

Fjärde Nordiska Radioekologiseminariet,
Gol, Norge, 27 februari- 1 mars, 1985.

```
*****  
*  
* RADIOKEMISK METOD FÖR 63Ni. *  
*  
* (En metod under utveckling.) *  
*  
*****
```

E. Holm*, U. Nilsson och L. Hallstadius.

Institutionen för Radiofysik, Lunds
Universitet, Lund.

*Nuvarande adress:

IAEA, International Laboratory of Marine
Radioactivity, Musee Oceanographique,
Monaco.

RADIOKEMISK METOD FÖR ^{63}Ni .

En radioanalytisk metod för bestämning av aktiveringsprodukten ^{63}Ni i omgivningsprover är under utveckling.

^{63}Ni är en lågenergi betastrålarare ($T_{1/2} = 100$ y, $E_{\beta\text{max}} = 66$ keV).

Nickel separeras först på kemisk väg från provet och elektrodeponeras på en silverbricka.

Det kemiska utbytet bestäms med röntgenfluorescens.

För att effektivt kunna detektera de lågenergetiska elektronerna har en fönsterlös antikoincidensskärmad gasflödesräknare utvecklats i samarbete med Risö National Laboratory i Danmark.

1 BAKGRUND

Nickel ingår i rostfritt stål (14%) i olika delar av reaktorkonstruktionen i våra kärnkraftverk. Metallen återfinns även i legeringen Inconel (70%) vilken utnyttjas i de detaljer som håller bränslestavarna i korrekt position.

De stabila nickelisotoperna frigörs genom korrosion, aktiveras och förs vidare till olika delar av reaktorsystemet.

De aktiva nickelisotoperna förekommer följaktligen i utsläpp av olika slag från kärnkraftsindustrin. Isotoperna koncentreras i olika biologiska system i vår omgivning och kan på olika sätt nå fram till människan.

Det är därför, ur strålskyddssynpunkt, av intresse att utveckla en analysmetod med tanke på :

1. Utsläpp från kärnkraftsindustrin till omgivningen och
2. Framtida demontering och omhändertagande av konstruktionsmaterial.

Nickelisotoper av intresse.

Genom att studera naturligt nickels sammansättning och neutroninfångningstvårsnittet för de olika isotoperna kan man erhålla en uppfattning om vilka isotoper som, ur strålskyddssynpunkt, är av intresse.

TABELL 1.

Isotop	Naturlig förekomst (%)	$\sigma(n,\gamma)$ (barn)	Aktiveringspr.	$T_{1/2}$
^{58}Ni	68.3	4.64	^{59}Ni	$7.5 \cdot 10^4$ y
^{60}Ni	26.1	2.82	^{61}Ni	stabil
^{61}Ni	1.13	2.51	^{62}Ni	stabil
^{62}Ni	3.59	14.25	^{63}Ni	100 y
^{64}Ni	0.91	1.49	^{65}Ni	2.5 h

Aktiviteten av ^{65}Ni är helt dominerande. Dock har denna isotop en halveringstid på 2.5 h, vilket medför att den i detta sammanhang saknar betydelse. De två isotoper som återstår blir då ^{63}Ni och ^{59}Ni för vilka aktivitetsförhållandet blir av storleksordningen 100 till 1.

Sönderfallsdata ger oss följande information.

^{59}Ni :

$$T_{1/2} = 7.5 \cdot 10^4 \text{ y.}$$

EC 99+%.

$$\beta^+ 1.5 \cdot 10^{-5}\%.$$

$$\text{EC(L)}/\text{EC(K)} = 0.12$$

$$w_K = 0.381.$$

I 34% av sönderfallen erhålles karakteristisk röntgenstrålning från Co, $\bar{K}_\alpha = 6.925 \text{ keV}$, $\bar{K}_\beta = 7.649 \text{ keV}$.

^{63}Ni :

$$T_{1/2} = 100 \text{ y.}$$

β^- 100%.

$$E_{\beta, \text{max}} = 0.06587 \text{ MeV.}$$

Sönderfallsdata visar att:

1.

Kemisk separation av Ni från stabila ämnen i provet (alger, sediment, vatten etc.) är nödvändig och

2.

Mätning med fönsterlös detektor är önskvärd för att uppnå acceptabel effektivitet (^{63}Ni). Detta med tanke på den låga energin hos de elektroner som utsänds vid ^{63}Ni 's sönderfall. Medelräckvidden hos dessa är exempelvis i beryllium ca. 7 mikrometer.

2. RADIOKEMISK ANALYSEMETOD FÖR ^{63}Ni .

Nedan ges en kort beskrivning av analysmetodens nuvarande utformning.

Den är på inget sätt komplett utan många problem återstår att övervinna.

Analysen kan indelas i tre delmoment.

2.1 Kemisk separation av Ni från stabila ämnen, aktiverings- och fissionsprodukter.

2.2 Elektrodeponering och bestämning av kemiskt utbyte.

2.3 Aktivitetsmätning.

2.1 KEMISK SEPARATION AV NICKEL.

Målet är att hitta en snabb och inte alltför komplicerad metod för radiokemisk separation ifrån omgivningsprover.

Separationen inriktas speciellt på Co och Fe eftersom dessa ämnens kemiska egenskaper är mycket lika Ni:s.

Nedanstående blockschema ger en översiktlig beskrivning av den aktuella metoden.

a. Tillsats av stabil nickelcarrier.
Förbehandling av provet.

b. Tillsats av Na-citrat och Co-holdbackcarrier.
Tillsats av dimethylglyoxim (DMG) varvid metallchelat bildas.

c. Renskollonn.

d. Tillsats av Fe-carrier.
Fällning av kvarvarande Fe.

e. Ni fälls som Ni(OH)_2 .

Det kan vara på sin plats att motivera de olika stegen lite mer detaljerat.

a.

Innan provet börjar behandlas tillsättes s.k. Ni-carrier d.v.s. en känd mängd Ni^{2+} . Detta utnyttjas sedan vid bestämningen av det kemiska utbytet.

Förbehandlingen innebär bl.a. att provet inaskas i ugn vid ca. 600°C för att därefter lösas i kungsvatten. Detta för att bryta ner biologiskt material och frigöra metalljonerna.

b.

Nickel bildar tillsammans med DMG i citratlösning med hög koncentration av ammoniak ett metallchelat i form av en röd fällning. Närvaron av citrat är nödvändig för att förhindra medfällning av andra metalljoner, vilka vanligen bildar olösliga hydroxider.

c.

För att ytterligare separera nickel ifrån övriga fissions- och aktiveringsprodukter får det lösta metallchelatat passera en s.k. renskolonn, Dowex 1 x8. Denna fungerar som en anjonbytare. Provet löses före passagen i 9M HCl varvid Co(II) uppvisar ett adsorptionsmax, medan adsorptionen av Ni(II) är försumbar. Även Fe(II) och Fe(III) adsorberas i hög grad vid denna HCl koncentration.

d.

Tillsatsen av Fe-carrier syftar till att, vid övergången till basisk lösning, starta en reaktion vid vilken $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bildas i form av en fällning. Meningen är att inte bara Fe utan även andra störande radionuklider skall bindas, s.k. medfällning. Ni binds i liten omfattning om pH inte höjs alltför mycket.

e.

Ovanfasen, vid fällningen, innehåller framförallt Ni. Detta Ni fälls nu slutligen i form av $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

2.2 ELEKTRODEPONERING OCH BESTÄMNING AV KEMISKT UTBYTE.

Elektrodeponeringen är en modifikation av en metod beskriven av Burges (1).

Metod.

a.

Indunsta $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -lösningen till nästan torrhet.

Tillsätt 2 ml H_2SO_4 och värm lösningen tills vita ångor blir synliga.

b.

Lösningen får svalna och späds med 4 ml dest.vatten.

Neutralisera försiktigt med konc. NH_4OH (1 ml i överskott).

Tillsätt 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

c.

Överför lösningen till en elektrolyscell*.

Skölj bägaren med några ml utspädd NH_4OH -lösning (10 ml konc. NH_4OH i 1 liter dest.vatten).

d.

Elektrolysera vid 0.10 A i 2-3 h.

(Tillsätt 1 droppe konc. NH_4OH var 30:e minut.)

e.

Tvätta brickan med dest.vatten och aceton.

Stryk kanten av brickan mot ett papper för att absorbera acetonen. Torka därefter brickan försiktigt på svag värme.

Utbytet för nickel är 95-100%.

*Elektrolyscellen beskrivs i detalj i (2), dock med den skillnaden att där används en stålbricka som katod.

Det totala kemiska utbytet mätes m.h.a. röntgenfluorescence. Härvid bestäms mängden deponerat stabilt nickel. (Såsom referens används silverbrickor på vilka en känd mängd (1,000+/-0.002mg) nickel i form av NiCl_2 har fördelats över en yta motsvarande den effektiva ytan vid elektrodeponeringen.

Detektionsgränsen är av storleksordningen 1 mikrogram Ni.

AKTIVITETSBESTÄMNING.

Den på silverbrickan deponerade aktiviteten, f.f.a. ^{63}Ni , mäts med en fönsterlös antikoincidensskärmd gasflödesräknare.

Utrustningen har utvecklats i samarbete med Risö National Laboratory i Danmark*.

Räknaren har fyra kanaler, d.v.s. fyra prover kan mätas samtidigt.

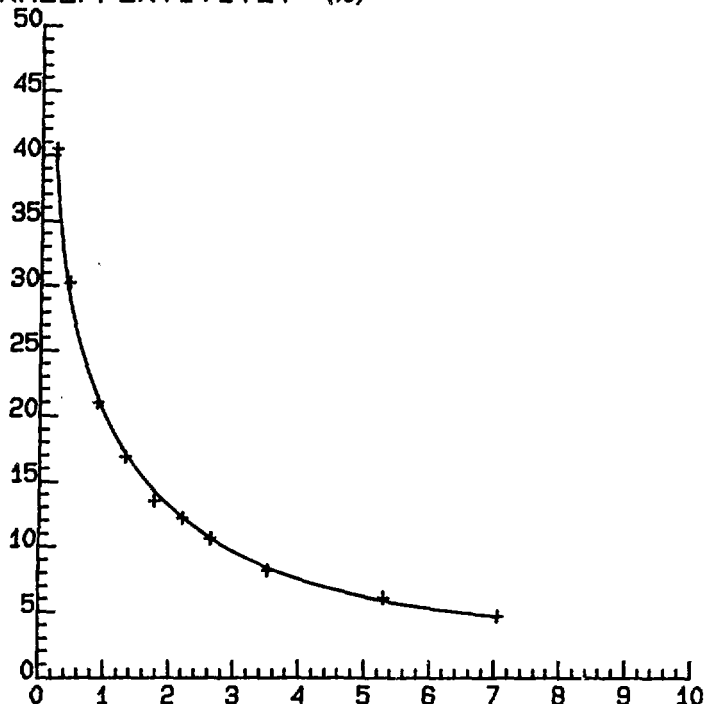
Bakgrunden är approximativt 0.25 cpm.

Räkneeffektiviteten varierar med nickeldeponeringens tjocklek enligt figuren nedan. (Mängden deponerat stabilt nickel fås vid utbytesbestämningen.)

Vid höga aktivitetsnivåer kan även ^{59}Ni mätas med t.ex. en Si(Li) -detektor.

*Detektorn presenteras mer detaljerat av Lars Bötter-Jensen under titeln "Åben multi-GM tæller for lavenergetisk betamålinger".

RAKNEEFFEKTIVITET (%)



TJOCKLEK (mg · cm⁽⁻²⁾)

Fig. 1: Räkneeffektiviteten som funktion av deponeringslagrets tjocklek.

Det är av två skäl viktigt att undersöka i vilken omfattning andra nuklider än nickel (av de som ej säkert separeras bort tidigare i processen) deponeras vid elektrolysen.

För det första är en effektiv deponering av andra aktiverings- och fissionsprodukter (f.f.a. Co och Fe) olämplig med tanke på att detektorn arbetar i GM-området.

För det andra påverkar kvarvarande stabilt Co och Fe (tillsätts som carrier) deponeringstjockleken och därmed räkneeffektiviteten.

Det återstår att undersöka graden av eventuella störningar och hur dessa då kan minimeras.

Det är sannolikt att den kemiska separationsprocessen måste modifieras för olika typer av omgivningsprover, alger sediment etc..

REFERENSER.

1. Burgus W.H., U.S.A.E.C. Report No. LA-1721, Kleinberg J., Ed., pp. 1-7, 1954.

2. Hallstadius L., "A method for the electrodeposition of actinides", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, pp. 266-267, 1984.