

Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung von Plutoniumisotopen in Trinkwasser und Grundwasser

H- α -SPEKT-TWASS-03

Bearbeiter:

Th. Bünger
H. U. Fusban
I. Gans
H. Rühle

Leitstelle für Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm,
Reststoffe und Abfälle, Abwasser aus kerntechnischen Anlagen

ISSN 1865-8725

Version September 1992

Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“

6 Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung von Plutoniumisotopen in Trinkwasser und Grundwasser

1 Anwendbarkeit

Die Methode dient zur Bestimmung der Plutoniumisotope Pu-238 und Pu-239 + Pu-240 nebeneinander in Trink- und Grundwasser. Sinngemäß läßt sich das Verfahren auch auf andere Wässer, wie z. B. Rohwasser in Wasserwerken, Quell- und Sickerwasser, usw. übertragen. Diese Vorschrift entspricht im wesentlichen der Vorschrift H- α -SPEKT-AWASS-03 für Abwasser. Bei sehr elektrolytreichen Wässern (z. B. Sickerwässer von Deponien mit spezifischen Leitfähigkeiten $> 2000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ist mit geringeren chemischen Ausbeuten gegenüber Trinkwasser zu rechnen.

2 Probeentnahme

Ein hinreichendes Volumen des Probenwassers (im Normalfall 1 bis 5 l) wird repräsentativ entnommen. Nähere Angaben zur Probenauswahl und zur Probeentnahme sind der Vorschrift H- γ -SPEKT-TWASS-01 zu entnehmen. Die Wasserproben werden zur Stabilisierung mit etwa 1 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) pro Liter Wasser angesäuert und können in verschlossenen Polyethylenbehältern bis zur Weiterverarbeitung gelagert werden.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Plutonium wird zusammen mit Uran aus salpetersaurer Lösung mittels Trioctylmethylammoniumnitrat extrahiert, anschließend durch Anionenaustausch als Hexanitratokomplex isoliert und von Begleitelementen (z. B. Uran, Thorium, Eisen) befreit. Die Aktivität wird durch α -spektrometrische Messung von Dünnschichtpräparaten, die durch elektrochemische Abscheidung des Plutoniums in hydroxidischer Form auf Edelstahlplättchen erhalten werden, ermittelt. Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute an Plutonium wird als Tracer Pu-236 oder Pu-242 bekannter Aktivität zugesetzt.

Anmerkungen

Aufgrund des begrenzten Energieauflösungsvermögens bei der α -Spektrometrie (Halbwertsbreite etwa 50 keV) ist es nicht möglich, die Linien der Plutoniumisotope Pu-239 ($E_{\alpha} = 5,157 \text{ MeV}$) und Pu-240 ($E_{\alpha} = 5,168 \text{ MeV}$) getrennt auszuwerten. Angegeben wird deshalb stets die Summe aus Pu-239 und Pu-240.

Steht Pu-242 als Tracer zur Verfügung, so ist dieses dem Pu-236 vorzuziehen, da die Pu-242-Linie bei niedrigerer Energie als die α -Energie sowohl des Pu-238 als auch des

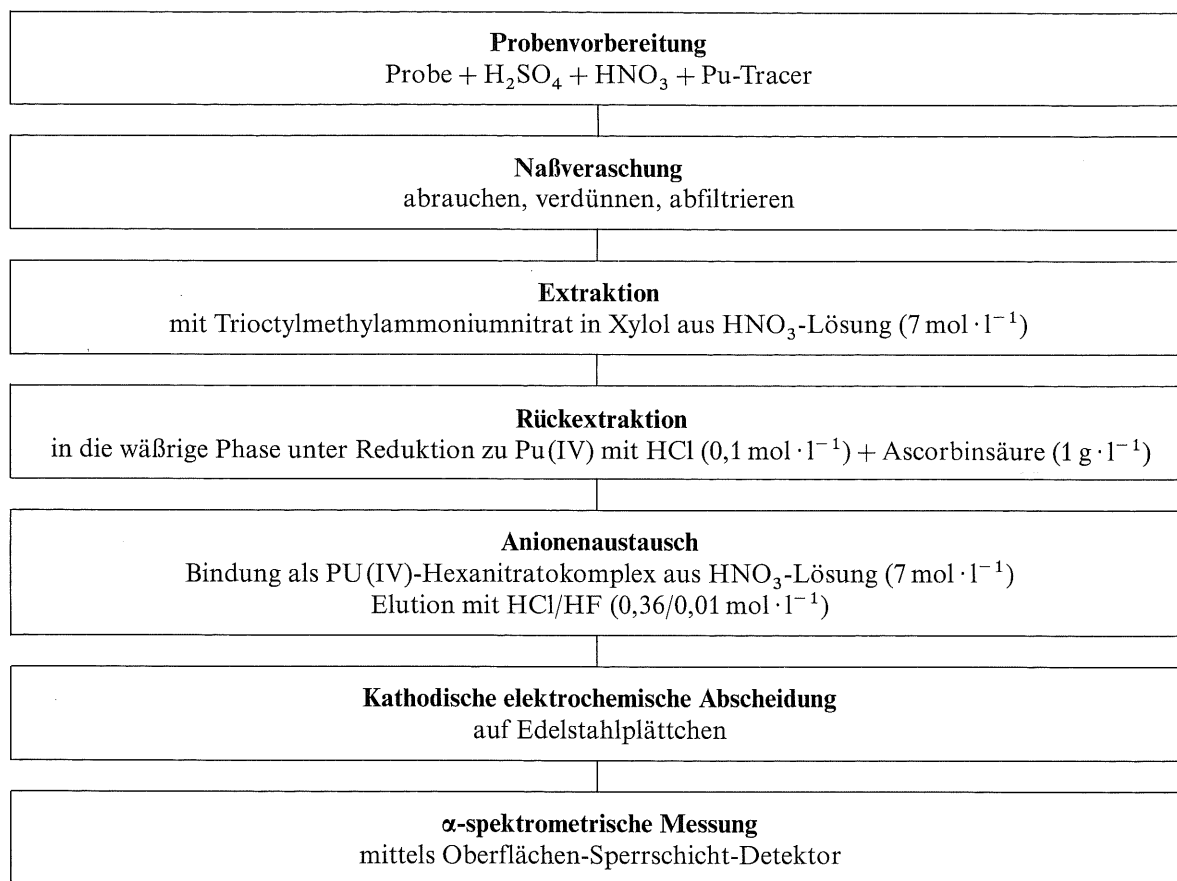


Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von Plutoniumisotopen im Trinkwasser

Pu-239 + Pu-240 liegt und somit ein störender Einfluß der Pu-236-Linie infolge von Tailing-Effekten ausgeschlossen werden kann.

Pu-236 enthält als Verunreinigung häufig Pu-238 in geringer Aktivitätskonzentration, dessen Anteil bei der Ermittlung des Pu-238-Gehaltes der Probe gegebenenfalls rechnerisch korrigiert werden muß.

3.2 Probenvorbereitung

Die Probe wird mit etwa 0,3 Bq Pu-236-Tracer, 5 ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 10 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt, eingedampft und bis zur Trockene abgeraucht. Der abgekühlte Rückstand wird mit 2 ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 5 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und erneut zur Trockene abgeraucht. Dieser Schritt ist so oft zu wiederholen, bis der Rückstand keine organischen Bestandteile mehr enthält. Die Weiterverarbeitung erfolgt nach H- α -SPEKT-AWASS-03.

4 Messung der Aktivität

Zur Messung der Aktivität wird auf die Vorschrift H- α -SPEKT-AWASS-03 verwiesen.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration der einzelnen Plutoniumisotope c_r erfolgt nach Gleichung (1):

$$c_r = \frac{\varphi_A}{V \cdot \eta \cdot p_{\alpha r}} \cdot (R_b - R_o) \quad (1)$$

Darin bedeuten:

c_r = Aktivitätskonzentration des Pu-Isotops r in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$

φ_A = Kalibrierfaktor in $\text{Bq} \cdot \text{s}$

V = eingesetztes Probenvolumen in l

η = chemische Ausbeute; Zahl < 1

$p_{\alpha r}$ = Emissionswahrscheinlichkeit der α -Strahlung des Nuklids r

R_b = Bruttozählrate im Bereich der Linie bei E_α in s^{-1}

R_o = Mittlere Nulleffektzählrate im Bereich der Linienfußbreite bei E_α in s^{-1}

5.1 Rechenbeispiel

Bei der Bestimmung des Plutoniumgehaltes einer Wasserprobe liegen folgende Daten vor (konstruiertes Beispiel):

$\varphi_A = 5,46 \text{ Bq} \cdot \text{s}$

$\eta = 0,581 \text{ (58,1 \%)}$

$V = 5 \text{ l}$

$p_{\alpha r} = 1,0$

$t_m = 72\,370 \text{ s}$

$R_o = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ im Bereich der Pu-238-Linie

$R_o = 8,83 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ im Bereich der Pu-239 + Pu-240-Linie

$R_b = 1,603 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ im Bereich der Pu-238-Linie

$R_b = 5,11 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ im Bereich der Pu-239 + Pu-240-Linie

$R_n = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ im Bereich der Pu-238-Linie

$R_n = 4,23 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ im Bereich der Pu-239 + Pu-240-Linie

Damit ergeben sich für die Pu-Isotope nach Gleichung (1) folgende hypothetischen Aktivitätskonzentrationswerte:

$c_{\text{Pu-238}} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$

$c_{\text{Pu-239 + Pu-240}} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Fehlerbetrachtung wird auf die Vorschrift H- α -SPEKT-AWASS-03, Abschnitt 5.2, verwiesen.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen G wird auf das Kapitel IV.5, Gleichung 2.4 der Meßanleitungen und die Vorschrift H- α -SPEKT-AWASS-03 verwiesen. Bei einer Meß-

zeit des Nulleffektes und der Probe von $t_0 = 84\,600$ s, einem Wert von $k = 4,65$ ($k_{1-\alpha} = 3,00$ und $k_{1-\beta} = 1,65$), einem Probevolumen von 5 l Trinkwasser und einer chemischen Ausbeute von 58 % entsprechend den Bedingungen im Beispiel in Abschnitt 5.1 erhält man für die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentrationen nach Gleichung (2)

$$g = \frac{G}{V \cdot \eta} \quad (2)$$

Werte von $g = 0,6 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$ bzw. $0,5 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$ für die Plutoniumisotope Pu-238 bzw. Pu-239 + Pu-240.

Die in den Meßprogrammen nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (StrVG) geforderte Nachweisgrenze für Trinkwasser von $10 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$ kann unter sonst gleichen Bedingungen bei der Aufarbeitung von etwa 0,5 Liter Trinkwasser erreicht werden.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

Die für dieses Verfahren benötigten Chemikalien und Geräte sind in der Vorschrift H- α -SPEKT-AWASS-03, Abschnitt 7 aufgeführt.

Literatur

Auf Literatur wird in der Vorschrift H- α -SPEKT-AWASS-03 verwiesen.