



Berufsakademie
Karlsruhe

Fachrichtung Umwelt- und Strahlenschutz

Name _____ KT___US

Versuch 01

Stand 01/98

Elektrodeposition und Alphaspektrometrische Auswertung von ^{241}Am

ACHTUNG OFFENE RADIOAKTIVITÄT

Sicherheitsbelehrung: Handschuhe, Schutzkittel und Schutzbrille tragen
Kontaminationsüberwachung (Personen, Schutzkleidung, Arbeitsplatz) ist erforderlich
Umgang nur unter dem Abzug, in den weißen Schalen

1. Einleitung

Die, im Rahmen einer Überwachung der Umweltradioaktivität (Ausscheidungsanalyse, Inkorporationsüberwachung), interessierenden α -strahlenden Nuklide werden in natürliche Zerfallsreihen des ^{235}U , ^{238}U , ^{232}Th und in künstliche Radionuklide, z. B. Isotope der Elemente Neptunium, Plutonium, Americium, Curium, unterschieden. Charakteristisch für die α -Spektrometrie bei der Überwachung der Umwelt ist die üblicherweise geringe Aktivität von nur wenigen mBq bis zu einigen Bq. Die geringe Reichweite der α -Teilchen ist ein weiteres meßtechnisches Problem der α -Spektrometrie. Aufgrund der Selbstabsorption bei einer zu großen Probendicke geht ein großer Teil der α -Strahlung für die Messung verloren. Um diesen Effekt zu verringern, wird eine radiochemische Abtrennung des Nuklids von der Probenmatrix empfohlen, um somit ein geeignetes Meßpräparat herstellen zu können.

Ziel dieses Versuchs ist die Herstellung eines Meßpräparates durch elektrochemische Abscheidung (Elektrodeposition) von ^{241}Am mit anschließender α -spektrometrischer Auswertung.

2. Theoretische Grundlagen der Elektrodeposition

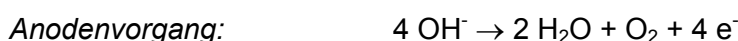
Die Elektrodeposition von Aktiniden erfolgt als kathodische Abscheidung aus wässriger Lösung. Als Kathode dient im allgemeinen Platin oder Edelstahl. Die, im vorliegenden Versuch durchzuführenden elektrolytischen Abscheidungen basieren auf folgenden theoretischen Hintergründen.

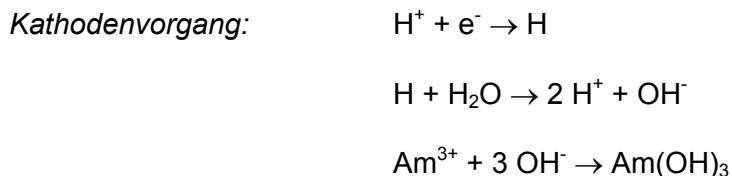
Nach der radiochemischen Abtrennung liegt üblicherweise ein eingedampfter Reextrakt von Aktiniden (hier ^{241}Am in 0,5 M salpetersaurer Lösung) aus z.B. 24-h-Urin vor. Zunächst erfolgt ein Abrauchen (Entfernung flüchtiger Anteile durch Erhitzen) mit konzentrierter (32 %ig) Salzsäure. Auf diese Weise wird das Nitrat (NO_3^-) aus dem Reextrakt entfernt, da dieses die Katalyse stört. Der Platin-Katalysator würde nämlich zuerst Nitrat zu NO_2 oxidieren und wäre in dieser Zeit für andere Reaktionen belegt.

Die elektrochemische Abscheidung beruht darauf, daß bei einer genügend starken elektrischen Spannung zwischen den Elektroden sich einerseits die polaren Wassermoleküle (Dipole) der Lösung ausrichten und andererseits die in der Lösung enthaltenen Kationen in Richtung Kathode sowie die Anionen in Richtung Anode bewegen. An der Kathode nimmt der Wasserstoff des Wasserdipols Elektronen aus der Kathode auf. Hierbei entsteht Wasserstoffgas und OH^- -Ionen, die zuvor von der Kathode abgestoßen werden, aber während ihrer Entstehung (in statu nascendi) eine molekulare Schicht auf der Kathode ausbilden. Hierbei handelt es sich um einen kontinuierlichen Prozess, so daß man von einer statischen OH^- -Schicht sprechen kann.

Die Americiumionen (Am^{3+}) bewegen sich in Richtung der Kathode und verbinden sich mit OH^- -Ionen aus der OH^- -Schicht zu Americiumhydroxid, was sich als schwerlöslicher Niederschlag auf der Kathode ablagert.

Die elektrochemischen Vorgänge an den Elektroden lassen sich zusammenfassen als :





Die letzte Reaktionsgleichung stellt wegen der Diffusionsvorgänge in der Hydroxidschicht den zeitbestimmenden Schritt der Elektrolyse dar. Der Abscheidegrad hängt dabei wesentlich von der Elektrolysedauer ab.

3. Kalibriermessung

Bevor Sie mit der Durchführung der Elektrodeposition beginnen, ist es zweckmäßig, aus Zeitgründen die Kalibriermessung mit dem Kalibrierpräparat BA-25 durchzuführen. Hierzu entnehmen Sie den Standard mittels einer Pipette vorsichtig aus der Halterung (Nuklide befinden sich in der Mitte des Edelstahlplättchens - **nicht berühren - Abwischbare Radioaktivität**) und legen das Plättchen mit der Aktivität nach oben auf den Probenträger und mit dem **Schlitz nach links** in die **zweite Einschubposition von oben** des α -Spektrometers. Das Spektrometer wird geschlossen und Vakuum erzeugt (Drehesalter am Spektrometer auf [PUMP] und abwarten bis sich ein konstantes Vakuum eingestellt hat). Nach dem Aufrufen des Auswerteprogramms „Maestro“ wird die Option [ACQUIRE] gewählt, und dort in [PRESET] eine Live-Time von 1800 Sekunden eingestellt. Nach diesem Schritt wird die Messung mit [ACQUIRE] - [START] begonnen.

4. Vorbereitungen

Bitte werden Sie sich bewußt, daß Sie in einem Labor für offene radioaktive Stoffe arbeiten und mit radioaktiven Lösungen umgehen!

Bitte überprüfen Sie zu Beginn anhand der Checkliste das Vorhandensein und die Vollständigkeit sämtlicher benötigter Materialien.

Checklliste (Bitte abhaken):

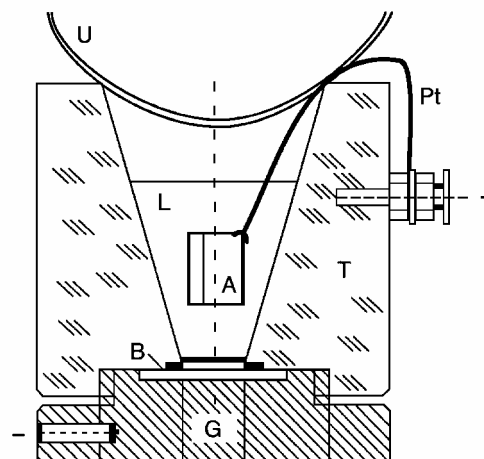
- Geräte:
- Elektrolysezelle mit Platinelektrode
 - 1 kleines Uhrglas zum Verschließen der Zelle
 - 2 große Uhrgläser
 - 1 Tiegelzange
 - ungebrauchte, gereinigte Edelstahlplättchen (außerhalb des Abzuges aufbewahren)
 - ausgekochte Dichtungsringe
 - Pipette (bis 1000 μl) nebst blauer Pipettenspitzen
 - Sammelbehälter für benutzte Pipettenspitzen
 - Sammelbehälter für benutzte Dichtungsringe
 - Sammelbehälter für Americium-Abfalllösung
 - 1 Pinzette
 - Petrischale mit grüner Einlage (außerhalb des Abzuges aufbewahren)
 - Netzgerät mit Anschlußkabel
 - Oberflächenverdampfer (siehe unter Pkt. 5)

Chemikalien:	-	HCl (32 %ig)	<input type="checkbox"/>
	-	HCl , 4 M	<input type="checkbox"/>
	-	Ammoniumoxalatlösung $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$	<input type="checkbox"/>
	-	H_2O , deionisiert	<input type="checkbox"/>
	-	NH_3 (25 %ig)	<input type="checkbox"/>

Nach der Überprüfung der Geräte und Materialien üben Sie **zunächst inaktiv** das Handling der Uhrgläser mit der Tiegelzange (Anheben, Abstellen, in die Zelle entleeren, usw.). Siehe hierzu Punkt 5 und 6.

Zusammenbau der Elektrolysezelle:

Das fettfreie Edelstahlplättchen, mit der polierten Seite nach oben, in die dafür vorgesehene Vertiefung des Edelstahlbodens einlegen. Den vorbereiteten Dichtungsring mittels der Pinzette in die Vertiefung der Plexiglaskomponente einbringen. Boden und Zelle fest verschrauben und an das Netzgerät anschließen (Boden = Kathode (Minuspol); Platin-Elektrode = Anode (Pluspol)). Unter Abbildung 1 befindet sich eine schematische Darstellung einer Elektrolysezelle.



B Blech und Kathode A Anode
L Lösung G Grundplatte
T Teflonkörper V Zählfläschchen

Abbildung 1 Schematische Darstellung einer Elektrolysezelle nach Schieferdecker

5. Vorbereitung der Elektrodeposition

Bitte vermeiden Sie unnötige Kontaminationen (des Abzuges, der Pipette, etc.) und führen Sie den Versuch in den weißen Schalen unter dem Abzug durch!

- Auf eines der großen Uhrgläser werden vorsichtig **200 μl der Americium-Probeflösung** aufpipettiert und unter dem Oberflächenverdampfer (OV) bei ca. $130\text{ }^\circ\text{C}$ (ca. 14 cm Abstand von der untersten Kante des OV zur Metallunterlage) verdampft
- Uhrglas mit der Tiegelzange auf der Keramikunterlage abstellen und erkalten lassen

- **1 ml konzentrierte HCl** aufpipettieren und unter dem OV eindampfen. Dieser Schritt wird anschließend noch zweimal wiederholt, so daß **insgesamt 3 ml HCl** eingedampft wurden.
- Nach dem Eindampfen und Erkalten wird die Substanz auf dem Uhrglas in die Elektrolysezelle überführt. Hierzu werden zunächst **400 µl 4M HCl** auf das Uhrglas gebracht, ca. 1 min leicht geschwenkt und anschließend, wie auch die folgenden Spüllösungen, in die Zelle überführt.
- Nun erfolgt das Nachspülen mit **3 x 1 ml $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ - Lösung**. Zwischen den einzelnen Spülvorgängen ist eine ca. 1 minütige Verweildauer der Lösung auf dem Uhrglas einzuhalten.
- Am Ende wird das Uhrglas nochmals mit **400 µl H_2O (dest.)** gespült.

6. Durchführung der Elektrodeposition

- Die gefüllte Zelle wird mit dem kleinen Uhrglas abgedeckt, um Verdunstungsverluste möglichst gering zu halten. Anschließend wird am Netzgerät SNT 7000 der Schalter [Ausg0V/Strom/Si] auf Ausg0V gestellt, und das Netzgerät eingeschaltet. Als nächster Schritt erfolgt das Hochdrehen des Spannungsreglers, damit keine Spannungsbegrenzung der Konstanthaltung des Stroms entgegenwirkt. Mit dem Stromregler wird die vorgegebene Stromstärke von **0,3 A** eingestellt. Die Elektrolyse wird gestartet, indem der Schalter [Ausg0V/Strom/Si] auf Strom gestellt wird.
- Nach **45 min** Elektrolysezeit wird **1 ml NH_3 - Lösung (25 %ig)** in die Elektrolysezelle pipettiert und danach noch 1 min lang weiterelektrolysiert.
- **Bei eingeschaltetem Netzgerät** wird die Lösung in den Behälter für Am-Abfalllösung abgegossen und mit **H_2O (dest.)** nachgespült. Der Strom wird heruntergedreht, der Schalter [Ausg0V/Strom/Si] auf Ausg0V gestellt und das Netzgerät ausgeschaltet.
- Das Edelstahlplättchen wird aus der Zelle entnommen und mittels der Pinzette auf das zweite große Uhrglas gebracht, wo es unter dem Oberflächenverdampfer getrocknet wird.
- Mit der Tiegelzange wird das Uhrglas mit dem Plättchen zur Durchreiche gebracht und dort in die bereitstehende Petrischale gelegt.

7. Auswertung der Spektren

Zunächst kopieren Sie das aufgenommene Spektrum mit [ACQUIRE] - [COPY MCA > BUFFER] in den Buffer, wo sie es abspeichern.

Tabelle 1 Referenzwerte für den Kalibrierstandard BA-25 vom 03.12.96 (Emissionswahrscheinlichkeit = 100 %)

Nuklide	HWZ	Aktivität [Bq]	Energiebereich [MeV]	Auswertebereich [Kanälen]	Bezeichnung
^{233}U	1,6E+05 a	17,4	4,674 - 4,825	3044 - 3750	Peak 1
^{239}Pu	2,4E+04 a	17,5	5,007 - 5,156	4151 - 4841	Peak 2
^{241}Am	432,2 a	12,9	5,308 - 5,486	5341 - 5950	Peak 3
^{244}Cm	18,1 a	16,3	5,633 - 5,805	6240 - 6960	Peak 4

Aufgaben:

- Führen Sie mit dem Kalibrierpräparat BA-25 eine Energiekalibrierung des α -Spektrometers durch (Zweipunktkalibrierung; Peak 1 - links, $^{233}\text{U} = 4,825$ MeV; Peak 3, zweiter von rechts, $^{241}\text{Am} = 5,486$ MeV)
 - Erklären Sie, warum Peaks in der α -Spektrometrie an den linken Flanken Energieverbreiterung aufweisen, während die rechten Flanken einen steilen Abfall besitzen.
- Bestimmen Sie die Zählausbeute (Effektivität) für ^{241}Am (Beachten Sie die Abhängigkeit von der Fläche des Peaks, der Emissionswahrscheinlichkeit, der Meßzeit und der Aktivität des Standards). Als Auswertebereich (ROI) wird von Kanal 5341 bis 5950 empfohlen.
- Berechnen Sie mit der ermittelten Effektivität die Aktivität auf Ihrem Edelstahlplättchen.
- Auf welche Parameter, innerhalb der Elektrodeposition, können Sie Einfluß nehmen, um einen höheren Abscheidegrad zu erhalten.

Lösungen:

Zu 1a)

In Abbildung 1 ist ein Kalibrierspektrum dargestellt, so wie es auch zur Auswertung vorliegt.

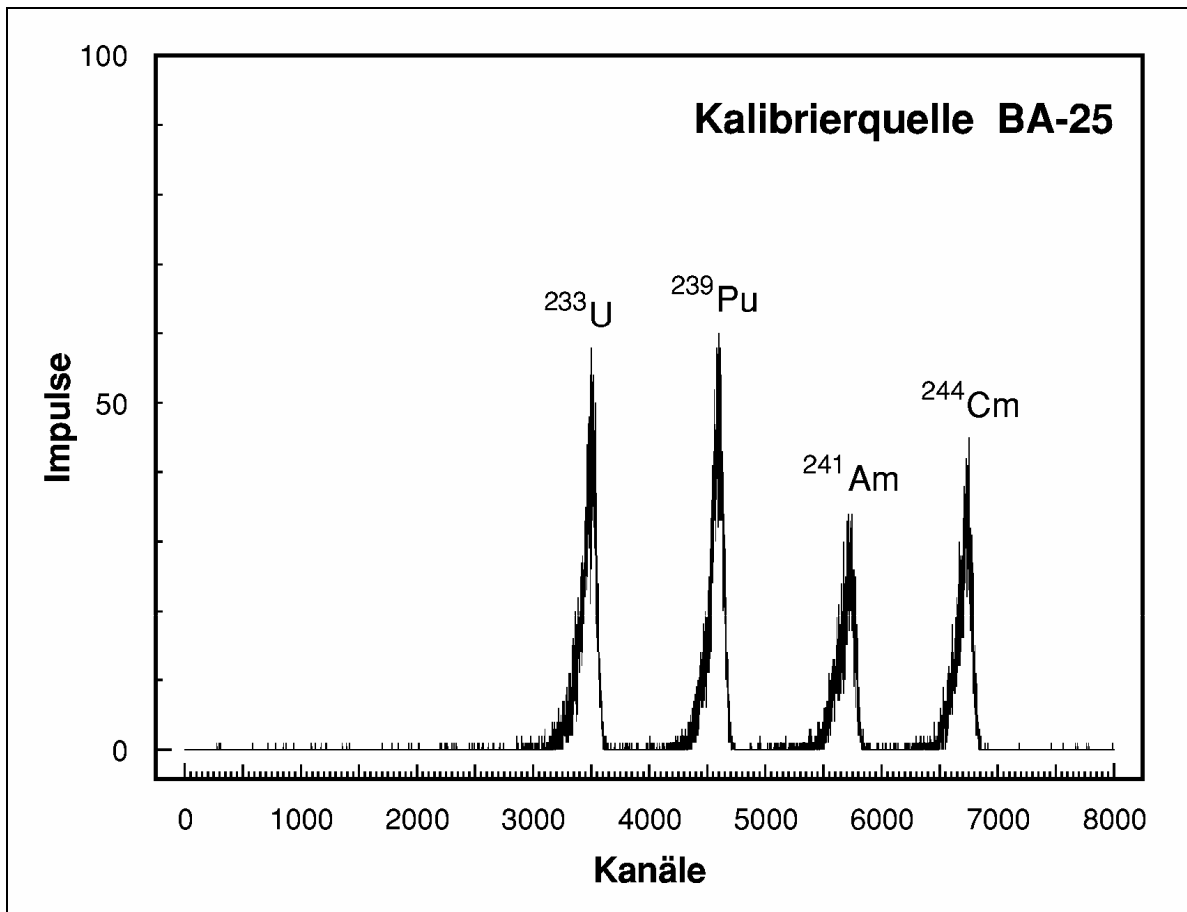


Abbildung 2

Kalibrierspektrum des Mischpräparats BA-25

Zu 1b)

An der linken Flanke kommt es deshalb zu einer Energieverbreiterung durch die Selbstabsorption der Probe. Die aus tieferen Schichten emittierten α -Teilchen werden in den darüberliegenden Schichten abgebremst, und vom Spektrometer mit geringerer Energie detektiert.

Zu 2)

Die Effektivität (Zählausbeute) errechnet sich nach Gleichung 1.

$$\varepsilon = \frac{R_{\text{netto}}}{A_i \cdot f} \quad (1)$$

- ε - Zählausbeute in $\text{Imp} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Bq}^{-1}$
 R_{netto} - ermittelte Nettoimpulsrate in $\text{Imp} \cdot \text{s}^{-1}$
 A_i - Aktivität des Kalibrierstandards für ^{241}Am in Bq
 f - Emissionswahrscheinlichkeit von ^{241}Am ($f = 1,00$)

Zu 3)

Die Aktivität berechnet sich nach Gleichung 2:

$$A_{\text{meß}} = \frac{R_m}{\varepsilon \cdot f} \quad (2)$$

- $A_{\text{meß}}$ - Aktivität des Edelstahlplättchens in Bq
 R_m - ermittelte Nettoimpulsrate des Edelstahlplättchens in $\text{Imp} \cdot \text{s}^{-1}$
 ε - Zählausbeute in $\text{Imp} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Bq}^{-1}$
 f - Emissionswahrscheinlichkeit von ^{241}Am ($f = 1,00$)

Zu 4)

Parameter, die, innerhalb der Elektrodeposition, auf den Abscheidegrad Einfluß nehmen:

- durch höheren Strom kann eine Erhöhung des Abscheidegrades erzielt werden
- durch eine längere Elektrolysedauer (bis zur Sättigung) kommt es ebenfalls zu einem größeren Abscheidegrad