

Bestimmung von metallischen Verunreinigungen in Kernbrennstoffen mittels optischer Emissionsspektro- metrie mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung

DIN 25708

ICS 27:120.30; 71.040.40

Deskriptoren: Kerntechnik, Kernbrennstoff, Verunreinigung, Prüfverfahren

Determination of metallic impurities in nuclear fuels by optical emission spectrometry with inductively coupled plasma excitation

Vorwort

Diese Norm wurde vom AA 4.9 "Chemische und physikalische Analysenverfahren" des NKe erarbeitet und von ihm sowie dessen Fachbeirat 4 "Kernbrennstofftechnologie" einstimmig verabschiedet. Sie hat keinen direkten Bezug zu anderen nationalen und internationalen Normungsvorhaben. Es gibt auch keine relevanten Vorgängernormen.

Inhalt

	Seite		Seite
1 Anwendungsbereich	1	9 Durchführung	3
2 Normative Verweisungen	1	9.1 Allgemeines	3
3 Kurzbeschreibung des Verfahrens	2	9.2 Kalibrierung und Messung der Proben	3
4 Störungen	2	10 Auswertung	3
4.1 Allgemeines	2	11 Präzision des Verfahrens	3
4.2 Spektrale Interferenzen	2	12 Prüfbericht	3
4.3 Nicht-spektrale Störungen	2	Anhang A (informativ) Beispiel eines Verfahrens zur Abtrennung von Uran und Plutonium zur Bestimmung von metallischen Verunreinigungen	4
5 Geräte	2	Anhang B (informativ) Beispiel eines Verfahrens zur Abtrennung von Plutonium und Americium zur Bestimmung von metallischen Verunreinigungen	5
5.1 ICP-Gerät, Spektrometer	2	Anhang C (informativ) Beispiel für typisch ermittelte Nachweisgrenzen einzelner Elemente in salpetersauren Lösungen nach Abtrennung der Kernbrennstoffe ..	6
5.2 Laborausrüstung	2	Anhang D (informativ) Literaturhinweise	6
6 Reagenzien	2		
7 Probennahme	2		
8 Probenvorbereitung	2		
8.1 Allgemeines	2		
8.2 Auflösung	2		
8.3 Abtrennung von Kernbrennstoffen	2		
8.3.1 Allgemeines	2		
8.3.2 Uran-Abtrennung	3		
8.3.3 Plutonium-Abtrennung	3		
8.3.4 Americium-Abtrennung	3		

1 Anwendungsbereich

Die Norm beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von nichtradioaktiven metallischen Verunreinigungen in Lösungen von Kernbrennstoffen mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie (OES) mit induktiv gekoppelter Plasmaanregung (ICP = Inductively Coupled Plasma). Es können prinzipiell alle uran- und plutoniumhaltigen Proben analysiert werden, soweit diese in Lösungen überführt werden können.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte und undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese

normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 7728-1

Kunststoffe: Kennbuchstaben und Kurzzeichen für Polymere und ihre besonderen Eigenschaften

DIN 55350-13

Begriffe der Qualitätssicherung und Statistik — Begriffe zur Genauigkeit von Ermittlungsverfahren und Ermittlungsergebnissen

Fortsetzung Seite 2 bis 6

Normenausschuß Kerntechnik (NKe) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

3 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Beim induktiv gekoppelten Hochfrequenzplasma wird durch induktive Erhitzung eines Trägergases wie Argon in der Spule ein Plasma erzeugt. Durch die sehr hohen Temperaturen im Plasma (6 000 K bis 10 000 K) werden die in dieses Plasma eingebrachten Partikel der zu untersuchenden Substanz atomisiert, ionisiert und angeregt. Dabei wird Strahlung emittiert, deren Wellenlänge und Intensität mit optischen Meßsystemen bestimmt werden können.

Das emittierte polychromatische Licht wird mit Hilfe von optischen Einrichtungen spektral zerlegt, und die Intensitäten elementspezifisch charakteristischer Wellenlängen werden mit einem Detektorsystem gemessen.

Die Konzentration der Elemente wird aus der Intensität ihrer zugeordneten Emissionslinien bestimmt. Dabei wird eine Kalibrierkurve benutzt, die durch Messung von Standards, hergestellt aus Kalibrierlösungen, ermittelt wird.

Grundsätzlich besteht die ICP-Anordnung aus einem leistungsfähigen Hochfrequenz(HF-)Generator mit Impedanzwandler und der Induktionsspule sowie dem strömungsspezifischen Plasmabrenner mit einem effektiven Zerstäubersystem.

4 Störungen

4.1 Allgemeines

Die häufigsten Störungen ergeben sich durch:

- Streustrahlung,
- Variation des Untergrundes,
- nicht ausreichende Auflösung bei eng benachbarten Spektrallinien,
- unterschiedliche Probeneigenschaften.

4.2 Spektrale Interferenzen

Störungen, die sich durch Zusammenfallen bzw. teilweises Überlappen von Spektrallinien sowie durch Streustrahlung und Variation des Untergrundes ergeben, können unter Umständen durch Wahl einer anderen Emissionslinie umgangen werden.

4.3 Nicht-spektrale Störungen

Nicht-spektrale Störungen werden hervorgerufen durch unterschiedliche Eigenschaften von Probe und Kalibrierlösung, wie beispielsweise verschiedene Viskositäten, Oberflächenspannungen oder spezifische Gewichte der Lösungen.

Diese Eigenschaften beeinflussen in erster Linie das Zerstäuben der Lösung und den Transport des Aerosols ins Plasma. Man spricht daher von Transportstörungen, die zu hohe oder zu niedrige Meßergebnisse zur Folge haben können. Sie sind weitgehend durch Anpassung der Standards an die Probenzusammensetzung korrigierbar.

5 Geräte

5.1 ICP-Gerät, Spektrometer¹⁾

Die Geräte müssen folgenden Anforderungen genügen:

- Das Zerstäuber- und Transportsystem muß eine konstante Zerstäuberrate sicherstellen.

¹⁾ Über Bezugsquellen gibt Auskunft: DIN-Bezugsquellen für normgerechte Erzeugnisse im DIN, Burggrafstraße 6, 10787 Berlin

— Der Hochfrequenz-Generator zur Erzeugung des induktiv gekoppelten Plasmas sollte geringe Modulation und präzise Leistungskontrolle aufweisen.

— Für die Analyse von flußsäurehaltigen Proben müssen bei Zerstäuber und Plasmafackel flußsäurereistente Werkstoffe wie Aluminiumoxid, Kunststoffe oder Graphit eingesetzt werden.

— Der eingesetzte Monochromator bzw. Polychromator sollte zwei gleich intensive, dicht beieinanderliegende Spektrallinien mindestens im Abstand von 0,03 nm auflösen können. Besonders wichtig ist die Einstellgenauigkeit und Reproduzierbarkeit beim Aufsuchen der Emissionslinien. Deshalb werden an die Bewegungsautomatik beim sequentiellen Spektrometer hohe qualitative Anforderungen gestellt.

5.2 Laborausrüstung

Für die Aufbewahrung von Standardlösungen sollten Flaschen aus Perfluorethylenpropylen (FEP) verwendet werden. Verwendete Gefäße sollten frei von Oberflächenverunreinigungen sein. Zur Beseitigung solcher Verunreinigungen, besonders im Hinblick auf die Spurenanalyse, ist z. B. das Ausdampfen ein geeignetes Verfahren.

6 Reagenzien

Zu verwenden sind Reagenzien des Reinheitsgrades "suprapur". Beim verwendeten Wasser muß das Leitvermögen kleiner als 0,06 µS/cm sein. Die Konzentrationen der Kalibrierstammösungen müssen bekannt und zertifiziert sein.

Bei der eigenen Herstellung von Mehrelementstandards muß unbedingt auf die Ionenverträglichkeit geachtet werden, insbesondere dürfen keine Trübungen oder Ausfällungen auftreten.

7 Probennahme

Bei der Probennahme muß darauf geachtet werden, daß die Probe den Charakter einer repräsentativen Stichprobe hat. Bei der Spurenanalyse ist als besondere Anforderung auf absolute Kontaminationsfreiheit aller verwendeten Geräte zu achten.

8 Probenvorbereitung

8.1 Allgemeines

Feste Proben müssen rückstandsfrei in Lösung gebracht werden. Bei Lösungen müssen die Konzentrationen der zu bestimmenden metallischen Verunreinigungen in der Analysenlösung so eingestellt werden, daß sie innerhalb des Wertebereiches der Kalibrierung liegen.

8.2 Auflösung

Die Auflösung von Uranoxiden in Salpetersäure höherer Konzentration zu Uranylinitrat verläuft bei Siedetemperatur unter Rückflußbedingungen schnell und quantitativ. Plutoniumoxid wird unter diesen Bedingungen nur in Anwesenheit von Fluoridionen, die den Lösevorgang beschleunigen, vollständig aufgelöst.

8.3 Allgemeines zur Abtrennung von Kernbrennstoffen

8.3.1 Allgemeines

Zur Abtrennung der Kernbrennstoffe können verschiedene Abtrennungs- bzw. Extraktions-Verfahren gewählt