

# **Bestimmung von Thoriumisotopen im Abwasser mit einem extraktionschromatographischen Verfahren**

H-Th-AWASS-01

Bearbeiter:

M. Beyermann  
D. Obrikat

Diese Version entspricht der Druckfassung mit den Lieferungen 1 bis 7, Stand: 1.3.2006
--

Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser,  
Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen

ISSN 1865-8725

Version Oktober 2000

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



# 21 Bestimmung von Thoriumisotopen im Abwasser mit einem extraktionschromatographischen Verfahren

## 1 Anwendbarkeit

Die Methode dient der Bestimmung der Thoriumisotope Th-232, Th-230 und Th-228 in Abwasserproben von kerntechnischen Anlagen, insbesondere bei der Überwachung von Brennelementfabriken im Rahmen der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) Anhang B (1). Sinngemäß läßt sich das Verfahren auch auf andere Wasserproben übertragen.

## 2 Probeentnahme

Nähere Angaben zur Probenauswahl und zur Probeentnahme sind der Vorschrift H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01 dieser Messanleitungen zu entnehmen. Ein Probenvolumen von etwa 0,5 Liter ist ausreichend, um die geforderte (1) Nachweisgrenze von  $0,05 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  zu erreichen und eine Doppelbestimmung nach diesem Verfahren durchzuführen. Die Wasserproben werden zur Stabilisierung mit konzentrierter Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf einen pH-Wert von etwa 1 angesäuert (etwa 10 ml Salpetersäure pro Liter Abwasser).

## 3 Analytik

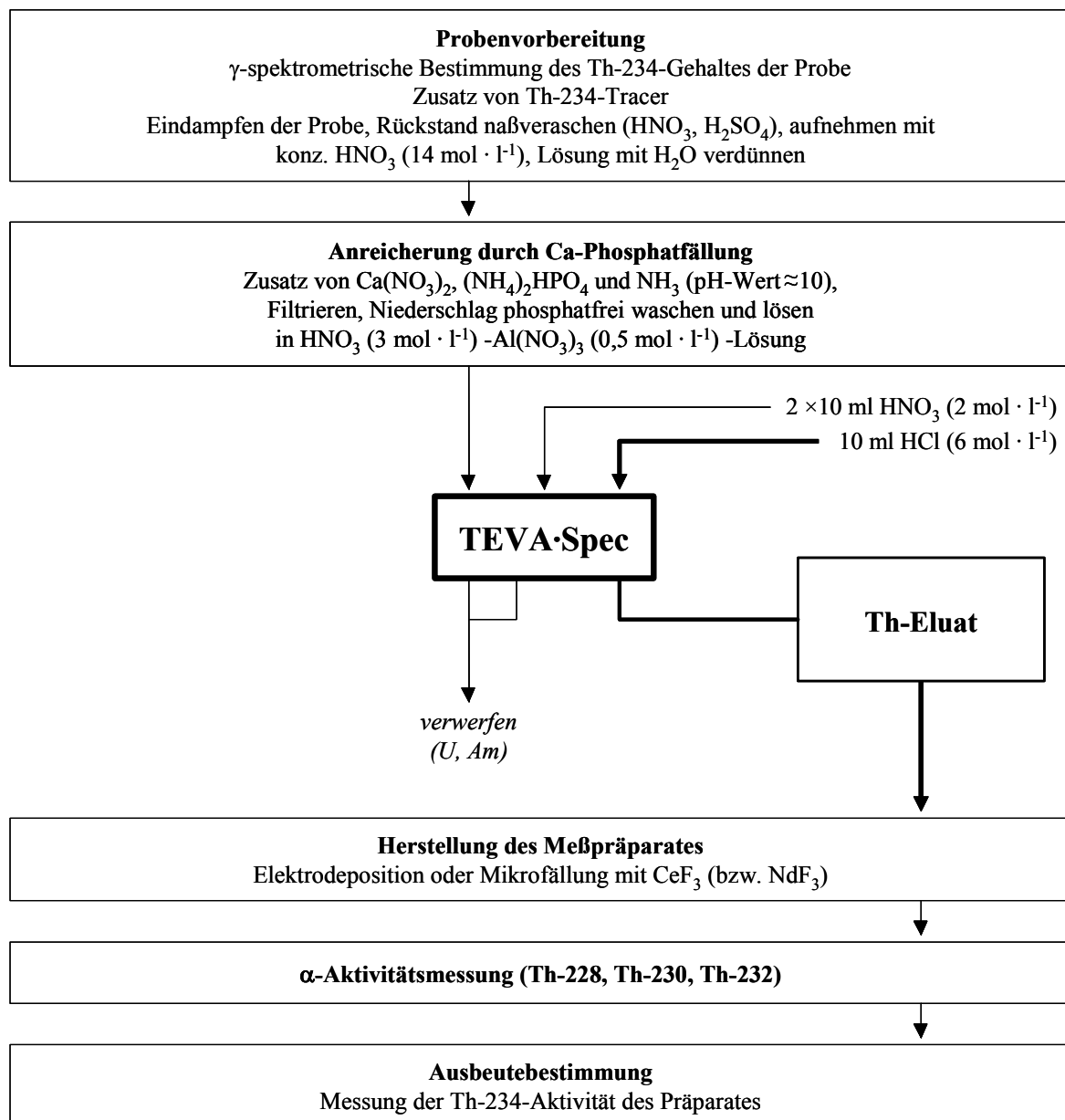
### 3.1 Prinzip der Methode

Das Verfahren beruht auf der extraktionschromatographischen Trennung der Thoriumionen von Uranisotopen und anderen Radionukliden mit speziellen Säulen (TEVA-Spec) für tetravalente Actinide (2). Das am inerten Träger gebundene spezifische Extraktionsmittel ist ein Gemisch von Trioctyl- und Tridecylmethylammoniumchlorid (Aliquat<sup>TM</sup> 336). In Abb. 1 ist das Analysenverfahren schematisch dargestellt.

Zur Anreicherung der Actiniden aus der Probenlösung wird eine Phosphatfällung durchgeführt und der Niederschlag anschließend gelöst. Diese salpetersaure Probenlösung wird über eine TEVA-Säule gegeben, um vierwertige Thoriumionen (auch Pu- und Np-Ionen, falls in der Probe enthalten) zu binden und von sechswertigen U- sowie von dreiwertigen Am- und Cm-Ionen zu trennen. Die auf der Säule zurückgehaltenen Th-Isotope werden dann mit einer salzsauren Lösung eluiert; vierwertige Pu- und Np-Ionen bleiben dabei auf der Säule (vgl. Abb. 5, Anhang).

Die Aktivitätsmessung der Thoriumisotope erfolgt  $\alpha$ -spektrometrisch. Das Messpräparat wird durch Elektrodeposition oder durch Mikrofällung mit Cerfluorid (oder Neodymfluorid) unmittelbar aus dem Eluat hergestellt.

Zur Ausbeutebestimmung der radiochemischen Trennung wird der Probe ein Th-Tracer, vorzugsweise Th-234 zugesetzt. Mit dem beschriebenen Verfahren werden in der Regel Ausbeuten von etwa 80 % erzielt.



**Abb. 1:** Schematische Darstellung des Analyseverfahrens zur Bestimmung von Th-232, Th-230 und Th-228 in Abwässern

### 3.2 Probenvorbereitung

Der Wasserprobe wird eine definierte Th-234-Aktivität zugesetzt, wobei die in der Probe bereits vorhandene Th-234-Aktivität (z. B. durch  $\gamma$ -spektrometrische Messung ermittelt) berücksichtigt werden muß. Bei einem Th-234-Aktivitätsverhältnis von Tracer/Probe von etwa 100 ist eine zuverlässige Ausbeutebestimmung möglich.

Die Wasserprobe wird nach dem Tracerzusatz bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand (ggf. mehrmals) mit 10 ml konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und 5 ml konz. Schwefelsäure ( $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) abgeraucht, um organische Bestandteile vollständig zu entfernen. Danach wird die Probe mit ca. 5 ml konz. Salpetersäure aufgenommen und unter Rühren und Zusatz von etwa 50 ml dest. Wasser in der Wärme gelöst.

**Anmerkung**

Zwei Verfahren zur Herstellung eines Th-234-Tracers sowie die erforderliche Aktivitätsbestimmung sind im Anhang dieser Vorschrift beschrieben. Prinzipiell ist auch die Verwendung anderer Thoriumisotope als Tracer möglich, wobei die  $\alpha$ -spektrometrische Messung der Th-232-, Th-230- und Th-228-Aktivitäten nicht durch das Tracernuklid selbst bzw. seine Zerfallsprodukte gestört werden darf. Ebenso ist eine zuverlässige Ausbeutebestimmung nur dann möglich, wenn die Aktivitätsmessung des Tracers nicht durch die zu bestimmenden Thoriumisotope oder deren kurzlebige Zerfallsprodukte beeinflusst wird. Th-234 als  $\beta$ -Strahler erfüllt diese Forderungen. Die Alpha-Energien und Emissionswahrscheinlichkeiten anderer relevanter Thoriumisotope sind in Kapitel IV.6 dieser Messanleitungen angegeben.

**3.3 Radiochemische Trennung**

**3.3.1** Zur Probenlösung werden einige Tropfen Phenolphthalein-Lösung, 0,5 ml Calciumnitrat-Lösung ( $1,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und 2 ml Ammoniumhydrogenphosphat-Lösung ( $3,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zugesetzt.

**3.3.2** In der Wärme und unter Rühren wird tropfenweise konz. Ammoniak-Lösung ( $13,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bis zum Indikatorumschlag nach rot (pH-Wert 9 bis 10) zugesetzt, dabei fällt der Phosphatniederschlag aus. Nach weiteren 5 Minuten Rühren wird das Becherglas mit einem Uhrglas abgedeckt und ca. 2 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen, damit sich der voluminöse Niederschlag absetzt.

**3.3.3** Der Niederschlag wird über ein Weißbandfilter abfiltriert und zweimal mit etwa 10 ml dest. Wasser gewaschen. Anschließend wird ein sauberes Becherglas als Vorlage verwendet und der Niederschlag mit 15 bis 20 ml einer Salpetersäure ( $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )-Aluminiumnitrat ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )-Lösung gelöst (Filter dabei sorgfältig ausspülen).

**3.3.4** Eine TEVA-Säule (2 ml Säulenbettvolumen, 0,7 g Harz) wird mit 5 ml einer Salpetersäure ( $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )-Aluminiumnitrat ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )-Lösung konditioniert.

**3.3.5** Die Probenlösung aus Schritt 3.3.3 wird über die konditionierte Säule gegeben, vierwertige Th-, Pu- und Np-Ionen werden dabei aus der Probenlösung extrahiert und am Träger zurückgehalten. Das Becherglas wird mit 10 ml Salpetersäure ( $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) ausgespült und diese Lösung nach dem Durchlauf der Probenlösung über die Säule gegeben. Um vorhandene Uranisotope vollständig von der Säule zu entfernen, wird nochmals mit 10 ml Salpetersäure ( $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen. Der Probendurchlauf sowie das Spül- und Waschwasser werden verworfen.

**3.3.6** Die am Träger gebundenen Thoriumionen werden mit 10 ml Salzsäure ( $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) eluiert; dazu wird ein sauberes Becherglas oder LSC-Messfläschchen als Vorlage verwendet. Das Eluat wird zur Alpha-Aktivitätsmessung weiterverarbeitet.

**Hinweis**

Um die chemische Ausbeute der Trennung sofort einzuschätzen, wird das Eluat mit einem Flüssigszintillationsspektrometer gemessen. Innerhalb von wenigen Minuten hat sich das radioaktive Gleichgewicht zwischen Th-234 und dem kurzlebigen Tochternuklid Pa-234m (Halbwertszeit 1,17 Minuten) eingestellt. Der hochenergetische Betastrahler Pa-234m mit einer maximalen  $\beta$ -Energie von 2,28 MeV verursacht im lichtdurchlässigen Medium Cerenkov-Strahlung, die ohne Zusatz eines Szintillatorcocktails gemessen werden kann. Ein typisches Cerenkov-Spektrum ist in Abb. 4 (Anhang) dargestellt.

**3.3.7** Die Säule wird zur Aufbewahrung mit 5 ml Salpetersäure ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen und mit wenig Lösungsmittelüberstand verschlossen stehengelassen.

### **Anmerkung**

Die TEVA-Säule kann mehrmals verwendet werden. Falls gebundene Pu- und Np-Ionen entfernt werden müssen, wird das Harz vor der Aufbewahrung der Säule mit 20 ml Salzsäure ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen.

**3.3.8** Zur Herstellung eines Messpräparates sind zwei Varianten möglich. Entweder wird das Eluat weiterverarbeitet, um Thorium als Hydroxid elektrochemisch auf einem Edelstahlplättchen abzuscheiden oder Thoriumfluorid wird unmittelbar aus dem Eluat zusammen mit Cerfluorid (oder Neodymfluorid) gefällt.

**3.3.9** Das Stahlplättchen mit abgeschiedenem  $\text{Th}(\text{OH})_4$  oder mit  $\text{ThF}_4$ -Niederschlag auf dem Filter wird  $\alpha$ -spektrometrisch gemessen. Zur Ausbeutekontrolle wird anschließend die Aktivität des Th-234 bestimmt. Dies erfolgt entweder durch direkte  $\gamma$ -spektrometrische Messung des Stahlplättchens oder durch LSC-Messung der Cerenkov-Strahlung des Pa-234m, nachdem die abgeschiedene  $\text{Th}(\text{OH})_4$ -Schicht mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure vollständig vom Stahlplättchen abgelöst wurde. Die chemische Ausbeute wird als Quotient der gemessenen und der zugesetzten Th-234-Aktivität unter Berücksichtigung der Abklingzeit berechnet.

## **3.4 Herstellung des Messpräparates**

### **3.4.1 Elektrodeposition**

Das Eluat wird mit 1 ml Natriumhydrogensulfat-Lösung ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) versetzt, auf dem Sandbad bis zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 2 ml konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und 1 ml konz. Schwefelsäure ( $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) abgeraucht. Dabei werden organische Substanzen, die von der Säule gewaschen wurden, zersetzt. Der Rückstand wird in der Wärme mit 10 ml Schwefelsäure ( $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst, auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung in die Elektrolysezelle überführt. Das Probengefäß wird zweimal mit je 2 ml Schwefelsäure ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) ausgespült und die Spülwässer ebenfalls in die Zelle gegeben. Nach Zusatz von 1 ml Ammoniumoxalat-Lösung ( $0,16 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und einem Tropfen Methylrot-Lösung wird unter Rühren langsam konz. Ammoniak-Lösung ( $13,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bis zum Farbumschlag nach gelb zugesetzt. Danach wird tropfenweise Schwefelsäure ( $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bis zum Farbumschlag nach rot zugesetzt und der pH-Wert anschließend auf 2,4 bis 2,5 durch erneute Zugabe von drei Tropfen Schwefelsäure ( $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) eingestellt (pH-Wert mit Acilit-Papier prüfen). Die Thoriumisotope werden 1,5 Stunden bei 0,75 bis 1 A elektrochemisch auf dem Stahlplättchen abgeschieden. Um das Verdunsten der Lösung zu verhindern, wird die Elektrolysezelle mit einem Rundkolben abgedeckt, durch den kaltes Wasser fließt. Etwa eine Minute vor Beendigung der Elektrolyse wird 1 ml konz. Ammoniak-Lösung zugesetzt. Die Zelle wird demontiert; das Stahlplättchen wird mit dest. Wasser abgespült und anschließend durch Abspülen mit Aceton getrocknet. Das Messpräparat wird gekennzeichnet und zur  $\alpha$ -Aktivitätsmessung eingesetzt.

### **3.4.2 Mikrofällung**

Dem Eluat werden unter Rühren mit einem Glasstab 0,2 ml der Cer- bzw. Neodym-Trägerlösung und 1 ml 40 %ige Flußsäure zugesetzt. Nach etwa 30 Minuten wird mit einer

Absaugvorrichtung über ein säurebeständiges Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 µm filtriert. Das Probengefäß wird mit 5 ml dest. Wasser ausgespült und der Fluoridniederschlag mit diesem Spülwasser gewaschen. Anschließend wird mit 3 ml Ethanol nachgewaschen. Das Membranfilter wird an der Luft getrocknet und auf ein gekennzeichnetes Stahlplättchen geklebt (z. B. mit doppelseitigem Klebestreifen).

## 4 Messung der Aktivität

Zur Alpha-Aktivitätsmessung werden Si-Halbleiterdetektoren eingesetzt. Grundlegende Ausführungen zur Alpha-Spektrometrie sind dem Kapitel IV.2 dieser Messanleitungen zu entnehmen.

### 4.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Messanordnung wird mit Hilfe von Kalibrierpräparaten (z. B. U-233 und Am-241) bekannter Aktivität und vernachlässigbar kleiner Schichtdicke durchgeführt. Wichtig ist, daß die Durchmesser der aktiven Schichten des Kalibrier- und des Messpräparates identisch sind. Der Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  als Quotient der Aktivität (bei 100 %iger Emissionswahrscheinlichkeit) und der Nettozählrate ist innerhalb des relevanten Energiebereiches von 4 bis 7 MeV konstant.

Die Energiekalibrierung wird regelmäßig überprüft, z. B. mit Standardpräparaten, die mehrere Alpha-Strahler enthalten.

### 4.2 Messung

Die Messung des Präparates erfolgt in der gleichen geometrischen Anordnung, in der kalibriert wurde. Die Messzeiten betragen in der Regel mindestens 10 Stunden. Messkammer und Detektor sollten regelmäßig auf Kontamination geprüft werden, z. B. durch Nulleffektmessungen mit Blindproben.

Die Alpha-Spektren des Elektrolysepräparates und des Membranfilters aus der Analyse einer Wasserprobe (Doppelbestimmung) sind in Abb. 2 dargestellt. Die Messzeiten betragen jeweils 70000 Sekunden.

## 5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Berechnung der Aktivitätskonzentrationen der Thoriumisotope  $c_r$  in der Abwasserprobe zum Bezugsdatum erfolgt nach Gleichung (1):

$$c_r = \frac{\varphi_A \cdot (R_{br} - R_{or})}{V \cdot \eta \cdot p_\alpha} \cdot e^{\lambda_r \cdot t_A} \quad (1)$$

Darin bedeuten:

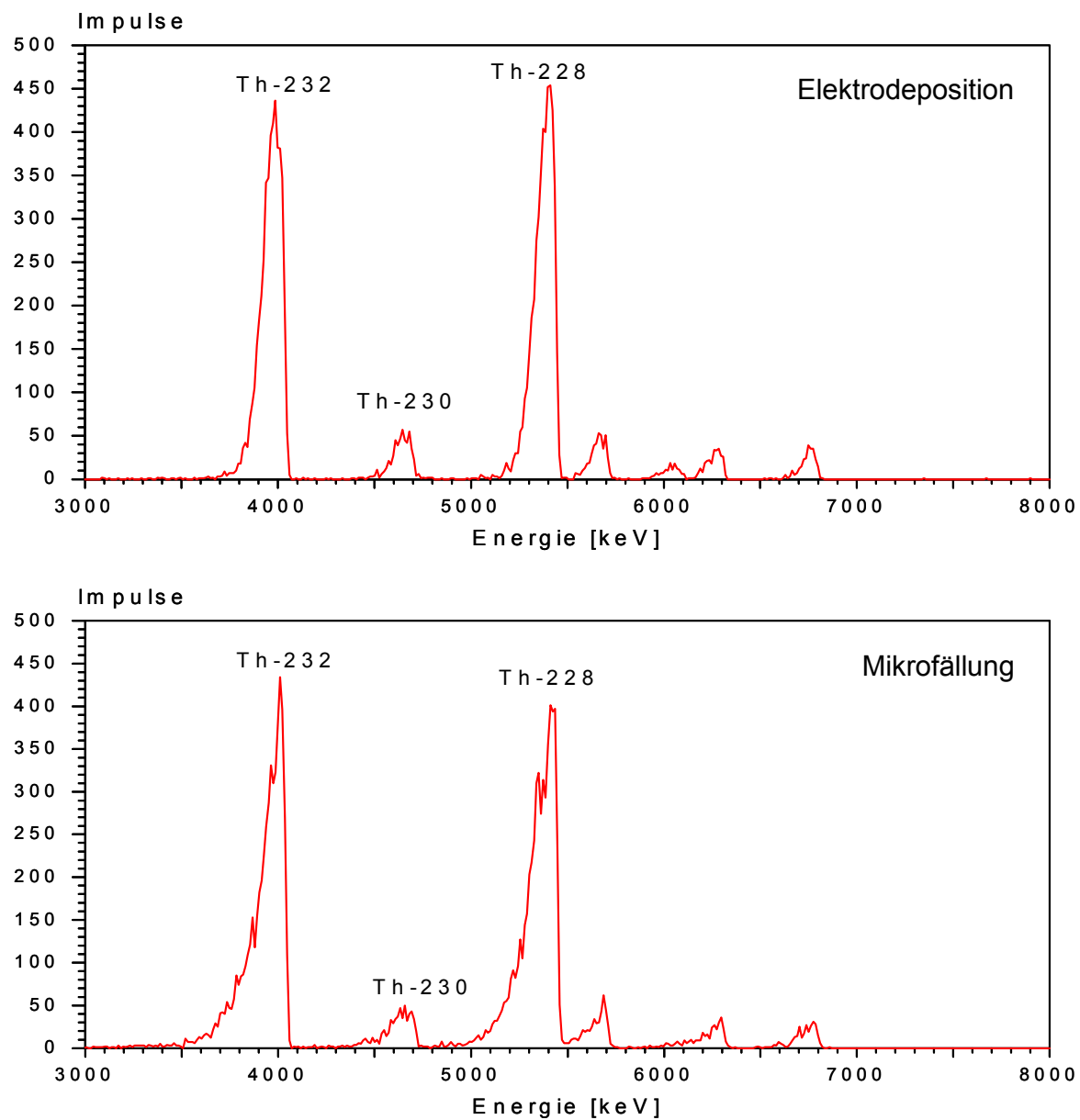
- $c_r$  = Aktivitätskonzentration des Radionuklids  $r$  in  $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
- $\varphi_A$  = Kalibrierfaktor für eine bestimmte Messgeometrie in  $\text{Bq} \cdot \text{s}$
- $p_\alpha$  = Emissionswahrscheinlichkeit für die  $\alpha$ -Strahlung der betrachteten Energie des jeweiligen Isotopes

- $R_{br}$  = Bruttozählrate bei der Hauptenergie der  $\alpha$ -Strahlung des Radionuklids  $r$  in  $s^{-1}$
- $R_{or}$  = Nulleffektzählrate im Bereich der Linienfußbreite bei  $E_\alpha$  in  $s^{-1}$
- $V$  = eingesetztes Probenvolumen in l
- $\eta$  = chemische Ausbeute (siehe Gleichung 2)
- $\lambda_r$  = Zerfallskonstante des Th-Isotopes in  $s^{-1}$
- $t_A$  = Zeitspanne zwischen der Messung und dem Bezugsdatum der Probe in s

**Anmerkung**

Eine Zerfallszeitkorrektur für die Berechnung der Aktivitätskonzentration der Abwasserprobe zum Bezugsdatum ist nur beim Th-228 (Halbwertszeit 1,913 Jahre,  $\lambda_{Th-228} = 1,15 \cdot 10^{-8} s^{-1}$ ) erforderlich.

Die Berücksichtigung der Emissionswahrscheinlichkeit  $p_\alpha$  ist nur bei den Thoriumisotopen Th-227 und Th-229 von Bedeutung.



**Abb. 2:** Alpha-Spektren unterschiedlicher Messpräparate einer Wasserprobe



Die chemische Ausbeute der Thoriumbestimmung wird unter Berücksichtigung der Abklingzeit aus dem Quotienten der im Anschluß an die  $\alpha$ -Aktivitätsmessung ermittelten und der als Tracer zugesetzten Th-234-Aktivität nach Gleichung (2) berechnet:

$$\eta = \frac{\varphi \cdot (R_b - R_o)}{A_{Tr} \cdot e^{-\lambda_{Th-234} \cdot t_B}} \quad (2)$$

Darin bedeuten für die  $\gamma$ -spektrometrische bzw. für die LSC-Messung der Th-234-Aktivität (vgl. Punkt 3 und 4 im Anhang):

- $\varphi$  = Kalibrierfaktor in Bq · s
- $R_b$  = gemessene Bruttozählrate der Probe in  $s^{-1}$
- $R_o$  = Nulleffektzählrate in  $s^{-1}$
- $A_{Tr}$  = Aktivität des eingesetzten Th-234-Tracers in Bq
- $\lambda_{Th-234}$  = Zerfallskonstante des Th-234 in  $s^{-1}$  ( $3,33 \cdot 10^{-7} \cdot s^{-1}$ )
- $t_B$  = Zeitspanne zwischen der Messung und dem Bezugszeitpunkt für den Tracer in s

Die relativen Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen der zu bestimmenden Thoriumisotope werden nach Formel (3) berechnet:

$$\frac{s(c_r)}{c_r} = \sqrt{\left(\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (3)$$

Darin bedeuten:

- $\frac{s(c_r)}{c_r}$  = relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration des Th-Isotopes  $r$
- $\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}}$  = relative Standardabweichung der Nettozählrate  $R_{nr}$
- $\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}$  = relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors  $\varphi_A$
- $\frac{s(\eta)}{\eta}$  = relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute  $\eta$

Die relative Standardabweichung der Nettozählrate wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$\frac{s(R_{nr})}{R_{nr}} = \frac{1}{R_{nr}} \cdot \sqrt{\frac{R_{br}}{t_m} + \frac{R_{or}}{t_o}} \quad (4)$$

Neben den bereits definierten Symbolen sind:

- $R_{nr}$  = Nettozählrate des Thoriumisotopes in  $s^{-1}$
- $t_m$  = Messzeit des Probenpräparates in s
- $t_o$  = Messzeit des Nulleffektes in s

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors liegt erfahrungsgemäß bei 5 bis 10 %, die der chemischen Ausbeute bei etwa 10 %.

## 5.1 Rechenbeispiel

Mit den folgenden Analysenwerten einer Abwasserprobe werden die Aktivitätskonzentrationen von Th-232, Th-230 und Th-228 und die entsprechenden Standardabweichungen der Aktivitätskonzentrationen berechnet. Der  $\gamma$ -spektrometrisch bestimmte Th-234-Gehalt der Probe lag unterhalb der Nachweisgrenze von  $1,5 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ .

$$\begin{aligned} V &= 0,20 \text{ l} \\ A_{\text{Tr}} &= 52 \text{ Bq Th-234} \\ t_{\text{A}} &= 7,776 \cdot 10^6 \text{ s (90 d)} \end{aligned}$$

Ausbeutebestimmung durch Messung der Cerenkov-Strahlung des Pa-234m:

$$\begin{aligned} \varphi &= 1,53 \text{ Bq} \cdot \text{s} \\ R_{\text{o}} &= 2,8 \cdot 10^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ R_{\text{b}} &= 24,17 \text{ s}^{-1} \\ t_{\text{B}} &= 2,59 \cdot 10^5 \text{ s (3 d)} \end{aligned}$$

Alphaspektrometrie:

$$\begin{aligned} \frac{s(\varphi_{\text{A}})}{\varphi_{\text{A}}} &= 0,1; & \frac{s(\eta)}{\eta} &= 0,1 \\ \varphi_{\text{A}} &= 3,67 \text{ Bq} \cdot \text{s} \\ t_{\text{o}} &= 300000 \text{ s} \\ t_{\text{m}} &= 70000 \text{ s} \\ R_{\text{o Th-232}} &= 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \\ R_{\text{o Th-230}} &= 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \\ R_{\text{o Th-228}} &= 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ R_{\text{b Th-232}} &= 2,36 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \\ R_{\text{b Th-230}} &= 5,91 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\ R_{\text{b Th-228}} &= 2,57 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Nach den Gleichungen (1), (2), (3) und (4) ergeben sich folgende Resultate:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1,53 \cdot (24,17 - 0,28)}{52 \cdot e^{-3,33 \cdot 10^{-7} \cdot 2,59 \cdot 10^5}} = 0,766 \\ c_{\text{Th-232}} &= \frac{3,67 \cdot (2,36 \cdot 10^{-2} - 3,3 \cdot 10^{-5})}{0,2 \cdot 0,766} = 0,565 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \\ \frac{s(R_{\text{n Th-232}})}{R_{\text{n Th-232}}} &= \frac{1}{2,3567 \cdot 10^{-2}} \cdot \sqrt{\frac{2,36 \cdot 10^{-2}}{7 \cdot 10^4} + \frac{3,3 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^5}} = 0,023 \\ \frac{s(c_{\text{Th-232}})}{c_{\text{Th-232}}} &= \sqrt{0,023^2 + 0,1^2 + 0,1^2} = 0,143 \end{aligned}$$

$$c_{\text{Th-232}} = (0,565 \pm 0,081) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{Th-230}} = (0,141 \pm 0,021) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{\text{Th-228}} = (0,670 \pm 0,096) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 5.2 Fehlerbetrachtung

Allgemeine Hinweise zur Abschätzung von Unsicherheiten sowie zur Spektrenauswertung von sind dem Kapitel IV dieser Messanleitungen zu entnehmen.

Die Standardabweichungen der Analysenergebnisse liegen wie im oben angegebenen Beispiel bei 15 bis 20 %, bei niedrigen Aktivitätskonzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze bei etwa 40 %. Bei der Berechnung der Standardabweichungen werden Messunsicherheiten, die Unsicherheit des Kalibrierfaktors und die Unsicherheit der chemischen Ausbeute als Hauptbestandteile berücksichtigt. Ein zusätzlicher Beitrag bei der Berechnung der Standardabweichung der Th-230-Aktivitätskonzentration muß jedoch einbezogen werden, wenn der verwendete Th-234-Tracer mit Th-230 verunreinigt ist (siehe Verfahren zur Herstellung von Th-234-Tracer im Anhang). Die Unsicherheit der zugefügten Th-230-Aktivität wird als unabhängiger Einflußfaktor bei der Gaußschen Fehlerfortpflanzung berücksichtigt. In diesem Fall wird die Th-230-Aktivitätskonzentration der Probe nach Gleichung (5) (in Analogie zu Gleichung 1) berechnet; von der aus dem  $\alpha$ -Spektrum ermittelten Gesamtaktivität des Th-230 muß die mit dem Tracer zugefügte Aktivität subtrahiert werden.

$$c_{\text{Th-230}} = \frac{\varphi_A \cdot (R_{\text{b Th-230}} - R_{\text{n Tr}} - R_o)}{V \cdot \eta} \quad \text{mit} \quad (5)$$

$$R_{\text{n Tr}} = \frac{A_{\text{Th-230,Tr}} \cdot \eta}{\varphi_A} \quad (5a)$$

Dabei sind:

$R_{\text{b Th-230}}$  = Bruttozählrate bei der  $\alpha$ -Energie des Th-230 in  $\text{s}^{-1}$

$R_{\text{n Tr}}$  = Nettozählrate der abgeschiedenen Th-230-Aktivität, die nicht aus der Probe stammt in  $\text{s}^{-1}$

$A_{\text{Th-230,Tr}}$  = mit dem Tracer zugefügte Aktivität in Bq.

Bei Verwendung von Th-229 als Tracer kann in der Probe vorhandenes Th-230 infolge von Linienüberlagerung die Ausbeutebestimmung stören, sogar unmöglich machen. Eine Aktivitätsbestimmung von Th-230 ist dann ebenso unsicher bzw. unmöglich. Die Wiederholung der Analyse mit Th-234-Tracer ist in diesen Fällen angebracht.

Unvollständig abgetrennte Matrixbestandteile der Probe oder andere Radionuklide, z.B. Plutonium, Neptunium von mehrfach verwendeten Säulen, können zusätzliche Fehlerquellen für die Aktivitätsmessung darstellen. Eine Quantifizierung derartiger Unsicherheiten ist in der Praxis nicht möglich, die Analyse wird ggf. mit einem geringeren Probevolumen und einer neuen Säule wiederholt.

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Berechnung der Nachweisgrenzen der Aktivitäten der Thoriumisotope erfolgt bei Zeitvorwahl, kleinen Impulszahlen der Nulleffekte und unterschiedlichen Messzeiten der Proben-Messpraparate und der Nulleffekte nach Gleichung (6):

$$G_r = \frac{\varphi_A}{p_\alpha} \cdot \left[ (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \sqrt{R_{or} \cdot \left( \frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{1}{4} (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2 \cdot \left( \frac{1}{t_o} + \frac{1}{t_m} \right) \right] \quad (6)$$

mit  $p_\alpha = 1$  für Th-232, Th-230 und Th-228

Neben den bereits verwendeten Symbolen sind:

$G_r$  = Nachweisgrenze der Aktivität des jeweiligen Isotopes in Bq

$k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$  = Quantile der Standardnormalverteilung

Die Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen  $g_r$  ( $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ) werden unter Berücksichtigung des eingesetzten Probenvolumens, der chemischen Ausbeute und der Zerfallszeit zwischen dem Bezugsdatum der Probe und dem Messdatum nach Gleichung (7) berechnet, wobei die Zerfallszeitkorrektur wiederum nur für Th-228 von Bedeutung ist.

$$g_r = \frac{G_r}{V \cdot \eta} \cdot e^{\lambda_r \cdot t_A} \quad (7)$$

Mit den unter 5.1 genannten Werten und  $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$  ergeben sich folgende Nachweisgrenzen:

$$G_{\text{Th-232}} = 3,67 \left[ 4,645 \cdot \sqrt{\frac{3,3 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^5} + \frac{3,3 \cdot 10^{-5}}{7 \cdot 10^4}} + \frac{1}{4} \cdot 4,645^2 \cdot \left( \frac{1}{3 \cdot 10^5} + \frac{1}{7 \cdot 10^4} \right) \right] = 0,76 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$$

$$g_{\text{Th-232}} = \frac{0,76 \cdot 10^{-3}}{0,2 \cdot 0,77} = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$G_{\text{Th-232}} = 0,76 \text{ mBq} \quad g_{\text{Th-232}} = 4,9 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$G_{\text{Th-230}} = 0,81 \text{ mBq} \quad g_{\text{Th-230}} = 5,3 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$G_{\text{Th-228}} = 0,85 \text{ mBq} \quad g_{\text{Th-228}} = 6,0 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen bzw. loses Harz benötigt, die unter der Bezeichnung TEVA Resin erhältlich sind (Eichrom Industries Inc.).

Weiterhin sind nach Möglichkeit analysenreine Chemikalien zu verwenden:

- konz. Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$  ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )  
außerdem  $\text{HNO}_3$  -Lösungen folgender Konzentrationen:

- 6 mol · l<sup>-1</sup>** (420 ml konz. HNO<sub>3</sub> pro Liter),
  - 3 mol · l<sup>-1</sup>** (210 ml konz. HNO<sub>3</sub> pro Liter),
  - 2 mol · l<sup>-1</sup>** (140 ml konz. HNO<sub>3</sub> pro Liter),
  - 1 mol · l<sup>-1</sup>** (70 ml konz. HNO<sub>3</sub> pro Liter),
  - 0,1 mol · l<sup>-1</sup>** (7 ml konz. HNO<sub>3</sub> pro Liter)
- konz. Salzsäure, HCl (14 mol · l<sup>-1</sup>)  
und verdünnte HCl-Lösung der Konzentration :  
**6 mol · l<sup>-1</sup>** (590 ml konz. HCl pro Liter),  
**1 mol · l<sup>-1</sup>** (96 ml konz. HCl pro Liter)
  - konz. Schwefelsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (18 mol · l<sup>-1</sup>)  
und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösungen der Konzentrationen :  
**1,5 mol · l<sup>-1</sup>** (83 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro Liter),  
**0,5 mol · l<sup>-1</sup>** (28 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pro Liter)
  - 40 %ige Fluorwasserstoffsäure (23 mol · l<sup>-1</sup>)
  - 25 %ige Ammoniaklösung (13,5 mol · l<sup>-1</sup>)
  - Natriumhydrogensulfat-Lösung (0,1 mol · l<sup>-1</sup>): 12 g NaHSO<sub>4</sub> in 1 l H<sub>2</sub>O lösen
  - Methylrot-Lösung (0,5 %ig in Ethanol)
  - Phenolphthalein-Lösung (1 %ig in Ethanol)
  - Calciumnitrat-Lösung (1,2 mol · l<sup>-1</sup>): 14 g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O in 50 ml H<sub>2</sub>O lösen
  - Ammoniumhydrogenphosphat-Lösung (3,2 mol · l<sup>-1</sup>): 42,2 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> in 100 ml H<sub>2</sub>O lösen
  - HNO<sub>3</sub> (3 mol · l<sup>-1</sup>)–Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (1 mol · l<sup>-1</sup>)-Lösung: 75,0g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O in 200 ml HNO<sub>3</sub> (3 mol · l<sup>-1</sup>) lösen
  - Ammoniumoxalat-Lösung (0,16 mol · l<sup>-1</sup>): 5 g Ammoniumoxalatmonohydrat [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O] in 250 ml H<sub>2</sub>O lösen
  - Trägerlösung für die Mikrofällung mit CeF<sub>3</sub> oder NdF<sub>3</sub>  
Ce-träger: 155 mg Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O in 100 ml 1 M HCl lösen  
Neodymträger: 11,7 mg Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 100 ml 1 M HNO<sub>3</sub> lösen

## 7.2 Geräte

- Messplatz für die Alphaspektrometrie
- Elektrolysezelle und Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, Ø 25 mm, Dicke 0,3 mm)
- Vakuumabsaugvorrichtung und säurebeständige Membranfilter (Porengröße: 0,1 µm)
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

## Literatur

- (1) Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen, Anhang B: Brennelementfabriken, GMBI 1996, S.195
- (2) ACW01, Rev. 1.3a: Uranium and Thorium in Water Eichrom Industries, Inc., Analytical Procedures/UK, Januar 1995
- (3) E. P. Horwitz, M. L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S. L. Maxwell, M. R. Nelson: Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions, Analytica Chimica Acta 310 (1995) 63-78

# A n h a n g

## Verfahren zur Herstellung und Aktivitätsbestimmung des Th-234-Tracers

### 1 Ionenaustausch (Th-234-Aktivitäten von ca. $10^4$ bis $5 \cdot 10^4$ Bq)

10 g Uranylнитрат  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (58000 Bq U-238) werden in ca. 20 ml konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst. Nach vorsichtigem Zusatz (heftige Reaktion, Arbeiten unter dem Abzug, Schutzbrille tragen!) von 10 ml konz. Schwefelsäure ( $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wird die Lösung auf dem Sandbad bei mittlerer Heizstufe abgeraucht. Der Rückstand wird in 100 ml Salzsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst und diese Lösung über eine konditionierte Anionenaustauschersäule [150 g stark basisches Anionenaustauscherharz,  $\text{Cl}^-$ -Form, mit etwa 200 ml Salzsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) vorbehandelt] gegeben. Während die Uranylionen auf der Säule zurückgehalten werden, laufen die Thoriumionen mit der mobilen Phase durch. Der Durchlauf wird in einem 1-l-Becherglas aufgefangen, der abschließende Zeitpunkt wird als Bezug für die Abtrennung des Th-234 notiert. Der Anionenaustauscher wird noch zweimal mit je ca. 200 ml Salzsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen, wobei die Waschlösungen mit dem Durchlauf vereinigt werden.

#### Anmerkung

Die auf der Säule zurückgehaltenen Uranylionen werden nach der Abtrennung von Th-234 mit etwa 200 ml verdünnter Salzsäure ( $1,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) eluiert. Das Eluat wird eingedampft; der Rückstand kann nach hinreichender Wartezeit für die Nachbildung von Th-234 (vgl. Tabelle 1) erneut zur Tracerherstellung verwendet werden.

Die Thorium enthaltende Lösung wird auf dem Sandbad bis zur Trockne eingengt und der Rückstand erneut mit 10 ml konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und 5 ml konz. Schwefelsäure ( $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) naßverascht. Dieser Rückstand wird in 20 ml Salzsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst und durch einen erneuten Anionenaustausch gereinigt. Dazu wird eine kleinere Säule mit etwa 50 g Harz [stark basisches Anionenaustauscherharz,  $\text{Cl}^-$ -Form, mit etwa 50 ml Salzsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) konditioniert] verwendet. Nach dem Auftragen und Durchlaufen der Th-Lösung wird der Austauscher mit 100 ml Salzsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen. Waschlösung und Durchlauf werden vereinigt, eingedampft und der Rückstand einmal mit 10 ml konz. Salpetersäure und 5 ml konz. Schwefelsäure abgeraucht. Der verbleibende Rückstand wird in der Wärme und unter Rühren in ca. 50 ml verdünnter Salpetersäure ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst und die Lösung in einen 250-ml-Maßkolben überführt. Das Becherglas wird zweimal mit ca. 20 ml verdünnter Salpetersäure ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) ausgespült, und die Lösungen werden ebenfalls in den Maßkolben gegeben. Anschließend wird mit Salpetersäure ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bis zur Eichmarke aufgefüllt.

Die so hergestellte Th-234-Lösung kann mit Th-230 verunreinigt sein. Der Gehalt an Th-230 ist in jedem Fall vor dem Einsatz als Tracer  $\alpha$ -spektrometrisch zu ermitteln, wobei mindestens drei unabhängige Bestimmungen mit jeweils 10 ml Tracerlösung durchgeführt werden sollten. Die Th-230-Aktivität, die den Proben zusammen mit dem Th-234-Tracer zugesetzt wird, muß bei der Berechnung der Th-230-Aktivitätskonzentration der Probe und

der entsprechenden Standardabweichung (vgl. Punkt 5.2) sowie bei der Berechnung der Nachweisgrenze berücksichtigt werden.

Je nach abgewarteter Zeit für die Nachbildung von Th-234 können auf diese Weise Tracer mit Aktivitätskonzentrationen bis zu etwa  $200 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$  hergestellt werden.

Die Th-234-Aktivitätskonzentration der Tracerlösung wird entweder  $\gamma$ -spektrometrisch oder durch Messung der Cerenkov-Strahlung bestimmt.

### Anmerkung

Mit zunehmender Wiederverwendung des Uransalzes zur Th-234-Abtrennung wird die gleichzeitig ausgewaschene Th-230-Aktivität und damit die Verunreinigung der Tracerlösung geringer.

## 2 Extraktionschromatographie (Th-234-Aktivitäten von ca. 50 bis 250 Bq)

Die Tracerherstellung ist in Abb. 3 veranschaulicht. Eine Lösung mit 5 bis 20 mg Uran wird bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in 10 ml Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst. Diese Lösung wird über eine mit 5 ml Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) konditionierte TEVA-Säule gegeben, wobei Uran in Form eines Chlorokomplexes auf der Säule zurückgehalten wird und die in der Lösung enthaltenen Thoriumionen mit der durchlaufenden Salzsäure abgetrennt werden. Anschließend wird mit 10 ml Salzsäure ( $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen. Nach dem Durchlaufen der Waschlösung (Säule dabei nicht trockenlaufen lassen) wird die Säule verschlossen und zur Nachbildung von Th-234 stehengelassen (Säule kennzeichnen und Datum notieren). Die vereinigten salzsauren Lösungen werden verworfen; sie enthalten neben Th-234 auch Th-230 und weitere Radionuklide der U-238-Zerfallsreihe.

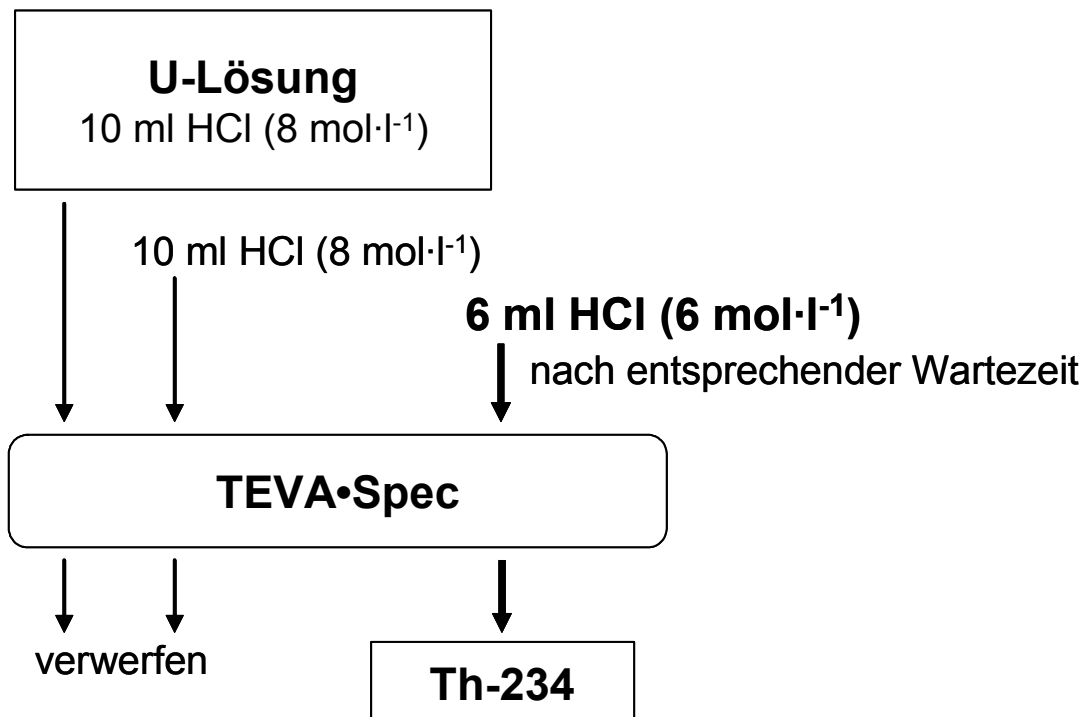


Abb. 3: Schematische Darstellung der Th-234-Herstellung über TEVA-Spec

Von der mit Uran beladenen Säule kann Th-234 mindestens zehnmals nach jeweils notwendiger Wartezeit für die Nachbildung eluiert werden. Dazu werden 6 bis 8 ml Salzsäure ( $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) über die Säule gegeben, das Datum wird notiert und die Säule erneut stehen gelassen. Diese Th-234-Lösungen sind in der Regel nicht mit Th-230 verunreinigt, eine Überprüfung des ersten Eluates ist jedoch empfehlenswert. Verunreinigungen der Th-234-Eluate mit U-238 und U-234 (Aktivitäten im mBq-Bereich) sind dagegen möglich. Sie stören die beschriebene Th-Bestimmung nicht, da auch die U-Isotope aus der Probe bei der Analyse abgetrennt werden.

Die Th-234-Aktivität des Eluates wird entweder  $\gamma$ -spektrometrisch oder durch Messung der Cerenkov-Strahlung bestimmt. Je nach abgewarteter Nachbildungszeit (s. Tabelle 1) können Tracer mit Aktivitäten bis zu etwa 250 Bq Th-234 hergestellt werden.

**Tabelle 1:** Ausgewählte Werte der rel. Th-234-Aktivität in Abhängigkeit von der Wartezeit nach der letzten Th-Abtrennung, berechnet nach  $A_{\text{Th-234}} = (1 - e^{-\lambda_{\text{Th-234}} \cdot \Delta t}) \cdot A_{\text{U-238}}$

Wartezeit in Tagen	Relative Th-234-Aktivität
10	0,2499
20	0,4374
30	0,5780
40	0,6835
50	0,7626
60	0,8219
70	0,8664
80	0,8998
90	0,9249
100	0,9436

### 3 Aktivitätsbestimmung durch $\gamma$ -spektrometrische Messung

Zur Messung der Th-234-Aktivität ist ein n-Type Germaniumdetektor (Nachweiswahrscheinlichkeit > 30 %) geeignet. Ausgewertet wird die Linie bei 63 keV, die mit Ausnahme von Th-232 nicht durch andere Radionuklide gestört wird. Eine Störung durch Th-232 ist aufgrund der auftretenden Aktivitätsverhältnisse ( $\text{Th-234}/\text{Th-232} \geq 1000$ ) nicht relevant.

Die Kalibrierung erfolgt mit einer Uran-Lösung bekannter Aktivitätskonzentration von U-238 im radioaktiven Gleichgewicht mit Th-234 für zwei verschiedene Messgeometrien. Ein Messfläschchen (z. B. 20 ml Volumen) ist geeignet, um die Aktivitätskonzentration der Th-234-Tracerlösung zu bestimmen, während eine „Filtergeometrie“ für die Bestimmung der chemischen Ausbeuten erforderlich ist. Dazu wird ein Filter mit einer bekannten U-238-Aktivität (im rad. Gleichgewicht mit Th-234) beaufschlagt, wobei die Größe der aktiven Fläche derjenigen der späteren Messpräparate entsprechen muß. Das Filter wird auf ein Stahlplättchen geklebt und das Stahlplättchen in definiertem Abstand zentriert über dem Detektor befestigt. Als Halterung kann z. B. ein Plastikring verwendet werden. Weitere Hinweise zur Kalibrierung und Spektrenauswertung sind dem Kapitel IV.I dieser Messanleitungen zu entnehmen.

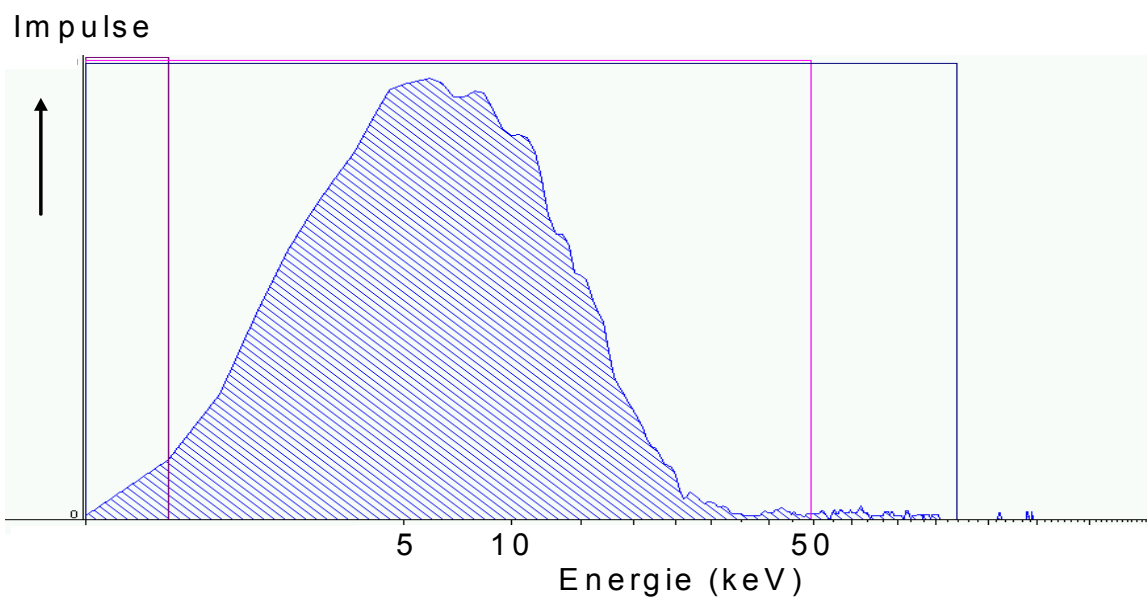


#### 4 Aktivitätsbestimmung durch Messung der Cerenkov-Strahlung

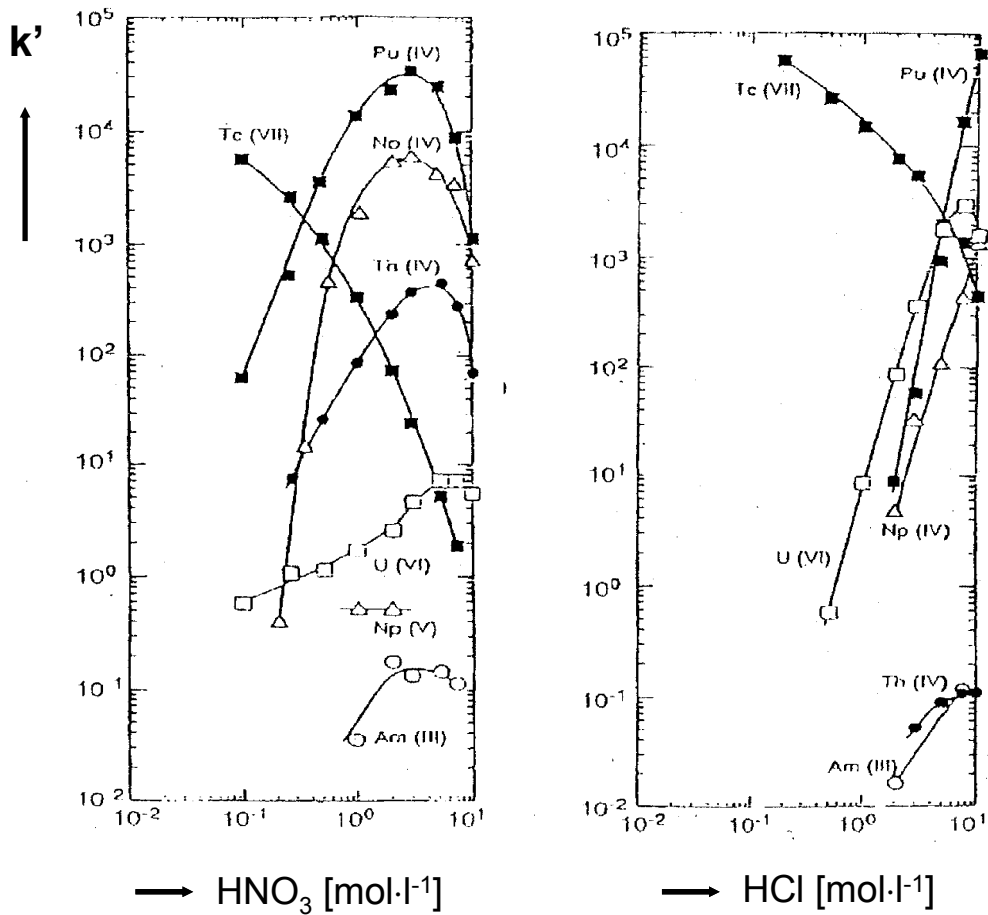
Die bei energiereicher  $\beta$ -Strahlung im lichtdurchlässigen Medium auftretende Cerenkov-Strahlung wird ohne Zusatz von Szintillatorcocktail im Flüssigszintillationsspektrometer gemessen. Bei Verwendung von 20-ml-PE-Fläschchen, einem Lösungsmittelvolumen von 10 bis 15 ml und einer Messbereichseinstellung von 0 bis max. 50 keV beträgt die Nachweiswahrscheinlichkeit für Pa-234m mit einer maximalen  $\beta$ -Energie von 2,28 MeV etwa 65 %. Die  $\beta$ -Strahlung des Th-234 mit einer maximalen Energie von 193 keV trägt nicht zur Cerenkov-Strahlung bei. Für die Messung von Aktivitäten von ca. 10 Bq Pa-234m sind Messzeiten von 30 Minuten ausreichend (zweifache rel. Standardabweichung der Nettozählrate  $< 5\%$ ). Quench- und Lumineszenzeffekte treten in diesem Fall nicht auf.

Die Kalibrierung erfolgt mit einer Th-234-Lösung, deren Aktivitätskonzentration zuvor  $\gamma$ -spektrometrisch bestimmt wurde. Uran-Lösungen bekannter U-238-Aktivität sind zur Ermittlung des Kalibrierfaktors nicht geeignet, da neben Pa-234m weitere Radionuklide der U-238-Zerfallsreihe (Bi-214, Bi-210) Cerenkov-Strahlung verursachen.

Der Nulleffekt wird mit 10 ml Salzsäure ( $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) [Elutionsmittel für Th-234] im 20-ml-PE-Messfläschchen bestimmt.



**Abb. 4:** Cerenkov-Spektrum von Th-234/Pa-234m in 10 ml HCl-Lösung ( $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )



**Abb. 5:** Retentionskoeffizienten  $k'$  an TEVA-Spec in Abhängigkeit von der Säurekonzentration nach Horwitz (3)