

Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Plutonium, Americium und Curium in Meerwasser

D- α -SPEKT-MWASS-01

Bearbeiter:

S. Schmied

A. Meyer

I. Goroncy

J. Herrmann

Leitstelle für Meerwasser, Meeresschwebstoff und -sediment

Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Plutonium, Americium und Curium in Meerwasser

1 Anwendungsbereich

Das nachstehend beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Plutoniumisotopen und anderen Transuranen in Meerwasser oberhalb von $2,5 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ entsprechend des Routinemessprogramms der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum „Integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Umweltradioaktivität (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz“ (AVV-IMIS) [1].

2 Probeentnahme

Zu Details der Probeentnahme wird auf das Verfahren D-Cs-MWASS-01 verwiesen.

Das übliche Volumen des entnommenen Meerwassers beträgt 100 l. Wird mit der Analyse der Probe bereits auf See begonnen, muss das Meerwasser nicht angesäuert werden. Ansonsten erfolgt die Abfüllung der Probe auf See direkt in Behälter, in denen 3 ml konzentrierte Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) pro Liter Meerwasser vorgelegt wurde, um die Adsorption von Transuranen an den Behälterwänden zu vermeiden.

Anmerkung:

Bei Meerwasserproben, die nicht angesäuert, sondern bei ihrem pH-Wert – in Nord- und Ostsee von etwa acht – aufbewahrt werden, ist eine quantitative Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Plutonium nicht mehr gegeben.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Das Verfahren ist für Probenvolumina von 80 l bis 200 l ausgelegt; üblicherweise wird ein Probenvolumen von 100 l eingesetzt.

Plutonium, Americium und Curium werden zusammen mit den zugesetzten Tracern Pu-242 und Am-243, die als interner Standard zur Ausbeutebestimmung dienen, an Eisenhydroxid mitgefällt.

Anschließend wird Plutonium mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Di-isooctylhydrogenphosphat in n-Heptan (HDEHP) von Americium und Curium getrennt. Nach Rückextraktion des Plutoniums werden weitere Verunreinigungen über Anionenaustausch an AG 1X8 entfernt. Americium und Curium werden durch eine weitere Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Di-butyl-N,N-diethylcarbamyolphosphonat (DDCP) gereinigt. Nach der

Rückextraktion mit Xylol werden weitere Verunreinigungen über Anionenaustausch an AG 1X4 entfernt [2].

Die abgetrennten Radionuklide werden mittels Elektrodeposition auf Edelstahlplättchen abgeschieden, und ihre Aktivitäten mit einem Oberflächensperrschichtdetektor alpha-spektrometrisch bestimmt [3].

3.2 Probenvorbereitung

Die Meerwasserprobe wird in einen 100-l- oder 200-l-Kunststoffbehälter gefüllt und das abgelesene Volumen notiert.

3.3 Radiochemische Trennung

Der radiochemische Trennungsgang, der im Weiteren detailliert beschrieben wird, ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

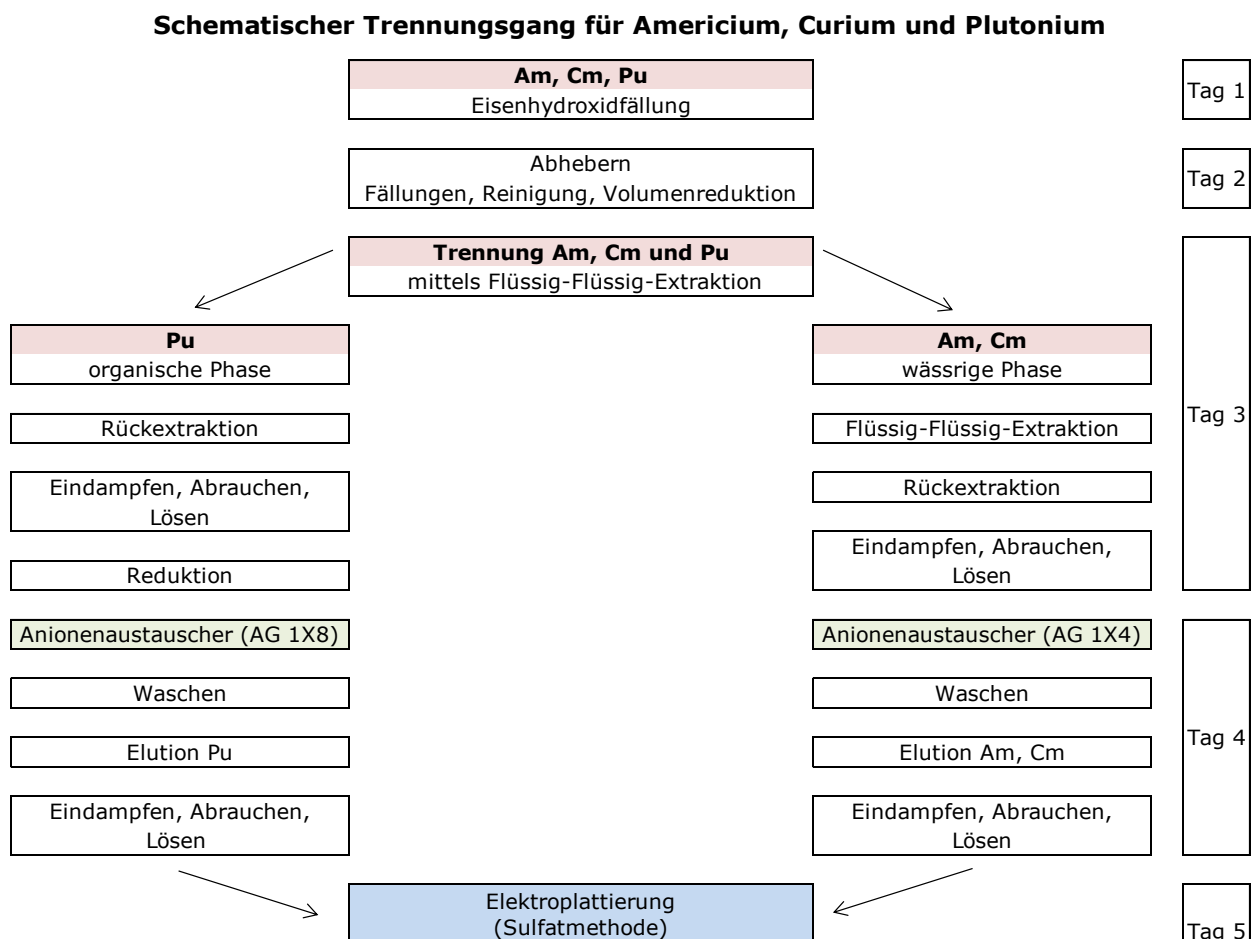


Abb. 1: Schematische Darstellung des radiochemischen Trennungsgangs

3.3.1 Abtrennung von der Matrix mittels Eisenhydroxidfällung

3.3.1.1 Die Probe wird mit einem Rührmotor mit Propellerrührer gerührt. Unter Rühren werden 20 ml Eisen(III)-chloridlösung (1 g Fe³⁺) zugegeben.

3.3.1.2 Anschließend werden zur Ausbeutebestimmung bekannte, auf nationale Primärnormale rückführbare Aktivitäten von etwa 15 mBq bis 40 mBq der radioaktiven Tracer Pu-242 und Am-243 zugegeben und die Lösung für weitere zehn Minuten gut durchmischt.

Anmerkung:

Die Traceraktivitäten sollen den erwarteten Aktivitäten der zu bestimmenden Radionuklide entsprechen.

3.3.1.3 Zur Fällung des Eisens als Hydroxid wird mit konzentrierter Ammoniaklösung ($13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) ein pH-Wert von 9,2 bis 9,7 eingestellt. Plutonium sowie Americium und Curium fallen mit dem Eisenhydroxidniederschlag aus. Die Lösung wird über Nacht stehen gelassen.

Anmerkung:

Wird die Analyse auf See durchgeführt, verringert sich die Standzeit auf vier bis sechs Stunden.

3.3.1.4 Die überstehende Lösung wird bis auf etwa 4 l abgehebert.

3.3.1.5 Der Niederschlag wird in ein 5-l-Becherglas abgelassen. Der noch an den Innenwänden des Kunststoffbehälters anhaftende Niederschlag wird mit Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in das Becherglas gespült. Schließlich wird mit destilliertem Wasser in das Becherglas nachgespült.

Anmerkung:

Falls sich der Hydroxidniederschlag im Becherglas nicht vollständig gelöst hat, wird solange Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben, bis dieser vollständig gelöst ist.

3.3.1.6 Die Lösung wird erneut mit konzentrierter Ammoniaklösung ($13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert zwischen 9,2 und 9,7 eingestellt. Dabei fällt erneut Eisenhydroxid aus.

3.3.1.7 Nach Absetzen des Niederschlags wird die überstehende Lösung so weit wie möglich ohne Verlust an Niederschlag, z. B. mit einer Wasserstrahlpumpe, abgesaugt.

Anmerkung:

Auf See wird dieser Niederschlag zur Lagerung und für den Transport mit möglichst wenig Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in eine 1-l-Glasflasche überführt. Das Becherglas wird mit Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und destilliertem Wasser nachgespült; die Spüllösungen werden in die 1-l-Glasflasche überführt. Der Niederschlag muss vollständig gelöst vorliegen, ansonsten muss weitere Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben werden. Alle weiteren Analysenschritte erfolgen an Land.

3.3.1.8 Der Niederschlag aus Schritt 3.3.1.7 wird mit möglichst wenig Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst. Diese Lösung bzw. die Lösung aus der 1-l-Glasflasche wird über einen Büchnertrichter kombiniert mit einem Wittschen Topf in ein 1-l-Becherglas filtriert, um eventuell in der Lösung verbliebene Schwebstoffe zu entfernen.

3.3.1.9 Die filtrierte Lösung wird mit konzentrierter Ammoniaklösung ($13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert zwischen 9,2 und 9,7 eingestellt, so dass Eisenhydroxid erneut ausfällt.

3.3.1.10 Nachdem sich erkennbar Niederschlag abgesetzt hat, wird die überstehende klare Lösung möglichst ohne Verlust an Niederschlag abgesaugt.

3.3.1.11 Die im Becherglas verbliebene Suspension wird in Zentrifugengefäße überführt und bis zur vollständigen Trennung bei etwa dem 1510fachen der Erdbeschleunigung (1510 g) drei Minuten lang zentrifugiert.

Anmerkung:

Falls die Zentrifuge nur Umdrehungen pro Minute anzeigt, muss in der Bedienungsanleitung für die Zentrifuge/Rotor nachgesehen werden.

3.3.1.12 Das Becherglas wird mit wenig Salpetersäure (8 mol·l⁻¹) gespült. Die Spüllösung wird aufgehoben.

3.3.1.13 Die über dem zentrifugierten Niederschlag stehende Lösung wird abgesaugt und verworfen.

3.3.1.14 Der Niederschlag wird mit der Spüllösung aus Schritt 3.3.1.12 unter Schwenken vollständig gelöst; bei Bedarf wird weitere Salpetersäure (8 mol·l⁻¹) zugegeben.

3.3.1.15 Die Lösung wird verlustfrei in ein 250-ml-Becherglas überführt, wobei das Zentrifugengefäß mit Salpetersäure (8 mol·l⁻¹) nachgespült wird. Das Gesamtvolumen der Lösung sollte bei 100 ml liegen.

3.3.1.16 Die Lösung wird auf einer Heizplatte auf ein Volumen von etwa 50 ml eingedampft und nach Abschnitt 3.3.2 weiterbehandelt.

Anmerkung:

Durch das Einengen der Lösung auf ca. 50 ml wird die in Schritt 3.3.2.1 beschriebene Einstellung der Salpeterkonzentration erleichtert, da die Salpeterkonzentration in der eingedampften Lösung bereits in der Nähe der gewünschten Konzentration liegt.

3.3.2 Abtrennung des Plutoniums

3.3.2.1 Die Salpetersäurekonzentration der Lösung muss zwischen 7,4 mol·l⁻¹ und 7,6 mol·l⁻¹ liegen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt auf folgende Weise:

- Es werden etwa 20 ml destilliertes Wasser in ein 100 ml-Becherglas gegeben und 0,5 ml der Lösung aus Schritt 3.3.1.16 hinzugefügt.
- Zur Lösung werden wenigen Tropfen Methylrot gegeben, bis eine deutliche Pinkfärbung zu erkennen ist.
- Die pinkfarbene Lösung wird mit Natronlauge (1 mol·l⁻¹) bis zum Farbumschlag nach orangegelb titriert.
- Über das verbrauchte Volumen an Natronlauge bei der Titration wird die Salpetersäurekonzentration mit Gleichung (1) berechnet:

$$c_{\text{HNO}_3} = c_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Lösung}}} \quad (1)$$

Anmerkung:

Liegt die Säurekonzentration der Lösung nicht im gewünschten Bereich, muss noch einmal konzentrierte Salpetersäure (etwa 15 mol·l⁻¹) oder destilliertes Wasser zugegeben und die Ermittlung der Säurekonzentration wiederholt werden.

3.3.2.2 Die Lösung wird dann in einen 250-ml-Scheidetrichter überführt. Das Becherglas wird mit wenig Salpetersäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gespült und die Spüllösung ebenfalls in den Scheidetrichter überführt.

3.3.2.3 Anschließend werden 25 ml HDEHP-Lösung ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in den Scheidetrichter gegeben.

3.3.2.4 Der Scheidetrichter wird mindestens zwei Minuten lang geschüttelt. Nach der Phasentrennung befindet sich das Plutonium in der oberen, organischen Phase.

3.3.2.5 Die untere, wässrige Phase wird in ein 250-ml-Becherglas abgelassen und, falls eine Americium-/Curium-Bestimmung gemäß Abschnitt 3.3.3 durchgeführt werden soll, aufbewahrt.

3.3.2.6 Die organische Phase wird zweimal mit jeweils 25 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) mindestens zwei Minuten lang gewaschen. Die wässrigen Phasen werden jeweils verworfen.

3.3.2.7 Die Rückextraktion des Plutoniums aus der organischen in die wässrige Phase erfolgt durch mindestens zweiminütiges Schütteln mit der frisch angesetzten Ammoniumiodid-Salzsäure-Lösung (1:9). Dabei färbt sich die organische Phase dunkelbraun.

3.3.2.8 Die untere, wässrige Phase wird in ein 100-ml-Becherglas abgelassen und unter Zugabe von wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bis zur Trockene eingedampft.

3.3.2.9 Der trockene Rückstand wird nochmals mit jeweils 1 ml bis 5 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und konzentrierter Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) im selben Volumenverhältnis abgeraucht.

Anmerkung:

Die Volumina der Salz- und Salpetersäure richten sich nach der Masse des Rückstands.

3.3.2.10 Anschließend werden 20 ml Salpetersäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zum Rückstand gegeben, und die Suspension wird bis zur vollständigen Auflösung des Rückstands auf einer Heizplatte gelinde erwärmt.

3.3.2.11 Nach Abkühlen der Lösung werden 200 mg bis 300 mg Natriumnitrit portionsweise zugegeben. Die Lösung wird über Nacht stehengelassen.

Anmerkung:

Bei der Zugabe von Natriumnitrit können heftige Reaktionen unter Bildung von Stickoxiden auftreten.

3.3.2.12 Die Lösung wird auf eine nach Abschnitt 8.3.1 vorkonditionierte Säule gegeben, wobei das Plutonium am Ionenaustauscher adsorbiert wird. Die durchgelaufene Lösung wird verworfen.

Anmerkung:

Die Fließgeschwindigkeit ergibt sich automatisch durch den Aufbau und wird nicht reguliert.

3.3.2.13 Der Austauscher wird nacheinander mit 40 ml Salpetersäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 20 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und mit 60 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$)

gespült. Die Spüllösungen werden verworfen. Zwischen den einzelnen Spülvorgängen müssen die Spüllösungen vollständig durchgelaufen sein.

3.3.2.14 Die Elution von Plutonium erfolgt nacheinander mit der frisch angesetzten Ammoniumiodid-Salzsäure-Lösung (1:18) sowie 20 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in ein 100-ml-Becherglas.

3.3.2.15 Das Eluat wird mit wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt, um das enthaltene Iodid zu Iod zu oxidieren, und auf einer Heizplatte bis zur Trockene eingedampft, wobei das Iod verflüchtigt.

Anmerkung:

Im Eluat darf sich kein Ionenaustauscher befinden, ansonsten muss das Eluat filtriert werden.

3.3.2.16 Der trockene Rückstand wird mit jeweils 1 ml bis 5 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und konzentrierter Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) im selben Volumenverhältnis versetzt und wiederum abgeraucht, um die Ammoniumsalze zu zerstören.

Anmerkung:

Es soll nach diesem Nassveraschungsschritt kein kristalliner Rückstand mehr sichtbar sein.

3.3.2.17 Anschließend werden 1 ml bis 5 ml konzentrierte Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in das Becherglas gegeben. Die Lösung wird auf einer Heizplatte vorsichtig bis zur Trockene eingengt.

3.3.2.18 Die weitere Aufarbeitung erfolgt gemäß Abschnitt 3.4.

3.3.3 Abtrennung des Americiums und Curiums

3.3.3.1 Die wässrige Phase aus Schritt 3.3.2.5 wird auf einer Heizplatte auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft.

Anmerkung:

Dabei kann sich ein weißer Niederschlag aus schlecht löslichen Calcium- und Strontiumsalzen sowie aus Silikaten bilden, der bei den weiteren Arbeitsschritten nicht stört.

3.3.3.2 Die Salpetersäurekonzentration der Lösung soll bei etwa $12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ liegen. Diese wird gemäß Schritt 3.3.2.1 überprüft und gegebenenfalls entsprechend eingestellt.

3.3.3.3 Die Lösung wird in einen 250-ml-Scheidetrichter überführt. Das Becherglas wird mit etwas Salpetersäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gespült und die Spüllösung ebenfalls in den Scheidetrichter überführt.

3.3.3.4 Es werden 10 ml DDCP-Lösung ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in den 250-ml-Scheidetrichter gegeben und die Lösung mindestens zwei Minuten lang unter Schütteln extrahiert. Es bilden sich in diesem Fall drei Phasen.

3.3.3.5 Die untere, wässrige Phase wird verworfen.

3.3.3.6 Die verbliebenen Phasen werden zweimal mit jeweils 20 ml Salpetersäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) mindestens zwei Minuten lang gewaschen. Dabei wird jeweils die untere, wässrige Phase verworfen.

3.3.3.7 Danach werden 5 ml Xylol und weitere 20 ml Salpetersäure ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in den Scheidetrichter gegeben. Americium und Curium werden durch mindestens zweiminütiges Schütteln in die untere Phase extrahiert.

Anmerkung:

Dabei werden enthaltenes Thorium und Eisen ebenfalls mitextrahiert.

3.3.3.8 Die untere, wässrige Phase wird in ein 100-ml-Becherglas abgelassen. Die Lösung wird auf einer Heizplatte bis zur Trockene eingedampft, wobei braune Blasen entstehen.

Anmerkung:

Das Becherglas mit dem eingedampften Rückstand muss von der Heizplatte genommen werden, bevor sich der Rückstand schwarz verfärbt. Andernfalls muss mit sehr hohen Ausbeuteverlusten gerechnet werden. Diese Anmerkung bezieht sich auch auf den Schritt 3.3.2.9.

3.3.3.9 Zum Rückstand wird 1 ml konzentrierte Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben und nochmals gelinde bis zur Trockene abgeraucht.

3.3.3.10 Anschließend wird der Rückstand in einem 20 ml Methanol-Salpetersäure-Lösung (1:14,6) aufgenommen.

3.3.3.11 Die erhaltene Lösung wird auf die nach Abschnitt 0 vorkonditionierte Säule gegeben, wobei Americium und Curium am Ionenaustauscher adsorbiert werden. Die durchgelaufene Lösung wird verworfen.

Anmerkung:

Die Fließgeschwindigkeit ergibt sich automatisch durch den Aufbau und wird nicht reguliert.

3.3.3.12 Der Austauscher wird anschließend dreimal mit jeweils 20 ml der Methanol-Salpetersäure-Lösung (1:14,6) gewaschen, um Reste von Eisen zu entfernen. Das Waschwasser wird verworfen.

3.3.3.13 Die noch verbliebenen seltenen Erden werden drei- bis viermal mit jeweils 20 ml Methanol-Ammoniumthiocyanat-Salzsäure-Gemisch (1:1:8) vom Austauscher gewaschen. Das Waschwasser wird wiederum verworfen.

3.3.3.14 Die Elution von Americium und Curium erfolgt durch viermalige Zugabe von jeweils 20 ml eines Methanol-Salzsäure-Gemisches (1:7,1) in ein 100-ml-Becherglas.

3.3.3.15 Das Eluat wird auf einer Heizplatte bis zur Trockene eingedampft. Es tritt ein weißer Niederschlag auf.

Anmerkung:

Spätestens bei Einsetzen der Kristallisation ist die Temperatur zu verringern, da es sonst zum Verspritzen des Eindampfrückstands kommt.

3.3.3.16 Anschließend wird der Rückstand mit jeweils 1 ml bis 5 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und konzentrierter Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) im selben Volumenverhältnis abgeraucht.

Anmerkung:

Bei diesem Schritt bilden sich nitrose Gase!

3.3.3.17 Falls nach dem Abrauchen noch ein weißer Rückstand vorhanden ist, wird Schritt 3.3.2.16 bis zu zweimal wiederholt.

3.3.3.18 Zum Rückstand werden 1 ml bis 5 ml konzentrierte Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in das Becherglas gegeben. Die Lösung wird vorsichtig bis zur Trockene auf einer Heizplatte eingengt.

3.3.3.19 Die weitere Aufarbeitung erfolgt gemäß Abschnitt 3.4.

3.4 Herstellung der Messpräparate

3.4.1 Es werden 300 μl konzentrierte Schwefelsäure (etwa $18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in das Becherglas mit dem Rückstand aus Schritt 3.3.2.18 (Plutonium) bzw. Schritt 3.3.3.19 (Americium/Curium) gegeben. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas abgedeckt und so lange auf einer Heizplatte erhitzt, bis weiße Dämpfe entstehen.

3.4.2 Die erhaltene Lösung sollte farblos sein. Ist dies nicht der Fall, wird ein Tropfen Wasserstoffperoxid ($9,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben. Die Lösung wird solange erhitzt, bis keine Blasenbildung mehr auftritt und weiße Dämpfe entstehen. Bei Bedarf wird dieser Schritt wiederholt.

3.4.3 Nach dem Abkühlen werden 5 ml destilliertes Wasser und ein Tropfen Mischindikator 5 zugegeben.

3.4.4 Diese Lösung wird zunächst mit konzentriertem Ammoniak ($13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bis zum Farbumschlag nach grün und anschließend mit Schwefelsäure ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bis zur Farbänderung nach pink versetzt. Zusätzlich wird mit einem weiteren Tropfen Schwefelsäure ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) angesäuert.

3.4.5 Die Lösung wird in eine nach Abschnitt 8.3.4 vorbereitete Elektrolysezelle überführt. Das Becherglas wird zweimal mit je 2,5 ml destilliertem Wasser nachgewaschen und diese Waschlösungen ebenfalls in die Elektrolysezelle gegeben.

3.4.6 Die Elektrolysezelle wird in ein wassergekühltes Kupferrohr (siehe Abbildung 2) eingesetzt und das Plutonium kathodisch auf einem Edelstahlplättchen bei einer konstanten Stromstärke von 500 mA zwei Stunden lang abgeschieden.

3.4.7 Anschließend wird 1 ml konzentrierte Ammoniaklösung ($13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben und die Elektrolyse eine weitere Minute fortgeführt.

3.4.8 Dann wird die Stromzufuhr abgeschaltet, und anschließend die Zelle aus der Apparatur genommen.

3.4.9 Der Elektrolyt wird verworfen.

3.4.10 Das Edelstahlplättchen wird aus der Zelle genommen, mit wenig destilliertem Wasser abgespült und auf einer Heizplatte getrocknet. Es kann nun für die alphaspektrometrische Messung eingesetzt werden.

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Zur Messung der Aktivitätskonzentrationen des Plutoniums, Americiums und Curiums wird ein handelsüblicher Oberflächensperrschichtdetektor verwendet.

4.2 Kalibrierung

Zur Bestimmung des Nachweisvermögens des Detektors werden die Zählflaschen mit einem auf ein nationales Primärnormal rückführbares Kalibrierpräparat mit bekannter Aktivität bestimmt. Die Zählflaschen werden im interessierenden Energiebereich als konstant angesehen.

Die Energiekalibrierung des Spektrenbereichs wird mit Präparaten, deren Nuklidzusammensetzung bekannt ist, durchgeführt.

Der Untergrund in den jeweiligen Peakbereichen wird durch Messung von Blindwertpräparaten erfasst. Diese weisen üblicherweise Impulsraten auf, die sich vom Nulleffekt nur geringfügig unterscheiden.

Weitere Informationen können dem Allgemeinen Kapitel RAD-CHEM/GRUNDL dieser Messanleitungen entnommen werden [4].

4.3 Messung

Die Messdauer des Messpräparates wird individuell an die zu erwartende Aktivität angepasst und beträgt bei Routinemessungen meist eine Woche. Das Messpräparat wird im selben Abstand zum Detektor wie die Kalibrier- und Blindwertpräparate gemessen.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

5.1 Ergebnisgröße

Die Aktivitätskonzentration c_r des Radionuklids r wird nach Gleichung (2) berechnet; die Zerfallskorrektur auf den Zeitpunkt der Probeentnahme hin wird aufgrund der langen Halbwertszeiten der Plutonium- und Americiumisotope vernachlässigt:

$$c_r = \frac{A_{Tr}}{R_{n,Tr}} \cdot \frac{p_{\alpha,Tr}}{p_{\alpha,r}} \cdot \frac{1}{V} \cdot (R_{b,r} - R_{0,r}) = \frac{A_{Tr}}{R_{n,Tr}} \cdot \frac{p_{\alpha,Tr}}{p_{\alpha,r}} \cdot \frac{1}{V} \cdot R_{n,r} = \varphi \cdot R_{n,r} \quad (2)$$

Dabei bedeuten:

c_r Aktivitätskonzentration des Radionuklids r , in $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$;

A_{Tr} Aktivität des Tracernuklids zum Zeitpunkt des Messbeginns, in Bq;

$p_{\alpha,r}$ Summe der Emissionsintensitäten des Radionuklids r ;

- $p_{\alpha,Tr}$ Summe der Emissionsintensitäten des Tracers;
- $R_{b,r}$ Bruttozählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Radionuklids r , in s^{-1} ;
- $R_{n,r}$ Nettozählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Radionuklids r , in s^{-1} ;
- $R_{n,Tr}$ Nettozählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Tracers, in s^{-1} ;
- $R_{0,r}$ Nulleffektzählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Radionuklids r aus dem Blindwertpräparat, in s^{-1} ;
- V Volumen der Meerwasserprobe, in m^3 ;
- φ verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $Bq \cdot s \cdot m^{-3}$.

Die chemische Ausbeute η_e ist für die Berechnung der Aktivitätskonzentration nicht notwendig, kann aber zur Bewertung der radiochemischen Trennung herangezogen werden. Die chemische Ausbeute berechnet sich nach Gleichung (3):

$$\eta_e = \frac{10000 \cdot R_{0,Tr} \cdot t_0}{t_m \cdot A_{Tr} \cdot \varepsilon_{Tr}} \quad (3)$$

Dabei bedeuten:

- $R_{0,Tr}$ Nulleffektzählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Tracernuklids aus dem Blindwertpräparat, in s^{-1} ;
- t_m Messdauer des Messpräparats, in s ;
- t_0 Messdauer des Nulleffekts (Blindwertpräparat), in s ;
- ε_{Tr} Nachweisvermögen des Detektors im Energiebereich der Tracerlinie, in $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$;
- η_e chemische Ausbeute des zu bestimmenden Elements e .

5.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

Unsicherheitsbeiträge aus der Probeentnahme werden im Rahmen dieser Messanleitungen nicht berücksichtigt, da diese von vielen, oft nicht quantifizierbaren Faktoren abhängen können.

Die Standardunsicherheit $u(c_r)$ der Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$u(c_r) = \sqrt{c_r^2 \cdot u_{rel}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left(\frac{R_{b,r}}{t_m} + \frac{R_{0,r}}{t_0} \right)} \quad (4)$$

mit

$$u_{rel}^2(\varphi) = u_{rel}^2(A_{Tr}) + u_{rel}^2(p_{\alpha,Tr}) + u_{rel}^2(p_{\alpha,r}) + u_{rel}^2(R_{n,Tr}) + u_{rel}^2(V) \quad (5)$$

Für die Standardunsicherheit $u(\eta_e)$ der chemischen Ausbeute wird Gleichung (6) herangezogen:

$$u(\eta_e) = \eta_e \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(R_{0,\text{Tr}}) + u_{\text{rel}}^2(A_{\text{Tr}}) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon_{\text{Tr}})} \quad (6)$$

In den Gleichungen (4), (5) und (6) bedeuten:

- $u(c_r)$ Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration des Radionuklids r, in $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$;
- $u(\eta_e)$ Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute;
- $u_{\text{rel}}(A_{\text{Tr}})$ relative Standardunsicherheit der Traceraktivität;
- $u_{\text{rel}}(p_{\alpha,\text{Tr}})$ relative Standardunsicherheit der Emissionsintensitäten des Tracers;
- $u_{\text{rel}}(p_{\alpha,r})$ relative Standardunsicherheit der Emissionsintensitäten des Radionuklids r;
- $u_{\text{rel}}(R_{n,\text{Tr}})$ relative Standardunsicherheit der Nettozählrate in der Tracerlinie;
- $u_{\text{rel}}(R_{0,\text{Tr}})$ relative Standardunsicherheit der Nulleffektzählrate in der Tracerlinie;
- $u_{\text{rel}}(V)$ relative Standardunsicherheit des Volumens;
- $u_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{Tr}})$ relative Standardunsicherheit des Detektornachweisvermögens im Energiebereich der Tracerlinie;
- $u_{\text{rel}}(\varphi)$ relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors.

Die Standardunsicherheit des Analyseergebnisses beinhaltet die Standardunsicherheiten der Zählstatistik, der Traceraktivitäten, der Emissionsintensitäten und des Probenvolumens. Die Standardunsicherheiten der Messdauer werden vernachlässigt.

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [5]. Für weiterführende Betrachtungen wird auf das Allgemeine Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen verwiesen [6].

6.1 Erkennungsgrenze

Die Erkennungsgrenze a_r^* wird nach Gleichung (7) ermittelt:

$$c_r^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{R_{0,r} \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (7)$$

Dabei bedeuten:

- c_r^* Erkennungsgrenze der Aktivitätskonzentration des Radionuklids r, in $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$;
- $k_{1-\alpha}$ Quantil der standardisierten Normalverteilung für $\alpha = 0,0014$.

6.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze $c_r^\#$ wird nach der impliziten Gleichung (8) berechnet:

$$c_r^\# = c_r^* \cdot k_{1-\beta} \cdot \sqrt{c_r^{*2} \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left(\frac{c_r^\#}{t_m \cdot \varphi} + \frac{R_{0,r}}{t_m} + \frac{R_{0,r}}{t_0} \right)} \quad (8)$$

Dabei bedeuten:

$c_r^\#$ Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration des Radionuklids r, in Bq·kg⁻¹;

$k_{1-\beta}$ Quantil der standardisierten Normalverteilung für $\beta = 0,05$.

Durch Einführung der Hilfsgrößen Ψ und θ entsprechend der Gleichungen (9) und (10)

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) \quad (9)$$

$$\Psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot c_r^*} \cdot \varphi \cdot \frac{1}{t_m} \quad (10)$$

wird die Nachweisgrenze $c_r^\#$ nach Gleichung (11) berechnet:

$$c_r^\# = \frac{c_r^* \cdot \Psi}{\theta} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\Psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right\} \quad (11)$$

6.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Eine Betrachtung der Grenzen des Überdeckungsintervalls ist nicht erforderlich.

7 Rechenbeispiel

Die Auswertung kann manuell (siehe Abschnitt 7.1) oder softwaregestützt mit Excel[®] oder UncertRadio (siehe Abschnitt 7.2) erfolgen. Ein Excel[®]-Tabellenblatt sowie eine Projektdatei zum Programm UncertRadio sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

Für das Rechenbeispiel mit Pu-238 werden die nachstehenden Zahlenwerte verwendet:

$R_{b,\text{Pu-238}}$	=	$0,55 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	t_m	=	1559663 s;
$R_{0,\text{Pu-238}}$	=	$0,01 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	t_0	=	1210843 s;
$R_{n,\text{Pu-242}}$	=	$9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	$u_{\text{rel}}(R_{n,\text{Pu-242}})$	=	0,01;
$A_{\text{Pu-242}}$	=	$38 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}^{-1}$;	$u_{\text{rel}}(A_{\text{Pu-242}})$	=	0,05;
$p_{\alpha,\text{Pu-238}}$	=	1,000;	$u_{\text{rel}}(p_{\alpha,\text{Pu-238}})$	=	0,002;

$$\begin{array}{ll}
 p_{\alpha, \text{Pu-242}} & = 0,9997; & u_{\text{rel}}(p_{\alpha, \text{Pu-242}}) & = 0,002; \\
 V & = 0,101 \text{ m}^3; & u_{\text{rel}}(V) & = 0,02; \\
 \varphi & = 41,792 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}; & u_{\text{rel}}(\varphi) & = 0,055.
 \end{array}$$

7.1 Manuelle Auswertung

Bei der manuellen Auswertung werden die Zwischenergebnisse und das Endergebnis mit vier signifikanten Stellen gerundet angegeben.

Die Aktivitätskonzentration $c_{\text{Pu-238}}$ wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$\begin{aligned}
 c_{\text{Pu-238}} &= \frac{38 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}}{9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \cdot \frac{0,9997}{1,000} \cdot \frac{1}{0,101 \text{ m}^3} \cdot (0,55 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} - 0,01 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}) \approx \\
 &\approx 22,57 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}
 \end{aligned}$$

Die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration $u(c_{\text{Pu-238}})$ wird mit den Gleichungen (4) und (5) berechnet:

$$\begin{aligned}
 u(c_{\text{Pu-238}}) &\approx [(22,57 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 3,008 \cdot 10^{-3} + \\
 &+ 41,792^2 \cdot \left(\frac{0,55 \cdot 10^{-3}}{1559663} + \frac{0,01 \cdot 10^{-3}}{1210843} \right)]^{\frac{1}{2}} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \approx \\
 &\approx 1,470 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}
 \end{aligned}$$

mit $u_{\text{rel}}^2(\varphi) = 0,05^2 + 0,002^2 + 0,002^2 + 0,01^2 + 0,02^2 = 3,008 \cdot 10^{-3}$

Die Aktivitätskonzentration für Pu-238 beträgt für dieses Beispiel:

$$c_{\text{Pu-238}} = (22,57 \pm 1,470) \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Für die Berechnung der charakteristischen Grenzen werden die Werte der Quantile $k_{1-\alpha}$ von 3 und $k_{1-\beta}$ von 1,645 verwendet. Für die Erkennungsgrenze $c_{\text{Pu-238}}^*$ wird nach Gleichung (7) folgender Wert erhalten:

$$\begin{aligned}
 c_{\text{Pu-238}}^* &\approx 3 \cdot 41,792 \cdot \sqrt{0,01 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{1}{1559663} + \frac{1}{1210843} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \approx \\
 &\approx 0,480 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}
 \end{aligned}$$

Für die Nachweisgrenze $c_{\text{Pu-238}}^\#$ wird mit den Werten für die Hilfsgrößen nach den Gleichungen (9) und (10)

$$\theta \approx 1 - 1,645^2 \cdot 3,008 \cdot 10^{-3} \approx 0,992$$

$$\Psi \approx 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 0,48 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}} \cdot 41,792 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \frac{1}{1559663 \text{ s}} \approx 1,076$$

folgender Wert nach Gleichung (8) ermittelt:

$$C_{\text{Pu-238}}^{\#} \approx \frac{0,48 \cdot 10^{-3} \cdot 1,076}{0,992} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,992}{1,076^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \approx 0,850 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

7.2 Softwaregestützte Auswertung

7.2.1 Ansicht des Excel®-Tabellenblatts

Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Plutonium, Americium und Curium in Meerwasser

D- α -SPEKT-MWASS-01

Version März 2024

Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG:

Meerwasser

ANALYT: Pu-238

#Anzahl der Eingangsgrößen	9
k_alpha	3
k_beta	1,645
gamma	0,05

Erstellen von
Excel-Variablen

Anwender:	Definition Größen / Excel-Variablen
	Eingabe Excel-Formeln
	Eingabe Werte Eingangsgrößen
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

DATENEINGABE					UNSIKERHEITSBUDGET			
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variable	Eingabewerte	abs. StdUns.	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget	Budget in %	
p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb	Nb		857,81	29,29	2,67953E-05	0,000784793	28,48395076	
p 2 zugegebene Aktivität des Tracernuklids	Bq	ATr	3,8000E-02	1,9000E-03	0,593881188	0,001128374	58,88380076	
p 3 Nettozählrate des Tracers	1/s	RnTr	9,0000E-03	9,0000E-05	-2,507495843	0,000225675	2,35534732	
p 4 Nulleffektzählrate	1/s	R0r	1,0000E-05	2,8738E-06	-41,7916389	0,000120101	0,66708391	
p 5 Summe Emissionsintensitäten Tracer		paTr	0,9997	1,9994E-03	0,022574257	4,5135E-05	0,094214081	
p 6 Summe Emissionsintensitäten Radionuklid		par	1,0000	2,0000E-03	-0,022567463	4,51349E-05	0,094213893	
p 7 Volumen der Meerwasserprobe	m³	V	1,0100E-01	2,0200E-03	-0,223440224	0,000451349	9,421389281	
p 8 Messdauer des Messpräparats	s	tm	1,5597E+06	0	-1,47374E-08	0	0	
p 9 Messdauer des Nulleffekts	s	_t0	1,2108E+06	0	0	0	0	
(Liste hier verlängerbar)								

MODELL					Erg = phi * Rn (Formeln)			
Abgeleitete Größen	Einheit	Excel-Variable	Eingabewerte	abs. StdUns.	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget	Budget in %	
h 1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	5,500E-04					
(Liste hier verlängerbar)								
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	5,400E-04					
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/m³	phi	4,179E+01					
#Ergebniswert	Bq/m³	Erg	2,257E-02	0,00085016				<-- von VBA modifizierb. Ergebniswert
#kombin. Stdunsicherheit	Bq/m³	uErg	1,470E-03					
#Erkennungsgrenze	Bq/m³		4,802E-04					
#Nachweisgrenze	Bq/m³		8,502E-04					

WEITERE ABGELEITETE GRÖßEN

Hilfsgröße Omega	Omega	1,000E+00
Beste Schätzwert	Bq/m³ BestWert	2,257E-02
Stdunsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/m³	1,470E-03
u. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/m³	1,969E-02
o. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/m³	2,545E-02

Rechnen!

Das zugehörige Excel®-Tabellenblatt ist auf der Internetseite dieser Messanleitung verfügbar.

7.2.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

The screenshot shows the 'UncertRadio' software interface. The main window displays the following data:

Gesamtes Messergebnis für cr :

Wert der Ergebnisgröße:	2,25675E-02	Bq/m3
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,47047E-03	Bq/m3
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	6,5159	%

Beste Schätzwerte nach Bayes: min. Überdeck.-Intervall

Wert der Ergebnisgröße:	2,25675E-02	Bq/m3
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,47047E-03	Bq/m3
untere Bereichsgrenze:	1,96854E-02	Bq/m3
obere Bereichsgrenze:	2,54495E-02	Bq/m3

Erweiterungsfaktor k: 1,0
Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für cr :

Erkennungsgrenze (EKG):	4,8021E-04	Bq/m3	Iterationen:	1
Nachweisgrenze (NWG):	8,5012E-04	Bq/m3	Iterationen:	4

$k_{\alpha}=3,000$, $k_{\beta}=1,645$ Methode: ISO 11929:2019, iterativ

Monte Carlo Simulation: min. Überdeck.-Intervall

Anzahl der simul. Messungen: 100000
 Anzahl der Runs: 1

primärer Messwert:	2,25740E-02	Bq/m3	reISD%:	0,021
Unsichh. primärer Messwert:	1,47270E-03	Bq/m3		0,224
Wert der Ergebnisgröße:	2,25740E-02	Bq/m3		0,021
erweiterte Unsicherheit:	1,47270E-03	Bq/m3		0,224
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	6,5239	%		
untere Bereichsgrenze:	1,97788E-02	Bq/m3		0,063
obere Bereichsgrenze:	2,55519E-02	Bq/m3		0,049
Erkennungsgrenze (EKG):	4,81533E-04	Bq/m3		0,873
Nachweisgrenze (NWG):	8,47891E-04	Bq/m3		0,527

aktiver Run: 1 IT: 12 Start MC

Die zugehörige UncertRadio-Projektdatei ist auf der Internetseite dieser Messanleitung verfügbar.

8 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

8.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollen analysenrein sein.

- Am-243-Tracerlösung: Am-243-Aktivität etwa 0,17 Bq·ml⁻¹:
hergestellt aus einem rückführbaren Aktivitätsnormal durch Verdünnen mit Salpetersäure (1 mol·l⁻¹);
- Ammoniaklösung, NH₃: 13,3 mol·l⁻¹;
- Ammoniumiodidlösung: 1 mol·l⁻¹:
3,625 g Ammoniumiodid, NH₄I, mit destilliertem Wasser auf 25 ml auffüllen (**wöchentlich** frisch herstellen);
- Ammoniumiodid-Salzsäure-Lösung (1:9): Mischung aus 2 ml Ammoniumiodidlösung (1 mol·l⁻¹) und 18 ml konzentrierter Salzsäure (12 mol·l⁻¹):
vor Gebrauch **frisch** herstellen;

-
- Ammoniumiodid-Salzsäure-Lösung (1:18): Mischung aus 2 ml Ammoniumiodidlösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 36 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$);
vor Gebrauch **frisch** herstellen;
 - Anionenaustauscher, jeweils in der Chloridform: AG 1X4, 100 mesh bis 200 mesh, und AG 1X8, 100 mesh bis 200 mesh;
 - DDCP-Lösung: $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$:
73,34 g Di-butyl-N,N-diethyl-carbamylphosphonat mit n-Heptan auf 500 ml auffüllen;
 - Dimethylbenzol, C_8H_{10} (Xylol, Isomerengemisch);
 - Eisen(III)-chloridlösung: 50 mg Fe^{3+} pro ml Lösung:
242 g Eisen(III)-chloridhexahydrat, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in 500 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) lösen und mit konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf 1 l auffüllen;
 - HDEHP-Lösung: $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$:
322 g Di-isooctyl-hydrogenphosphat mit n-Heptan auf 2 l auffüllen;
 - Indikatorlösung: 0,2 g Methylrot in 100 ml Ethanol (60 %);
 - Ammoniumthiocyanatlösung: $5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$:
23,73 g Ammoniumthiocyanat, NH_4SCN , in 62,5 g destilliertem Wasser lösen;
 - Methanol-Ammoniumthiocyanat-Salzsäure-Lösung (1:1:8): Mischung aus 40 ml Salzsäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 40 ml Ammoniumthiocyanatlösung ($5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 320 ml Methanol (98 %);
 - Methanol-Salpetersäure-Lösung (1:14,6): Mischung aus 32 ml Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 468 ml Methanol (98 %);
 - Methanol-Salzsäure-Lösung (1:7,1): Mischung aus 61 ml Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 430 ml Methanol (98 %);
 - Mischindikator 5;
 - Natronlauge: $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
 - Natriumnitrit, NaNO_2 ;
 - Pu-242-Tracerlösung: Pu-242-Aktivität etwa $0,17 \text{ Bq}\cdot\text{ml}^{-1}$:
hergestellt aus einem rückführbaren Aktivitätsnormal durch Verdünnen mit Salpetersäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$);
 - Reinigungslösung: 2 %, handelsübliches Konzentrat, z. B. Mucosol®;
-

- Salpetersäure, HNO_3 : 2 mol·l⁻¹, 8 mol·l⁻¹, 12 mol·l⁻¹, 15 mol·l⁻¹;
- Salzsäure, HCl : 1 mol·l⁻¹, 6 mol·l⁻¹, 12 mol·l⁻¹;
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : 2 mol·l⁻¹, 18 mol·l⁻¹;
- Wasserstoffperoxid, H_2O_2 : 9,8 mol·l⁻¹.

8.2 Geräte

Für das Verfahren wird folgende Ausstattung benötigt:

- Kunststoffbehälter mit Volumeneinteilung, 100 l bzw. 200 l;
- Rührmotor mit Propellerrührer;
- pH-Messgerät;
- Bechergläser (100 ml, 250 ml, 1 l, 5 l);
- 1-l-Glasflasche mit Schraubkappe und Kunststoffdichtung;
- Scheidetrichter (250 ml);
- Bürette;
- Laborgrundausstattung;
- Laborzentrifuge mit Zentrifugengefäßen (500 ml, 600 ml);
- Absaugvorrichtung (Wittscher Topf, Büchnertrichter (\varnothing 125 mm), Wasserstrahlpumpe);
- Rundfilter (\varnothing 125 mm);
- Glassäulen (Innendurchmesser 11 mm);
- Elektrolyseapparatur inkl. Elektrolysezellen (siehe Abschnitt 8.3.4);
- Edelstahlplättchen (\varnothing 18 mm);
- Alphaspektrometer mit Oberflächensperrschichtdetektoren, z. B. Fläche 300 mm², Schichtdicke 100 μm , Halbwertsbreite 20 keV.

8.3 Vorbereitende Arbeiten

8.3.1 Anionenaustauschersäule für Plutonium

Steht eine Glassäule mit Fritte nicht zur Verfügung, wird ein geeignetes Stützmaterial für den Ionenaustauscher in eine Glassäule eingebracht. Anschließend wird so viel Anionenaustauscher AG 1X8 mit destilliertem Wasser in die Säule eingeschlämmt, dass die Säule nach Absetzen des Austauschers 10 cm hoch mit dem Anionenaustauscher gefüllt ist. Das überstehende destillierte Wasser wird abgelassen und der Austauscher anschließend mit etwa 20 ml Salpetersäure (8 mol·l⁻¹) konditioniert.

8.3.2 Anionenaustauschersäule für Americium/Curium

Steht eine Glassäule mit Fritte nicht zur Verfügung, wird ein geeignetes Stützmaterial für den Ionenaustauscher in eine Glassäule eingebracht. Anschließend wird so viel Anionenaustauscher AG 1X4 mit der Methanol-Salpetersäure-Lösung (1:14,6) in die Säule eingeschlämmt, dass die Säule nach Absetzen des Austauschers 8 cm hoch mit dem Anionenaustauscher gefüllt ist. Die Säule kann ohne weitere Konditionierung verwendet werden.

8.3.3 Elektrolyseplättchen

Die Edelstahlplättchen werden mit einer 2 %igen Reinigungslösung gesäubert.

8.3.4 Elektrolysezelle

Die für die Elektrodeposition verwendete Apparatur ist schematisch in Abbildung 2 gezeigt, ihre Ausführung in Abbildung 3.

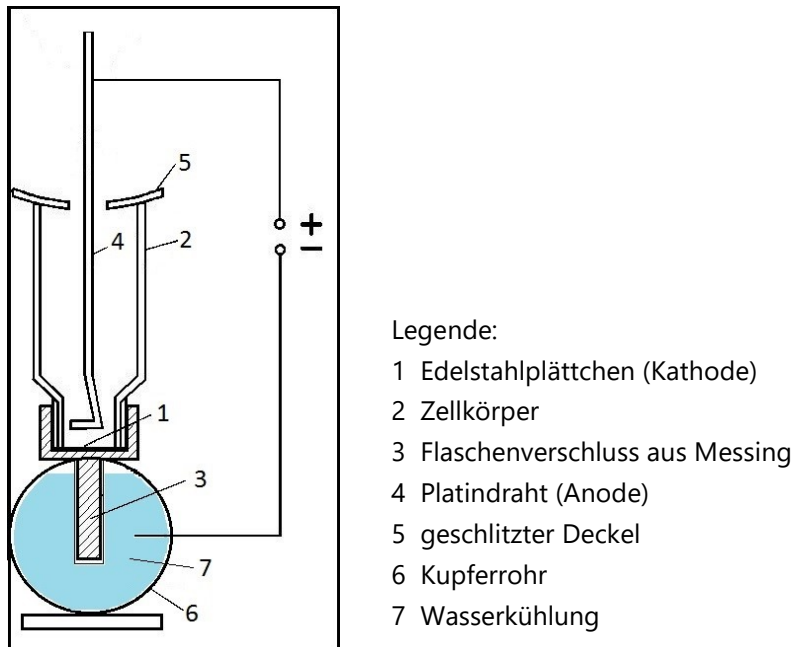


Abb. 2: Schematische Darstellung der Apparatur für die Elektrodeposition

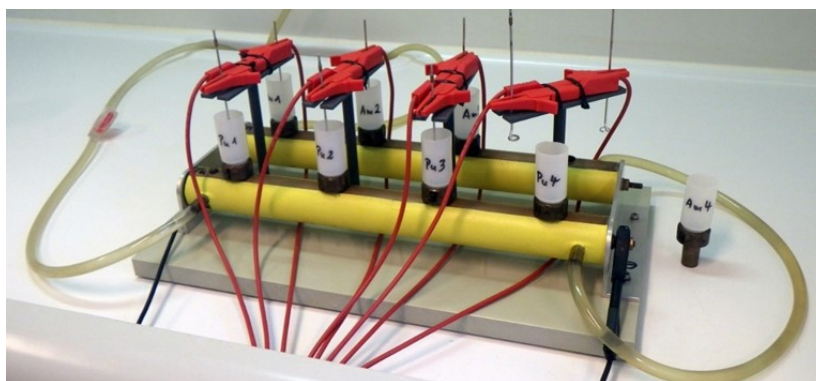


Abb. 3: Bild einer Apparatur für die Elektrodeposition

Um Kontaminationen auszuschließen, werden Einwegzellen verwendet, die aus Polyethylen-Szintillationsfläschchen von 20-ml-Fassungsvermögen hergestellt werden. Der Zellkörper (2) wird mit einer 2 %igen Reinigungslösung gesäubert. Der Fläschchenboden wird abgeschnitten.

Ein Edelstahlplättchen wird mit Hilfe einer Halterung auf einer Heizplatte erhitzt und anschließend der Fläschchenhals des Szintillationsfläschchens durch Aufpressen fest mit diesem Edelstahlplättchen (1) verklebt.

Die so hergestellte Zelle wird durch Einschrauben in einen Flaschenverschluss aus Messing (3) leitend mit diesem verbunden. Da sich das Elektrolyseplättchen lockern kann, wird eine Dichtigkeitsprüfung mit destilliertem Wasser empfohlen.

Die Anode (4) besteht aus einem 120 mm langen und 2 mm starken Platindraht, der am unteren Ende zu einer ringförmigen Schleife geformt ist. Um bei der Elektrolyse Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, wird der Zellkörper mit einem geschlitzten Deckel (5) aus Teflon abgedeckt.

Die so vorbereitete Elektrolysezelle wird in ein wassergekühltes Kupferrohr (6 und 7) eingesetzt.

Literatur

- [1] *Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS)*. Bundesanzeiger, 2006, Nr. 244a vom 13.12.2006, S. 4-80.
- [2] Murray, C. N., Statham, G.: *Application of a solvent extraction procedure using di-2-ethyl hexyl phosphoric acid (HDEHP) for the separation of some transuranic elements in environmental samples*. Deutsche Hydrografische Zeitschrift, 1976, Vol. 29 (2), S. 69-75.
- [3] Kluge, S.: *Messung von Thorium mit Hilfe der alphaspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse nach extraktionschromatographischer Abtrennung von der Probenmatrix*. Dissertation, 1997. Universität Regensburg.
- [4] Heckel, A., Vogl, K., Wershofen, H.: *Grundlagen der Radiochemie*. Version Juli 2011. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): *Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung*. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bmu.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 07.03.2024].
- [5] Normenreihe DIN EN ISO 11929:2021-11, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (Teile 1 - 3)*.

- [6] Kanisch, G., Aust, M.-O., Bruchertseifer, F., Dalheimer, A., Heckel, A., Hofmann, S., et al.: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe – Teil 1: Grundlagen*. Version Mai 2022. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725.
Verfügbar unter: <https://www.bmu.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 27.10.2023].