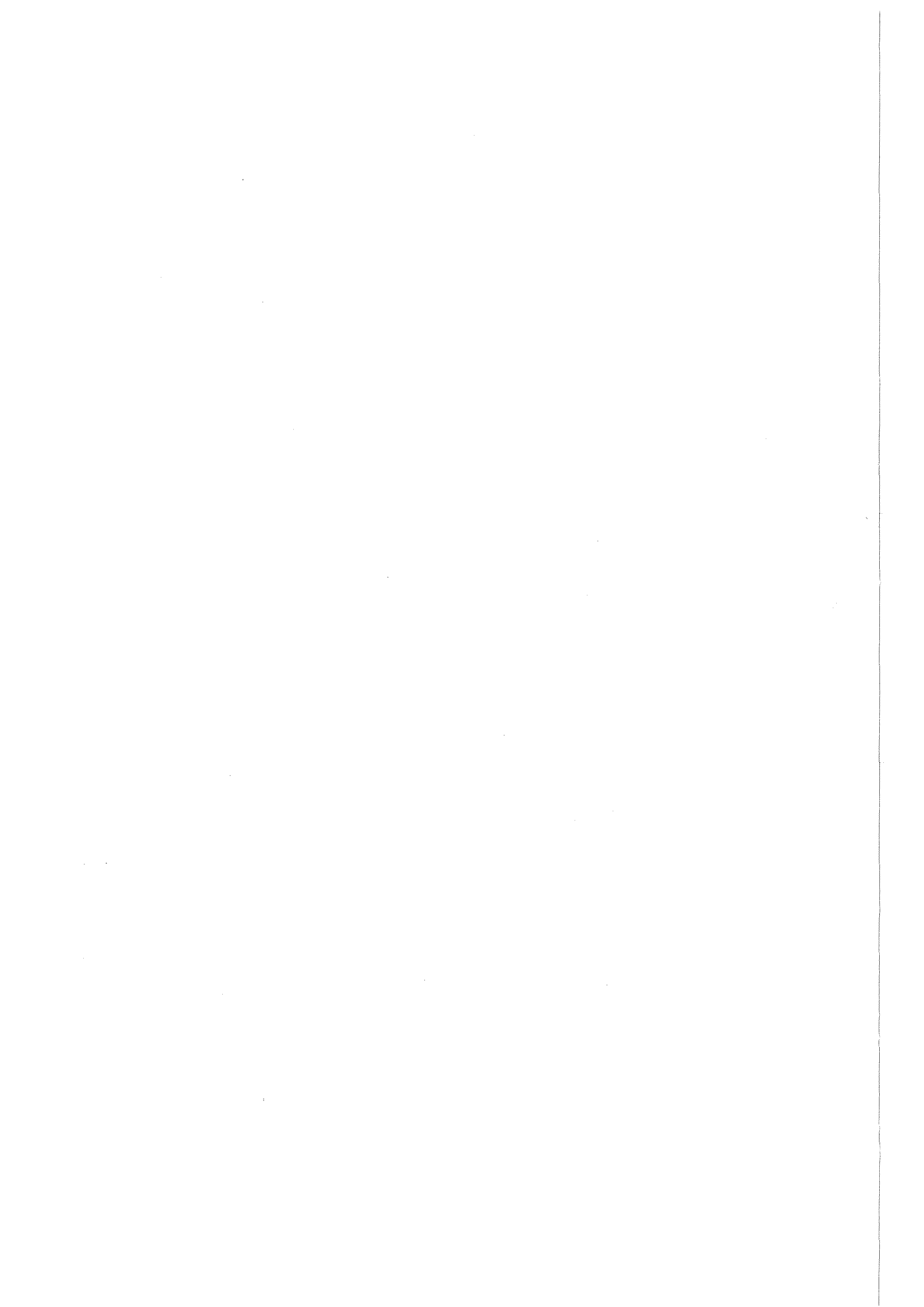


Abb.15: An U-Pu Lösungen gemessene K-RFA Spektren





PUREX-Prozeßanalytik

Dr. Ertel

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Heiße Chemie

### PUREX-PROZESSANALYTIK

Zwei Aspekte beherrschen die Plutonium-Analytik des PUREX-Prozesses:  
Schnelligkeit und Genauigkeit.

Analytische Schnelligkeit ist Voraussetzung zur Gewinnung aktueller Informationen über den Prozeßverlauf, zur rechtzeitigen Erkennung tendenzieller Abweichungen vom vorgegebenen Fließschema und zur Bewältigung großer Mengen von Analysenproben. Schnelligkeit in diesem Sinn orientiert sich an prozessualen Vorgaben, z.B. Verweil- und Füllzeiten, Fließgeschwindigkeiten usw.

Analytische Genauigkeit andererseits ist die Grundlage für Inventarbestimmungen (Prozeßökonomie, Spaltstoffflußkontrolle) und Qualitätskontrolle; sie orientiert sich an administrativen Vorgaben.

Im allgemeinen sind diese beiden Aspekte kaum auf einen gemeinsamen Nenner zu bringen. Man unterteilt deshalb aufgabengemäß in Prozeßanalytik und Materialbilanzanalytik. Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Inline-Instrumentierung versprechen jedoch eine Lösung dieses Kontrastes: Die Meßwerte sind prompt verfügbar und für aktuelle Inventarisierungen hinreichend genau. Praktische Erfahrungen liegen allerdings noch nicht vor und eine Wertung wäre deshalb an dieser Stelle verfrüht.

Die folgenden Ausführungen befassen sich mit Pu-Prozeßanalytik im traditionellen Sinn. Wir beschränken uns dabei auf die im IHCH seit langem angewandten Methoden und Arbeitstechniken und berichten auch über einschlägige Erfahrungen sowie beabsichtigte Neuerungen.

## PROZESSANALYTISCHE AUFGABEN

PUREX-Prozeßanalytik wird geprägt vom Arbeiten in Handschuhboxen und fernbedienten Heißen Zellen, ferner durch den Umgang mit Lösungsproben. Während letzteres aus analytischer Sicht eher vorteilhaft ist, entstehen infolge der erforderlichen Arbeitstechnik erhebliche Probleme (Fernbedienung, Geräte-Adaptierung, Kontaminationseffekte); sie sind der hauptsächliche Grund dafür, daß PUREX-Prozeßanalytik teuer sowie zeit- und personalaufwendig ist /1/.

Der PUREX-Prozeß (Fig.1) stellt im Hinblick auf das Verhalten von Plutonium eine ganze Reihe analytischer Aufgaben /2/:

### 1. Brennstoffauflösung

- + Kontrolle des Lösevorgangs (zeitlicher Konzentrationsverlauf, U/Pu-Verhältnis, Pu-Wertigkeit)
- + Pu-Eingangsanalyse (HAF)
- + Pu-Gehalt im Löserückstand bzw. Feedklärschlamm

### 2. Extraktion

- + Bestimmung der Pu-Beladung des HAP (Wertigkeit)
- + Pu-Gehalt im HAW (Wertigkeit, Polymer ?)
- + Pu-Akkumulation im Extraktor ?

### 3. U/Pu-Trennung

- + Pu-Konzentration in den Produkten BP und BU (Wertigkeit)
- + Pu-Front im Extraktor ?

### 4. Lösungsmittelwäsche

- + Pu-Verluste durch HDBP-Komplexierung

Schwerpunkte der Plutoniumanalytik sind also Methoden zur Element- und Isotopenanalyse, zur Bestimmung von Oxidationsstufen, sowie Verfahren zur Pu-Abtrennung von anderen Actinidenelementen, Spaltprodukten und ggf. Komplexbildnern.

Wir verwenden zur Elementbestimmung die Röntgenfluoreszenzanalyse und Alpha-spektrometrie, für Wertigkeitsbestimmungen spektralphotometrische Methoden und zur Pu-Abtrennung extraktive Verfahren (Fig.2).

Die Prozeßanalytik des Plutoniums umfaßt etwa neun Konzentrationsdekaden. Charakteristisch ist das Auftreten der Oxidationsstufen III, IV und VI mit Komplexbildungstendenzen  $IV > III \sim VI$ . Eine Besonderheit ist die Neigung von Pu(IV) zur (irreversiblen) Hydrolyse ("Pu-Polymer"), die bereits in deutlich sauren Lösungen auftritt und analytische Probleme heraufbeschwören kann.

## ANALYSENMETHODEN

### 1. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die strenge Element-Spezifität der Röntgenspektren, ihre zumindest bei den schweren Elementen gegebene Indifferenz gegenüber Oxidationszuständen und Isotopenzusammensetzungen, die Meßempfindlichkeit von Röntgenstrahlung (Nachweisgrenzen im ppm-Bereich, Dynamik über mehrere Konzentrationsdekaden) und die weitgehende Abwesenheit spektraler Interferenzen machen die Röntgenfluoreszenzanalyse zu einer nahezu idealen Analysenmethode für die Prozeßanalytik; hinzu kommt im gegebenen Fall die Tatsache, daß sich durch die Beugung der Meßstrahlung am (Analysator)Kristall andere Strahlungskomponenten ( $\beta, \gamma$ ) weitgehend eliminieren lassen.

Wir verwenden ein wellenlängendispersives Mehrkanalspektrometer (SIEMENS MRS 100) mit Bremsstrahlungsanregung der L-Serien, LiF (100)-Analysatorkristall, Szintillationsdetektor und Rechner-Auswertung der Meßergebnisse. Das Spektrometer

wurde durch Einbau einer Be-Folie in den Strahlengang so an eine Handschuhbox adaptiert, daß nur die Meßposition innerhalb des Boxenraums liegt. Alle anderen Teile des Instruments (Röhre, Goniometer, Detektoren, Elektronik) bleiben kontaminationsfrei und zugänglich für Wartungs- und Kontrollarbeiten.

Die RFA gestattet die Bestimmung der Pu-Gehalte organischer und wäßriger Prozeßlösungen von den höchsten Prozeßkonzentrationen bis in den ppm-Bereich, und zwar sowohl schnell und genau als auch ohne vorgeschaltete Trennungen und bei hohem  $\beta$ ,  $\gamma$ -Strahlungsniveau /3/.

Alle Proben werden in Gegenwart eines internen Th-Standards analysiert (Ratio-Methode); er kompensiert apparative Schwankungen und Matrixeffekte. Thorium wurde gewählt wegen seiner physikalischen und chemischen Ähnlichkeit zu Pu und U, wegen seiner Löslichkeit auch in Tributylphosphat/Alkan und weil Th kein PUREX-Element ist.

Je nach  $\beta$ ,  $\gamma$ -Level der Prozeßlösungen wenden wir entweder das konventionelle Lösungsverfahren oder eine Dünnschichtmethode an (Fig.3).

Beim Lösungsverfahren ( $\beta$ ,  $\gamma < 1$  Ci/l, Meßkonzentration 0,01 - 10 g/l) wird ein adäquates Aliquot auf 25 ml verdünnt und bei Sättigungsschichtdicke ( $> 12$  mm) gemessen /4/. Von hochaktiven Prozeßlösungen wird nach fernbedienter Aliquotierung nur ca. 1 Tropfen Analysenlösung auf ein Filterpapier ( $\emptyset$  ca. 20 mm) gegeben. Dieses Dünnschicht-Meßpräparat enthält wegen der geringen Substanzmenge auch nur wenig  $\beta$ ,  $\gamma$ -Aktivität, so daß es ohne besondere Abschirmung ausgemessen werden kann; die Bestimmungsgrenze dieser Methode liegt allerdings bei ca. 1 g Pu/l /5/.

Die Meßzeiten betragen im Routinebetrieb 40 - 100 sec bei Impulsraten von  $10^3$  -  $10^4$  pro Sekunde; die Meßgenauigkeit liegt bei 0,5 - 2% RSD.

Während die Meßprobenvorbereitung in unseren Labors weitgehend automatisiert wurde (Diluter, Probentransport usw.) und der Einsatz von Prozeßrechnern die Meßbereiche erheblich auszudehnen gestattete, blieben die Flüssigkeitsküvetten ein neuralgischer Punkt der RFA. Sie sind aus meßtechnischen Gründen mit dünnen Folienfenstern ausgerüstet, die durch Strahlungseinflüsse oder mechanisch leicht beschädigt werden können. Außerdem müssen diese Küvetten immer wieder gereinigt werden, so daß auch Crosskontaminationen nicht auszuschließen sind. Dies alles läßt sich durch Verwendung handelsüblicher Einweg-PAe-Flaschen als Meßküvetten vermeiden. Die Absorption der relativ harten Pu-L<sub>α</sub>-Strahlung in der ca. 1 mm starken PAe-Wandung hält sich in Grenzen, so daß weder Meßzeiten noch Meßgenauigkeiten wesentlich beeinflußt werden. Auch Crosskontaminationseffekte sind ausgeschlossen und die Kostenfrage löst sich im Verhältnis 3000 PAe-Flaschen = 1 Originalküvette.

## 2. Alphaspektrometrie

Die alphaspektrometrische Bestimmung niedriger Pu-Konzentrationen (< 0,1 g/l) ist eine der empfindlichsten Pu-Analysenmethoden überhaupt. Sie liefert aber im Gegensatz zur elementspezifischen chemischen Analytik lediglich nuklidspezifische Informationen, so daß zur Bestimmung elementarer Pu-Mengen deren Isotopenzusammensetzung bekannt sein muß. Fast alle PUREX-relevanten Pu-Isotope sind Alpha-Strahler mit hoher spezifischer Aktivität; ihre Zusammensetzung hängt u.a. vom Abbrand ab (Tab. 1, Fig.4).

Die Meßpräparate werden durch Eindampfen von 50 - 1000 µl auf Edelstahlplättchen hergestellt. Elektrolytisch deponierte Meßproben verwenden wir wegen der längeren Präparationszeit und wegen der Unsicherheit einer 100 %-igen Abscheidung (bei wechselnden Matrixeinflüssen) nur in Sonderfällen.

Die α-Messung erfolgt mittels Si-Oberflächensperrschichtdetektoren und Vielkanalanalysator mit automatischer Peakintegration. Die Spektren zeigen normalerweise

drei Peaks ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239/40}\text{Pu}$ ,  $^{241/42}\text{Pu}$ ), von denen der  $^{239/40}$ -Peak ausgewertet wird (Fig.5); eventuell vorhandene Störpeaks ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{242}\text{Cm}$ ) lassen sich leicht erkennen.

Falls Reinigungsoperationen erforderlich sind, bevorzugen wir die TTA-Extraktion.

Bei 10 Minuten Meßzeit erreichen wir eine Pu-Bestimmungsgrenze von ca. 1  $\mu\text{g/l}$ .

Wechselnde Pu-Isotopenzusammensetzungen in unseren Labors erschweren die Auswertung alphaspektrometrischer Messungen. Erforderlichenfalls werden empirische Pu-Standards verwendet oder durch alpha/gammaspektrometrische Analysen die betreffende Pu-Isotopenzusammensetzung ermittelt. In absehbarer Zeit werden wir einen automatischen Präparations- und Meßplatz in Betrieb nehmen, dessen Rechner auch eine Peakentfaltung von  $\alpha$ -Spektren ermöglicht und somit die Anwendungsbreite der Methode weiter ausdehnt.

### 3. Isotopenzusammensetzung

Die normalerweise für diesen Zweck angewandte Analysenmethode ist die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse. Sie ist aber für prozeßanalytische Zielsetzungen zu aufwendig.

Die Plutoniumisotope 238 - 241 emittieren (mit durchweg geringer Emissionswahrscheinlichkeit) niederenergetische Gammastrahlung (Tab.1 und Fig.6), die sich mit speziellen Detektoren relativ gut messen läßt. Auf diese Weise können ebenfalls Aussagen über die Pu-Isotopenzusammensetzung hergeleitet werden;  $^{242}\text{Pu}$  ist allerdings ein reiner  $\alpha$ -Strahler, dessen Atomanteil anderweitig ermittelt werden muß /6/.

Wir messen vorgereinigte Plutoniumlösungen (1 ml, TTA-Extraktion) mittels Ge-Halbleiterdetektoren und Vielkanalanalysator bei

43,5 keV	$^{238}\text{Pu}$
51,6	$^{239}\text{Pu}$
45,2	$^{240}\text{Pu}$
148,6	$^{241}\text{Pu}$

wobei die instrumentelle Eichung mit entsprechenden Pu-Isotopenstandards erfolgt /7/. Der  $^{242}\text{Pu}$ -Anteil läßt sich entweder alphaspektrometrisch oder - im Fall von LWR-Brennstoffen - aus einschlägigen Isotopenkorrelationen /6/ abschätzen.

#### 4. Trennverfahren

Plutonium muß gelegentlich von störenden Komponenten quantitativ abgetrennt werden. Wir bevorzugen dafür die Extraktion von Pu(IV) in 0,5 M TTA/Xylol, deren hoher Verteilungskoeffizient und deren Spezifität schon bei einstufigen Verfahren ausgezeichnete Trennungen von Spaltprodukten und Actinidenelementen ermöglicht (Tab.2, /8/).

Als  $\beta$ -Diketon zeigt Thenoyltrifluoraceton (TTA) eine ausgeprägte Keto/Enol-Tautomerie. Nur das Enolat-Ion bildet (vorzugsweise mit vierwertigen Kationen) stabile Komplexverbindungen (Fig.7, /9/). Der Stoffübergang ist wegen der Eigenheit dieses Systems langsam, d.h. die quantitative Extraktion benötigt selbst unter optimalen Bedingungen relativ lange Zeit. Ferner ist das Extraktionsverhalten der Species wegen des starken  $\text{H}^+$ -Einflusses der Chelatbildung extrem abhängig von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration (Tab.2).

Zur quantitativen Abtrennung muß Pu vierwertig vorliegen. Das ist durch einen vorangehenden Redoxzyklus leicht zu erreichen. Wir konditionieren auf 1 M  $\text{HNO}_3$  und maximal 1 mg Pu und führen die Extraktion in Einwegflaschen auf dem Laborrüttler aus (15 Minuten). Nach der Phasentrennung wird in 8 M  $\text{HNO}_3$  zurückextrahiert, was eine zusätzliche Dekontamination von Störkomponenten (Zr) bewirkt. Wir erzielen bei einmaliger Extraktion/Rückextraktion Trennfaktoren  $> 10^3$  und vermeiden durch die Einweg-Technik Crosskontaminationen.



Unter gewissen Voraussetzungen kann die TTA-Extraktion so gestaltet werden, daß sich Aussagen über das Vorliegen hydroxidischer Pu-Verbindungen (Pu-Polymer) machen lassen; man nutzt dabei die Tatsache, daß derartige Teilchen nicht extrahierbar sind.

## 5. Oxidationsstufen

In der prozeßanalytischen Praxis werden zur Bestimmung von Pu-Oxidationsstufen hauptsächlich spektralphotometrische Methoden angewandt. Daneben macht man gelegentlich auch Gebrauch von successiv ausgeführten TTA-Extraktionen in Kombination mit alphaspektrometrischen Pu-Bestimmungen.

Die Pu-Oxidationsstufen III, IV und VI lassen sich infolge der Eigenfärbung entsprechender Nitratokomplexe (mit moderaten Extinktionskoeffizienten) spektralphotometrisch /10,11/ bestimmen, wenn Konzentrationen  $> 0,1$  g/l vorliegen; nur das stärker gefärbte  $\text{PuO}_2^{2+}$  kann noch empfindlicher gemessen werden. Die Lage der Absorptionspeaks und ihre charakteristischen Extinktionskoeffizienten lassen sich aus Fig.8 entnehmen. Zu beachten ist die mitunter starke  $\text{HNO}_3$ -Abhängigkeit der  $\epsilon$ -Werte infolge Bildung verschiedener Nitratokomplexe einer einzigen Oxidationsstufe; sie erfordert im allgemeinen eine zusätzliche  $\text{H}^+$ -Bestimmung in der Meßlösung und entsprechende Berücksichtigung bei der Auswertung der photometrischen Meßdaten.

Auch die Schärfe der Pu(VI)-Absorptionsbande bei 831 nm stellt an das spektrale Auflösungsvermögen des Photometers hohe Anforderungen.

Ein prinzipieller Vorteil der spektralphotometrischen Wertigkeitsbestimmung besteht darin, daß die Analyse keine Beeinflussung eventuell vorhandener Wertigkeitsgleichgewichte in der Meßlösung befürchten läßt. Die erwähnte extraktive Auftrennung verschiedener Pu-Oxidationsstufen mit TTA besitzt diesen Vorzug nicht, gestattet aber wesentlich empfindlichere Bestimmungen, so daß beispielsweise auch im Spurenbereich (HAW-Analyse) gearbeitet werden kann. Die Extraktionsmethode /12/ beinhaltet folgende Teilschritte (an derselben Lösung):

- 1) Säure-Konditionierung und Extraktion von Pu(IV)  
nebst  $\alpha$ -Analyse
- 2) Oxidation Pu(III)  $\longrightarrow$  Pu(IV) mit Vanadat und  
Schritt 1
- 3) Reduktion Pu(VI)  $\longrightarrow$  Pu(IV) mit Fe(II) und  $\text{NO}_2^-$   
sowie Schritt 1

Die photometrischen Messungen werden in unserem Labor mit Hilfe eines an eine Handschuhbox adaptierten Spektrometers ausgeführt, wobei nur der Küvettenraum integriert ist. Wir verwenden 1 cm-Küvetten und werten die Messungen unter Anwendung eines speziellen Rechenprogramms aus, das die  $\text{HNO}_3$ -Abhängigkeit der Extinktionen mit einer Matrix von Einzelfunktionen berücksichtigt /10/. Diese Messungen sind vorerst nur an Lösungen geringer  $\beta$ ,  $\gamma$ -Aktivität möglich.

Französischen Angaben /13/ zufolge, wird dort Pu(VI) auch in hochaktiven Dissolverlösungen spektralphotometrisch bestimmt. Die Lösung wird durch abgeschirmte Kapillarrohre aus einer Heißen Zelle herausgeführt und in einer Durchflußküvette analysiert; dabei dient Nd als photometrischer interner Standard.

In den USA /11, 14/ arbeiten verschiedene Labors an der Anwendung von Lichtleitern (z.T. in Verbindung mit LASER-Licht, "Optroden-Technik") zur spektralphotometrischen Bestimmung von Pu-Oxidationsstufen in hochaktiven Prozeßlösungen.

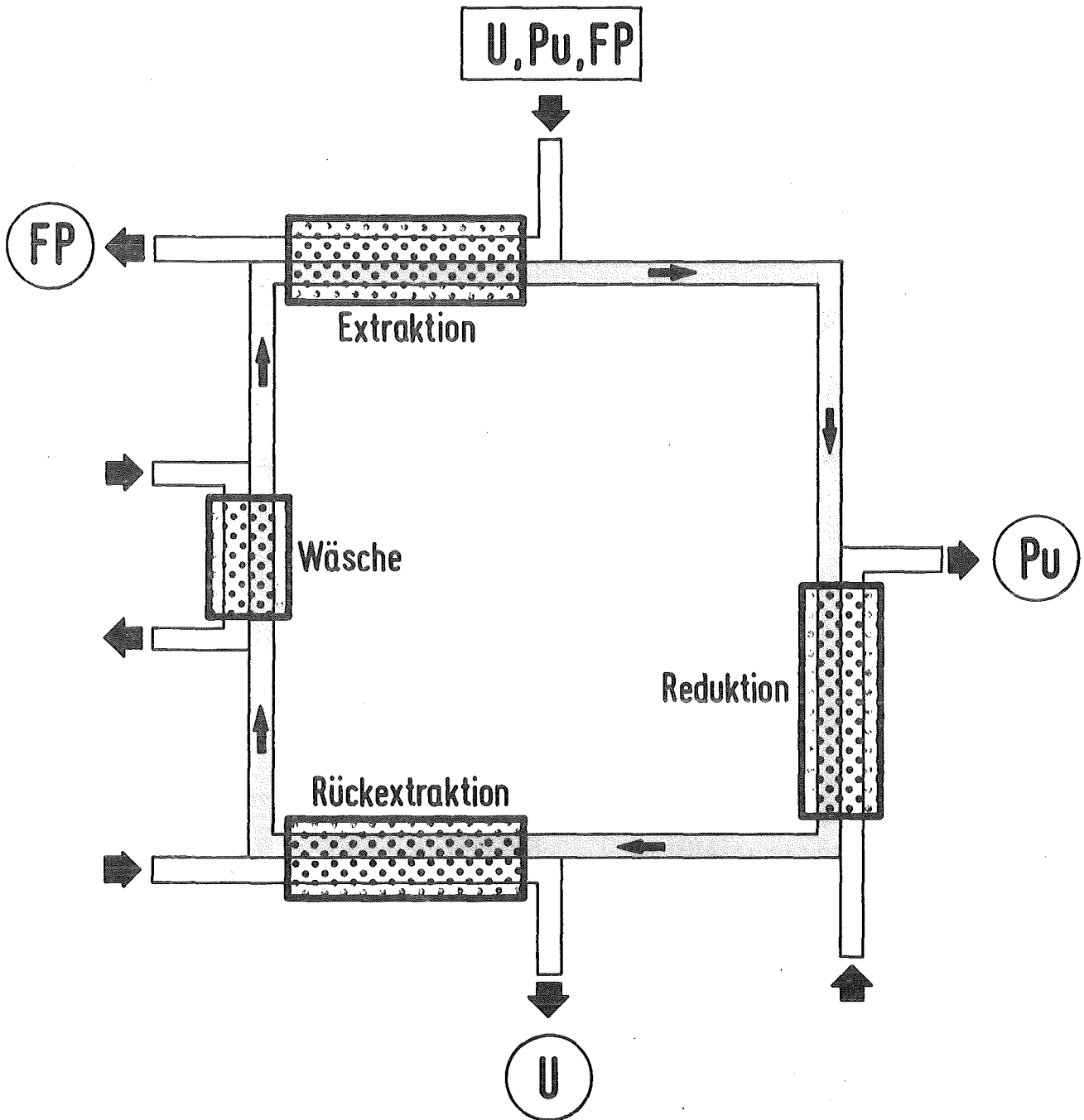
REFERENZEN

- / 1/ D. Ertel, KfK-Bericht 3290 (1982)
- / 2/ F. Baumgärtner, D. Ertel, J. Radioanalyt. Chem. 58 (1980) 11
- / 3/ A.v.Baeckmann, D. Ertel, J. Neuber  
Adv. X-Ray Analysis, Vol. 18 (1972)
- / 4/ D. Ertel, J. Radioanalyt. Chem. 2 (1969) 205
- / 5/ D. Ertel, W. Wettstein, KfK-Bericht 1121 (1970)
- / 6/ R. Gunnik, UCRL-52 879 (1980)
- / 7/ P. Dressler, D. Ertel, KfK-Bericht 2727 (1979)
- / 8/ R.A. Schneider, K.M. Harmon, HW-53 368 (1961)
- / 9/ D. Savage, Nd-R-379 (D) (1980)
- / 10/ H. Schmieder, E. Kuhn, Chem. Ing.-Technik 44 (1972) 104
- / 11/ D.T. Bostick et al., Proc. 25th Conf. on Analyt. Chem. in Energy  
Technology, Gatlinburg/Tenn., Oct. 1981
- / 12/ D.J. Savage, J.L. Drummond, Proc. IAEA-Symp. on Analyt. Methods  
in the Nuclear Fuel Cycle, Vienna 1971
- / 13/ M.C. Bouzou, A.A. Brutus, NBS Spec. Publ. 582 (1980) 497
- / 14/ T. Hirschfeld, ACS Nat. Meeting, Kansas City/Miss., Sept. 1982

TABELLEN UND ABBILDUNGEN

- Fig.1 PUREX-Schema
- Fig.2 Pu-Analysenmethoden im IHCH
- Fig.3 RFA-Methoden im IHCH
- Fig.4 Pu-Isotopenzusammensetzung als Abbrand-Funktion
- Fig.5 Alphaspektrum von Pu-Eindampfpräparaten
- Fig.6 Gammaspektrum von Plutonium
- Fig.7 TTA-Komplexbildung
- Fig.8 UV/VIS-Spektrum von Plutoniumlösungen

- Tab.1 Nukleare Eigenschaften von Pu-Isotopen
- Tab.2 TTA-Verteilungskoeffizienten

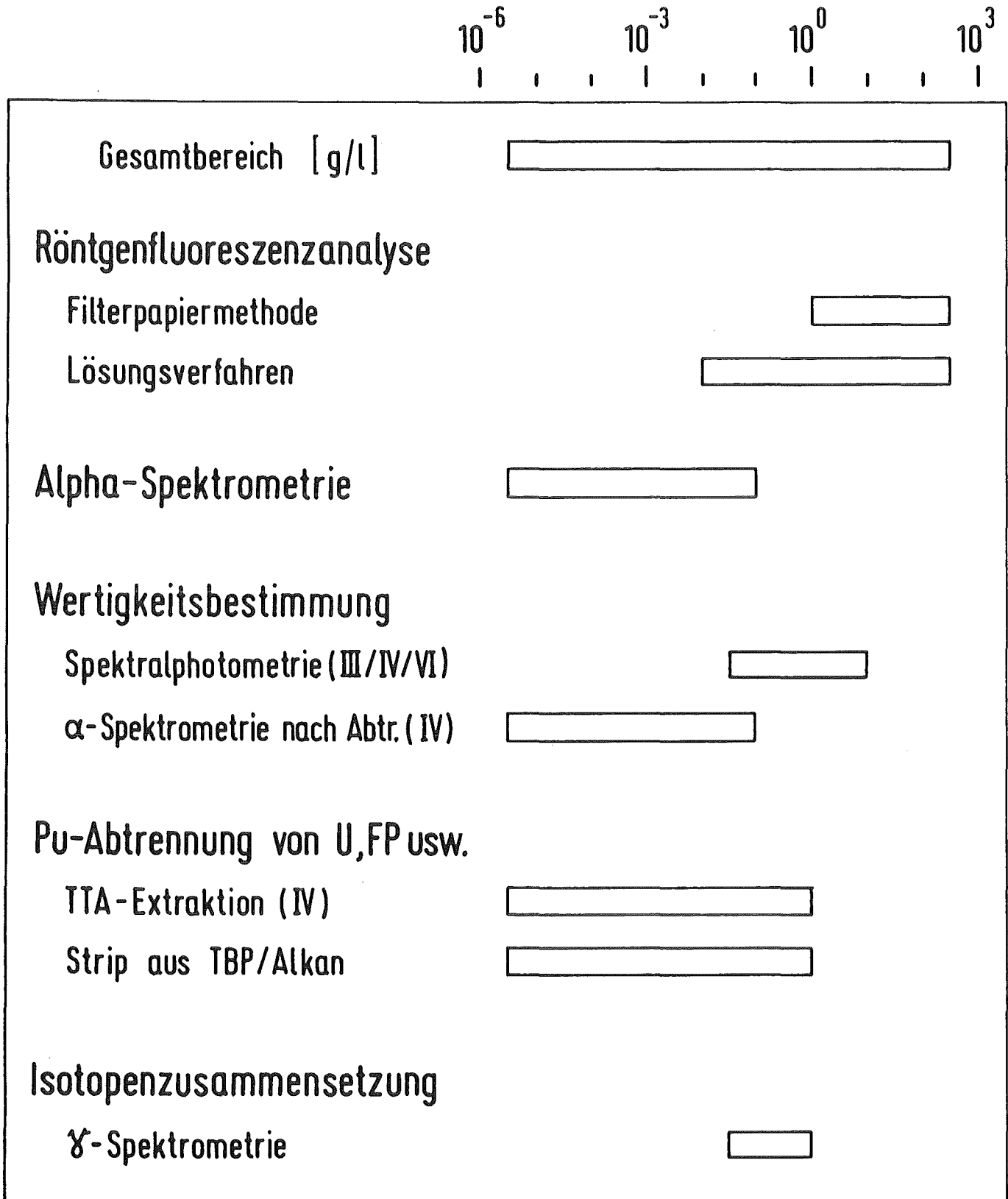


PUREX-Prinzip

Fig. 1

Fig. 2

## Analysenmethoden für Plutonium



RFM - Methoden im IHCH

Niedrigaktive Prozeßlösungen

Hochaktive Prozeßlösungen

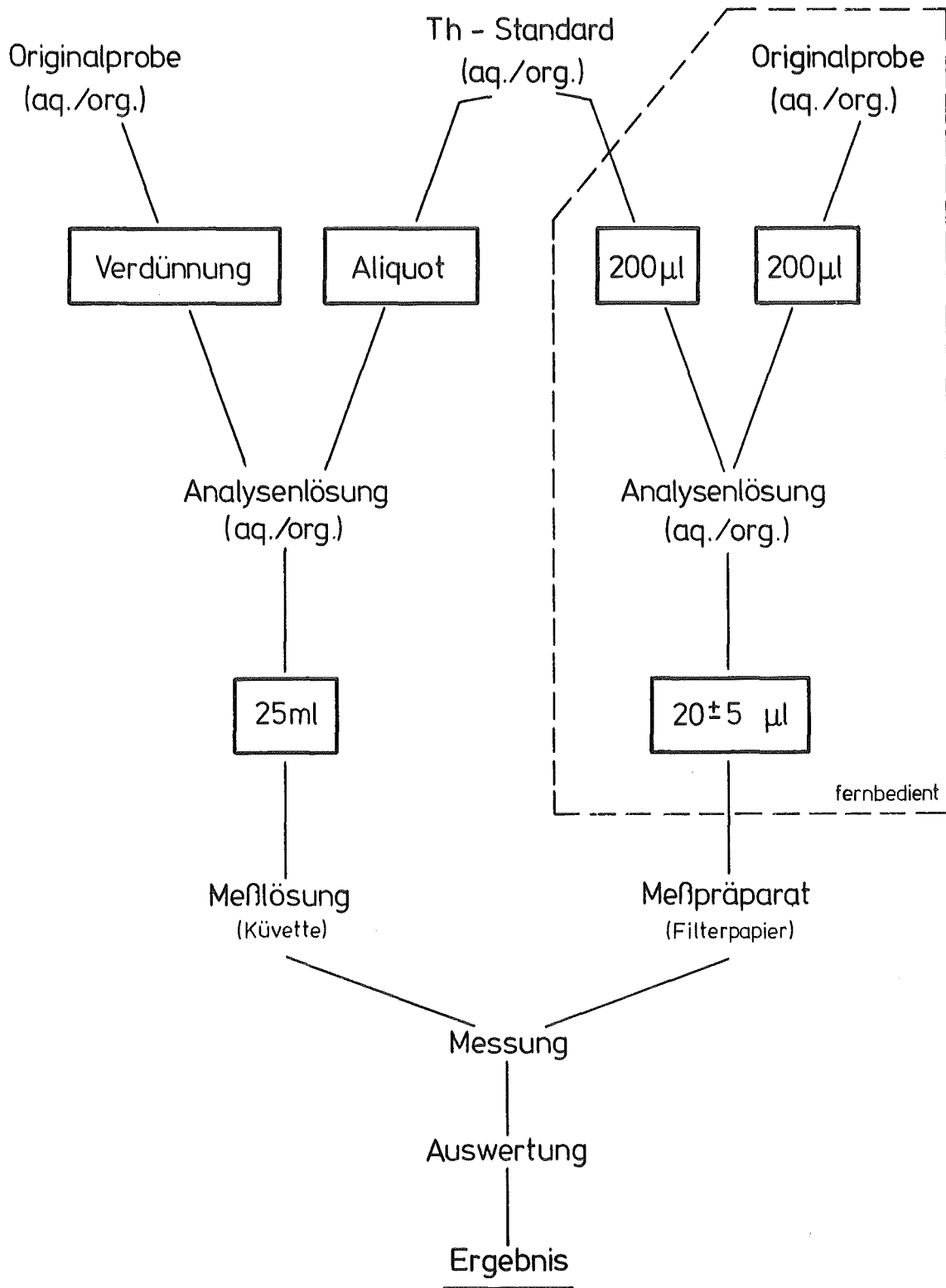
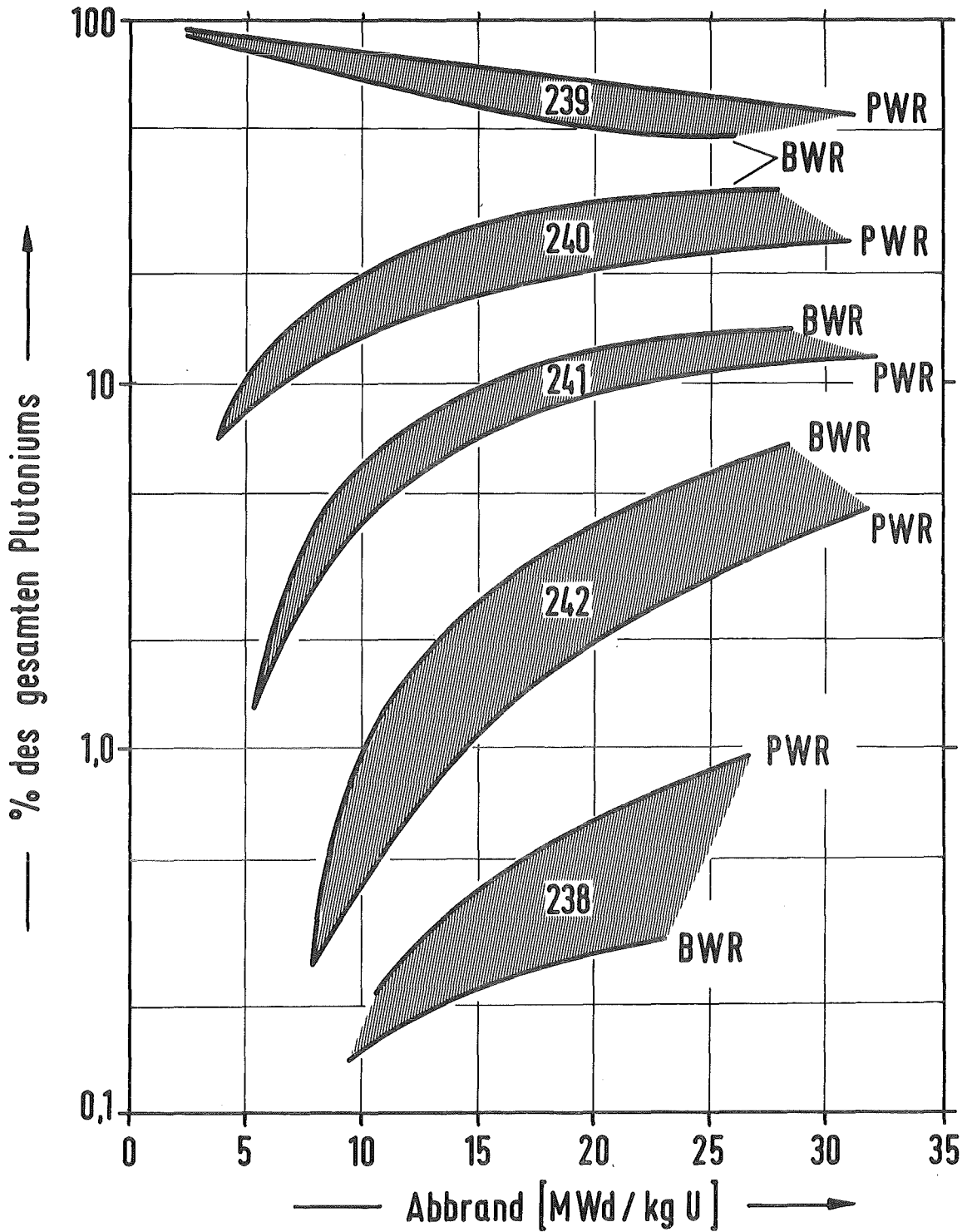


Fig. 3

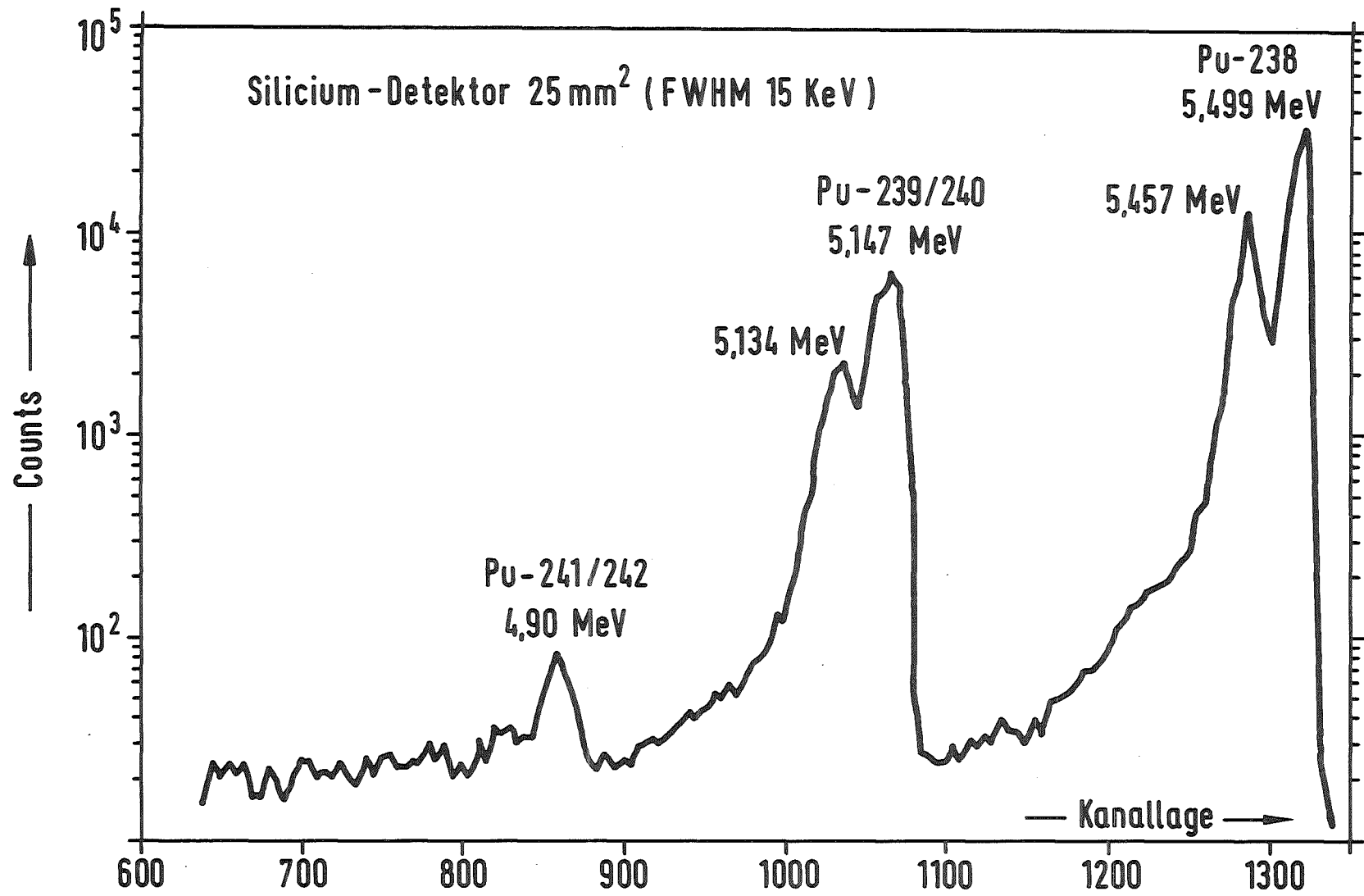


IHCH

## Isotopenzusammensetzung von Plutonium aus Leichtwasserreaktoren

Fig. 4

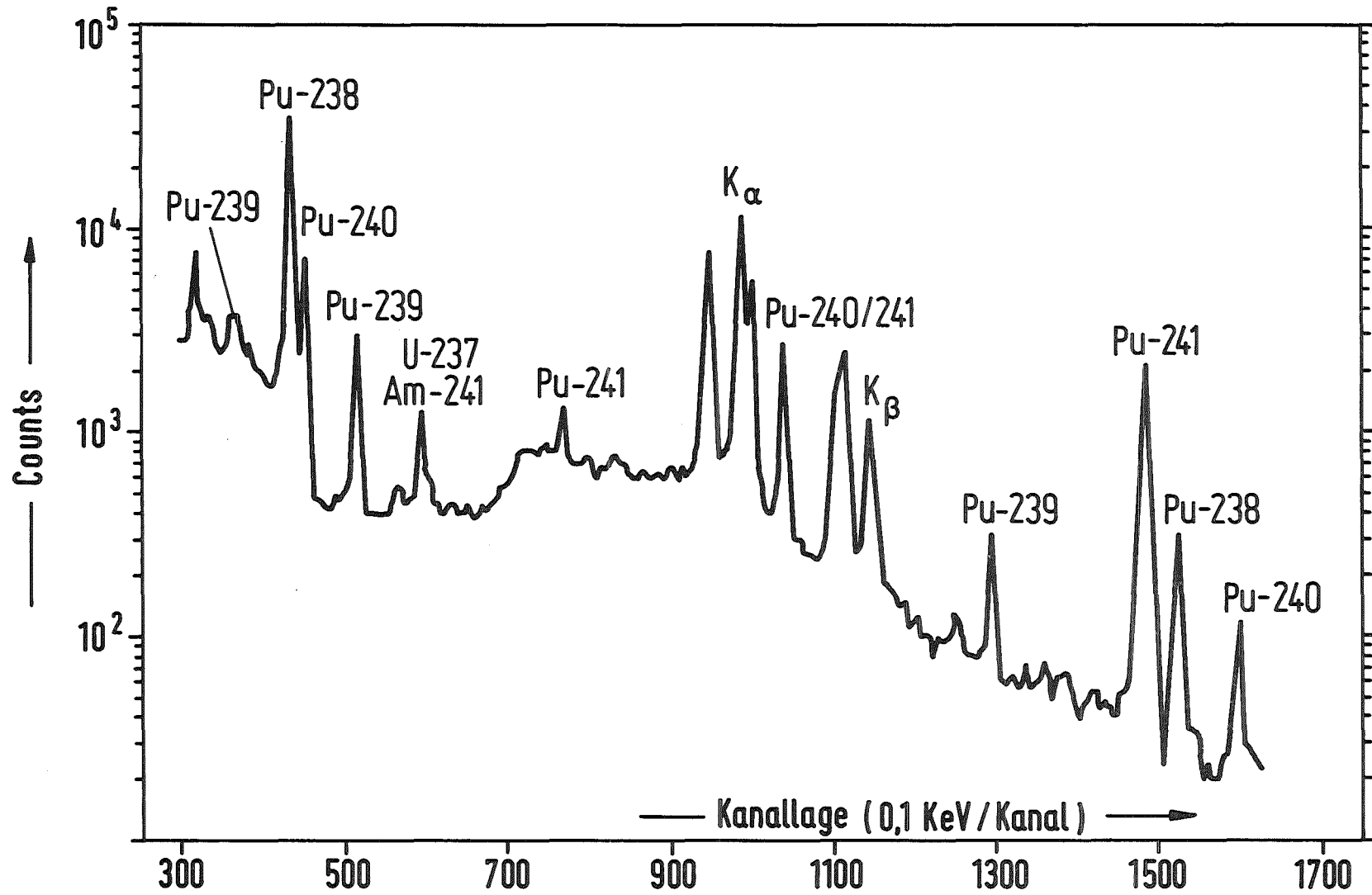




INCH

Fig. 5

# α-Spektrum von Plutonium

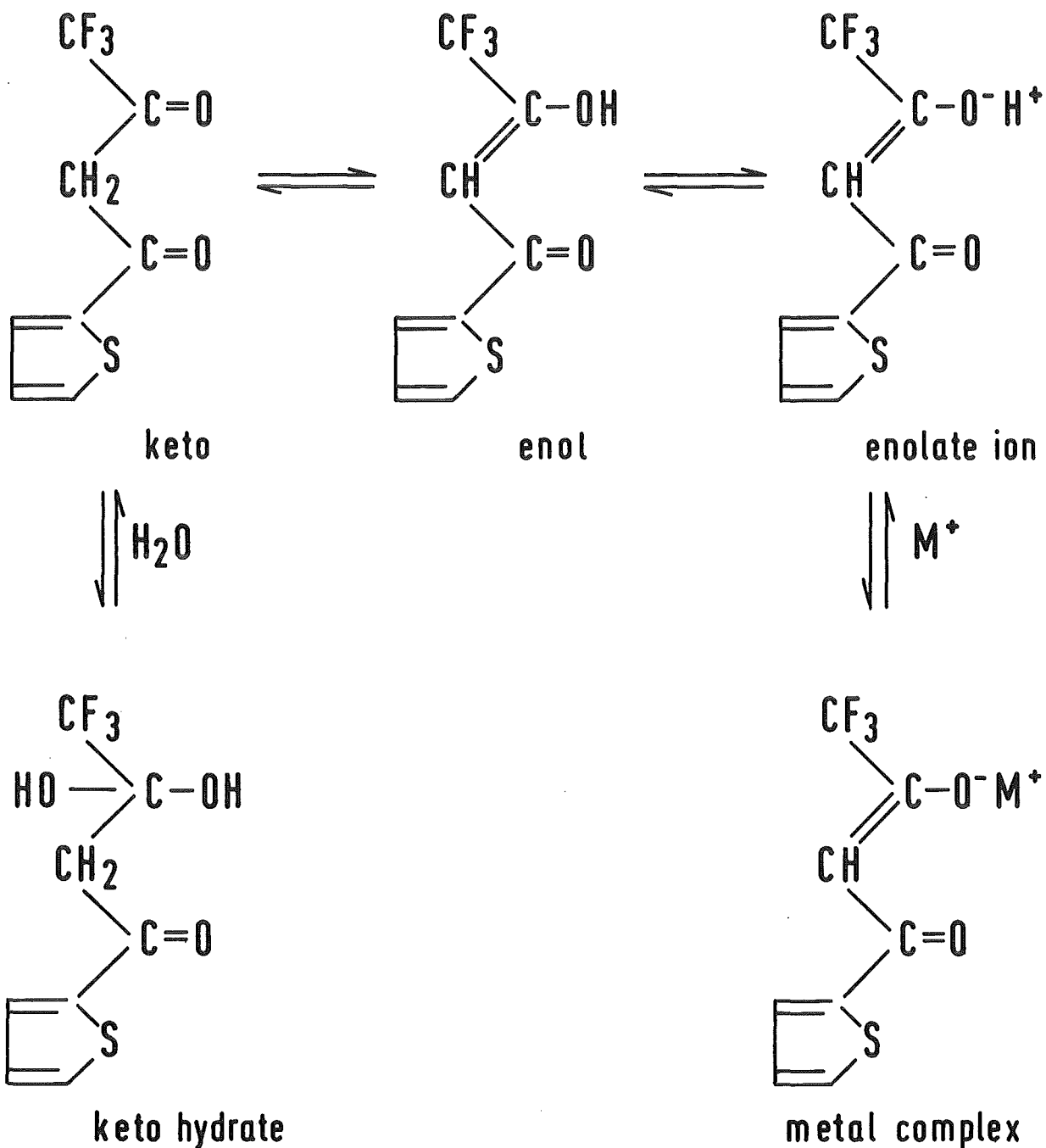


# $\gamma$ -Spektrum von Plutonium

Fig. 6

Fig. 7

# TTA COMPLEX FORMATION



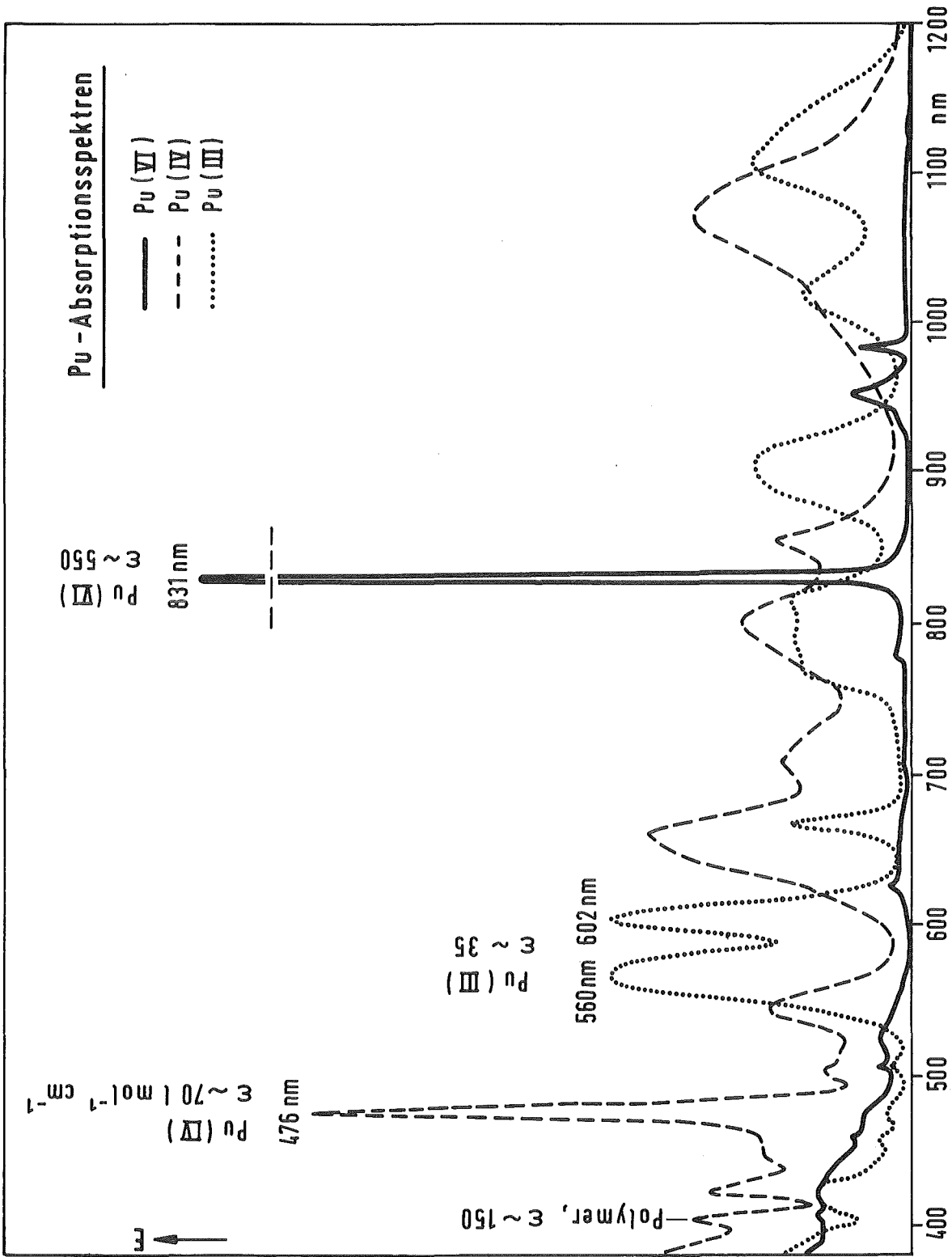


Fig. 8

Tabelle 1: Nukleare Eigenschaften von Plutoniumisotopen

( $\epsilon$  = Emissionswahrscheinlichkeit in %)

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

Tab. 2

Species	$E_a^0, 1M HNO_3$	$E_a^0, 8M HNO_3$
Np (IV)	$1 \cdot 10^4$	$< 10^{-2}$
Np (V)	$< 5 \cdot 10^{-4}$	
Np (VI)	$< 1 \cdot 10^{-3}$	
Pu (III)	$3 \cdot 10^{-6}$	
Pu (IV)	$2 \cdot 10^4$	
Pu (VI)	$4 \cdot 10^{-3}$	
U (IV)	$9 \cdot 10^2$	
U (VI)	$3 \cdot 10^{-5}$	
Am(III)	$6 \cdot 10^{-9}$	
Fe (II)	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$\sim 2$
Fe (III)	$\sim 4 \cdot 10^2$	
Ce(III)	$1 \cdot 10^{-5}$	
Ce (IV)	$1 \cdot 10^3$	
Zr (IV)	$1 \cdot 10^7$	
Nb (V)	$\sim 0,4$	
		250
		$< 10^{-4}$

Die genaue Bestimmung von Pu am Ein-  
und Ausgang der Wiederaufarbeitungs-  
anlage

R. Berg

Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe  
Betriebsgesellschaft mbH

## Die genaue Bestimmung von Pu am Ein- und Ausgang der Wiederaufarbeitungsanlage

---

### 1. Einleitung

Der genauen Bestimmung von Pu am Ein- und Ausgang der WA wird große Bedeutung beigemessen.

Diese Bestimmungen haben sicherheitstechnische, ökonomische und politische Relevanz, so daß ein Aufwand ohne Gleichen an diesen Stellen angesetzt wird.

Im folgenden wird eine Übersicht über diese Bestimmungen nach dem Stand der Technik gegeben.

### 2. Die Bestimmung von Pu am Eingang

#### 2.1 Die Probenahme

Die Vorgeschichte jeder Probe muß dem Analytiker bekannt sein, weil er allgemein ohne diese Kenntnisse die optimale Analytik und die Verifizierung seine Ergebnisse nicht durchführen kann.

Langjährige Erfahrungen der WAK beweisen, daß am Eingang homogene und repräsentative Proben gezogen werden. Es bestehen keine Hinweise auf polymere oder andere nichtionische Pu-Verbindungen.

Die Vorgeschichte jeder Eingangsprobe ist in Fig. 1 gegeben.

#### 2.2 Die Analyse von Pu am Eingang

Die Schritte einer kompletten Eingangsanalyse sind in Fig. 2 wiedergegeben.

Der betriebliche Anteil ist mit aufgeführt. Die Füllstands- und Dichtemessungen sind für die Berechnung der Gesamtmenge Pu und U notwendig. Nach erfolgter Probenahme und Homogeni-



tätskontrolle durch Dichtemessungen im Labor fängt die Analytik fernbedient mit Aliquotentnahme und Verdünnung an. Die abgefüllten Teilproben werden anschließend in Abzügen mit Teilabschirmung und unter Einsatz von automatisierten Trennmethoden zur Abtrennung der Spaltprodukte bearbeitet.

Einige der Schritte der Fig.2 müssen detailliert werden. In Fig. 3 ist das Fließschema für die Isotopenverdünnungsanalyse von Uran und Plutonium in der Eingangslösung gezeigt. Es werden aus Qualitätskontrollgründen immer Mehrfachanalysen durchgeführt, die innerhalb vorgegebener Grenzen übereinstimmen müssen.

Sowohl Konzentrationen als auch Isotopenzusammensetzungen werden mit Ausnahme des Pu-238 durch massenspektrometrische Isotopenverhältnismessungen bestimmt.

Da U-238 das Hauptisotop der WA-Anlage ist, muß mit Kreuzkontaminationen im Massenspektrometer bei der Pu-238 Bestimmung gerechnet werden. Man könnte diese mit extremem Aufwand chemischer und meßtechnischer Art umgehen, aber da Pu-238 mit einem Massenanteil von ca. 1 % vorliegt und durch seine charakteristische  $\alpha$ -Strahlung leicht bestimmbar ist, wird die  $\alpha$ -spektrometrische Bestimmung im Routinebetrieb bevorzugt. Fig.4 stellt die Schritte dieser Bestimmung vor.

Die strenge Qualitätskontrolle am Eingang ist nur durch einen erheblichen zusätzlichen Meßaufwand sicherzustellen. Die Fig. 5 deutet dies an.

Da es z.Zt. keine Alternativmethoden für die Bestimmung von Pu am Eingang gibt, versucht man, auf andere, nicht analytische Weise die Ergebnisse einer Einzelcharge zu verifizieren. Der Shipperwert für Pu ist für Verifizierungszwecke nicht genau genug, der Uranwert jedoch läßt sich durch eine sehr genaue

Dichtebestimmung, eine gute Säurebestimmung und eine gute Abbrandangabe seitens der Reaktorbetreiber verifizieren (Fig.6).

Ist Uran mit dem Shipperwert übereinstimmend, sind Homogenitäts-, Verdünnungs- und Aliquotierungsfehler ausgeschlossen, so daß die Pu-Werte auch mit Vertrauen berechnet werden können. Überdies können Pu/U-Verhältnisse gewissen Isotopenrelationen (z.B.  $U_5^O-U_5$ ) oder Pu-239/Pu-242) gegenübergestellt werden. Die bewiesene Konstanz solcher Verhältnisse innerhalb einer Reaktorcharge erlaubt somit die Verifizierung der Pu-Ergebnisse.

Unter optimalen Bedingungen können die in Fig. 7 gegebenen Ergebnisse erreicht werden.

Die Überprüfung des Massenspektrometers stellt eine wichtige Kontrolle dar; durch diese Überprüfung können störende Langzeiteffekte entdeckt werden.

Fig. 8 zeigt das Langzeitverhalten des vollautomatischen Massenspektrometers VARIAN-MAT-260. Die Ergebnisse sind als hervorragend zu bezeichnen.

### 3. Die Bestimmung von Plutonium am Ausgang der Wiederaufarbeitung

Zwei mögliche Endprodukte werden z.Zt. bei der kommerziellen Wiederaufarbeitung gehandhabt, Plutoniumdioxid und Plutoniumnitratlösung. Plutoniumoxid ist mit gewissen Problemen analytischer Art verbunden; der Aufwand einer repräsentativen Probenahme, der Aufwand der Probenhandhabung unter Trockenatmosphäre ( $PuO_2$  ist hygroskopisch) und die Tatsache, daß  $PuO_2$  sich nicht leicht in  $HNO_3/HF$  löst, komplizieren die analytischen Arbeiten.

Ist das Oxid einmal gelöst, laufen die Arbeiten wie bei der WAK und wie in Fig. 8 gezeigt. Die große Anzahl der Proben spiegelt die politische Wichtigkeit der Ausgangsmessung.

Fig.9 zeigt vereinfacht die unterschiedlichen Schritte der Ausgangsanalyse. Auch hier wird die Dichte zur Homogenitätsüberprüfung herangezogen.

Die für die Qualitätskontrolle benötigten Standards sind am Ende der Tabelle aufgelistet. Weitere Qualitätskontrollmöglichkeiten stellen Mehrfachbestimmungen und Vergleiche mit dem Abnehmer (Analysenaustausch) dar.

Die Analysenmethode als solche und ihre Güte ist in Fig. 10 dargestellt.

Ein Ringversuch zwischen 3 Labors ist in Fig. 11 wiedergegeben. Eine Übereinstimmung innerhalb 0,2 % ist als Stand der Technik anzusehen.

Die stark schwankende Isotopenzusammensetzung des Plutoniums muß bei Atomgewichtsbestimmung und für die spezifische  $\alpha$ -Aktivität berücksichtigt werden. Fig.12 zeigt zwei extreme Isotopenzusammensetzungen als Beispiel.

Weiter wird eine empirische Gleichung zur Verifikation von Pu in Endproduktproben gezeigt. Die Ergebnisse dieser Verifikation auf 16 Ausgangschargen sind in Fig. 13 wiedergegeben.

#### 4. Schlußfolgerungen

Plutonium kann am Ein- und Ausgang der Wiederaufarbeitung mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden.

Methodenverbesserungen und neue Techniken werden weiterhin gesucht, wobei nur in kleinen Schritten Verbesserungen hinsichtlich der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erzielt werden können.

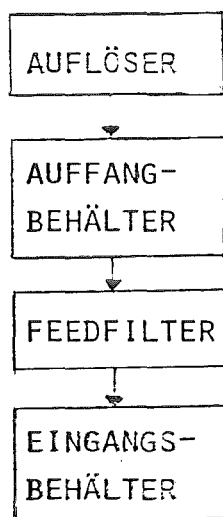
Vollautomatische Titriereinrichtungen am Ausgang und die spektrophotometrische Direktbestimmung von Pu(VI) am Eingang sowie weitere Verifikationen an Hand von historischen Messdaten sind hierzu realistische Ausblicke.

DIE VORGESCHICHTE EINER EINGANGSCHARGE

HAUPTAUFLÖSUNG : 6-8 STD IN 7-8 M  $\text{HNO}_3$  120°C

NACHAUFLÖSUNG : 1-2 STD IN 3 M  $\text{HNO}_3$

AUFLÖSERSPÜLUNG: ~ 3 M  $\text{HNO}_3$



TRANSFER MIT DAMPFSTRAHLER

ABKÜHLUNG DER LÖSUNG BIS 30 - 40°C

HOMOGENISIERUNG MITTELS RÜHRLUFT

DICHTE- UND FÜLLSTANDSMESSUNG MITTELS EINPERLLUFT

TEMPERATURMESSUNG MIT THERMOELEMENTEN

D I E E I N G A N G S A N A L Y S E

BETRIEB

HOMOGENISIERUNG DER BEHÄLTER  
FÜLLSTANDSMESSUNG, DICHEMESSUNG

ANALYTIK

PROBENAHEME  
HOMOGENITÄTSKONTROLLE  
ALIKUOTENTNAHME  
VERDÜNNUNG  
ALIKUOTENTNAHMEN  
ZUGABE VON U-233 SPIKE  
ZUGABE VON PU-242 SPIKE  
ISOTOPENAUSTAUSCH CHEMIE  
TRENNUNG VON URAN UND PLUTONIUM  
FILAMENTIERUNG  
MASSENSPEKTROMETRIE  
AUSWERTUNG  
VERIFIZIERUNG

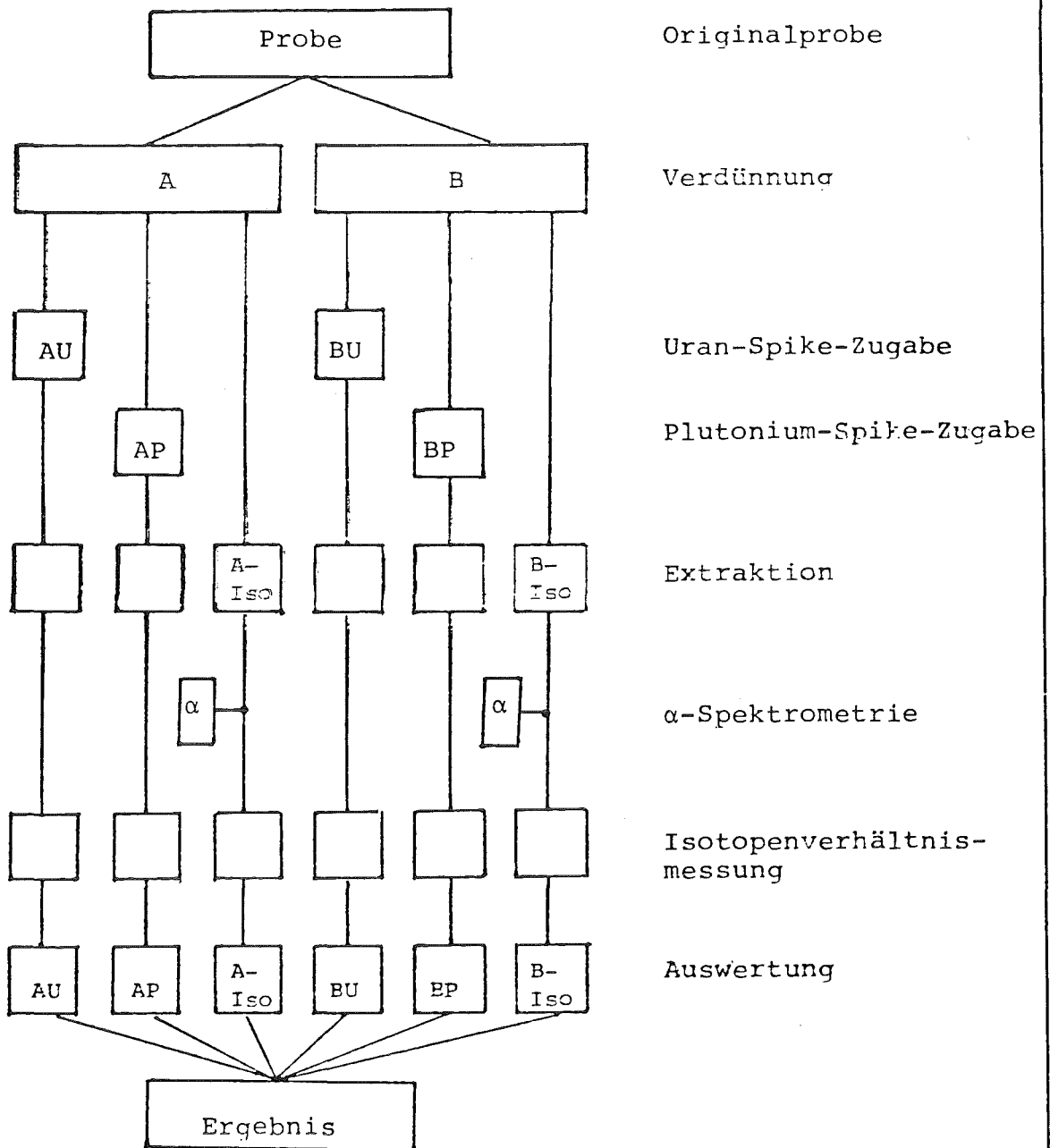


Abb. 1 Fließschema  
Isotopenverdünnungsanalyse für die Bestimmung von  
Uran und Plutonium in der Eingangslösung

PU-238 BESTIMMUNG MITTELS  $\alpha$  - SPEKTROSKOPIE:

PU-ABTRENNUNG DURCH TTA - EXTRAKTION

AUSWERTUNG:

$$R_{8/9} = \left( \frac{I_{PM\ 8}}{I_{PM\ 9+0}} \right) \cdot \tau_8 \cdot \left( \frac{1}{\tau_Q} + \frac{R_{O/A}}{\tau_O} \right)$$



BESTANDTEILE DER EINGANGSANALYSE:

ANSETZEN UND EICHEN VON SPIKELÖSUNGEN

ANSETZEN UND EICHEN VON SYNTHETISCHEN  
EINGANGSSTANDARDS

WÖCHENTLICHE MESSUNGEN AN:

- EINGANGSSTANDARDS

- ISOTOPENSTANDARDS

HOMOGENITÄTSÜBERPRÜFUNG :

DICHTE MITTELS BIEGESCHWINGER

$$S_{\text{REL}} \approx 0,04 \%$$

VERIFIZIERUNG VON URAN MÖGLICH:

$$U = 749,2 - 0,31 \text{ BU} - \frac{1}{D_{20}} (752 + 23,28(H^+))$$

U IN G/KG

BU REAKTORABBRAND MWD/KG

$D_{20}$  GEMESSENE DICHT E BEI 20°C

( $H^+$ ) SÄURE IN MOL/L

EINGANGSERGEBNISSE UNTER OPTIMALEN BEDINGUNGEN:

40 EINGANGSCHARGEN ERGABEN:

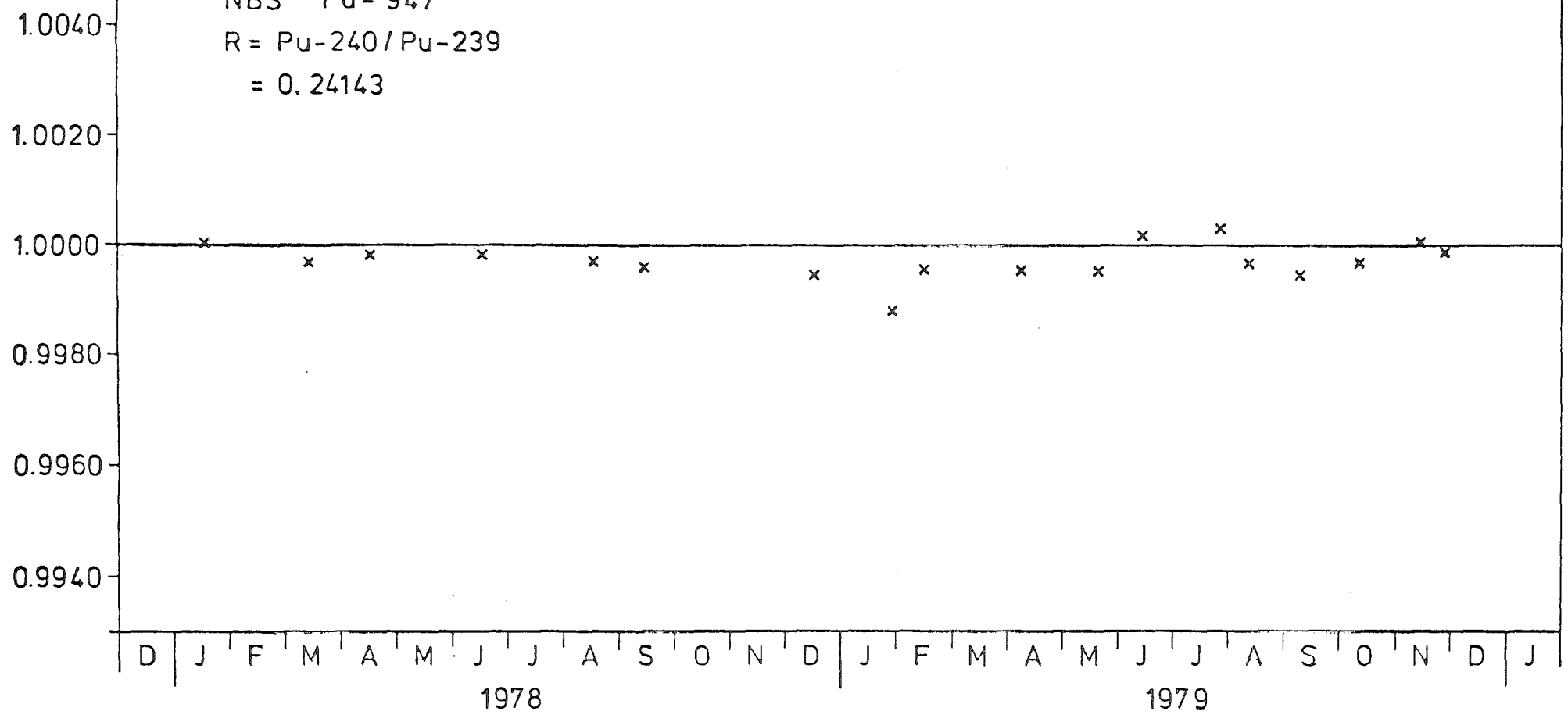
DIFFERENZ ZWISCHEN ZWEI BESTIMMUNGEN			
	MITTELWERT	MINIMUM	MAXIMUM
PU	0,65 %	0,00 %	1,41 %
U	0,59 %	0,06 %	1,63 %

$$K = \frac{R_{th}}{R_{obs}}$$

NBS Pu-947

R = Pu-240 / Pu-239

= 0.24143



Langzeitbeobachtung des Isotopenverhältnisses Pu-240/Pu-239  
im Zeitraum Dez. '77 - Dez.'79

Abb. 12

PU - NITRAT ENDPRODUKT

PROBENAHRME

0	VORLAUF	(WIRD VERWORFEN)	T = 0
1	WAK		
2	ALKEM		
3	EURATOM		
4	SCHIEDSPROBE		
5	ALKEM		
6	WAK		
7	WAK		
8	ALKEM		
9	ALKEM		
10	WAK		
11	WAK		
12	IAEA	(WIRD VERDÜNNT)	T = 120-180 MIN

12 PROBEN JE 3,5 ML UND 0,7 G PU

ANALYSENSCHEMA

DICHTE MITTELS BIEGESCHWINGER AUF 1,5 UND  
SÄUREBESTIMMUNGEN (JODATMETHODE)

5 - 7 BESTIMMUNGEN VON PU AUF 1,6 UND 10  
ISOTOPENVERHÄLTNISBESTIMMUNG

VERUNREINIGUNGEN MITTELS AAS, ICP,  $\gamma$ -SPEKTRO-  
METRIE, SPEKTROPHOTOMETRIE

AUSWERTUNG UND VERIFIKATION DER ERGEBNISSE

PRIMÄRSTANDARD (NBS) 1/MONAT

SEKUNDÄRSTANDARD 2-4/AUSGANG

ANALYSENMETHODE

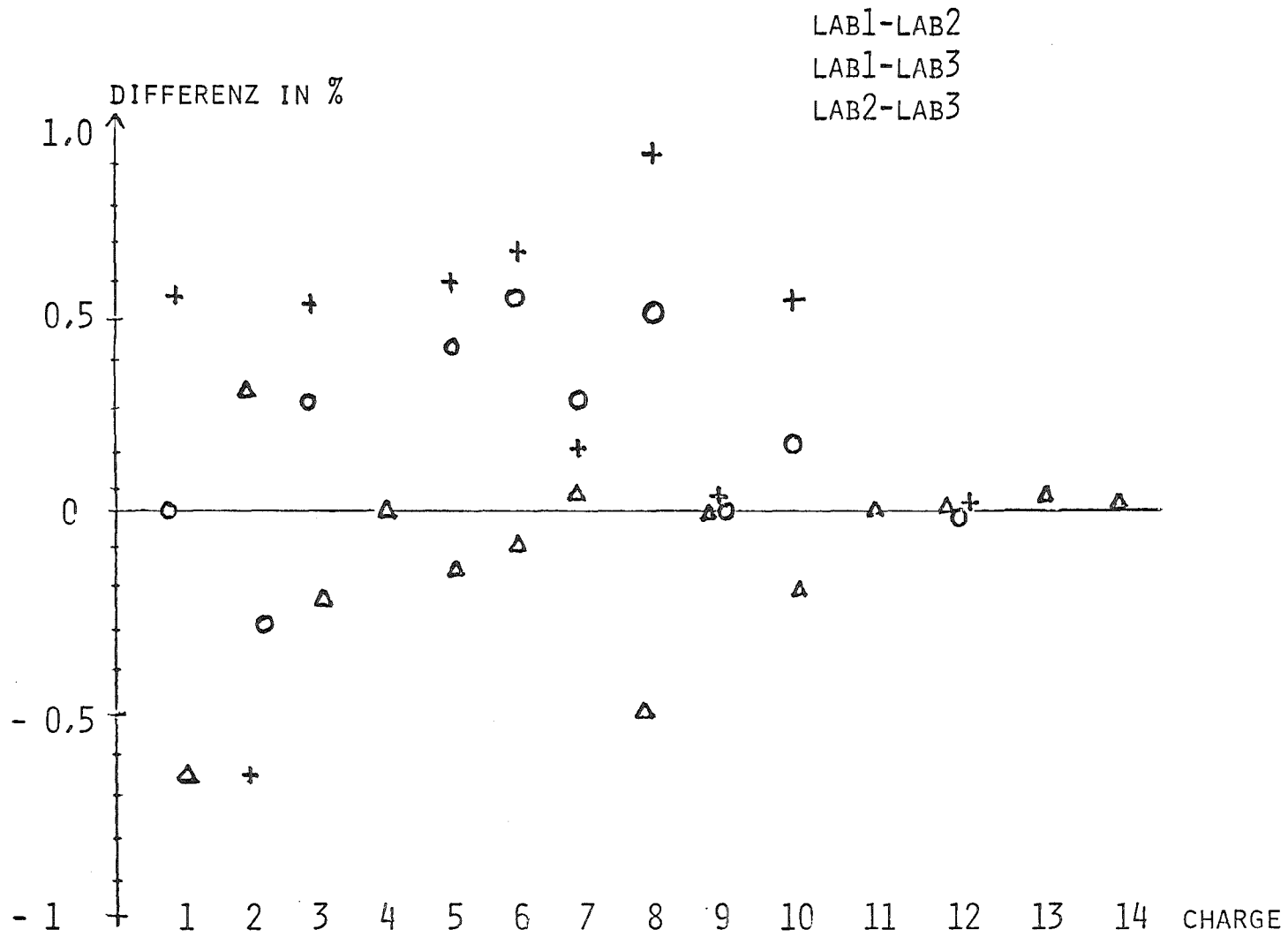
EINWAAGE VON PU (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-LÖSUNG  
OXIDATION MIT AGO (PU VI)  
THERMISCHE ZERSTÖRUNG DES AGO  
GENAUE DOSIERUNG VON FE<sup>++</sup> IM ÜBERSCHUSS  
RÜCKTITRATION VON FE<sup>++</sup> UND PU<sup>3+</sup> MITTELS K<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
FE<sup>++</sup> TITER WIRD WÄHREND DES TAGES  
REGELMÄSSIG KONTROLLIERT

ZUSATZINFORMATION

PT ARBEITSELEKTRODE  
K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> REFERENZELEKTRODE  
ZWEI K<sub>2</sub>CR<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-LÖSUNGEN KOMMEN ZUM EINSATZ  
TEMPERATUR 23<sup>0</sup>C  
METROHM TITROPROCESSOR

$\bar{s}_{REL}$  PROBE : 0,07 % (μ=15)  
 $\bar{s}_{REL}$  STANDARD : 0,07 % (N = 2-4)

RINGVERGLEICH, PU-ENDPRODUKT





ISOTOPENZUSAMMENSETZUNG

ABBRAND, MWD/T	~ 1000	~ 3500
PU-238 WT %	~ 0	1,5
PU-239 "	~ 96	57
PU-240 "	~ 2,5	25
PU-241 "	~ 1	11,5
PU-242 "	~ 0,5	5
MITTLERES ATOMGEWICHT	239,05	239,7

VERIFIKATION

$$PU = 425,2 [D_{20} - 1,0902 - 0,0414 ((H^+) - 4)]$$

PU IN G/KG

D<sub>20</sub> DICHTE BEI 200°C

(H<sup>+</sup>) SÄURE IN MOL/L

VERIFIKATIONSERGEBNISSE

N	=	16	
H <sup>+</sup>	=	3,9 - 5,6	M
D <sub>20</sub>	=	1,3233 - 1,4998	G/ML
PU	=	94 - 154	G/KG
DIFF. IM MITTEL	=	0,72	G/KG (S=2,1 G/KG)
MAXIMALE DIFF.	=	- 3,7 UND 5,4	G/KG
AUSREISSER	=	3	

Bestimmung von Plutonium in Waste,  
insbesondere im Feedklärschlamm

H. Wertenbach

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH

Institut für Radiochemie

## Bestimmung von Plutonium in Waste, insbesondere in Feedklärschlamm

### 1. Einleitung

Die Bestimmung von Kernbrennstoffresten in Abfällen aus Wiederaufarbeitungsanlagen hat in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung erlangt. Vor allem im Hinblick auf die sichere Beseitigung dieser Abfälle, aber auch wegen der Überwachung und der möglichen Wiedergewinnung der Kernbrennstoffe, insbesondere des Plutoniums. Im Rahmen des Projekts Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung hat die Analytische Gruppe des Instituts für Radiochemie im Kernforschungszentrum Karlsruhe die Untersuchung solcher Abfälle aufgenommen, wobei neben dem Plutonium häufig auch die Konzentrationen der anderen Aktinoiden sowie die der wichtigsten Spaltprodukte von Interesse sind.

Aus dem Kernbrennstoffzyklus gelangten vorwiegend leicht- und mittelaktive Abwässer und deren Konzentrate, organischer MAW, hochaktiver Waste, hochaktive Feedklärschlamme und Löserückstände, Hüllrohrabschnitte sowie Proben aus Brandversuchen mit kernbrennstoffhaltigem Kerosin, Bitumen und Beton zur Untersuchung.

Der zu analysierende Waste ist von komplexer Zusammensetzung. Er ist häufig mehrphasig. Hohe Gehalte an Salzen, schwer löslichen Komponenten und Komplexbildnern sind üblich. Manchmal liegen die pH-Werte über 7. Zur quantitativen Analyse wurden aus diesem Grunde Methoden angewandt, die möglichst wenig chemische Vorbehandlung der Proben erfordern. Je nach Art der Proben und der zu bestimmenden Nuklide bzw. Elemente wurden die Röntgenfluoreszenzspektrometrie, die Neutronenaktivierungsanalyse und die  $\alpha$ -,  $\gamma$ - und Massenspektrometrie eingesetzt. Die Probenvorbereitung - die  $\alpha$ - $\gamma$ -Aktivität kann bis zu  $10^{11}$  Bq ml betragen - wird in Abhängigkeit vom Strahlungsniveau in Abzügen, leicht abgeschirmten  $\alpha$ -Handschuhboxen oder in einer mit 10 cm Blei abgeschirmten und mit gasdichten Kleinmanipulatoren ausgestatteten  $\alpha$ -Boxenanlage vorgenommen /1/.  
Abbildung 1 zeigt die Anlage.

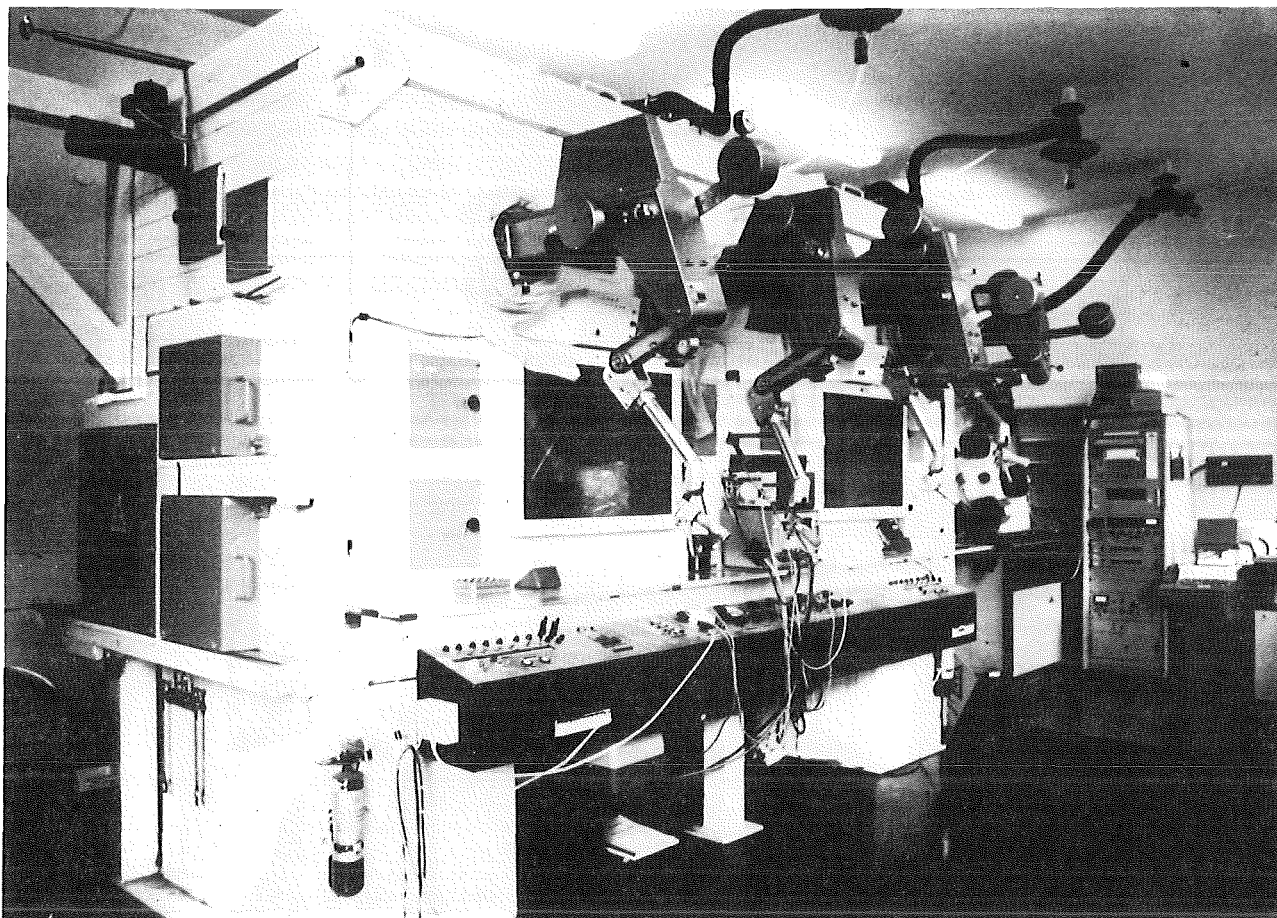


Abbildung 1: Bleiabgeschirmte  $\alpha$ -Boxenanlage

## 2. Methoden

Zur Bestimmung von Plutonium in Waste werden vorwiegend zwei Methoden angewandt.

Röntgenfluoreszenzspektrometrie: Zur Messung dient das wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzspektrometer SRS 200 der Firma Siemens. Abbildung 2 zeigt die Anlage.

Sie besteht aus dem Spektrometer, dem Hochspannungsgenerator mit der Röntgenröhre (Ag oder W als Anodenmaterialien) und der NIM-Meßelektronik. Über ein Interface erfolgt der Anschluß an den Prozeßrechner, der mit einem Fernschreiber in Verbindung steht. Zur Automatisierung des Spektrometers dient das

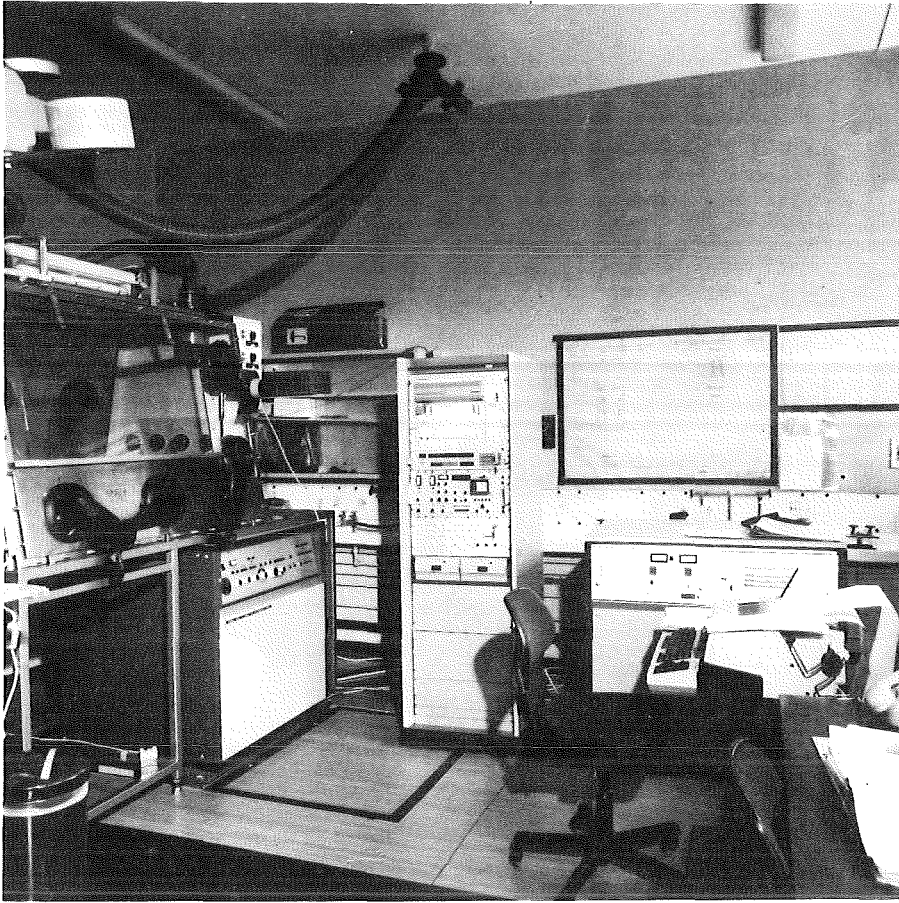


Abbildung 2: Röntgenfluoreszenzspektrometer SRS 200 in Verbindung mit einer  $\alpha$ -Box

Programmsystem TB 80, das in BASIC abgefaßt ist. Um ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )-aktive Proben messen zu können, ist das Spektrometer unter einer  $\alpha$ -Box aufgestellt und steht mit dieser durch eine dünne Berylliumscheibe in Verbindung. Zur Reduktion des  $\gamma$ -Untergrundes sind zusätzlich Bleiabschirmungen im Spektrometergehäuse angebracht /1,2/. Abbildung 3 zeigt das geöffnete Spektrometergehäuse.

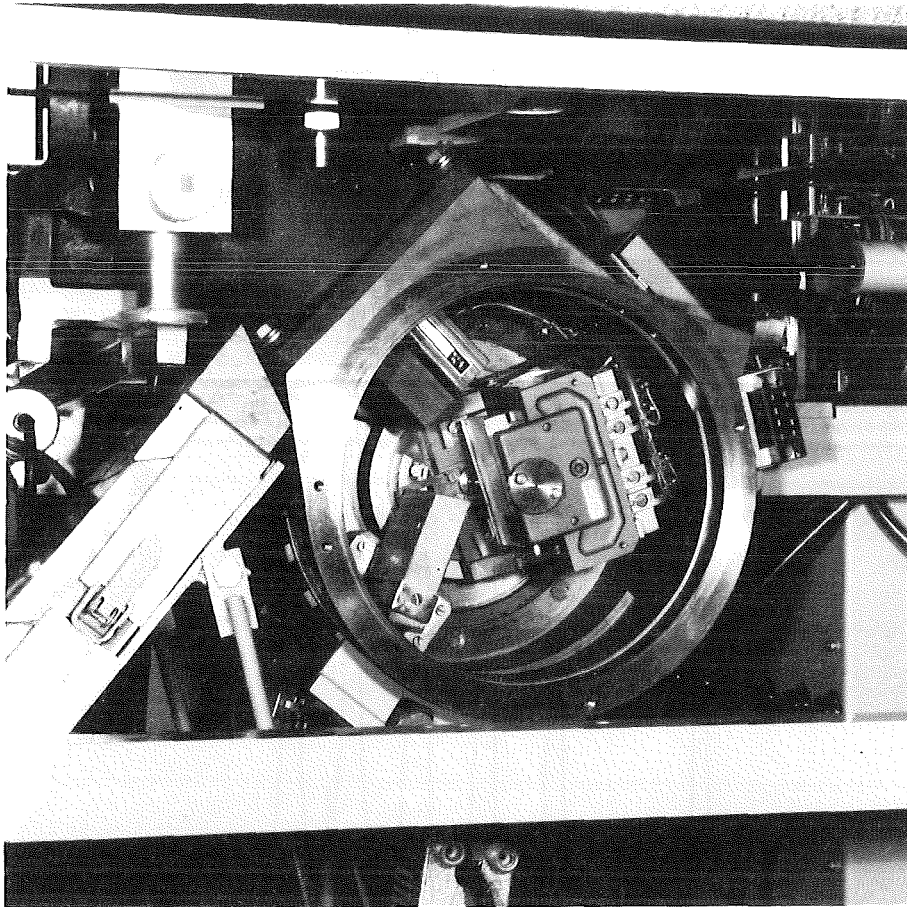


Abbildung 3: Geöffnetes Spektrometergehäuse mit Bleiabschirmung

Auf diese Weise ist das SRS 200 zur sicheren Messung der Aktinoiden ertüchtigt, allerdings unter drastischer Einschränkung seiner Vielseitigkeit.

Die anlegbare Hochspannung beträgt maximal 60 KV. Damit können die L-Linien der Aktinoiden angeregt werden. Abbildung 4 zeigt das Spektrum eines synthetischen Gemisches von Th bis Cm. Die Messungen werden meist in Lösungen in handelsüblichen 10 ml-Polyäthylenfläschchen unter Verwendung eines internen Standards vorgenommen. Als solcher dient gewöhnlich Thorium.

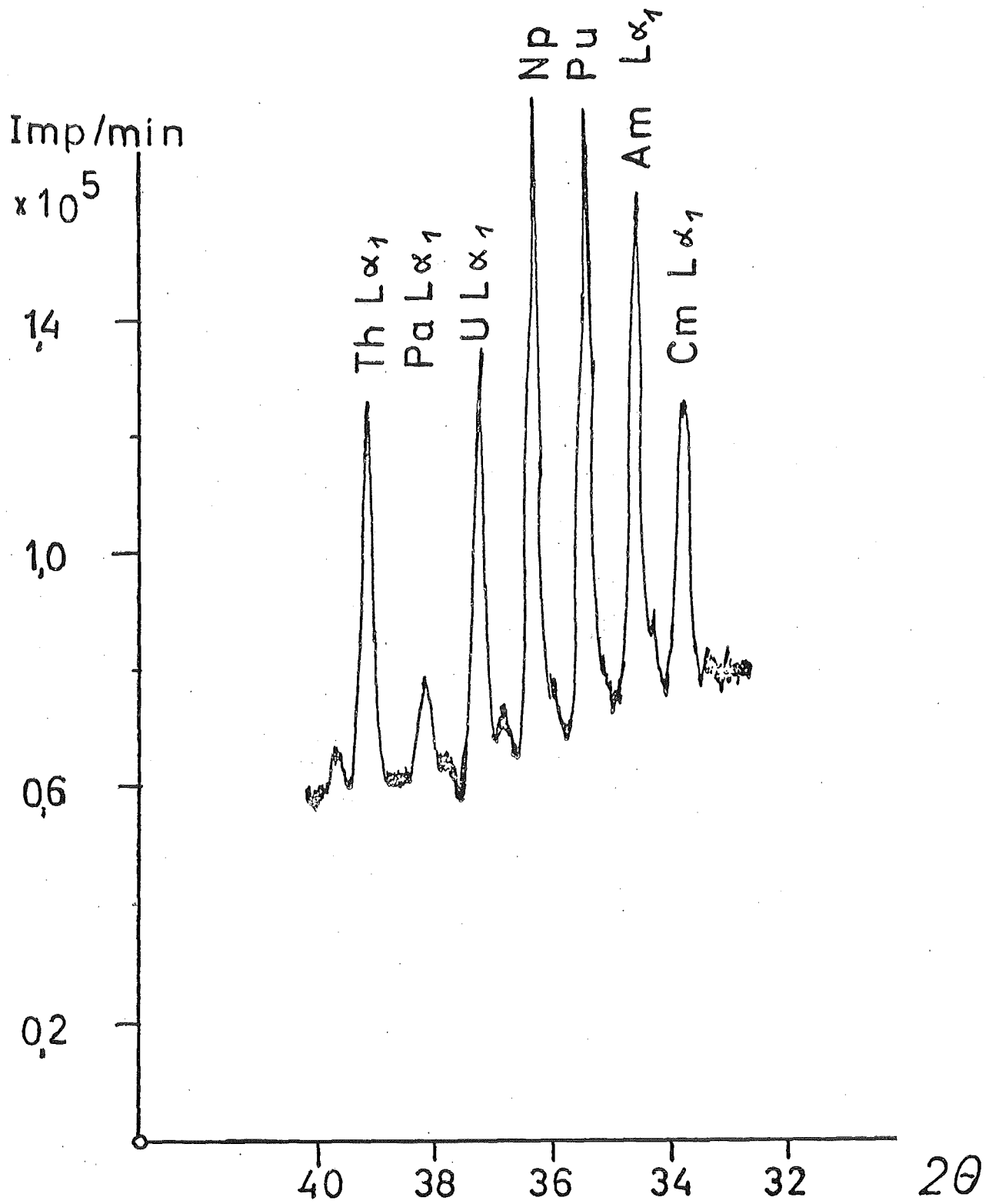


Abbildung 4: Spektrum der L-Linien Th-Cm LIF (110), Sollerspalt 0.15°



Von jedem Element werden Peak und Untergrundwerte gemessen und nach Subtraktion des Untergrundes Nettoimpulsraten ausgedrückt. Zur quantitativen Berechnung der Konzentration eines Elements wird dessen Nettoimpulsrate durch die des Thorium dividiert und der Quotient mit der bekannten Thoriumkonzentration multipliziert. Der als  $Q_{\text{korr}}$  bezeichnete Wert /2/ gegen die Konzentration des betrachtenden Elements in einem Diagramm aufgetragen, ergibt - im Falle des Plutoniums - als Eichkurve eine Gerade bis zu Konzentrationen von etwa 10 mg/ml. Daher gilt gemäß der Geradengleichung

$$Q_{\text{korr}}(E) = \frac{\Delta Q_{\text{korr}}(E)}{\Delta C(E)} \cdot C(E) + K \quad \text{und}$$

für die Konzentration des Elementes in der zu messenden Probe

$$C(E) = (Q_{\text{korr}}(E) - K) \cdot \frac{\Delta C(E)}{\Delta Q_{\text{korr}}(E)}, \quad \text{wobei die}$$

Werte  $\Delta C(E)/\Delta Q_{\text{korr}}(E)$  und  $K$  aus Eichmessungen gewonnen werden. Eine Eichkurve für Pu ist in Abbildung 5 dargestellt.

Die Nachweisgrenze für Plutonium in Lösungen liegt bei etwa 10 µg/ml. Die relative Standardabweichung  $1\sigma$  liegt bei Konzentrationen im Bereich mg/ml unter 1 %.

Bei der Messung in Waste ist mit Störungen zu rechnen. Interferenzen durch andere Aktinoide sind nicht zu erwarten, wohl aber von Spaltprodukten. Pu kann durch höhere Konzentrationen an Sr gestört werden ( $\text{Pu}\alpha_1 = 0.0868 \text{ nm}$ ,  $\text{Sr } K\alpha_1 = 0.0875 \text{ nm}$ ). Tabelle 1 zeigt den Einfluß von Korrosions- und Spaltproduktgemischen auf das Verhältnis  $Q_{\text{korr}}(E) / C(E)$  für Pu und U. Eine systematische Veränderung ist nicht erkennbar. Durch Elemente mit geringerer Ordnungszahl als Sr wird keine nennenswerte Störung erwartet, sofern sie keine Fällungen verursachen.

#### Aktivierungsanalyse:

Wegen der geringen Empfindlichkeit der Röntgenfluoreszenzspektrometrie wurden zwei aktivierungsanalytische Verfahren zur Bestimmung von geringen Konzentrationen von Uran und Plutonium in Waste ausgearbeitet. Beide Verfahren beruhen auf der  $\gamma$ -spektrometrischen Messung von zwei Spaltprodukt nukliden mit unterschiedlichen Spaltausbeuten für die Spaltquellen U-235 und Pu-239. In Tabelle 2

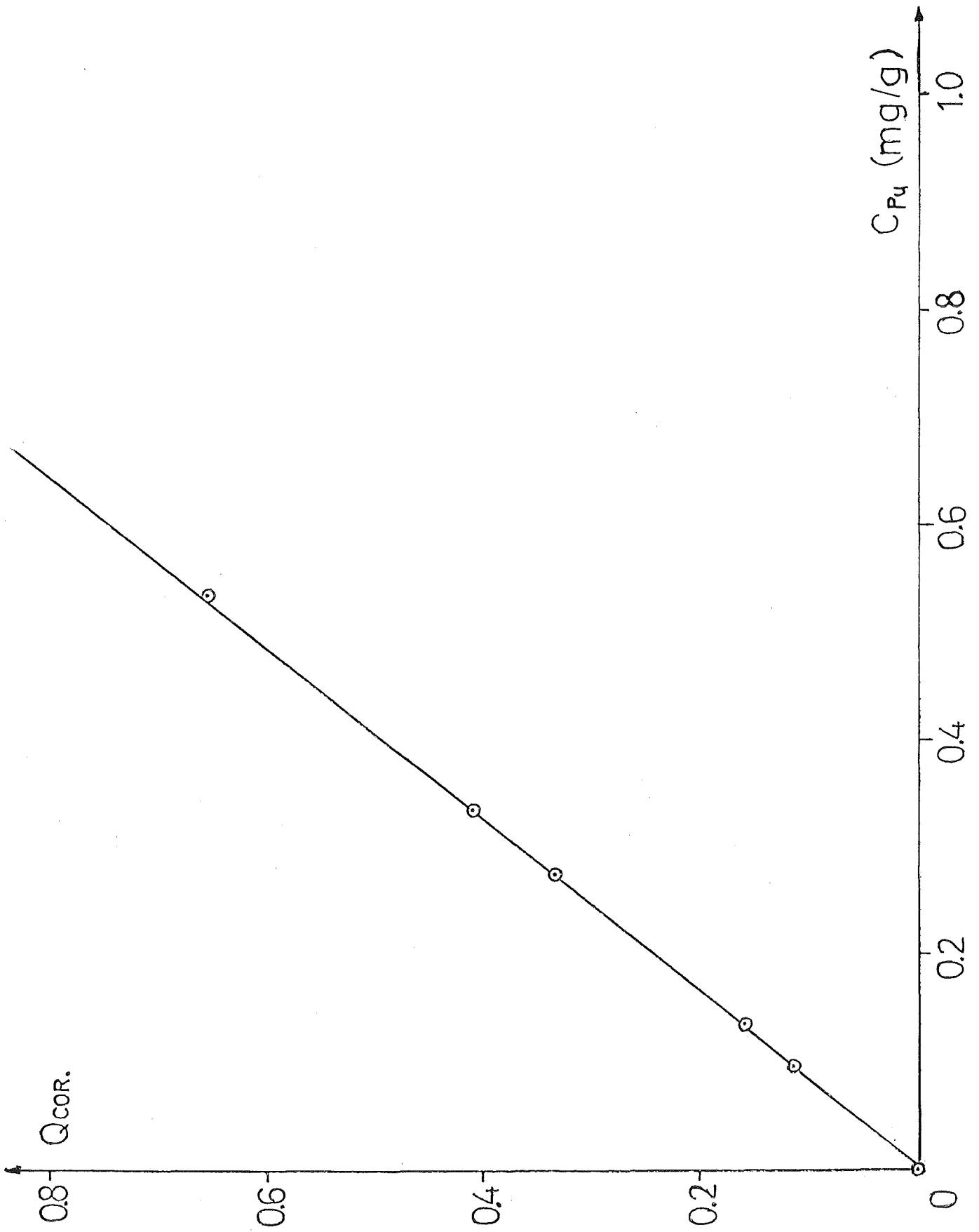


Abbildung 5: Eichkurve für Plutonium (CU = 90 mg/g)

Standard Nr.	Konzentration (mg/g)				$\frac{Q_{\text{korr}}(\text{U})}{C(\text{U})}$	$\frac{Q_{\text{korr}}(\text{Pu})}{C(\text{Pu})}$
	U	Pu	Th	Korrosions- und Spaltprodukte		
000	5.915	1.731	1.061	0.00	1.146	1.206
003	5.399	1.759	1.144	0.00	1.145	1.223
101	4.823	1.664	1.061	1.66	1.151	1.226
102	4.864	1.631	1.056	4.26	1.150	1.217
103	4.846	1.634	1.057	5.86	1.150	1.229
104	4.992	1.567	1.015	8.58	1.151	1.213
105	6.046	1.596	1.018	17.0	1.146	1.228
107	6.045	1.451	0.958	51.4	1.147	1.215
					<u>1.148</u>	<u>1.2196</u>
					$\pm 0.22 \%$	$\pm 0.67 \%$

Tabelle 1: Abhängigkeit der Werte  $Q_{\text{korr}}(\text{U})/C(\text{U})$ ,  $Q_{\text{korr}}(\text{Pu})/C(\text{Pu})$  von dem Gehalt an Korrosions- und Spaltprodukten

Nuklid	t 1/2	γ-Energie KeV	Kummulative Spaltausbeute / % /	
			U-235	Pu-239
Kr-88	2,84 h	-	3,09	1,08
Rb-88	17,8 m	1834	-	-
Xe-138	14,1 m	-	5,28	4,32
Cs-138	32,2 m	1438	-	-
Ru-103	39,35 d	497	3,14	6,99
Ba-140	12,75 d	537	6,32	5,57
La-140	40,27 h	1596	-	-

Tabelle 2: Halbwertszeiten, γ-Energien und kummulative Spaltausbeuten ausgewählter Spaltprodukt nuklide

sind die Halbwertszeiten, die  $\gamma$ -Energien und die kumulativen Spaltausbeuten für die betreffenden Nuklide eingetragen. Nach dem einen Verfahren /3/ werden die nach kurzer Bestrahlung mit thermischen Neutronen gebildeten Spaltedelgase Kr-88 und Xe-138 an mit flüssigem Stickstoff gekühlter Aktivkohle festgehalten und nach einer festgelegten Zerfallszeit die Tochteraktivitäten durch  $\gamma$ -Spektrometrie bestimmt. Abbildung 6 zeigt das Spektrum der Spaltedelgastöchter nach Abtrennung der Mutternuklide. Die Methode erlaubt die simultane oder einzelne Bestimmung von U-235 und Pu-239 im  $\mu\text{g}$ -Bereich mit einem Fehler von etwa  $\pm 5\%$ . Sie ist auch zur Bestimmung der beiden Nuklide in hochaktiven Abfallösungen von Wiederaufarbeitungsanlagen geeignet.

Nach dem 2. aktivierungsanalytischen Verfahren erhält man auch U-238 und damit auch die Anreicherung des U-235. Es ist jedoch nur auf mittelaktiven Waste anwendbar, da keine Trennung von den langlebigen Spaltprodukten erfolgt. Nach der Bestrahlung und hinreichender Kühlzeit werden die Aktivitäten von Np-239, Ru-103, Ba-140 und La-140 bestimmt. Zur Auswertung dienen die Linien dieser Nuklide bei 278, 497, 537 und 1596 KeV, wobei die Aktivität des Ba-140 direkt über die 537 KeV-Linie und über La-140 bestimmt wird. Innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Ergebnisse zeigen an, daß keine Störung durch die Reaktion La-139 ( $n, \gamma$ ) La-140 vorliegt. Alle Aktivitäten werden auf das Bestrahlungsende zurückgerechnet. Standards werden mitbestrahlt. Wird für Probe und Standard die Aktivierungsformel eingesetzt, so erhält man

$$N_{\text{Probe}} = \frac{A_{\text{Probe}}}{A_{\text{Stand.}}} \cdot N_{\text{Stand.}}$$

Damit kann die Konzentration des U-238 direkt berechnet werden. Genauso wird nach Abzug der von Plutonium kommenden Aktivität die Konzentration des U-235 berechnet. Der Anteil  $x$  der aus der Spaltung des Plutoniums kommenden Aktivität berechnet sich zu

$$x = \frac{\left(\frac{A_{103}}{A_{140}}\right)_{\text{Probe}} - \left(\frac{A_{103}}{A_{140}}\right)_{\text{Stand.}}^5}{\left(\frac{A_{103}}{A_{140}}\right)_{\text{Stand.}}^9 - \left(\frac{A_{103}}{A_{140}}\right)_{\text{Stand.}}^5}, \text{ wobei}$$

103 Ru-103, 140 Ba-140, 5 U-235 und 9 Pu-239 bedeuten. Die Konzentration des Plutoniums wird schließlich nach folgender Formel berechnet:

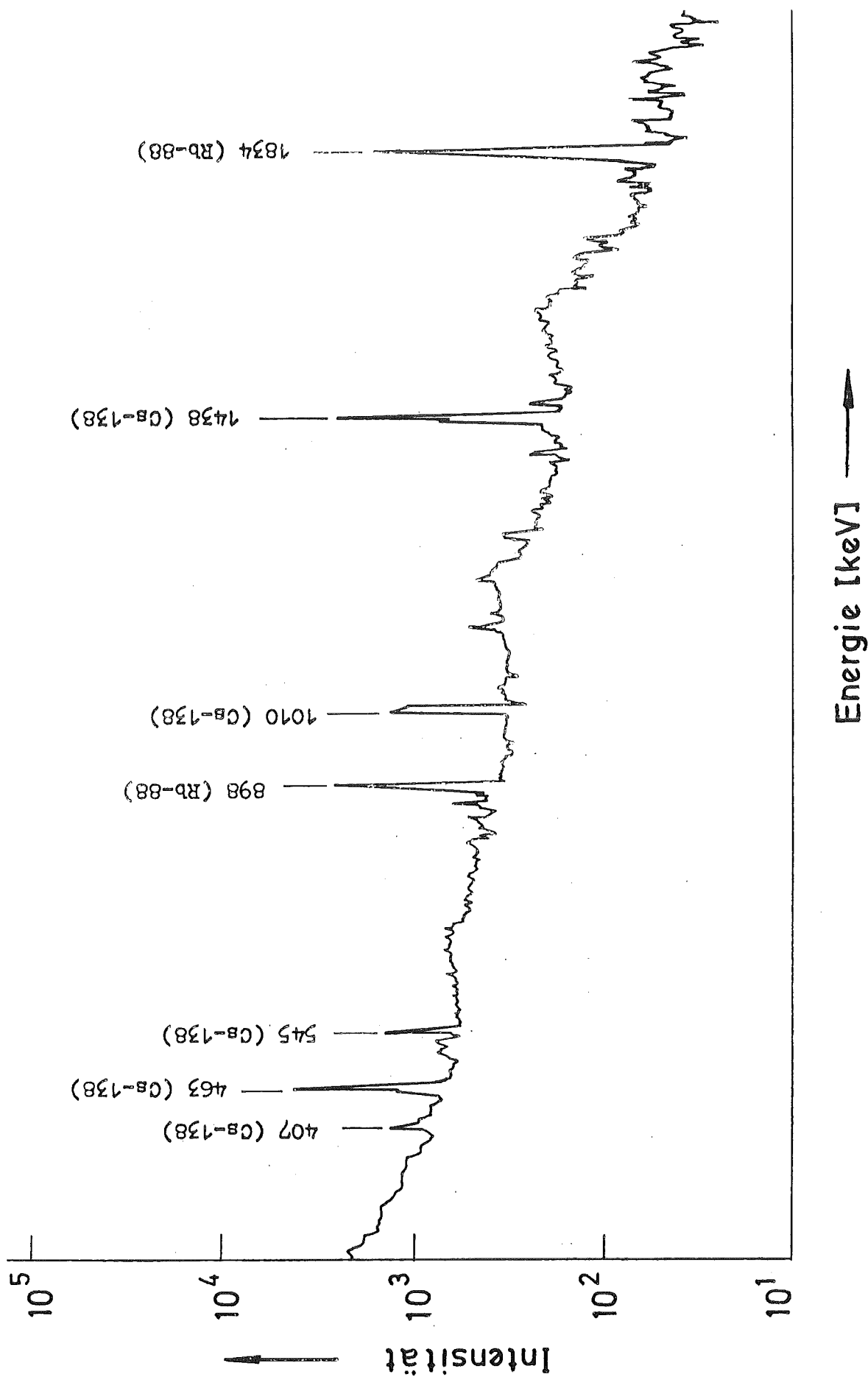


Abbildung 6:  $\gamma$ -Spektrum der Edelgastöchter nach deren Abtrennung von den Mutternukliden

$$N_{\text{Pu}} = x \cdot \frac{A_{\text{Probe}}}{A_{\text{Stand.}}} \cdot N_{\text{Stand.}} \cdot \frac{\sigma_5 \cdot \gamma_5}{\sigma_9 \cdot \gamma_9}, \text{ wobei}$$

y die kumulative Spaltausbeute bedeutet.

Die ganze Auswertung erfolgt über ein Rechenprogramm und ergibt - nach Eingabe des Anteils an Pu-238, Pu-240 und Pu-242 - die Uran- und Plutoniumkonzentration in µg/ml.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens wurde an einer Reihe von Proben überprüft. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

vorgelegt			gefunden		<u>Pu gefunden</u>
U (µg)	Pu (µg)	NaNO <sub>3</sub> (mg)	U (µg)	Pu (µg)	Pu vorgelegt
--	3.801	--	--	3.865	1.017
--	3.798	--	--	3.768	0.992
--	3.807	--	--	3.818	1.003
--	1.894	--	--	1.889	<u>0.997</u>
					1.002
					± 1.1 % (1σ)
284.2	0.633	50	290.6	0.663	1.047
284.1	1.233	50	276.9	1.237	1.004
285.9	2.460	50	269.8	2.246	0.913
282.4	4.922	50	261.1	5.020	<u>1.020</u>
					0.996
					± 5.8 % (1σ)

Tabelle 3: Bestimmung von Plutonium in reinen Plutoniumlösungen sowie in salzhaltigen Uran-Plutoniumlösungen durch Aktivierungsanalyse

Die in Tabelle 3 nicht angeführte Anreicherung ergab 0.720 Gew.-% ± 3.9 % in guter Übereinstimmung mit dem bekannten Wert für Natururan. Erwartungsgemäß liegt die Standardabweichung für Plutonium in den Uran-Plutonium-Lösungen bei

etwa 5 %. Unter den geschilderten experimentellen Bedingungen und bei einer Meßdauer von 20 Minuten liegt die Nachweisgrenze bei reinem Plutonium bei 0.01 µg. Bei Gemischen erhöht sie sich auf etwa 1/20 der Menge des vorhandenen U-235.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die beim Auflösen von thermisch bestrahlten Plutonium-recycle-Brennstoff mit ursprünglich 2-3.2 % spaltbarem Plutonium erhaltenen Rückstände aus dem Bereich des Instituts für Heiße Chemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe /4/ wurden nach Aufschluß mit Salpetersäure/Flußsäure und Filtration auf den Gehalt an Aktinoiden untersucht. Die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse im Gesamtrückstand und auf dem Filter gefundenen Plutoniummengen sind aus Tabelle 4 zu ersehen. Im Mittel sind nur 1.7 % des Urans und 1.3 % des Plutoniums nicht in Lösung gegangen.

Probe Nr.	Rückstand gesamt			nicht aufgeschlossen			
	Aktinoiden-oxide /Gew.-% /	U /mg/	Pu /mg/	U /mg/	U /Gew.-%/	Pu /mg/	Pu /Gew.-%/
21	85.45	16.99	60.50	0.119	0.70	0.734	1.21
23	92.81	21.92	68.47	0.109	0.50	1.278	1.85
24	74.44	17.40	51.22	0.194	1.11	0.699	1.36
25	74.00	16.26	44.12	0.110	0.68	0.282	0.63
26	78.69	20.85	46.62	0.282	1.35	0.609	1.30
27	58.21	14.90	33.83	0.236	1.58	0.445	1.34
28	27.77	8.36	14.26	0.403	4.82	0.103	0.72
29	101.0	22.35	58.49	0.227	1.02	0.957	1.64
30	85.60	19.93	55.18	0.161	0.81	0.859	1.55
31	78.89	20.68	54.62	0.259	1.25	1.100	2.01
33	30.11	12.07	17.63	0.606	<u>5.02</u>	0.102	<u>0.57</u>
					1.71		1.29
					± 94 % (1σ)		± 37 % (1σ)

Tabelle 4: Uran- und Plutoniumgehalt von Löserückständen aus Plutonium-recycle-Brennstoff nach Aufschluß

Der Gehalt an Aktinoidenoxiden in den Rückständen schwankt in Abhängigkeit von Abbrand, Stabileistung und Lösebedingungen zwischen rund 28 und 100 %. Auflöserückstände aus  $UO_2$ - $PuO_2$ -Schnellbrüterbrennstoff mit Abbränden bis zu etwa 10 % verhalten sich sehr ähnlich. Abbildung 7 zeigt das Röntgenfluoreszenzspektrum eines solchen Rückstandes. Die Positionen der im Spektrum nicht sichtbaren Peaks von Neptunium und Curium sind durch Striche gekennzeichnet. Abbildung 8 zeigt das Spektrum der dazugehörigen Brutstoffprobe. Abbildung 9 zeigt das Spektrum der Löserückstände eines nach dem OKOM-Verfahren hergestellten SBR-Brennstoffes mit ursprünglich 25 % Pu. Der Gehalt der Rückstände an Aktinoidenoxiden beträgt rund 33 % (U 16.4 %, Pu 16.8 % und Am 0.08 %). Die Unterschiede der beiden Spektren aus SBR-Brennstoff-Löserückständen sind gering, jedoch ist die Menge der Löserückstände bei dem OKOM-Brennstoff um eine Größenordnung geringer. Abbildung 10 zeigt das Spektrum von Lösungsrückständen aus LWR-Brennstoff. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 5 wiedergegeben. Die Summe der Aktinoidenoxide der Löserückstände aus diesem ursprünglich plutoniumfreien  $UO_2$ -Brennstoff liegt unter 2 %. Der Fehler liegt hier im günstigsten Fall bei etwa  $\pm 10$  %, während bei den SBR-Rückständen für die Hauptkomponenten mit einem Gesamtfehler von  $\pm 1.6$  % gerechnet werden kann.

Element	Filter Nr. 7	Filter Nr. 4
Uran	1,9	1,0
Plutonium	$\leq 0,2$	$\leq 0,2$
Zirconium	1,7	0,7
Molybdän	26,5	27,4
Technetium	9,4	8,6
Ruthenium	36,2	43,7
Rhodium	6,3	5,3
Palladium	16,2	11,8
Silber	1,4	1,5

Tabelle 5: Zusammensetzung des gesamten LWR-Lösungsrückstandes (in Gew. %).



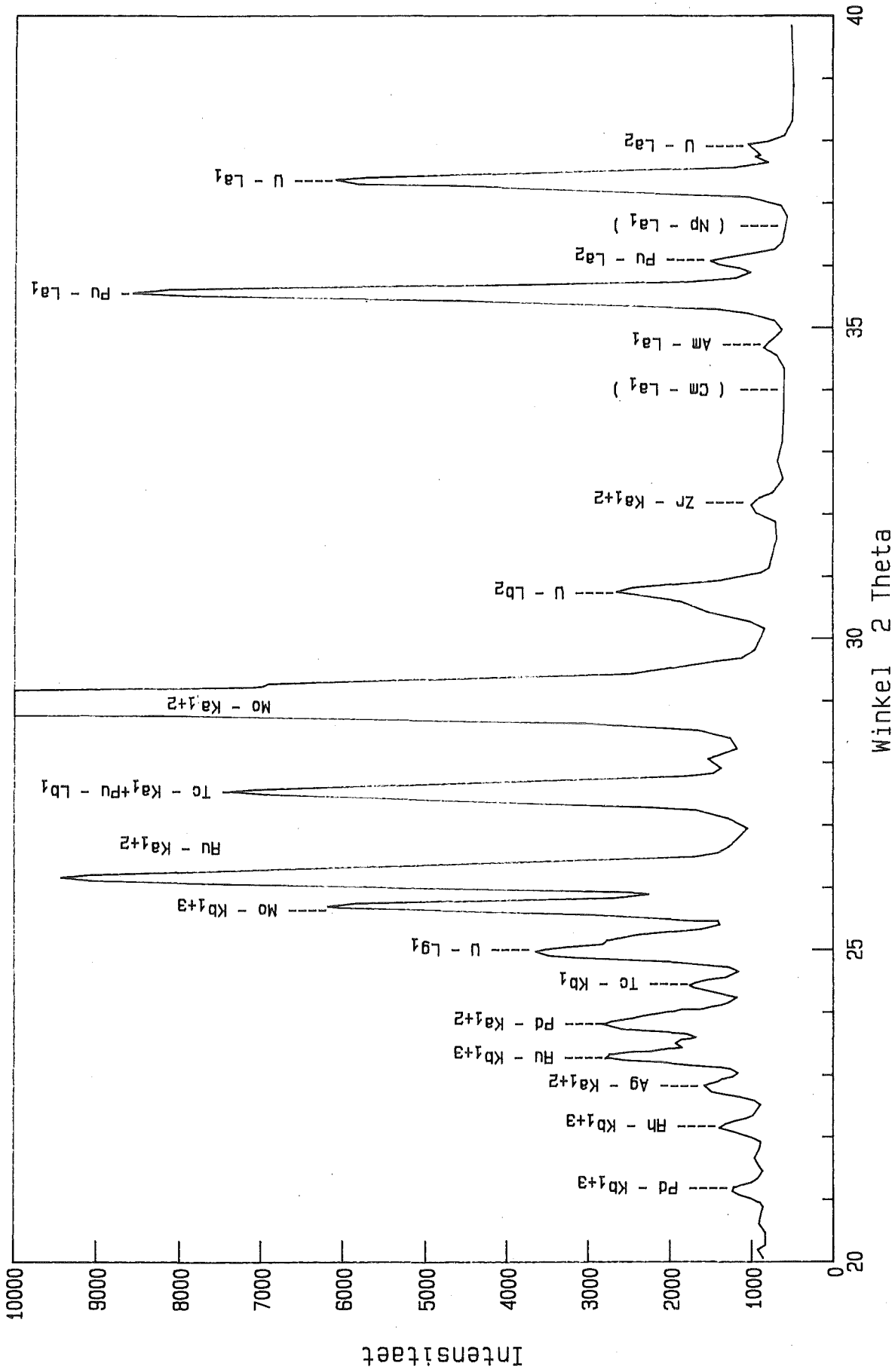


Abbildung 7 : Roentgenfluoreszenzspektrum der Loeserueckstaende einer SBR-Brennstoffprobe

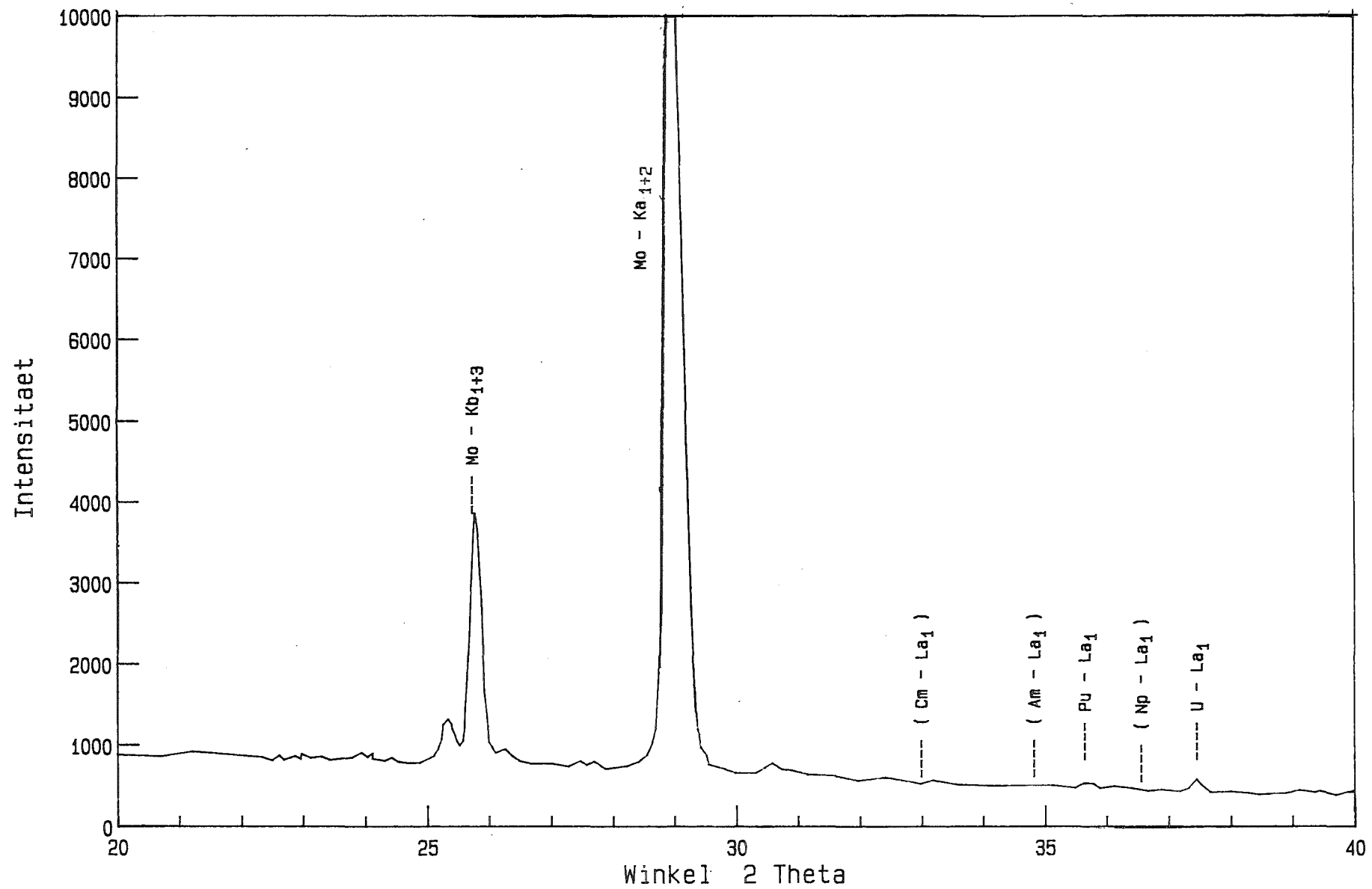


Abbildung 8 : Roentgenfluoreszenzspektrum der Loeserueckstaende einer SBR-Brutstoffprobe

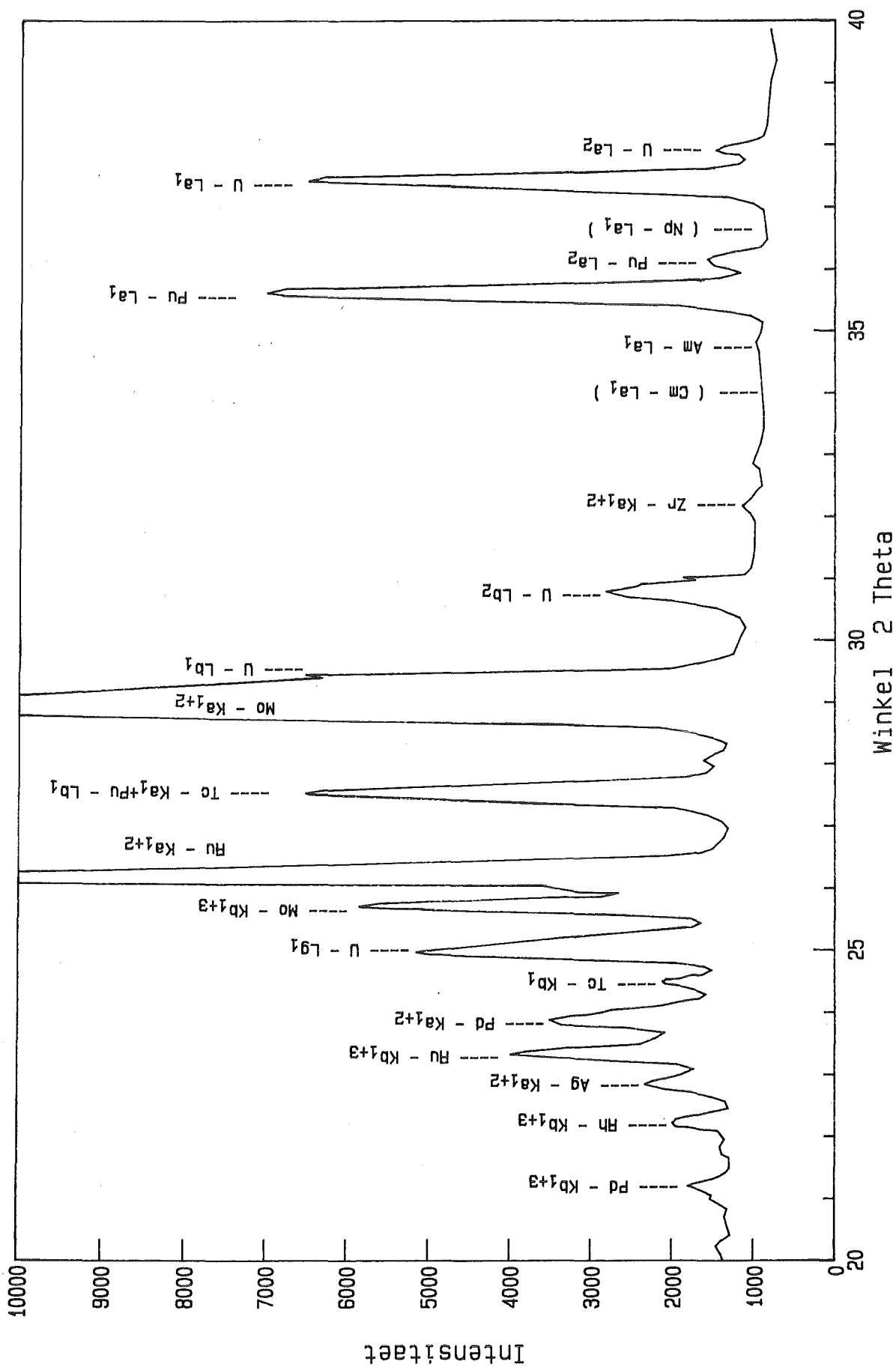


Abbildung 9 : Roentgenfluoreszenzspektrum eines nach dem OKOM-Verfahren hergestellten SBR-Brennstoffs

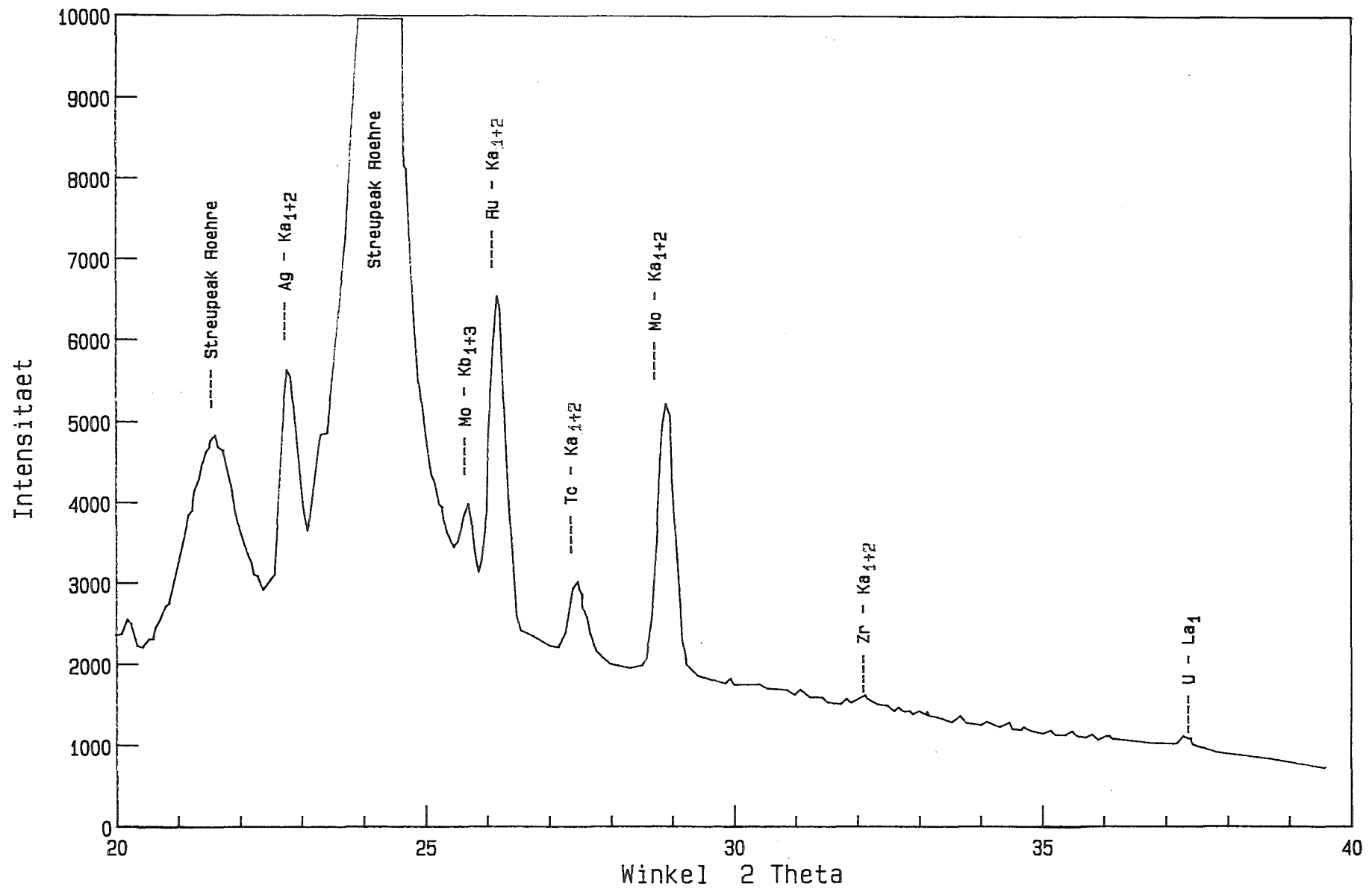


Abbildung 10 : Roentgenfluoreszenzspektrum von Loeserueckstaenden aus LWR-Brennstoff

Zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit und der Genauigkeit der Plutoniumbestimmung wurden Versuche unternommen, den Untergrund abzusenken, ohne große Verluste bei der Nutzstrahlung hinnehmen zu müssen. Zwischen Röhre und Probe wurden Al- bzw. Ag-Folien verschiedener Stärke eingesetzt. Das Verhältnis Peak/Untergrund konnte bei Verwendung einer 50  $\mu\text{m}$  Ag-Folie um den Faktor 2 verbessert werden, doch verschlechterte sich dabei die Statistik, so daß diese Maßnahme keinen nennenswerten Nutzen brachte. Weitere Maßnahmen zur Verminderung des Untergrundes sind geplant.

Die Aktivierungsanalyse wird vorwiegend zur Bestimmung von Plutonium und Uran in mittelaktiven Wasteproben eingesetzt. Daneben wurden Proben von wäßrigem leichtaktiven Waste und organischen Wastelösungen untersucht. Sie wurde auch zur Bestimmung von Kernbrennstoffresten auf Hüllrohrabschnitten sowie auf Filtern eingesetzt. Die aktivierungsanalytischen Verfahren eignen sich vor allem für organischen MAW. Seit der Stilllegung des FR 2 muß die Aktivierung auswärts vorgenommen werden. Das Verfahren über die Abtrennung der Spaltedelgase ist nicht mehr anwendbar.

#### 4. Schlußfolgerungen

Zur Untersuchung von hochaktiven Lösungsrückständen und Feedklärschlämmen eignet sich die Röntgenfluoreszenzanalyse wegen ihrer Unempfindlichkeit gegen hohe Strahlungsniveaus sehr gut. Wird die zu untersuchende Probe aufgeschlossen und als physikalisch homogene Lösung mit einem geeigneten internen Standard gemessen, so lassen sich die Uran- und Plutoniumkonzentrationen mit einem Fehler von etwa  $\pm 1 \%$  bestimmen.

Einf 25facher Überschuß an Spaltprodukten in für Leichtwasserreaktorbrennstoff typischer Zusammensetzung reduziert die Genauigkeit der Uran- und Plutoniumbestimmung nicht merklich. Gegebenenfalls kann ein systematischer Fehler durch Messen eines Standards ähnlicher Zusammensetzung eliminiert werden.

Wenn kein Reaktor am Ort zur Verfügung steht, kann die Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse auf organischen MAW beschränkt werden. Die  $\alpha$ - und Massenspektrometrie erfordern einen größeren Aufwand an Vorbehandlung und chemischer Trennarbeit. Sie können zur Ergänzung der anderen Verfahren eingesetzt werden. Die erzielbare Genauigkeit bei der quantitativen Bestimmung des Plutoniums ist

mit rund  $\pm 1$  % am höchsten bei der Röntgenfluoreszenzanalyse und bei der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse. Das Problem der Analysengenauigkeit beim Waste ist gegenüber dem der repräsentativen Probennahme jedoch in vielen Fällen zweitrangig.

### Literatur

- /1/ H. Bernhard, E. Bolz, H. Deutsch, E. Gantner, R. Hauck, M. Mostafa und H. Wertenbach  
Bisherige Erfahrungen auf dem Gebiet der destruktiven Waste-Analyse  
International Meeting on Monitoring of Pu-contaminated Waste  
IRCH-Ispra (1979)
- /2/ P.A. Pella, A.v. Baeckmann  
The X-Ray Spectrometric Determination of Uranium and Plutonium in Solutions of Spent Nuclear Fuels  
Anal. Chim. Acta, vol 47, p. 431 (1969)
- /3/ A.H. Hawa, A.v. Baeckmann  
Simultane Bestimmung von U-235- und Pu-239-Spuren durch  $\gamma$ -spektrometrische Analyse der Spalteredelgase nach Neutronenaktivierung  
KfK 1888 (1974)
- /4/ W. Ochsenfeld, H.-J. Bleyl, H. Wertenbach  
Untersuchungen zur Lösbarkeit von MOX-Brennstoff älterer Fertigung für thermische Reaktoren  
KfK 2943 (1981)

Quantitative spektralphotometrische Pu-Bestimmung im  
Rahmen der Qualitätssicherung bei der MOX-Fertigung

W. Dams

ALKEM GmbH, Hanau

Quantitative spektralphotometrische Pu-Bestimmung im Rahmen der Qualitätssicherung bei der MOX-Fertigung

---

1. Einleitung

Bei Alkem werden zur Herstellung von Mischoxid-Kernbrennstoffen zwei Verfahren eingesetzt. Bei dem einen Verfahren werden  $\text{PuO}_2$  und  $\text{UO}_2$  mechanisch gemischt und weiterverarbeitet (Abb. 1a) (1).

Das zweite Verfahren, das sogenannte "Cofäll-Verfahren" besteht aus einer chemischen Herstellung des Mischoxids (Abb. 1b).

Bei beiden Verfahren ist eine wesentliche und daher scharf spezifizierte Kenngröße der  $\text{Pu}_{\text{fiss}}$ -Gehalt.

Im Rahmen der Qualitätssicherung werden deshalb verschiedene Verfahren zur Pu-Bestimmung eingesetzt. Die gleichen Verfahren werden aber auch im Rahmen der Kernmaterialüberwachung und der reinen Prozeßanalytik eingesetzt.



2. Die verschiedenen, bei Alkem angewandten, Pu-  
Bestimmungsmethoden

Für die verschiedenen Problemstellungen der Pu-Bestimmung werden je nach Anforderung angepaßte Verfahren eingesetzt. Die Anforderungen können z.B. sein:

- geringer systematischer und zufälliger Fehler
- schnelle und billige Analyse
- zerstörungsfreie Bestimmung
- Spurenanalyse

Die z. Zt. bei Alkem eingesetzten Verfahren sind:

- die potentiometrische Pu-Bestimmung nach dem AgO-Verfahren (2)
- das spektralphotometrische Verfahren (3)
- das  $\gamma$ -spektrometrische Verfahren
- Die  $\alpha$ -spektrometrische Messung

Zusammen mit der Anwendung sind diese Verfahren in Abb. 2 zusammengefaßt.

### 3. Die spektralphotometrische Pu-Bestimmung

#### 3.1 Theoretische Grundlagen

Als Beispiel für eine Plutoniumbestimmung, die einem größeren Teil der Anforderungen eines plutoniumverarbeitenden Betriebes genügt, soll die spektralphotometrische Pu-Bestimmung im folgenden näher erläutert werden.

Plutonium in der sechswertigen Oxidationsstufe absorbiert in Salpetersäure Licht bei 830 nm (Abb. 3). Das Spektrum zeigt zwei Eigenarten: den engen Spektralbereich der Absorption (scharfer Peak) und die Absorption im nahen Infrarotbereich. Beides sind ideale Voraussetzungen für eine spektralphotometrische Auswertung der Eigenabsorption.

#### 3.2 Verfahrensablauf

Der Ablauf des Analysenverfahrens ist in der folgenden Abbildung skizziert (Abb. 4)

##### 3.2.1 Oxidationsrandbedingungen

Ein wichtiger Teil des Verfahrens ist die Oxidation des normal vorliegenden vierwertigen Plutoniums zum sechswertigen. Für diese Oxidation werden zwei Verfahren allgemein vorgeschlagen:

- Oxidation mit AgO und anschließendes Zerstören des überschüssigen AgO durch Erhitzen.
  
- Oxidation mit Ce(IV)-Sulfat

Beide Verfahren sind untersucht worden, wobei das Cer-Verfahren aufgrund der leichteren Durchführung in der Routine angewendet wird. Die Bedingungen der Oxidation sind in Abb. 5 dargestellt.

### 3.2.2 HNO<sub>3</sub>- und Cer-Einfluß

Da die Eigenabsorption eines Pu-Nitrat-Komplexes bei 830 nm gemessen wird ( $f \rightarrow f$ ), hat die salpetersaure Lösung nicht nur in Form einer unspezifischen Absorption Einfluß sondern auch durch Wechselwirkung mit dem eigentlichen Pu-Nitrat-Komplex. Dieser letzte genannte Einfluß ist recht stark und kann nicht kompensiert werden. Graphisch ist der Einfluß aus Abb. 6 zu ersehen. Deutlicher ist dieser HNO<sub>3</sub>-Einfluß in der Tabelle (Abb. 6a) zu sehen.

Außerdem ist der Einfluß der unspezifischen Absorption des Cer in verschiedenen Konzentrationen zu erkennen. Dieser Einfluß ist zwar gering, aber merklich. Er wird daher durch konstante Cer-Konzentration ausgeschaltet.

### 3.2.3 Störeinflüsse von Uran, Americium und Eisen

Da Uran in salpetersaurer Lösung bei 414 nm absorbiert, hat Uran auf die Bestimmung keinen Einfluß (siehe auch Abb. 7 und 8). Für Eisen gilt ähnliches, auch hier ist bei einem 20fachen Überschuß kein Einfluß feststellbar. Bei Americium ist aufgrund einer Absorption bei 812 nm der Einfluß ab einem 1:1-Verhältnis merklich.

### 3.3 Ergebnisse der Pu-Bestimmung

Mit der bis jetzt beschriebenen Methode wurden Meßreihen zur Ermittlung der Analysenparameter durchgeführt.

Anwendungsbereich (Eichgerade)

Meßunsicherheit (2 s)

Nachweisgrenze

Für die Versuche wurden Primärstandards (Pu-Metall, NBS Nr. 949 d, Pu-Sulfat NBS Nr. 944) und Sekundärstandards, die potentiometrisch qualifiziert wurden, verwendet.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind am besten aus der Eichgeraden zu ersehen (Abb. 9).

Aus dieser Meßserie resultiert der Anwendungsbereich mit den entsprechenden Meßunsicherheiten:

Anwendungsbereich	Meßunsicherheit (2 s)
0,002 bis 0,02 mg/ml	10 %
0,02 bis 0,30 mg/ml	1,0 %

Die Nachweisgrenze beträgt

$$\text{NWG} = 2 \mu\text{g/ml}$$

Die Angaben beziehen sich auf die Meßlösungen.

Die Ergebnisse im Detail sind im

unteren Bereich:  $\bar{x} = 0,07972$  mg/ml  
 $s = 0,00025$   
 $v = 0,31$  %  
 $n = 15$

mittleren Bereich:  $\bar{x} = 0,24506$  mg/ml  
 $s = 0,00032$   
 $v = 0,13$  %  
 $n = 15$

oberer Bereich:  $\bar{x} = 0,40384$  mg/ml  
 $s = 0,00095$   
 $v = 0,23$  %  
 $n = 15$

mikro-Bereich:  $\bar{x} = 0,00818$  mg/ml  
 $s = 0,00021$   
 $v = 2,51$  %  
 $n = 6$

### 3.4 Technische Realisierung

Das bisher geschilderte Verfahren ist sehr einfach, schnell und daher von geringem Arbeitsaufwand. Die eigentliche Verbesserung für die Bedürfnisse der Produktion liegt aber besonders in der technischen Realisierung des Analysenverfahrens.

Die Merkmale dieses Konzepts sind:

- hohe Automatisierung durch Probenwechsler
- leichte Handhabung durch Durchflußküvette und Schlauchpumpe
- leichte Auswertung durch mikroprozessorgesteuertes Photometer
- leichte Wartung und dadurch hohe Verfügbarkeit

4. Zusammenfassung

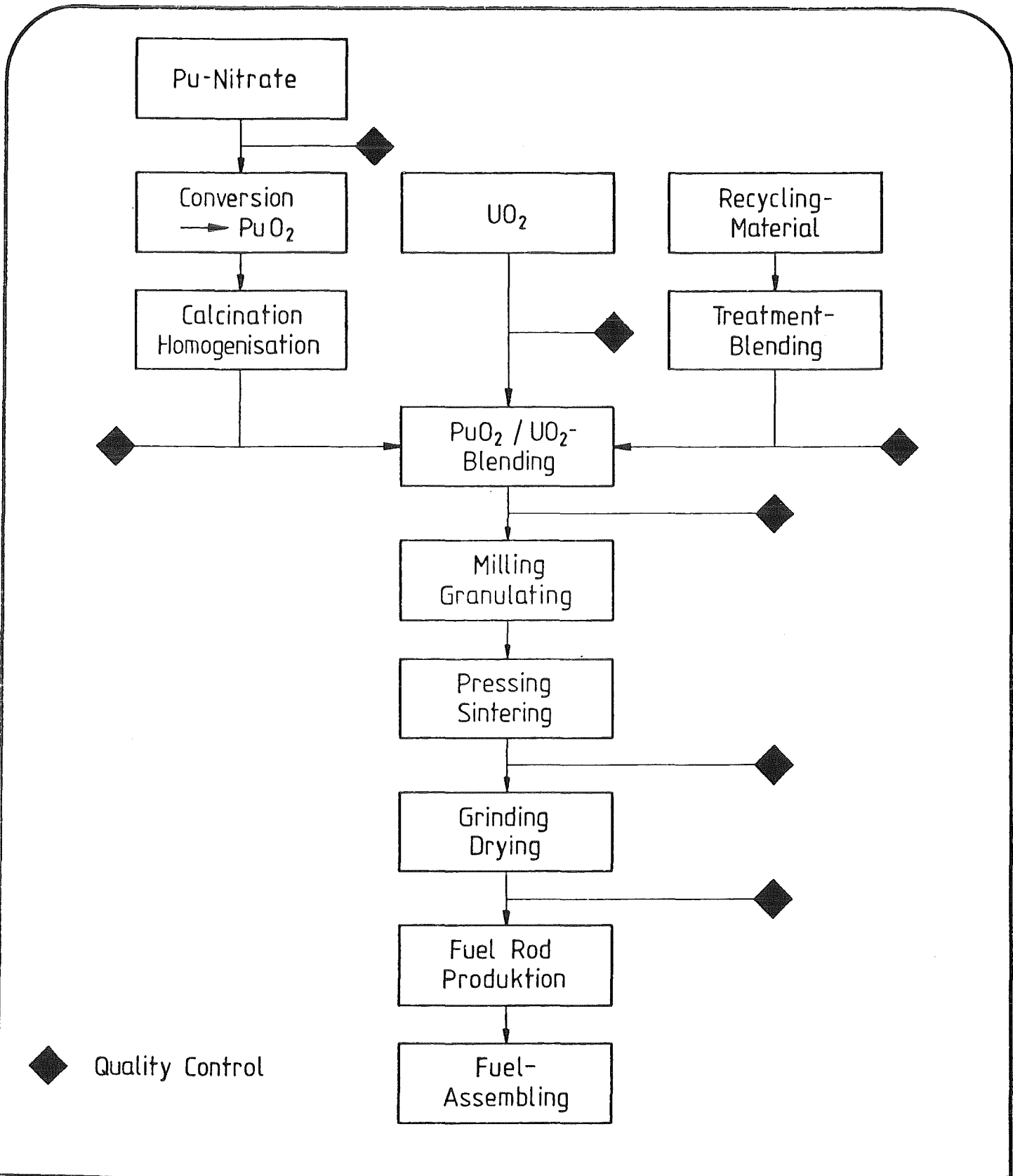
Die spektralphotometrische Pu-Bestimmung ist die ideale Methode im Verbund mit den drei anderen genannten Analysenverfahren, um den Belangen der Prozeßanalytik Rechnung zu tragen. Sie vereint wesentliche Kriterien, die in der Routine wichtig sind, nämlich

- hohe Verfügbarkeit
- geringer Arbeitsaufwand und daher billig
- unempfindlich gegenüber Störungen
- gut ausreichende Richtigkeit und Reproduzierbarkeit
- kostengünstige apparative Ausstattung

Literatur:

- (1) P. Funke, H. Roepenack, W. Stoll  
Atomkernenergie, Kerntechnik Bd. 36 (1980), Lfg. 4
- (2) L. Lindner, A. V. Beackmann,  
KfK Nr. 701, Nov. 1967
- (3) H. Schmieder, E. Kuhn, W. Ochsenfeld  
KfK Nr. 1306





◆ Quality Control



Flow sheet for the production of mechanically blended MOX - Fuels

Fig.

Abb. 1a: Verfahren zur Herstellung von MOX-Kernbrennstoffen

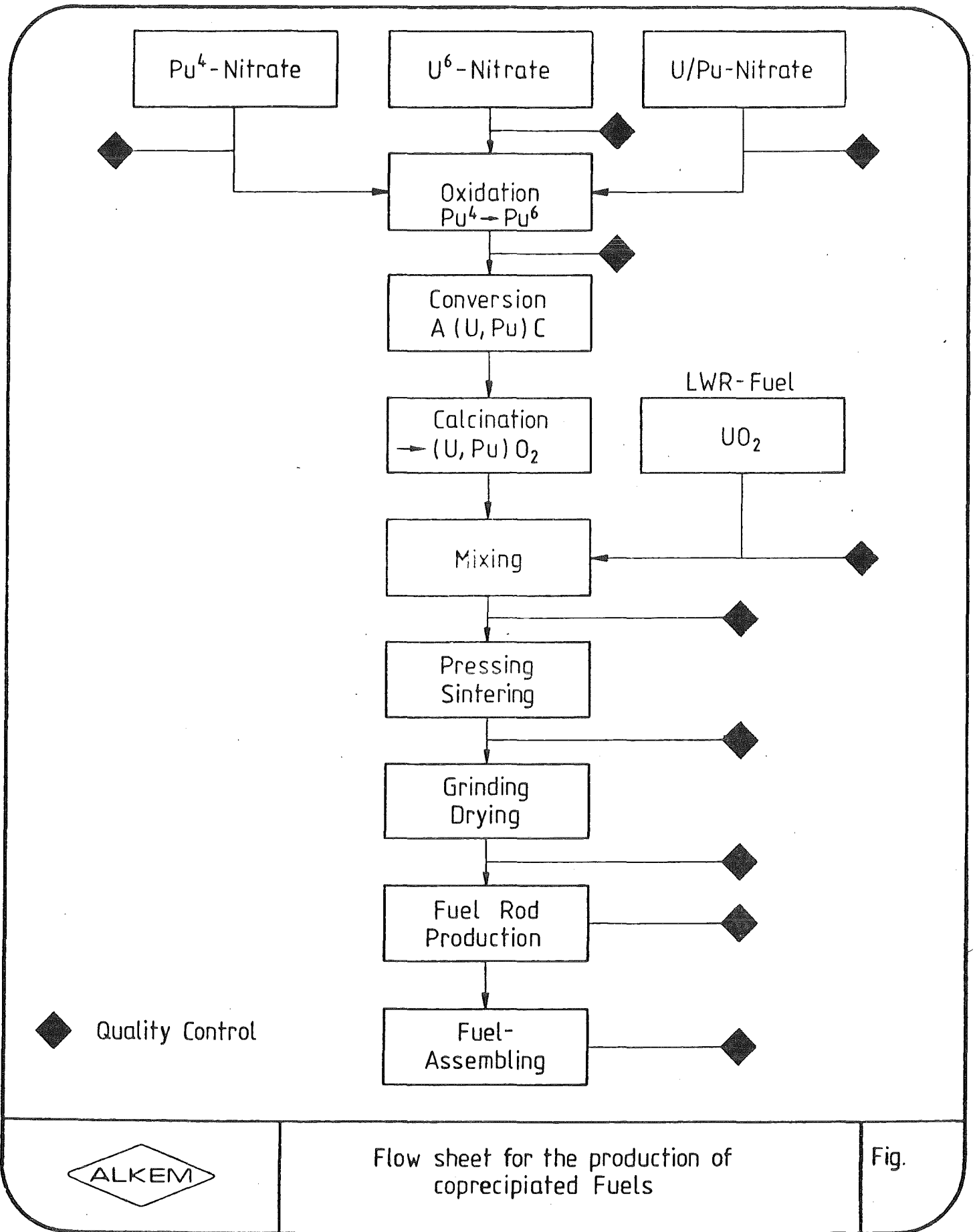


Abb. 1b: Cofäll-Verfahren

Verfahren	Anwendung	Anwendungsbereich	Meßunsicherheit (2s)NWG	Bemerkung
1) Potentiometrisches AgO-Verfahren	Safegard Qualitätsanalyse Prozessanalyse	6-60 mg	0,6 % rel.	— exakte Methode für nuklearreines Material
2) Spektralphotometrisches Verfahren	Qualitätsanalyse Prozessanalyse	0,01-2,5mg/mL	1,0 % rel. (im idealen Bereich)	2 µg/mL auch bei verunreinigtem Material einsetzbar
3) $\gamma$ -Spektrometrisches Verfahren	Prozessanalyse Abfallanalyse	0,4-150mg/mL	10-5 % rel.	0,2mg/mL für fl. Abfall
4) $\alpha$ -Messung (Counting+ Spektrum.)	Spurenanalyse	Spuren 30 ng/mL-30 µg/mL	—	30 ng/mL für Prozess- und Abfalllösungen

Abb. 2 Verschiedene Verfahren zur Plutoniumbestimmung



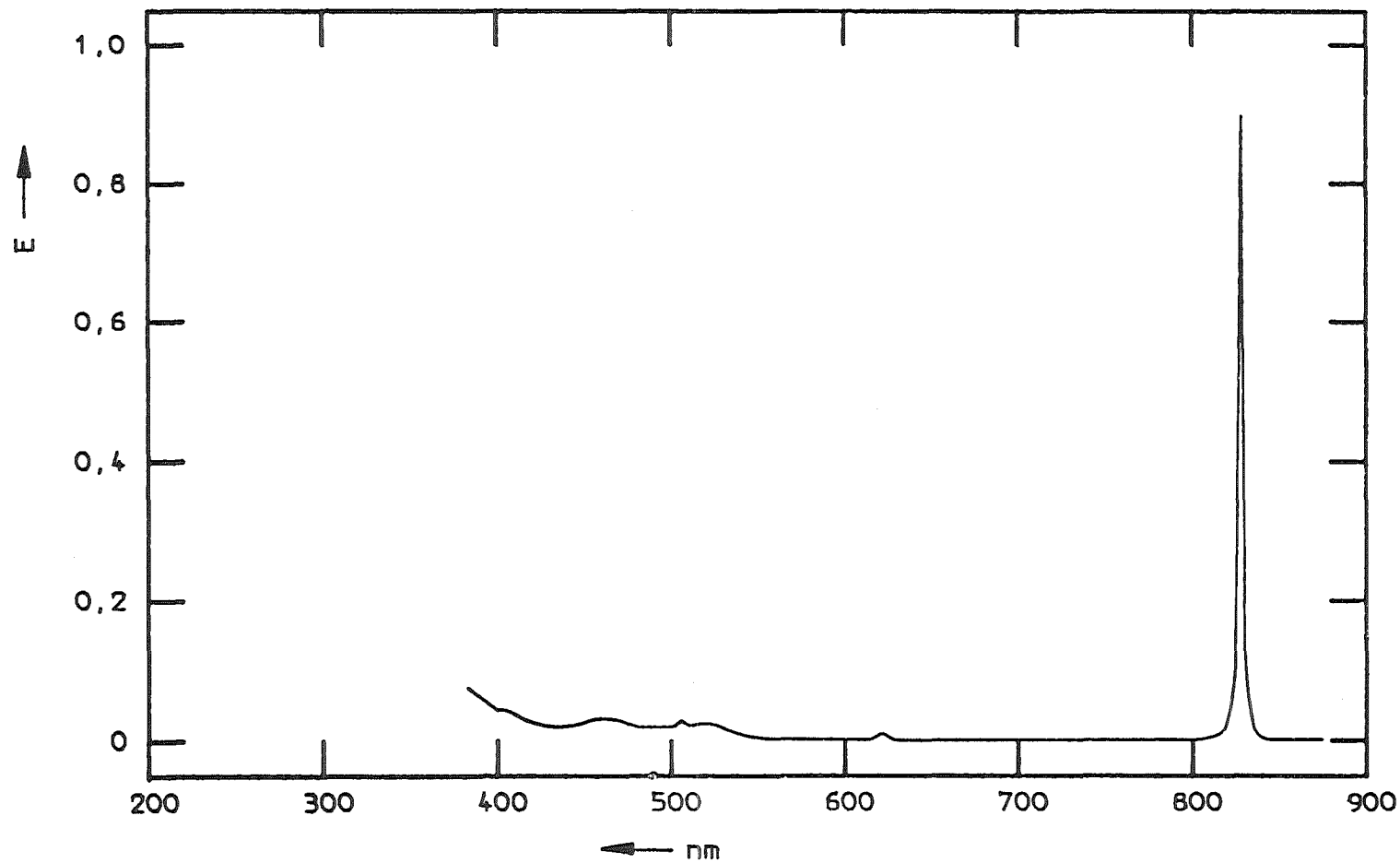


Abb.3 VIS-Spektrum einer Pu(VI)-Lösung (2M HNO<sub>3</sub>)  
(c = 0,1 mg/mL , d = 1cm, Spalt = 1nm)



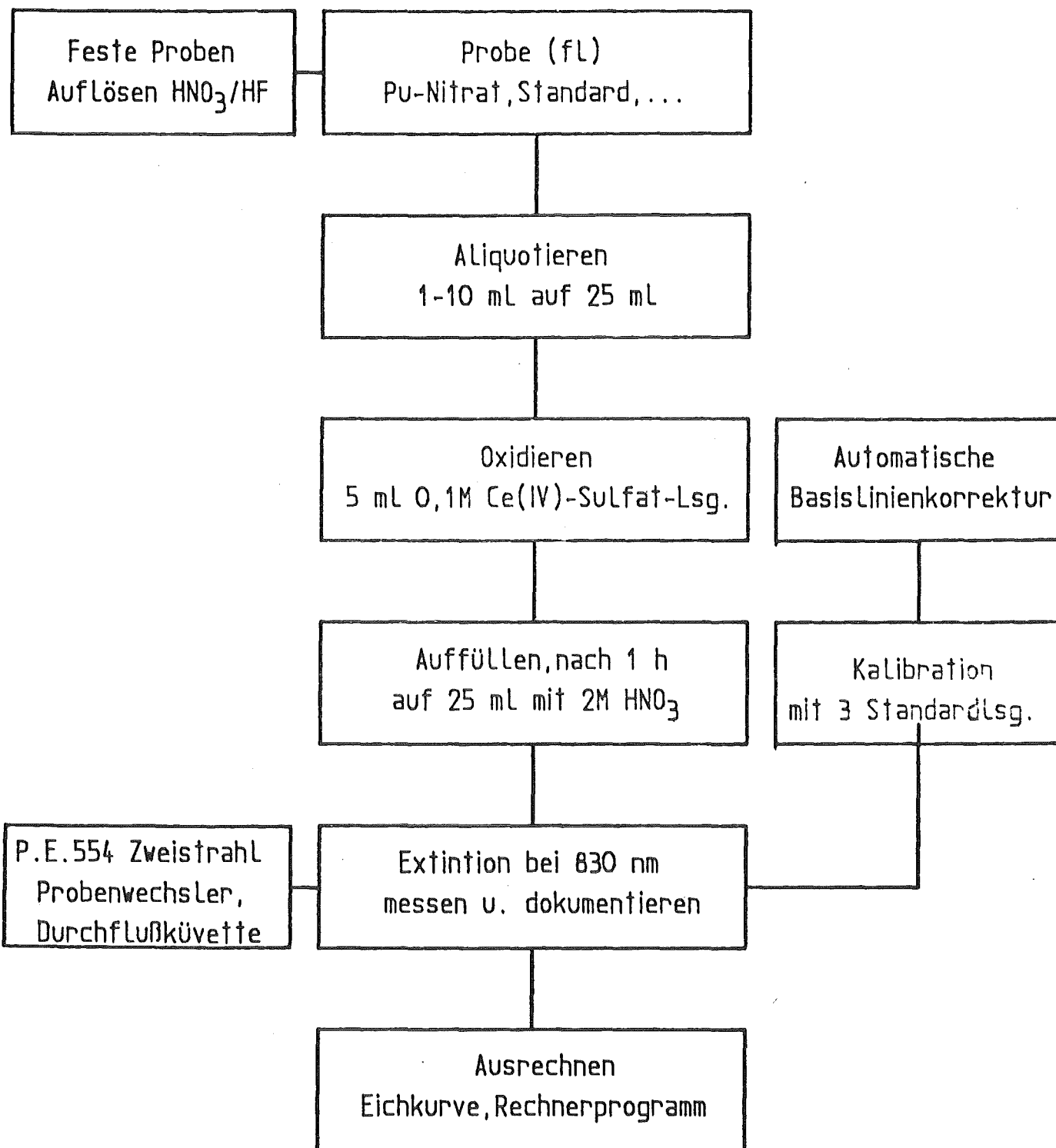


Abb. 4 Verfahrensablauf Spektralphotometrische Pu (VI)-Bestimmung.



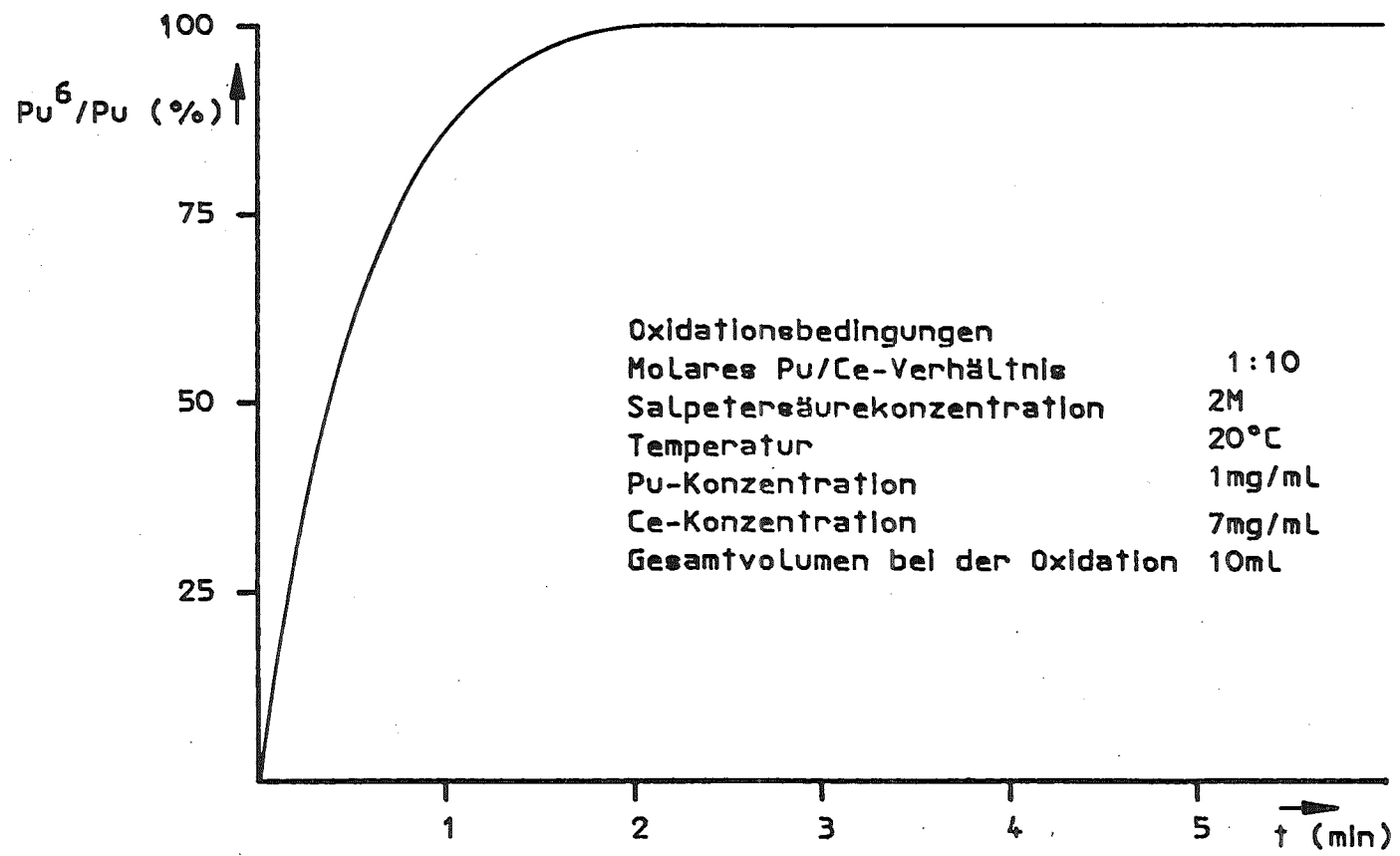


Abb. 5 Oxidationskurve von  $\text{Pu}^{4+}$  zu  $\text{Pu}^{6+}$  in %  $\text{Pu}^{6+}$  Gehalt mit  $\text{Ce}^{4+}$  als Oxidationsmittel.



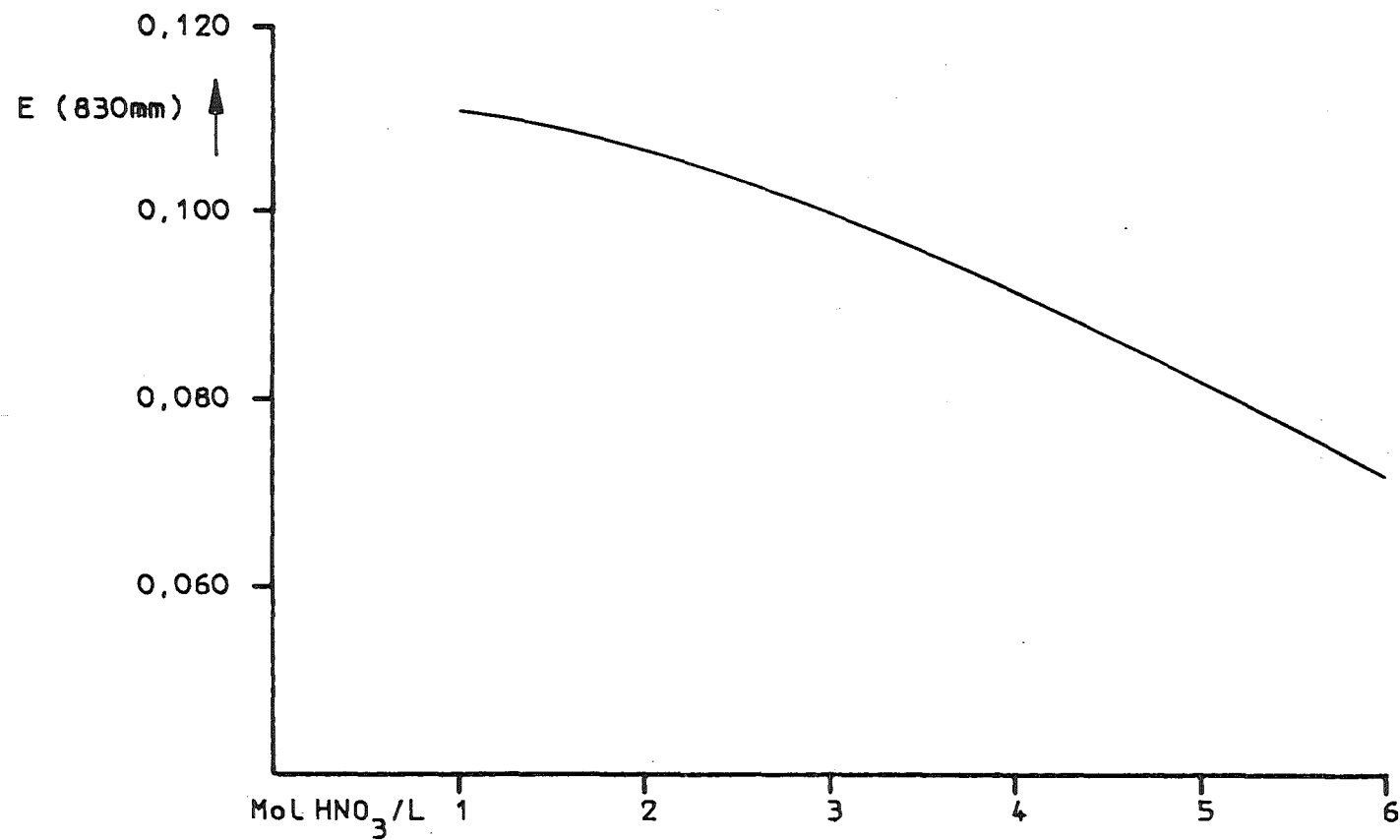


Abb.6 Abhängigkeit der Extinktion bei 830nm von der Säuremolarität (HNO<sub>3</sub>)  
Pu Gehalt: 0,05mg/ml



Pu/Ce(IV) \ M HNO <sub>3</sub>	M HNO <sub>3</sub>					
	1	2	3	4	6	
Pu/Ce 1: 5			0,967			1 Std
1:10	0,977	0,967	0,957	0,948	0,922	
1:15			0,948			
1:50						
1: 5			0,967			2 Std
1:10	0,973	0,963	0,952	0,944	0,917	
1:15			0,943			
1:50						
1: 5			0,964			5 Std
1:10	0,970	0,961	0,951	0,942	0,915	
1:15			0,940			
1:50						

Abb. 6a

Extinktion (830) bei Pu Gehalt 0,5 mg/mL, Abhängigkeit von der Salpetersäure- und Ce (IV)- Konzentration.





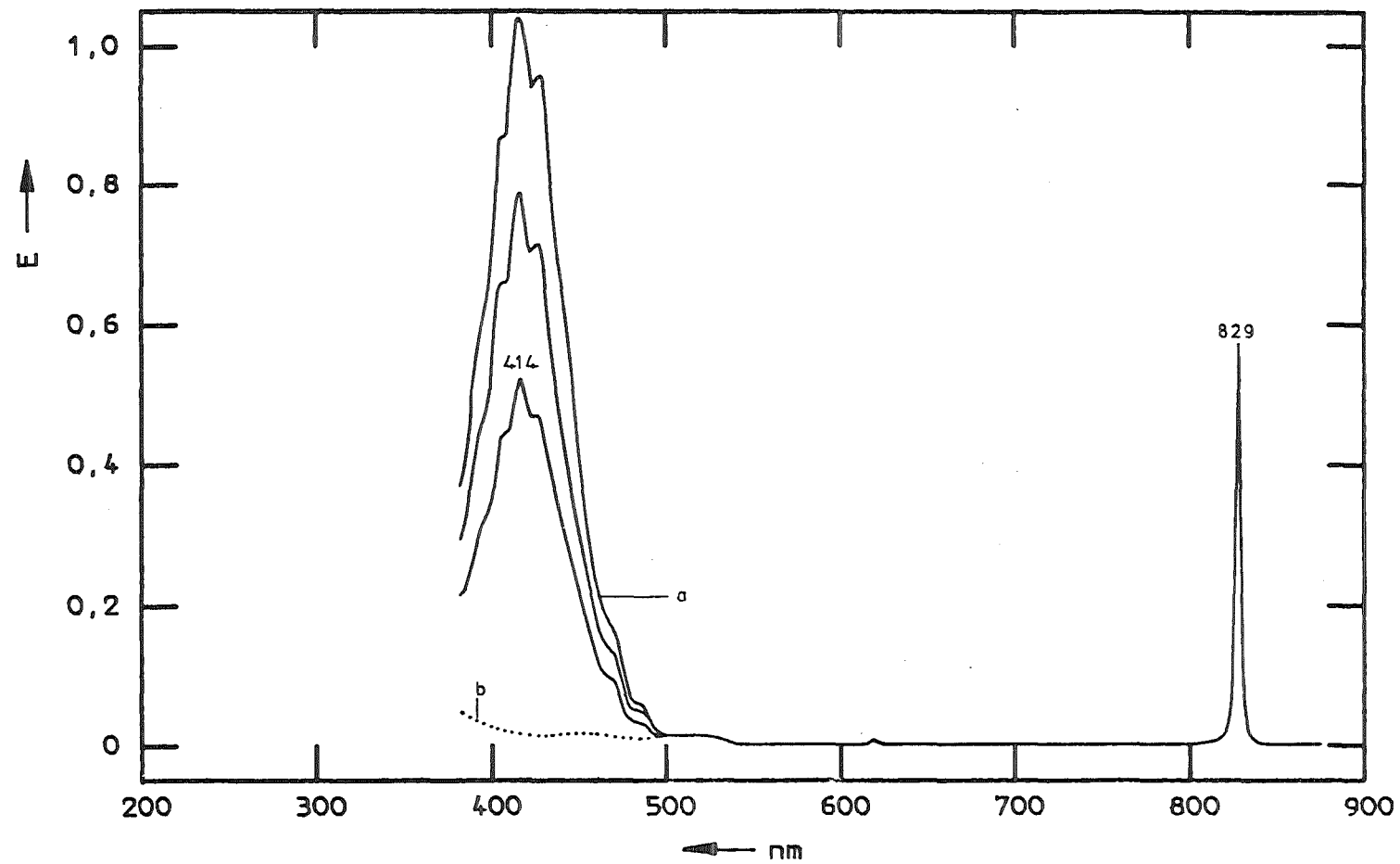


Abb. 7 VIS-Spektrum von Pu(VI) in Anwesenheit von steigenden U(VI)-  
Konzentrationen a = U(VI), b = Pu(VI)



Gewichtsverhältnis	Pu-Gehalt (mg/mL)	Abweichung zum Pu-Sollwert (% rel.)
Pu : U 1:5	2,004	- 0,39
1:10	1,992	- 1,02
1:100	1,998	- 0,71
Pu : Fe 1:10	2,017	+ 0,24
1:20	2,017	+ 0,24
1:100	2,049	+ 1,80
Pu : Am 1:1	2,085	+ 3,7
1:5	2,072	+ 3,1
1:10	2,246	+ 11,7
Pu-Standard	2,004	- 0,39
Sollwert:	2,014	+ 0,10
2,0123 mg/mL	2,000	- 0,63

Abb. 8 Einfluß von Uran, Eisen und Americium bei der spektralphotometrischen Plutoniumbestimmung



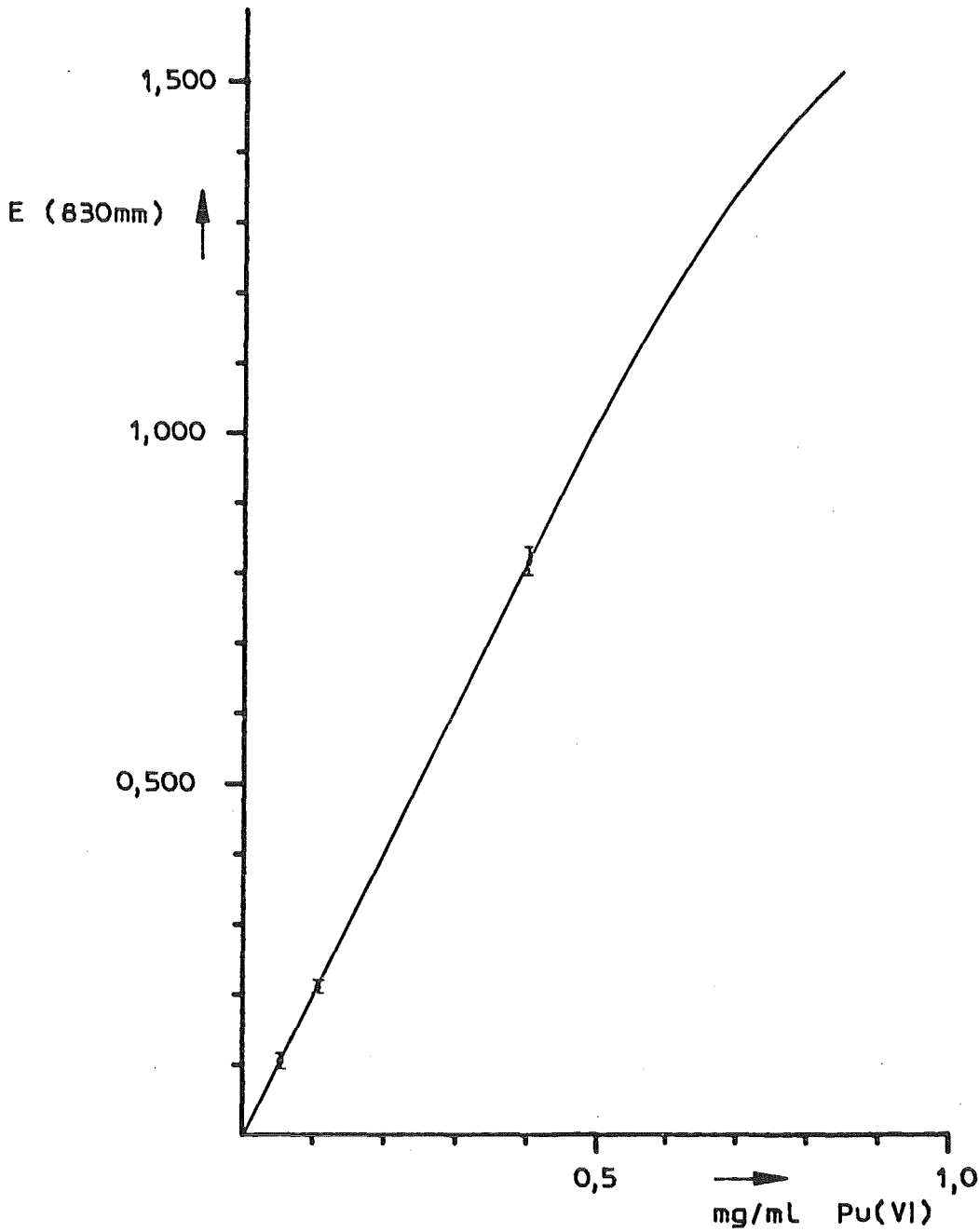
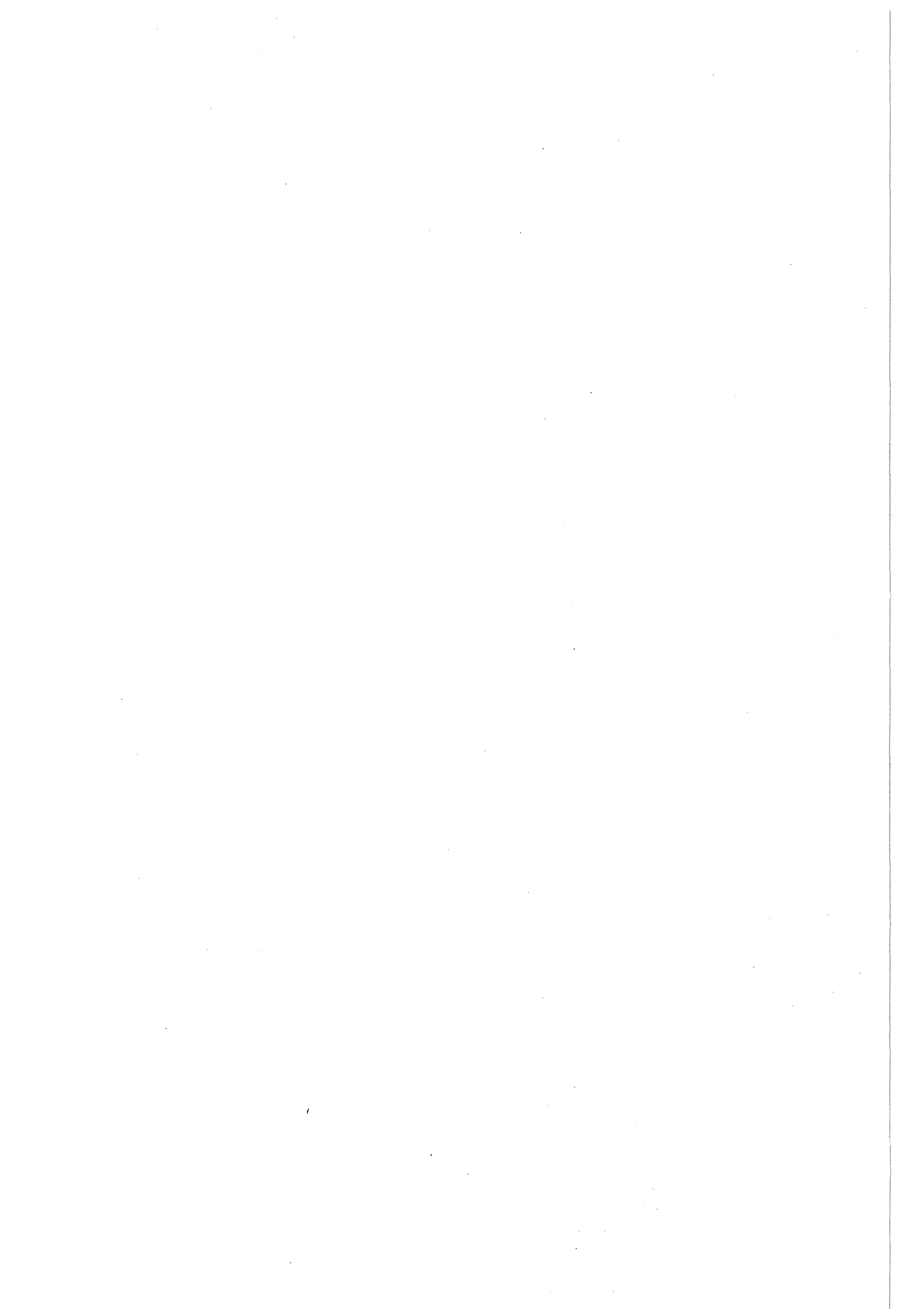


Abb. 9 Pu (VI)- Eichgerade mit Ce (IV) als Oxidationsmittel unter Standardoxidationsbedingungen





Plutoniumanalysenmethoden bei der KKW-Betriebs-  
überwachung und der Brennelement-Nachbestrahlungs-  
untersuchung

R. Würtz

Kraftwerk Union AG, Karlstein

## Plutoniumanalysemethoden bei der KKW-Betriebsüberwachung und der Brennelement-Nachbestrahlungsuntersuchung

### 1. Einleitung

Bei der Plutoniumanalytik im Rahmen der KKW-Betriebsüberwachung und der Nachbestrahlungsuntersuchung von Kernbrennstoffen handelt es sich sowohl um gegensätzliche Zielsetzung als auch um konträre chemisch-analytische Problemstellungen.

Während im ersten Fall möglichst genaue Angaben über die Summe der Alphaaktivitäten der Pu-Isotope bei einem annähernd bekannten konstanten Isotopenverhältnis erwünscht sind, werden bei den BE-Nachbestrahlungsuntersuchungen hauptsächlich exakte Daten über Isotopenverhältnisse bzw. deren Änderung aufgrund besonderer Brennstoffeigenschaften oder Bestrahlungszustände gefordert.

Die analytische Problemstellung lautet daher im ersten Fall Messung eines Isotopes oder repräsentativen Isotopengemisches mit möglichst niedriger Nachweisgrenze in Abluft- bzw. Wasserkreisläufen, wobei möglichst einfache, schnelle Methoden erwünscht sind, und im zweiten Fall die Isotopenanalyse aus der hochaktiven Brennstofflösung unter besonderer Beachtung der Zuordenbarkeit der Brennstoffproben zu axialen und radialen Positionen im Brennstab. Beide Aufgaben erfordern daher die Anwendung völlig unterschiedlicher Analysenverfahren.

## 2. Plutoniumanalysen bei der KKW-Betriebsüberwachung

Im Rahmen der Betriebsüberwachung von Kernkraftwerken werden Kühlkreisläufe und Kaminabluft (neben der obligatorischen kontinuierlichen Aerosolüberwachung) im Bedarfsfall auf Pu-Isotope untersucht.

Im Zusammenhang mit den Anforderungen an Analysenfrequenz und der Interpretation von Ergebnissen stellt sich zunächst die Frage nach der Ursache für das Vorliegen von Pu im Primärkühlmittel (PKM). Denkbar ist eine Pu-Kontamination des PKM durch Austragung von Brennstoff aus defekten Brennstäben sowie durch Umwandlung von U-238 aus Oberflächenkontaminationen der Brennelemente.

Dank der geringen Zahl von Defekten in BE und der sorgfältigen Qualitätskontrolle sind beide Kontaminationsarten sehr selten, so daß Elementkonzentrationen um  $10^{-9}$  g/l und kleiner vorliegen, weshalb i. a. Anreicherungs- bzw. Trennverfahren angewandt werden müssen.

Hinsichtlich des chemischen Status des Plutoniums gibt es einige Hinweise, daß es zusammen mit anderen Transuranen teils in die Oxidschichten auf den Oberflächen der Primärkreisbauteile eingelagert ist, teils von den Schwebstoffen im Kühlmittel aufgenommen wird. Dort findet sich das Plutonium häufig im Kristallgitter von Fe, Cr und Ni-Oxiden vom Magnetittyp, das offenbar sehr aufnahmefähig für den Einbau von Fremdionen ist.

Demzufolge findet sich ein großer Teil der Transuranaktivität des PKM zusammen mit den ungelösten Korrosionsprodukten auf den bei der Probenahme für die Kühlmittelüberwachung gebräuchlichen Membranfiltern mit einer Porenweite von 0,45 µm. Zur Analyse wird der im folgenden schematisch dargestellte Weg besprochen:

- Mitfällung der Pu-Isotope an  $\text{SrSO}_4$
- Sodaaufschluß der Fällung
- Lösen in  $\text{HCl}$
- Fällung mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- Lösen des Niederschlages in  $\text{HCl}$
- Abtrennen von Fe durch Extraktion
- Elektrolytische Abscheidung von Pu auf Stahlplättchen
- $\alpha$ -Spektrometrie

Wegen des relativ hohen Aufwandes dieses Verfahrens wird z. Zt. versucht, durch Verwendung einer Gitterionisationskammer für die Messung, die Methode zu vereinfachen. Das Blockschaltbild für eine Spektrometeranordnung mit Gitterionisationskammer ist in Abb. 1 dargestellt. Aufgrund der besonderen Bauart dieser Ionisationskammer und bei optimaler Auswahl der Gasmischung in der Kammer erreicht man eine mit dem Si-Oberflächensperrschichtzähler vergleichbare Energieauflösung von ca. 25 KeV für die Pu-239-Linie bei 5.15 MeV.

Besonders attraktiv für die Verwendung der Gitterionisationskammer zur KKW-Betriebsüberwachung erscheint neben ihrer großen empfindlichen Detektoroberfläche und der damit erzielbaren hohen Zählausbeute die Möglichkeit, geeignete Proben ohne aufwendige Vorbehandlung direkt zu messen.

Dies gelingt z. B. bei Aerosolfilterproben aus der Kaminabluftüberwachung von Kernkraftwerken, die nach Veraschung bei  $180^\circ\text{C}$  -  $200^\circ\text{C}$  im Sauerstoffplasma direkt auf Meßschalen mit einem Durchmesser von 200 mm spektrometriert werden können.

Die Bestimmung des Pu-Gehaltes in PMK-Proben kann durch Messung des getrockneten Niederschlages aus einer Eisenhydroxidfällung erfolgen.

Auf diese Weise lassen sich Aktivitätskonzentrationen langlebiger Alphastrahler bis unter  $1\text{ fCi/m}^3$  in der Abluft und im Bereich von  $\text{pCi/Liter}$  im Primärkühlmittel nachweisen.



### 3. Plutoniumanalysen im Rahmen der Nachbestrahlungsuntersuchungen von LWR-Brennelementen

Die Plutoniumanalysen dienen hier im wesentlichen der Bereitstellung von experimentellen Daten für die Brennelementauslegung, z. B. die Ermittlung des Isotopenvektors von Plutonium in Abhängigkeit von Abbrand und einer wechselnden Anzahl von Betriebsparametern und Herstellungsdaten.

Neben der von KWU üblichen kontinuierlichen Verfolgung des BE-Betriebsverhaltens, auch anhand von Nachbestrahlungsuntersuchungen, stehen gegenwärtig folgende Entwicklungsschwerpunkte im Vordergrund, im Rahmen derer auch Pu-Analysen durchgeführt werden:

- Entwicklung des Hochabbrandbrennelementes für LWR.  
Wegen des mit höherem Abbrand steigenden Anteils des konvertierten Plutoniums an der Energie-Produktion ist in diesem Falle die experimentelle Überprüfung der Auslegungsrechnungen zur Pu-Erzeugung von besonderem Interesse.
- Einsatz von gadolinium-haltigen Brennelementen im DWR.  
Der Primär dem Ersatz z. Zt. zur Reaktivitätsbindung im ersten Bestrahlungszyklus verwendeten Borglasabsorberelemente dienende Gadoliniumzusatz zum Brennstoff verursacht im ersten Zyklus eine erhebliche Veränderung der räumlichen Isotopenverteilungen im betreffenden Brennstab. Der entsprechende Einfluß auf Entstehung und Abbrand von Pu-Isotopen muß daher auch experimentell überprüft werden.
- Plutoniumrückführung in den LWR.  
Die seit 1972 in der BRD in größerem Umfang durchgeführte Rückführung von Pu in den LWR hat bewiesen, daß es für eine breite Verwendung von Mischoxid-Brennelementen im LWR keine technischen Hindernisse gibt. Von den regelmäßig durchgeführten Nachbestrahlungsuntersuchungen und insbesondere von den Pu-Isotopenanalysen an MOX-Brennstoffen wird eine weitere Absicherung der Auslegungsrechnungen erwartet. Zusätzlich werden wichtige Informationen über den unter dem Gesichtspunkt der Entsorgung interessierenden Transuran-aufbau erhalten.

- Transientenverhalten von Brennelementen.

Bei den z. B. im Rahmen von Störfalluntersuchungen in Testreaktoren vorgenommenen Leistungsrampenversuchen werden u. a. auch Umstrukturierungseffekte im Brennstoff und die damit möglicherweise erfolgende Pu-Umverteilung untersucht. In diesem Zusammenhang interessieren auch Pu-Konzentrationen in metallischen Ausscheidungen, die bei hohen Stableistungen beobachtet werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wird zur Pu-Analyse generell die Isotopenverdünnungsanalyse in Verbindung mit der Massenspektrometrie sowie die alpha-Spektrometrie zur Pu-238 Analyse durchgeführt.

Die bei der KWU gewählte Version dieser als bekannt vorausgesetzten Methode ist in Abb. 2 dargestellt.

Nach dem Spiken der an  $\text{HNO}_3$  8 m-Lösung erfolgt als Redoxprozeß das Eindampfen der Lösung und Wiederaufnahme mit 8 m- $\text{HNO}_3$  und dann die Trennung von Uran am Anionenaustauscher über die Nitratokomplexe. Anschließend folgt die Massenspektrometrie. Pu-238 wird alpha-spektrometrisch bestimmt.

Besonderheiten ergeben sich beim Herstellen der Probenlösungen aufgrund der unterschiedlichen Brennstoffeigenschaften. Die unvollständige Löslichkeit des (U, Pu) Mischoxids der 1. Herstellungsart (also Gemische von  $\text{UO}_2$  und  $\text{PuO}_2$ ) in  $\text{HNO}_3$  ist bekannt. Hier wird generell in einem  $\text{HNO}_3$  /HF-Gemisch gelöst.

Während sich Standard-Kernbrennstoff bei moderaten Abbränden in  $\text{HNO}_3$  gut löst, soll bei höheren Abbränden ebenfalls mit HF-Zusatz gelöst werden, um die Lösezeit zu begrenzen. Ähnliches gilt auch für Kernbrennstoffe nach Leistungstransienten. Hier wie dort liegen an Korngrenzen und in den  $\text{UO}_2$ -Körnern selbst metallische, z. T. spaltstoffhaltige, schwerlösliche Ausscheidungen vor.

Wie bereits erwähnt, zielt eines der aktuellen Entwicklungsvorhaben in Richtung höherer LWR-BE-Abbrände. Hier ist man bereits in Regionen über 50 GWd/t-U vorgestoßen, mit interessanten experimentellen Ergebnissen hinsichtlich der Pu-Isotopengehalte im Brennstoff. In der Abb. 3 ist das Pu-239/U-238-Verhältnis in Abhängigkeit vom Abbrand dargestellt. Man erkennt bei hohem Abbrand eine Abnahme des Verhältnisses, zurückzuführen auf den bedeutenden Anteil des Pu-239 an der Leistungserzeugung gegen Ende des Reaktoreinsatzes des Brennstoffes.

Die bei niedrigeren Abbränden anteilmäßig stark zunehmenden höheren Pu-Isotopen scheinen, wie in der folgenden Abb. 4 dargestellt, bei hohen Abbränden ihren Anteil am Gesamtplutoniumgehalt nicht weiter zu erhöhen.

Ein weiteres Beispiel aus dem Bereich der BE-Nachuntersuchung demonstriert die Bedeutung von Analyseergebnissen für die Anpassung der physikalischen BE-Auslegung an die komplexe Realität (Abb. 5).

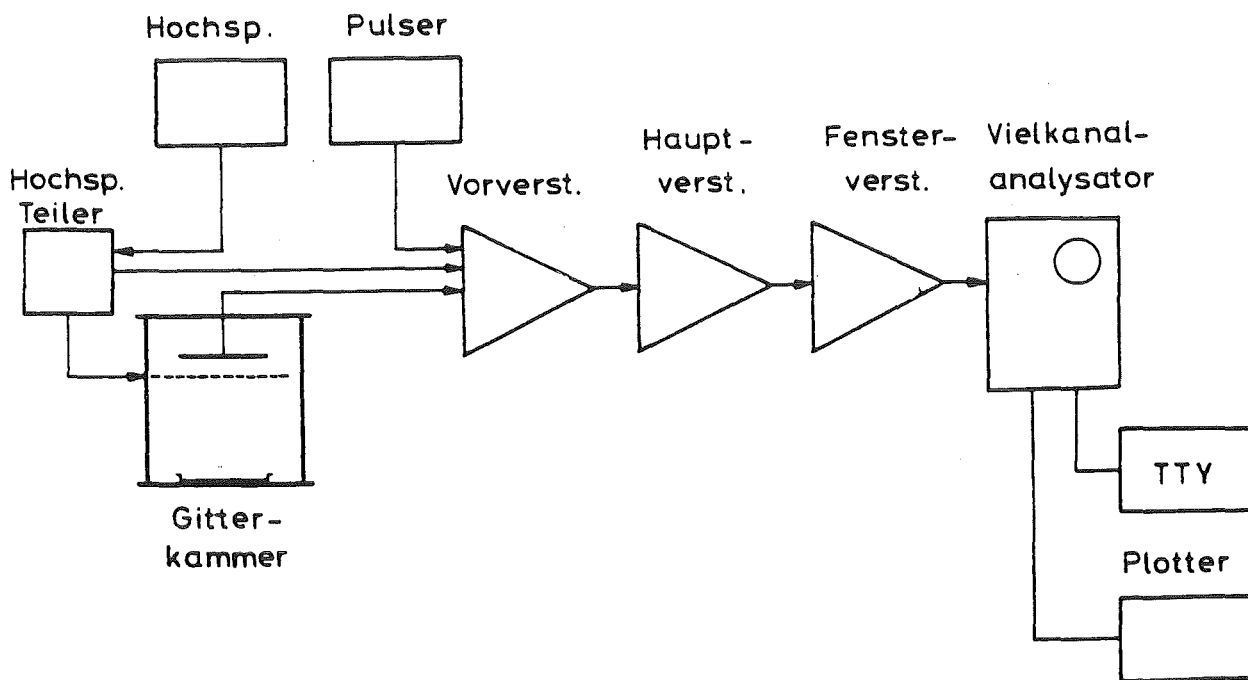
Hier sind experimentelle Ergebnisse von Isotopenanalysen an Gd-haltigen SWR-Brennstoffen den mit Hilfe von phys. Rechenmodellen erzielten axialen Isotopenverhältnissen gegenübergestellt.

Man erkennt i. a. gute Übereinstimmung der U-Isotopenverhältnisse und recht erhebliche Abweichungen der Pu-Isotopenverhältnisse zwischen Rechnung und Experiment.

Es war deshalb notwendig, eine weitere Verfeinerung der Rechenmodelle unter Einbeziehung eines Modells für die radiale Verteilung einer Reihe von Isotopen, darunter auch Pu-Isotope, vorzunehmen.

Die experimentelle Verifikation dieses Modells erfolgte durch Analyse von radialen Mikrobohrproben über Brennstabquerschnitte an verschiedenen axialen Stabpositionen.

Die folgende Abb. 6 zeigt die radiale Verteilung der Pu-Isotope. Hier wird durch das von aussen nach innen erfolgende Ausbrennen von Gadolinium (Gd-155 und Gd-157) dem Brennstab ein starker Gradient der Pu-Isotope aufgeprägt, der im Laufe der weiteren Bestrahlung dann wieder abflacht. Im Standardbrennstab ohne Gd-Vergiftung liegt - abgesehen von der in einer ganz schmalen Randzone aufgrund der Resonanzabsorption der epithermischen Neutronen im U-238 stark erhöhten Pu-239-Konzentration - eine weitgehend gleichmäßige radiale Pu-Verteilung vor.



Blockschaltbild

Abb. 1 : Spektrometer mit Gitterionisationskammer

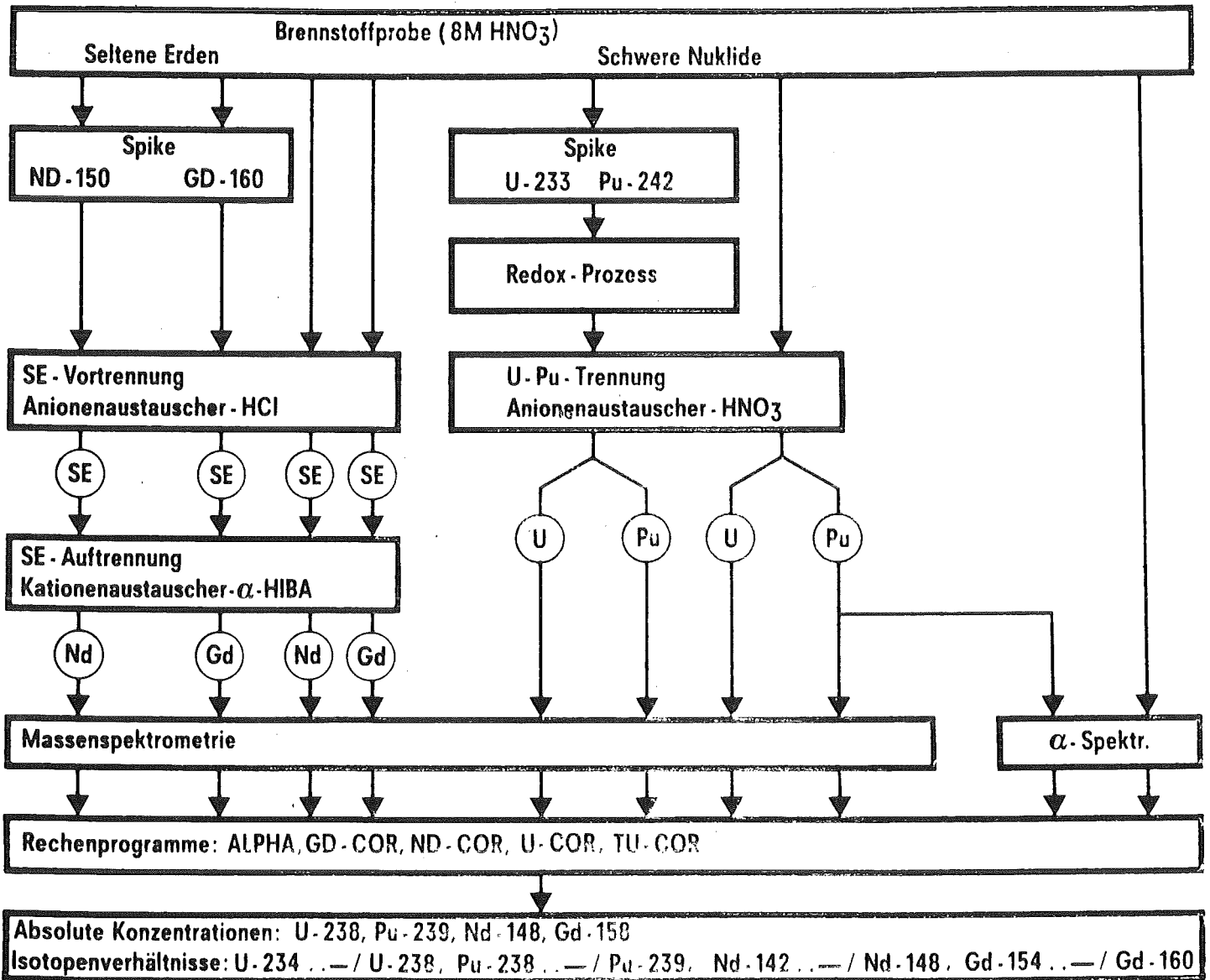


Abb. 2 : Schema der Isotopenanalyse

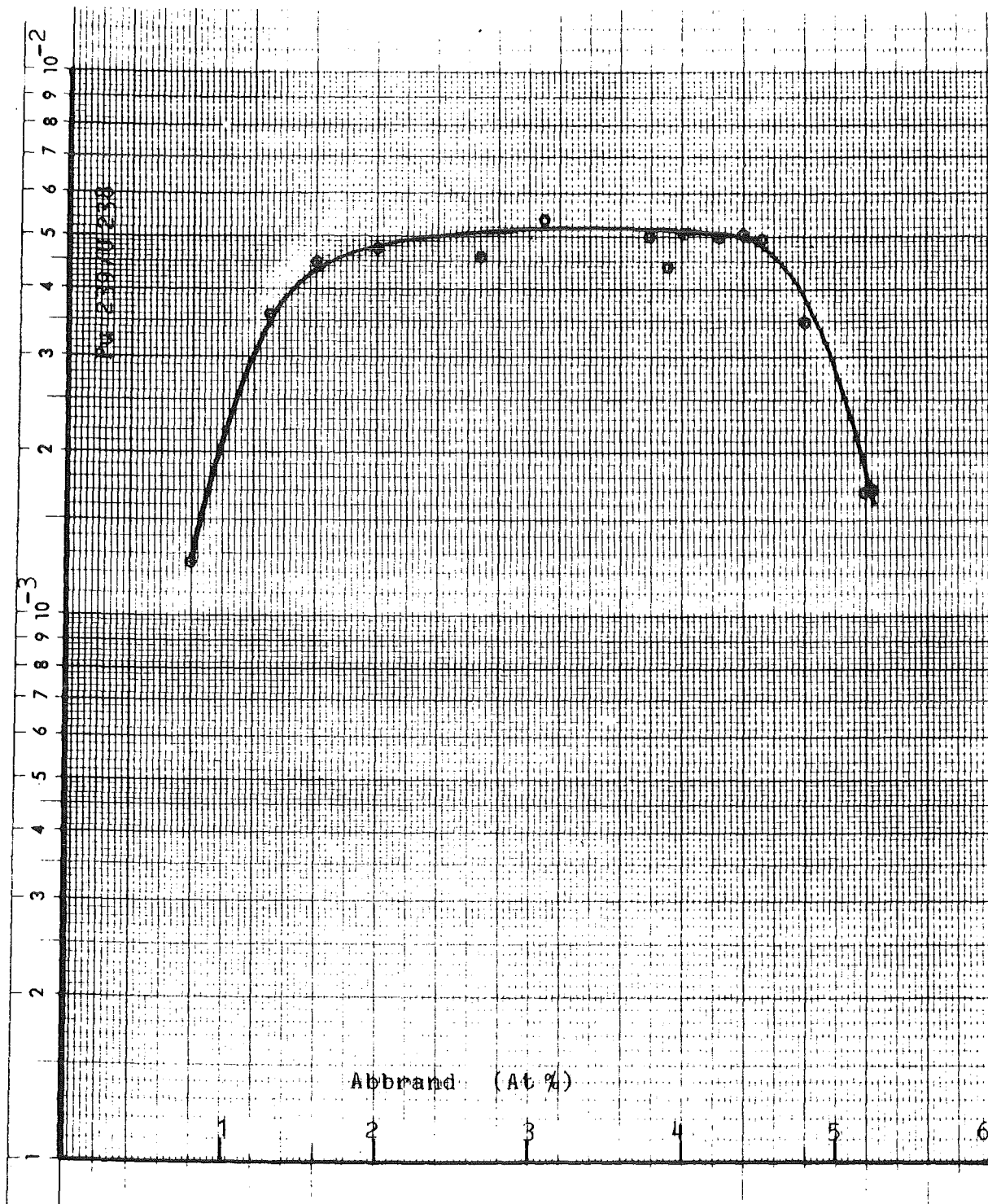


Abb. 3 : Pu - 239 - Aufbau im DWR

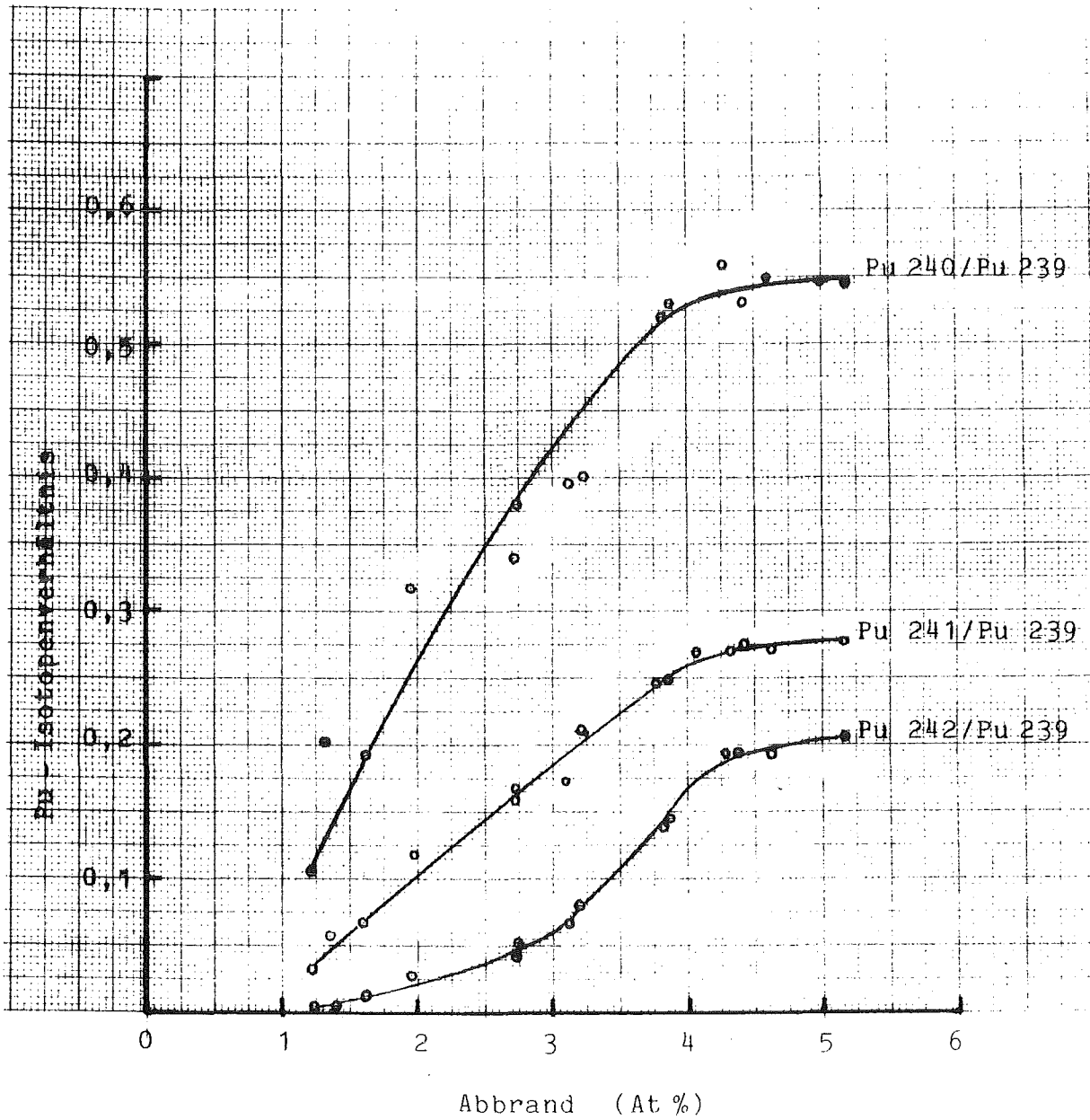


Abb. 4 : Abbrandabhängigkeit der Pu-Isotopenverteilung im DWR



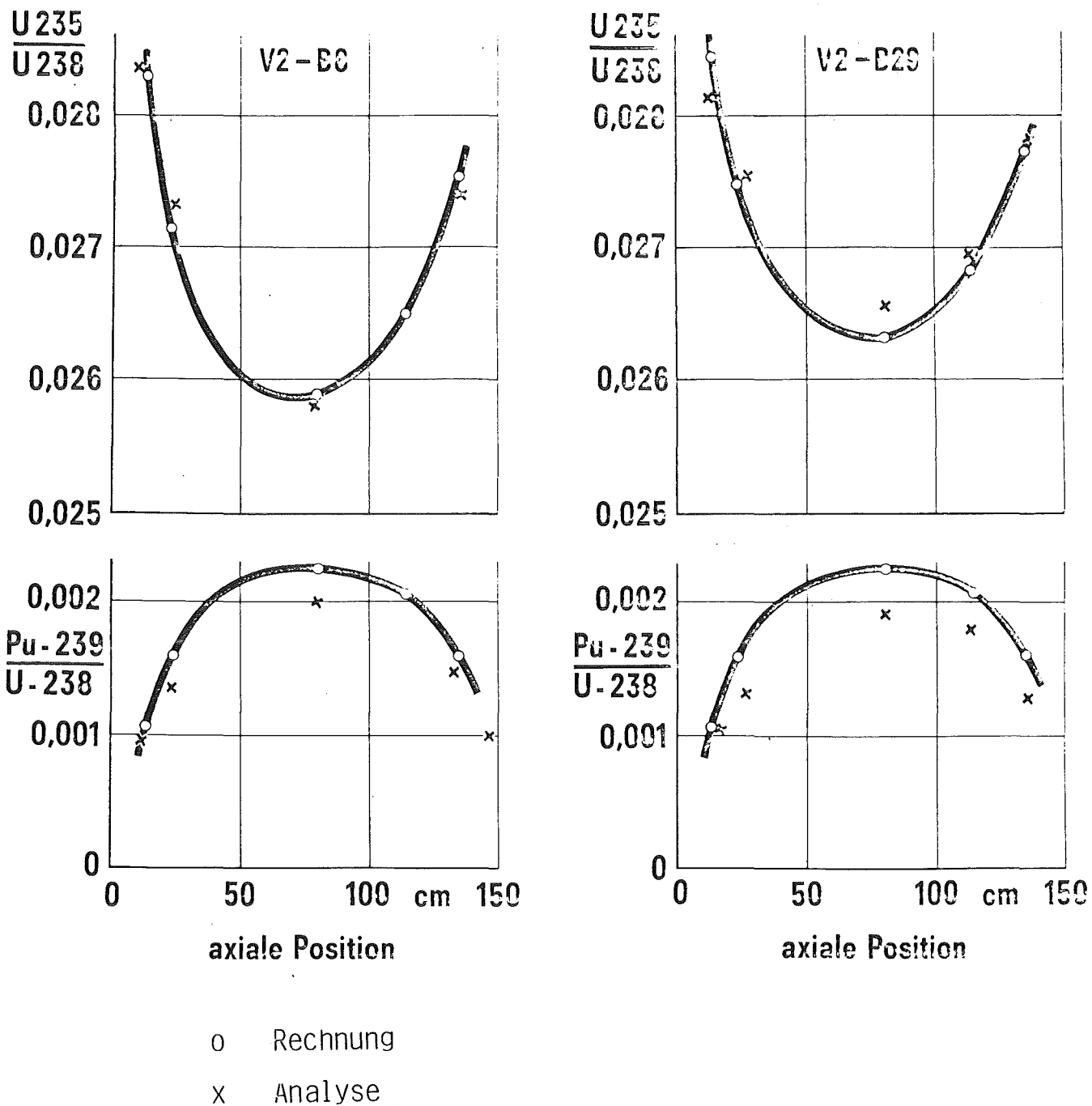


Abb. 5 : Axiale Pu - Isotopenverteilung im Gd-Stab

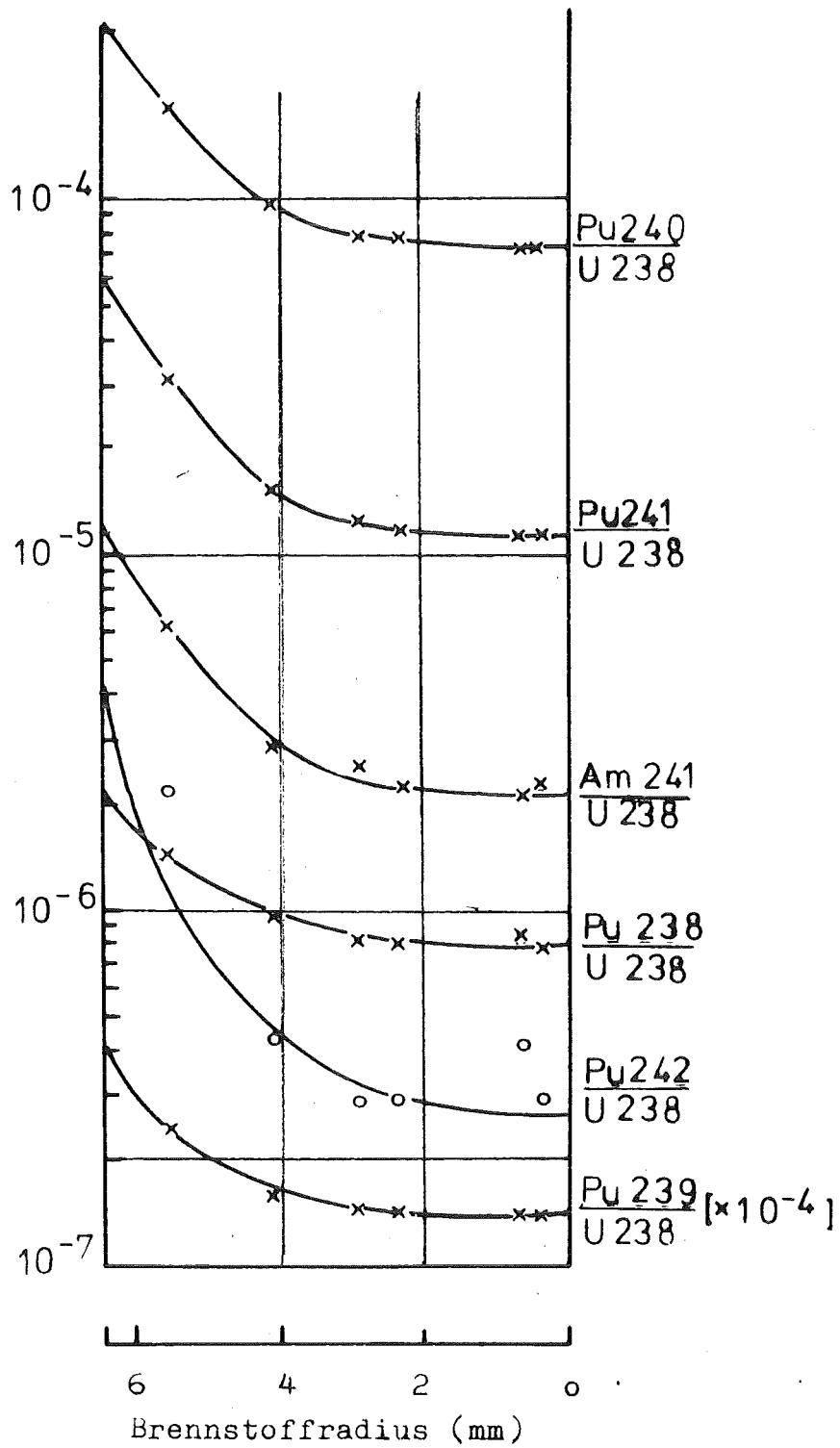


Abb. 6 : Radiale Pu-Isotopenverteilung im Gd-haltigen Brennstab

Bestimmung von Plutonium in der Umwelt

K. Bächmann

Technische Hochschule Darmstadt  
Fachbereich Anorganische Chemie und Kernchemie

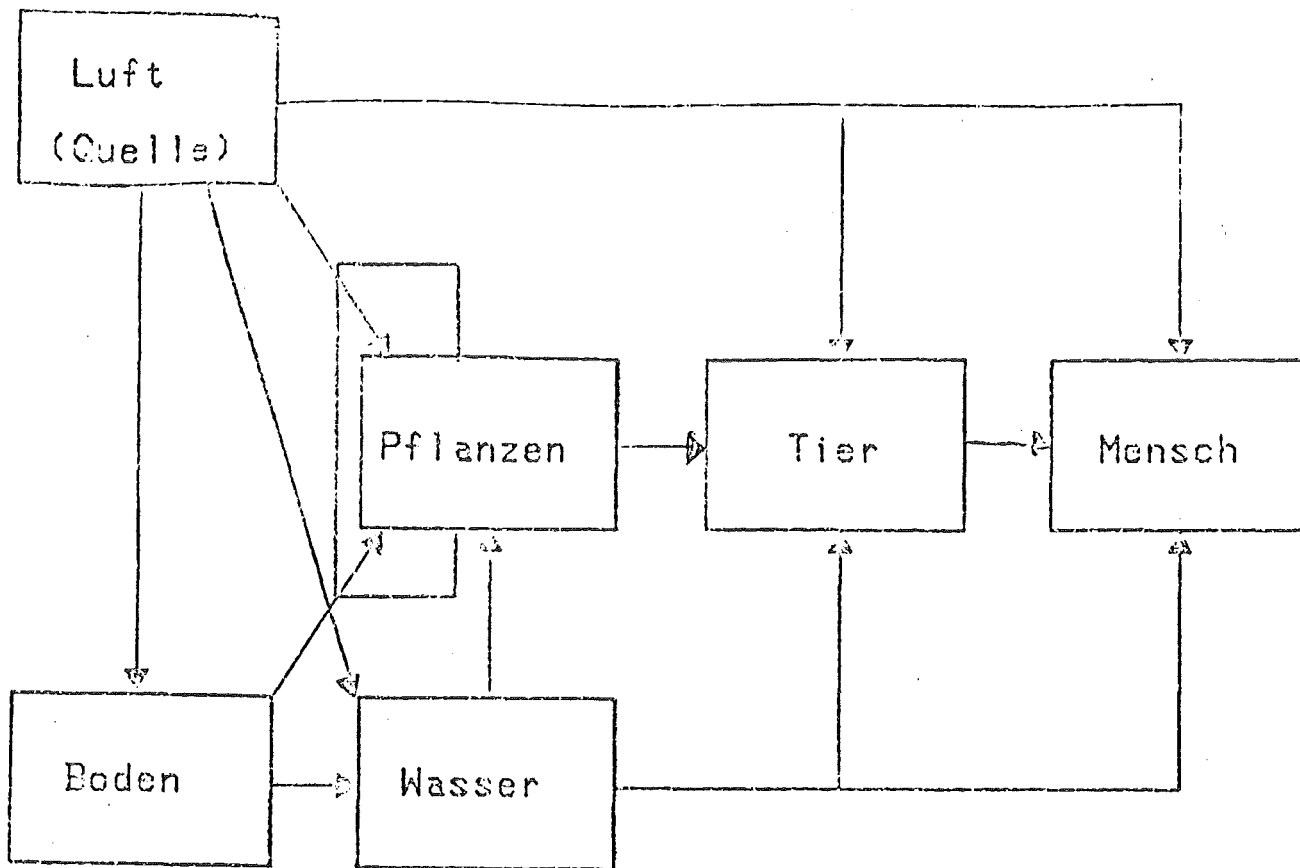
## BESTIMMUNG VON PLUTONIUM IN DER UMWELT

### 1. Einleitung

Plutonium kann in die Umgebung durch Kernwaffentests oder durch Störfälle bei Kernreaktoren bzw. Wiederaufbereitungsanlagen gelangen. Letzterer Anteil an Plutonium wird dabei durch die zunehmende Anzahl an Kernreaktoren größer werden, während das bisher sich in der Natur befindende Plutonium zum größten Teil aus Kernwaffentests stammt. Es wird abgeschätzt, daß etwa 4,2 t Pu-239 und Pu-240 weltweit verbreitet sind. Die Verbreitung des Plutoniums ist vor allem über den Luftweg erfolgt; danach spielt der Wasserweg die größte Rolle. Für die radioökologische Betrachtung ist es interessant, einerseits eine Untersuchung der bisherigen Mengen an Pu in den einzelnen Systemen durchzuführen (s. Abb. 1) und andererseits den Übergang (Transferfaktoren) von einem System in das andere dynamisch zu verfolgen. Die Messung von Transferfaktoren ist unbedingt notwendig, um bei auftretenden Störfällen Berechnungen über die zu erwartenden Situationen anstellen zu können. Im folgenden soll speziell auf die Messung von Pu in biologischem Material und in Bodenproben eingegangen werden, wobei vom Analytisch-methodischen grundsätzlich keine zusätzlichen Schwierigkeiten bei anderen Systemen auftreten.

In Tab. 1 sind die Anforderungen an eine Analyse zusammengefaßt. Es ist notwendig, sowohl in Luft, Wasser, Böden als auch in Pflanzen Pu-239 zu analysieren, wobei sich die Probenmenge aus der Forderung ergibt, daß 10 fCi noch nachweisbar sind. Selbstverständlich werden durch größere Probenmengen kürzere Zählzeiten erreicht. Die Werte für die Boden- bzw. Pflanzenproben in Tab. 1 sind Mittelwerte aller von uns gemessenen Proben.

Abb. 1: Schema der radioökologischen Pfade



Tab. 1: Aufstellung der analytischen Methodenentwicklung mit Nachweisgrenzen

<u>Was muss analysiert werden?</u>			
	Mittelwerte (Pu-239)		Nachweisvermögen
Luft	$3.0 \cdot 10^{-3} \text{ fCi/m}^3$		10 fCi
Wasser	0.03 - 0.6 fCi/kg <sub>w</sub> *		"
Boden	8.6 fCi/g(TG)*		"
Pflanzen	1.4 fCi/g(TG)*		"
	Pu-238	Pu-239	Pu-241
Isotopenverhältnis			
<u>Speziesanalyse:</u> (z.B. Pflanzenverfügbarkeit, Migrationsverhalten)			

\* eigene Werte

Neben der Aktivität bezogen auf die Probenmenge ist es notwendig, Aussagen über das Isotopenverhältnis Pu238/239 und Pu241 zu machen, weil dadurch Herkunftsbestimmungen möglich werden. Außerdem ist es wünschenswert, eine Speziesanalyse bei bestimmten Fragestellungen durchzuführen, da zum Beispiel die Pflanzenverfügbarkeit oder das Migrationsverhalten von der Spezies abhängt.

## 2. Entwicklung von analytischen Methoden

Bei der analytischen Bestimmung muß zwischen den Trenn- bzw. Anreicherungs-schritten und der eigentlichen Detektion unterschieden werden. Pu-239 bzw. Pu-240 und Pu-238 werden am besten mit Hilfe der Alpha-Spektroskopie nachgewiesen. Pu-241 kann bei den geringen Mengen, die in radioökologischen Proben vorkommen, nur durch Beta-Messung bestimmt werden. Wir haben hierfür eine Methode entwickelt, bei der mit Hilfe von dünnen Plastik-Szintillatoren die Bestimmung durchgeführt wird. Durch das Verhältnis der Impulsraten bei der Verwendung zweier verschieden dicker Plastik-Szintillatoren kann eine Aussage darüber gemacht werden, inwieweit das Pu-241 rein ist.

Die Alpha-Spektroskopie erfordert eine weitgehende Abtrennung des Plutoniums mit dem Ziel, dünne Präparate herzustellen. Für diese Abtrennung haben wir zwei Trennungsgänge eingesetzt, einen der in vielen Laboratorien üblich ist und dessen Schema in Abb. 2 wiedergegeben ist und einen zweiten Trennungsgang, bei dem die Abtrennung in der Gasphase erfolgt. Der klassische Abtrennungsgang wurde von uns im wesentlichen von Schüttelkopf <sup>(1)</sup> übernommen und einige Modifikationen eingeführt. Eine Gegenüberstellung des klassischen Trennungsganges und des Gasphasentrennungsganges ist schematisch in Abb. 3 wiedergegeben. Dabei wird davon ausgegangen, daß ein HF-Aufschluß durchgeführt wird.

1) H. Schüttelkopf, Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment, Proceedings IAEA Vienna 1971, p. 183-200

Abb. 2: Klassischer Plutonium-Trennungsgang

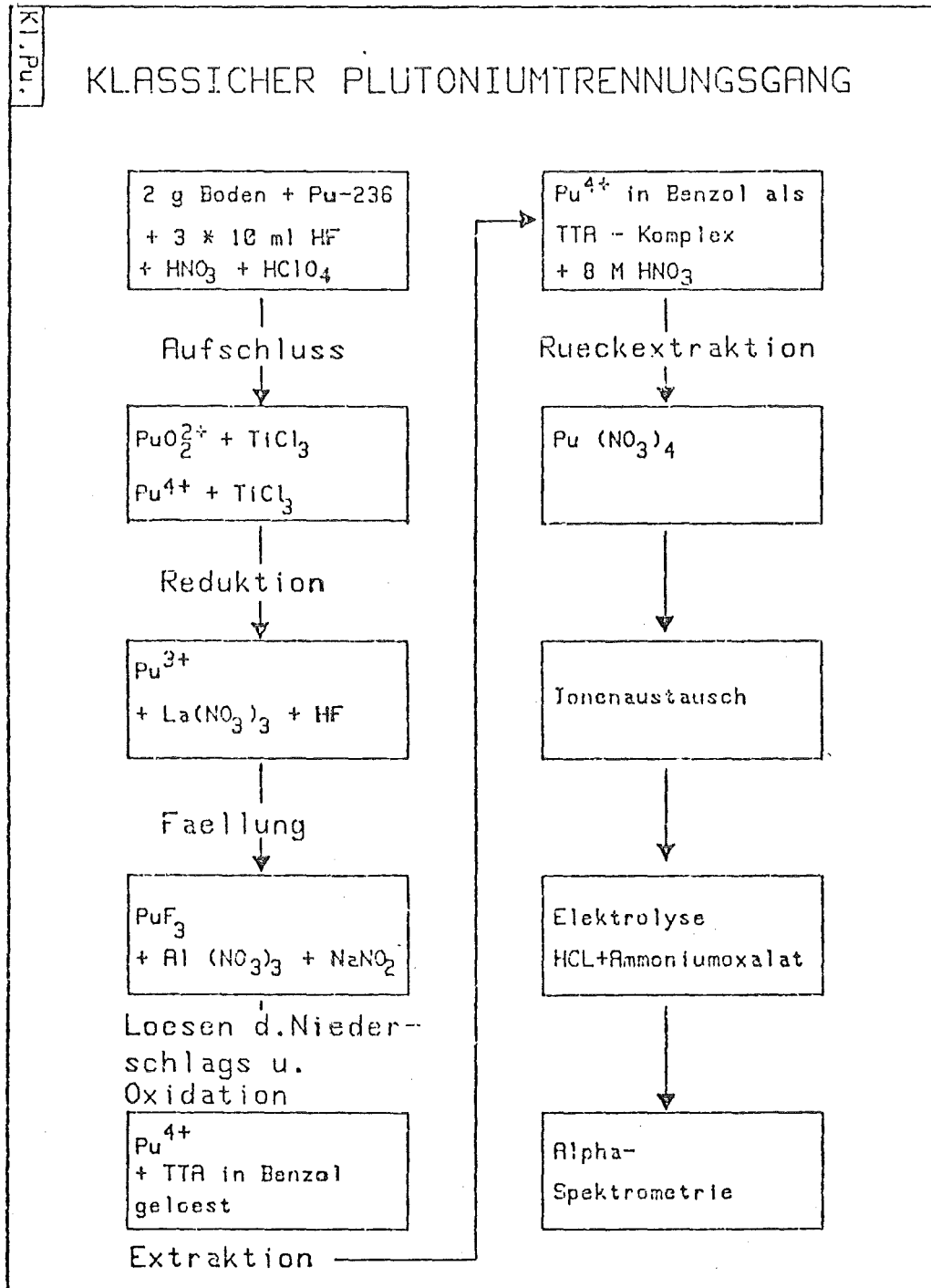
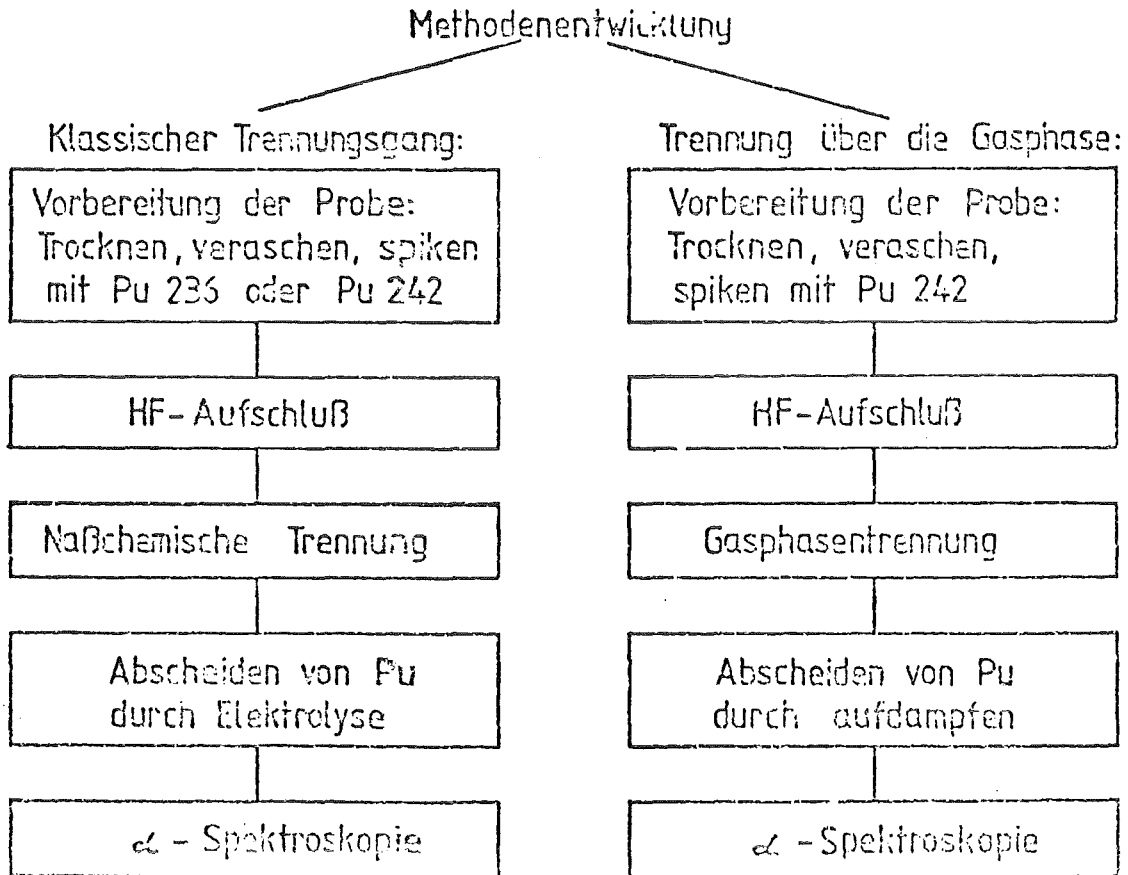


Abb. 3: Schematischer Vergleich des klassischen Trennungsgangs und der Trennung über die Gasphase



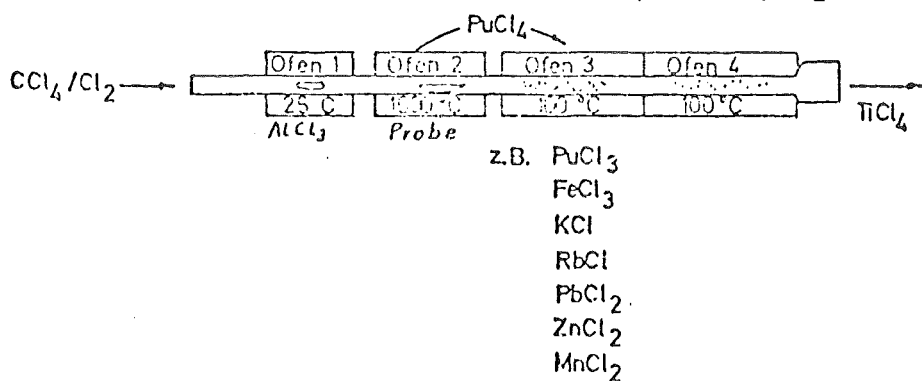
Wie sich gezeigt hat, ist in der Gasphase auch die Möglichkeit gegeben, den HF-Aufschluß zu vermeiden.

Eine Möglichkeit der Abtrennung von Plutonium aus Bodenproben über die Gasphase ist in Abb. 4 gezeigt. Das Pu wird zunächst mit einer Reihe von anderen Elementen als  $\text{PuCl}_4$  im  $\text{CCl}_4/\text{Cl}_2$ -Strom bei  $1000^\circ\text{C}$  verflüchtigt und bei  $100^\circ$  niedergeschlagen. Leichter flüchtige Chloride werden dabei schon abgetrennt, während eine Reihe von schwerer flüchtigen zusammen mit dem Plutonium (als  $\text{PuCl}_3$ ) adsorbiert werden. Im zweiten Schritt erfolgt ein Weitertransport des Plutoniums als  $\text{PuCl}_4(\text{AlCl}_3)_2$  in einem  $\text{CCl}_4/\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ -Strom. Der Schritt wird bei  $300^\circ$  durchgeführt, so daß die Alkalichloride zurückbleiben, während gleichzeitig  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{MnCl}_2$  mit transportiert und niedergeschlagen werden. Im dritten Schritt erfolgt eine fraktionierte Verflüchtigung

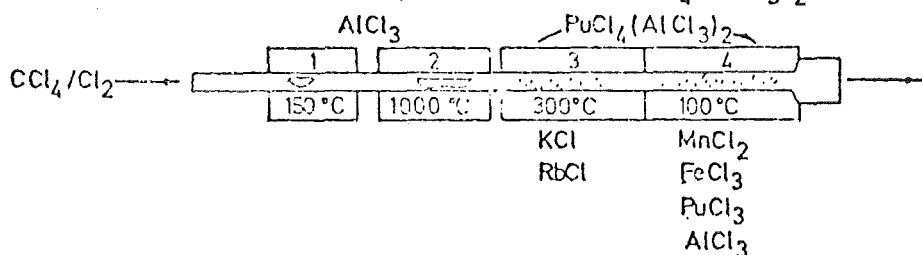


Abb. 4: Methode zur Abtrennung von Plutonium aus Bodenproben über die Gasphase

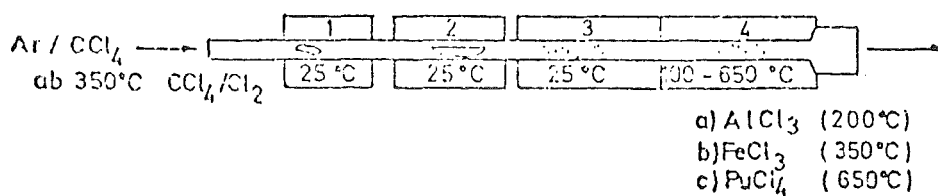
I. Schritt: Verflüchtigung des Pu als  $\text{PuCl}_4$  im  $\text{CCl}_4/\text{Cl}_2$ -Strom



II. Schritt: Weitertransport des Pu als  $\text{PuCl}_4(\text{AlCl}_3)_2$

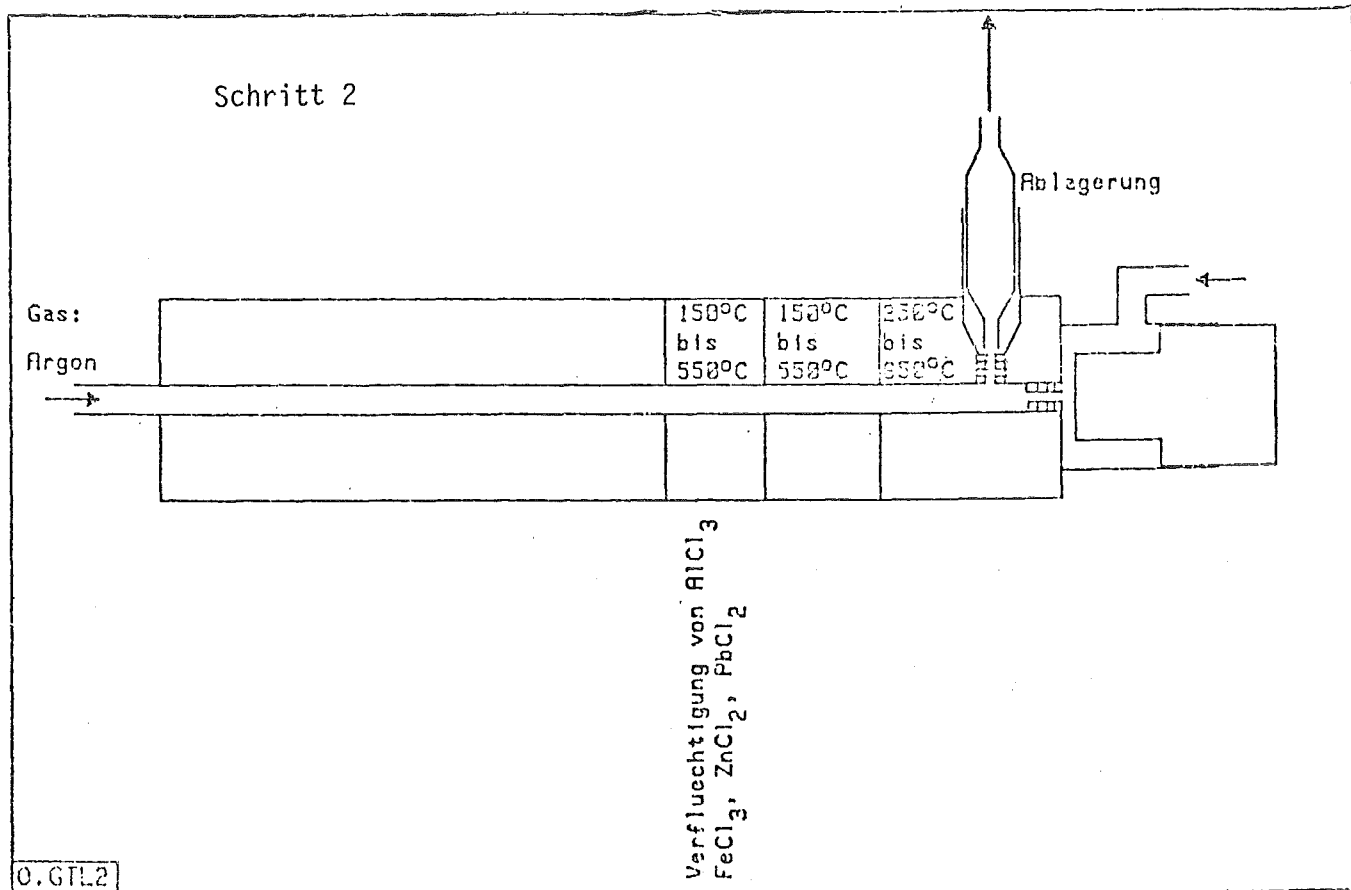
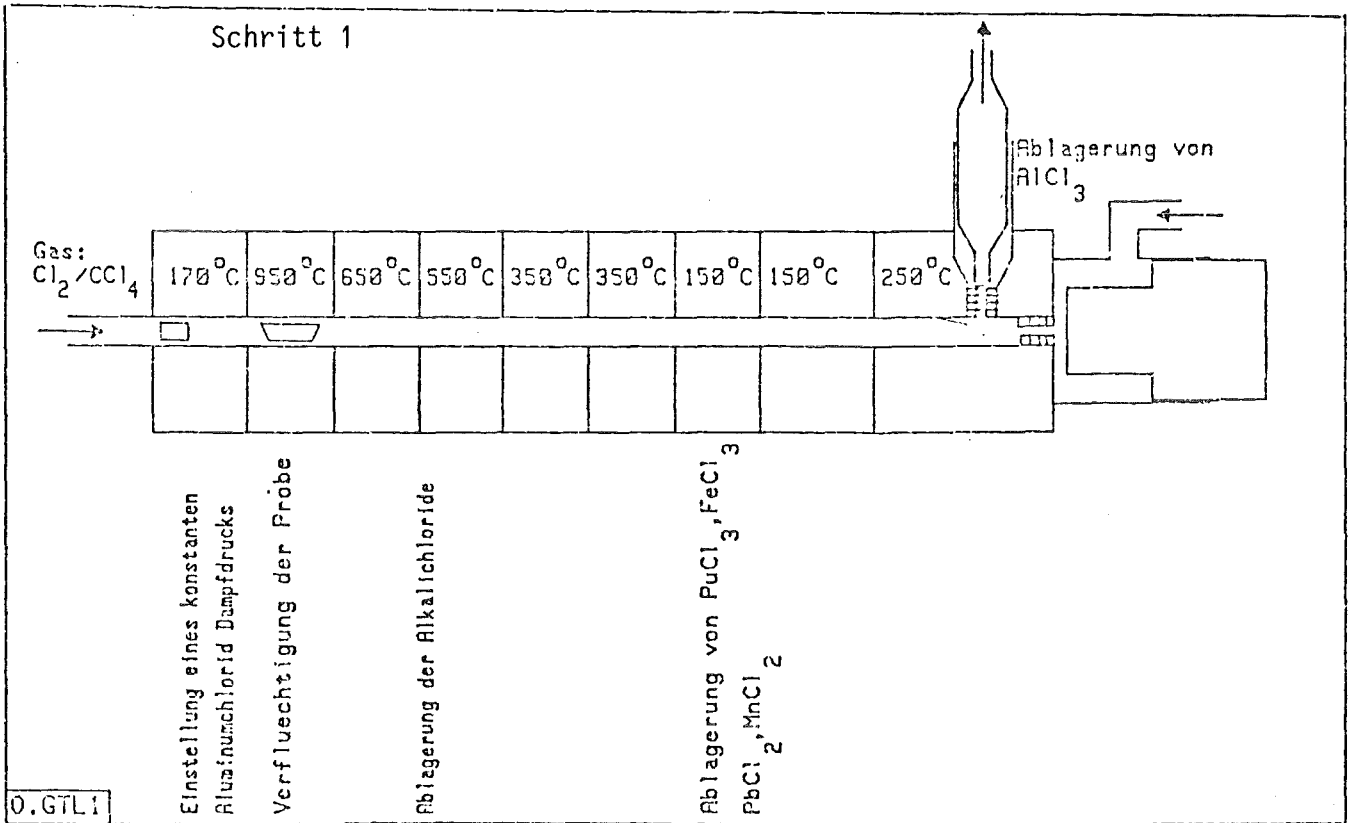


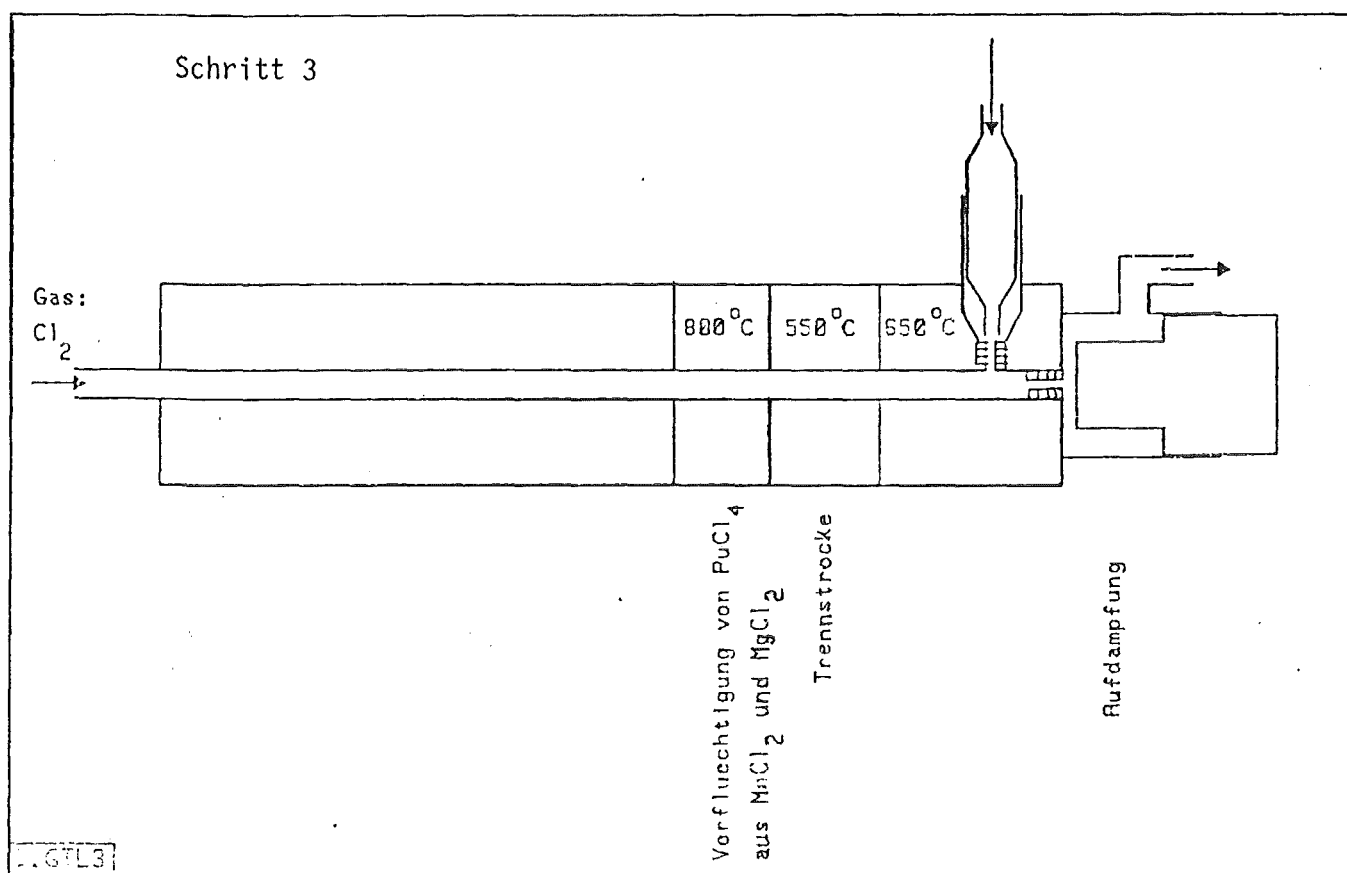
III. Schritt: Fraktionierte Verflüchtigung der Chloride



der Chloride zunächst bei niederen Temperaturen im  $\text{CCl}_4$ -Strom, später bei höheren Temperaturen im  $\text{CCl}_4/\text{Cl}_2$ -Strom. Dadurch wird gewährleistet, daß das Plutoniumtrichlorid erst bei höherer Temperatur zu  $\text{PuCl}_4$  oxidiert und dann verflüchtigt wird. Diese Gasphasentrennung konnte erfolgreich auf alle Bodenproben angewandt werden, während bei einem Teil der biologischen Proben Probleme durch das  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{PbCl}_2$  auftraten. Ein modifizierter Trennungsgang ist in Abb. 5 wiedergegeben. In diesem Fall wird im ersten Schritt eine sofortige

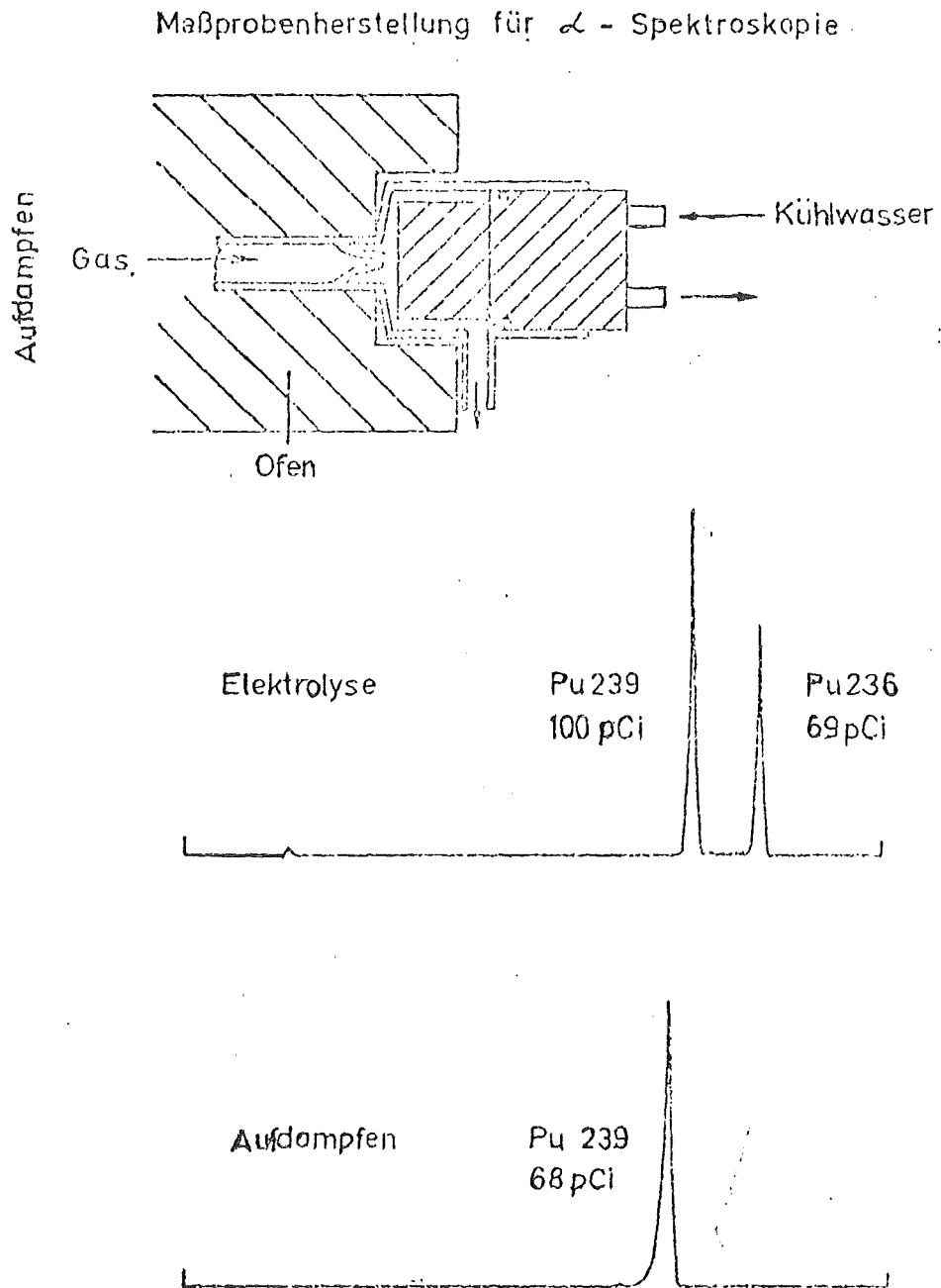
Abb. 5: Methode zur Abtrennung von Plutonium aus Pflanzenproben unter Verwendung der Gasphase





Trennung von den Alkalichloriden dadurch durchgeführt, daß das Pu sofort in  $\text{Cl}_2/\text{CCl}_4/\text{AlCl}_3$ -Strom in einem Temperaturgradienten verflüchtigt und niedergeschlagen wird. Daneben erfolgt eine Adsorption von  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  und  $\text{MgCl}_2$ . Danach wird im zweiten schritt im reinen Argonstrom  $\text{AlCl}_3$  verflüchtigt, und im dritten Schritt im  $\text{Cl}_2$ -Strom erfolgt eine temperaturprogrammierte Verflüchtigung von  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{PuCl}_4$ . In Abb. 6 ist gezeigt, wie im letzten Schritt der Trennung die Aufdampfung erfolgt. Es ist wichtig, genau die Parameter der Kapillare wie die Temperatur an der Spitze, die Temperatur an der Kühlfläche und den Abstand einzuhalten. Aufgrund der Alpha-Spektren, die zum Vergleich gleichzeitig für eine Elektrolyse und für das Aufdampfen gezeigt sind, sieht man, daß der Alpha-Peak beim Aufdampfen nur unwesentlich verbreitert ist gegenüber dem Alpha-Peak bei der Elektrolyse. Daraus läßt sich folgern, daß das Pu weitgehend von anderen Substanzen abgetrennt ist und deshalb in einer sehr dünnen Schicht aufgedampft wird.

Abb. 6: Abscheidung von Plutonium



Tab. 2: Vergleich der gaschromatographischen Analyse mit der klassischen Analyse von Plutonium

Sample	Classical analysis fCi/g ash.	HF-dissolution and gaschr.an. fCi/g ashes	Direct vaporisation and gaschr.analysis fCi/g ashes
Japanese sediment	174±10	174±15	166±20
Sediment1 Altrhein	214±8	201±15	223±20
Sediment2 Altrhein	307±20	341±30	339±30
Oak leaves	34±5	30±20	—
Beech leaves	100±7	100±10	—

In Tab. 2 ist ein Vergleich der klassischen Plutoniumanalyse und der gaschromatographischen Analyse für radioökologische Proben durchgeführt, und es zeigt sich, daß für beide Verfahren sehr gute Übereinstimmung erzielt wird. In der vierten Spalte ist die direkte Verdampfung bzw. Verflüchtigung dem HF-Aufschluß gegenübergestellt, und auch hier sind die Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend. In Tab. 3 ist ein Vergleich zwischen dem klassischen Verfahren und der Gasphasentrennung durchgeführt in Bezug auf die wichtigsten charakteristischen Parameter einer Analyse, wobei sich qualitativ ergibt, daß ein eindeutiger Vorteil für keine der beiden Methoden entsteht, sondern daß dem jeweiligen Analysenproblem die Methode angepaßt sein sollte. Wenn z.B. sehr viele Pu-Analysen durchgeführt werden sollen, es aber nicht auf eine schnelle Analyse ankommt, dann ist das klassische System vorzuziehen. Insbesondere bei etwas höheren Aktivitäten, wie sie bei einem Störfall auftreten, bei dem auch geringere Probenmengen eingesetzt werden können, erscheint uns jedoch die Gasphasentrennung vorteilhafter.

Tab. 3: Vergleich der Analysenverfahren

	klassisches Verf.	Gasphase
Richtigkeit und Reprod.	gut	gut
Geschwindigkeit	geringer	hoeher
Kosten	geringer	hoeher
Anforderung an Personal	geringer	hoeher
Anzahl der Analysen	hoeher	geringer
Automatisierbarkeit	geringer	hoeher

### 3. Probenbehandlung und Ergebnisse

Bei der Bestimmung von Transferfaktoren für den Übergang Boden/Pflanze ist es notwendig, den auf den Blättern niedergeschlagenen Staub zu trennen. Diese Trennung ist nicht einfach, da der Feinststaub z.T. so stark adsorbiert ist, daß ein rein mechanisches Abwaschen nicht möglich ist. Auf der anderen Seite wird bei langem Abwaschen schon ein Teil der leicht löslichen Elemente wie die Alkali-Elemente aus den Blättern herausgelöst. In Tab. 4 sind für Buchenblätter und Kiefernnadeln eine Reihe von Werten angegeben, die zwischen 5,8 % und 27 % des Plutoniums in Waschwasser streuen. Es ist nicht möglich, den abgewaschenen Anteil des Plutoniums vor und nach dem Waschen in den Blättern zu bestimmen, da durch das Herauswaschen von Elementen sich das Gewicht der Bezugssubstanz ändert.

Ein völlig anderes Ergebnis zeigt sich in Tab. 5, bei der Lindenblätter gewaschen wurden, wo es so aussieht, als sei nach 30 min das gesamte Pu-239 abgewaschen. Waschversuche müssen unserer Auffassung nach, auch wenn sie normiert sind, sehr kritisch betrachtet werden. Sie

Tab. 4: Abwaschbares Plutonium von Pflanzenblättern bzw. Nadeln

	Sammel- datum	fCi Pu 239 pro gramm Trocken- gewicht	% Pu im Wasch- wasser
Buchenblätter	19.5.	1.04	10
"	28.7.	2.20	6.7
"	31.8.	1.76	7.6
"	22.9.	1.03	27
Kiefernadeln	5.8.	0.80	27
Kiefernadeln	26.8.	0.91	12
Kiefernadeln (älter als 1 Jahr)	13.5.	1.08	12
Kiefernadeln (älter als 1 Jahr)	1.6.	1.47	5.0

Tab. 5: Abwaschbares Plutonium von Lindenblättern

	Sammel- datum	fCi Pu-239/240 pro Gramm			Bemerkung
		Asche	Trocken- gewicht	Frisch- gewicht	
Lindenblätter	19.9.	11.7 ± 2.4	0.93	0.38	
"	"	4.0 ± 0.9	0.31	0.08	2.5 min gew.
"	"	1.2 ± 0.7	0.1	0.04	5 min gew.
"	"	2.2 ± 0.6	0.19	0.06	15 min gew.
"	"	0.3 ± 0.7	0.02	0.01	30 min gew.

geben keineswegs den Anteil wieder, der nur auf den Blättern niedergeschlagen ist. Wir sind deshalb zur Zeit dabei, Versuche zu unternehmen, den niedergeschlagenen Anteil für Elemente wie Titan zu bestimmen, die wenig von Pflanzen aufgenommen werden, die aber im Staub relativ häufig sind.

### 3.1. Molekülanalyse (Speciation)

Das Verhalten des Plutoniums in ökologischen Systemen, z.B. das Migrationsverhalten in Böden oder die Verfügbarkeit für Pflanzen, hängt von seiner Verbindungsform ab. Daher ist es notwendig, Aussagen über die jeweilige Verbindungsform machen zu können. Bei den geringen Mengen, die für radioökologische Untersuchungen zur Verfügung stehen, lassen sich instrumentelle analytische Methoden nicht anwenden, so daß man gezwungen ist, aus dem chemischen Verhalten Rückschlüsse ziehen zu können. Die beiden geeignetesten Verfahren sind dazu das Extraktionsverhalten oder die Verflüchtigung unter verschiedenen Bedingungen.

In Tab. 6 sind Verflüchtigungsversuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, wobei jeweils der Wert für zugegebenes Pu-236 als Plutoniumnitrat und in Klammer für das vorhandene Pu-239 angegeben ist. Überraschenderweise zeigt sich, daß im Verflüchtigungsverhalten kaum Unterschiede auftreten, wobei zur Probe 4 zu bemerken ist, daß die Unterschiede hier z.T. auf die großen Fehler zurückzuführen sind, da die Mengen sehr gering waren.

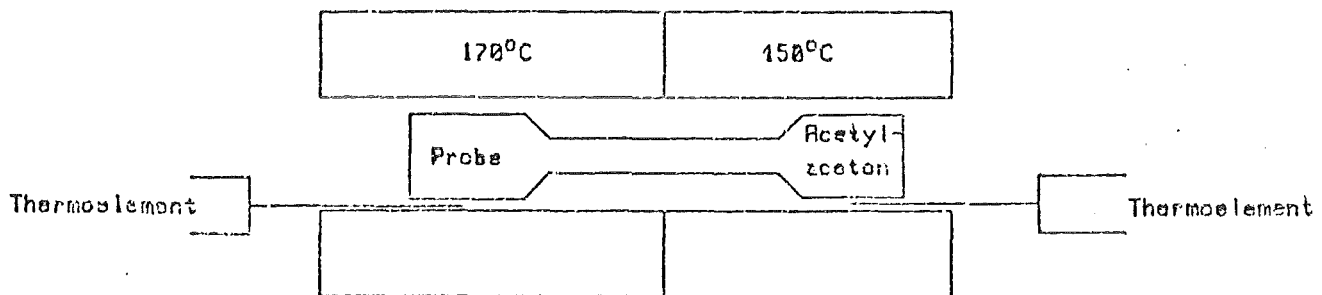
Tab. 6: Verflüchtigung von Plutonium-239 (wahrscheinlich als Plutoniumdioxid) und vorgegebenes Plutonium-236 (als Plutoniumnitrat)

Probe Nr.	Dauer [h]	% Pu-236, (Pu-239)					Im Rückstand	Bemerkung
		verflüchtigt bei C						
		500	550	600	800	1000		
1	3	-	2.8 (0)	-	26.1 (27.0)	65.0 (64.5)	6.4 (0.5)	
2	3	-	0 (0.5)	-	18.1 (17.8)	58.4 (57.6)	23.4 (24.0)	bei 1000 getrocknet
3	3	-	0.8 (0)	-	21.0 (19.9)	71.1 (76.0)	6.6 (3.3)	
4	3	-	0 (0)	-	76.5 (52)	22.7 (45)	0.8 (2)	
5	1	33.0 (29.1)	-	43 (41.7)	-	-	23.9 (29.1)	mit AlCl <sub>3</sub> verflüchtigt



Es wurden auch Versuche durchgeführt, mit Hilfe von Acetylaceton in der Gasphase Plutonium zu verflüchtigen und Unterschiede zu finden. Diese Versuche wurden, wie Abb. 7 zeigt, sowohl im dynamischen als auch im statischen System durchgeführt, wobei ebenfalls zu dem "natürlichen" Gehalt an Plutonium Pu-236 als Nitrat hinzugegeben wurden. In diesem System wurden Unterschiede gefunden (wie übrigens auch für andere Elemente), so daß möglicherweise hier die Verbindungsform eine Rolle spielt. Die Versuche befinden sich jedoch noch im Anfangsstadium so daß eine endgültige Aussage nicht möglich ist.

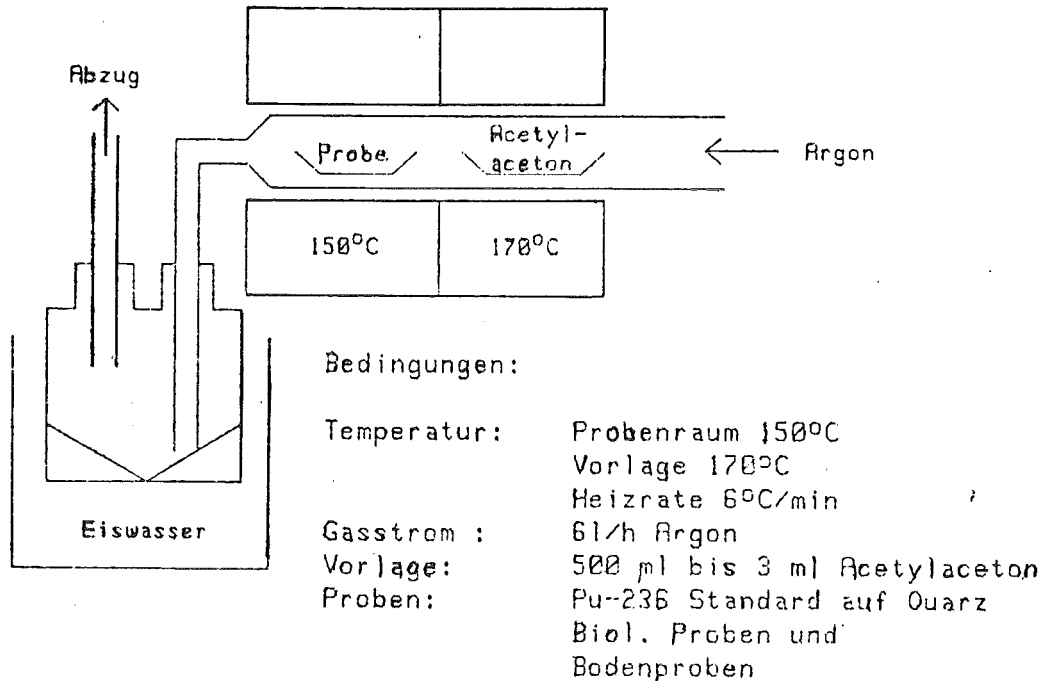
Abb. 7a: Speciation mit Acetylaceton - Statisches System



Bedingungen:

Temperatur: Probenraum 170°C  
Vorlage 150°C  
Heizrata 5°C/min  
Zeit : 1 bis 5 Stunden  
Vorlage : 100 bis 500 ml Acetylaceton  
Proben : Pu-236 Standard auf Quarz  
bis zu 3g biol. Proben und Bodenproben  
Ausbeute : 10 bis 30% Pu wurden extrahiert

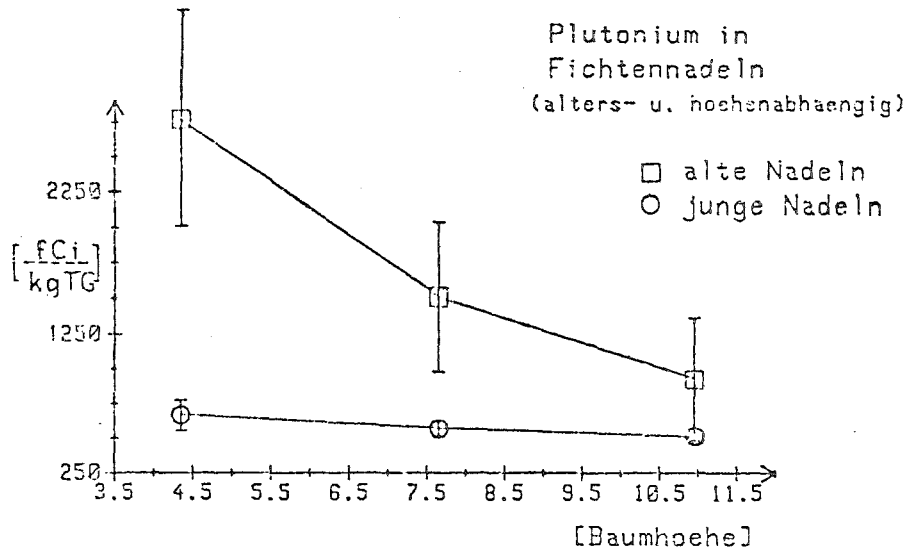
Abb. 7b: Speciation mit Acetylaceton - Dynamisches System



### 3.2. Aufnahme von Plutonium in Pflanzen

Im folgenden sollen als charakteristische Beispiele einige Abbildungen (8-11) gezeigt werden, in denen das Verhalten des Plutoniums bei der Aufnahme in Nadeln bzw. Buchenblätter verglichen wird mit anderen Elementen. Aus diesen Korrelationsuntersuchungen können allgemein gültige Aussagen über die zu erwartenden Transferfaktoren bzw. Konzentrationen in Pflanzen gemacht werden. Es zeigt sich, daß das Plutonium sich sehr ähnlich verhält wie Calcium und Strontium, also Erdalkalielemente, so daß man allgemein qualitativ sagen kann, daß Plutonium relativ fest fixiert ist. Im Gegensatz dazu steht das Verhalten von Rubidium und Kalium, das z.B. innerhalb einer Vegetationsperiode, die auf der Abszisse aufgetragen ist, sich gerade entgegengesetzt dem Calcium verhält. Das beruht darauf, daß beispielsweise während Regenperioden die Alkalimetalle ausgewaschen werden. Der ansteigende Erdalkaligehalt kann dann einen Scheinanstieg bedeuten, da die Abnahme der Bezugsmasse zu einer Konzentrationserhöhung führt, ohne daß die vorhandene Menge zunimmt.

Abb. 8: Vergleich von Plutonium- und Calciumgehalten als Funktion der Baumhöhe



Calcium in alten und jungen Nadeln unterschiedlicher Hoehe

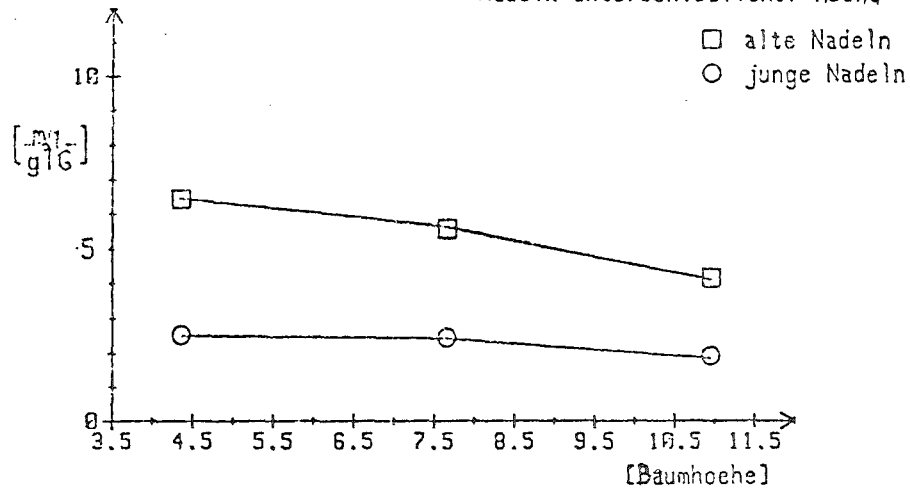
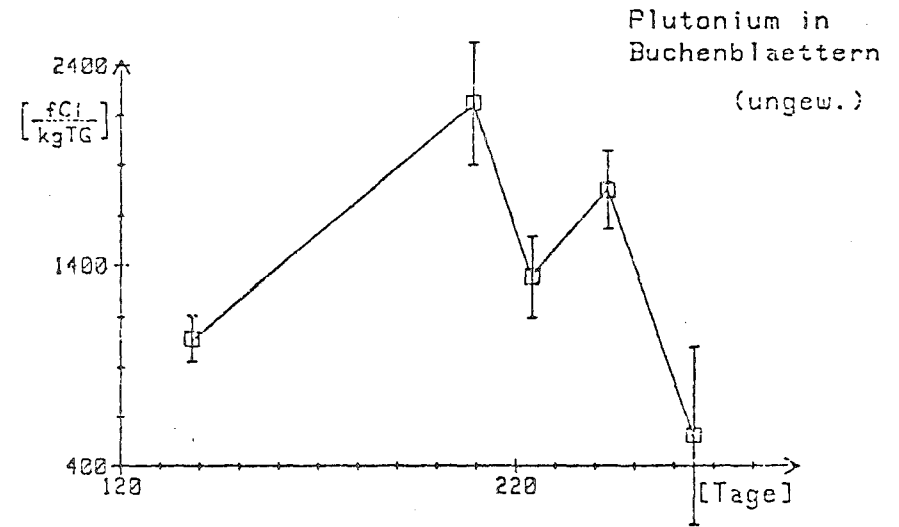


Abb. 9: Vergleich von Plutonium- und Rubidium-bzw. Kaliumgehalten als Funktion der Vegetationsperiode



Rubidium und Kalium in Buchenblaettern

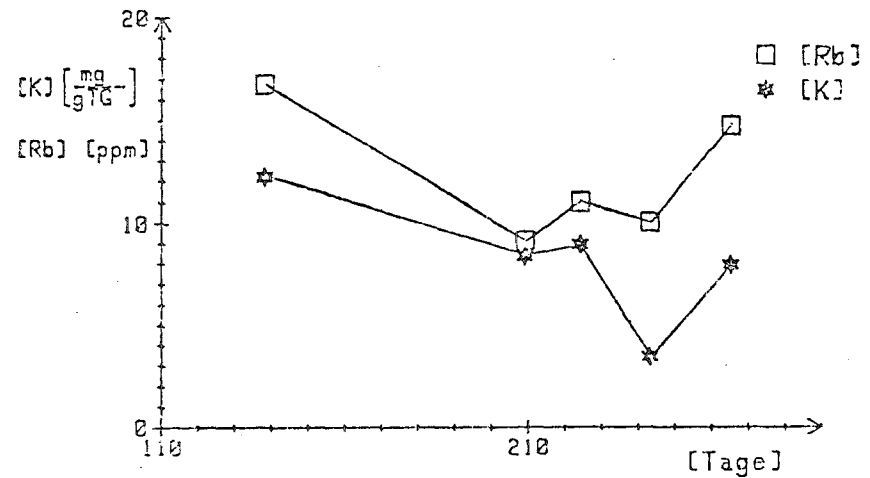


Abb. 10: Vergleich von Plutonium- und Calcium- bzw. Strontiumgehalten als Funktion der Vegetationsperiode

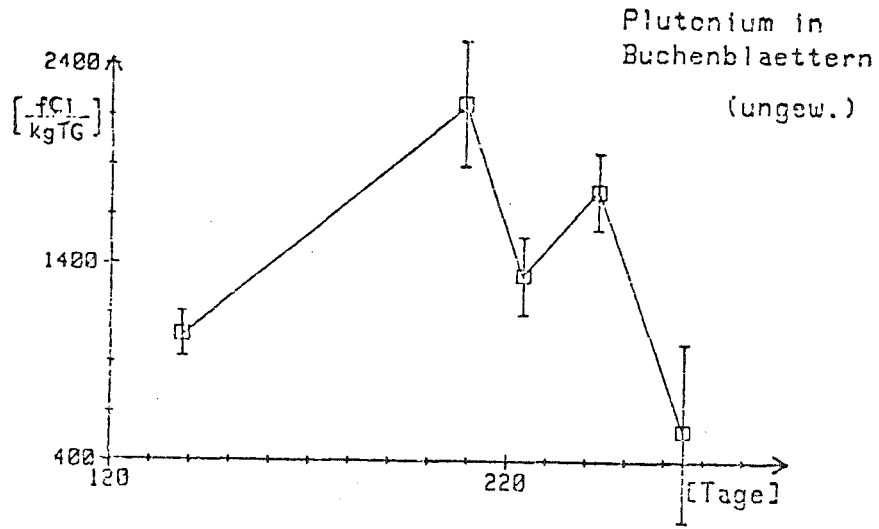
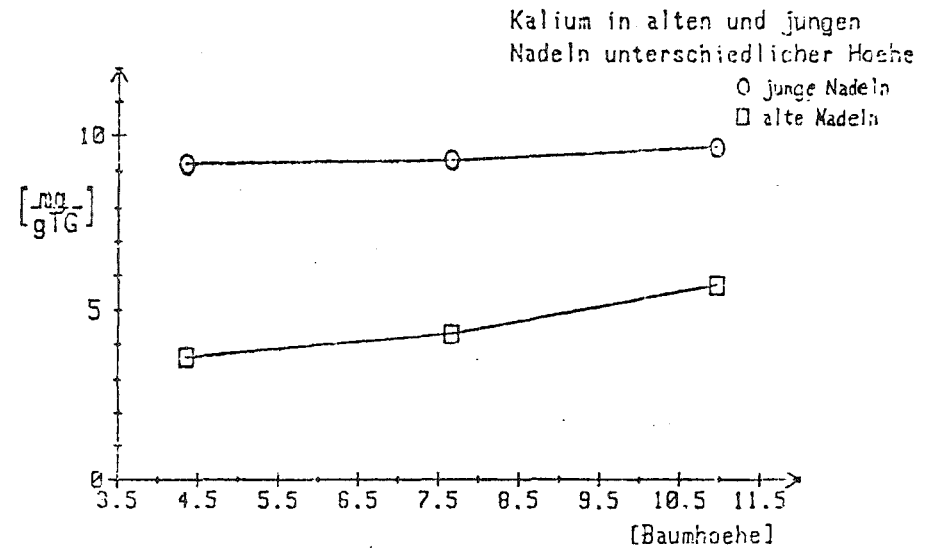
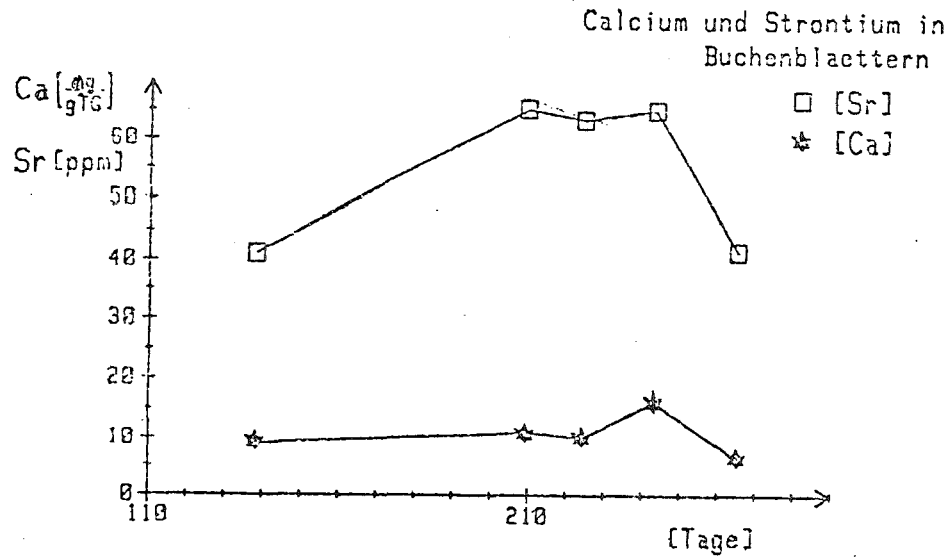
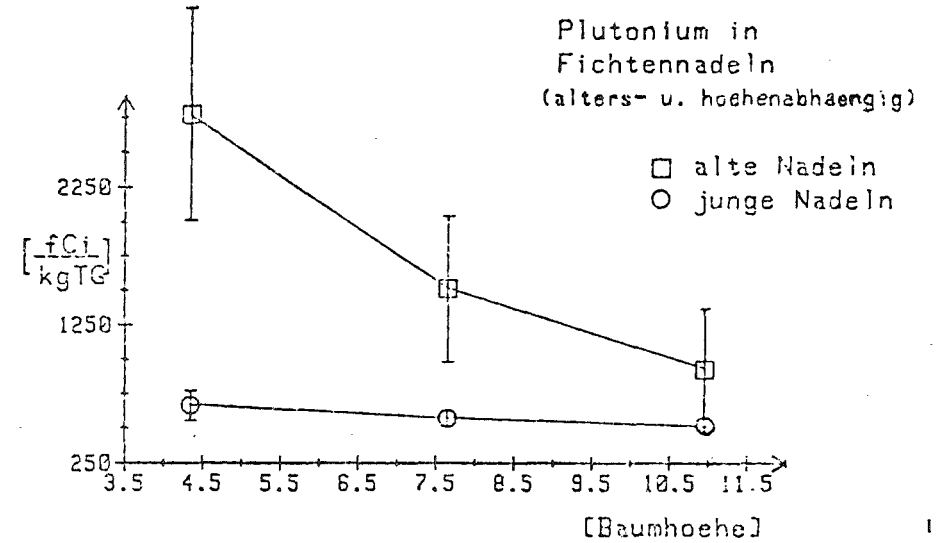


Abb. 11: Vergleich von Plutonium- und Kaliumgehalten als Funktion der Baumhoehe



Physikalische Nachweismethoden und chemische  
Trennverfahren für geringste Mengen von  
Plutonium

G. Herrmann, N. Trautmann

Universität Mainz  
Institut für Kernchemie

Physikalische Nachweismethoden und chemische Trennverfahren  
für geringste Mengen von Plutonium

Plutonium spielt bei der Überwachung kerntechnischer Anlagen eine wichtige Rolle, wobei es in extrem geringen Konzentrationen noch nachgewiesen werden soll. Für die Bestimmung von Transferfaktoren und die Untersuchung des Migrationsverhaltens von Plutonium werden ebenfalls äußerst empfindliche Nachweismethoden benötigt, um solche Studien direkt in der Umwelt und nicht nur in Modellversuchen durchführen zu können. Wünschenswert wäre weiterhin die Kenntnis der Isotopenzusammensetzung; sie läßt Rückschlüsse auf die Herkunft des Plutoniums zu, da Falloutplutonium und Plutonium aus kerntechnischen Anlagen sich in der Isotopenzusammensetzung besonders bei den neutronenreichen Isotopen unterscheiden. Schließlich interessiert auch die chemische Form des Plutoniums, das in vier verschiedenen Oxidationsstufen und einer "kolloidalen" Form nebeneinander vorliegen kann. Deren Migrationsverhalten wird durchaus verschieden sein.

Welche Anforderungen an die physikalischen und chemischen Methoden gestellt werden, läßt sich am besten aus den durch Kernwaffenversuche und Verglühen von Satelliten sich ergebenden Plutoniumgehalten in Boden-, Luft- oder Wasserproben ablesen. Folgende typische  $^{239}\text{Pu}$ -Gehalte werden für den Bereich der nördlichen Erdhalbkugel angegeben [1-3]:

Bodenproben:  $(0,1 - 1) \cdot 10^{-13}$  Ci/g  
Flußwasser:  $(0,1 - 3) \cdot 10^{-12}$  Ci/m<sup>3</sup>  
Luftproben:  $\sim 10^{-17}$  Ci/m<sup>3</sup>

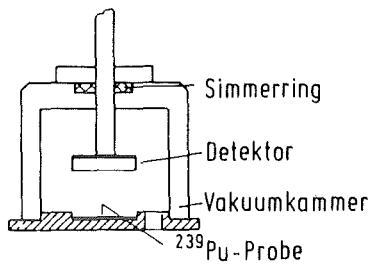
Demnach sollten die Bestimmungsmethoden den Nachweis des  $^{239}\text{Pu}$  bis herab in den Femtocuriebereich ( $1 \text{ fCi} = 10^{-15} \text{ Ci}$ ) ermöglichen, damit die Probenmenge bei der Isolierung des Plutoniums mit zeitraubenden chemischen Verfahren möglichst klein gehalten werden kann. Ein derart empfindliches Verfahren würde ermöglichen, den Plutoniumgehalt im Boden mit einer Menge von einem Gramm noch zu erfassen.

Im Rahmen des F + E-Programms "Brennstoffkreislauf" haben wir geprüft, ob in der letzten Zeit bekannt gewordene physikalische Nachweismethoden auch zur Bestimmung geringster Mengen Plutonium geeignet sind, und welche chemischen Trennverfahren zur Abtrennung von Plutonium, Americium und Curium aus Umweltproben bzw. zur Auftrennung der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Plutoniums eingesetzt werden können. Diese Verfahren sollten dabei mit dem üblichen Nachweisverfahren, der  $\alpha$ -Spektroskopie mit Halbleiterdetektoren, und den üblichen chemischen Trennungsgängen verglichen werden.

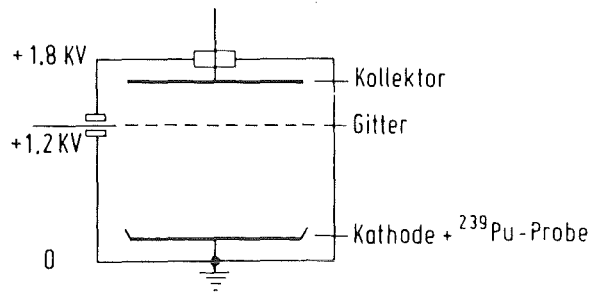
## 1. Physikalische Nachweismethoden für Plutonium

### 1.1 Messung von $\alpha$ -Strahlen oder Spaltfragmenten

Die Standardmethode zur Bestimmung von Plutonium ist die  $\alpha$ -Spektroskopie mit Oberflächensperrschicht-Detektoren. Im Vergleich dazu haben wir noch zwei andere Möglichkeiten der  $\alpha$ -Spektroskopie untersucht, mit Gitterionisationskammern und mit Flüssigszintillatoren als Detektoren. Eine Alternative beruht auf der Spaltbarkeit des Plutoniums mit thermischen Neutronen; dabei können Spaltfragmente selbst oder die von Spaltprodukten emittierten Neutronen zum Nachweis herangezogen werden. Alle diese Verfahren sind in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die relevanten Kerneigenschaften der langlebigen Plutoniumisotope sind in Tab. 1 zusammengestellt. In Umweltproben ist mit den Isotopen 238 bis 242 zu rechnen, dazu noch mit 236 als Tracer, das zur Messung der chemischen Ausbeute zugesetzt wird.

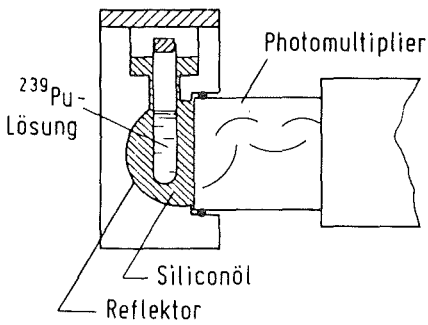


$\alpha$  - Oberflächenspererschicht - Detektor

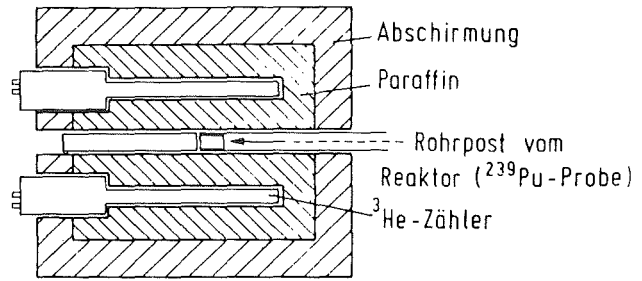


$\alpha$  - Gitterionisationskammer

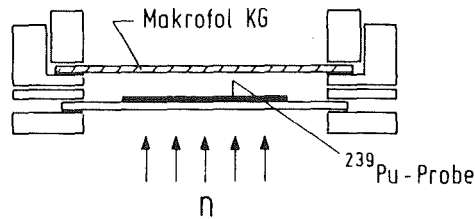
IKMZ - 127 M



$\alpha$  - Flüssigszintillator-Spektrometer



$\beta$  - verzögerte Neutronen



Spaltspurmethode

Abb. 1: Bestimmungsmethoden für geringste Mengen von Plutonium (schematisch, nicht maßstäblich)



Tabelle 1: Kerneigenschaften der Plutoniumisotope 236 bis 244

Massenzahl	Halbwertszeit	Zerfallsart Häufigkeit [%]	$\alpha$ -Energie [MeV] Häufigkeit [%]	Spaltquerschnitt [barn]*
236	2,58 a	$\alpha$ (100)	5,768 (69) 5,721 (31)	150
237	45,3 d	EC (>99) $\alpha(2 \cdot 10^{-3})$	5,36 ( $2 \cdot 10^{-3}$ )	$2,1 \cdot 10^3$
238	87,7 a	$\alpha$ (100)	5,498 (71) 5,454 (29)	17
239	$2,41 \cdot 10^4$ a	$\alpha$ (100)	5,161 (73) 5,149 (15) 5,111 (12)	742
240	$6,57 \cdot 10^3$ a	$\alpha$ (100)	5,156 (76) 5,115 (24)	<0,08
241	14,4 a	$\beta^-$ (>99) $\alpha(2 \cdot 10^{-3})$	4,896( $2 \cdot 10^{-3}$ )	$1,0 \cdot 10^3$
242	$3,76 \cdot 10^5$ a	$\alpha$ (100)	4,901 (74) 4,857 (26)	<0,2
243	4,96 h	$\beta^-$ , $\gamma$ (100)		200
244	$8,0 \cdot 10^7$ a	$\alpha$ (100)	4,589 (81) 4,546 (19)	

\* Für thermische oder Reaktorneutronen

1.1.1.  *$\alpha$ -Spektroskopie mit Halbleiterdetektoren.* Mit ausgesuchten, untergrundarmen Detektoren ergibt sich nach unseren Messungen unter Berücksichtigung der Poisson-Statistik eine Nachweisgrenze für  $^{239}\text{Pu}$  von  $10 \text{ fCi} \hat{=} 4 \times 10^8$  Atomen mit einer Vertrauensgrenze von 99,7 %. Im Bereich der Nachweisgrenze sind Meßzeiten von etwa einem Tag erforderlich. Die Zählproben werden in der Regel durch elektrolytische Abscheidung des Plutoniums auf Metallfolien hergestellt, wobei die Schichtdicke nur wenige  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  betragen darf, wenn eine gute Energieauflösung (um 30 keV Halbwertsbreite) erreicht werden soll. Die Isotopenzusammensetzung kann mit gewissen Einschränkungen angegeben werden.  $^{240}\text{Pu}$  ist allerdings wegen der sehr ähnlichen  $\alpha$ -Energie (Tab. 1) kaum von  $^{239}\text{Pu}$  zu unterscheiden.

1.1.2.  *$\alpha$ -Spektroskopie mit einer Gitterionisationskammer.* Die  $\alpha$ -Spektroskopie mit einer Gitterionisationskammer [4] unterscheidet sich bezüglich Energieauflösung und Nachweisgrenze nicht vom Verfahren mit Halbleiterdetektoren. Für die Meßpräparateherstellung kann neben der elektrolytischen Abscheidung auch die Mitfällung des Plutoniums an einem Träger oder aber eine fein zermahlene Probe des Ausgangsmaterials selbst eingesetzt werden, da eine großflächige Präparateverteilung bis etwa  $300 \text{ cm}^2$  ohne Einbuße an Energieauflösung möglich ist. Die Anforderungen an die Trennverfahren sind dieselben wie bei den Halbleiterdetektoren. Die Handhabung der Meßkammer mit mehrmaligem Evakuieren und Begasen ist komplizierter und ihr Anschaffungspreis ist zirka eine Größenordnung höher als für Halbleiterdetektoren.

1.1.3.  *$\alpha$ -Spektroskopie mit einem Flüssigszintillatorspektrometer.* Als Alternative zu den beschriebenen  $\alpha$ -spektroskopischen Verfahren bietet sich die Flüssigszintillationsspektroskopie an [5]. Die Anordnung (Abb. 1) besteht aus einem Photomultiplier und einer mit Silikonöl gefüllten Reflektorkammer. Das Öl dient zur optischen Ankopplung des Probenbehälters, ein Quarz-Reagenzglas. Die Zählprobe wird mit einem "extraktiven Szintillator"

(z.B. Di(2-ethylhexyl)-orthophosphorsäure + Szintillator) hergestellt, das heißt, das Plutonium wird in einer organischen Phase extrahiert, die zugleich den Szintillator enthält. Durch Pulse-Shape-Diskriminierung kann der  $\beta$ -Durchlaß im  $\alpha$ -Fenster auf  $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$  herabgesetzt werden bei quantitativem  $\alpha$ -Durchlaß. Mit einem Titandioxid-Reflektoranstrich wurde eine Energieauflösung von 230 keV erreicht; die Nachweisgrenze für  $^{239}\text{Pu}$  liegt bei  $10 \text{ fCi} \hat{=} 4 \times 10^8$  Atome. Der geringeren Energieauflösung stehen als Vorteile die optimale Zählausbeute von 100 %, die einfachere Probenherstellung und die Akzeptanz größerer Probenmengen gegenüber, das heißt, daß inaktive Elemente nicht vollständig entfernt werden müssen.

1.1.4. *Messung  $\beta$ -verzögerter Neutronen aus Spaltprodukten.* Eine Reihe kurzlebiger Spaltprodukte emittieren nach einem  $\beta^-$ -Zerfall Neutronen; das längstlebige dieser Nuklide ist  $^{87}\text{Br}$  mit 55,6 s Halbwertszeit. Die plutoniumhaltige Probe wird in einer Rohrpostanlage eines Reaktors bestrahlt und in den Detektor geschossen, wo die Neutronenintensität gemessen wird. Als Detektor dient ein aus acht  $^3\text{He}$ -Zählrohren bestehendes Meßsystem. Für  $^{239}\text{Pu}$  ergibt sich mit dieser Anordnung bei einem Neutronenfluß von  $1,7 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  eine Nachweisgrenze von  $10 \text{ pCi} \hat{=} 4 \times 10^{11}$  Atome. Größere Probenmengen bis etwa 10 g können direkt gemessen werden. Das Plutonium muß jedoch chemisch isoliert werden, falls andere spaltbare Elemente wie Uran und Thorium in der Probe enthalten sind. Hinsichtlich der Abreicherungs-faktoren für diese Elemente werden große Anforderungen an das chemische Trennverfahren gestellt. Eine Isotopenunterscheidung ist mit der  $\beta$ -verzögerten Neutronenmessung nur sehr eingeschränkt möglich, weil mehrere Plutoniumisotope mit thermischen Neutronen spaltbar sind und andere überhaupt nicht erfaßt werden (Tab. 1). Die Methode ist wegen der kurzen Halbwertszeiten der Neutronenstrahler an einen Reaktor gebunden. Schnelligkeit - eine Meßzeit von einer Minute genügt - und einfache Handhabung sind demgegenüber als Vorteile herauszustellen. Insbesondere für Übersichtsanalysen, aber auch für die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten spaltbarer Elemente oder bei der Erarbeitung chemischer Trennungsgänge für Plutonium ist dieses Verfahren gut geeignet, da es auch matrixunabhängig funktioniert.

1.1.5. *Messung der Spaltfragmente mit Spaltspurdetektoren.* Die Spaltspurmethode beruht darauf, daß die bei der Spaltung des  $^{239}\text{Pu}$  mit thermischen Neutronen erzeugten Spaltfragmente Störstellen in einer Kunststoffolie erzeugen, die durch chemisches Ätzen und Hochspannungsdurchschläge [6] sichtbar gemacht werden können. Als Nachweisgrenze kann für Reaktorneutronen ein Wert von  $10 \text{ fCi} \hat{=} 4 \times 10^8$  Atome  $^{239}\text{Pu}$  angegeben werden; begrenzend ist hier die Zerstörung der Folie durch schnelle Neutronen. Mit kalten Neutronen lassen sich deshalb noch niedrigere Werte erzielen [7]. Die Meßpräparate dürfen Schichtdicken bis etwa  $1 \text{ mg/cm}^2$  aufweisen. Der Einfachheit der Methode stehen dieselben Nachteile wie bei der Neutronenmessung gegenüber, nämlich daß sie an Reaktoren gebunden ist und eine Isotopenanalyse nur sehr eingeschränkt möglich ist.

1.1.6. *Zusammenfassung.* Tabelle 2 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die Leistungsfähigkeit der bisher schon beschriebenen und der unten noch zu beschreibenden Verfahren. Nachdem chemische Trennverfahren für Plutonium entwickelt werden konnten (s. Kap. 2.1), welche Abreicherungsfaktoren von  $10^6$  bis  $10^7$  gegenüber Uran und Thorium garantieren, können alle bisher beschriebenen Plutonium-Bestimmungsmethoden in der Praxis bis herab zur Nachweisgrenze eingesetzt werden, die bei allen - bis auf eine Ausnahme - vergleichbar ist. Von diesen Verfahren hat jedes seine speziellen Vorzüge, selbst die relativ unempfindliche  $\beta^-$ -verzögerte Neutronenmessung z.B. bei Schnellanalysen, so daß von Fall zu Fall entschieden werden muß, welches Bestimmungsverfahren am geeignetsten ist. Keine dieser Methoden kann jedoch die Forderung nach äußerster Empfindlichkeit gepaart mit guter Isotopieauflösung erfüllen. Deshalb wurde exploriert, ob ein neues Verfahren - die Laserfluoreszenzspektroskopie - zur Plutoniumbestimmung geeignet sein könnte. Auch ergab sich im Laufe dieser Untersuchungen die Möglichkeit, an einem Massenseparator Erfahrungen im Nachweis kleinster Plutoniummengen zu sammeln, ohne daß diese Methode systematisch untersucht wurde.

Tabelle 2: Vergleich verschiedener Bestimmungsmethoden für Plutonium mit ihren Nachweisgrenzen für  $^{239}\text{Pu}$  und der Möglichkeit der Isotopenauflösung

Methode	Nachweisgrenze $^{239}\text{Pu}$		Isotopenauflösung*
	Aktivität	Atomzahl <sup>+</sup>	
<u><math>\alpha</math>-Spektroskopie</u>			
Sperrschichtdetektor	10 fCi	$4 \times 10^8$	ja m.E.
Gitterionisationskammer	10 fCi	$4 \times 10^8$	ja m.E.
Flüssigszintillatorspektrometer	10 fCi	$4 \times 10^8$	nein m.E.
-----			
<u>Spaltungsnachweis</u>			
$\beta$ -verzögerte Neutronen	10 pCi	$4 \times 10^{11}$	nein
Spaltspurmethode	10 fCi	$4 \times 10^8$	nein
-----			
Laserspektroskopie**	<0,1 fCi	$<4 \times 10^6$	ja
-----			
Massenspektroskopie <sup>++</sup>	0,1 fCi	$4 \times 10^6$	ja

\*m.E.: mit Einschränkungen

\*\*Abschätzung

<sup>+</sup>  $4 \times 10^8$  Atome entsprechen  $1,6 \times 10^{-13}$  g

<sup>++</sup> Erhalten am Massenseparator der GSI Darmstadt

## 1.2 Laserfluoreszenzspektroskopie

Bei der Laserfluoreszenzspektroskopie werden die nachzuweisenden Elemente mit einem Laser optisch angeregt und die bei der Abregung emittierten Fluoreszenz-Photonen nachgewiesen. Für äußerste Empfindlichkeit sind lange Wechselwirkungszeiten zwischen dem Laserstrahl und den zu bestimmenden Elementen notwendig. Dies läßt sich verifizieren, wenn anstelle von neutralen Atomen Ionen verwendet werden, die in einem Hochfrequenz-Quadrupolkäfig über mehrere Stunden gespeichert werden können [8,9]. Damit ist auch genügend Zeit gegeben, die Wellenlänge des Lasers durchzustimmen und in einer einzigen Probe die Isotopenzusammensetzung aufgrund der Isotopieverschiebung der Resonanzanregung zu bestimmen.

Eine Hochfrequenz-Quadrupolfalle besteht aus Elektroden mit hyperbolischen Oberflächen, an die ein "Führungsfeld" angelegt wird. Hierdurch entsteht ein alternierendes Potential, welches die Ionen in einem Potentialtopf festhält. Die Potentialtopftiefe wird durch die Wahl von Gleichspannungs- und Wechselspannungsamplitude sowie durch die Frequenz der Wechselspannung festgelegt; sie liegt zwischen 20 und 60 eV. In einem solchen Käfig können nur Ionen gespeichert werden, deren kinetische Energie kleiner als die Potentialtopftiefe ist, wodurch eine gewisse Massenselektivität gegeben ist.

Voraussetzung für diese Art von Laserspektroskopie ist ein intensiver Grundzustandsübergang innerhalb des laseroptischen Bereichs, wie er beim Plutonium-Ion  $\text{Pu}^+$  vorliegt. Die laserspektroskopischen Versuche wurden zunächst mit Barium als Modellelement durchgeführt, dessen ionisches Termschema dem des  $\text{Pu}^+$  (Pu-II) ähnlich ist und dessen Ionisierungsenergie nicht stark von der des Plutoniums abweicht. Darüber hinaus weisen beide Termschemata metastabile Zustände auf, welche die Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens erheblich einschränken können, wenn man keine Vorkehrungen trifft.

Die Laserapparatur ist in Abb. 2 schematisch dargestellt. Im Quadrupolkäfig können maximal  $10^6$  Ionen gespeichert werden, die durch Abdampfung

von heißen Metalloberflächen (Rhenium, Platin) erzeugt werden. Die Ionen werden mit einem Dauerstrich-Laser angeregt (bei  $\lambda = 4554 \text{ \AA}$  im Falle des Bariums), und das Fluoreszenzlicht wird auf derselben Wellenlänge mit einem Photonenzählsystem nachgewiesen.

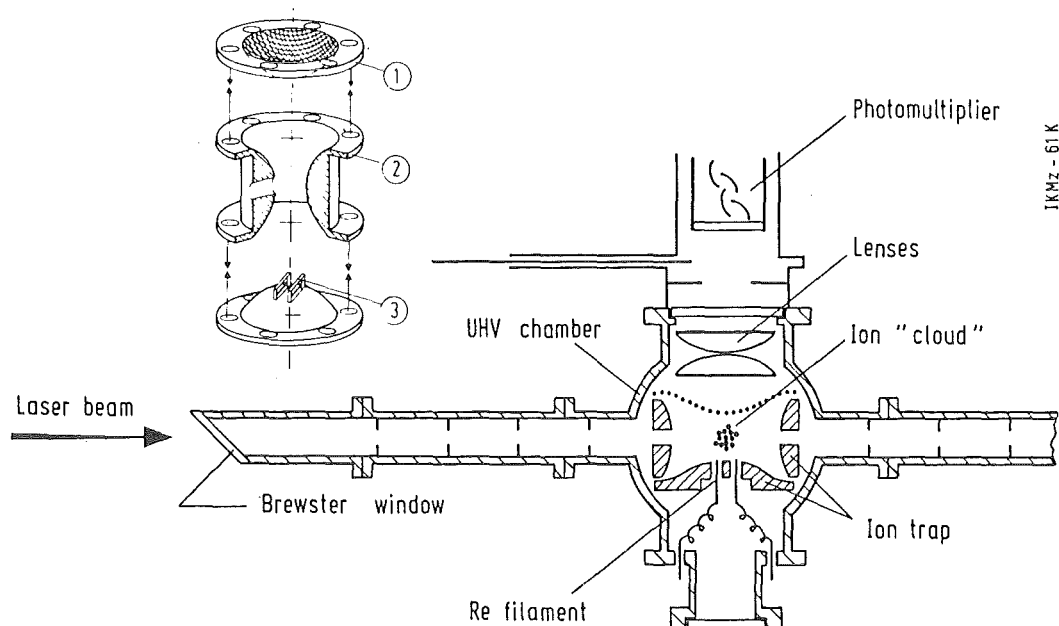


Abb. 2: Schematische Darstellung der Laserapparatur zum Nachweis von Plutonium-Ionen durch Resonanz-Fluoreszenzspektroskopie und Speicherung in einem Hochfrequenz-Quadrupolkäfig. Links oben ist der Aufbau des Quadrupolkäfigs gezeigt: (1) Netzförmige Kalotte, (2) hyperbolischer Käfig, (3) Rhenium- oder Platinfilamente zur Ionisierung der Probe

In Abb. 3 ist ein Ausschnitt aus dem Termschema des  $\text{Pu}^+$  gezeigt. Zur Fluoreszenz soll der Übergang vom Grundzustand in den Zustand bei  $22038 \text{ cm}^{-1}$  benutzt werden, der anschließend hauptsächlich auf derselben Wellenlänge von  $4536 \text{ \AA}$  in den Grundzustand rückzerfällt. Mit diesem Übergang konkurriert eine Reihe von anderen, schwächeren Übergängen; nachteilig ist besonders die Speisung metastabiler Zustände, zum Beispiel bei  $3235 \text{ cm}^{-1}$ , in die das Plutonium rasch vollständig hineingepumpt würde.





tonium zu übertragen. Aus dem partiellen Termschema des Pu-II (Abb. 3) läßt sich ablesen, daß zum Quenchen der metastabilen Zustände Deuterium geeignet ist. Ein weiterer Parameter bei der laserspektroskopischen Be-

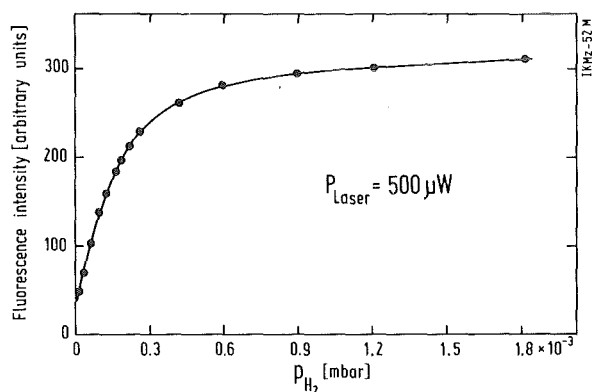


Abb. 4: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität vom Partialdruck des Quenchgases Wasserstoff bei Barium-Ionen

stimmungsmethode ist die Ionisationsausbeute des Plutoniums an heißen Metalloberflächen, die an mit  $^{239}\text{Pu}$  belegten Rhenium- und Platin-Filamenten in Abhängigkeit von der Temperatur in einer Vakuum-Abdampfapparatur mit Ionenoptik gemessen wurde. Mit Rhenium-Filamenten, die nach der elektrolytischen Abscheidung des Plutoniums mit einer dünnen Rhenium-Schicht überzogen waren, wurden die höchsten Ionisationsausbeuten (1-2 %) erhalten. Mit einem solchen Filament konnte in der Laserapparatur jedoch kein Lasersignal von Plutonium-Ionen nachgewiesen werden. Eine Erklärung für das Nichtauftreten des Fluoreszenzsignals wäre die bevorzugte Bildung von  $\text{PuO}$ -Ionen, die mit der Vakuum-Abdampfapparatur nicht von  $\text{Pu}$ -Ionen unterschieden werden können.

Deshalb wurden weitere Versuche am Massenseparator der GSI in Darmstadt durchgeführt, mit dem die von den Filamenten abgedampften Ionen ihrer Masse nach getrennt werden können. Die Messungen mit einem Teilchendetektor zeigten, daß Plutonium an Rhenium-Filamenten erst oberhalb von  $1750^\circ\text{C}$  ionisiert wird, wobei das Verhältnis  $\text{Pu}$ -Ionen zu  $\text{PuO}$ -Ionen mit steigender

Temperatur wächst und bei 2300 °C seinen höchsten Wert erreicht. Bei dieser Temperatur sind im Massenspektrum weiterhin noch Uran- und Thoriumionen sowie die entsprechenden Oxidionen zu beobachten (Abb. 5), die ebenfalls im Ionenkäfig gespeichert werden. Diese Verdünnung würde den Plutoniumnachweis nicht beeinträchtigen.

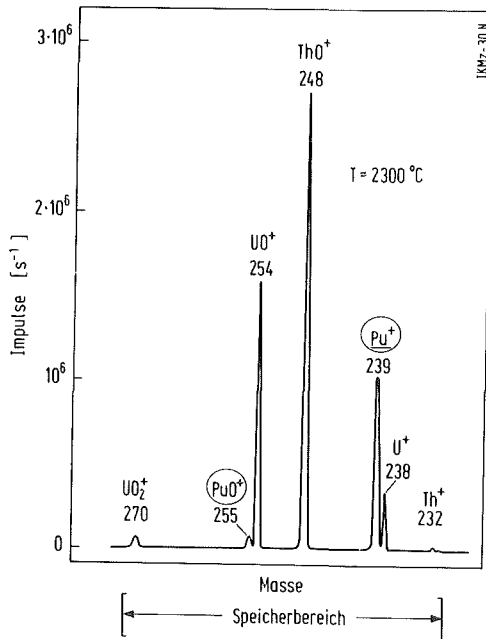


Abb. 5: Teil eines Massenspektrums der von einem Rhenium-Plutonium-Rhenium-Filament bei 2300 °C emittierten Ionen

Nach dem Einbau eines solchen Filamentes in die Ionenfalle zeigte es sich, daß bei Filamenttemperaturen von 2300 °C große Ströme von Fremdionen zwischen Filament und Käfigwänden auftraten, wodurch die Speicherung von Plutonium Ionen stark behindert wird. Schließlich wurde mit dem Massenseparator Plutonium in die am Strahlende angeflanschte Ionenfalle in ein Rhenium-Filament implantiert, danach erneut ionisiert und laserspektroskopisch nach einem Plutonium-Signal gesucht. Die Ionisationstemperaturen liegen bei diesem Verfahren deutlich tiefer ( $< 1700$  °C), so daß keine störenden Fremdionen auftreten. Trotzdem konnte Plutonium nicht eindeutig identifiziert werden. Zusätzliche massenspektroskopische Untersuchungen deuten auf eine Deuterid-

bildung des Plutoniums beim Ionisierungsprozeß in Anwesenheit des Quenchgases Deuterium hin, ähnlich wie es auch beim Uran festgestellt werden konnte. Als Ausweg bietet sich Helium als Quenchgas an, welches allerdings einen erheblich niedrigeren Quenchquerschnitt aufweist. Andererseits läßt sich die Empfindlichkeit der Laserspektroskopischen Methode durch Herabsetzung des Streulicht- und Rauschuntergrundes sowie durch Anwendung von Elektronenstoßionisation so weit verbessern, daß die mit den kleineren Quenchquerschnitten des Heliums verbundenen Nachteile aufgehoben werden. Zur Zeit sind wir damit beschäftigt, diese Möglichkeiten systematisch zu untersuchen. Für die Laserspektroskopie erwartet man aufgrund der Messungen mit Barium unter Berücksichtigung der geschilderten Gesichtspunkte eine Nachweisgrenze von  $\leq 0,1$  fCi für  $^{239}\text{Pu}$ . Wie Tabelle 2 zeigt, wäre diese atomspektroskopische Methode den auf den Kerneigenschaften des Plutoniums aufbauenden Methoden um mindestens zwei Größenordnungen überlegen. Sie würde außerdem die simultane Bestimmung aller Plutoniumisotope möglich machen, einschließlich des  $^{241}\text{Pu}$ , das wegen seiner extrem weichen  $\beta^-$ -Strahlung von 20,8 keV radiometrisch sehr schwierig zu erfassen ist.

### 1.3 Massenspektrometrie

Als ein Nebenprodukt der im Abschnitt 1.2 geschilderten Messungen am GSI Massenseparator ergab sich eine Nachweisgrenze für  $^{239}\text{Pu}$  von 0,1 fCi. Versuche, diese Nachweisgrenze zu optimieren, wurden bislang nicht vorgenommen; ebenso wurde nicht untersucht, ob sich diese Empfindlichkeit auch mit handelsüblichen Massenspektrometern erreichen läßt.

## 2. Chemische Trennverfahren für Plutonium

### 2.1 Trennungsgang mit hoher Abreicherung von Uran und Thorium

Bei der Bestimmung von Plutonium in Bodenproben mit der  $\beta$ -verzögerten Neutronenmessung und der Spaltspurmethode müssen die Abreicherungsfaktoren für Thorium und Uran  $10^6$  bis  $10^7$  betragen, wenn man deren mittleren

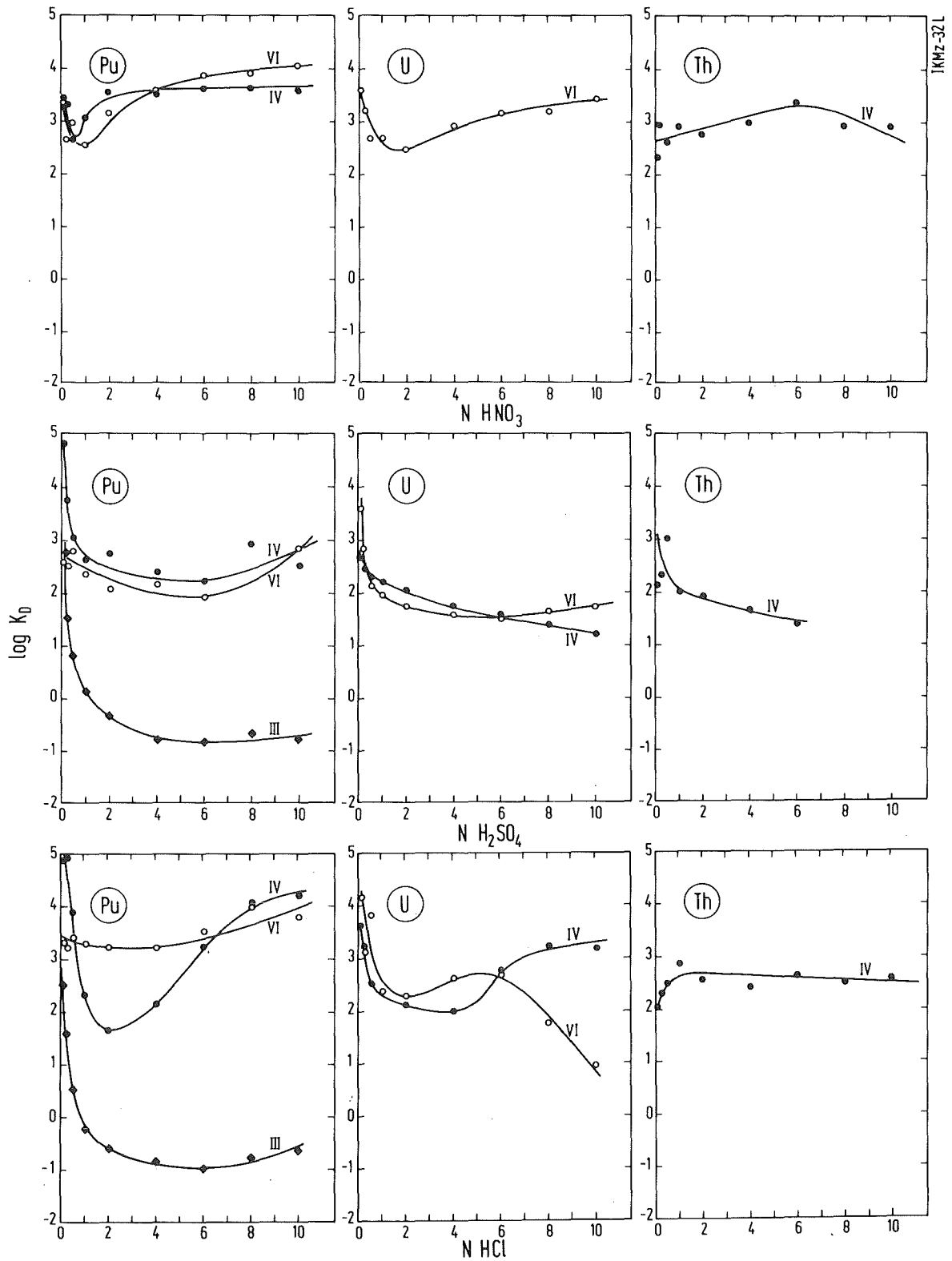


Abb. 6: Extraktion von Thorium, Uran und Plutonium in verschiedenen Oxidationsstufen mit Di(2-ethylhexyl)-orthophosphorsäure: Verteilungskoeffizienten  $K_D$  in Abhängigkeit von der Säurekonzentration in halblogarithmischer Auftragung

Gehalte in Böden zugrunde legt und die Nachweisgrenze der beiden Verfahren erreichen will. Diese Werte werden von keinem der von uns näher untersuchten, gebräuchlichen Trennungsgänge [11,12] erreicht; vielmehr liegen die Abreicherungsfaktoren für beide Elemente bei  $10^5$ .

Es wurde deshalb untersucht, ob die Abtrennung durch einen extraktionschromatographischen Schritt verbessert werden kann. Aufgrund von Verteilungskoeffizienten, die für eine ganze Reihe von Extraktionssystemen für die verschiedenen Wertigkeitsstufen des Plutoniums sowie für Uran und Thorium über die verzögerte Neutronenmessung von uns bestimmt wurden, erwies sich das System Di(2-ethylhexyl)-orthophosphorsäure (HDEHP)-Salzsäure als am geeignetsten. Wie aus Abb. 6 ersichtlich, liegen die Verteilungskoeffizienten für dreiwertiges Plutonium ( $K_D \sim 10^{-1}$ ) und Uran bzw. Thorium ( $K_D \sim 10^3$ ) in einem weiten Säurebereich (2-12 n HCl) um vier Größenordnungen auseinander, so daß an einer HDEHP-Säule ein Abreicherungsfaktor von  $10^5$  erzielt werden kann. Mit diesem Schritt ergibt sich der in Abb. 7 dargestellte Trennungsgang.

Die Probe wird mit Natriumperoxid total aufgeschlossen, um Plutoniumverluste zu vermeiden, wie sie bei dem üblichen Auslaugen mit Säuren vor allem bei biologischen Materialien auftreten können. Nach Mitfällung des Plutoniums an Eisen (III)-hydroxid und, anschließend, unter reduzierenden Bedingungen an Lanthanfluorid wird Uran an einer Anionenaustauschersäule aus 6 n Salzsäure abgetrennt; dreiwertiges Plutonium läuft hierbei durch die Säule. Diese Lösung wird dann über eine HDEHP-Säule gegeben, um die letzten Reste an Uran und Thorium zurückzuhalten. Anschließend wird das Pu(III) mit wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure zum Pu(IV) oxidiert und aus 10 n Salzsäure an einer Anionenaustauschersäule adsorbiert; dadurch wird es von den Transplutoniumelementen und den Lanthaniden abgetrennt. Die Elution des Plutoniums als Pu(III) erfolgt mit 6 n Salzsäure in Anwesenheit von Hydroxylammoniumhydrochlorid/Ammoniumjodid. Aus dem Eluat kann nach Neutralisation mit Ammoniak gegen Methylrot das Plutonium direkt elektrolytisch auf Titan- oder Tantalfolien abgeschieden werden. Die Gesamtausbeute für Plutonium beträgt 80-90 %; die geforderten Abreicherungsfaktoren für Thorium und Uran werden erreicht.

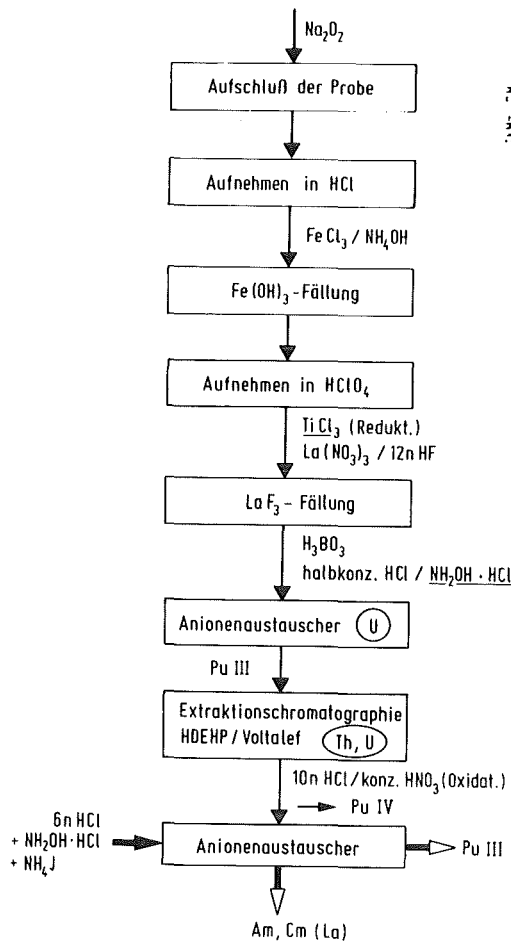


Abb. 7: Trennverfahren für Plutonium aus Umweltproben

## 2.2 Chemische Verfahren zur Bestimmung der Wertigkeitsstufen des Plutoniums

Neben der Ermittlung des Plutoniumgehaltes in Umweltproben interessiert auch die chemische Form des in der Ökosphäre vorliegenden Plutoniums. Die herkömmlichen Methoden zur Bestimmung der Wertigkeitsstufen, wie z.B. die Absorptionsspektroskopie, sind bei Tracermengen nicht mehr anwendbar. In Umweltproben kann Plutonium in kolloidaler Form, als  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  und möglicherweise auch als  $\text{PuO}_2^+$  nebeneinander vorliegen. Zur Auftrennung der verschiedenen Spezies können chromatographische Verfahren oder auch Mitfällungsreaktionen eingesetzt werden.

Extraktionschromatographische Methoden sind wenig geeignet, da entweder die Verteilungskoeffizienten über dem gesamten Säurebereich sehr hoch liegen (HDEHP) oder konzentrierte Säuren für eine quantitative Extraktion (z.B. TBP) eingesetzt werden müssen mit der Gefahr einer Disproportionierung der Wertigkeitsstufen. Das Adsorptionsverhalten von  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  an einem stark sauren Kationenaustauscher in Anwesenheit von Valenzstabilisatoren zeigt Abb. 8. Danach sollte eine Auftrennung dieser

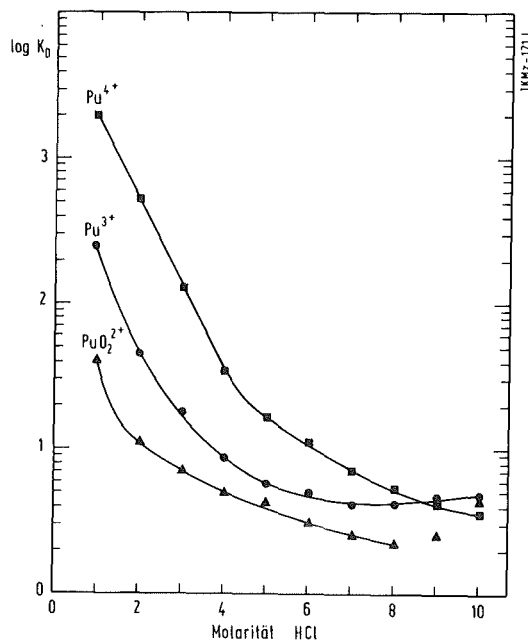


Abb. 8: Verteilungskoeffizienten  $K_D$  für  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  zwischen dem Kationenaustauscherharz AG 50W-X8 und Salzsäure in halblogarithmischer Darstellung

Wertigkeitsstufen möglich sein; bei Säulenversuchen ohne Valenzstabilisatoren wurden indes aus einem Gemisch alle Wertigkeitsstufen des Plutoniums zu  $\text{Pu}^{3+}$  am Harz reduziert, selbst nach Vorbehandlung des Harzes mit oxidierenden Reagenzien:

Eine reduzierende Wirkung auf der Säule wird mit anorganischen Austauschern nicht erwartet. Die Verteilungskoeffizienten mit Zirkoniumphosphat der Firma Bio Rad als fester Phase und Salzsäure als flüssiger Phase weisen auf eine Auftrennung von  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}/\text{PuO}_2^{2+}$  hin (Abb. 9a), die auch tatsächlich verifiziert werden kann, wie Abb. 9b zeigt. Mit Zirkoniumphosphat als stationärer Phase treten selbst bei Abwesenheit von Valenzstabilisatoren keine Änderungen der Wertigkeitszustände des Plutoniums auf. Die Elutionspeaks wurden durch Vergleich mit der in separaten Versuchen ermittelten Peaklagen stabilisierter Plutonium-Spezies zugeordnet. Leider ist das Zirkoniumphosphat dieser Firma zwischenzeitlich nicht mehr im Handel erhältlich. Mit Materialien anderer Hersteller und auch mit selbst hergestelltem Zirkoniumphosphat wurde ein sehr viel schlechteres Adsorptionsverhalten der Plutonium-Wertigkeitsstufen festgestellt. Mit diesen Materialien ist keine chromatographische Auftrennung der Plutonium-Spezies möglich.

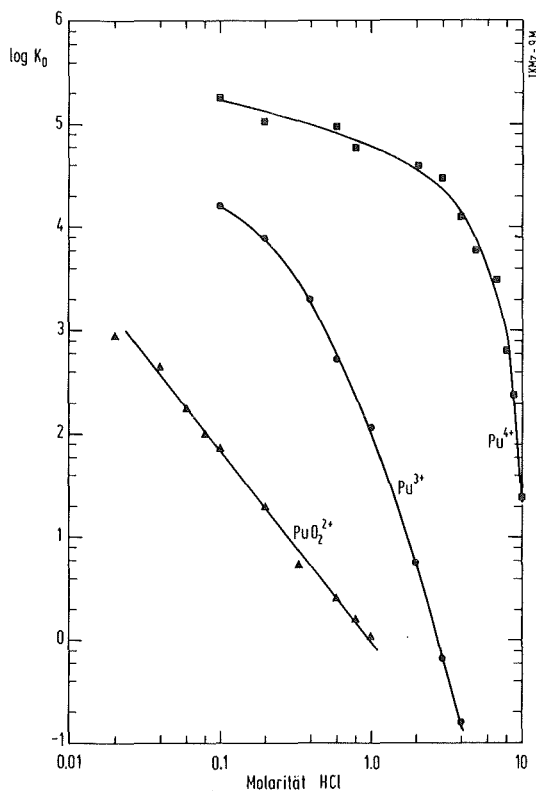


Abb. 9a: Verteilungskoeffizienten für  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  im System Zirkoniumphosphat-Salzsäure

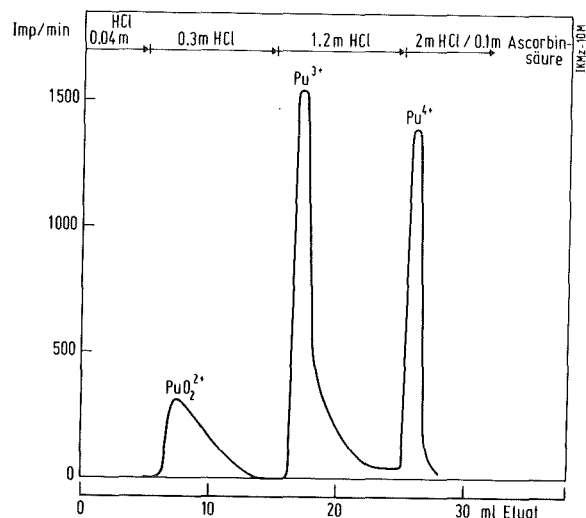


Abb. 9b: Elutionsverlauf einer  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}/\text{PuO}_2^{2+}$ -Auftrennung an einer Zirkoniumphosphatsäule



Das Adsorptionsverhalten von  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  wurde daraufhin an einem Kationenaustauscher auf Cellulosebasis (Servacel) aus Salzsäure über einen Konzentrationsbereich von 0,01 - 1 n HCl studiert (Abb. 10a). Eine Auftrennung des  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$  von  $\text{PuO}_2^{2+}$  läßt sich damit durchführen. Als Beispiel zeigt Abb. 10b die Auftrennung aliquoter Mengen von  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$ . Zur Auftrennung des  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$ -Gemisches kann eine Kieselgel-Säule mit Salzsäure als mobiler Phase eingesetzt werden, wie aus den Verteilungskoeffizienten in 10c hervorgeht.

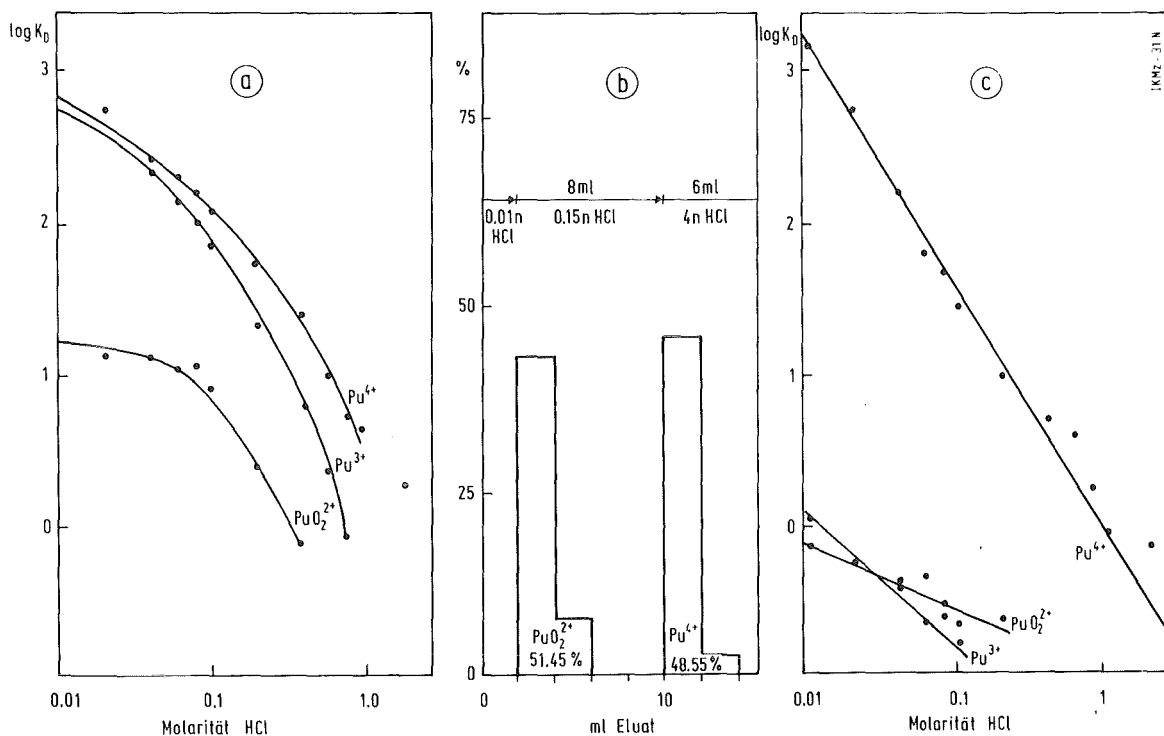


Abb. 10a: Verteilungskoeffizienten für  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  im System Servacel-Kationenaustauscher-Salzsäure

Abb. 10b: Trennung eines  $\text{Pu}^{4+}/\text{PuO}_2^{2+}$ -Gemisches an Servacel

Abb. 10c: Verteilungskoeffizienten für  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  im System  $\text{SiO}_2$  (Lichroprep)-Salzsäure

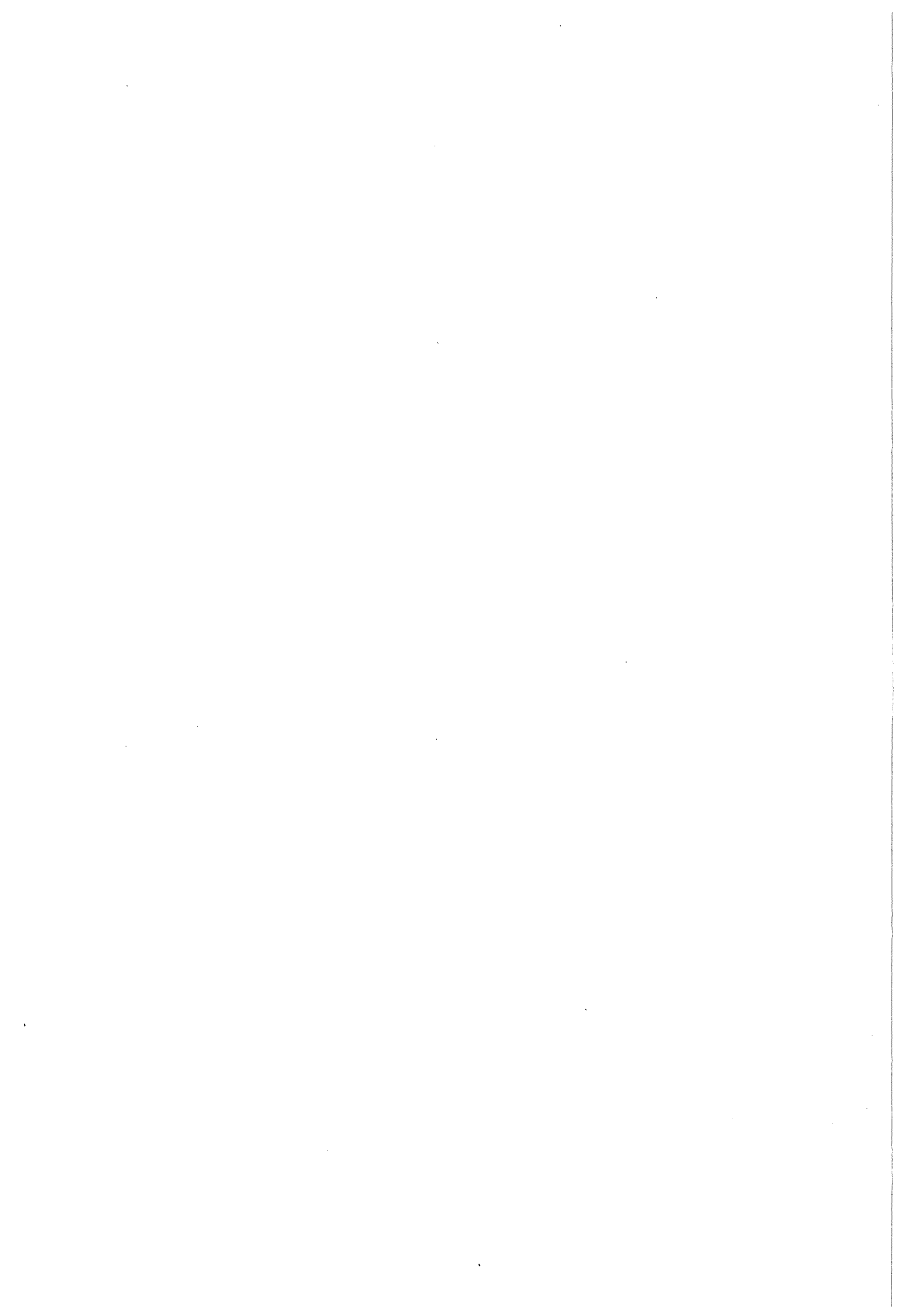
Mitfällungsreaktionen der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Plutoniums im Tracermaßstab und ohne Valenzstabilisatoren an schwerlöslichen Nieder-

schlägen führen auch nicht zur vollständigen Auftrennung der Wertigkeitsstufen. Lediglich mit Lanthanfluorid läßt sich  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$  von  $\text{PuO}_2^{2+}$  quantitativ abtrennen.

An den hier zusammenfassend dargelegten Arbeiten haben mitgewirkt: J. Bonn, U. de la Chevallerie, H.O. Denschlag, H. Gehmecker, R. Heimann, A.K. Kaffrell, H. Keller, M. Lerch, A. Lewening, H. Menke, M. Overbeck, P. Peuser, H. Rimke, W. Ruster, B. Sohnus und M. Weber. Für Diskussionen sei vor allem R. Blatt, R. Kirchner, T. Kühl, E.-W. Otten und G. Werth gedankt. Das Bundesministerium für Forschung und Technologie hat die Arbeiten finanziell unterstützt.

Literaturhinweise

- [1] McDonald E. Wrenn in: Plutonium and other Transuranium Elements: Sources, Environmental Distribution and Biomedical Effects. U.S. Atomic Energy Commission, WASH-1359, S. 89 (1974)
- [2] E.P. Hardy, ebenda S. 14
- [3] G. Baumgärtel, priv. Mitteilung (1977)
- [4] H. Hötzl, R. Winkler, Nucl. Instr. Meth. 150, 177 (1978)
- [5] W.J. McDowell, Int. Conf. on Liquid Scintillation Counting, Recent Applications and Developments, San Francisco, Aug. 21-24, 1979
- [6] N.L. Lark, Nucl. Instr. Meth. 67, 137 (1969)
- [7] B. Sohnus, H.O. Denschlag, Nucl. Instr. Meth. 197, 449 (1982)
- [8] M.D. McGuire, R. Petsch, G. Werth, Phys. Rev. A17, 1999 (1978)
- [9] R. Blatt, U. Schmeling, G. Werth, Appl. Phys. 20, 295 (1979)
- [10] W. Ruster, J. Bonn, P. Peuser, N. Trautmann, Appl. Phys. B30, 83 (1983)
- [11] H. Schüttelkopf in "Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment", IAEA Wien 1971, S. 183
- [12] D.C. Hoffman in "Collected Radiochemical Procedures", Report LA-1721, 4th. Ed., Los Alamos 1975, S. 107



Versuche zur Pu-Bestimmung mit Hilfe der  
ICP - Methode

E. Mainka, H.G. Müller, F. Geyer

Kernforschungszentrum Karlsruhe  
Institut für Radiochemie

Versuche zur Pu-Bestimmung mit Hilfe der  
ICP - Methode

---

Einleitung:

Die Atomemission mit dem induktiv gekoppelten Plasma als Anregungsquelle hat sich in den letzten Jahren zu einer wichtigen Analysenmethode in der Elementanalytik entwickelt.

Grund dafür ist neben den analytischen Vorteilen dieser Analystechnik, wie hoher Probendurchsatz, großer Linearitätsbereich, Erfassung niedriger Konzentrationen an schwer atomisierbaren Elementen, auch die Entwicklung einer neuen Gerätegeneration.

### Prinzip der ICP-Anregung [1,2]

Das ICP ist ein elektrodenloses, durch induktive Erhitzung in der Spule eines Hochfrequenzgenerators erzeugtes Plasma.

Dabei wird ein aus drei konzentrischen Quarzröhren bestehender Brenner in der Spule des Hochfrequenzgenerators aufgestellt.

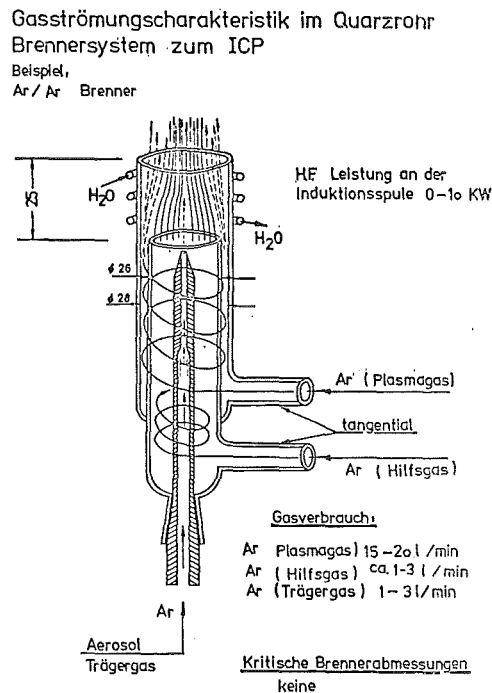


Abb. 1

Im innersten Rohr wird die zerstäubte Probe mit Argon dem Plasma zugeführt.

Im mittleren Rohr strömt Argon mit einer geringen Geschwindigkeit als Hilfsgas.

Der Hauptgasstrom wird im äußeren Rohr als Plasmagas zugeführt.

Durch die Auswahl bestimmter Bedingungen (Frequenz, Brennerkonstruktion und Gasgeschwindigkeit) erhält das Plasma eine toroidale Form. Die axiale Zone ist hierbei kühler als der umgebende Ring. Durch diese Form besteht die Möglichkeit, Aerosole wirkungsvoll in das Plasma einzubringen.

Bei Fehlen der Toroidstruktur würde der Probenstrom größtenteils außen am Plasma vorbeilaufen. Die Toroidstruktur des ICP führt zu einem hohen Wirkungsgrad für das Einbringen des Aerosols in das Plasma und ist deshalb ein wesentlicher Grund für das gute Nachweisvermögen des ICP.

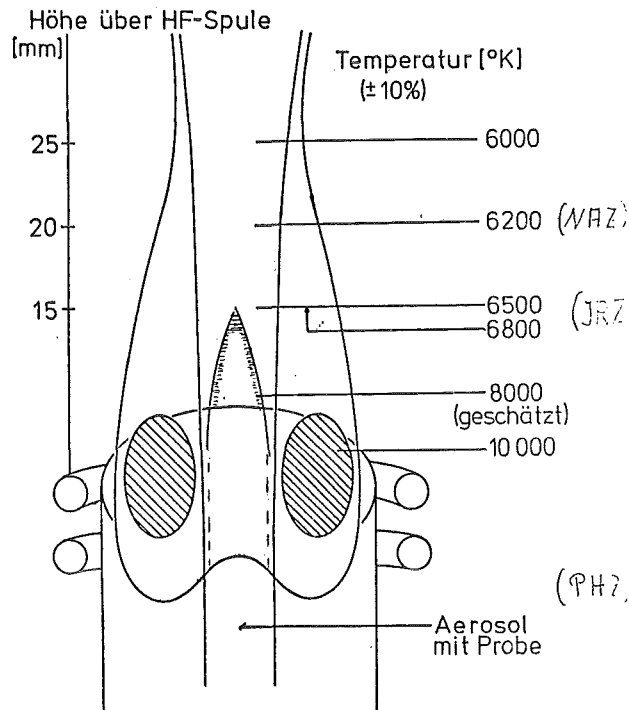


Abb. 2

Die hohe Temperatur im "Tunnel" und die lange Verweilzeit der Probe (ms) sind entscheidend für die Effektivität der Energieübertragung von dem ionisierten Gas auf die Probe.

Die reaktionsträge Umgebung von Argon verhindert, daß Elemente mit einer hohen Affinität zu Sauerstoff Oxide bzw. Hydroxid-Radikale bilden können.

Im ICP lassen sich daher Erdalkali, Lanthanoide, Aktinide und auch B bzw. Si wirkungsvoll atomisieren und analysieren.

Eine ICP-Apparatur setzt sich im wesentlichen aus zwei Einzelkomponenten zusammen:



a) Dem Hochfrequenzgenerator:

Er liefert eine elektrische Leistung bestimmter Frequenz an die HF-Spule

Die meisten HF-Generatoren arbeiten bei einer Frequenz von 27,12 MHz.

Die Leistungsabgabe liegt bei 0,7 - 5 kW

b) Das Plasmabrennersystem:

Es besteht aus der Plasmafackel, der Sprühkammer und der Endkappe mit dem Zerstäubersystem

Der Zerstäuber soll möglichst feines Aerosol liefern. Die Zerstäuberrate muß so gewählt werden, daß die Stabilität des Plasmas gewährleistet ist.

Es gibt die verschiedensten Zerstäuber. Wir arbeiten mit dem sog. GMK-Zerstäuber, weil er eine gute Zerstäuberrate hat und auch Partikel bis zu ~ 0,5 mm verarbeiten kann.

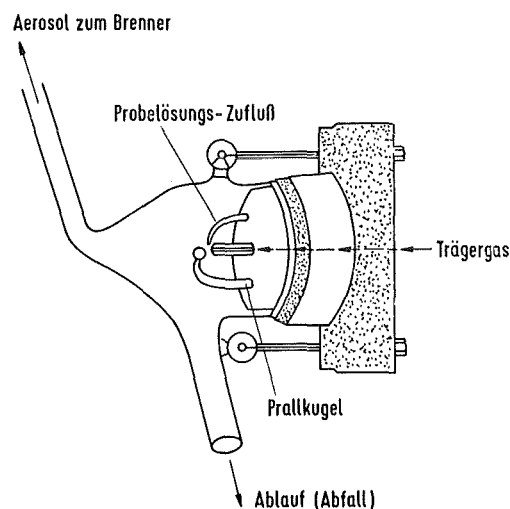


Abb. 3 GMK-Zerstäuber (Babbington)

Anpassung des Systems an die Boxentechnik:

Ehe ein solches Anregungssystem zur Pu-Analyse in eine Glove-Box eingebaut werden kann, muß ein Abgassystem aufgebaut werden. Es hat die Aufgabe, das hochaktive Aerosol zurückzuhalten.

Für diesen Aufbau gibt es zunächst zwei Möglichkeiten:

1. Das gesamte Anregungssystem einschließlich der Gasdurchflußeinheit in die Box einzubauen, wie es z. B. im TU verwirklicht wurde  
oder
2. Nur den Plasmabrenner in die Box einzubauen, wie wir es versuchen

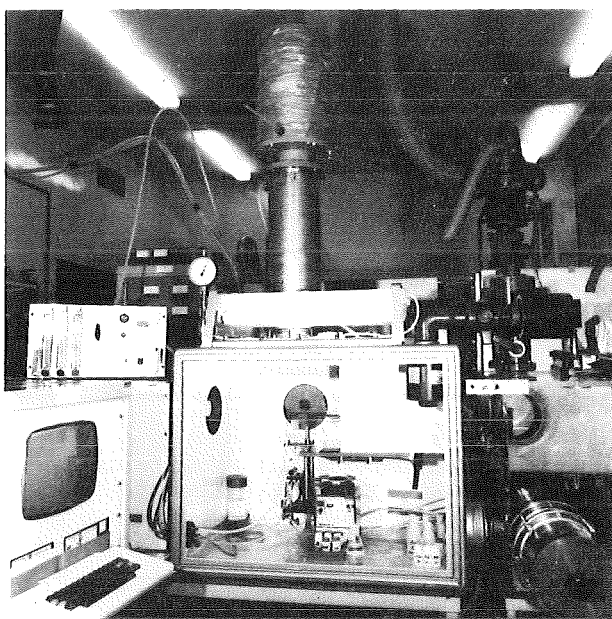


Abb. 4

Außerdem ist es unumgänglich, daß das Plasmagas, ehe es das Absolutfilter passiert, abgekühlt werden muß (das Absolutfilter arbeitet bis zu Temp. von  $80^{\circ}\text{C}$ ). Wir haben deshalb ein Kühlsystem gebaut mit integrierten Luftleitflächen, das dem Absolutfilter vorgeschaltet ist.

### Das Optische System

Die emittierte Strahlung des Plasmas wird durch geeignete optische Elemente (Linsen und Filter) ins Spektrometer übertragen.

Wegen der Geometrie des Plasmas, das zylindrisch symmetrisch ist, ist es möglich, die Strahlung von verschiedenen Seiten, wenn notwendig, verschiedenen Spektrometern zuzuführen.

Eine solche Aufstellung haben wir verwirklicht. Neben dem Sequenzspektrometer haben wir unseren 3.5 m Gitterspektrographen als Analysator eingesetzt, d. h., wir erreichen so eine Multi-elementanalyse. Als Empfänger dienen Photoplatten.

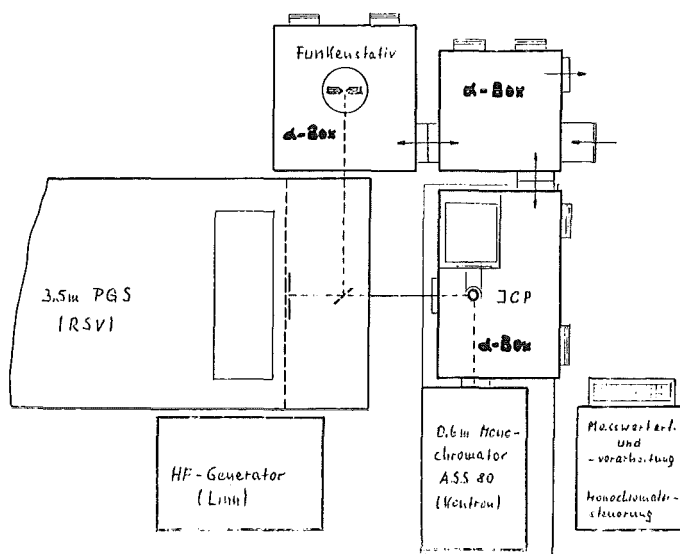


Abb. 5

### Experimente zur Pu-Bestimmung:

In Zusammenarbeit mit Dr. Kutter, TU, hatten wir erste Versuche zur Pu-Bestimmung in simuliertem hochaktiven Waste gemacht.

Es konnte dabei gezeigt werden, daß Pu in solchem Material bestimmt werden kann.

Da es aber für Pu in den verfügbaren ICP-Atlanten noch keine Nachweislinien gab, mußten zunächst solche ermittelt werden. Für den Wellenlängenbereich zwischen 294 und 346 nm haben wir deshalb diese Messungen durchgeführt.

Die Nachweisempfindlichkeit wurde nach Boumans und de Boer (3) ermittelt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die ermittelten Pu-Linien im Spektralbereich 294 - 346 nm zusammengefaßt.

$\lambda$ (nm)	Nachweisempfindlichkeit $\mu\text{g/ml}$
297.23	0.0188
300.04	0.020
299.63	0.035
298.00	0.051
299.39	0.051
298.81	0.062
295.0	0.104
296.45	0.108
309.33	0.200
340.10	0.403
319.83	0.456
294.52	0.586
346.50	0.629

Die Linien wurden mit einer Pu-Lösung  $\sim 100 \mu\text{g/ml}$  aufgenommen.

Emissionsspektroskopische Erfahrungen sind, daß Uran und auch die Transurane linienreiche Spektren haben [4], so daß es zu Spektralinterferenzen kommt.

Das war für uns ein Grund, die Plasmaanregung auch mit unserem 3.5 m Gitterspektrographen zu kombinieren und dessen hohes Auflösungsvermögen auszunutzen.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß bei z. B. U-Konzentration > 100 µg/ml das Spektrum sehr linienreich wird; für den Wellenlängenbereich 238 - 436 nm haben wir ~ 2700 Linien gemessen.

Für die Waste-Analyse bedeutet das:

In den meisten Fällen werden die zu analysierenden Proben unterhalb dieser Schwellgröße (< 100 µg/l) liegen, so daß das Material direkt analysiert werden kann. Nötigenfalls müssen Verdünnungen durchgeführt werden, was durch die hohe Nachweisempfindlichkeit (~ 0.02 µg/ml) möglich sein sollte.

In der nachfolgenden Tabelle sind einige typische Daten für die Uran- bzw. Pu-Konzentration in Waste-Lösungen angegeben [5, 6]

#### TYPISCHE MATERIALDATEN

ANALYSEN- MATERIAL	U CONZ. (MG/L)	Pu CONZ. (MG/L)	U : Pu
LAW	~ 900	~ .9	~ 1000 : 1
MAW	~ 600	~ .9	~ 500 : 1
HAW	~ 6000	~ 120.0	~ 50 : 1

Isotopenbestimmung:

Nachdem die Plasmaanregung in der Box so aufgestellt worden ist, daß als Analysator auch unser 3.5 m Gitterspektrograph eingesetzt werden kann, ist es möglich, auch Isotopenanalysen durchzuführen. Dafür ist der Spektrograph mit einem speziellen Gitter (300 Linien/mm bei 4  $\mu$  geblazed) ausgerüstet. Mit diesem Gitter kann man in der 12. Ordg. arbeiten. Mit Hilfe eines Filters werden die anderen Ordnungen ausgeblendet. Unter diesen Bedingungen erreichen wir eine Dispersion von 0.2  $\text{\AA}/\text{mm}$ .

Aufgrund der Erfahrungen, die wir bei der Isotopenanalyse mit Hilfe der Glimmlampe gemacht haben [6], war es notwendig, zunächst die Linienhalbwertsbreiten von den mit ICP-Anregung erzeugten Linien zu bestimmen.

Zur Bestimmung haben wir die Uran-Isotopenlinie bei 424.4 herangezogen, mit der wir auch schon die Versuche mit der Glimmlampe durchgeführt hatten.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Wellenlängen der Isotope für diese Linie angegeben

Analysenlinien

Isotop	$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	$\Delta \lambda$
U-233	4243,977	0,063
234	4244,040	0,082
235	4244,122	0,104
236	4244,226	0,147
238	4244,373	

Unter den gegebenen Bedingungen, einschließlich des Einflusses der von unserer Apparatur herrührt, haben wir eine Halbwertsbreite von  $0.033 \text{ \AA}$  gemessen.

Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit den Werten, die von Edelson und Fassel gemessen wurden  $0.037 \text{ \AA}$  [7]

Unter diesen Bedingungen dürfte auch eine Pu-Isotopenanalyse möglich sein. Zumindest dürften die Isotopen 239/240 analysiert werden können.

Pu-Isotopenlinien bei  $4021 \text{ \AA}$

Isotop	$\lambda \text{ (\AA)}$	$\Delta \lambda$
Pu-238	4021,422	
		0,050
239	4021,472	
		0,073
240	4021,545	
		0,102
242	4021,647	

Mit welcher Genauigkeit solche Analysen durchgeführt werden können, ist noch zu prüfen. Selbst bei einem Fehler von 10 % dürfte die Bestimmung für Waste noch akzeptabel sein. Da die Analyse ohne chem. Aufbereitung (Trennung U/Pu und Spuren) möglich sein sollte, lohnt es sich, Arbeit für solche Messungen zu investieren.

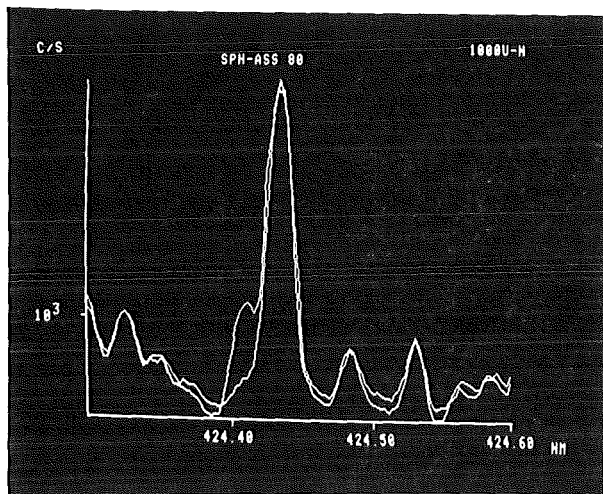
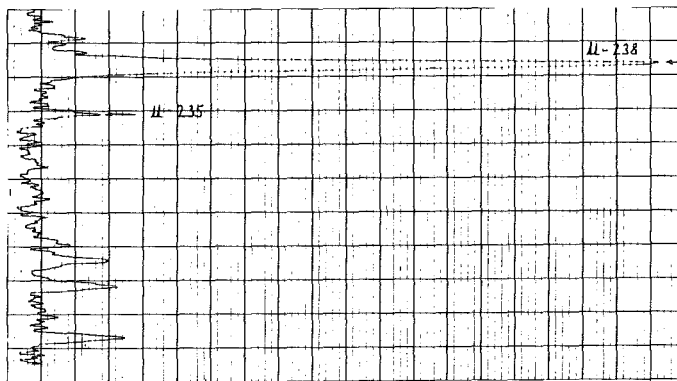


Abb. 6 (U-Isotopenanalyse mit Sequenzspektrometer)



*Uran mit 0,036 % U-235*

Abb. 7 (U-Isotopenanalyse mit Gitterspektrograph)

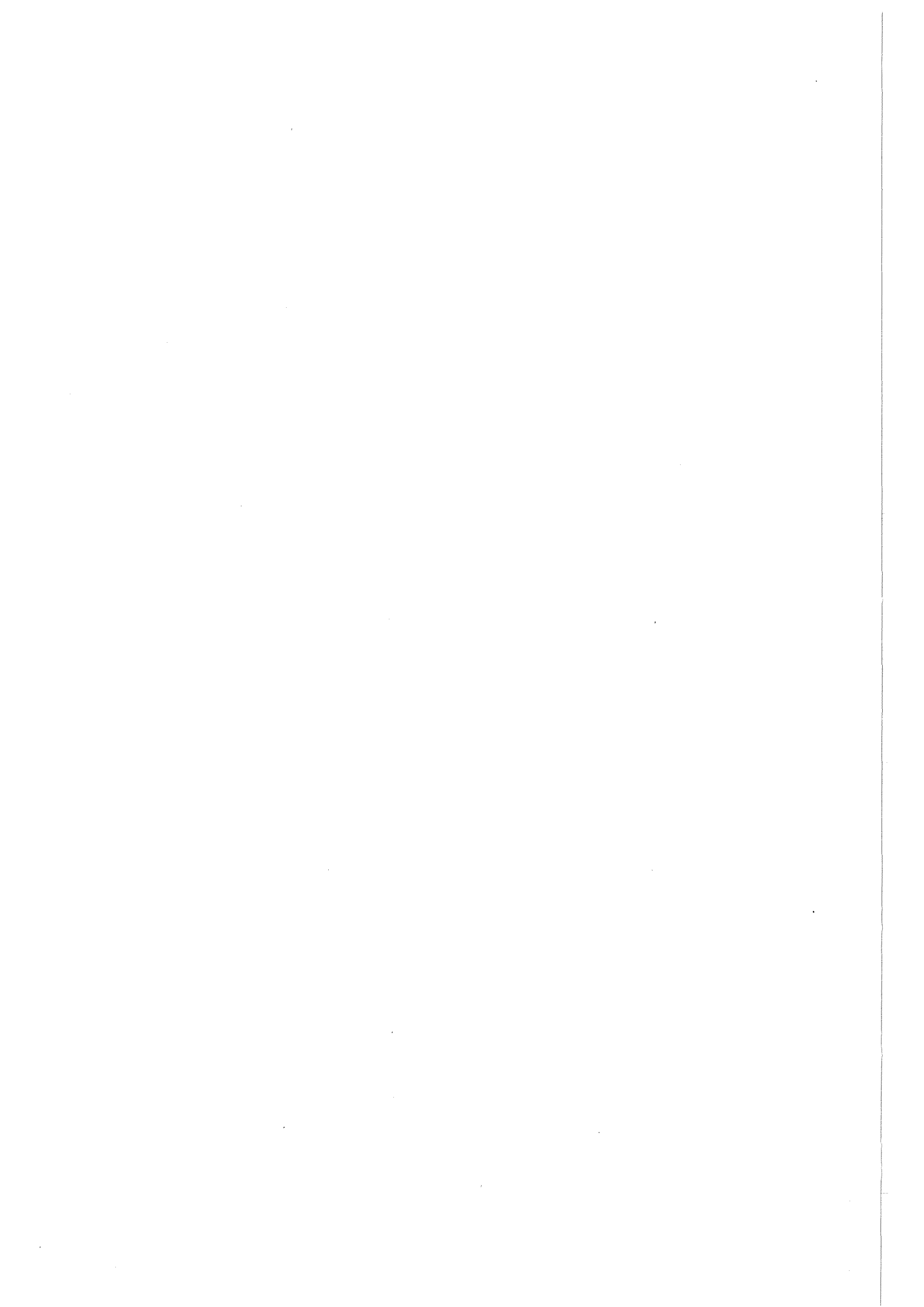
Zusammenfassung:

Die Ausführungen dürften gezeigt haben, daß mit der ICP-Emissionsanalyse eine potentielle Analysetechnik für die Pu-Bestimmung auch von geringen Konzentrationen zur Verfügung steht. Selbst eine rel. schnelle Isotopenanalyse bietet sich an.



Literatur:

- 1) V. A. Fassel: Anal. Chem. TI 1290 A - 1308 A (1979)
- 2) S. Greenfield: Analyst 105, 1032 - 1044 (1980)
- 3) P. W. J. M. Boumans u. F. J. De Boer: Spectrochim. Acta  
27 B (1972) 391 - 414
- 4) E. Mainka u. H. G. Müller KFK 1261 (1970)
- 5) R. Berg private Mitteilung
- 6) E. Mainka und A. v. Baeckmann: Colloqu Spec. Intern. XVI  
Heidelberg 4 - 9. 10. 71 Preprint Vol 1 247/251
- 7) M. Edelson u. V. A. Fassel: Proceed. 3rd Annual Symp. on  
Safeguards and Nuclear Material Management Karlsruhe 6/8.5.81  
597/103



Anwendung der Auger-Spektrometrie auf  
die Pu-Bestimmung in Festkörpern

R. Henkelmann, F. Baumgärtner

Technische Universität München  
Institut für Radiochemie

## Anwendung der Auger-Spektrometrie auf die Pu-Bestimmung in Festkörpern

Auf dem Gebiet der Oberflächenanalytik wurden im Lauf des letzten Jahrzehnts eine Reihe von Methoden intensiv entwickelt. Dazu zählen u.a. die Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS), die Ionenstreu-Spektroskopie (ISS), die UV- oder Röntgen-angeregte Photoelektronen-Spektroskopie (UPS bzw. XPS, auch ESCA genannt) und die Augerelektronen-Spektroskopie (AES).

Die rasternde Augerelektronen-Spektroskopie, die wir in Garching einsetzen, gehört eigentlich nicht zu den zerstörenden Pu-Bestimmungsmethoden, da die Schädigung der Probe durch die Elektronenbestrahlung vernachlässigbar ist. Richtig ist die Einordnung, wenn unter gleichzeitiger Probenabtragung mit einem Argon-Ionenstrahl mit Hilfe der AES Tiefenprofile aufgenommen werden.

Obwohl Pierre Auger bereits im Jahr 1923 den nach ihm benannten Effekt veröffentlichte (1), wurde die Augerelektronen-Spektroskopie erst ab Mitte der 60-er Jahre zu einer analytischen Methode und hat schließlich durch die Verbindung eines Raster-Elektronen-Mikroskops und eines Zylinderspiegelanalysators für die Elektronenspektroskopie (2) ihre heutige Bedeutung erlangt. Da die AES noch nicht zu den allgemein bekannten Methoden zählt, sollen hier das Prinzip, die Aussagemöglichkeiten und die Apparatur kurz vorgestellt werden.

Durch Anregung mit Elektronen im keV-Bereich wird u.a. die Emission der charakteristischen Augerelektronen bewirkt. Die Energie dieser Augerelektronen ist definiert durch die Bindungsenergien der Elektronenhülle und liegt im Bereich von 0 - 2000 eV. Die mittlere freie Weglänge bis zur ersten Wechselwirkung dieser niederenergetischen Elektronen ist energieabhängig und liegt im Bereich einiger Atomlagen, wie die Abbildung 1 zeigt. Um eine Wechselwirkung der Elektronen mit dem Restgasvolumen möglichst klein zu halten und ein Aufwachsen von Adsorptionsschichten zu vermeiden, wird eine Apparatur für Augerelektronen-Spektroskopie typischerweise bei einem Druck um  $10^{-10}$  Torr betrieben. Alle Elemente außer Wasserstoff und Helium können nachgewiesen werden mit einer besonders guten Empfindlichkeit für die leichten Elemente.

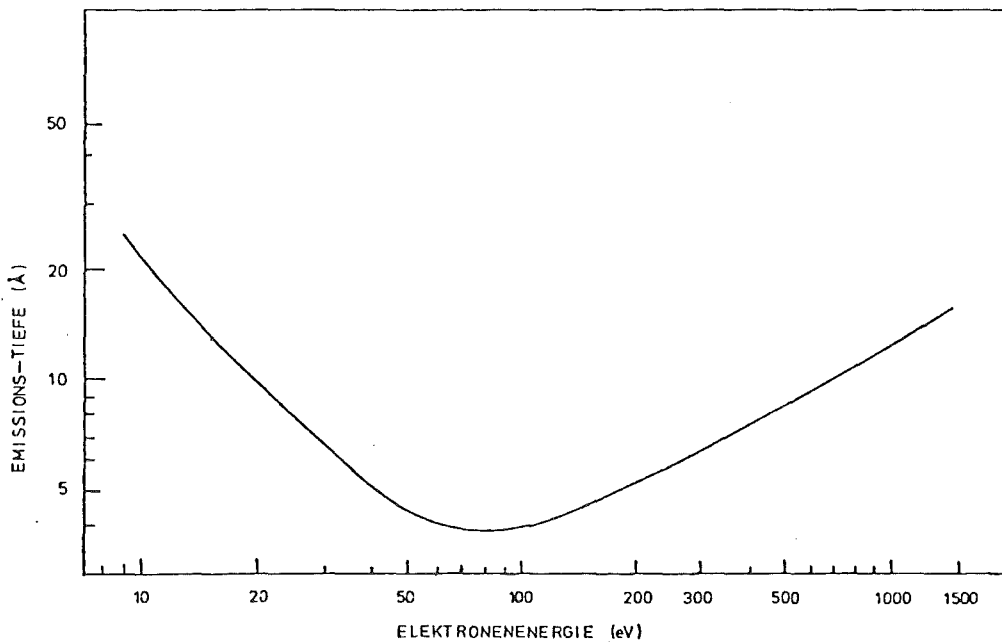


Abb. 1: Abhängigkeit der Emissionstiefe der Augerelektronen von ihrer Energie

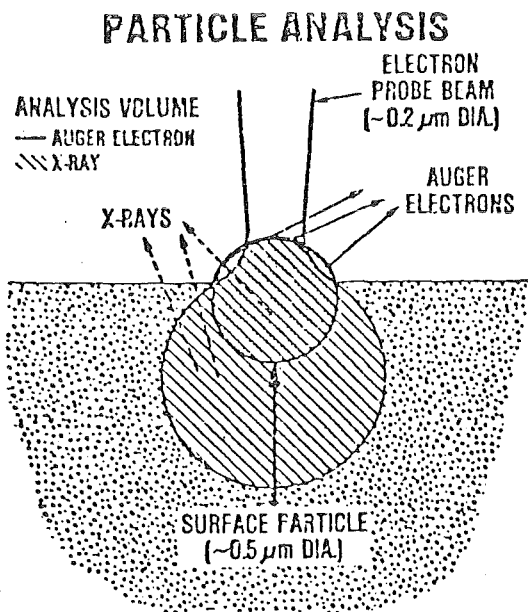


Abb. 2: Unterschied der Emissionstiefe von Augerelektronen und Röntgenstrahlung bei Elektronenanregung

Wie die Abbildung 2 zeigt, ist aufgrund der geringen Emissionstiefe der Augerelektronen die laterale Auflösung der AES im Gegensatz zur energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) im Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) nur durch den Durchmesser des anregenden Elektronenstrahls bestimmt, während es bei der REM-EDX Methode wegen des Streuverhaltens der Elektronen zu der bekannten Elektronenbirne kommt und damit eine laterale Auflösung im µm-Bereich resultiert. Mit dem von der Fa. Perkin-Elmer produzierten SUPER-SAM 595 läßt sich dagegen eine laterale Auflösung von nur 50 nm erreichen! Das bedeutet, daß bei hoher Fokussierung des Elektronenstrahls das analysierte Probenvolumen bis zu einer Schichttiefe von 1 nm nur ca. 80.000 - 100.000 Atome enthält, wovon bei einer Nachweisgrenze um 0,1 % noch etwa 100 Atome einer Art bestimmt werden können.

In der Abbildung 3 ist der schematische Aufbau des Augerelektronen-Spektrometers dargestellt. Mit Hilfe einer Einschleustechnik können im Normalfall Proben auf speziellen Probenhaltern aus der Meßraumatmosfera über eine Vorvakuunkammer ohne Verlust des Ultrahochvakuums der Meßkammer auf das 12 Positionen enthaltende Karussell transportiert werden. Mit dem Sekundärelektronendetektor wird wie im REM zunächst ein Abbild der Probenoberfläche gewonnen mit Vergrößerungen bis zu 50.000-fach. Der Augeranalysator ist als Zylinder-  
spiegelanalysator (CMA) mit innenliegender, coaxialer Elektronenkanone ausgelegt. Durch diese Konfiguration werden eventuelle Abschattungseffekte wegen

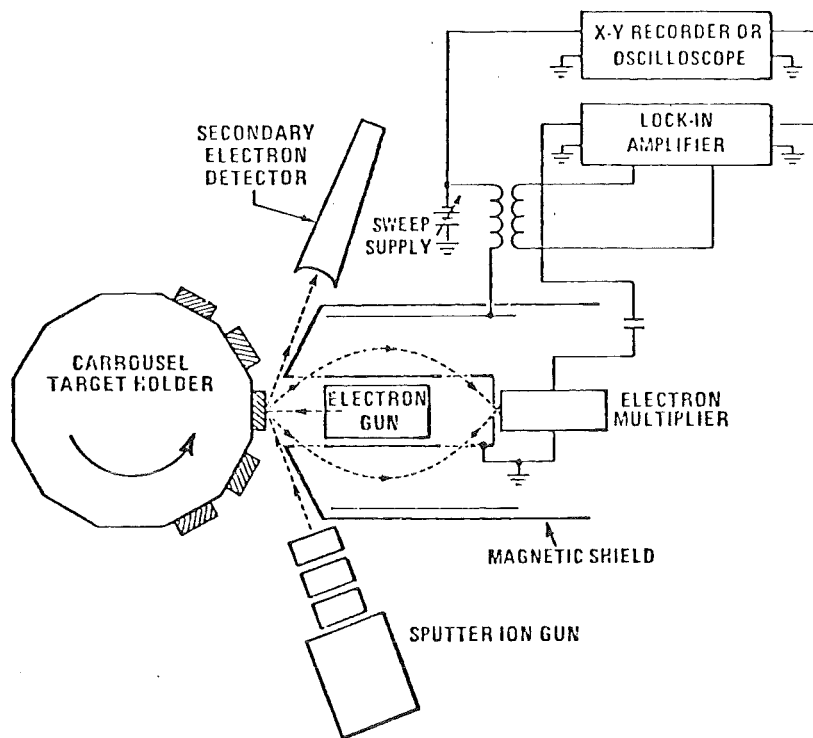


Abb. 3: Schematischer Aufbau des Augerelektronen-Spektrometers

Oberflächenrauigkeiten eindeutig vermieden. Dies ist bei der Untersuchung unvorbehandelter Proben und insbesondere radioaktiver Proben von hoher Bedeutung. Durch die Variation der am CMA angelegten Spannung wird die Energie der am Photomultiplier ankommenden Elektronen bestimmt und dadurch wird das Augerelektronen-Energiespektrum erhalten. Durch eine zusätzliche Rastereinheit kann der Elektronenstrahl entsprechend der Vergrößerung über die dargestellte Probenfläche abgelenkt werden und somit sind auch zweidimensionale Aussagen möglich.

Da die Proben an den Oberflächen zumeist durch Gasbelegungen von mehreren Atomlagen kontaminiert und damit für die AES zunächst abgeschirmt sind, ist die Oberfläche vor der Analyse durch Abtragung der Gasschichten mit Hilfe einer Argon-Ionenkanone zu reinigen. Mit der Argon-Ionenkanone, die mit einer flächenvariablen Rastereinheit ausgestattet ist, sind somit aber auch Tiefenverteilungen der bestimmaren Elemente möglich. Die Abtragraten hängen von der Probenzusammensetzung ab und es lassen sich im allgemeinen zwischen 0,1 und 60 nm pro Minute einstellen. Ein typisches Tiefenprofil, das an einer 100 nm dicken Tantaloxidschicht bedeckten Tantalprobe aufgenommen wurde, zeigt die Abbildung 4. Neben einer Kohlenstoffbelegung an der unmittelbaren Probenfläche zeigt das Tiefenprofil den Abtrag der Oxidschicht bei einem Raster des Argon-Strahls von 1 x 1 mm nach ca. 2,2 Minuten.

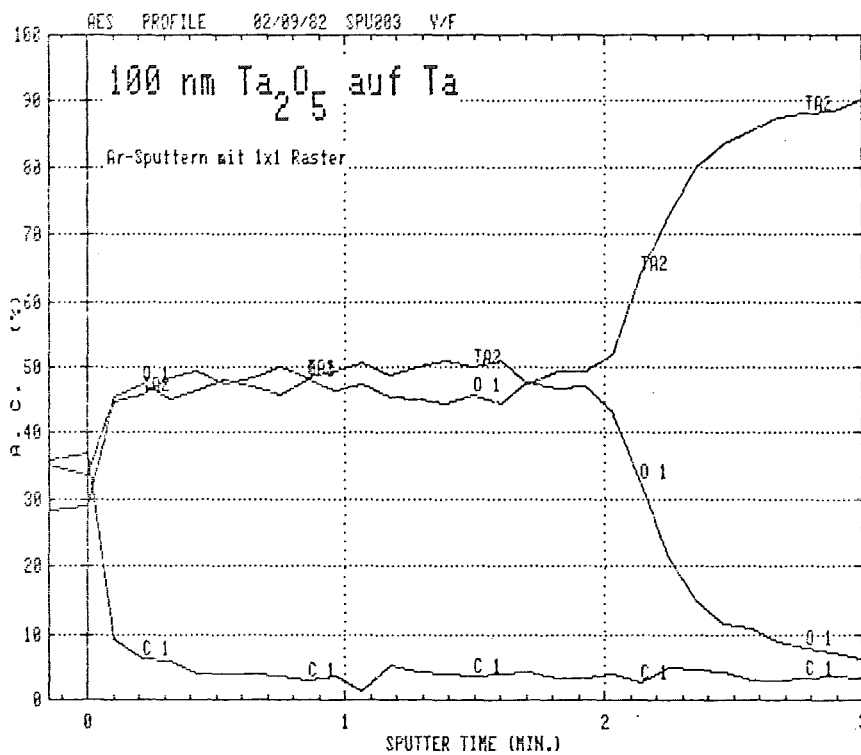


Abb. 4: Tiefenprofil von Tantal und Sauerstoff

Wie soeben dargelegt, stellt die Augerelektronen-Spektroskopie hauptsächlich eine Methode der Mikrobereichsanalyse dar. Für die Analyse auch hochradioaktiver Stoffe bedeutet das, daß durch eine entsprechende Probenpräparation eine Aktivitätsreduzierung auf Bereiche von  $\mu\text{Ci/g}\cdot\text{mm}^2$  bis  $\text{mCi/g}\cdot\text{mm}^2$  im allgemeinen erreichbar ist und damit die Proben relativ einfach handhabbar sind. Durch die Aufstellung des Auger-Analysators im Kontrollbereich in unmittelbarer

Nachbarschaft zu 3 Heißen Zellen und zu einem großen  $\alpha$ -Handschuhboxen-Labor ist zusätzlich der Einsatz auch  $\alpha$ -strahlender Substanzen möglich (5). Dieser Einsatz ist aber bei Pu-haltigen Proben nur bei einem abgeschlossenen Transport von der Handschuhbox unmittelbar in das Vakuumsystem akzeptabel. Zu diesem Zweck wurde eine spezielle Einschleusapparatur an das Auger-Spektrometer angeflanscht, die nach folgendem Prinzip arbeitet und in Abbildung 5 dargestellt wird. Die Probe wird in der Handschuhbox auf einem Probenträger montiert,

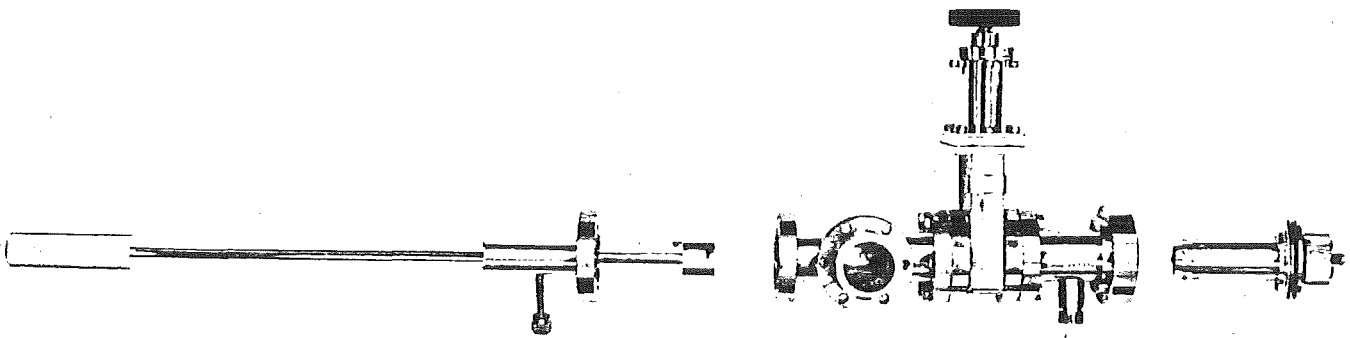


Abb. 5: Aufbau der speziellen Einschleusapparatur  
Rechts der Transportbehälter mit angeflanschter Aufnahmevorrichtung, in der Mitte der Kreuz- und Anschlußflansch mit der Übergabeposition und links die Transferstange

der auf einen Stab einer Aufnahmevorrichtung gesetzt wird. Diese Aufnahmevorrichtung kann dann luftdicht in einen Transportbehälter mit einem Bajonett-Verschluß geschraubt werden. Der Transportbehälter wird außen gereinigt, ausgeschleust und an einem speziellen Anschlußflansch am Spektrometer angesetzt. Nach Öffnen eines Absperrventils wird die Aufnahmevorrichtung mit einer Stange vom Transportbehälter entfernt und in die Übergabeposition gebracht. In dieser Position wird der Probenträger auf den eigentlichen Einführstab übergeben.

Diese ganze Prozedur läuft bereits in einem Vakuumbereich von  $10^{-3}$  Torr ab. Aus der Übergabeposition wird dann der Probenträger mit dem Einführstab wie bei einer Normaleinschleusung auf das Probenkarussell transferiert. Mit Hilfe dieser speziellen Einschleusapparatur ist es möglich, das Auger-Spektrometer wie eine eigene Box zu betreiben. Der Einbau des gesamten Spektrometers in eine sonst erforderlichlich große Glove-Box würde die Handhabung und den Betrieb des Auger-Spektrometers stark einschränken und stören.



Nach der Schaffung der apparativen Voraussetzungen für die Analyse Pu-haltiger Proben stand zunächst die Gewinnung von Grundlagendaten im Vordergrund, da aus den Auger-Handbüchern (3) und aus der zugänglichen Literatur (4) keine oder nur wenige Informationen verfügbar waren. Ausgehend von den Bindungsenergien für Plutonium und von Augerelektronen-Spektren der stabilen Elemente sowie von Thorium und Uran waren Augerelektronen-Übergänge im Bereich von 70 - 400 eV berechenbar.

Für die Messung der ersten Pu-Spektren wurden kristalline und amorphe  $\text{PuO}_2$ -Proben auf Indium-Folie präpariert. Indium-Folie ist aufgrund seiner Weichheit zur Aufnahme von Festkörpern durch Einpressung gut geeignet und hat keine interferierenden Linien im interessierenden Energiebereich. Da es bei der Augerelektronen-Spektroskopie an nichtleitenden Substanzen zu Aufladungserscheinungen kommen kann, ist Indium wegen seiner Leitfähigkeit ein gutes Trägermaterial. Da bei der Aufnahme der Spektren an  $\text{PuO}_2$  die Sauerstoff-Linie bei 511 eV mitgemessen wird, kann bei Aufladung mit Hilfe dieser Linie eine entsprechende Energiekorrektur vorgenommen werden. Die Abbildung 6 zeigt nun das Augerelektronen-Spektrum von  $\text{PuO}_2$ . Aus diesen an verschiedenen  $\text{PuO}_2$ -Proben gemessenen Augerelektronen-Spektren können dem Plutonium mit Sicherheit Übergänge bei 78, 112 und 314 eV zugeordnet werden.

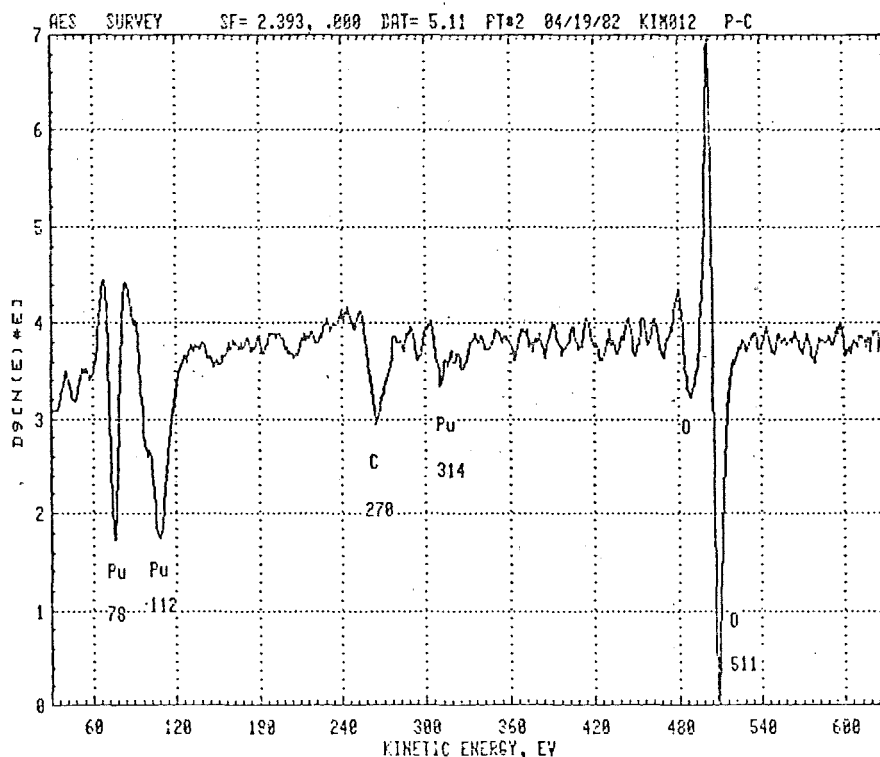


Abb. 6: Augerelektronen-Spektrum von  $\text{PuO}_2$

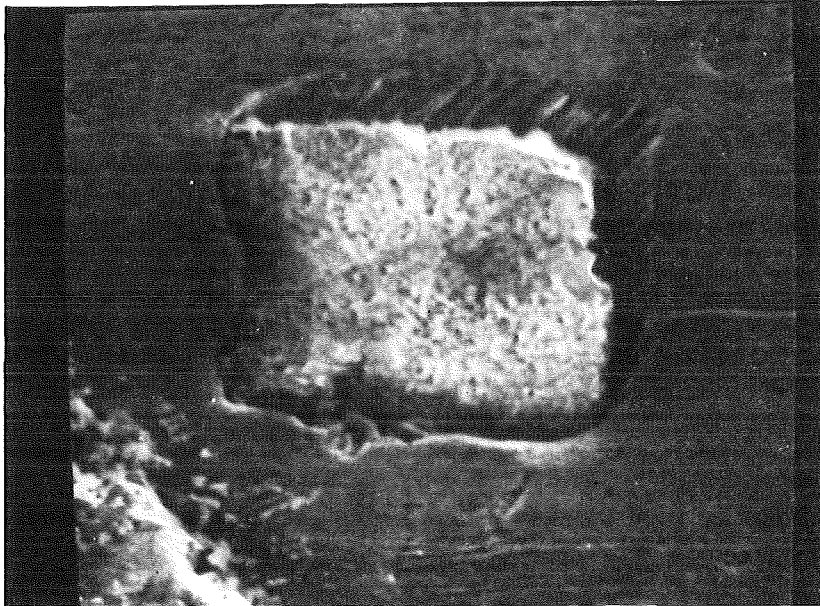


Abb. 7: Foto eines PuO<sub>2</sub>-Kristalls auf Indiumfolie

Die Abbildung 7 zeigt bei 4000-facher Vergrößerung ein singuläres PuO<sub>2</sub>-Teilchen auf der Trägerfolie Indium. Mit Hilfe der Rasterung des Elektronenstrahls wurde zunächst eine Häufigkeitsanalyse längs einer horizontalen Linie für die Elemente Plutonium und Sauerstoff bzw. Plutonium und Indium aufgenommen. Für Plutonium wurde dabei die Linie bei 78 eV verwendet. Als ein Beispiel wird der Line Scan von Pu und In in der Abb. 8 dargestellt. Aufgrund dieser Messungen ist bei einer Stromstärke von ca. 8 nA des Elektronenstrahls noch eine laterale Auflösung von etwa 110 nm erreichbar.

Ebenfalls mit der Rasterung wurde über den in Abbildung 7 gezeigten Flächenbereich die Flächenhäufigkeitsverteilung der Elemente Pu, O, In und C aufgenommen. Diese Maps sind in den Abbildungen 9a bis 9d dargestellt. Eindeutig entsprechend dem Kantenverlauf des PuO<sub>2</sub>-Kristalls sind die Flächenverteilungen für Plutonium und Sauerstoff identisch, während die Häufigkeitsverteilungen für Indium und Kohlenstoff dazu komplementär sind. Beachtenswert ist auch, daß der Kohlenstoff nur auf der Indiumfolie sitzt und der PuO<sub>2</sub>-Kristall keine Kohlenstoffbedeckung aufweist.

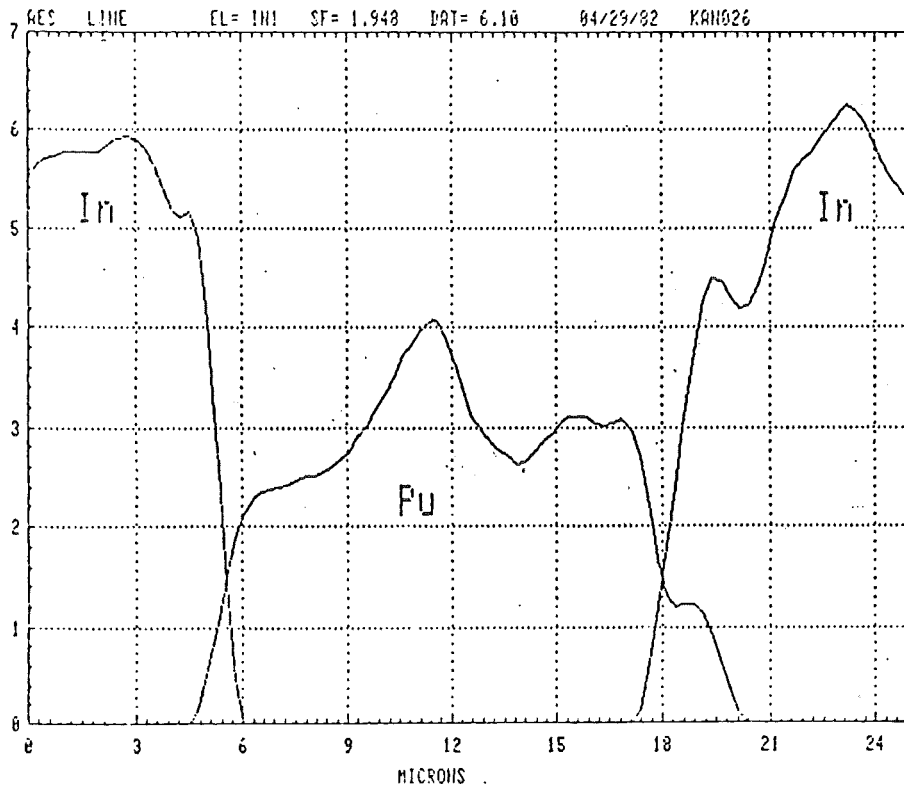


Abb. 8: Line-Scan von Plutonium und Indium bei 4000-facher Vergrößerung auf dem  $\text{PuO}_2$ -Kristall

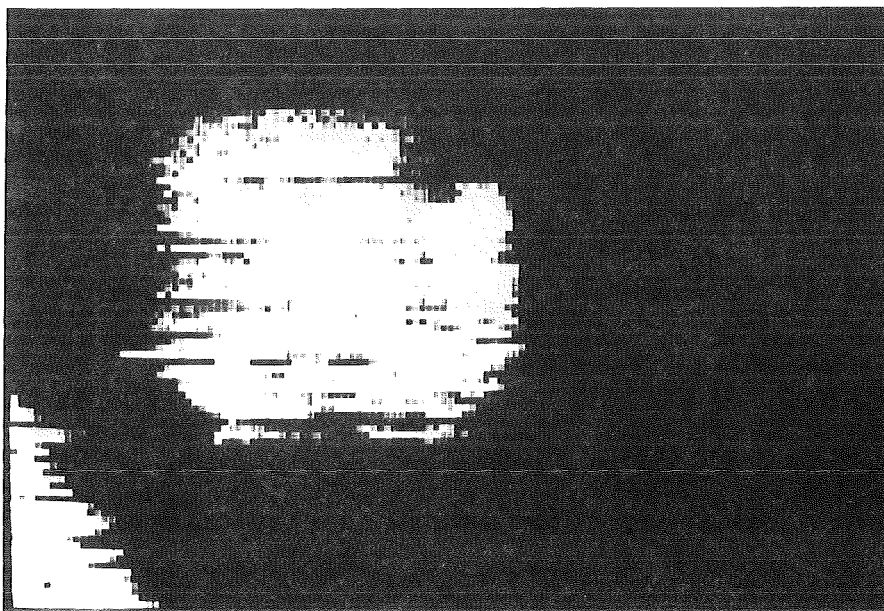


Abb. 9a: Flächenverteilung von Plutonium

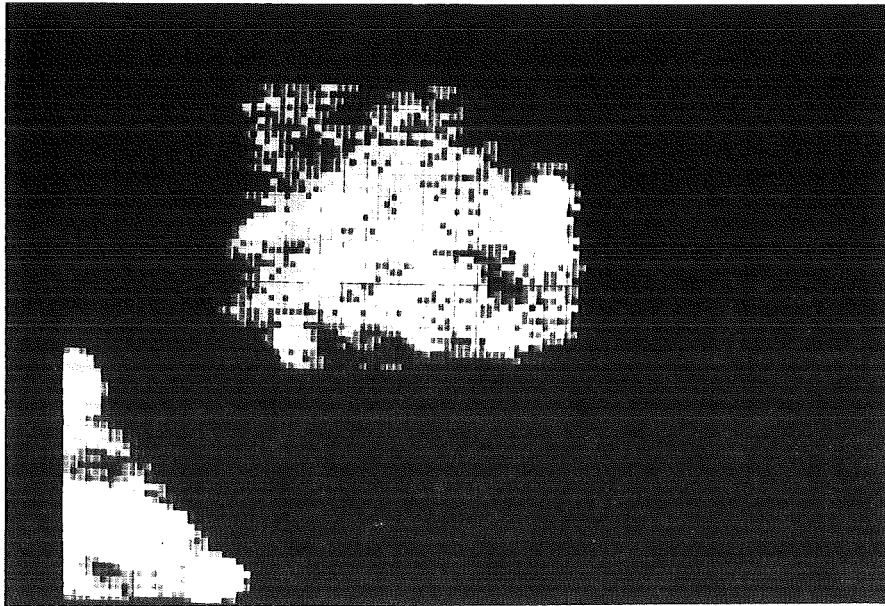


Abb. 9b: Flächenverteilung von Sauerstoff

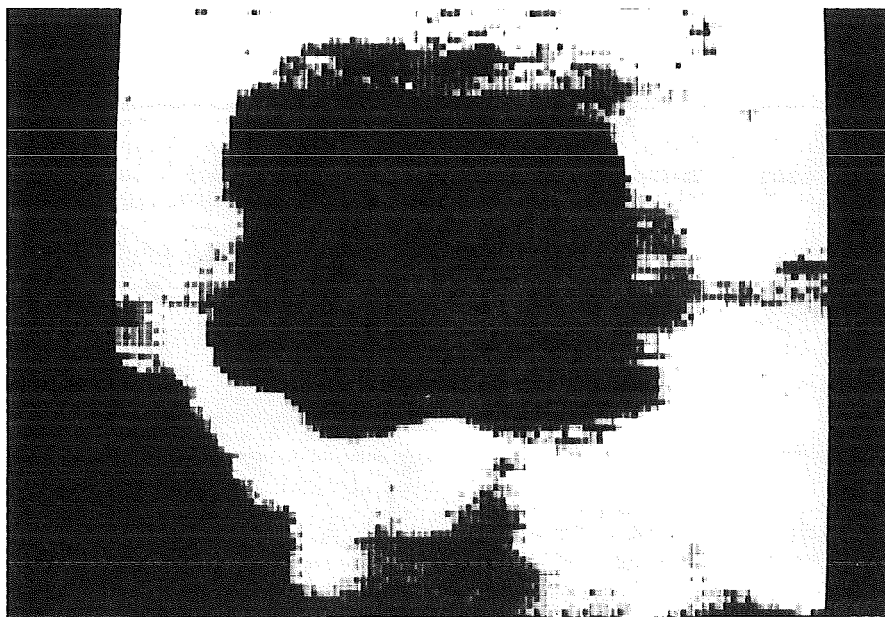


Abb. 9c: Flächenverteilung von Indium

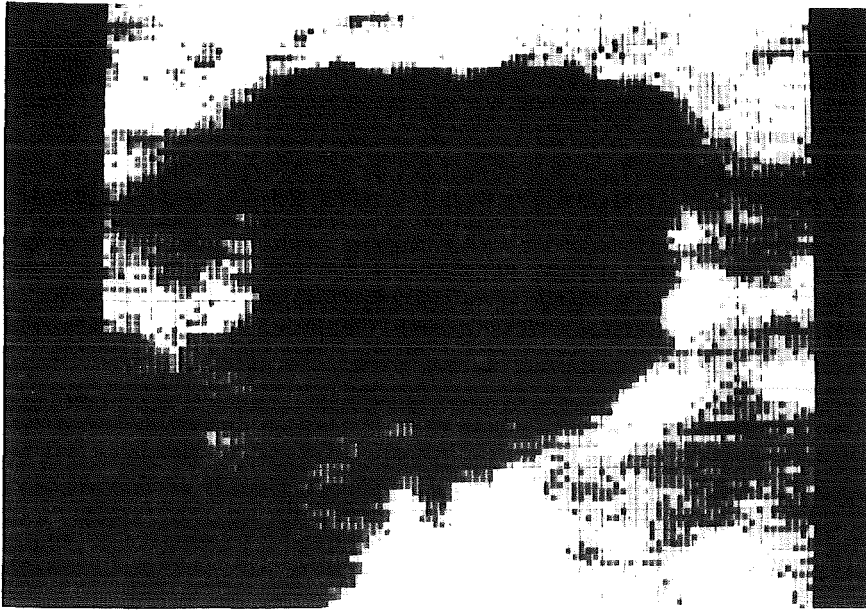


Abb. 9d: Flächenverteilung von Kohlenstoff

Hinausgehend über die Gewinnung der Grundlagendaten der Augerelektronenübergänge im Plutonium und den dargestellten qualitativen Verteilungen der Elemente auf Linien oder Flächen - dies sollte unter anderem den Anwendungsbereich des rasternden Augerelektronen-Spektrometers deutlich machen - sind auch quantitative Aussagen machbar (5). Dazu war aber erforderlich, daß für Plutonium die in der Abbildung 10 für die stabilen Elemente dargestellten relativen Empfindlichkeitsfaktoren bestimmt wurden. Mit Hilfe eindeutig stöchiometrisch bekannter Thorium- und Uranverbindungen wurden zunächst die relativen Empfindlichkeitsfaktoren für Thorium und Uran bei Elektronenanregungsenergien von 3 auf 5 keV überprüft und bestimmt und daraus durch Extrapolation die Empfindlichkeitsfaktoren für Plutonium festgelegt. Auf dem dargestellten Pu-Kristall wurde dann nach Reinigung der Kristalloberfläche durch Argon-Sputtern an 10 verschiedenen Meßpunkten das O/Pu-Verhältnis mit Werten zwischen 1,92 und 1,98 bestimmt. Diese Werte bestätigen die für Plutonium ermittelten Empfindlichkeitsfaktoren sehr gut.

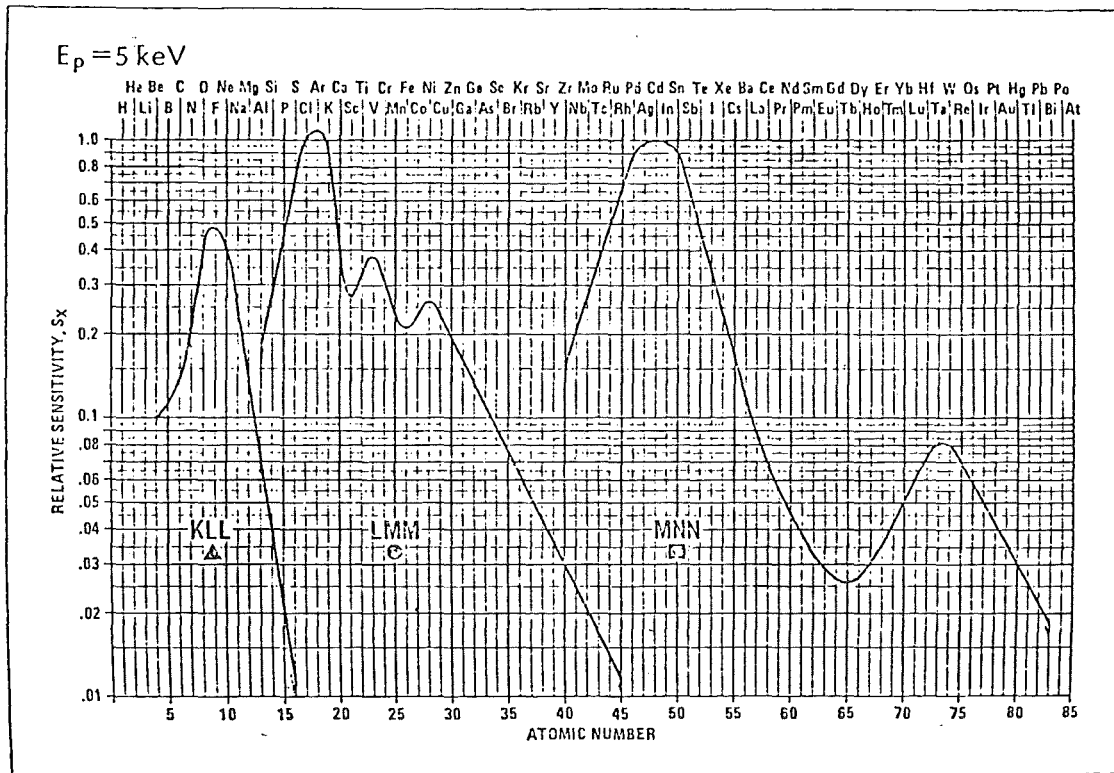


Abb. 10: Relative Auger-Empfindlichkeitsfaktoren der stabilen Elemente (3)

Basierend auf diesen Faktoren und unter Nutzung der Argon-Ionenkanone mit geringen Abtragraten wurde an einigen Plutoniumdioxid-Proben unterschiedlicher Herkunft und Vorbehandlung die Tiefenverteilung der Elemente Plutonium und Sauerstoff gemessen. Die Abbildungen 11a und b zeigen zwei Tiefenprofile.

In der Abbildung 11a ist deutlich zu erkennen, daß erst nach einer Sputterzeit von 0,2 Minuten eine konstante Stöchiometrie (O/Pu-Verhältnis ca. 2) erreicht wird, während an der Oberfläche eine höhere Sauerstoff-Konzentration festgestellt wird. In der Abbildung 11b ist die Sauerstoffanreicherung an der Oberfläche nicht so signifikant, der Übergang zu einer konstanten Stöchiometrie beginnt aber auch hier bereits nach einer Sputterzeit von 0,2 Minuten. An einer Stelle auf einem PuO<sub>2</sub>-Kristall wurde allerdings auch ein Tiefenprofil mit gegenteiligem Verlauf gemessen, dessen Ursache (eventuell Aufladungserscheinungen) aber nicht eindeutig geklärt ist.

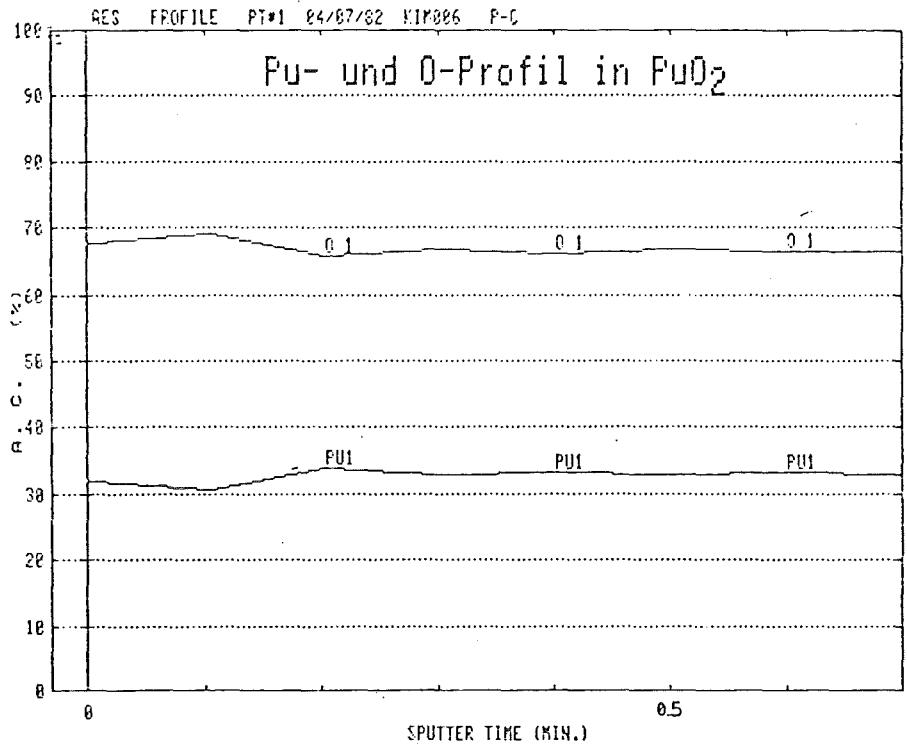


Abb. 11a: Tiefenprofil von Plutonium und Sauerstoff mit starker stöchiometrischer Änderung an der Oberfläche

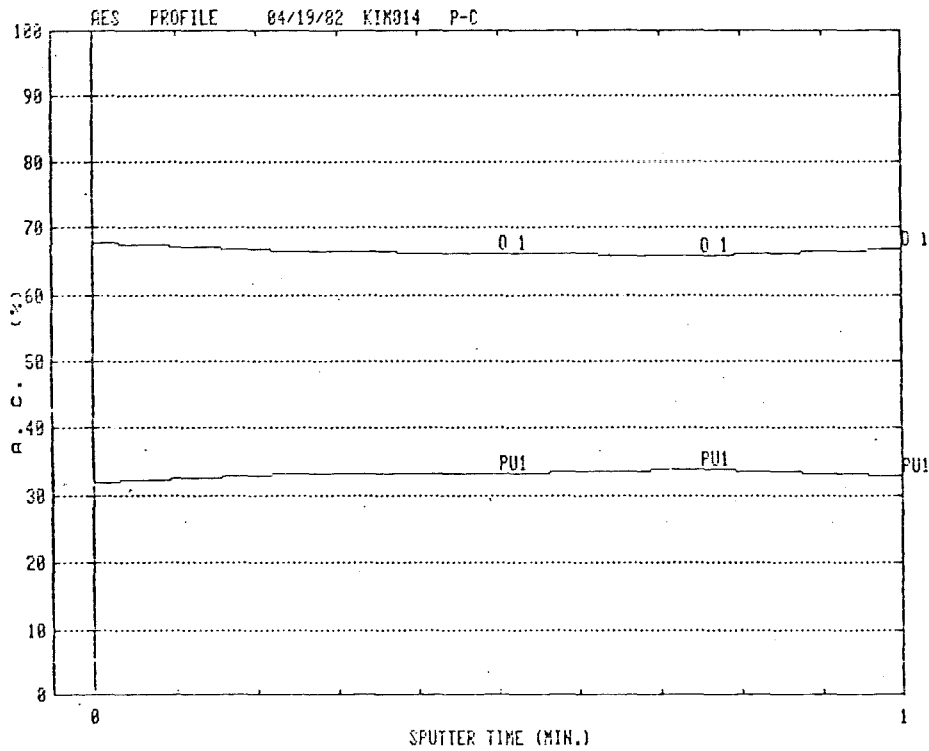


Abb. 11b: Tiefenprofil mit schwacher stöchiometrischer Änderung an der Oberfläche des PuO<sub>2</sub>-Kristalls

Mit den von uns ermittelten Grundwerten für die Pu-Bestimmung in Festkörpern mit Hilfe der Augerelektronen-Spektroskopie läßt sich ein breiter Anwendungsbereich eröffnen. Zu einigen der in der folgenden Aufstellung genannten Probleme sind bereits Untersuchungen durchgeführt worden, die hier aber nicht näher beschrieben werden sollen. Die Aufstellung soll also nur einen Überblick über spezielle Anwendungsbereiche geben.

An einer im Rahmen der Arbeiten der Arbeitsgruppe Marx in Berlin vorbehandelten Hafnium-Probe konnte in relativ kleiner Konzentration punktuell auf einige  $\mu\text{m}$  große Flächen Plutonium nachgewiesen werden. An  $\text{PuO}_2$ -Proben unterschiedlicher Vorbehandlung im Rahmen von Löseversuchen wurden Untersuchungen zur Stöchiometrie und zum Nachweis zusätzlicher Elemente durchgeführt. Im Rahmen von Korrosionsuntersuchungen an Edelstählen aus Brennstoffhüllen oder Wiederaufarbeitungsanlagen können gezielt Analysen an den Korngrenzen durchgeführt werden. Bei der Einschmelzung von Plutonium und HAW in Glas ist das Oberflächenverhalten bei Auslaugungsversuchen bestimmbar. An hochaktiven Proben aus der MILLI und der WAK sollen Element-Analysen des Rückstandes und des Feedklärschlammes durchgeführt werden. Dieser Anwendungsbereich ist aber erst durch die Umrüstung des Augerspektrometers auf den aktiven Betrieb und durch die Erarbeitung der beschriebenen Grundlagendaten ermöglicht worden.

Die immer wieder gestellte Frage, ob mit der AES neben der chemischen Elementanalyse auch Aussagen über den Bindungszustand möglich sind, kann hier nur andeutungsweise beantwortet werden. Die in der AES auftretenden Linienverschiebungen sind kleiner und die Energieauflösung der Elektronenspektroskopie ist geringer als bei ESCA. Dennoch sind zum Teil sowohl wegen der Peaklage und Peakform und aufgrund des Metall/Sauerstoff-Verhältnisses auch Aussagen über den Bindungszustand möglich.

Zusammenfassend hat sich gezeigt, daß die AES als oberflächenempfindliche Methode geeignet ist, Plutonium in Festkörpern zu bestimmen. Die AES ist im Gegensatz zu ESCA mit einer Analysenfläche im  $\text{mm}^2$ -Bereich wegen des stark kollimierten Elektronenstrahls eine Methode der Mikrobereichsanalyse bis hinab zu Flächen von nur  $2 - 10^{-3} \mu\text{m}^2$ . Die Einsatzmöglichkeiten gehen über den qualitativen Nachweis im Energiespektrum, im Line Scan und der Flächenverteilungsanalyse auch in den quantitativen Bereich. Selbst bei Proben mit  $\beta$ -Strahlungsdosen von mehr als 1 r sind Einflüsse auf den Elektronenanalysator nicht feststellbar.



Zuletzt sei gedankt Frl. C. Dachsel für die Mitarbeit an den Messungen, den BMFT für die Bereitstellung der Mittel, Herrn Dr. Baumgärtel für seine Bemühungen bei der Beschaffung des Gerätes und der Fa. Perkin-Elmer für die Zusammenarbeit bei der Einschleusapparatur.

#### Literatur

1. Auger P., Journal de Physique, 6 (1923) 205
2. Oostrom A. van, Surface Science 89 (1979) 615
3. Handbook of Auger Electron Spectroscopy (1978) 2. ed., published by Physical Electronics Division, Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota
4. Larson D. T., J. Vac. Sci. Technol. 17 (1980) 55
5. Henkelmann R., Baumgärtner F., - unveröffentlichter Bericht
6. Baumgärtner F., Dachsel C., Henkelmann R., Fresenius Z. anal. Chem. 314 (1983) 348