

KfK 3784
August 1984

Schnelle radiochemische Analysemethoden zur Bestimmung von Tc-99 in Umwelt, Abwasser und Abluft

H. J. Luxenburger, H. Schüttelkopf, B. Bohn
Hauptabteilung Sicherheit

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Hauptabteilung Sicherheit

KfK 3784

**Schnelle radiochemische Analysemmethode zur Bestimmung von Tc-99
in Umwelt, Abwasser und Abluft**

H.J. Luxenburger, H. Schüttelkopf, B. Bohn

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003**

Zusammenfassung

Trotz steigendem Interesse für die Radioökologie von Technetium sind bisher keine Messungen der Emission aus entsprechenden Anlagen bekannt. Aus diesem Grund wurde eine schnelle Methode zur Bestimmung von Tc-99 in Abgas und Abwasser kerntechnischer Anlagen entwickelt. Tc-99 wird mit Hilfe eines Flüssigszintillationszählers gemessen.

Abwasserproben werden in Polyethylenflaschen gesammelt. Probenahme im Abgas erfolgt durch konventionelle NaOH-Wäscher. An den Behälterwandungen von Plastikflaschen erfolgt aus $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ und NaOH keine erkennbare Adsorption. Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute der Analyse wird eine bekannte Aktivität Tc-95m vor Analysenbeginn zugesetzt.

Das Pertechnetat in den Proben wird zuerst auf einen Anionenaustauscher adsorbiert. Nach der Elution mit Perchlorat/Sulfit wird das Tc mit Fe(II)-hydroxid mitgefällt. Der Niederschlag wird dann in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ gelöst und mit TBP/Alkan extrahiert. Um eine bessere Dekontamination von anderen Nukliden zu erreichen, wird mit NaOH reextrahiert und nach Ansäuern mit H_2SO_4 ein weiteres Mal mit TBP/Alkan extrahiert. Vor der Messung der Probe wird der Verdünner mit einem Rotationsverdampfer abgezogen und das verbleibende TBP wird direkt im Szintillator gelöst. Andere bei der Kernspaltung als Spaltprodukte gebildete Betastrahler werden während der Analyse zufriedenstellend abgetrennt. Die Dekontaminationsfaktoren für Iod, Selen, Tellur, Antimon und Ruthenium sind $> 10^5$.

Die Messungen werden mit einem Beckman LS 7800 durchgeführt. Die optimale Kanaleinstellung wird aus den Spektren der beiden Nuklide Tc-95m und Tc-99 ermittelt. Danach werden die Quench-Kurven bestimmt. Die Auswertung der Messungen erfolgt mit einem Tischcomputer. Die chemische Ausbeute der Analyse, der Gehalt an Tc-99 der Probe sowie Standardabweichung und Nachweisgrenze werden berechnet. Chemische Ausbeuten von 50 - 90 % werden erreicht. Die Nachweisgrenze für 600 Minuten Meßzeit beträgt 1 pCi pro Proben. Mit der beschriebenen Methode kann eine Arbeitskraft 15 Analysen pro Woche durchführen.

II

Die beschriebene Methode wurde für mehr als 150 Abwasserproben, 200 Abluftproben und 50 Filterproben mit Erfolg eingesetzt.

A Fast Radiochemical Procedure to Measure Tc-99 in Environmental Samples and Gaseous and Liquid Effluents

Abstract

Despite the growing interest in the radioecology of technetium no reports are available concerning the measurement of Tc-99 emissions from the relevant facilities. For this reason, a method has been developed allowing the quick determination of Tc-99 in gaseous and liquid effluents from nuclear plants. Tc-99 is determined using a liquid scintillation counter.

Liquid effluent samples are collected in polyethylene bottles. Sampling in the gaseous effluents relies on conventional NaOH scrubbers. No noticeable adsorption on the vessel walls takes place in $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and NaOH, respectively, in the plastic bottles used. A known amount of Tc-99m is added in order to determine the chemical yield prior to the analysis.

The pertechnetate in the samples is first fixed on an anionexchanger. Following elution with perchlorate/sulfite solution Tc is coprecipitated with iron(II) hydroxide. Having dissolved the precipitation in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ one extracts with TBP/alkane. To achieve a better decontamination from other nuclides a re-extraction is performed with NaOH and after acidification with H_2SO_4 a further extraction using TBP/Alkane. Before the measurement of the sample the alkane is eliminated in a rotation evaporator and the remaining TBP is dissolved directly in the scintillator. Other beta emitters generated as fission products in the course of nuclear fission are satisfactorily separated during the analysis. The decontamination factors for iodine, selenium, tellurium, antimonium and ruthenium are $> 10^5$.

IV

The measurements are carried out with a Beckman LS 7800 instrument. The optimum channel setting is found from the spectra of the two nuclides Tc-95m and Tc-99. The quenching plots are determined accordingly. The measurements are evaluated with a table computer. The chemical yield of the analysis, the content of Tc-99 of the sample and the standard deviation and detection limit are calculated. Chemical yields of 50-90% are achieved. The detection limit for 600 minutes of measuring time is 1 pCi per sample. One person is capable of performing about 15 analyses per week using the method described.

The described method was applied to more than 150 waste water samples, 200 samples of gaseous effluents and 50 filters.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>	
1	Einleitung	1
2	Die Bestimmung von Tc-99	3
3	Experimenteller Teil	5
3.1	Geräte und Chemikalien	5
3.2	Probenahme und Probenvorbereitung	6
3.3	Ausarbeitung des Analysenverfahrens	7
3.4	Dekontaminationsfaktoren	26
3.5	Messung	32
4	Anpassung der Analyseverfahren an die Proben	48
5	Die radiochemische Analyse von Tc-99	49
5.1	Probenvorbereitung	49
5.2	Radiochemische Reinigung	49
6	Literatur	52

1 Einleitung

Technetium ist, wie der Name bereits sagt, ein künstliches Element. In der Umwelt können heute langlebige, primordial entstandene Technetium-Isotope infolge der "kurzen" Halbwertszeiten ausgeschlossen werden. Nur bei der Spontanspaltung gebildetes Tc-99 ist in der Natur vorhanden /1/. Es bildet sich in verschwindend kleinen Mengen überwiegend durch Spontanspaltung von U-238. Insgesamt ergibt sich eine Gleichgewichtsmenge von $7 \cdot 10^{-7}$ g Tc-99/t Uran.

Bei der Kernspaltung von U-235 wird Tc-99, ein niederenergetischer β -Strahler mit einer Maximalenergie von 0,292 MeV und einer Halbwertszeit von 214 000 a, mit einer kumulativen Spaltausbeute von 6,1 % gebildet. Dies entspricht bei einem Abbrand von 34 000 MWd/t Schwermetall einer Masse von 863 g/t bzw. einer Aktivitätskonzentration von 15 Ci/t /4/. Andere Tc-Isotope sind wegen der sehr kurzen Halbwertszeit ohne Bedeutung. Wegen seiner im Verhältnis zu anderen Spaltprodukten geringen Aktivität und seiner schwierigen Messung wird Tc-99 in der Emissionsüberwachung nicht erfaßt.

Radioökologisches Interesse findet Technetium erst in neuerer Zeit. Die experimentelle Bestimmung der für die Berechnung der Belastung der Bevölkerung wichtigen Transferfaktoren ergibt gegenüber dem angenommenen Iodkonzept unerwartet hohe Werte. Für den Transfer Wasser/Lebewesen ergeben sich für einige Algenarten (Braunalgen) Werte bis $7 \cdot 10^4$, für Hummer 1 160, für Schnecken bis zu 205 und für Fische bis zu 75 /5 - 8/. Das Iodkonzept nimmt dagegen einen Wert von 1 an. In Seegebieten nahe den Ableitungen leichtaktiver Wässer wurden in Braunalgen Tc-Gehalte von 500 - 3 500 pCi/kg Trockenmasse (La Hague) bzw. 4 551 - 21 275 pCi/kg Trockenmasse (Windscale) gemessen /6, 9, 10/.

Auch in der Umgebung einer Urananreicherungsanlage (Hanford/USA) wurde eine Kontamination mit Tc-99 festgestellt. Der hier bestimmte Transferfaktor Boden/Pflanze ist für Gräser < 10 /11/ und damit weitaus kleiner als die in Laborexperimenten für Nutzpflanzen ermittelten Werte von 48 - 284 /12, 13/. Setzlinge und bestimmte Pflanzenteile erreichen

Werte bis 1 000 /14, 15/. Ab einem Gehalt von 0,1 µg Tc-99/g Boden kann eine Beeinträchtigung des Wachstums von Pflanzen festgestellt werden /16, 17/.

Wegen der Flüchtigkeit von HTcO_4 und Tc_2O_7 ist mit einer möglichen Freisetzung von Tc bei der Wiederaufarbeitung der abgebrannten Brennelemente und bei der Konditionierung der hochaktiven Abfalllösungen vor der Endlagerung zu rechnen. Im PUREX-Prozeß sollen 20 % des Technetiums in die Uranfraktion gelangen, weniger als 1 % in die Pu-Fraktion, 70 - 80 % verbleiben dagegen in den hochaktiven Spaltproduktlösungen /18/. Zur Untersuchung der Freisetzung von Tc aus kerntechnischen Anlagen (Wiederaufarbeitungsanlagen, Brennstoffabriken und Verglasungsanlagen) wurde daher eine Methode entwickelt, Tc in Abwasser und Abluft in geringen Konzentrationen zu bestimmen.

2 Die Bestimmung von Tc-99

Zur Bestimmung von Tc-99 im Spurenbereich werden radiometrische Methoden, die Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie und die Atomabsorptionsspektroskopie mit Graphitrohrtechnik eingesetzt.

Mit der massenspektrometrischen Methode erreicht man eine Nachweisgrenze von 1 pg Tc-99. Die komplizierte Meßtechnik erfordert aber einen sehr hohen Aufwand, der nur in speziell dafür ausgerüsteten Laboratorien möglich ist /19/. Die Atomabsorptionsspektrometrie setzt die Eigenherstellung einer entsprechenden Hohlkathodenlampe voraus, die zudem nur eine begrenzte Lebensdauer besitzt /20/.

Weitaus günstiger ist die radiometrische Bestimmung von Tc-99, da die hierzu benötigten Meßgeräte in jedem radiochemischen Labor zur Verfügung stehen. Ein meßtechnisches Problem ist die sehr niedrige Energie der emittierten β -Strahlung. Zudem ist eine sehr gute Abtrennung anderer β -Strahler, die das Meßergebnis verfälschen würden, erforderlich. Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute der Analyse kann ein anderes Isotop des Tc eingesetzt werden. Parallelanalysen mit und ohne Tc-Zusatz oder Zusatz eines chemisch ähnlichen Elements sind weniger günstig.

Zur radiometrischen Bestimmung von Tc-99 werden Gasdurchfluß-Proportionalzähler /21/, Oberflächensperrschichtdetektoren /22, 23/ und Flüssigszintillationszähler eingesetzt /24/. Gasdurchflußzähler bieten keine Möglichkeit der spektralen Auflösung der β -Strahlung. Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute kann Tc-99m, Tc-97m oder Tc-95m eingesetzt werden. Tc-99m ist ein weicher γ -Strahler und zerfällt mit einer Halbwertszeit von 6 h zu Tc-99. Bei seiner Verwendung wird die Probe geringfügig kontaminiert. Der vollständige Zerfall des Tc-99m muß wegen der Emission von Konversionselektronen (119 bzw. 135 keV) abgewartet werden. Tc-97m emittiert ebenfalls Konversionselektronen (75 bzw. 94 keV). Diese können durch Al-Folie absorbiert werden. Ein Problem bereitet die Herstellung dieses Tracers: Angereichertes Ru-96 wird mit Neutronen bestrahlt, das gebildete Ru-97 zerfällt mit einer Halbwertszeit von 2,88 d. Das gewünschte Tc-97m bildet sich nur zu 0,0385 %.

Bei Messung mit einem modernen Flüssigszintillationszähler kann die Emission von Konversionselektronen des Tc-95m zur Bestimmung der chemischen Ausbeute eingesetzt werden. Bestimmung von Tc-99 und der chemischen Ausbeute erfolgt aus den beiden Zählraten einer Messung.

3 Experimenteller Teil

3.1 Geräte und Chemikalien

Geräte

- Flüssigszintillationsspektrometer LS 7800 mit Spektrenanalyseprogramm und Bestimmung der Aktivität, Beckman Instruments GmbH, München
- NaI(Tl)-Szintillationszähler, Canberra Elektronik GmbH, Frankfurt
- Rotationsverdampfer VV 60, Fa. Heidolph, Kelheim
- Tischrechner HP 9836 mit Drucker 2631 B und Plotter 7475 A, Hewlett Packard GmbH, Böblingen

Chemikalien

- Amersham Buchler, Braunschweig: Ru-103, Sb-125/Te-125m, I-131, Se-75
- NEN, Dreieich: Tc-95m
- CEA, Gif-sur-Yvette (Frankreich): Tc-99 Standard 1 100 nCi/ml
- Merck GmbH, Darmstadt: Brom, Aceton, KNO_3 , H_2SO_4 , NaOH-Pastillen, H_2O_2 , FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ (24 %), TBP, NH_3 , PbO_2 , KNO_2 , CCl_4
- Fluka GmbH, Neu-Ulm: NaClO_4 p. A.
- Serva GmbH, Heidelberg: Dowex Ionenaustauscher
- Packard Instruments GmbH, Frankfurt/Main: Optifluor Szintillator
- Fa. Schleicher & Schüll, Dassel: Blaubandfilter, 48 mm Durchmesser, Glaswolle
- Ventron GmbH, Karlsruhe: RuCl_3

Herstellung der Rutheniumnitrosylnitratokomplexe

Im Handel erhältliches Rutheniumchlorid wird mit PbO_2 in H_2SO_4 zu RuO_4 oxidiert /25/ und in trockenem Stickstoffstrom in eine Vorlage mit eisgekühlter CCl_4 übergetrieben. Danach leitet man frisch hergestelltes NO durch die CCl_4 -Phase. Nach beendeter Reaktion (Bildung von NO_2 an Luft) erfolgt eine Extraktion mit geringem Volumen 8 Mol/l HNO_3 . Die Lösung wird gefriergetrocknet. Durch Lösen des sogenannten $\text{Ru}_2\text{N}_6\text{O}_{15}$ in 1 Mol/l HNO_3 erhält man die gewünschte Lösung. Diese wird zur Einstellung der Komplexgleichgewichte 60 d bei Raumtemperatur gealtert. Der Gehalt an Ruthenium beträgt 0,012 Mol/l.

3.2 Probenahme und Probenvorbereitung

Probenahme erfolgt in Abwasser mit 5 l Polyethylen-Behältern und in Abluft mit konventionellen NaOH-Wäschern. In einem Vorversuch ist sichergestellt, daß Pertechnetat bzw. Ditechnetiumheptoxid in den NaOH-Wäschern adsorbiert wird. Da zwischen Probenahme und Analyse die Proben einige Zeit gelagert werden, wurde das Adsorptionsverhalten von Pertechnetat untersucht.

10 l Kunststoffflaschen und 2 l Glasflaschen werden jeweils mit Leitungswasser gefüllt und Tc-95m als Tracer zugesetzt. Danach erfolgt Zugabe von HCl, HNO₃, H₂SO₄ und NaOH. Zur Stabilisierung des Pertechnetats gegen Reduktion wird in sauren Lösungen H₂O₂ zugesetzt. Auch nach sechs Wochen ist bei Verwendung von Glasflaschen keine Adsorption in NaOH und Leitungswasser feststellbar. Geringe Adsorption erfolgt aus Säurelösungen. Kunststoffflaschen adsorbieren etwas aus HCl und H₂SO₄. Aus Salpetersäure ist dagegen keine Adsorption feststellbar (Tab. 1).

Abwasserproben werden in Kunststoffflaschen mit Zusatz von HNO₃ und H₂O₂ gesammelt. Die Probenahme in Abluft erfolgt durch NaOH-Wäscher nach Thielert aus Glas. Die Natronlaugelösung wird nach beendeter Probenahme zur Aufbewahrung bis zur Analyse in Kunststoffflaschen umgefüllt.

3.3 Ausarbeitung des Analysenverfahrens

Die Analyse von Umweltproben erfordert wegen der geringen Mengen an zu bestimmender Substanz die Verarbeitung großer Probemengen und deren Konzentrierung. Zur Gewinnung aussagefähiger Ergebnisse muß eine Vielzahl von Proben analysiert werden. Das Analyseverfahren muß daher schnell sein, die gesuchte Verbindung konzentrieren und Störungen beseitigen.

Tab. 1: Adsorption von TcO_4^- an Glas- und Kunststoffflaschen aus verschiedenen Lösungen

Standzeit in d	Adsorption in % aus					
	$\text{HNO}_3/$ H_2O_2 (1)	$\text{HNO}_3/$ H_2O_2 (2)	$\text{HCl}/$ H_2O_2 (1)	$\text{H}_2\text{SO}_4/$ H_2O_2 (1)	NaOH (1)	H_2O
an Glasflaschen						
5	0	-	0	0	0	0
10	0	-	0	8	0	0
15	0	-	0	6	0	0
20	0	-	0	8	0	0
25	1	-	0	6	0	0
30	3	-	4	5	0	0
35	4	-	2	5	0	0
40	4	-	1	5	0	0
an Kunststoffflaschen						
5	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	4	0	0
15	0	0	0	4	0	0
20	0	0	0	4	0	0
25	0	0	2	4	0	0
30	0	0	2	4	0	0
35	0	0	2	4	0	0
40	0	0	2	10	0	1

(1) $c(\text{HNO}_3) = c(\text{HCl}) = c(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ Mol/l}$; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,01 \text{ Mol/l}$;

(2) $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ Mol/l}$

Zur Konzentrierung und Trennung steht in der anorganischen Spurenanalyse neben Fällung bzw. Mitfällung die Verflüchtigung der Matrix, die Extraktion und Extraktionschromatographie sowie der Ionenaustausch zur Verfügung. Im ersten Schritt der Analyse soll vor allem das Volumen reduziert werden, um die Handhabung zu vereinfachen. Gleichzeitig soll, wenn möglich, bereits eine Dekontamination von anderen Nukliden erreicht werden. Die zur Verfügung stehenden Methoden wurden geprüft.

Zur Mitfällung wird oft die Sulfidfällung empfohlen /26 - 33/. Sie läßt aber nur geringe Dekontaminationsfaktoren erwarten. In der Siedehitze wird Tc bereits mit 20 mg Cu/100 ml quantitativ gefällt (Tab. 2). Die

Mitfällung gelingt aus 0,1 Mol/l Säure aber nicht aus basischer Lösung (Tab. 3). Bei Raumtemperatur werden quantitative Mitfällungen nur mit weit höheren Metallkonzentrationen erreicht. Mit CdS fallen maximal 62,4 % des Tc mit (Tab. 4). Mit PbS wird bei 10 g Pb/l Lösung eine Ausbeute von 91,4 % erreicht (Tab. 5). Mit CuS genügen 1 g Cu/l aus 1 Mol/l HCl, um 99,6 % des Technetiums auszufällen.

Probleme treten beim Lösen der angefallenen Sulfidniederschläge auf. In konzentriertem NH_3 /Perhydrol treten Tc-Verluste auf. In anderen Lösemitteln (Tab. 6) wird z. T. nicht quantitativ gelöst und es treten Niederschläge z. T. unbekannter Art auf.

Tab. 2: Mitfällung von Tc mit CuS/Cu₂S in der Siedehitze in Abhängigkeit von der Cu-Konzentration c(Cu)

c(Cu) in mg/100 ml	mitgefälltes Tc in %
5	96,9
10	97,3
15	98,3
20	99,4
25	39,3
30	44,8

Tab. 3: Kupfersulfid-Fällung in der Siedehitze mit 20 mg Cu/100 ml in Säuren und Laugen verschiedener Konzentration

Säure/Lauge	Konzentration in Mol/l	mitgefälltes Tc in %
HCl	0,01	62,0
	0,05	98,5
	0,1	99,4
	0,5	96,5
	1,0	97,0
	1,5	95,0
	2,0	94,2
HNO ₃	0,1	99,0
NaOH	1,0	5,4
	2,0	0,0

Tab. 4: Mitfällung von Tc bei Raumtemperatur mit CdS in Abhängigkeit von der Cd-Konzentration $c(\text{Cd})$

$c(\text{Cd})$ in g/l	mitgefälltes Tc in %
1	3,7
5	62,4
10	47,5

Tab. 5: Mitfällung von Tc mit PbS bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der zugesetzten Pb-Konzentration $c(\text{Pb})$

$c(\text{Pb})$ in g/l	mitgefälltes Tc in %
1	32,3
5	62,4
10	91,2
15	90,0

Tab. 6: Lösen von $\text{CuS}/\text{Tc}_2\text{S}_7$

Lösemittel	Löslichkeit von Tc_2S_7 in %
6 Mol/l NH_3 /Perhydrol 1:1	95,0
6 Mol/l NH_3 /Perhydrol 5:1	69,6
3 mol/l H_2SO_4	0,0
3 Mol/l $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/$ 3,5 g AgNO_3	23,2
3 Mol/l $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/$ 1 mg AgNO_3	83,6

Beim Eindampfen von Proben im ammoniakalischen treten keine Tc-Verluste durch Verflüchtigung auf. Die ausfallenden Niederschläge adsorbieren einen Teil des Technetiums.

Die Extraktion als Konzentrierungsmethode wurde wegen der großen zu handhabenden Volumina ausgeschlossen. Die Extraktionschromatographie ist ebenfalls nicht geeignet. Der Durchsatz ist für die Probemengen zu gering. Der Zeitbedarf zur Herstellung der Säulen und für die Elution zu groß.

Als geeignet zur Vorkonzentrierung und zu einer ersten Dekontamination erwies sich der Ionenaustausch.

a) Säulenversuche

In Säulenversuchen mit Anionenaustauschern wird Tc aus geringen Volumina (50 ml) fast vollständig adsorbiert. In Abhängigkeit von Vernetzungsgrad und Korngröße ergeben sich nur geringe Unterschiede der Adsorption. Größere Teilchengrößen ergeben sogar eine etwas bessere Adsorption von Pertechetat (Tab. 7). In Abhängigkeit von der Säurekonzentration von HCl und HNO₃ sowie der Konzentration von NaOH ergibt sich vollständige Adsorption für 0,05 Mol/l HCl, 0,2 Mol/l HNO₃ und 0,2 Mol/l NaOH (Tab. 8). Aus HCl nimmt die Tc-Aufnahme mit zunehmender Konzentration leicht ab. Mit zunehmender NaOH-Konzentration nimmt die Tc-Aufnahme ab 0,2 Mol/l leicht ab. Bei Einsatz der realistischen Probevolumina von 5 l wird Tc aus den ersten zwei Litern vollständig aufgenommen. Danach erfolgt eine schnelle Abnahme der Tc-Adsorption bis nach 4 l ein Wert unter 10 % erreicht ist (Abb. 1). Das Austauscherharz reduziert das Pertechetat. Das reduzierte Tc wird dann eluiert. Zur Umgehung dieser Störung werden Oxidationsmittel zugesetzt. Der Zusatz von Perhydrol erweist sich hierbei als am geeignetsten (Abb. 2).

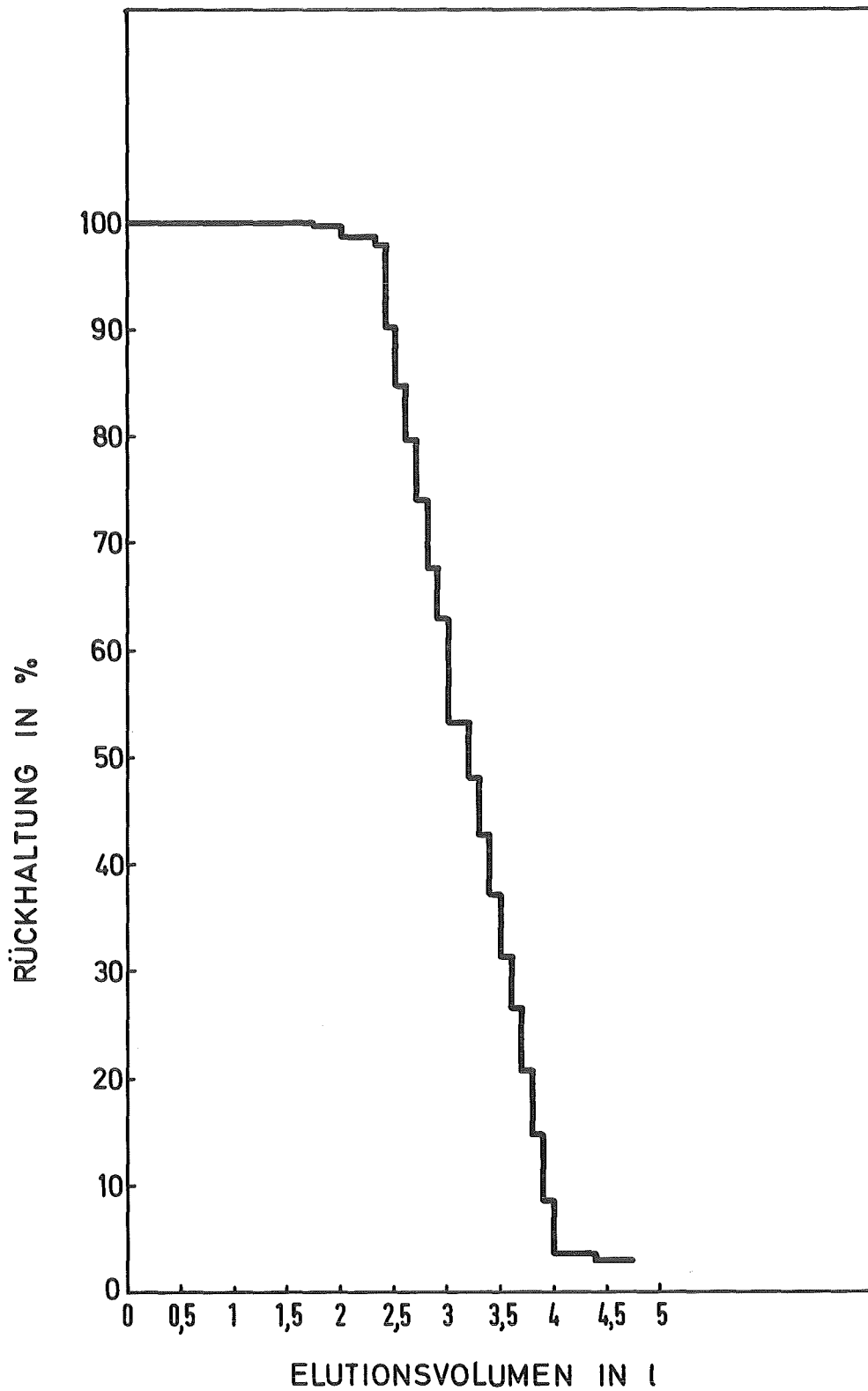


Abb. 1: Rückhaltung des Anionenaustauscherharzes für Tc
Harz: 25 g Dowex 1x8, 100 - 200 mesh
Lösung: Tc-99m als TcO_4^- in H_2O , Messung in 100-ml-Schritten

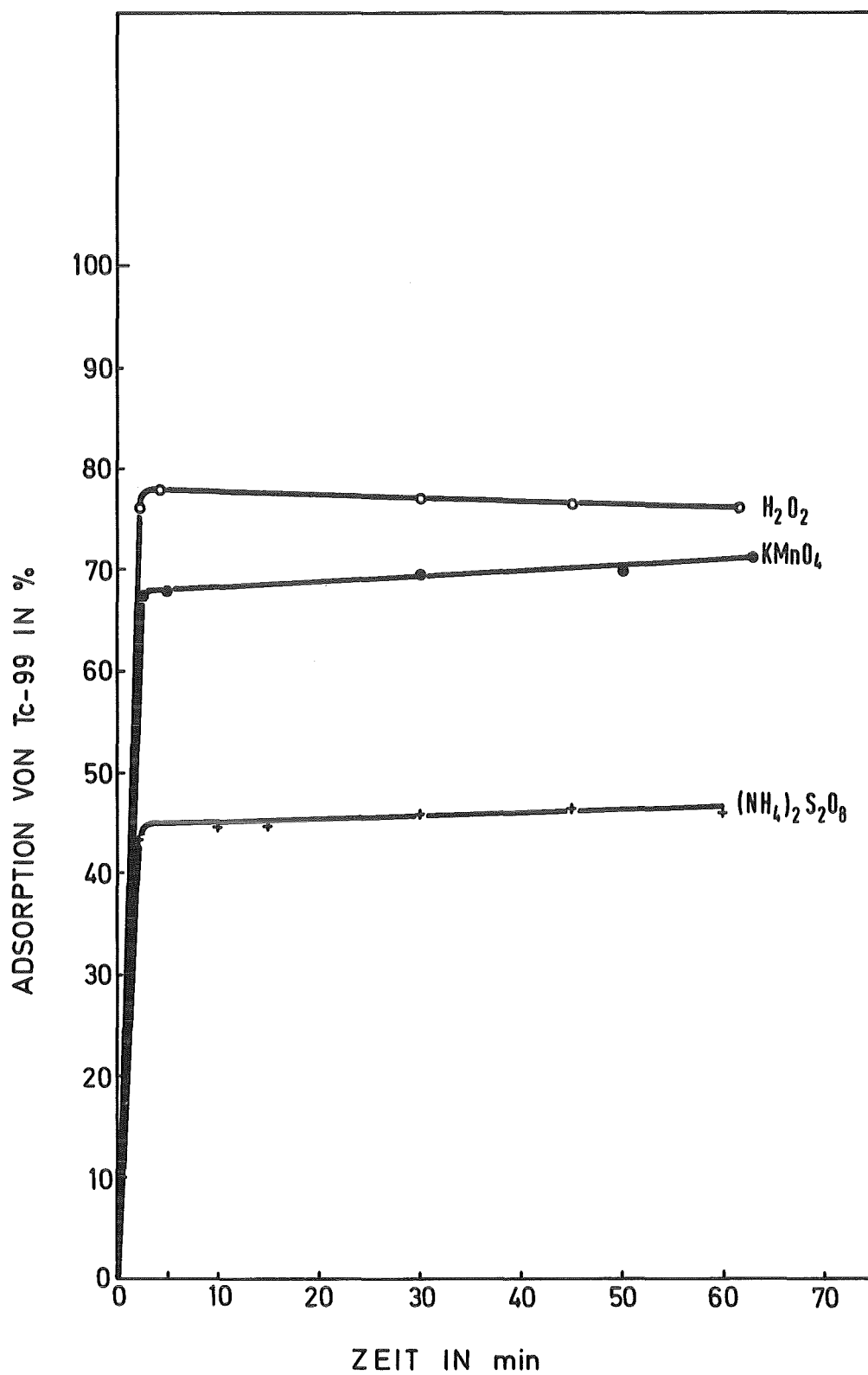


Abb. 2: Adsorption von Tc-99 an 25 g Dowex 1x4, 100 - 200 mesh aus 0,1 Mol/l HNO₃ unter Zusatz verschiedener Oxidationsmittel; Batchverfahren

Tab. 7: Adsorption von Pertechnetat aus 50 ml Wasser am Anionenaustauscher

Austauscher	Adsorption in %
Dowex 1x2, 50 - 100 mesh	92,2
Dowex 1x2, 100 - 200 mesh	94,9
Dowex 1x4, 50 - 100 mesh	97,8
Dowex 1x4, 100 - 200 mesh	97,2

Tab. 8: Adsorption von Pertechnetat aus 50 ml Lösung in Abhängigkeit von Säure- bzw. Basenkonzentration

Konzentration (Mol/l)	Tc-Adsorption in % aus		
	HCl	HNO ₃	NaOH
0,05	100		
0,1	97,0	99,6	99,4
0,2	94,8	100	100
0,5	92,3	98,6	99,7
1,0	94,7	99,1	97,3
2,0	93,0	90,9	97,6
5,0	89,5	43,9	91,4

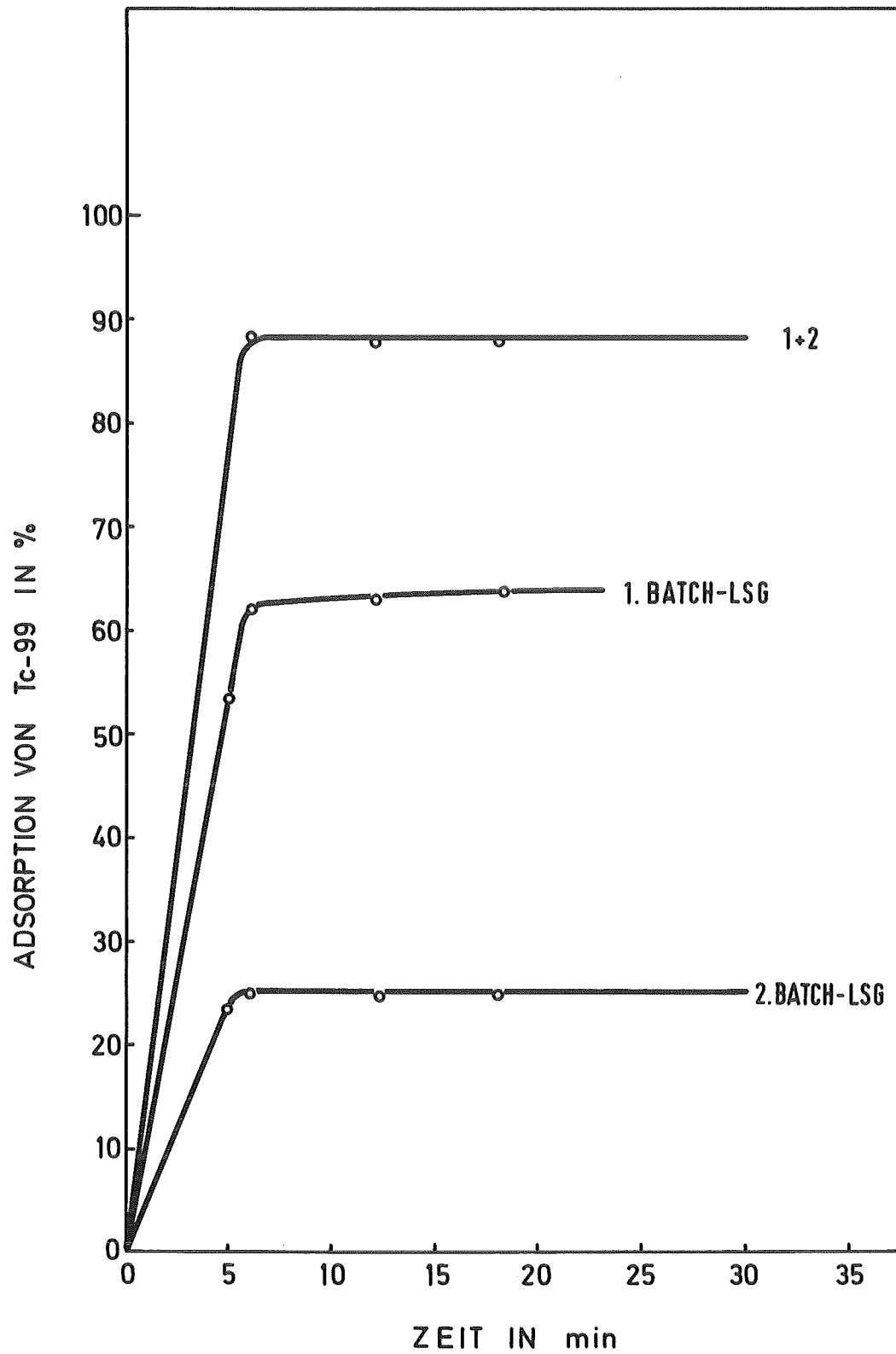


Abb. 3: Adsorption von Tc-99 an je 25 g Dowex 1 x 4, 100 - 200 mesh aus Leitungswasser, 0,1 Mol/l an HNO_3 , 0,02 Mol/l an KMnO_4 ; Batchverfahren

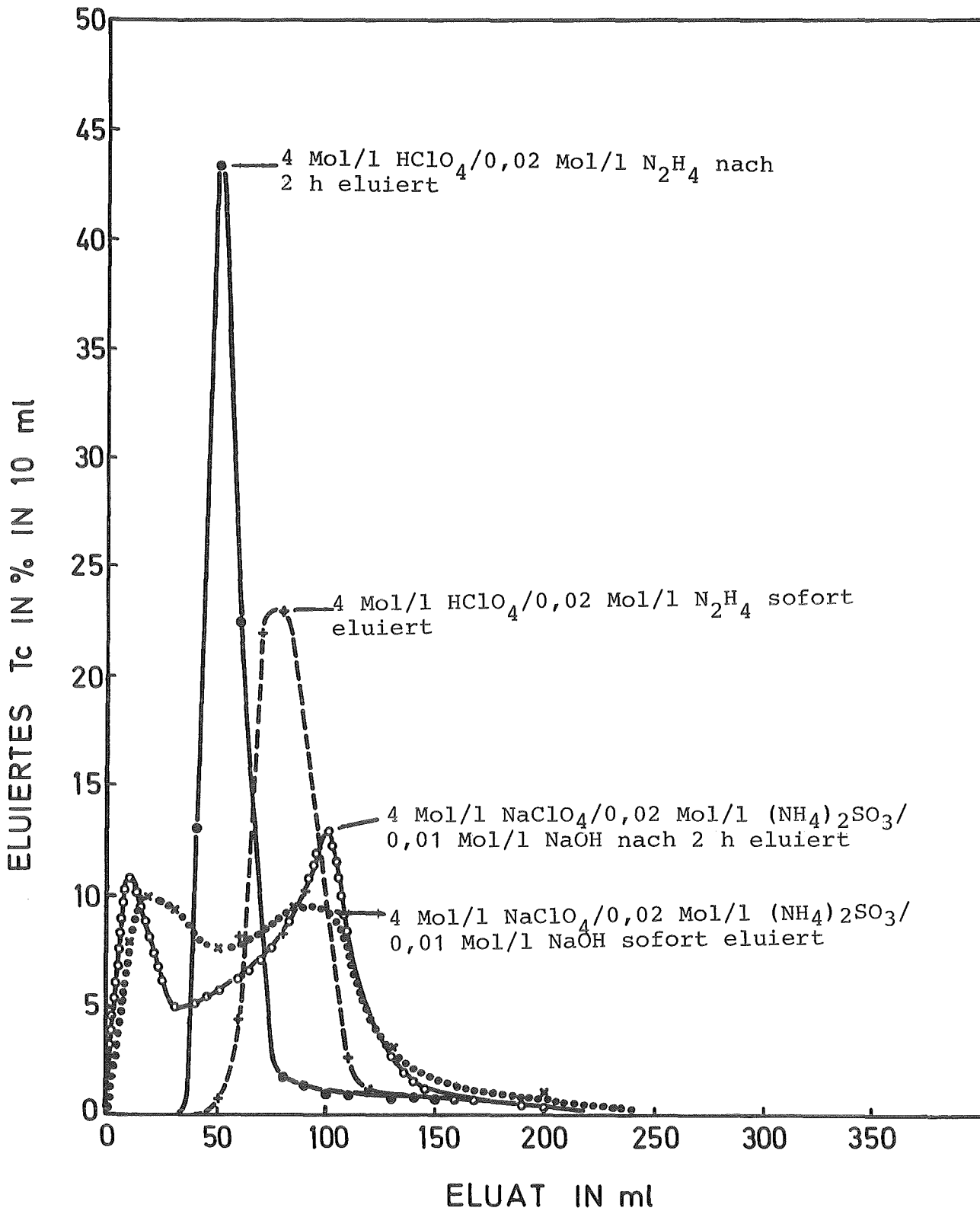


Abb. 4: Elutionsverhalten von Tc-99 bei Einsatz verschiedener Elutionsmittel

b) Batch-Versuche

Durch die zweifache Ausführung des Batch-Verfahrens aus 0,1 Mol/l $\text{HNO}_3/0,02$ Mol/l KMnO_4 werden fast 90 % des Tc adsorbiert (Abb. 3). Aus 5 l 0,1 Mol/l $\text{HNO}_3/0,02$ H_2O_2 ergibt der doppelte Batch in Abhängigkeit von Vernetzungsgrad und Korngröße des AT für Dowex 1x8, 50 - 200 mesh eine fast quantitative Adsorption von 97 % (Tab. 9).

Tab. 9: Adsorption von Tc aus 5 l 0,1 Mol/l $\text{HNO}_3/0,02$ Mol/l H_2O_2 bei zweifachem Batch mit je 25 g Harz in Abhängigkeit von Vernetzungsgrad und Korngröße der Anionenaustauscher

Austauscherharz	Korngröße in mesh	Adsorption in %
Dowex 1x4	50 - 100	92,2
Dowex 1x4	100 - 200	89,2
Dowex 1x8	50 - 100	97,0
Dowex 1x8	100 - 200	94,4
Dowex 2x10	50 - 100	96,0

Zur Elution des adsorbierten Pertechnetats wird in der Literatur Ammoniumthiocyanat und Salpetersäure eingesetzt /34 - 36/. Thiocyanat bildet mit Technetium Komplexe, wobei das Tc reduziert wird /37/. Die Verwendung von HNO_3 erfordert hohe Konzentrationen von 6 - 8 Mol/l. Höhere Affinität zum Anionenaustauscher besitzt das Perchlorat-Ion. Der Zusatz einer geringen Menge an Reduktionsmittel erweist sich als vorteilhaft.

Bei Elution mit $\text{HClO}_4/\text{N}_2\text{H}_4$ zeigen die Elutionskurven einen Peak (Abb. 4). Bei längerer Einwirkung vor der Elution genügt ein geringeres Elutionsvolumen. Bei Verwendung von $\text{NaClO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ erfolgt keine quantitative Reduktion. Dies ist an den auftretenden Maxima der Elutionskurve zu erkennen. Im ersten Peak verläßt das reduzierte Tc die Säule, im zweiten das durch das Perchlorat verdrängte Pertechnetat (Abb. 5). Der insgesamt eluierte Anteil an Tc erreicht bei beiden

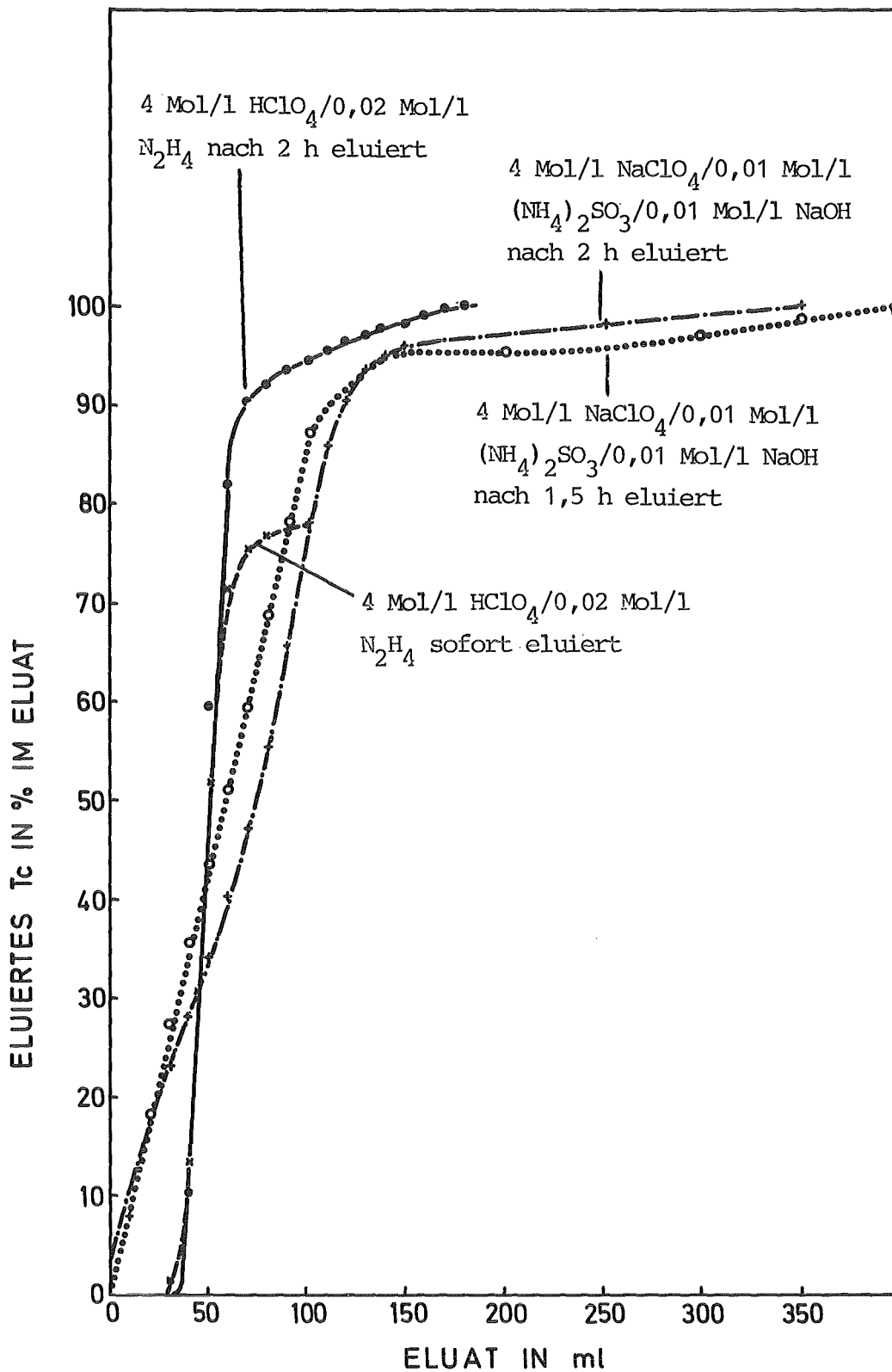


Abb. 5: Elutionsverhalten von Tc-99 bei Einsatz verschiedener Elutionsmittel

Varianten 100 % des adsorbierten Pertechnetats. Da aus $\text{HClO}_4/\text{N}_2\text{H}_4$ die Mitfällung von Tc mit Fe(II) nicht gelingt, wird zur Elution $\text{NaClO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ eingesetzt.

Da das Technetium bei Elution mit $\text{NaClO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_3$ zum Teil in Oxidationsstufe VII vorliegt, ist zur Mitfällung nur ein Fällungsreagenz geeignet, das gleichzeitig reduziert. Bei Fällung von Braunstein aus MnCl_2 oder KMnO_4 verbleibt Tc quantitativ in Lösung. Ebenso wird Tc auch bei Fällung von AgJ nicht adsorbiert. Die Mitfällung von CuS und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bleibt unvollständig. Bei Fällung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wird eine quantitative Mitfällung erreicht (Tab. 10). Diese wird daher eingehender untersucht.

Tab. 10: Mitfällung von Tc aus 4 Mol/l NaClO_4 /0,02 Mol/l Na_2SO_3 ; pH 12; Raumtemperatur; Fällungszeit 30 min

Fällungsmittel	Mitgefälltes Tc in %
MnCl_2	0,0
KMnO_4	0,0
$\text{Cu}/\text{Na}_2\text{S}$	30,3
FeCl_3	10,7
FeSO_4	100
AgJ	0,0

Bereits eine Fe(II)-Konzentration von 20 mg/100 ml genügt zur quantitativen Fällung von Tc (Tab. 11). Die Zeitdauer des Rührens hat bei Raumtemperatur keinen Einfluß, bereits 2 min nach Eisenzusatz ist das Tc quantitativ gefällt (Tab. 12). Ebenso ist auch eine Temperaturerhöhung bis 50 °C ohne Einfluß (Tab. 13).

Tab. 11: Mitfällung von Tc in Abhängigkeit von der Fe(II)-Konzentration, pH 12; Raumtemperatur; Fällungszeit 30 min; 400 ml 4 Mol/l NaClO_4 /0,02 Mol/l Na_2SO_3

Fe(II)-Konzentration in mg/100 ml	Mitgefälltes Tc in %
5	74,5
10	99,3
20	100
30	100
40	100

Tab. 12: Mitfällung von Tc mit Fe(II) in Abhängigkeit von der Rührdauer, pH 12; Raumtemperatur; 80 mg Fe in 400 ml 4 Mol/l NaClO_4 /0,02 Mol/l Na_2SO_3

Zeit in min	Mitgefälltes Tc in %
2	99,9
5	99,9
15	99,9
30	100

Tab. 13: Mitfällung von Tc in Abhängigkeit von der Temperatur, pH 12; Raumtemperatur; 80 mg Fe in 400 ml 4 Mol/l NaClO_4 /0,02 Mol/l Na_2SO_3

Temperatur in °C	Mitgefälltes Tc in %
23	99,7
30	100
40	100
50	100

Zum Lösen des Fe(II)hydroxids genügt ein geringes Volumen 3 Mol/l H_2SO_4 . Oxidation des Tc erfolgt mit H_2O_2 . Zur Abtrennung des Eisens und zur weiteren Dekontamination wird die Extraktion eingesetzt. Die Auswahl des geeignetsten Extraktionsmittels erfolgt mit Hilfe von Übersichtstafeln des Japan Atomic Energy Research Institute, in denen die Verteilungskoeffizienten von mehr als 50 Elementen in Abhängigkeit von Säure und Säurekonzentration enthalten sind /42/. Nach diesen Daten erscheint von den zur Auswahl stehenden Extraktionsmitteln TBP am günstigsten.

Die Extraktion mit Tetraphenylarsoniumchlorid (TPA) ergibt zwar Verteilungskoeffizienten von fast 1 000 /38/, TPA löst sich aber nicht im verwendeten Szintillator. Die übliche Lösung von 0,05 Mol/l TPA in $CHCl_3$ mischt sich zwar ohne Probleme mit dem Szintillator, der Quencheffekt des $CHCl_3$ ist aber zu stark. Die Verwendung von Aminen als Extraktionsmittel bringt den Nachteil geringer Dekontamination /40, 41/. Bei Extraktion mit Ketonen und Ethern sind die Verteilungskoeffizienten zu gering /41/.

Die Extraktion des Pertechnetats durch 30 % TBP/Dekan erfolgt relativ schnell. Bereits nach 5 min ist ein Gleichgewichtszustand erreicht (Abb. 6). Aus 3 - 4 Mol/l HCl und H_2SO_4 erfolgt eine quantitative Extraktion (Abb. 7). In HNO_3 erreicht der Verteilungskoeffizient ein Maximum bei 0,5 Mol/l. Dies wird durch die bekannte Extraktion von HNO_3 durch TBP und die dadurch bedingte Verringerung der verfügbaren TBP-Konzentration hervorgerufen. Eine Extraktion mit $HClO_4$ ist wegen der Dreiphasenbildung nur bis 1 Mol/l möglich. Die Extraktion aus Salzsäure kann nicht eingesetzt werden, da bei den benötigten hohen Konzentrationen Eisen in Form der Chlorokomplexe mitextrahiert würde.

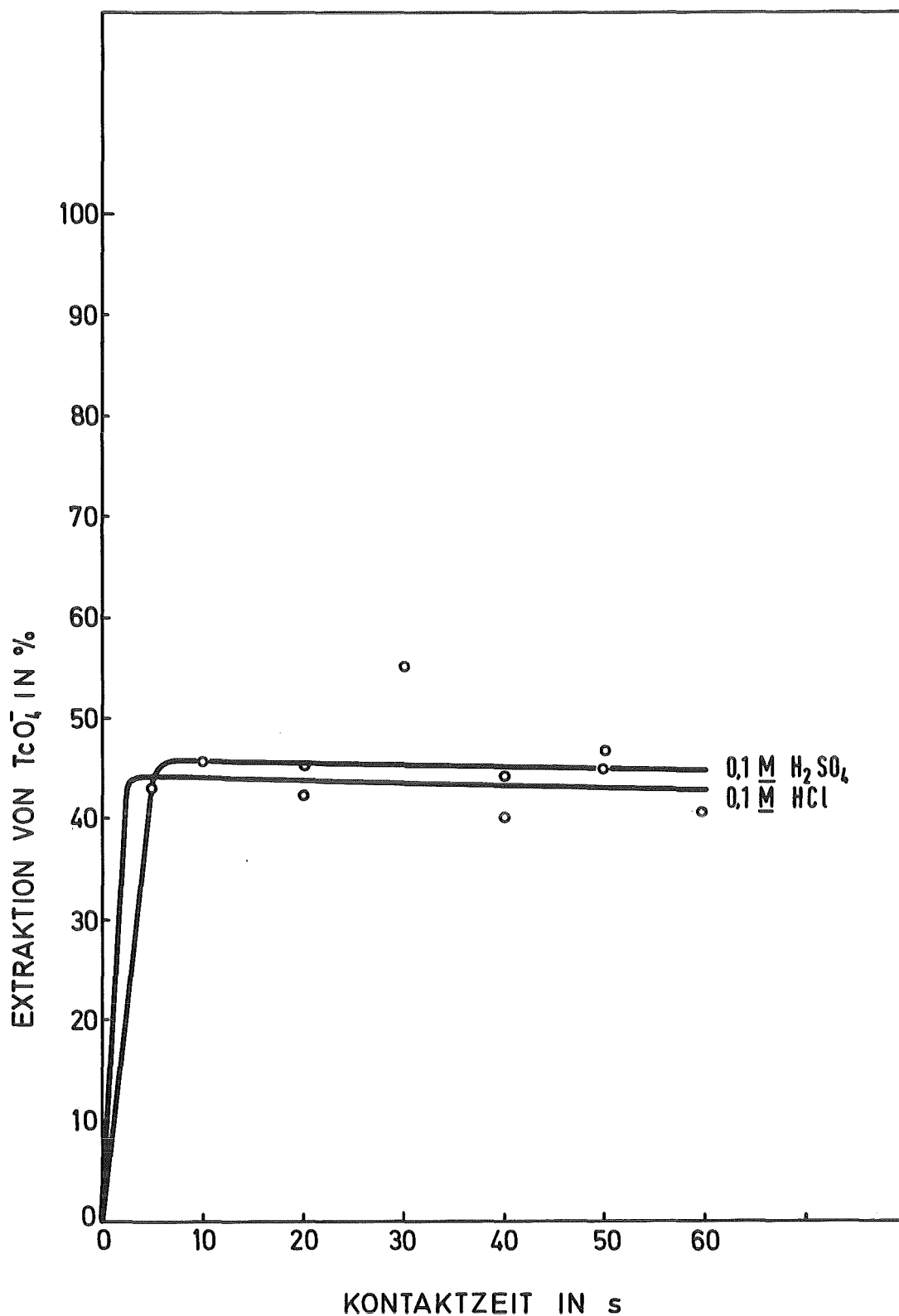


Abb. 6: Extraktion von TcO_4^- durch TBP/Decan in Abhängigkeit von der Kontaktzeit

org. Phase 10 ml 40 % TBP in Decan (w/w)
wäßrige Phase 10 ml Säure

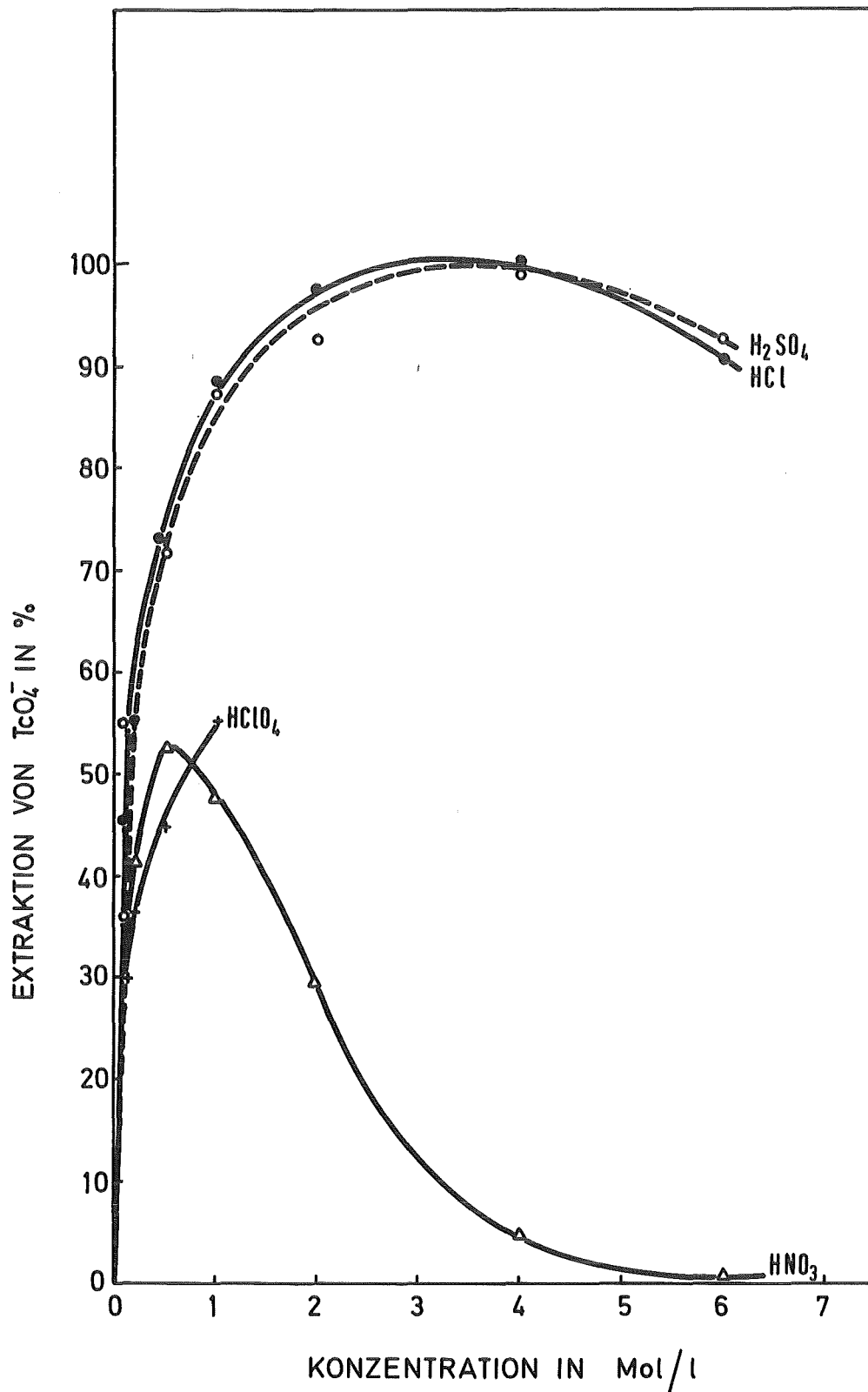


Abb. 7: Extraktion von TcO_4^- durch TBP/Decan in Abhängigkeit der Säurekonzentration

Kontaktzeit: 30 s

org. Phase: 10 ml 40 % TBP in Decan (w/w)

wäßrige Phase: 10 ml Säure

Um eine Volumenvergrößerung bei der Extraktion zu vermeiden, wurden in Abhängigkeit von der H_2SO_4 -Konzentration der wäßrigen Phase Mehrfachextraktionen mit einem Volumenverhältnis der Phasen organisch:wäßrig = 1:2 durchgeführt. Ab einer H_2SO_4 -Konzentration von 3 Mol/l ist eine zweimalige Extraktion der wäßrigen Phasen ausreichend (Tab. 14).

Tab. 14: Extraktion von Tc(VII) aus H_2SO_4 mit TBP/Decan, Mehrfachextraktion mit je 5 ml

H_2SO_4 -Konzentration (Mol/l)	Extraktion von Tc in %				
	1. Ex.	2. Ex.	3. Ex.	4. Ex.	Summe
0,5	57,2	27,0	12,2	5,6	102,0
1,0	71,1	22,2	8,2	-	101,5
2,0	79,6	18,7	1,7	-	100,0
3,0	96,5	3,8	-	-	100,3
4,0	97,0	1,2	-	-	98,2

Eine Messung des Tc-99 im Flüssigszintillationsspektrometer kann nach Abrotieren des Verdünners und Lösen des verbleibenden TBP in der Szintillatorlösung oder nach Rückextraktion des Tc und Elektroplattierung erfolgen. Messung der Metallplättchen bringt wegen der 2- π -Geometrie einen fast 50 %igen Verlust an Zählausbeute, es ergeben sich aber keine Probleme mit Quencheffekten. Beide Alternativen wurden untersucht.

Die Rückextraktion von Pertechetat aus TBP erfolgt einfach durch NaOH. Eine Konzentration von 0,5 Mol/l NaOH ist ausreichend (Abb. 8). Beim Phasenverhältnis der organischen zur wäßrigen Phase von 2:1 bis 1:2 werden mit 0,5 Mol/l NaOH mehr als 90 % reextrahiert (Abb. 9). Im Hinblick auf eine möglichst quantitative Ausbeute ist bei der Rückextraktion keine Volumenverringerung möglich. Bei zweimaliger Rückextraktion mit je 5 ml 0,5 Mol/l NaOH wird aus 10 ml TBP/Verdünner eine fast quantitative Ausbeute erreicht. Erhöht man bei Reextraktion mit je 5 ml 0,5 Mol/l NaOH das Volumen der organischen Phase, so wird eine höhere Anzahl an Reextraktionsschritten benötigt, um quantitative Ausbeuten zu erreichen (Tab. 15).

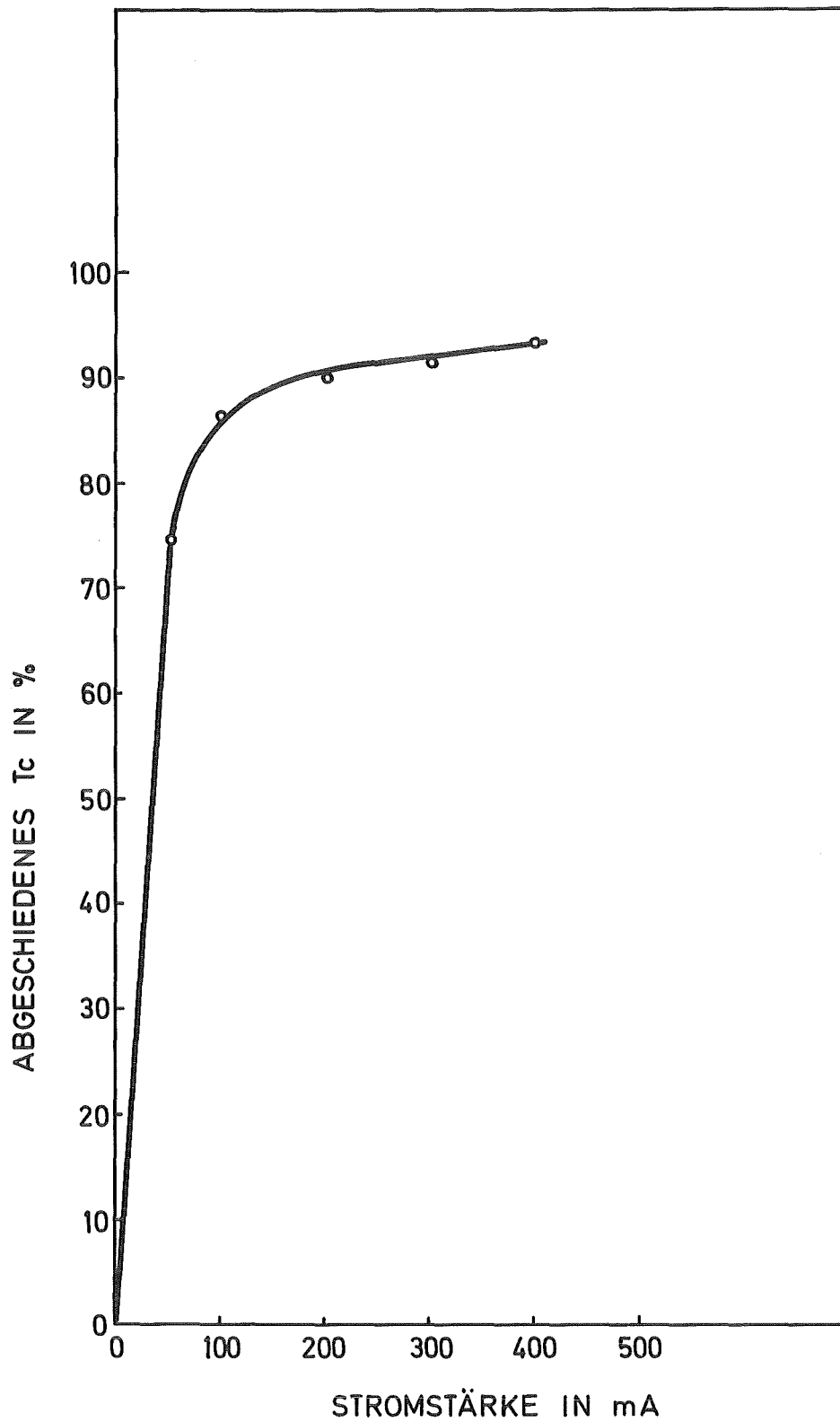


Abb. 8: Elektrolyse von Tc-99m in Abhängigkeit von der Stromstärke

Elektrolysezeit = 3 h

Volumen = 10 ml

$c_{\text{NaOH}} = 2 \text{ Mol/l}$

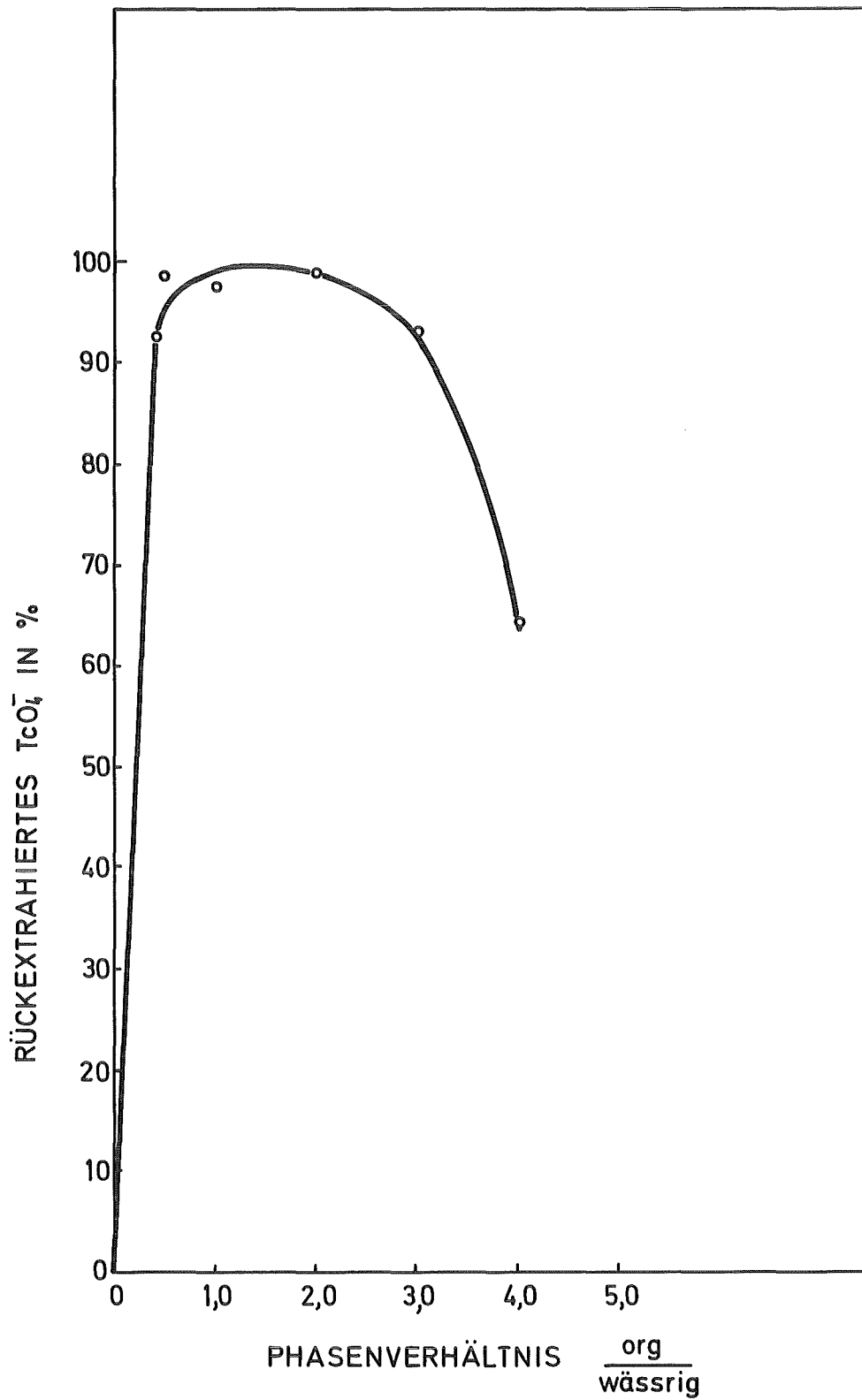


Abb. 9: Rückextraktion des TcO_4^- aus TBP/Decan mit 0,5 Mol/l NaOH in Abhängigkeit vom Volumenverhältnis $V_{\text{org}}/V_{\text{wässrig}}$
Kontaktzeit: 30 s
org. Phase: 40 % TBP in Decan (w/w)
wässrige Phase: 10 ml 0,5 Mol/l NaOH

Der Abscheidegrad der Elektroplattierung erreicht bei 2 - 3 Mol/l NaOH ein Maximum von mehr als 90 % (Abb. 10). Die Stromstärke sollte 200 mA überschreiten (Abb. 11). Eine vollständige Abscheidung erreicht man aus 2 Mol/l NaOH bei einer Stromstärke von 100 mA über Nacht (Abb. 12).

Tab. 15: Rückextraktion von Tc(VII) aus TBP/Decan mit NaOH, Mehrfachreextraktion mit je 5 ml 0,5 Mol/l NaOH aus verschiedenen Volumina TBP/Decan

TBP/Decan (ml)	Reextraktion von Tc in %				
	1. Reex.	2. Reex.	3. Reex.	4. Reex.	Summe
10	98,1	1,4	0,6	-	100,1
20	48,3	44,5	5,3	0,6	98,7
30	20,2	66,9	9,9	1,7	98,7
40	7,3	76,8	12,9	2,1	99,1
50	4,8	68,6	20,7	4,9	99,0

3.4 Dekontaminationsfaktoren

Die Messung von Tc-99 mit Hilfe seiner Beta-Emission setzt eine gute Dekontamination von anderen Radionukliden voraus. Zur Prüfung der Dekontamination wurde die Analyse mit echter mittelaktiver Waste-Lösung durchgeführt (Tabn. 16 - 18). Zur Erreichung einer guten Dekontamination mußte eine zweite Extraktion mit TBP/Alkan durchgeführt werden. Das Verhalten von Iod und Selen wird in gesonderten Versuchen mit I-131 und Se-75 ermittelt (Tab. 19).

Die Dekontamination von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie Lanthaniden ist erwartungsgemäß sehr gut. Auch Sb und Ru erreichen einen Dekontaminationsfaktor $DF > 10^6$. Die Dekontamination von Iod erfolgt vor allem bei der $Fe(OH)_2$ -Fällung. Für Se wird nur DF von 10^4 erreicht. Dies ist ausreichend, da bei der Kernspaltung nur eine geringe Aktivität von Se-79 gebildet wird.

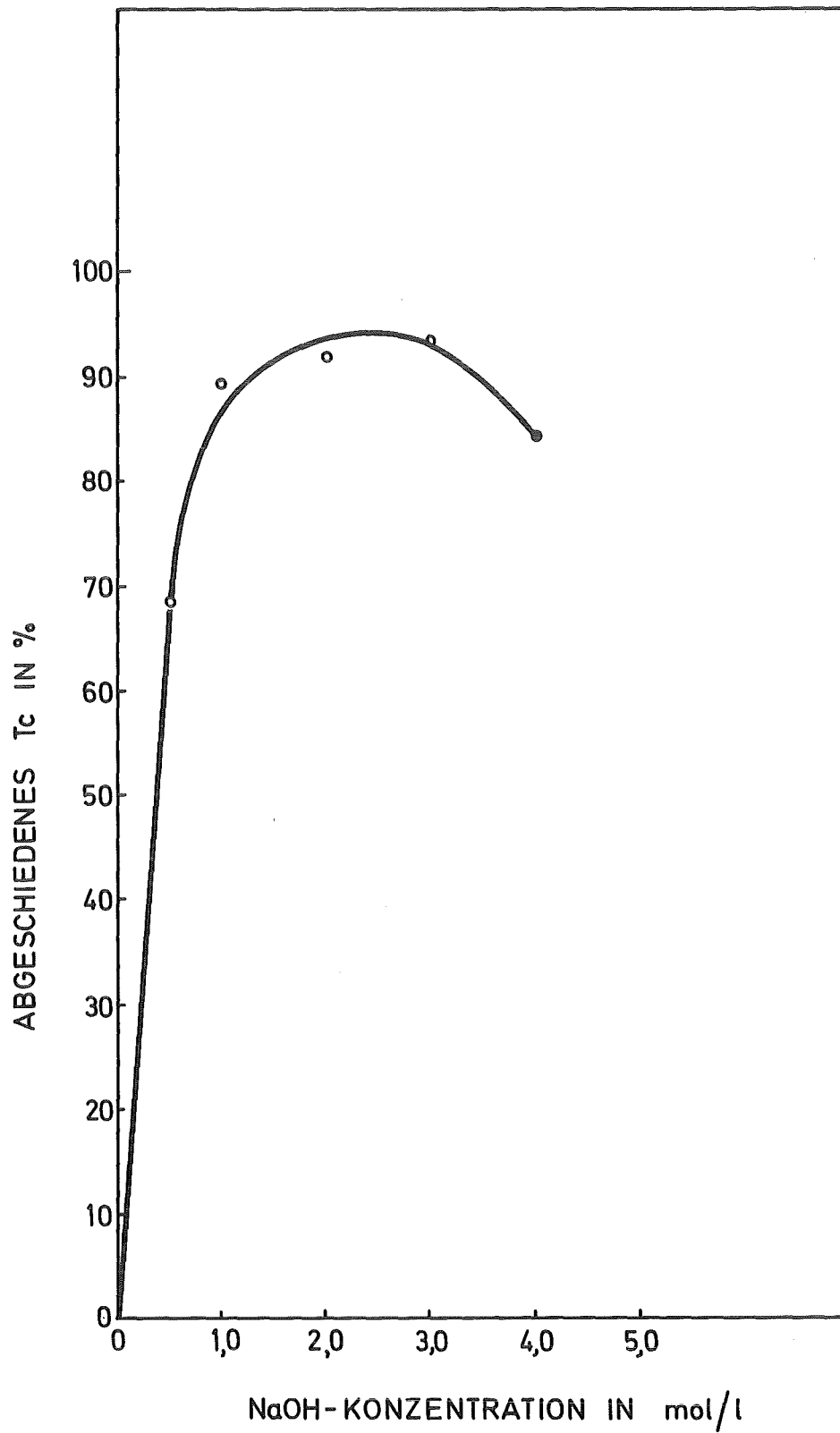


Abb. 10: Elektrolyse von Tc-99m in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration
Stromstärke = 300 mA, Kathode = Ni,
Volumen = 10 ml, Anode = Pt
Elektrolysezeit = 3 h

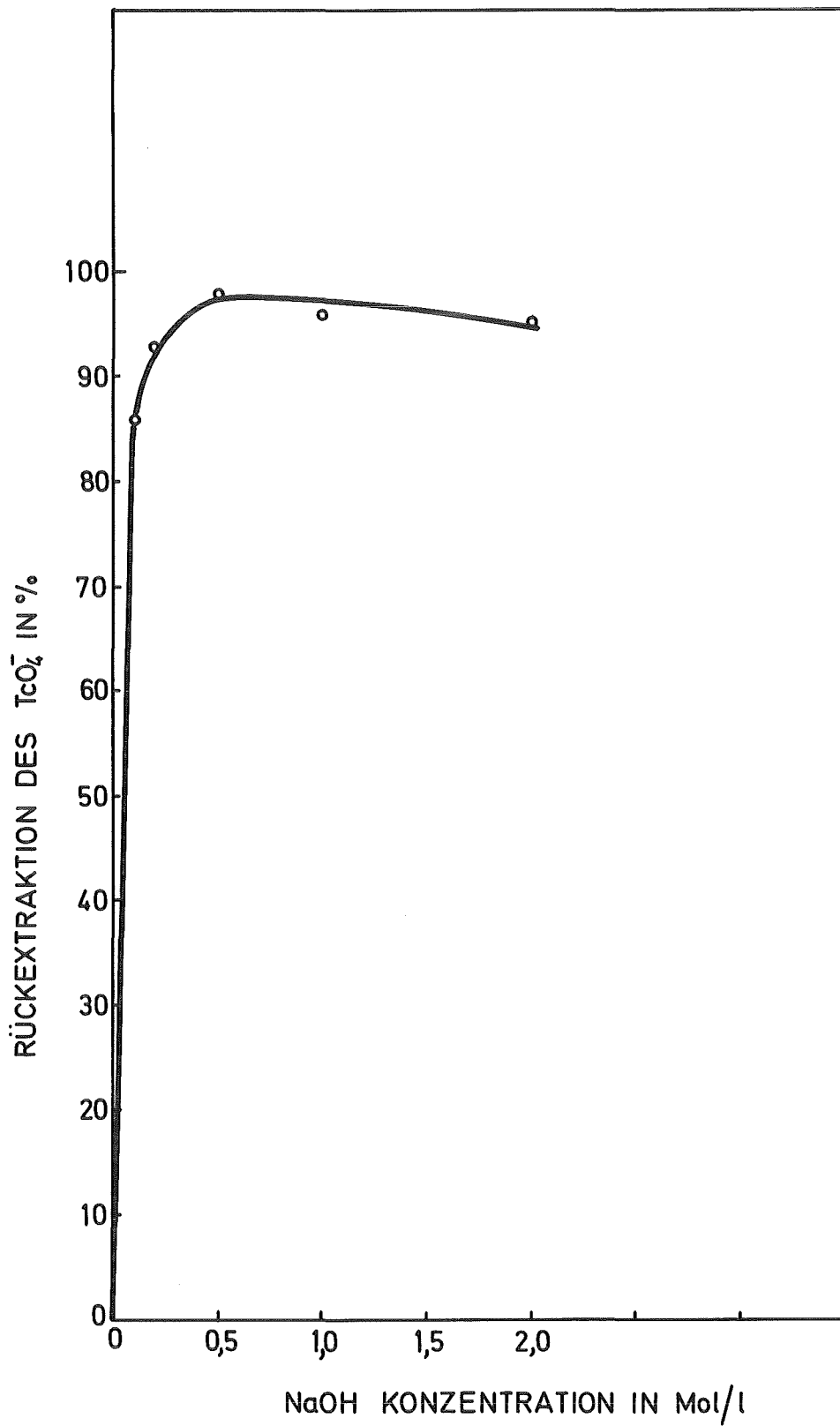


Abb. 11: Rückextraktion des TcO_4^- aus TBP/Decan in Abhängigkeit von der NaOH-Konzentration
Kontaktzeit: 30 s
org. Phase: 10 ml 40 % TBP in Decan (w/w)
wäßrige Phase: 10 ml 4 Mol/l H_2SO_4

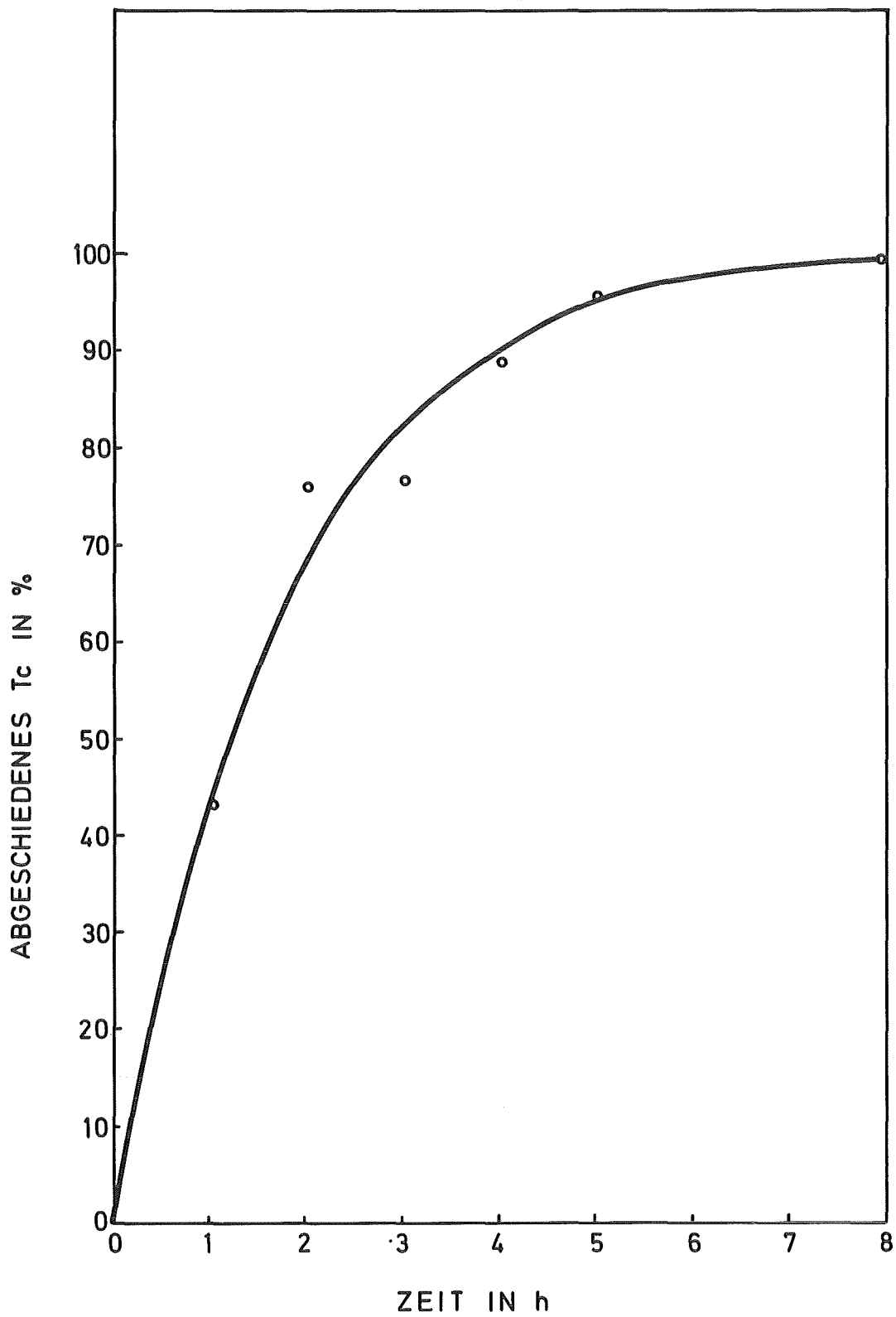


Abb. 12: Abscheidung von Tc-99m in Abhängigkeit von der Dauer der Elektroplattierung

Stromstärke = 100 mA, $c_{\text{NaOH}} = 2 \text{ Mol/l}$
Volumen = 10 ml

Tab. 16: Aktivitätskonzentrationen einer um Faktor 1000 verdünnten echten mittelaktiver Waste-Lösung (MAW) vor und nach Arbeitsschritten der Tc-Analyse

Nuklid	E in keV	vor AAT in Bq/l	nach AAT in Bq/l	Eluat AAT(1) in Bq/l	Fe-gelöst in Bq/l	nach Extraktion in Bq/l
Am-241	59,0	2,55 E+06	1,96 E+06	< NWG	< NWG	4,13 E+01
Ba-133	79,8	2,30 E+06	2,19 E+06	< NWG	< NWG	< NWG
Ce-144	133,0	5,78 E+07	5,99 E+07	< NWG	< NWG	6,18 E+02
Cs-134	568,6	3,45 E+07	3,04 E+07	< NWG	< NWG	< NWG
Cs-134	604,1 (2)	3,20 E+07	3,58 E+07	< NWG	< NWG	1,86 E+02
Cs-134	795,0	3,40 E+07	3,20 E+07	< NWG	< NWG	< NWG
Cs-137	660,9	1,96 E+08	1,89 E+08	< NWG	< NWG	1,85 E+02
Eu-152	122,2 (3)	2,41 E+06	1,69 E+06	< NWG	< NWG	1,76 E+02
E-154	122,2	1,98 E+06	1,39 E+06	< NWG	< NWG	1,44 E+02
Nb-95	765,0	2,34 E+08	2,18 E+08	8,28 E+05	5,77 E+05	7,01 E+03
Ru-106	511,1	2,09 E+08	2,15 E+08	6,50 E+05	3,98 E+05	6,28 E+03
Ru-106	621,3	2,34 E+08	2,03 E+08	5,86 E+05	3,77 E+05	6,26 E+03
Ru-105	1 049,0	2,42 E+08	1,66 E+08	5,34 E+05	3,90 e+05	5,42 E+03
Sb-125	175,7	8,14 E+07	8,05 E+07	2,87 E+05	4,75 E+04	9,25 E+02
Sb-125	427,2	6,83 E+07	6,66 E+07	2,78 E+05	4,59 E+04	8,23 E+02
Sb-125	462,7	8,36 E+07	7,57 E+07	3,08 E+05	5,63 E+04	9,32 E+02
Sb-125	599,7	6,47 E+07	5,81 E+07	2,46 E+05	4,30 E+04	7,11 E+02
Sb-125	635,3	7,65 E+07	6,28 E+07	2,62 E+05	3,80 E+04	7,08 E+02
Zr-95	756,0	3,08 E+07	2,59 E+07	< NWG	3,51 E+03	3,21 E+02

(1) AAT = Anionenaustausch

(2) Sb-124 gleiche Energie, daher Abweichung von anderen Werten

(3) Aktivitätskonzentration berechnet jeweils für Vorliegen von ausschließlich Eu-152 oder Eu-154

Tab. 17: DF's der Tc-Analyse bestimmt mit MAW

Nuklid	DF (gesamt)
Am-241	> 2,86 E+04
Ce-144	> 9,35 E+04
Cs-134/Cs-137	> 1,06 E+06
Eu-152/Eu-154	> 1,37 E+04
Nb-95	3,22 E+04
Ru-106	2,70 E+04
Sb-125	6,90 E+04
Zr-95	> 9,60 E+04

Tab. 18: DF's der Einzelschritte der Tc-Analyse für einige Nuklide bestimmt mit MAW

Nuklid	DF's der Einzelschritte		
	AAT	Fällung	Extraktion
Nb-95	280	1,4	82
Ru-106	320 - 450	1,4 - 1,6	60 - 72
Sb-125	245 - 290	5,5 - 6,9	51 - 60

Tab. 19: DF's bestimmt mit den einzelnen Nukliden

Nuklid	Ionenaustausch		Fe(OH) ₂ -Fällung		Extraktion	
	o. T. (1)	m. T. (2)	o. T.	m. T.	o. T.	m. T.
I-131	20	20	3000	4000	2	4
Sb-125+	200	3	> 300	> 300	20	20
Te-125						
Se-75	9	10	10	20	30	30
Ru-106	20	20	300	1	10	10

(1) ohne Träger, (2) mit Träger

3.5 Messung

Zur Bestimmung der Aktivität von Tc-99 und der chemischen Ausbeute der Analyse wird die Flüssigszintillationsspektrometrie eingesetzt. Elektroplattierungen sind zur Messung nicht geeignet, da sich keine reproduzierbaren Spektren ergeben. Infolge Rückstreuung der Elektronen und Feinstruktur der Metallplättchen sind die Spektren verschoben und von Plättchen zu Plättchen verschieden. Eine Eichung wird daher nur für Szintillator/TBP-Mischungen durchgeführt. Die Auswertung der Messungen erfolgt mit Hilfe eigener Rechenprogramme mit einem Tischrechner.

a) Eichung

Die Spektren von Tc-99 und Tc-95m im Flüssigszintillationsspektrometer unterscheiden sich hinreichend (Abb. 13).

Die Bestimmung der optimalen Fenstereinstellung des Zählgerätes erfolgt bei bekannter eingesetzter Aktivität aus den Spektren und der Nullrate mit Hilfe eines Rechenprogrammes. Als Kriterium zur optimalen Einstellung von oberer und unterer Schranke des Zählfensters dienen die sogenannten E^2/B -Werte, wobei E die physikalische Zählausbeute in Prozent im gewählten Kanalbereich und B die Nullrate in diesem Bereich bedeutet. Die niedrigste Nachweisgrenze wird dann erreicht, wenn diese E^2/B -Werte ein Maximum in Abhängigkeit von oberer bzw. unterer Schranke erreichen. Abb. 14 zeigt E^2/B in Abhängigkeit von der Einstellung der unteren Schranke, Abb. 15 in Abhängigkeit von der oberen Schranke. Unter Berücksichtigung der Horrocks-Zahl H (Quenchparameter) ergibt sich die optimale Kanaleinstellung von 320 - 460 für Tc-95m und 460 - 740 für Tc-99.

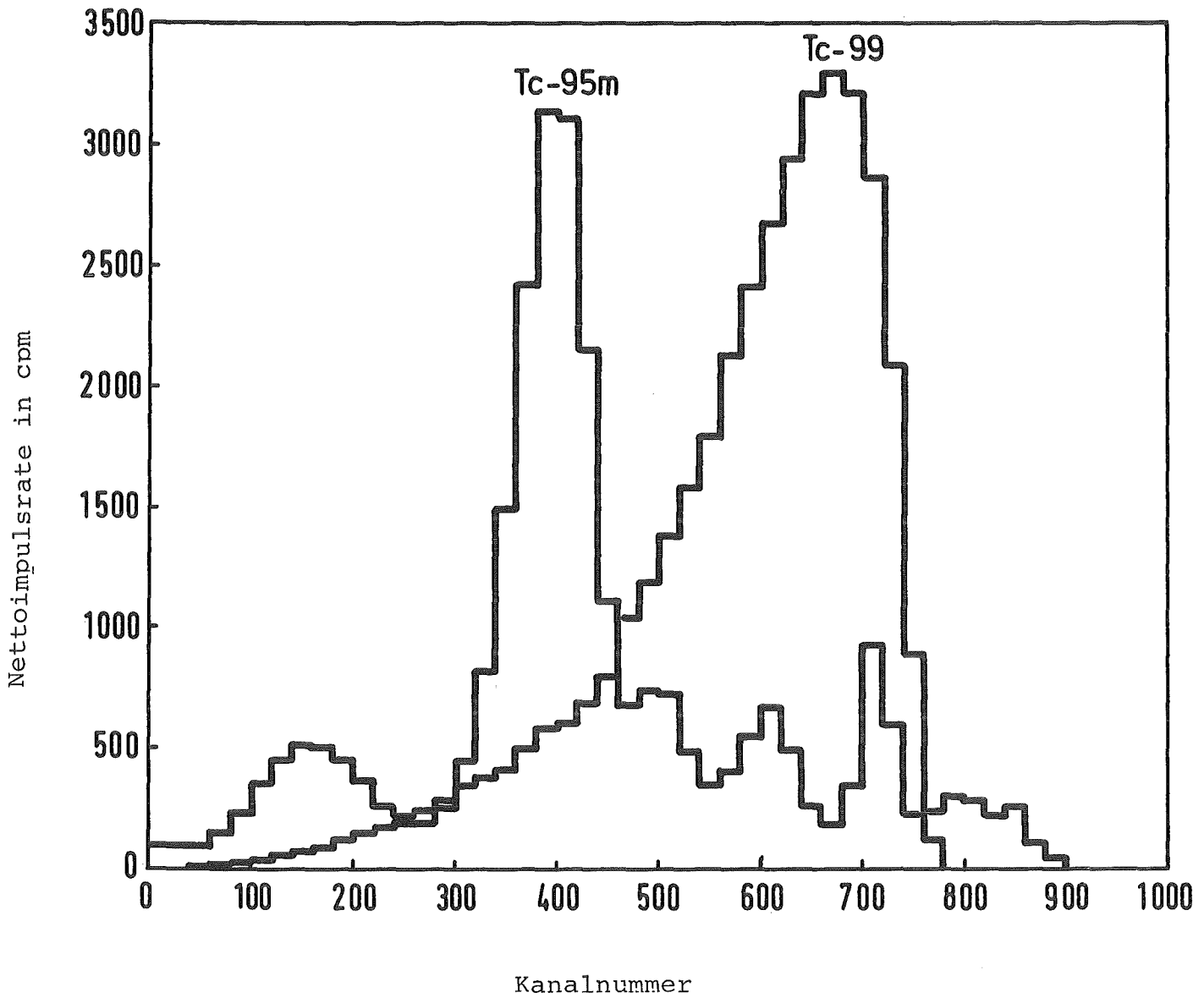


Abb. 13: Spektrum von Tc-95m und Tc-99 im Flüssigszintillationszähler Beckman LS 7800

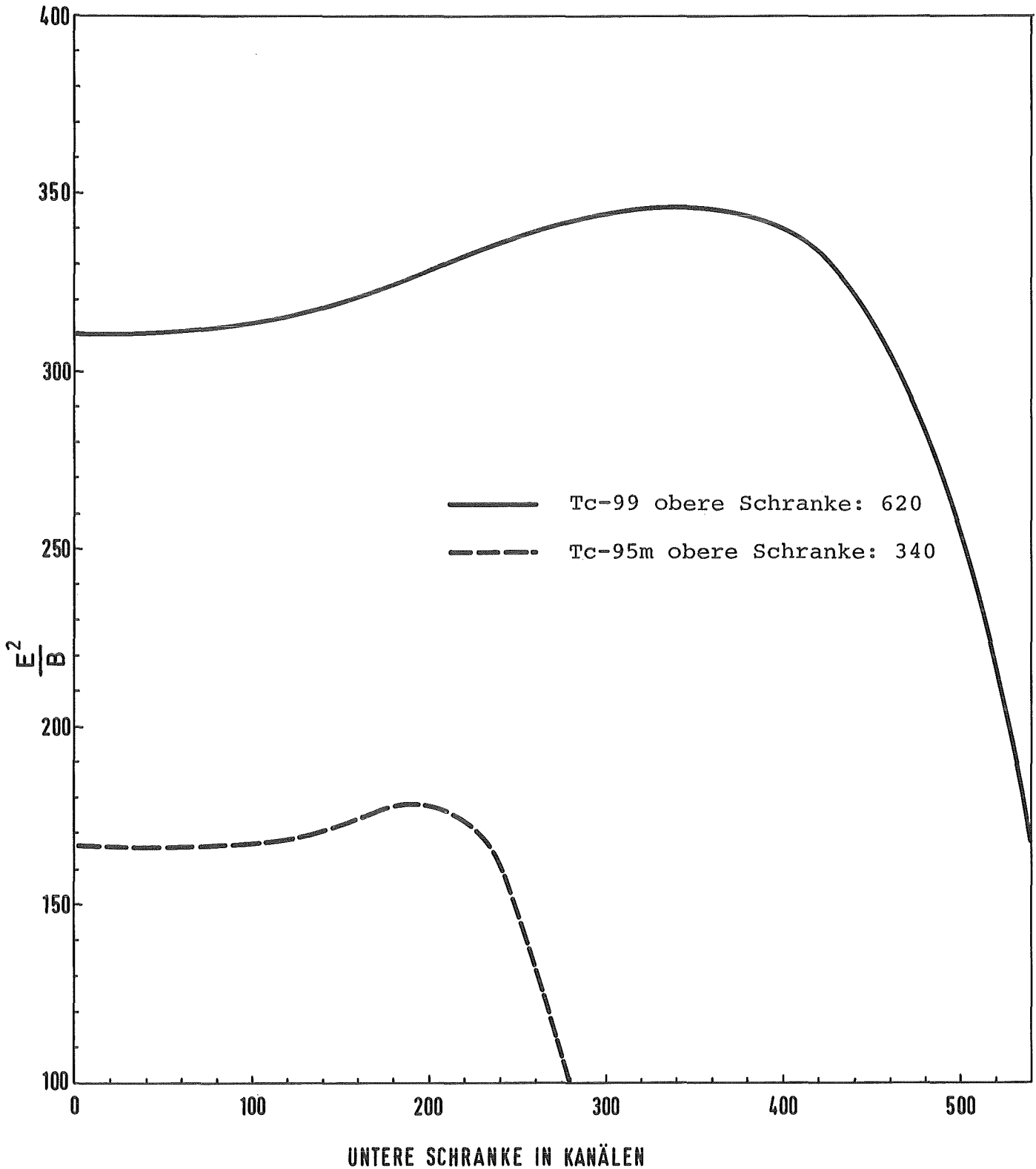


Abb. 14: E^2/B für Tc-99 und Tc-95m in Optifluor in Abhängigkeit von der unteren Schranke bei optimal gewählter oberer Schranke;
H = 119

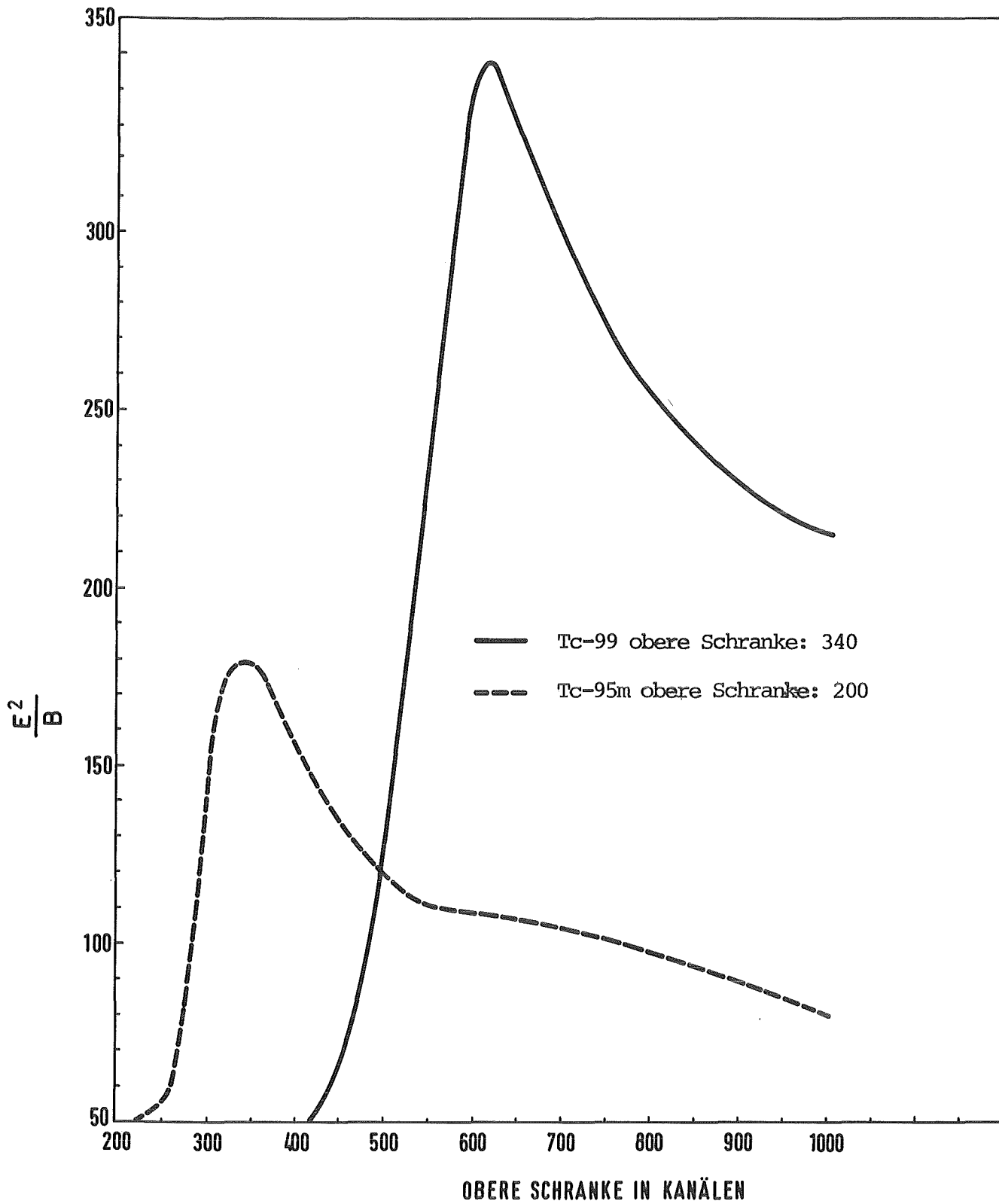


Abb. 15: E^2/B für Tc-99 und T-95m in Optifluor in Abhängigkeit von der oberen Schranke bei konstant eingestellter unterer Schranke; $H = 119$

Der Quencheffekt von TBP im Szintillator ist gering. Die H-Zahl des reinen Szintillators beträgt ca. 100. Pro ml zugesetztem TBP zu 10 ml Szintillator erhöht sich H um ca. 10. Da die Fenster im Zählgerät entsprechend der bestimmten H-Zahl nachgeführt werden, ist der Einfluß des Quencheffektes auf die Zählrate nur gering. Zur Bestimmung des Einflusses des Quencheffektes wurden 20 Eichproben mit 10 ml Szintillator und einem Zusatz von 0, 1, 2, 3 und 4 ml TBP hergestellt. Durch Regressionsanalyse wurde unter Zugrundelegen von Polynomen 1., 2. und 3. Ordnung die Ausgleichskurve mit der geringsten Restvarianz ermittelt (Abb. 16).

Die Auswertung erfolgt nach folgenden Gleichungen:

- Bestimmung der chemischen Ausbeute η :

$$\eta = \frac{E_{22} (R_{z1} - R_{o1}) - E_{21} (R_{z2} - R_{o2})}{A_{100} \cdot V \cdot (0,5 \exp(\Delta t / t_{1/2})) \cdot \text{Meß} \cdot (E_{11} \cdot E_{22} - E_{12} \cdot E_{21})} \cdot 100$$

- Bestimmung der Tc-99-Aktivität A_x :

$$A_x = \frac{A_{100} \cdot V \cdot (0,5 \exp(\Delta t / t_{1/2})) \cdot (E_{11} (R_{z2} - R_{o2}) - E_{12} (R_{z1} - R_{o1}))}{2,22 \cdot (E_{22} (R_{z1} - R_{o1}) - E_{21} (R_{z2} - R_{o2}))} \quad (1)$$

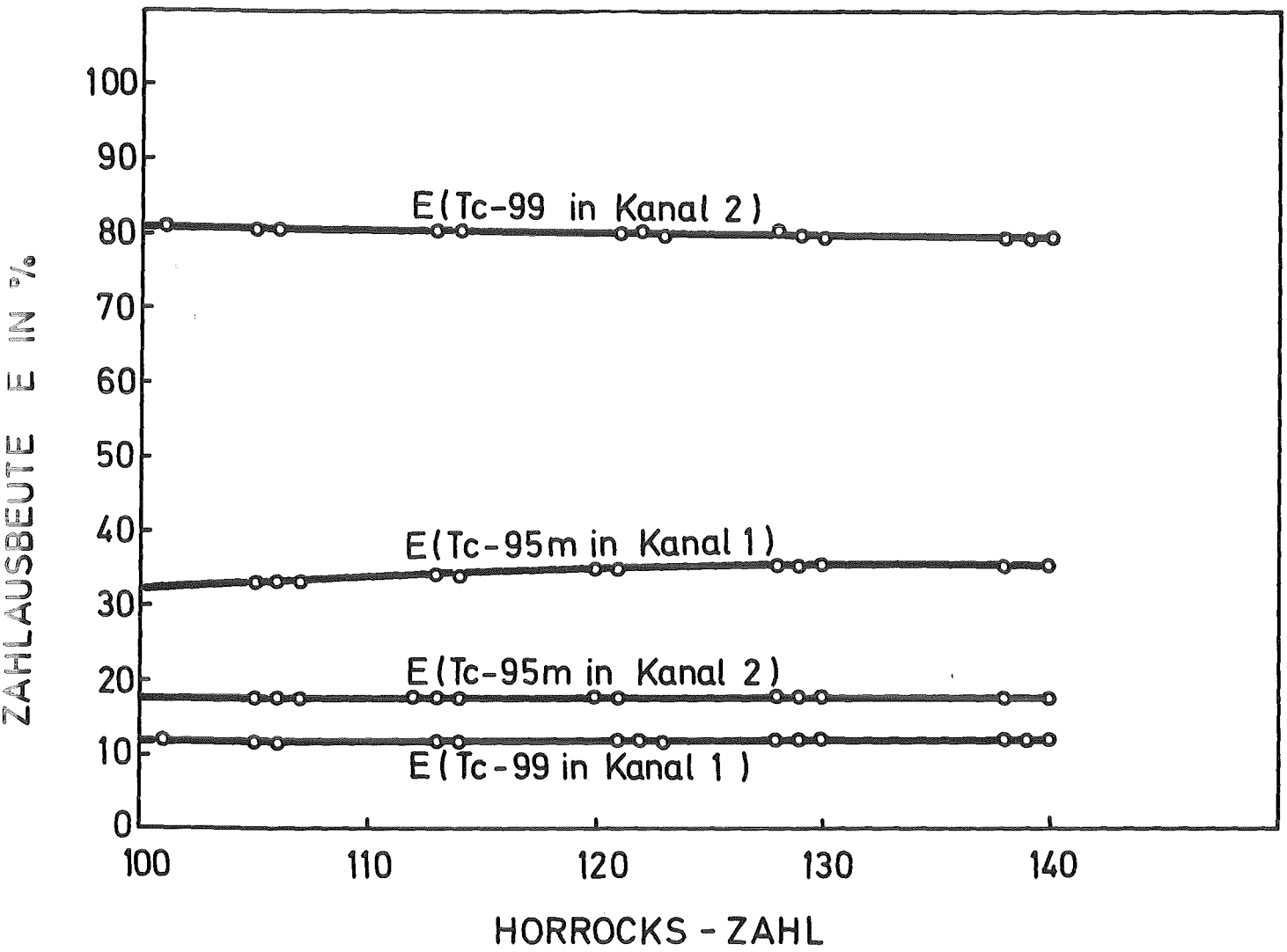


Abb. 16: Physikalische Zählausbeuten in Abhängigkeit von der Horrocks-Zahl

Darin bedeuten:

η	=	chemische Ausbeute in %
A_{100}	=	Aktivität der Tc-95m-Standardlösung in dpm
V	=	Zusatz an Standardlösung Tc-95m in μl
Δt	=	Zeitdifferenz zwischen Messung und Eichung in s
$t_{1/2}$	=	Halbwertszeit Tc-95m in s
Meß	=	Meßzeit in min
E_{11}	=	Zählausbeute Tc-95m in Kanal 1
E_{12}	=	Zählausbeute Tc-95m in Kanal 2
E_{21}	=	Zählausbeute Tc-99 in Kanal 1
E_{22}	=	Zählausbeute Tc-99 in Kanal 2
R_{01}	=	Nullrate Kanal 1
R_{02}	=	Nullrate Kanal 2
R_{z1}	=	Zählrate Kanal 1
R_{z2}	=	Zählrate Kanal 2
A_x	=	Aktivität Tc-99 in pCi

b) Fehlerrechnung und Nachweisgrenzen

Im Low-level-Bereich sind Fehler von Messungen überwiegend durch die Zählstatistik bestimmt, zu einer Fehlerabschätzung sollte man dennoch alle Fehlermöglichkeiten berücksichtigen. Für die Varianz σ^2 der chemischen Ausbeute bzw. der Aktivitätsbestimmung gilt:

- Fehler der chemischen Ausbeute:

$$\sigma^2 = \frac{(E_{12} \cdot A_{100} \cdot V \cdot K_1 - N_1 \cdot (R_{z2} - R_{02}))^2}{N_1^4} \cdot \Delta E_{21}^2 + \frac{(R_{z1} - R_{01})^2}{N_1^2} \cdot \Delta E_{22}^2$$

$$+ \frac{(E_{22} \cdot A_{100} \cdot V \cdot K_1 \cdot Z_1)^2}{N_1^4} \cdot \Delta E_{11}^2 + \frac{(E_{21} \cdot A_{100} \cdot V \cdot K_1 \cdot Z_1)^2}{N_1^4} \cdot \Delta E_{12}^2$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{E_{22}^2}{N_1^2} \cdot R_{z1} + \frac{E_{21}^2}{N_1^2} \cdot R_{z2} + \frac{E_{22}^2}{N_1^2} \cdot R_{o1} + \frac{E_{21}^2}{N_1^2} \cdot R_{o2} \\
& + \frac{Z_1^2}{A_{100}^2 \cdot N_1^2} \cdot \Delta A_{100}^2 + \frac{Z_1^2}{V^2 \cdot N_1^2} \cdot \Delta V^2
\end{aligned}$$

Darin bedeuten:

$$K_1 = 0,5 \cdot \text{Meß} \cdot e^{\Delta t/t_{1/2}}$$

$$Z_1 = E_{22}(R_{z1} - R_{o1}) - E_{21}(R_{z2} - R_{o2})$$

$$N_1 = A_{100} \cdot V \cdot K_1 (E_{11} \cdot E_{22} - E_{12} \cdot E_{21})$$

- Fehler der Tc-99-Bestimmung:

$$\begin{aligned}
\sigma^2 &= \frac{A_x^2}{A_{100}^2} \cdot \Delta A_{100}^2 + \frac{A_x^2}{V^2} \cdot \Delta V^2 + \frac{(A_{100} \cdot V \cdot K_2 (R_{z2} - R_{o2}))^2}{N_2^4} \cdot \Delta E_{11}^2 \\
&+ \frac{(A_{100} \cdot V \cdot K_2 (R_{z1} - R_{o1}))^2}{N_2^4} \cdot \Delta E_{12}^2 + \frac{(2,22 \cdot Z_2 (R_{z1} - R_{o1}))^2}{N_2^4} \cdot \Delta E_{22}^2 \\
&+ \frac{A_{100} \cdot V \cdot K_2 \left\{ (E_{12} \cdot N_2 + E_{22} \cdot Z_2)^2 (R_{o1} + R_{z1}) + (E_{11} \cdot N_2 + E_{22} \cdot Z_2)^2 (R_{o2} + R_{z2}) \right\}^{0,5}}{2,22 \cdot N_2^2} \\
&+ \frac{(2,22 \cdot Z_2 (R_{z2} - R_{o2}))^2}{N_2^4} \cdot \Delta E_{21}^2
\end{aligned}$$

Darin bedeuten:

$$K_2 = 0,5 e^{\Delta t/t_{1/2}}$$

$$Z_2 = E_{11}(R_{z2} - R_{o2}) - E_{12}(R_{z1} - R_{o1})$$

$$N_2 = E_{22}(R_{z1} - R_{o1}) - E_{21}(R_{z2} - R_{o2})$$

Der Fehler in den zur Berechnung eingesetzten Zählrohrbeuten setzt sich zusammen aus dem Fehler der eingesetzten Standardpräparate, der Güte der Anpassung der Quenchkurven an die Meßwerte und dem Fehler in der Bestimmung der H-Zahl in den einzelnen Messungen.

Der Fehler in der Bestimmung der Aktivität von Tc-95m beträgt 1 %, der von Tc-99 0,6 %. Als Fehler in der Anpassung der Quenchkurven wird die jeweilige Restvarianz eingesetzt. Die Standardabweichung in der Bestimmung der H-Zahl beträgt nach Herstellerangabe $\Delta H = 1 - 2$, zur Sicherheit wird $\Delta H = 3$ eingesetzt.

Als Nachweisgrenze wird zur Tc-99-Bestimmung die 3σ -Grenze definiert.

c) Optimierung von Tracerzusatz und Meßbedingungen

Meßdauer, Menge der zur Ausbeutebestimmung zugesetzten Aktivität an Tc-95m, Genauigkeit der eingesetzten Tc-99- und Tc-95m-Standards, Güte der Anpassung der Quenchkurven sowie die Genauigkeit in der Bestimmung der Horrocks-Zahl bestimmen mehr oder weniger die Genauigkeit der Analyse. Der Einfluß der wichtigsten Parameter auf die relative Standardabweichung wurde daher berechnet.

In Abhängigkeit vom Aktivitätsverhältnis Tc-95m/Tc-99 in der Probe bei konstanter vorgegebener Tc-95m-Aktivität zeigt die relative Standardabweichung jeweils ein Minimum (Abb. 17). Der Zusatz an Tc-95m sollte zur Erreichung eines Wertes $< 10\%$ mehr als 20 dpm betragen. Eine Meßdauer von 600 min ist ausreichend. Weitere Erhöhung ergibt nur noch

geringe Verbesserung der Genauigkeit (Abb. 18). Naturgemäß sollte eine möglichst hohe chemische Ausbeute angestrebt werden (Abb. 19). Den Einfluß der Genauigkeit der H-Nummern-Bestimmung gibt Abb. 20. Nachweisgrenze und relative Standardabweichung in Abhängigkeit von der Tc-99-Aktivität gibt Abb. 21.

Bei einer chemischen Ausbeute von 75 % wird bei Zusatz von 30 dpm Tc-95m eine Nachweisgrenze von 1,1 pCi Tc-99 erreicht (Abb. 22).

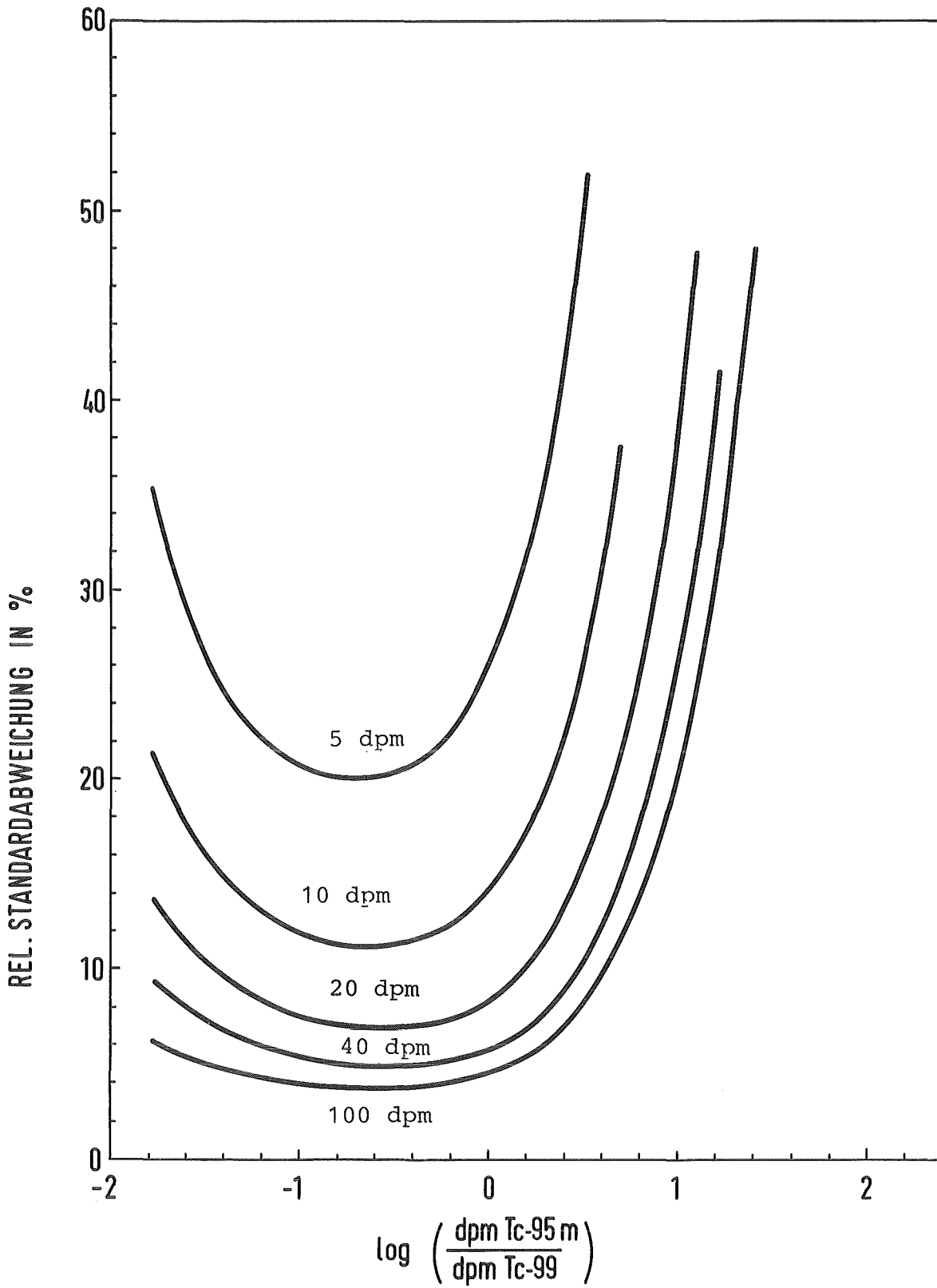


Abb. 17: Relative Standardabweichung der Tc-99-Bestimmung in Abhängigkeit vom Aktivitätsverhältnis Tc-95m/Tc-99 für 5, 10, 20, 40 und 100 dpm Tc-95m, chemische Ausbeute: 75 %, $H = 120 \pm 3$, Meßdauer: 100 min

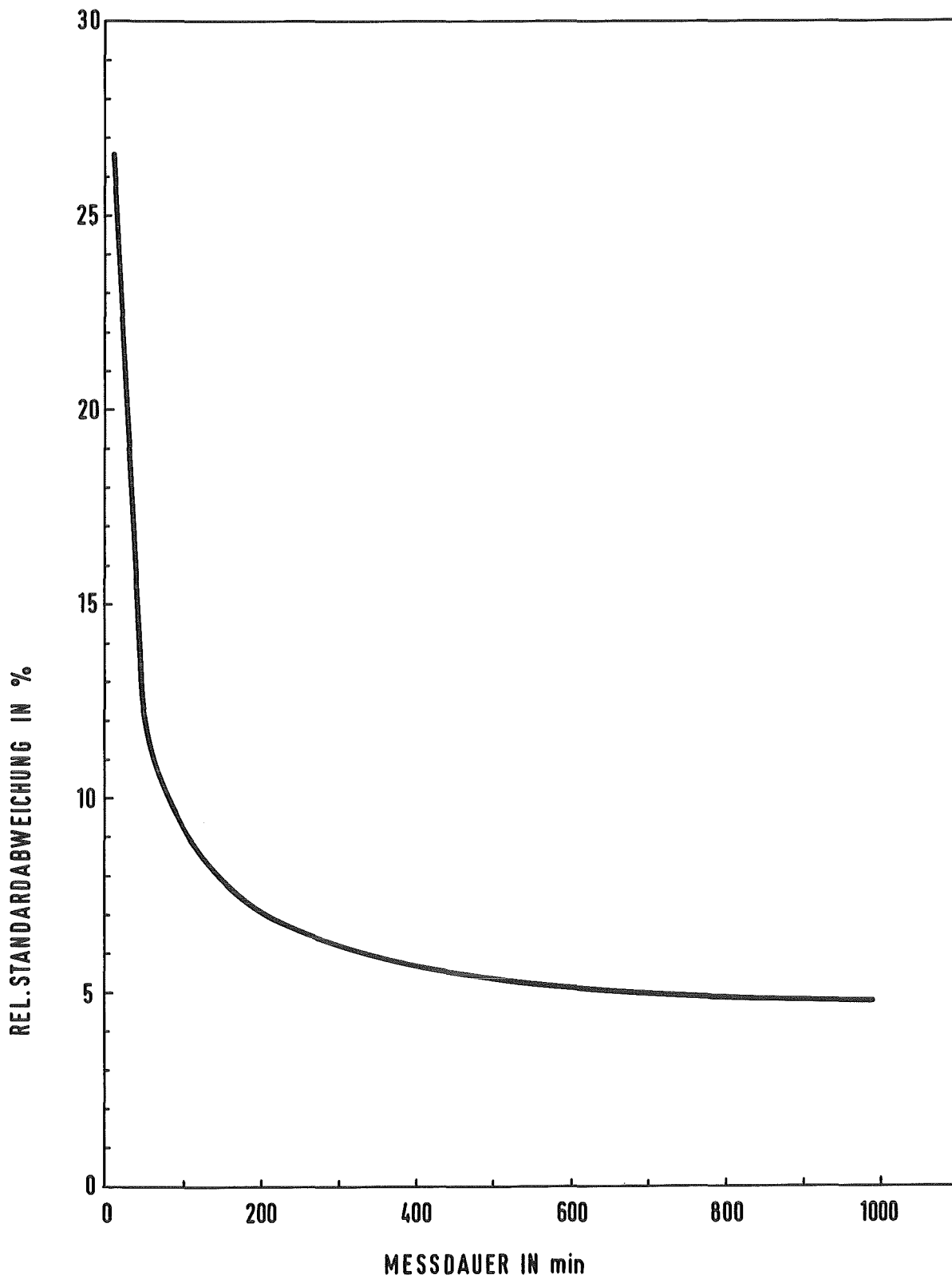


Abb. 18: Relative Standardabweichung in Abhängigkeit von der Meßzeit;
chemische Ausbeute: 75 %, Tc-95 m: 40 dpm, Tc-99: 40 dpm;
 $H = 120_{-3}$

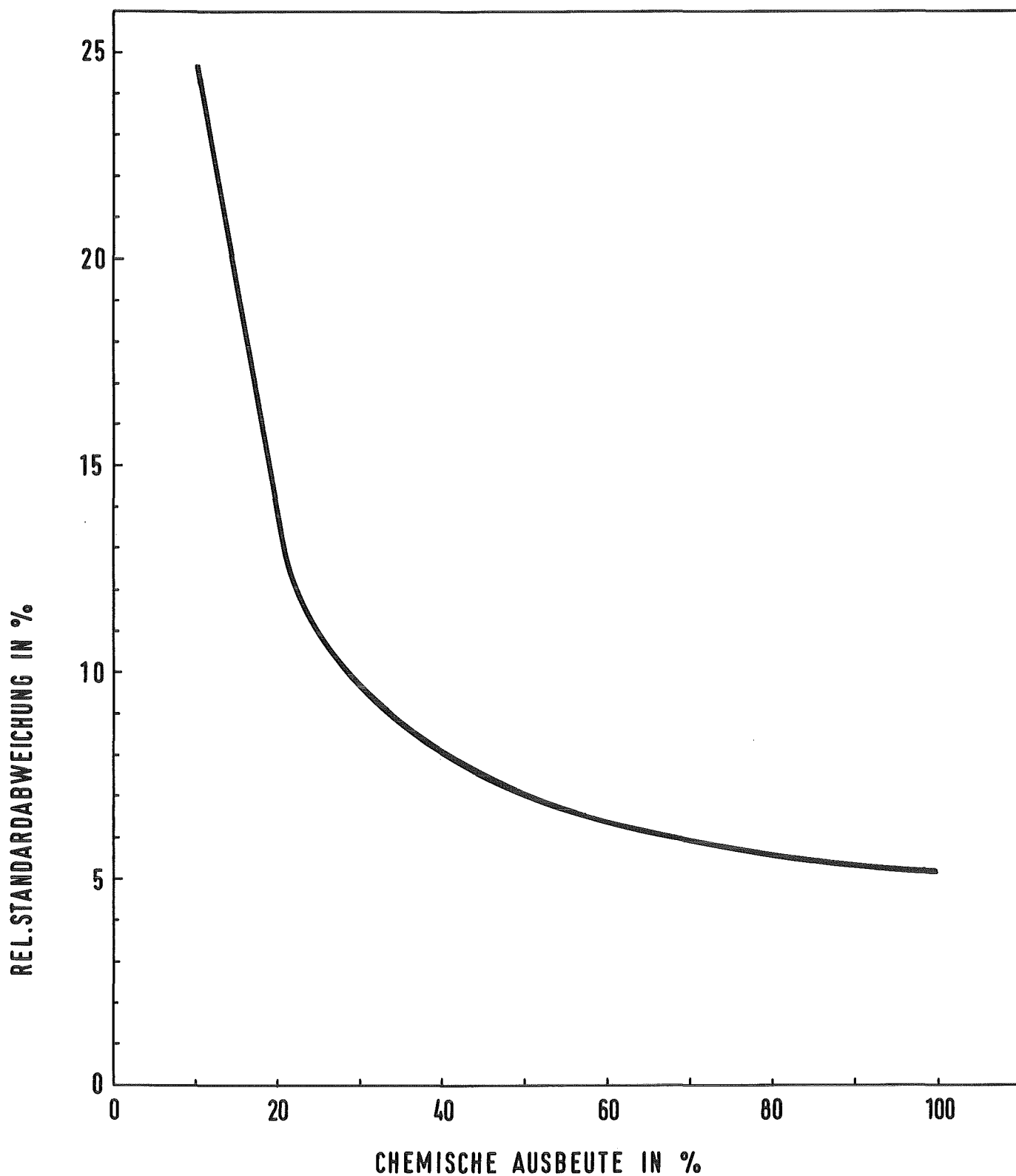


Abb. 19: Relative Standardabweichung in Abhängigkeit der chemischen Ausbeute,
Meßzeit: 400 min, Tc-95m: 40 dpm, Tc-99: 40 dpm, H = 120₊₃

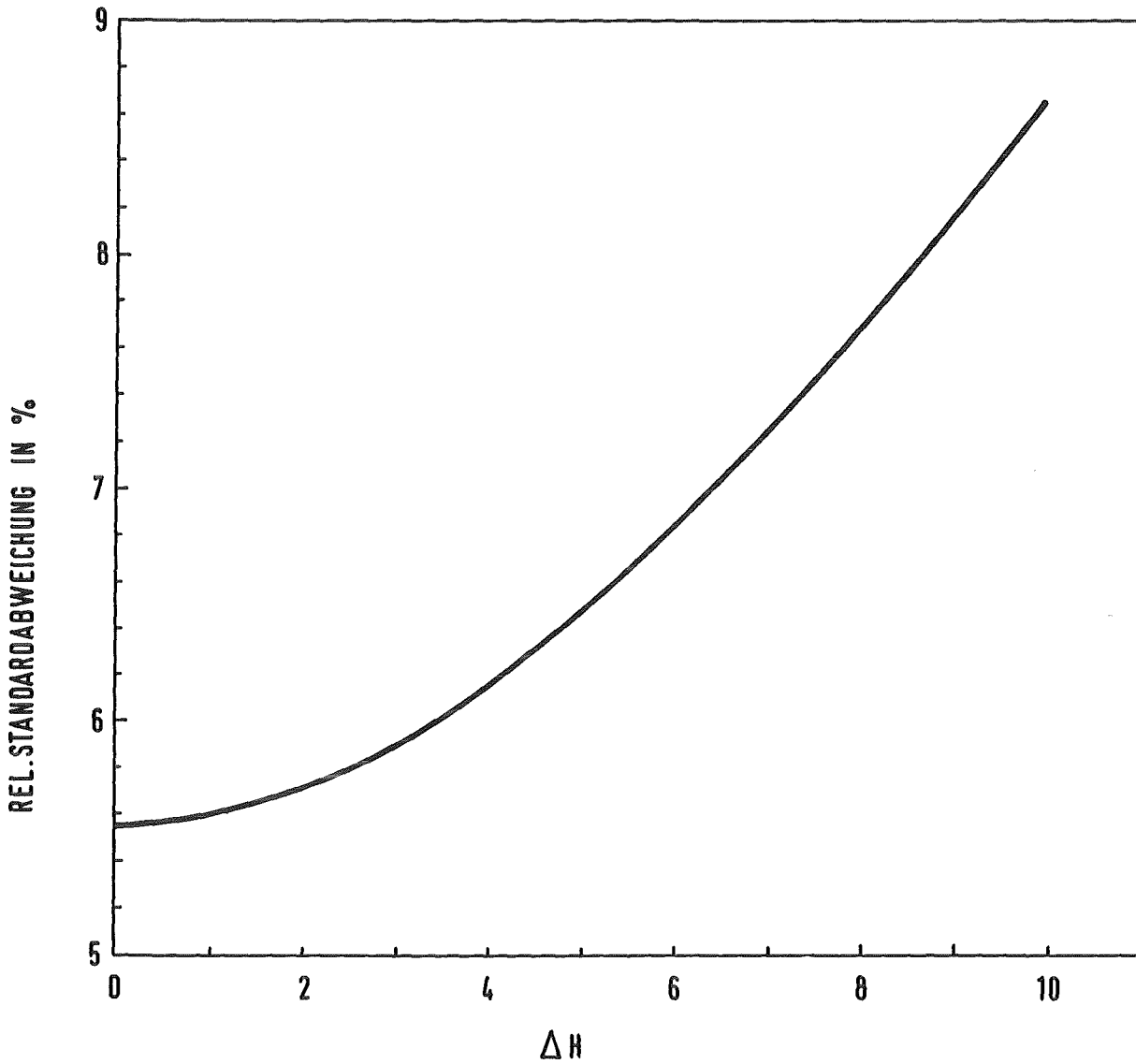


Abb. 20: Relative Standardabweichung der Tc-99-Bestimmung in
Abhängigkeit vom Fehler der Horrocks-Zahl;
chemische Ausbeute: 75 %, Tc-95m: 40 dpm, Tc-99: 40 dpm;
H = 120

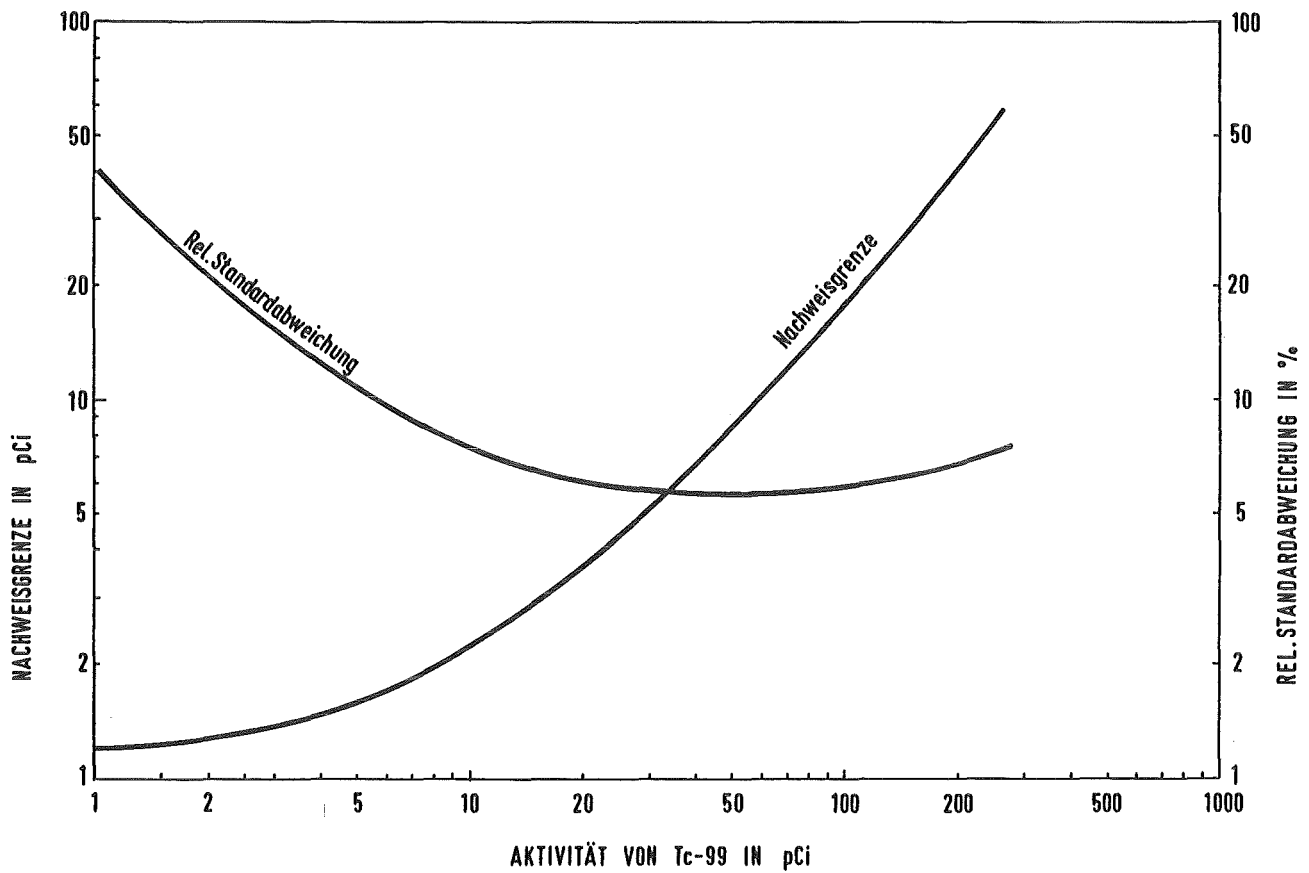


Abb. 21: Nachweisgrenze und relative Standardabweichung
 der Tc-99-Bestimmung
 chemische Ausbeute: 75 %, Tc-95m: 30 dpm;
 Meßdauer: 400 min
 $H = 120 \pm 3$

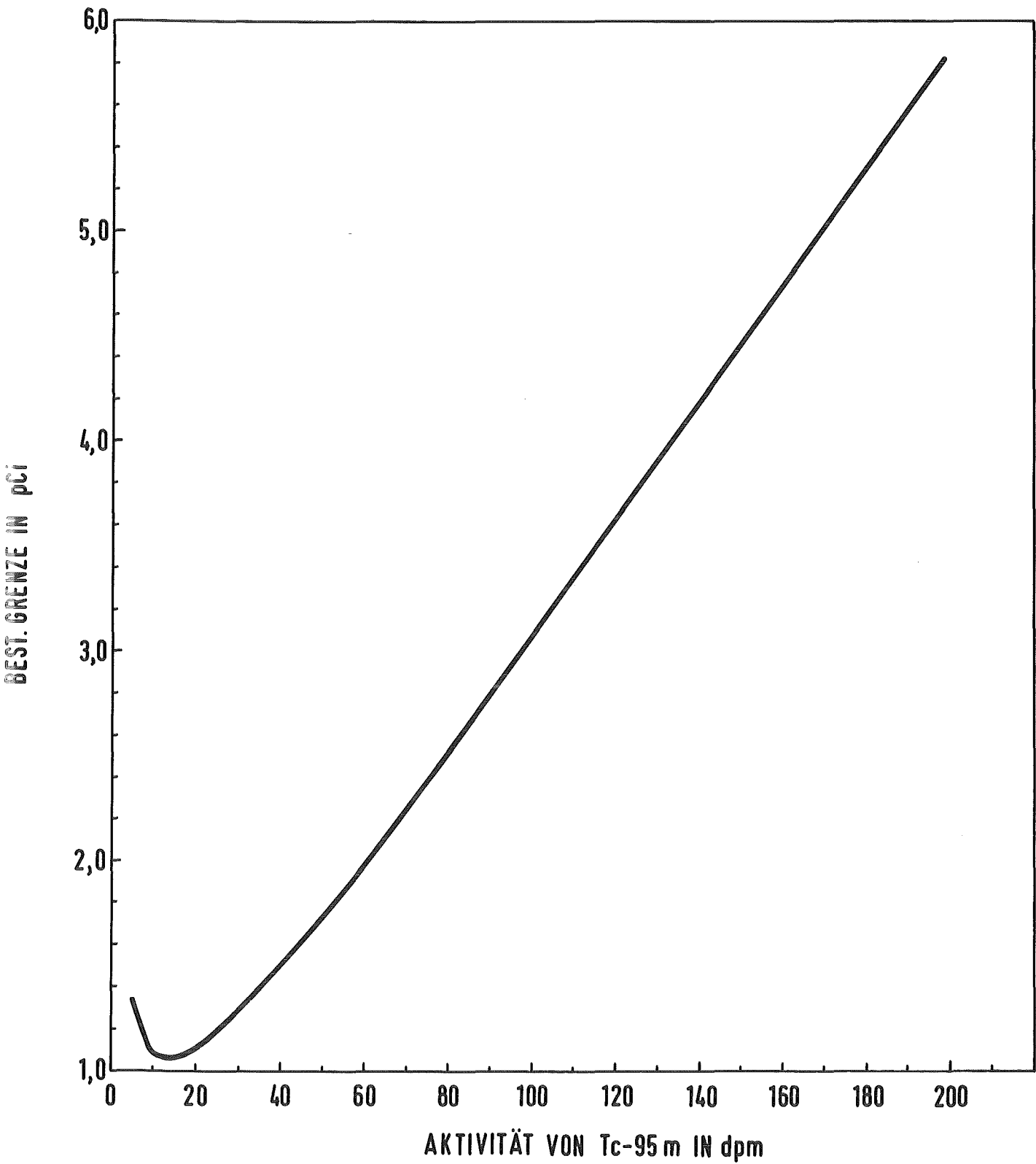


Abb. 22: Bestimmungsgrenze der Tc-99-Messung in Abhängigkeit von der zugesetzten Tc-95m-Aktivität
chemische Ausbeute: 75 %, Meßdauer: 400 min

4 Anpassung der Analysemethode an die Proben

a) Abwasserproben

Bei Abwasserproben treten keine Schwierigkeiten auf. Es werden Ausbeuten von 60 - 90 % erreicht. Bei Proben aus Behälter 82.05 der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe bleibt im Rotationsverdampfer häufig ein schmieriger, weißlicher Rückstand, der sich in Wasser und Alkanen löst, in Aceton aber nicht. Es handelt sich vermutlich um höhere Fettsäuren (Seife), da in diesen Behälter Abwasser von Waschbecken und Duschen eingeleitet wird. Die Fettsäuren stören nicht, da sie sich im Szintillator nicht lösen.

b) Abluftproben

Probleme treten mit Abluftproben der WAK nach Beginn der Kampagne auf. In der Abluft mitgeführte nitrose Gase setzen sich in den NaOH-Wäschern zu Nitrit um. Ein Teil des Nitrits gelangt nach dem Ionenaustausch zur Eisenfällung und führt dort zur Hämatit-Bildung. Zur Oxidation des Nitrits wird daher vor Beginn der Analyse Brom zugesetzt. Das überschüssige Brom wird anschließend verkocht. Nach dieser Probenvorbehandlung ergeben sich keine Probleme während der Analyse.

c) Filterproben

Die Filter werden zerkleinert und in 60 ml Königswasser unter Rückfluß gekocht, bis die Filterstücke hell sind. Nach Abfiltrieren wird auf 1 l aufgefüllt und pH 1 eingestellt. 0,5 ml Brom werden zugegeben und verkocht. Zusatz von Tc-95m erfolgt bereits zu den Filterstücken.

5 Die radiochemische Analyse von Tc-99

5.1 Probenvorbereitung

a) Luftproben

Ein 1-l-Thielert-Wäscher wird mit 200 ml 5 Mol/l NaOH gefüllt. Die zu analysierende Luft wird mit einem Fluß von 1 l/min über ein Aerosolfilter und anschließend durch den Thielert-Wäscher geleitet. Die Sammelperiode beträgt sieben Tage. Danach wird die Natronlauge in ein 2-l-Becherglas übergeführt, mit H₂O dest. auf 1 l verdünnt und mit HNO₃ konz. auf pH 1 eingestellt. Tc-95m wird zugesetzt.

b) Wasserproben

Wird ein Probenvolumen von 5 l überschritten, muß das Wasser mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion gebracht und auf weniger als 5 l eingengt werden. Proben mit 1 bis 5 l können direkt verwendet werden. Kleinere Proben werden mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt. Mit konzentrierter HNO₃ wird pH 1 eingestellt. Tc-95m-Tracerlösung wird zugesetzt.

5.2 Radiochemische Reinigung

- 1) Das Probenvolumen wird bestimmt. Pro Liter Lösung werden 0,5 ml Perhydrol zugesetzt. Nach 5 min Rühren überprüft man 1 ml der Lösung durch Zugabe von etwas KI-Lösung auf Peroxid. Bei negativer Reaktion muß erneut 0,5 ml Perhydrol/l zugesetzt werden.
- 2) 25 g Ionenaustauscherharz werden zugegeben und die Lösung wird 30 min gerührt.
- 3) Der Rührmagnet wird entfernt, das Ionenaustauscherharz absitzen lassen und die überstehende Lösung in ein zweites Becherglas abdekantiert.
- 4) Wiederholung von Schritt 2.
- 5) Wiederholung von Schritt 3, die Lösung wird verworfen.

- 6) Das Ionenaustauscherharz der Schritte 2 und 4 wird mit destilliertem H_2O in eine Säule gespült. Das Wasser darf fast vollständig durchtropfen.
- 7) Um ein Aufsteigen des Austauscherharzes in der Säule zu verhindern, wird das Säulenende mit einem Pfropfen Glaswolle versehen und dieser mit einem Glasstab beschwert.
- 8) 400 ml 4 Mol/l NaClO_4 /0,02 Mol/l Na_2SO_3 mit pH 12 werden auf die Säule gegeben.
- 9) Nach mindestens 1,5 h Wartezeit wird die Säule geöffnet. Die Elutionsgeschwindigkeit sollte ca. 0,5 ml/min betragen. Das Eluat wird in einem 600-ml-Becherglas aufgefangen.
- 10) Der pH-Wert der Lösung wird mit NaOH oder HNO_3 genau auf 12 eingestellt.
- 11) Zum Eluat werden 400 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (= 80 mg Fe) und 200 μl Sulfitlösung zugesetzt. Es wird 30 min gerührt, den Niederschlag absitzen lassen.
- 12) Die Probe wird über ein Blaubandfilter filtriert und mit wenig destilliertem H_2O gewaschen.
- 13) Der Niederschlag wird tropfenweise mit 6 ml heißer 3 Mol/l H_2SO_4 in einem 25-ml-Becherglas gelöst.
- 14) 0,2 ml Perhydrol werden zugesetzt. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt, die Probe mehrere Minuten auf ca. 90 °C erhitzt und danach abkühlen lassen.
- 15) Die Probe wird in einen 50-ml-Schütteltrichter überführt. Blaubandfilter und Becherglas werden mit je 2 ml heißer, 3 Mol/l H_2SO_4 gewaschen. Die Waschlösungen werden zur Probe gegeben.
- 16) 5 ml TBP/Petrolbenzin werden zugesetzt und es wird 30 s geschüttelt. Die wäßrige Phase wird in einen 50-ml-Schütteltrichter überführt.
- 17) 5 ml TBP/Petrolbenzin werden zugesetzt und es wird 30 s geschüttelt. Die wäßrige Phase wird verworfen, die beiden organischen Phasen werden vereinigt.
- 18) Zur Rückextraktion des Tc werden 5 ml 2 Mol/l NaOH zugesetzt und es wird 30 s geschüttelt. Die wäßrige Phase wird in einen 50-ml-Schütteltrichter überführt.
- 19) Schritt 18 wird wiederholt, die wäßrigen Phasen werden vereinigt, die organische Phase verworfen.

- 20) 2,3 ml konz. H_2SO_4 werden vorsichtig zugesetzt, der $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Niederschlag gelöst. Die Lösung muß abkühlen.
- 21) Weitere 5 ml TBP/Petrolbenzin werden zugesetzt. Es wird 30 s geschüttelt. Die wäßrige Phase wird in einen 50-ml-Schütteltrichter überführt.
- 22) Schritt 21 wird wiederholt. Die wäßrige Phase wird verworfen, die organischen Phasen werden in ein 100-ml-Zentrifugenglas überführt. Die Schütteltrichter werden mit 1 ml Petrolbenzin gespült.
- 23) Es wird 10 min zentrifugiert.
- 24) Die organische Phase wird in einem 50-ml-Rundkolben überführt.
- 25) Das Petrolbenzin wird in einem Rotationsverdampfer bei 100 °C abgezogen.
- 26) Die Probe wird in ein Szintillatorfläschchen überführt, der Kolben zweimal mit je 5 ml Szintillatorcocktail gewaschen und der Cocktail zur Probe gegeben.
- 27) Die Außenwand des Fläschchens wird mit Aceton gereinigt.
- 28) Es folgt eine 600-min-Messung im Flüssigszintillationszähler.

6 Literatur

- /1/ W. Herr, Radiometrische Analysenmethoden und deren Anwendung auf spezielle Probleme der geologischen Altersbestimmung, *Angew. Chemie* 69 (1956) 308
- /2/ E. Anders, Radiochemistry of Technetium USAEC Report NAS-NS-3021, National Technical Information Service, Springfield, Virginia (1960)
- /3/ K.V. Kotegov, O.N. Pavlov, V.P. Shvedov, Technetium p. 1-90; In: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. II, H.J. Emeleus und A.G. Sharpe, Editors, Academic Press, New York (1969)
- /4/ H.O. Haug, *KfK* 1945 (1974)
- /5/ V.V. Gromov, *Mar. Sci. Commun.* 2 (1976) 227
- /6/ P.J. Pentreath, International Symposium on the Impacts of Radionuclide Releases into the Marine Environment, Vienna, Austria, 6.-10. Oktober 1980, 1981, S. 241, IAEA-SM-248/102
- /7/ R.B. Spies, *Health Physics* 29 (1975) 695
- /8/ B.G. Blaylock, M.L. Frank und D.L. DeAngelis, *Health Phys.* 42 (1982) 257
- /9/ L. Jeanmaire, M. Masson, F. Patti, P. Germain, L. Cappelini, *Marine Pollution Bulletin* 12 (1981) 29
- /10/ P.J. Pentreath, D.F. Jefferies, M.B. Lovett, D.M. Nelson, *Proceedings of the Third NEA Seminar on Marine Radioecology*, Tokyo, 1.-5. Oktober 1979, Nuclear Energy Agency, 75-Paris, 1980, S. 203-221
- /11/ F.O. Hoffman, ORNL-5856 (1982)
- /12/ R.E. Wildung, T.R. Garland und D.A. Cataldo, *Health Phys.* 32 (1977) 315
- /13/ R.G. Gast, E.R. Landa, L.J. Thorvig, D.F. Grigal und J.C. Balogh, COO-2447-6, 1979
- /14/ R.E. Wildung, T.R. Garland und D.A. Cataldo, BNWL-1950, Pt 2, 1974
- /15/ E.R. Landa, H. Thorvig, R.G. Gast, Conf.-750929
- /16/ R.G. Gast, L.H. Thorvig, E.R. Landa, K.J. Gallagher, Conf.-760429, 1978
- /17/ R.E. Wildung, K.M. McFadden, T.R. Garland, *J. Environ. Qual.* 8 (1979) 156

- /18/ F.P. Roberts, Summary of Research on Tc, Rh and Pd by Batelle Northwest, BNWL-B-49, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington (1971)
- /19/ J.H. Kaye, M.S. Rapids und N.E. Ballou, Conf.-771072, 1977
- /20/ J.H. Kaye und N.E. Ballou, Anal. Chem. 50 (1978) 2076
- /21/ N.W. Golchert und J. Sedlet, Anal. Chem. 41 (1969) 669
- /22/ E. Holm, J. Rioseco und R.B.R. Persson, IAEA-SM-252/16
- /23/ J.H. Kaye, J.A. Merril, R.R. Kinnison, M.S. Rapids und N.E. Ballou, Anal. Chem. 54 (1982) 1158
- /24/ R.S. Grieve, British Nuclear Fuel Limited, 4th Symposium on the Determination of Radionuclides in Environmental and Biological Materials, Glazebrook Hall, NPL, Teddington, Middlesex England, 18.-19. April 1983
- /25/ L. Herforth, H. Koch, Praktikum der angewandten Radioaktivität, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1975
- /26/ C. Perrier und E. Segré, Nature 140 (1937) 193
- /27/ G.E. Boyd et al., AECD-2151 (1948)
- /28/ E. Jakobi, Helv. Chim. Acta 31 (1948) 5787
- /29/ J.B. Gerlit, Some Chemical Properties of Technetium, Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, Geneva 1955, Vol. 7, S. 145
- /30/ F. Morgan und M.L. Sizeland, "Tracer Experiments on Technetium", At. Energy Res. Estab. Harwell, Berkshire 1957
- /31/ N. Matsuura, M. Kojima und A. Iguchi, Japan Analyst 7 (1958) 792
- /32/ G. Boyd, Q.V. Larson und E.E. Motta, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 809
- /33/ W. Fairman und J. Sedlet, USAEC, Rept. TID-7696 (1963)
- /34/ N.E. Hall, D.H. Johns, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 5787
- /35/ J.P. Faris und R.F. Buchanan, ANL-6811 (1964)
- /36/ M. Pirs und R.J. Magee, Talanta 8 (1961) 395
- /37/ C.F. Crouthamel, Anal. Chem. 29 (1957) 1755
- /38/ I. Ishimori und E. Nakamura, JAERI 1047 (1963)
- /39/ R. Bock und G.M. Beilstein, Z. Anal. Chem. 192 (1963) 44

- /40/ I. Ishimori et al., JAERI 1062 (1964)
- /41/ I. Ishimori et al., JAERI 1106 (1966)
- /42/ P. Markl, Extraktion und Extraktionschromatographie in der anorganischen Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1972