

Bestimmung des Urans durch Instrumental-Aktivierungsanalyse bei der biogeochemischen Untersuchung von Gebieten mit Metallvorkommen

^aP. SCHILLER und ^bA. SKÁLOVÁ

^a*Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenskij-Universität, 880 34 Bratislava*

^b*Institut für Experimentelle Mineralogie und Geochemie
der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, 101 00 Prag*

Eingegangen am 14. April 1975

Herrn Professor J. Majer, korrespondierendem Mitglied der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, zum 50. Geburtstag gewidmet

Es wurde eine Methode für die Bestimmung des Urans in Pflanzenproben durch Instrumental-Aktivierungsanalyse ausgearbeitet. Die Proben wurden im Reaktor mit epithermalen Neutronen bestrahlt. Es wurde die Gammastrahlung von einer Energie von 74,7 keV des durch Bestrahlung entstandenen Radionuklides ^{239}U gemessen. Die durch die Standardabweichung ausgedrückte Genauigkeit der Analyse bewegte sich in einer Spanne von 2–8% für Konzentrationsbereiche von 0,5–30 p.p.m.

The method for determination of uranium in plant samples by means of instrumental activation analysis was worked out. The samples were irradiated in a reactor by epithermal neutrons. The γ -radiation (energy 74.7 keV) of radionuclide ^{239}U formed by irradiation was measured. Accuracy of the analysis expressed as standard deviation ranged within 2–8% for the concentration range 0.5–30 p.p.m.

Разработан метод определения урана в образцах растений при помощи активационного анализа. Образцы облучались в реакторе эпитеpmальными нейтронами. Измеряли гамма излучение с энергией 74,7 кэВ принадлежащее образовавшемуся радионуклиду ^{239}U . Точность анализа, выраженная через стандартное отклонение, находилась в пределах 2–8% для интервала концентраций 0,5–30 миллионных долей.

Die biogeochemische Untersuchung von Gebieten mit Metallvorkommen beruht auf die Beziehung zwischen dem Gehalt des gesuchten Metalls in der Erdoberfläche eines bestimmten Gebietes und dem Gehalt dieses Metalls im Pflanzenbestand desselben Gebietes. Ist das Vorkommen des gesuchten Metalls mit einer deutlichen Erhöhung seines Gehalts im Pflanzenbestand verbunden, kann diese Erscheinung für das Aufsuchen von Gebieten mit Metallvorkommen ausgenutzt werden. Da es sich bei der Metallbestimmung im Pflanzenmaterial um sehr niedrige Konzentrationen handelt, ist die Auswahl und die Erarbeitung einer geeigneten analytischen Methode ein erstrangiger Faktor.

Mit der Biogeochemie des Urans beschäftigten sich *Cannon* und *Kleinhampl* [1], *Cannon* [2], weiterhin *Whitehead* und Mitarb. [3] und *Kist* und Mitarb. [4]. Mit Ausnahme von *Kist* und Mitarb. benutzten die erwähnten Autoren zur Uranbestimmung die Fluorimetrie. Die fluorimetrische Bestimmung des Urans im Pflanzenasche material dauert aber lange — z. B. verlangt allein die Überführung der Pflanzenasche in Lösung ein achtstündiges Sieden in HNO_3 (1 : 1) im Sandbad und darauf eine mehrstündige Sedimentation. Eine komplette fluorimetrische Bestimmung erfordert elf Arbeitsgänge (Auflösung, Dekantation, Extraktion).

Die minimale Uranmenge, die sich anhand dieser Methode in einem Gramm Pflanzenasche bestimmen läßt, ist 0,5 p.p.m. Der Fehler der Bestimmung bewegte sich im erforderlichen Arbeitsbereich von 1–100 p.p.m. in Form der Standardabweichung ausgedrückt um 25% [5].

Wir bemühten uns, die Unzulänglichkeiten der herkömmlich benutzten fluorimetrischen Methode durch Erarbeiten einer geeigneten Methode auf dem Prinzip der Instrumental-Aktivierungsanalyse zu beseitigen. Wir lenkten unser Interesse auf die Bestimmung des Urans anhand der Messung der Gammastrahlung von einer Energie von 74,7 keV, die von dem Radionuklid ^{239}U (Halbwertszeit 23 1/2 Min.) ausgestrahlt wurde. Dieser Radionuklid entsteht durch Bestrahlen der Probe mit epithermalen Neutronen. Diese Neutronenart wählten wir deshalb, weil der Wert des Resonanzintegrals im Epithermalgebiet, d. h. des epithermalen, wirksamen Aktivierungsquerschnitts, sich um $2 \cdot 10^{-26} \text{ m}^2$ bewegt, während der wirksame Querschnitt für thermische Neutronen nur den Wert $2,5 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ besitzt.

Experimenteller Teil

Die Pflanzenprobe wurde 24 Stunden bei 105°C getrocknet, in der Kugelmühle gemahlen und im Laborhomogenisator homogenisiert. Die Veraschung erfolgte auf trockenem Wege in zwei Stufen: eine Stunde bei 350°C und darauf vier Stunden bei 650°C.

0,5 g der Pflanzenasche wurden in eine zylindrische Polyäthylenampulle (Erzeugnis der Fa. Gallenkampf) mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Wandstärke von 1,5 mm und einer Länge von 36 mm eingeführt. Die Ampulle mit der Probe wurde in eine Ampulle gleichen Materials und gleicher Form mit allerdings größeren Ausmaßen plaziert (Durchmesser 15 mm, Länge 58 mm). Auf der Innenwand dieser Ampulle — die untere und obere kreisförmige Basis einbezogen — befand sich eine 0,5 mm starke Cd-Folie. Die Standardproben wurden aus Lösungen von Uranyl nitrat hergestellt. Die entsprechenden Lösungsanteile wurden in einer Größenordnung von Zehntelmilliliter in die Ampulle eingeführt und mit Hilfe der Infralampe verdampft. Die Proben wurden durch Rohrpost in das Gebiet des Reaktors mit einer Dichte des Neutronenstroms von $2,7 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ befördert. Die Bestrahlungsdauer betrug eine Minute. Nach 30 Minuten wurden die Proben zwei Minuten gemessen. Vor der Messung wurde die Probe in der kleinen Ampulle der die Cd-Folie beinhaltenden Hülle entnommen.

Für die Messung der Aktivität der Probe wurde ein 20 cm^3 Ge/Li-Detektor (Erzeugnis der Nuclear Diodes) benutzt. Das Gammaspektrum der Probe aus 1024 Kanälen wurde direkt durch eine Locheinrichtung (Gang Summary Punch) IBM 523 auf die Lochkarten aufgedruckt. Für ihre Auswertung wurde der Rechner IBM 360/30 benutzt. Das Programm wurde in FORTRAN IV geschrieben mit einer besonderen Subroutine für die Interpretation von Lochkarten. In das Programm waren Zeitkorrekturen eingebaut, die im Hinblick auf die kurze Halbwertszeit des ^{239}U (23 1/2 Min.) notwendig waren.

Ergebnisse und Diskussion

In erster Linie mußte festgestellt werden, ob die vorgetragene Methode bei den beschriebenen experimentellen Bedingungen für den studierten Konzentrationsbereich des Urans in Pflanzenproben genügend empfindlich ist. Die Indikation von

Abb. 1. Teil des Gammasppektrums der bestrahlten Pflanzenprobe mit einem Urangehalt von 0,5 p.p.m., ermittelt durch Auswertung des Maximums von ^{239}U .

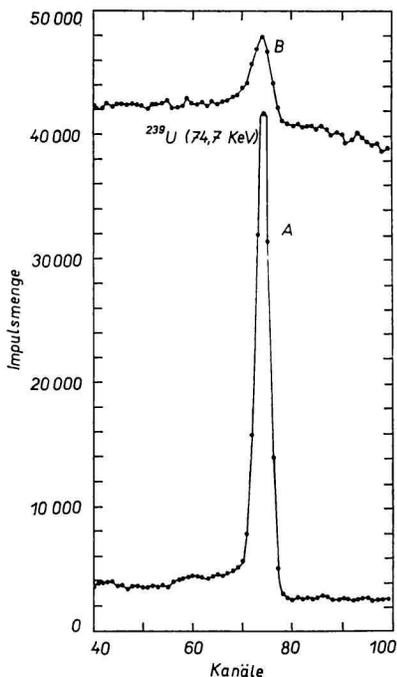
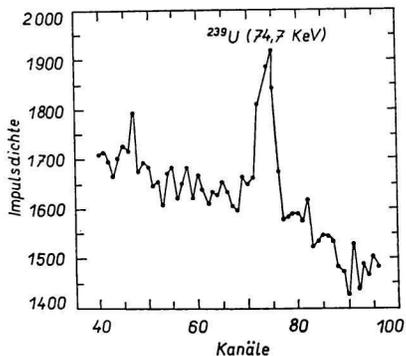


Abb. 2. Teil des Gammasppektrums der Pflanzenprobe mit einem Urangehalt von 29 p.p.m. mit Neutronen bestrahlt: A. nach Durchtritt durch ein Kadmiumfilter; B. ohne Kadmiumfilter.

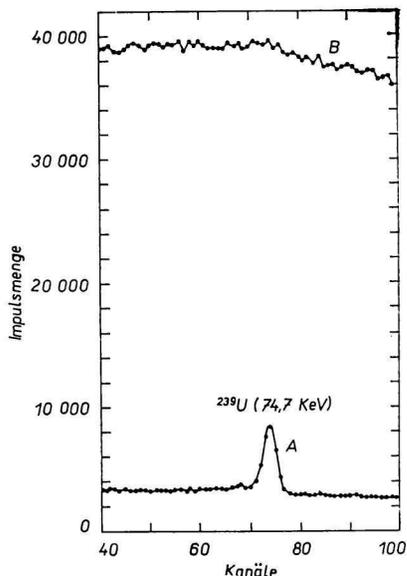


Abb. 3. Teil des Gammasppektrums der Pflanzenprobe mit einem Urangehalt von 7. p.p.m. mit Neutronen bestrahlt: A. nach Durchtritt durch ein Kadmiumfilter; B. ohne Kadmiumfilter.

Uranvorkommen in einer bestimmten Lokalität erforderte eine Konzentration dieses Elementes in den als Uranindikatoren studierten Pflanzen von mindestens 1 p.p.m. U auf Asche berechnet. Urankonzentrationen unterhalb dieses Wertes tre-

Tabelle 1

Konzentration des Urans (p.p.m.) in der Asche von Pflanzenproben

<i>Wilde Sauerkirsche</i> (Gebiet mit Uranvorkommen)	<i>Gras</i> (Gebiet mit Uranvorkommen)	<i>Gras</i> (Gebiet ohne Uranvorkommen)
28,9	14,2	0,5
28,3	13,0	0,4
28,2	13,8	0,5
28,3	14,2	0,5
28,8	12,7	0,5
29,8	13,5	0,4
Durchschnitt	13,5	0,5
Standardabweichung, %	2,1	4,6

ten allgemein in Pflanzen von Gebieten auf, in denen Uran in für seine Gewinnung uninteressanten Konzentrationen vorkommt.

Abb. 1 veranschaulicht einen Teil des Gammaskpektrums mit dem Maximum des ^{239}U und ist für eine Probe von Grasaesche mit einem Gehalt von 0,5 p.p.m. Uran aufgenommen worden.

Es ist ersichtlich, daß das Maximum als Unterlage für eine analytische Bestimmung ausdrucksvoll genug ist. Niedrigere als 0,5 p.p.m. Urankonzentrationen in Pflanzenasche waren vom Standpunkt der gelösten Problematik uninteressant und wurden deshalb von uns nicht studiert.

Aus der Arbeit von *Damburg* und *Pelekis* [6] über die Möglichkeiten der Aktivierungsanalyse mit Hilfe von epithermalen Neutronen geht klar der Vorteil der Bestrahlung der Probe, in welcher Uran durch Messung von ^{239}U bestimmt werden soll, mit epithermalen Neutronen im Vergleich mit thermischen Neutronen hervor. Das Kadmiumverhältnis (cadmium ratio) R_{Cd} für ^{239}U ist sehr niedrig. Die zitierten Autoren geben R_{Cd} für ^{239}U mit dem errechneten Wert 1,6 und dem experimentell ermittelten Wert 1,7 an. Einige Typen von pflanzlichen Proben unterwarfen wir der Aktivierungsanalyse unter Verwendung eines 0,5 mm Cd-Filter und ohne Filter.

Die in einer Kadmiumhülle bestrahlten Proben weisen im Falle einer Urankonzentration von annähernd 29 p.p.m. vom analytischen Standpunkt aus ein weitaus günstigeres Spektrum auf als die ohne Kadmiumfilter bestrahlten Proben (Abb. 2). Die Fläche des Maximums des ^{239}U ist um vieles größer, der Hintergrund ist im Vergleich mit dem Hintergrund des Spektrums von ohne Kadmiumfilter bestrahlten Proben minimal. Enthält eine Probe eine Urankonzentration um 7 p.p.m. erscheint im Spektrum ohne Cd-Filter das Maximum des ^{239}U praktisch schon nicht mehr (Abb. 3).

Die Genauigkeit der beschriebenen Methode für die Bestimmung des Urans in für die biogeochemische Forschung interessanten Konzentrationsbereichen ist um vieles größer als die anhand der fluorimetrischen Methode erzielte Genauigkeit (Tabelle 1).

Literatur

1. Cannon, H. L. und Kleinhampl, F. J., *Proceedings of International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy (Geneva 1955)*. Vol. 6, p. 801, UN New York 1956.
2. Cannon, H. L., *Science* **132**, 591 (1960).
3. Whitehead, N. E., Brooks, R. R. und Peterson, P. J., *Aust. J. Biol. Sci.* **24**, 67 (1971).
4. Kist, A. A., Riženkova, N. A., Tuškova, R. Ja., Orestova, I. I., Chatamov, Š., Filcijan, E. S., Batygina, N. A., Gofen, G. I., Žuk, L. I., Čechomova, L. A. und Abdullajev, Ja. S., *Serijnyj aktivacionnyj analiz biologičeskich objektov*. IAEA, Vienna 1972.
5. Suschny, O., persönliche Mitteilung.
6. Damburg, N. A. und Pelekis, L. L., *Zh. Anal. Khim.* **26**, 1869 (1971).

Übersetzt von A. Muchová