

# Bestimmung von Kupfer, Mangan und Kobalt in Uranlösung mittels Neutronenaktivierung\*

Von

**H. Marchart** und **F. Hecht**

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 6. März 1964)

ppm-Gehalte an Cu, Mn und Co in Uranlösung (50 mg U/ml) wurden durch Neutronenaktivierung bestimmt; Uran wurde vor der Bestrahlung durch *TBP*-Extraktion abgetrennt. Das Gemisch der Gammaaktivitäten wurde durch Vielkanal-Impulshöhenanalyse aufgetrennt. Die Ergebnisse von je 10 bzw. 13 Parallelbestimmungen zeigen, daß die Methode für Routineanalysen in einem Reaktorbetrieb geeignet ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Rahmen des 2. Internationalen Vergleiches Analytischer Methoden\*\* angestellt, der 1963 von der International Atomic Energy Agency (IAEA) veranstaltet worden ist. In diesem Fall sollte die Methode der Aktivierung mit thermischen Neutronen geprüft werden hinsichtlich ihrer Eignung zur Bestimmung von Cu, Mn und Co im ppm-Bereich neben Uran in 5000fachem Überschuß.

## Lösungen und Reagentien

Die Uranstammlösung wurde von der IAEA beigestellt\*\*\* und enthielt neben 50 mg U/ml („nuklearrein“) folgende Zusätze:

---

\* Herrn Prof. Dr. *Erich Hayek* mit besten Glückwünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Es handelte sich um die Bestimmung von Spurenelementen in Uran, das für die Herstellung von Kernbrennstoffelementen verwendet werden soll („Second International Comparison of Analytical Methods“).

\*\*\* Den Herren Dr. *G. B. Cook* und Dr. *L. Kosta*, IAEA-Laboratorium, Seibersdorf, sei an dieser Stelle für die Bereitstellung der Uranlösungen herzlich gedankt.

B	0,1— 1 ppm (d. i. $\mu\text{g/ml}$ )
Cd	0,1— 1 ppm
Cu	2 —10 ppm
Co	2 —10 ppm
Mn	2 —10 ppm
Cr	2 —10 ppm
Mo	2 —10 ppm
Fe	10 —50 ppm
Ni	10 —50 ppm

Weiters wurde eine Uranlösung gleicher Konzentration, aber ohne Spurenzusätze, als Vergleichslösung verwendet. Die chemische Vorbehandlung wurde durchwegs mit „p. a.“ Reagentien und „puriss.“ Lösungsmitteln ausgeführt.

### Entstehende Radionuklide; störende Nuklide

Tab. 1 gibt Auskunft über die aus Cu, Mn und Co entstehenden Aktivitäten<sup>1, 2, 3</sup>. Wegen der hohen Einfangquerschnitte für thermische

Tabelle 1. Aus Cu, Mn und Co durch Neutroneneinfang entstehende Radionuklide

Element	Kernreaktion	$\sigma^*$ (barn)	gebildetes Radionuklid	Halbwerts- zeit	Aktivität ** $\mu\text{C}/\mu\text{g}$
Cu	(n, $\gamma$ )	4,3	$^{64}\text{Cu}$	12,8 Stdn.	0,41
	(n, $\gamma$ )	1,8	$^{66}\text{Cu}$	5,1 min.	1,43
	(n, $\alpha$ )	$0,72 \cdot 10^{-3}$	$^{60}\text{Co}$	5,2 a	$19,3 \cdot 10^{-9}$
Mn	(n, $\gamma$ )	13,3	$^{56}\text{Mn}$	2,58 Stdn.	9,31
	(n, 2 n)	$0,05 \cdot 10^{-3}$	$^{54}\text{Mn}$	278 d	$15,4 \cdot 10^{-9}$
Co	(n, $\gamma$ )	16	$^{60\text{m}}\text{Co}$	10,5 min.	43,4
	(n, $\gamma$ )	20	$^{60}\text{Co}$	5,2 a	$0,84 \cdot 10^{-3}$
	(n, p)	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$^{59}\text{Fe}$	45 d	$10,1 \cdot 10^{-6}$
	(n, $\alpha$ )	$0,14 \cdot 10^{-3}$	$^{56}\text{Mn}$	2,58 Stdn.	$0,09 \cdot 10^{-3}$

\* Thermischer Aktivierungsquerschnitt bzw. effektiver Wirkungsquerschnitt für Spaltneutronen.

\*\* Für 1stdg. Bestrahlung bei  $10^{13}\text{n cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$ .

Neutronen kommen für die Analyse in erster Linie (n,  $\gamma$ )-Produkte in Frage, wobei es zweckmäßig war, die Aktivitäten von  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{56}\text{Mn}$  und  $^{60}\text{Co}$  zu messen, deren Halbwertszeiten genügend Zeit für den Transport vom Reaktorzentrum Seibersdorf der SGAE\* in unser Institut ließen. Obwohl die durch (n,  $\alpha$ )- und (n, p)-Reaktion entstehenden Aktivitäten

\* Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie Ges. m. b. H.

<sup>1</sup> F. Baumgärtner, Kerntechnik 3, 357 (1961).

<sup>2</sup> D. Strominger, J. M. Hollander und G. T. Seaborg, Rev. Mod. Physics 30, 585 (1958).

<sup>3</sup> D. J. Hughes und R. B. Schwartz, Brookhaven Nat. Lab., New York, 1958.

wegen der kleinen Einfangquerschnitte meist um Größenordnungen unter den (n,  $\gamma$ )-Aktivitäten liegen, müssen sie doch in einigen Fällen berücksichtigt werden. Die möglichen störenden Beiträge der übrigen Spuren in der Analysenlösung bei Messung der Gammaaktivität der erwähnten drei Nuklide seien kurz diskutiert:

a)  $^{64}\text{Cu}$ : Stören konnte unter Umständen  $^{115}\text{Cd}$  (Einfangquerschnitt: 1,1 barn), dessen wichtigster  $\gamma$ -Übergang bei 0,52 MeV liegt, doch zeigte die Rechnung, daß die  $^{115}\text{Cd}$ -Aktivität nach 12 Stunden noch immer weniger als 1% der  $^{64}\text{Cu}$ -Aktivität ausmachen würde. Die übrigen Nuklide\*\* sind so kurzlebig, daß sie abklingen gelassen werden konnten, oder besitzen  $\gamma$ -Übergänge in Energiebereichen, die eine Diskrimination von  $^{64}\text{Cu}$  zuließen.

b)  $^{56}\text{Mn}$ : Neben der  $^{56}\text{Mn}$ -Aktivität durch (n,  $\gamma$ )-Reaktion aus  $^{55}\text{Mn}$  wird  $^{56}\text{Mn}$  auch durch (n,  $\alpha$ ) aus  $^{59}\text{Co}$  sowie durch (n, p) aus  $^{56}\text{Fe}$  gebildet. Die zugehörigen Einfangquerschnitte für Reaktorneutronen von 0,14 bzw. 0,44 Millibarn (mb) sind jedoch gegenüber dem thermischen (n,  $\gamma$ )-Querschnitt des  $^{55}\text{Mn}$  (13,3 barn) zu vernachlässigen.

Eine Störungsmöglichkeit ergab sich aber durch die (n, p)-Reaktion des  $^{58}\text{Ni}$ , da das entstehende  $^{58}\text{Co}$  mit seinem  $\gamma$ -Übergang bei 0,81 MeV nicht vom 0,85 MeV-Peak des  $^{56}\text{Mn}$  diskriminierbar ist. Es war daher angezeigt, die Messungen innerhalb von längstens 24 Stunden nach der Aktivierung auszuführen, um das Verhältnis  $^{56}\text{Mn}$ :  $^{58}\text{Co}$  noch groß zu halten.

c)  $^{60}\text{Co}$ : Auch hier war eine (n,  $\alpha$ )-Reaktion zu berücksichtigen, nämlich die des  $^{63}\text{Cu}$ ; diese Störung war aber ebenfalls wegen des kleinen Reaktionsquerschnittes (0,72 mb) vernachlässigbar. Nicht zu vernachlässigen war jedoch  $^{59}\text{Fe}$  aus der (n, p)-Reaktion des  $^{59}\text{Co}$ . Diese Aktivität konnte stören, da die  $\gamma$ -Übergänge des  $^{59}\text{Fe}$  bei 1,10 und 1,29 MeV in den Bereich der  $^{60}\text{Co}$ -Peaks (1,17, 1,33 MeV) fallen. Rechnungsmäßig muß aber nach zwei Wochen „Auskühlen“ diese Aktivität auf weniger als 1% der  $^{60}\text{Co}$ -Aktivität abgefallen sein. Außerdem würde in den Eichproben die gleiche Aktivität auftreten, so daß der Fehler kompensiert wäre.

Es mußte jedoch — wegen des Fe-Überschusses — die  $^{59}\text{Fe}$ -Aktivität aus der (n,  $\gamma$ )-Reaktion stören. Innerhalb der vorgegebenen Konzentrationsbereiche hätte diese Aktivität im ungünstigsten Fall 18% der  $^{60}\text{Co}$ -Aktivität betragen können. Es war daher nötig, trotz 24tägiger Auskühlzeit ein  $^{59}\text{Fe}$ -Spektrum vom Gammaskpektrum der Proben zu subtrahieren, um diese Störung auszuschalten.

Von vornherein war offenkundig, daß die Spaltproduktaktivitäten die Einfangaktivitäten um mehrere Größenordnungen übertreffen würden.

\*\* Es entstehen etwa 40 Radionuklide.

Besonders die Spaltprodukte  $^{103}\text{Ru}$  und  $^{95}\text{Zr}$  sowie dessen Tochter  $^{95}\text{Nb}$  sind — wie die Praxis der Aufarbeitung von Kernbrennstoff gezeigt hat<sup>4</sup> — nur mit Schwierigkeiten quantitativ abtrennbar. Gerade diese Nuklide hätten mit ihren Übergängen bei 0,49 bzw. 0,72, 0,75 und 0,76 MeV gestört. Es war daher am zweckmäßigsten, das Uran vor der Bestrahlung abzutrennen, wenn dies auch den Verzicht auf den großen Vorteil der Aktivierungsanalyse, nämlich die Sicherheit gegen Spureneinschleppung, bedeutete. In Anbetracht des hohen Urangehaltes der Lösung und der Tatsache, daß die zu bestimmenden Elemente sehr kleine Verteilungskoeffizienten mit Tributylphosphat (*TBP*) besitzen<sup>5</sup>, war die Flüssigextraktion des Urans mit *TBP* die Methode der Wahl.

#### Chemische Vorbehandlung

100 ml der Uranlösung wurden mit  $\text{HNO}_3$  bis zu 6n Konzentration versetzt, wo Uran seinen maximalen Verteilungskoeffizienten gegen *TBP* besitzt<sup>5</sup>. Hierauf wurde 5mal mit je 50 ml *TBP*-Lösung (35 Vol% in  $\text{CCl}_4$ ) ausgeschüttelt.

Um die Einschleppung von Spuren aus dem Laborstaub möglichst klein zu halten, wurden sämtliche Vorarbeiten in einer Glove box ausgeführt.

Bei früheren aktivierungsanalytischen Arbeiten am Seibersdorfer Reaktor ASTRA hatten wir die Erfahrung gemacht<sup>6</sup>, daß es wegen der starken Inhomogenität des Neutronenflusses im Reaktorcore schwierig ist, eine größere Anzahl von Proben einer gleichmäßigen Bestrahlungsdosis auszusetzen. Diese Schwierigkeit wird um so größer, je exzentrischer die Bestrahlungsposition liegt und je größer das Probenvolumen ist. Wir strebten daher an, eine möglichst große Anzahl von Proben auf engstem Raum zu aktivieren. Zu diesem Zweck wurde die von Uran befreite Lösung in Beziehung auf die Ausgangskonzentration im Verhältnis 10 : 1 eingedampft. Für jede Bestimmung wurde von dieser Lösung 0,1 ml auf ein Filterpapierscheibchen von 1 cm Durchmesser aufpipettiert und unter einer Infrarotlampe eingedunstet. Die Scheibchen waren aus quantitativem Filterpapier (Schleicher & Schüll Nr. 2043-Weißband) ausgestanzt, dann zur Reinigung in einem Büchnertrichter mit 6n HCl und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und hierauf mit Aceton getrocknet worden. Die trockenen Proben wurden in einem Polyäthylenröhrchen übereinandergeschichtet, wobei zwischen je zwei Proben ein Scheibchen Polyäthylenfolie eingelegt wurde. Den Proben wurden jeweils eine Anzahl Standards und Blindproben beigegeben. Insgesamt konnten etwa 20 Proben im Kubikzentimeter untergebracht werden.

#### Bestrahlung

Die Polyäthylenkapsel wurde, in einen Aluminiumbehälter eingeschweißt, im Core des Reaktors ASTRA der SGAE aktiviert. Die Cu- und Mn-Proben wurden 2 Stunden bei einem thermischen Fluß von  $6 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  bestrahlt, die Co-Proben 7 Stunden bei  $1,3 \cdot 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ .

<sup>4</sup> J. F. Flagg, Chemical Processing of Reactor Fuels, S. 236. Acad. Press, 1961.

<sup>5</sup> T. Ishimori und K. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan **33**, 1443 (1960).

<sup>6</sup> H. Marchart, F. Hecht, L. Wettewnik und E. Plöckinger, Radex-Rundschau **1964**, 55.

## Aktivitätsbestimmung und Auswertung

Die aktiven Probeschleibchen wurden „auskühlen“ gelassen, und zwar 15 Stunden für die Cu- und Mn-Bestimmung, jedoch 24 Tage bei den Co-Proben. Die Scheibchen wurden auf Klebefolie gelegt, eine zweite Folie darübergeklebt, womit sie meßfertig waren. Für die Co-Bestimmung mußten die Proben schon vor dem Abkühlen meßfertig gemacht werden, da das Filterpapier unter dem Einfluß der  $\text{HNO}_3$  und der intensiven Gammastrahlung hydrolysiert, so daß man nach einigen Tagen die Proben nicht mehr aus der Bestrahlungskapsel herausnehmen kann, ohne sie zu beschädigen. Bei der Aktivitätsbestimmung wurde die Gammastrahlung gemessen, da hierbei die Energiediskrimination am bequemsten durchführbar war. Wir verwendeten eine Szintillationssonde mit einem  $3 \times 3$ -NaJ(Tl)-Kristall. Das Aktivitäts-gemisch wurde mittels eines 512-Kanal-Impulshöhenanalysators, Nuclear Data ND 120\*, aufgelöst. Ausgewertet wurden folgende Peaks:

$^{64}\text{Cu}$ : 0,51 MeV

$^{56}\text{Mn}$ : 0,845 MeV

$^{60}\text{Co}$ : 1,173 und 1,333 MeV.

Die Fläche der Peaks über dem Comptonhintergrund diente beim Vergleich mit Eichproben als Konzentrationsmaß. Wegen des Aktivitätsabfalles während der Messung wurden die Peakflächen von  $^{64}\text{Cu}$  und  $^{56}\text{Mn}$  auf den Zeitpunkt der ersten Messung zurückgerechnet.

Um die Fehler auszuschalten, die durch das Vorhandensein geringer Spaltungsprodukt-Aktivitäten entstehen konnten, wurde jeweils das Spektrum der Blindprobe (jener Lösung, die nur Uran enthalten hatte) aufgenommen und im Probenspektrum die Photopeaks des  $^{60}\text{Co}$  durch Subtraktion eines der störenden Aktivität äquivalenten  $^{59}\text{Fe}$ -Spektrums korrigiert. Bei den Cu- und Mn-Bestimmungen wurden die Meßwerte durch Aufnahme der Abklingkurven auf radiochemische Reinheit geprüft. Beim 0,51 MeV-Peak des  $^{64}\text{Cu}$  zeigte sich dabei, daß eine Fremdaktivität vorhanden war. Aus dem Gamma-spektrum der Blindproben und der Abklingkurve der Störaktivität konnte ermittelt werden, daß es sich um  $^{76}\text{As}$  handelte. Es war offenbar während der chemischen Abtrennung des Urans und der Lagerung aus dem Geräte-glas, mit dem die Probelösungen in Kontakt waren, spurenweise Arsen aufgenommen worden, das wegen des hohen thermischen Einfangquerschnittes des  $^{75}\text{As}$  zur Bildung der störenden Aktivität führte.

## Näherungsverfahren zur Auflösung von Gemischen zweier Nuklide mit wenig unterschiedlicher Halbwertszeit

Gemische zweier Aktivitäten lassen sich meßtechnisch verhältnismäßig leicht auflösen, wenn die beiden Nuklide hinsichtlich der Art und Energie der emittierten Strahlung verschieden sind. Wo meßtechnische Auflösung nicht mehr in Frage kommt, kann man das Gemisch abklingen lassen und den Anteil der Aktivitäten durch die bekannte Methode des „Abschalens“ der Abklingkurve bestimmen. Abgesehen davon, daß die Aufnahme einer vollständigen Abklingkurve zeitraubend ist, führt be-

\* Dem Österreichischen Forschungsrat danken wir hiermit, daß er uns dieses Instrument zur Verfügung gestellt hat.

kanntlich diese Methode nicht zum Ziel, wenn sich die beiden Strahler bezüglich ihrer Halbwertszeit nicht ausreichend unterscheiden. Beim 0,51 MeV-Peak des  $^{64}\text{Cu}$  störte ein Nuklid mit einem  $\gamma$ -Übergang von 0,549 MeV, so daß trotz der ausgezeichneten Auflösungsfähigkeit der verwendeten Szintillationssonde (7,5% für  $^{137}\text{Cs}$ ) die Peaks meßtechnisch nicht trennbar waren. Die Halbwertszeit des  $^{76}\text{As}$  von 26,8 Stdn. gestattete es nicht, die Abklingkurve „abzuschälen“, so daß wir zu einem rechnerischen Näherungsverfahren griffen, dessen Prinzip im folgenden beschrieben sei:

Ausgegangen wird von zwei Messungen der Gesamtaktivität, die in einem Zeitabstand  $t$  voneinander durchgeführt werden. Diese zwei Meßwerte werden mit  $C_0$  und  $C_t$  bezeichnet. Für die Teilaktivitäten  $A$ ,  $B$  gilt bekanntlich:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda_A t} \text{ bzw. } B_t = B_0 e^{-\lambda_B t}, \quad (1) \quad (2)$$

wobei  $A_0, B_0$  Teilaktivitäten  $A, B$  zum Zeitpunkt 0

$A_t, B_t$  Teilaktivitäten  $A, B$  zum Zeitpunkt  $t$

$\lambda_A, \lambda_B$  die entsprechenden Zerfallskonstanten sind.

Als nullte Näherung wird gesetzt:

$${}^0A_0 = C_0 \quad (3)$$

und

$${}^0B_0 = 0, \quad (4)$$

wobei der linke, hochgestellte Index zur Numerierung der Näherungsschritte benutzt wird.

Unter Benutzung von (1) gilt für die 1. Näherung:

$${}^1B_t = C_t - {}^0A_0 e^{-\lambda_A t}. \quad (5)$$

Aus (2) und (5) folgt:

$${}^1B_0 = \frac{C_t - {}^0A_0 e^{-\lambda_A t}}{e^{-\lambda_B t}} \quad (6)$$

und

$${}^1A_0 = C_0 - \frac{C_t - {}^0A_0 e^{-\lambda_A t}}{e^{-\lambda_B t}}. \quad (7)$$

Die zweite Näherung ergibt sich aus (1), (2) und (7):

$${}^2B_0 = \frac{C_t - {}^1A_0 e^{-\lambda_A t}}{e^{-\lambda_B t}} \quad (8)$$

$${}^2A_0 = C_0 - \frac{C_t - {}^1A_0 e^{-\lambda_A t}}{e^{-\lambda_B t}}. \quad (9)$$

Für die *n*te Näherung gilt:

$${}^nB_0 = \frac{C_t - {}^{n-1}A_0 e^{-\lambda_A t}}{e^{-\lambda_B t}} \quad (10)$$

und

$${}^nA_0 = C_0 - \frac{C_t - {}^{n-1}A_0 e^{-\lambda_A t}}{e^{-\lambda_B t}}. \quad (11)$$

Da die Werte von  $e^{-\lambda t}$  in jedem radiochemischen Labor tabellarisch zur Hand sind, ist die Rechnung rasch und bequem durchführbar. Die 6. und 7. Näherung für den Cu-Wert stimmten bereits auf rund 0,1% überein.

### Ergebnisse

Die Resultate der Bestimmungen sind aus Tab. 2 zu entnehmen. Für Cu und Mn wurden je 10, für Co 13 Parallelbestimmungen ausgeführt.

Tabelle 2. Ergebnisse der Bestimmungen

Kupfer		Mangan		Kobalt	
Meßwert µg/ml	Einzelfehler µg/ml	Meßwert µg/ml	Einzelfehler µg/ml	Meßwert µg/ml	Einzelfehler µg/ml
4,54	— 0,25	9,79	— 0,20	5,05	+ 0,10
5,02	+ 0,23	10,17	+ 0,18	4,91	— 0,04
4,99	+ 0,20	9,48	— 0,51	4,79	— 0,16
4,91	+ 0,12	9,61	— 0,38	5,18	+ 0,23
4,70	— 0,09	9,91	— 0,08	5,47	+ 0,52
4,80	+ 0,01	10,02	+ 0,03	5,12	+ 0,17
4,59	— 0,20	10,56	+ 0,57	4,67	— 0,28
4,69	— 0,10	9,86	— 0,13	4,94	— 0,01
4,74	— 0,05	10,12	+ 0,13	4,81	— 0,14
4,92	+ 0,13	10,42	+ 0,43	4,92	— 0,03
				4,60	— 0,35
				5,09	+ 0,14
				4,80	— 0,15

Gegeben: 5 µg/ml Cu, 9,95 µg/ml Mn, 5 µg/ml Co.

Gefunden im Mittel: 4,79 µg/ml Cu, 9,99 µg/ml Mn, 4,95 µg/ml Co.

Mittlerer Fehler der Einzelmessung: 4,17% Cu, 3,36% Mn, 4,71% Co.

Da mit Ausnahme der einfachen extraktiven Abtrennung des Urans keine naßchemischen Trennungsoptionen vorgenommen wurden, sondern das Aktivitätsgemisch instrumentell aufgegliedert wurde, kann

die Methode für Routineanalysen empfohlen werden. Es muß allerdings bemerkt werden, daß — angesichts der Tatsache, daß das Reaktorneutron ein sehr teures „Reagens“ ist — die Aktivierungsanalyse im angegebenen Konzentrationsbereich nur dann rationell einsetzbar ist, wenn damit im Reaktorzentrum eine Überkapazität an Bestrahlungsraum ausgenützt wird.

Für die Ausführung der Bestrahlungen im ASTRA-Reaktor danken wir Herrn Dipl.-Ing. *A. Burtcher* bestens.