



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

Institut für Chemie

Institut 4: Angewandte Physikalische Chemie

**Beiträge zur Umweltforschung
und Umweltüberwachung**

**II. Präparative Darstellung von ^{237}Pu
und orientierende Vorversuche zur Bioakkumulation
in Süß- und Seewasseralgen**

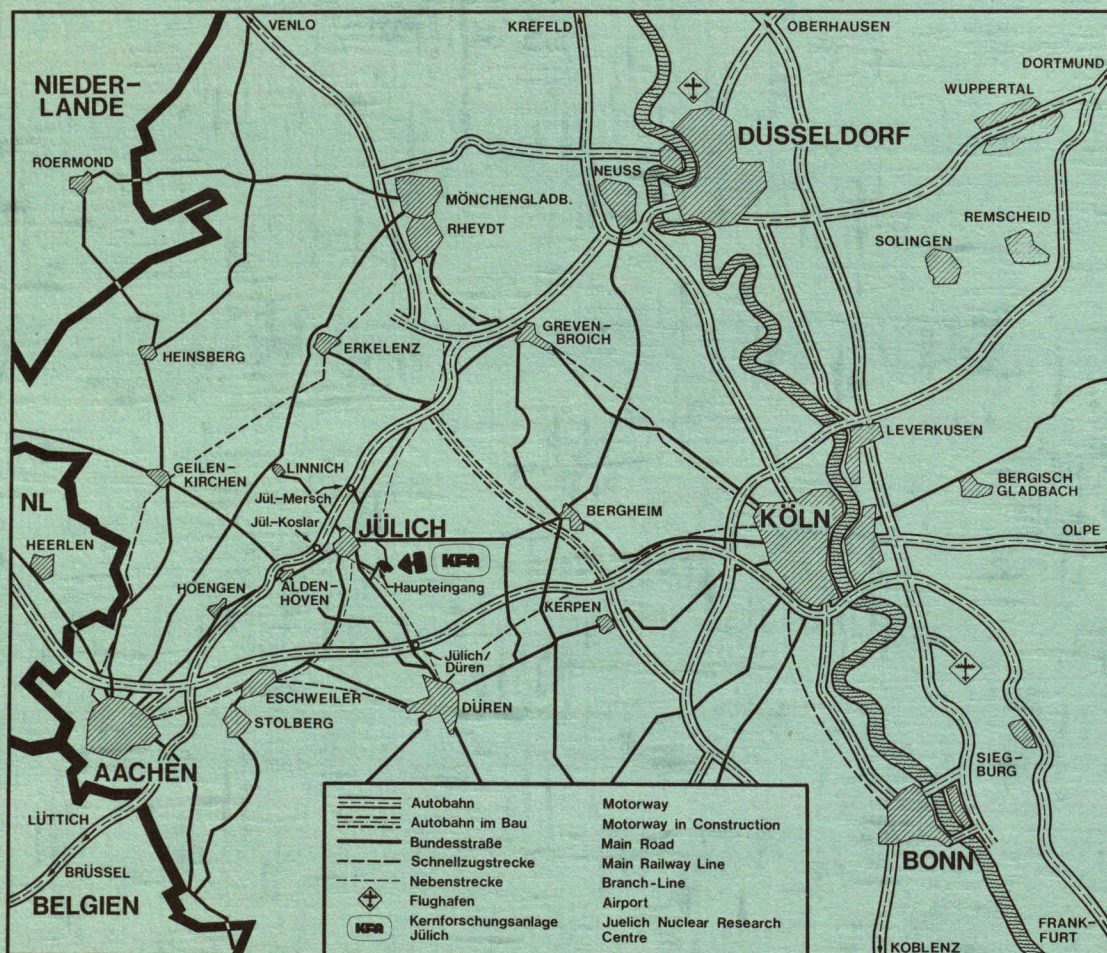
von

K. May, M. Stoeppler

Jül - 1652

März 1980

ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 1652

Institut für Chemie - Institut 4: Angewandte Physikalische Chemie Jül - 1652

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)

Telefon: 02461/611 · Telex: 833556 kfa d

Beiträge zur Umweltforschung und Umweltüberwachung

Contributions to Environmental Research and Surveillance

II. Präparative Darstellung von ^{237}Pu und orientierende Vorversuche zur Bioakkumulation in Süß- und Seewasseralgen

Production of ^{237}Pu and Preliminary Studies for its Bioaccumulation in Inland Water and Marine Algae

von

K. May, M. Stoeppler

Abstract

The ^{237}Pu -production is performed by irradiation of an ^{235}U target (93 % ^{235}U) with α -particles in an Isochronocyclotron (optimal energy 70 MeV). The design of the used targets, their performance under the applied irradiation conditions together with the dissolution and the radiochemical separation and purification steps is described.

Preliminary bioaccumulation experiments with algae (Chlorella in inland water, Dunlaiella in sea water) are outlined. The enrichment factor for Chlorella was under favourable conditions around 6600, for Dunlaiella around 3000.

Recovery of ^{237}Pu from biological material and aqueous solutions is possible with about 90 % yield.

Zusammenfassung

Die präparative Darstellung von ^{237}Pu erfolgt durch Bestrahlen eines ^{235}U Targets (93 % ^{235}U) mit α -Teilchen (optimale Energie 70 MeV) in einem Isochronzyklotron. Die Ausführung der verwendeten Targets, ihr Verhalten unter den gewählten Bestrahlungsbedingungen sowie deren Auflösung, gefolgt von den radiochemischen Abtrennungs- und Reinigungsschritten werden beschrieben.

Orientierende Vorversuche zur Bioakkumulation mit Algen (Chlorella in Süß-, Dunlaiella in Seewasser) werden erläutert. Der Anreicherungsfaktor für Chlorella lag unter günstigen Bedingungen bei etwa 6600, für Dunlaiella bei 3000.

Die Wiedergewinnung von ^{237}Pu aus biologischem Material und wäßrigen Lösungen ist mit etwa 90 % Ausbeute möglich.

1. Einleitung

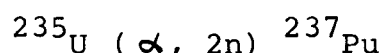
Zum Studium des Verhaltens von Plutonium bei radiochemischen Trennungen und generell zu seinem Verhalten in der Umwelt (Bioakkumulation) ist ^{237}Pu mit einer Halbwertszeit von 45,6 d, wichtigste γ -Linie: 101,07 KeV (1,2) recht gut geeignet.

Nachfolgend wird über Arbeiten zur präparativen Darstellung von ^{237}Pu im einzelnen berichtet, wobei vor allem auf die Herstellung des Targets und die erzielten Ausbeuten eingegangen wird. Das erzeugte ^{237}Pu wurde zunächst zur Bestimmung des Pu-Dekontaminationsfaktors bei einem Trennverfahren zur massenspektrometrischen Abbrandbestimmung über Uran-Isotopenverhältnisse (3) erfolgreich eingesetzt (4). Anschließend wurden orientierende Bioakkumulationsstudien mit Süß- und Meerwasseralgen durchgeführt, über die hier ebenfalls berichtet wird.

2. Darstellung von ^{237}Pu

2.1 Prinzip

Die Darstellung von ^{237}Pu erfolgt durch Bestrahlung eines Targets aus 93 % angereichertem ^{235}U (7 % ^{238}U) mit α -Teilchen der Energie von 50-70 MeV:



Der Einfangquerschnitt σ beträgt 16 mb bei 20-46 MeV (5), der optimale Teilchenstrom liegt bei 5 μA . Die Bestrahlungen wurden im Isochronzyklotron des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt, da orientierende Versuche mit dem Isochronzyklotron der KFA Jülich (ICH-1) ergeben hatten, daß die erreichbare Strahlstromstärke zu gering war, weil kein gekühltes Target zur Verfügung stand.

2.2 Herstellung des Targets

Es wurden verschiedene Targets hergestellt, u.a. auch eines mit elektrolytischem Goldüberzug und eines mit einem Überzug aus Platinblech. Am besten hat sich ein Targetüberzug mit elektrolytisch aufgebrachttem Silber (0,05 mm) und anschließendem Auflöten einer 0,05 mm dicken Silberfolie bewährt.

Arbeitsgänge:

- a) Ausschneiden des 1 mm dicken Uranbleches (6,5 x 4,5 mm).
- b) Säubern des Uranbleches von Oxiden mit Sandpapier und Abrunden der scharfen Schneidkanten. Diese Säuberungsarbeiten sollten in einer Glovebox oder einem Abzug erfolgen, da beim Abschleifen der Oxide staubförmige α -Aktivität frei wird.
- c) Nach dem Abschleifen wird das Uranblech sofort als Kathode in ein käufliches Versilberungsbad (z.B. Hochleistungsglantz-silberbad Luxelyt der Fa. Schering AG) gegeben. Diese Maßnahme ist wichtig, da blankes Uranblech innerhalb von Minuten wieder anläuft. Es sei noch angemerkt, daß metallisches Uran, besonders in fein verteilter Form, pyrophor ist und man deshalb bei der Verarbeitung eine feuerfeste Unterlage benötigt. Als Anode verwendet man ein Stück Silberblech von 99,99 %iger Reinheit. Die Elektrolyse wird unter leichtem Rühren bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Stromdichte soll 1 A/dm^2 , d.h. etwa 10 mA, nicht überschreiten. Während der Elektrolyse ist darauf zu achten, daß der zu versilbernde Gegenstand an wechselnden Stellen in die Klammer eingespannt wird. Die Elektrolysezeit beträgt etwa 12 h.
- d) Das versilberte Target wird auf sauberem Filtrierpapier abgetrocknet und in eine 0,05 mm starke Silberfolie (99,99 % Reinheit) mit normalem Zinnlot eingelötet. Das Target wird danach in die Halterung aus metallischem Kupfer eingelötet (vgl. Abb. 1). Es ist darauf zu achten, daß die Silberfolie weitgehend ohne Luftspalt mit dem versilbertem Uranblech verbunden ist, da bei der anschließenden Bestrahlung bis zu 500 Watt durch die Wasserkühlung abgeführt werden müssen. Bei schlechtem metallischen Kontakt kann an einzelnen Stellen die Umhüllung wieder aufplatzen, was die ^{237}Pu -Ausbeute stark reduzieren kann. Außerdem werden beträchtliche Spaltproduktaktivitäten an das Kühlwasser abgegeben.

2.3 Bestrahlung

Die Bestrahlung erfolgt bei 70 MeV im nicht abgehobenen Strahl. Es ist darauf zu achten, daß der Strahl vor der Bestrahlung sorgfältig justiert wird. Es ist sonst möglich, daß der Strahl das Target nicht oder nur am Rande trifft, was einen Ausbeuteverlust an ^{237}Pu zur Folge hat. Die Bestrahlung selbst sollte mit einem Strahl von max. 5 μA durchgeführt werden. Einzelne Targets der beschriebenen Art hielten bis zu 8 μA aus, andere wurden bei diesem Strahlstrom jedoch bereits zerstört.

Vor der Weiterverarbeitung der Targets ist eine Abklingzeit von einer Woche für die kurzlebigen Radionuklide erforderlich.

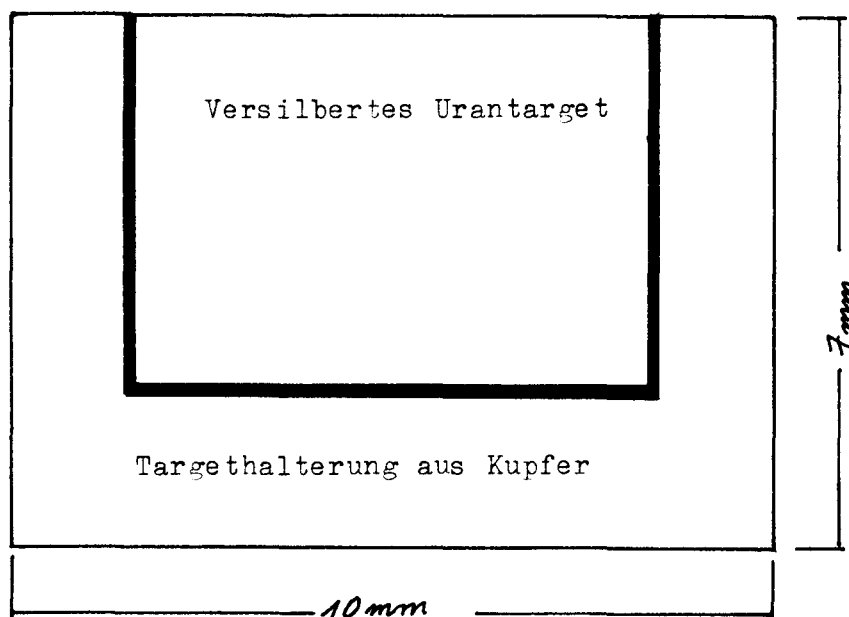


Abb. 1 Schemaskizze des versilberten Urantargets in der Kupferhalterung

2.4 Lösen des Targets

Nach der Abklingzeit wird das Target mit 4 ml 10 M HNO_3 in einem Zentrifugenglas gelöst. Gegebenenfalls kann gegen Ende der Reaktion mit einem temperaturgeregelten Heizblock bis etwa 100 $^{\circ}\text{C}$ erwärmt werden.

Die Targets können je nach Bestrahlungszeit und Bestrahlungsin-
tensität bis zu 5 R/h an Dosisleistung aufweisen und müssen da-
her in einer Bleizelle mit Manipulatoren gehandhabt werden. Der
Lösevorgang soll anfänglich jedoch nicht durch zusätzliches Er-
wärmen beschleunigt werden, da sonst zu starke Gasentwicklung
auftritt und Radionuklide als Aerosol oder durch das Überschäu-
men die Bleizelle kontaminieren können. Beim Lösen ist ein Zu-
satz von Salzsäure nicht günstig, da durch Cl^- -Ionen die Pluto-
niumausbeute nach der Trennoperation auf $\leq 50\%$ erniedrigt wird.

2.5 Abtrennung der Spaltprodukte und des Urans von ^{237}Pu

Nach Lösen des Targets wird 8 M HNO_3 zugegeben und durch Zentri-
fugieren vom unlöslichen SnO_2 (Lot!) abgetrennt, was ggf. wieder-
holt werden muß. Man bringt danach die Lösung mit 8 M HNO_3 auf
ein Volumen von 20 ml und gibt sie auf eine mit Anionenaustau-
scher Dowex 1 x 8 (200 bis 400 mesh, NO_3 -Form) beschickte Säule
(s. Abb. 2). Der Verlauf der ^{237}Pu -Elution ist in Abb. 3 wieder-
gegeben, eine Gesamtübersicht der Arbeitsgänge zeigt Abb. 4.
Die Tropfgeschwindigkeit wird mit einer Schlauchpumpe geregelt
und sollte 50 ml in 3 Stunden nicht überschreiten.

Tabelle 1

Das Säulentrennverfahren

Schritt	ml	Lösung	Anmerkungen
1	20	8 M HNO_3 Analysenlsg.	
2	120	8 M HNO_3	zum Waste
3	30	12 M HCl	in 10 Minuten aufgeben
5	50	0,5 M HNO_3 + 0,5 g Hydroxyl- amin	Elutionslösung für ^{237}Pu

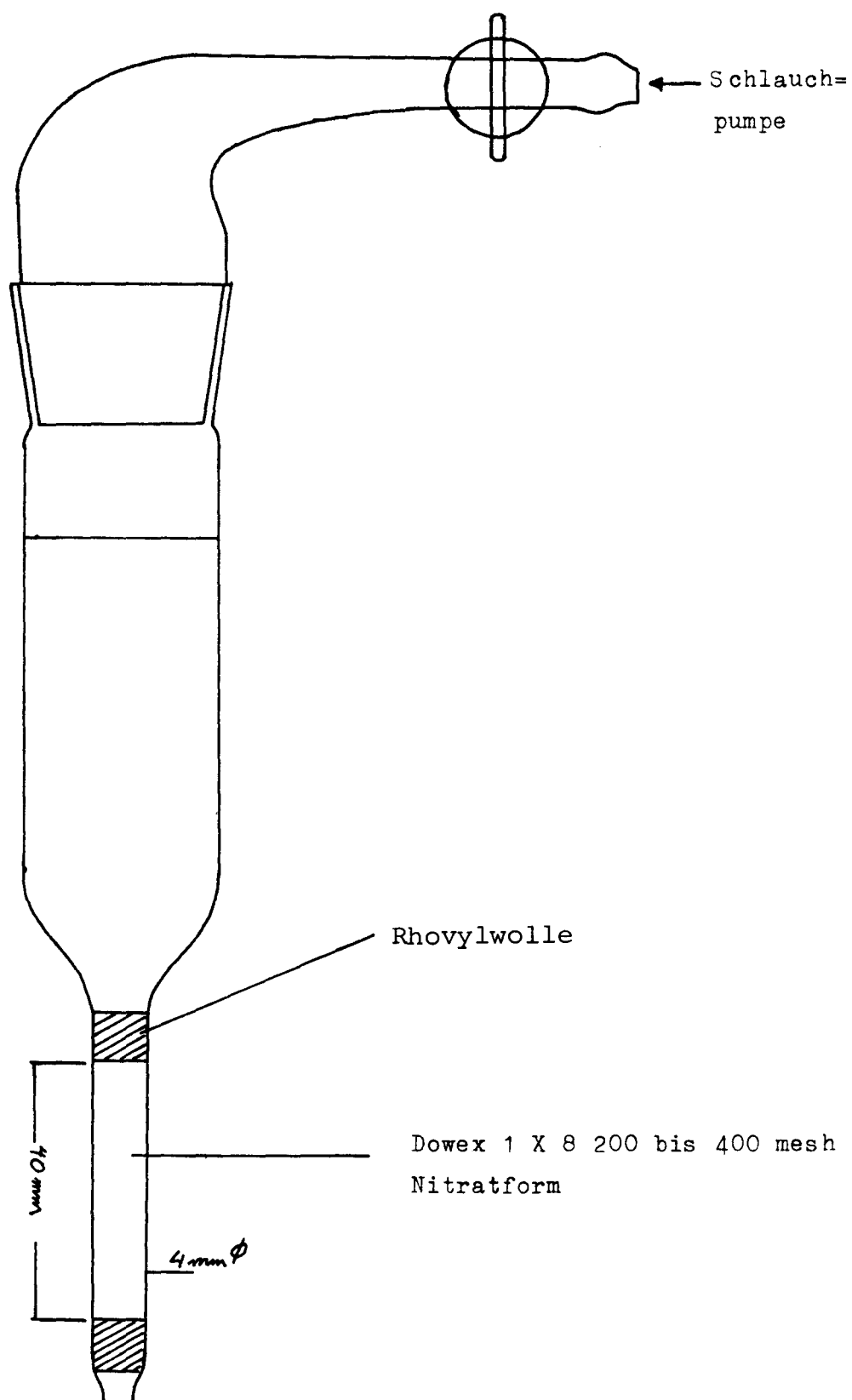
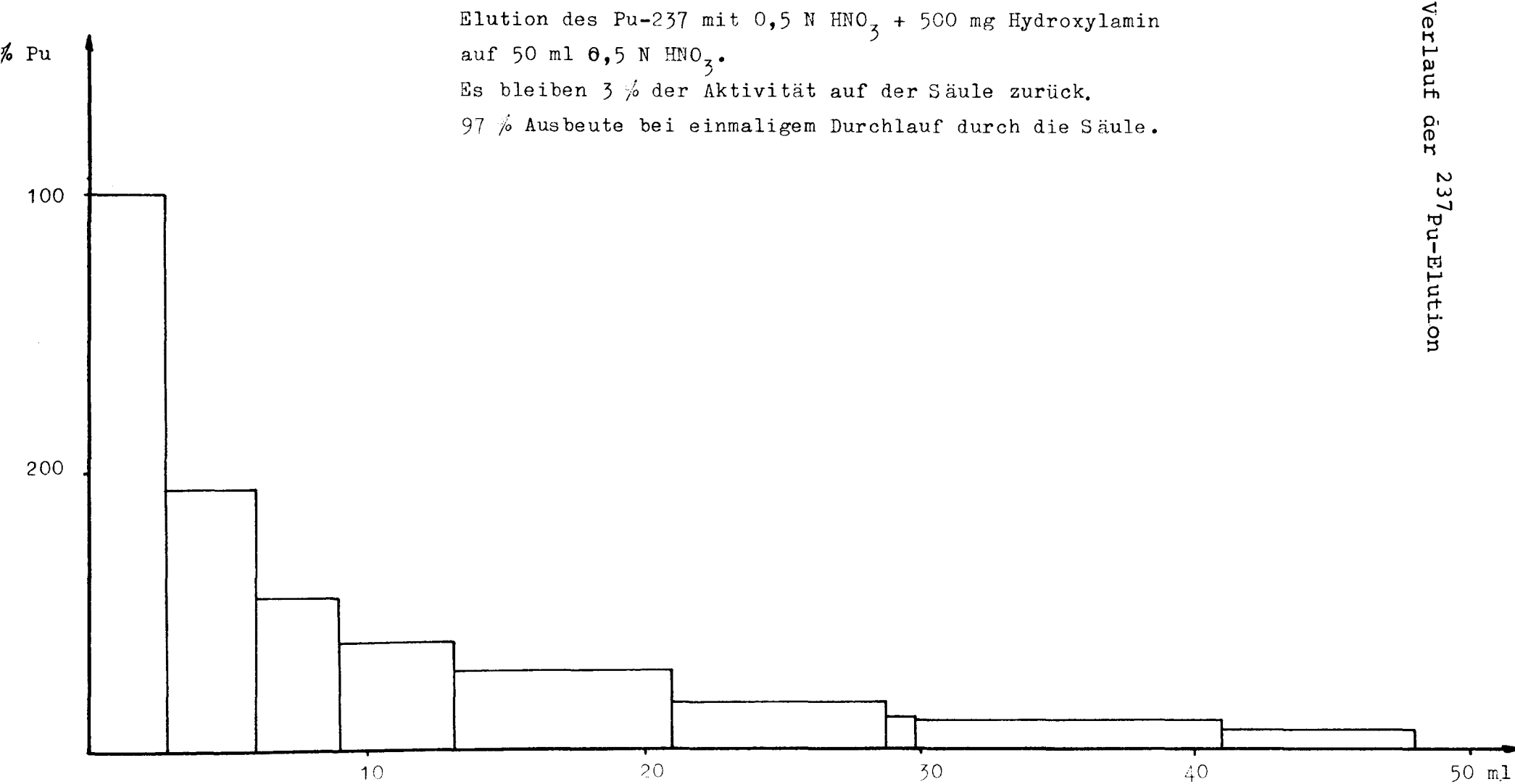


Abb. 2 Trennsäule zur Plutoniumreinigung

Abb. 3 Verlauf der ^{237}Pu -Elution



Diese Operation wird zur Verbesserung des Trennfaktors noch einmal wiederholt. Das Uran kann nach beiden Trennschritten mit einem Faktor von 10^{-6} abgereichert werden. Die unten aufgeführten Radionuklide konnten γ -spektroskopisch nicht mehr in der ^{237}Pu -Fraktion nachgewiesen werden, was einer Abreicherung $> 10^{-5}$ entspricht.

Nicht mehr in der ^{237}Pu -Lösung nachweisbare Spalt- und Aktivierungsprodukte:

^{140}Ba , ^{140}La , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{132}I , ^{131}I , ^{132}Te , ^{129}Te ,
 ^{127}Sb , ^{126}Sb , ^{129}Sn , ^{125}Sn , ^{103}Ru , ^{95}Mo , ^{95}Zr , ^{95}Nb ,
 ^{60}Co .

Die Plutoniumfraktion wird anschließend eingedampft und das Hydroxylamin zerstört.

Tabelle 2

Übersicht über die durchgeführten Bestrahlungsversuche

Nr.	Gemessene Dosisleistung	Bestrahlungszeit/h	Bestrahlungsin- tensität	Bestrahlungs- energie (MeV)	$^{237}\text{Pu}^{+)}$ /uCi	Ummantelung des Targets
1	5 R/h	18	8 /uA	50	2	Versilberung mit Ag-Folie
2	1,2 R/h	15	6 /uA	70	16,8	Versilberung aufgeplatzt
3	2.5 R/h	4,5	6 /uA	70	129	Versilberung und Ag-Folie auf- geplatzt
		74	5 /uA	70		

<sup>+) Dieser Wert bezieht sich auf die ^{237}Pu -Aktivität bei Bestrahlungs-
ende</sup>

Anmerkungen: Bei Bestrahlung Nr. 1 war die ^{237}Pu -Ausbeute gering,
was an der zu niedrigen Bestrahlungsenergie von
50 MeV liegen dürfte.

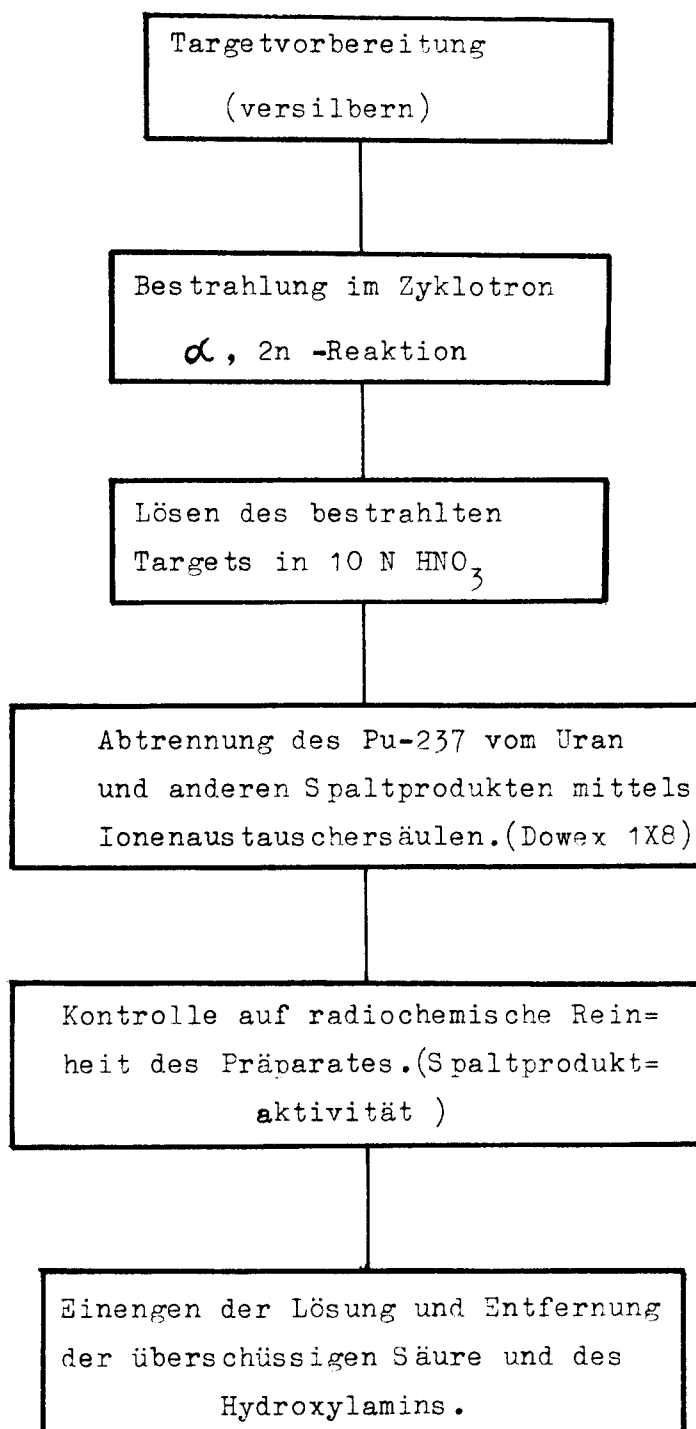


Abb. 4 Schematische Übersicht der ²³⁷Pu-Darstellung

2.6 Anmerkungen

Die Tab. 2 aufgeführten Versuche können nur als Vorversuche für eine etwaige Routine-Produktion von ^{237}Pu gesehen werden, da vorerst eine Herstellung in größerem Maßstab nicht vorgesehen ist.

Unter optimalen Bedingungen, d.h. bei Strahlströmen von etwa $8\text{ }\mu\text{A}$ sollten bei einer Bestrahlungszeit von $24\text{ h} \geq 40\text{ }\mu\text{Ci}$ ^{237}Pu herstellbar sein. Dies entspricht $190\text{ }\mu\text{A/h}$ für ein Target. Es ist außerdem möglich, in der Bleizelle 8 Targets parallel zu verarbeiten. Es wäre dann in der praktischen Anwendung nur noch eine Frage der Bestrahlungszeit, um auch größere Mengen an ^{237}Pu zu erzeugen.

Unter weniger optimalen Bedingungen, d.h. bei Strahlströmen von $5\text{ }\mu\text{A}$ müßte eine um 35 % höhere Bestrahlungszeit gewählt werden. Die Targets werden nämlich in erster Linie durch die Bestrahlungsintensität und Bestrahlungsenergie zerstört und erst in zweiter Linie durch die Bestrahlungsdauer.

Erwähnenswert ist noch, daß die Abtrennung der ^{237}Pu -Aktivität von den Spalt- und Aktivierungsprodukten nach letztem Stand in etwa zwei Tagen ohne größere Verluste ($\leq 3\%$) durchgeführt werden könnte. Außerdem ist durch Rückgewinnung des ^{237}Pu aus z.B. Meerwasser eine bessere Ausnutzung der Aktivität erreichbar. In einem Experiment wurde gefunden, daß man aus 5 Litern Meerwasser das ^{237}Pu durch Ionenaustausch (Dowex 1 x 8, 200-400 mesh, Nitratform) zu mehr als 97 % zurückgewinnen kann.

Widerstandsfähigere Umhüllungen des Targets wie etwa Gold- und Platinfolien kommen aller Wahrscheinlichkeit nach nicht in Frage, da für diese Materialien Königswasser zur Auflösung benötigt wird.

Aus unbekannten Gründen adsorbiert, wie bereits erwähnt, der verbleibende SnO_2 Niederschlag in Gegenwart von Cl^- -Ionen das ^{237}Pu zu $\geq 40\%$. Auf der Austauschersäule bleibt nochmals $\geq 10\%$ zurück, so daß in diesem Falle die Pu-Ausbeute um mindestens die Hälfte verringert würde.

3. Bestimmung der Anreicherung von ^{237}Pu in Süß- und Seewasseralgen

3.1 Versuchsaufbau

In jeweils drei Kulturröhrchen werden die Algen in 25 ml Nähr- und Pufferlösung (1 %ige K_2HPO_4 - NaH_2PO_4) aufbewahrt. Nach pH-Einstellung (5 bzw. 8 je nach Algenart) wird das ^{237}Pu (2 μCi) zugegeben. Nachdem man den pH-Wert nochmals überprüft hat, bläst man während der Versuchszeit Luft durch die Flüssigkeit. Der Versuch läuft über Nacht, und die Versuchszeit beträgt somit 12-14 h.

Vor jedem Versuch wird durch Filtration der Algen aus einem bestimmten Volumen die Algenmenge (Trockengewicht bei 50 °C) pro Versuch bestimmt.

Nach Ablauf des Experiments werden die Algen über ein Membranfilter abgesaugt und mit 2 ml 0,5 M NaCl-Lösung ausgewaschen. Als Alternative bietet sich an, die Algen zu zentrifugieren und die überstehende Lösung über das Filter abzusaugen. Beides ergibt annähernd gleiche Ergebnisse. Als dritte Variante kann das Algenmaterial zentrifugiert und mit 2 ml 0,5 M NaCl-Lösung ausgewaschen werden. Hierbei treten jedoch starke ^{237}Pu -Verluste auf.

Das Algenmaterial wird zusammen mit dem Membranfilter in 4 M HNO_3 gelöst und in eine geeignete Meßgeometrie gebracht. Das Filtrat dampft man zusammen mit der Waschlösung ein und bringt es in die gleiche Meßgeometrie wie die 100%-Probe. Um Verluste von ^{237}Pu -

Aktivität durch Adsorption an der Kulturröhre zu ermitteln, wurde diese mit 2 M HNO_3 behandelt, abgespült und die eingedampfte Lösung ebenfalls gemessen. Die angegebenen Verteilungskoeffizienten beziehen sich auf das bei 50 °C getrocknete Material.

Es wurde mit einem Ge-Li-Detektor mit angeschlossenem 1000-Kanal-Spektrometer der Fa. Tracor gemessen. Zur Auswertung wurde die stärkste γ -Linie des ^{237}Pu (γ -Energie: 0,101 MeV) herangezogen.

3.3 Versuch mit Süßwasseralgen (Chlorella)

7,0 mg Algen werden in 25 ml Süßwasser dispergiert und mit ^{237}Pu (trägerfrei) versetzt. Die Standzeit des Versuches beträgt 12 h, der pH-Wert der Lösung wird nach Zugabe der Aktivität auf pH 5 eingestellt.

Tabelle 3

Versuch	% in Algen	% in Lsg.	% in Gefäß	% in Teflont.	% Filter papier	% Gesamt
1	66,4	20,7	3,4	0,13	1,3	91,9 abgesaugt
2	15,6	73,0	3,4	0,48		92,5 zentrifug.
3	17,3	73,0	3,4	0,75		94,5 zentrifug.

In Versuch 1 wurde das Algenmaterial über ein Membranfilter abgesaugt, in Versuch 2 und 3 wurde nur zentrifugiert.

Versuch	Anreicherungsfaktor
1	2350
2	550
3	600

$$\bar{x} = 1160$$

3.4 Versuch mit Seewasseralgen (Dunlaliella)

3,6 mg Algen werden in 25 ml gefiltertem nährsalzhaltigem Seewasser dispergiert und mit ^{237}Pu (trägerfrei) versetzt. Der pH-Wert beträgt 8.

Tabelle 4

Versuch	% in Algen	% in Lsg.	% in Gefäß	% in Zugabegefäß	% Gesamt
4	42,4	4,3	16,4	11,6	74,4 abgesaugt
5	55,3	6,7	16,4	11,9	90,3 abgesaugt
6	32,3	16,7	16,4	11,8	77,2 zentrifug.

In Versuch 6 wurden die Algen zentrifugiert und mit 0,5 M NaCl-Lösung gewaschen. Versuch 4 und 5 wurden ebenfalls zentrifugiert und gewaschen. Die überstehende Lösung wurde allerdings durch ein Membranfilter abgesaugt.

Versuch	Anreicherungsfaktor
4	2925
5	3825
6	2225
	$\bar{x} = 2990$

3.5 Wiederholung des Versuchs mit Chlorella mit weniger Algenmaterial

Es wurden 1,8 mg Algen verwendet. Die Versuchsbedingungen entsprechen den unter 3.3. beschriebenen.

Tabelle 5

Versuch	% in Algen	% in Lsg.	% in Gefäß	% in Teflont.	% in Zugabegefäß	% Gesamt
7	49,0	2	30,1	0,7	3,0	84,8 filtriert
8	50,0	2,4	30,1	0,7	2,0	85,0 filtriert
9	44,9	2,4	30,1	0,7	5,7	87,7 zentrifug. u. filtriert

Bei Versuch 7 und 8 wurde über ein Membranfilter abgesaugt, bei Versuch 9 wurde zentrifugiert und die überstehende Lösung über ein Membranfilter abgesaugt.

Versuch	Anreicherungsfaktor
7	6800
8	6900
9	6200
	$\bar{x} = 6600$

3.6 Anmerkungen zu den Ergebnissen mit Süß- und Seewasseralgen

Die Abhängigkeit der Konzentrationsfaktoren für Süßwasser von der vorhandenen Algenkonzentration zeigt, daß der maximale Wert für die Anreicherung von ^{237}Pu noch nicht erreicht ist. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß die Adsorption an der Oberfläche der verwendeten Gefäße bis zu 30 % betragen kann. Für die beschriebenen Versuche ist eine Kulturröhre mit Tefloninnenmantel verwendet worden.

Die Prozentangaben beziehen sich auf 100 % der zugegebenen Aktivität. Es fällt auf, daß bei der Bilanz pro Versuch weniger als 100 % erreicht werden. Das liegt teilweise am Meßfehler von etwa 5 %, teilweise daran, daß alle Gegenstände die mit ^{237}Pu in Berührung gekommen sind (Kulturröhren, Gummischläuche, Teflontiegel, Filtriergeräte aus Glas), nicht in der gleichen Geometrie wie die 100 %-Probe gemessen werden konnten.

4. Wiedergewinnung des ^{237}Pu

Die Herstellung des ^{237}Pu ist vom Materialbedarf und der Bestrahlung und vom Arbeitsaufwand her recht kostspielig. Es ist deshalb wichtig, das ^{237}Pu nach den Versuchen wieder aufzuarbeiten und dadurch anderen Experimenten zugänglich zu machen. Vorversuche haben gezeigt, daß es möglich wäre, Plutonium aus dem

Algenmaterial sowie aus Puffer- und Nährsalzlösung und aus Meerwasser in guter Qualität (frei von Salzen und organischen Rückständen) jedoch mit einem Verlust von etwa 10 % zurückzugewinnen. Es könnte im Prinzip das gleiche Verfahren angewandt werden, das zur Plutoniumtrennung von Spaltprodukten dient (s. 2.5).

Literatur

1. W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel, Karlsruher Nuklidkarte, 4. Auflage 1974, Gersbach und Sohn Verlag, München
2. G. Erdtmann und W. Soyka, Die γ -Linien der Radionuklide, Ber. d. KFA Jülich, Jül-1003-AC, September 1973
3. M. Stoeppler, Zur Abtrennung und Dekontamination von Uran aus salpetersauren Spaltproduktlösungen mit Anionenaustauschern, Journ. Radioanal. Chem. 5, 21-30 (1970)
4. M. Stoeppler, K. May, Plutonium Decontamination during Uranium Separation from Fission Products, Radiochem. Radioanal. Letters 33, 413-416 (1978)
5. H. Münzel in: Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Bd. 5, Teil b, 1973, S. 96 und 297

Wir danken Herrn Professor Dr. H.W. Nürnberg, für sein stetes, förderndes Interesse, Herrn Prof. Dr. H. Münzel, Kernforschungszentrum Karlsruhe für die Ermöglichung der Bestrahlungen im Karlsruher Isochronzyklotron, Herrn Asmus für die praktische Durchführung, Herrn Dr. S.M. Quaim, ICH-1, für wertvolle Hinweise und technische Unterstützung bei den zunächst mit dem Jülicher Isochronzyklotron durchgeführten Vorversuchen sowie Herrn Dr. M. Paschke, IBO (jetzt KUU), für seine wertvollen Ratschläge bei der Planung und Durchführung der Algenexperimente.