

# **Verfahren zur Bestimmung von Plutoniumisotopen in Bodenproben**

F- $\alpha$ -SPEKT-BODEN-01

Bearbeiter:

A. Wiechen

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und  
Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft

ISSN 1865-8725

Version Dezember 1994

Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“

## **3 Verfahren zur Bestimmung von Plutoniumisotopen in Bodenproben**

### **1 Anwendbarkeit**

Das nachstehend beschriebene Verfahren kann zur Untersuchung aller Bodenproben eingesetzt werden, die nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz bei entsprechenden Situationen und nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen auf Plutoniumisotope zu untersuchen sind. Die Methode lehnt sich eng an ein Verfahren an, das im Kernforschungszentrum Karlsruhe eingeführt ist und sich über viele Jahre bewährt hat (1, 2)

### **2 Probeentnahme**

Die Probeentnahme ist bei Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-BODEN-01 ausführlich beschrieben.

### **3 Analytik**

#### **3.1 Prinzip der Methode**

Die aufbereitete und unter Zusatz von Salpetersäure veraschte Bodenprobe wird nach Zusatz von Pu-242- oder Pu-236-Tracer (Pu-242 ist als Tracer vorzuziehen, wenn es zur Verfügung steht) mit einer Mischung aus Salpeter- und Flußsäure erhitzt und extrahiert. Durch zweimalige Extraktion der wäßrigen Phase mit Tri-n-octylphosphinoxid in Cyclohexan werden zwei- und dreiwertige Ionen der Matrixelemente abgetrennt. Nach Rückextraktion unter reduzierenden Bedingungen wird die wäßrige Pu-Fraktion durch Mitfällung und Ionenaustauschchromatographie gereinigt und schließlich kathodisch in Form der Hydroxide auf ein Edelstahlplättchen elektrolytisch abgeschieden. Die Messung des  $\alpha$ -Spektrums erfolgt in einer Vakuumkammer mit Hilfe eines Oberflächensperrschichtdetektors.

#### **3.2 Probenvorbereitung**

Das Trocknen und Sieben der Bodenproben bis hin zur Herstellung des sogenannten Feinbodens ist bei Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-BODEN-01 in allen Einzelheiten beschrieben. Für die Pu-Bestimmung muß dieser Feinboden jedoch in der Regel mechanisch weiter zerkleinert werden. Dazu werden etwa 500 g des homogenen Feinbodens durch eine Schlagkreuzmühle mit 0,8 mm-Sieb geschickt. Vor dem Mahlvorgang müssen alle Teile der Mühle mit einem Pinsel von Resten vorher verarbeiteter Proben sehr sorgfältig gereinigt werden. Darüber hinaus werden zur weiteren Dekontamination vor dem eigentlichen Mahlvorgang ca. 250 g der zu zerkleinernden Probe durch die Mühle geschickt und verworfen. Die gemahlene Probe von 500 g wird anschließend bei 550 °C 6 bis 8 Stunden geglüht, nach dem Abkühlen mit konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) angeteigt, auf dem Sandbad getrocknet und nochmals bei 550 °C verascht. Die Probe muß frei von Kohlen-

stoffresten sein. Gegebenenfalls muß die Asche nochmals mit konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) durchfeuchtet und die Veraschung wiederholt werden. Nach der Veraschung wird die Probe in einer großen Reibschale mit Hilfe eines Pistills homogenisiert.

Die Ascheausbeute ist zu ermitteln, damit die Ergebnisse auf die Trockenmasse (TM) des Feinbodens umgerechnet werden können.

### 3.3 Radiochemische Trennung

#### Warnhinweis !

Bei dem nachfolgenden Trennungsgang wird mehrfach Flußsäure eingesetzt. Auf die Gefahren beim Umgang mit dieser Säure wird ausdrücklich hingewiesen. Informationen zur sicheren Handhabung von Flußsäure sind einem entsprechenden Datenblatt der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie zu entnehmen! (3)

**3.3.1** 100 g der nach Abschnitt 3.2 vorbereiteten Bodenprobe werden in einem 1 l-Erlenmeyerkolben gebracht und mit 1 ml einer Pu-242- oder Pu-236-Lösung und 290 ml einer Salpetersäure/Flußsäure-Mischung ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an  $\text{HNO}_3$ ,  $0,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an HF) versetzt und 30 Minuten auf einem Sandbad zum Sieden erhitzt. Um das Verspritzen des Bodens zu verhindern, muß der Erlenmeyerkolben mit einem Uhrglas bedeckt sein. Anschließend werden zur heißen Lösung vorsichtig 2,5 g Natriumnitrit gegeben.

**3.3.2** Nach dem Abkühlen wird der Rückstand 10 Minuten bei etwa  $3000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  in zwei 250 ml-Zentrifugengläsern abzentrifugiert und die überstehende Lösung in ein 600 ml-Becherglas gegeben. Den Rückstand überführt man mit einer Mischlösung aus Salpetersäure und Aluminiumnitrat ( $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an  $\text{HNO}_3$ ,  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) wieder in den Erlenmeyerkolben, kocht 30 Minuten auf dem Sandbad und gibt zur heißen Lösung 2,5 g Natriumnitrit.

**3.3.3** Nach dem Abkühlen wird erneut zentrifugiert und die überstehende Lösung mit derjenigen der ersten Extraktion im 600 ml-Becherglas vereinigt. Die vereinigten Lösungen werden mit dest. Wasser auf 500 ml verdünnt. Der Rückstand wird verworfen.

**3.3.4** Der verdünnte Gesamtextrakt wird in einem 1 l-Scheidetrichter überführt und mit 25 ml einer Lösung von Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) in Cyclohexan ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 15 Minuten geschüttelt. Die TOPO-Phase überführt man in einen 250 ml-Scheidetrichter. Die wäßrige Phase wird nochmals 15 Minuten mit 25 ml der TOPO/Cyclohexan-Lösung ausgeschüttelt. Die TOPO-Phase des zweiten Extraktionsschrittes wird mit der des ersten Schrittes im 250 ml-Scheidetrichter vereinigt. Die wäßrige Phase wird danach verworfen.

**3.3.5** Die TOPO-Phase wird dreimal mit 50 ml Salzsäure ( $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) jeweils 5 Minuten gewaschen. Die Waschlösung wird verworfen.

**3.3.6** Danach wird die TOPO-Phase zweimal mit je 25 ml einer Salzsäure/Ascorbinsäuremischung ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an HCl,  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an Ascorbinsäure) je 15 Minuten ausgeschüttelt. Die Salzsäure/Ascorbinsäuremischung muß stets kurz vor Gebrauch frisch hergestellt werden! Die bei der Rückextraktion erhaltenen wäßrigen Phasen werden in einem 250 ml-Scheidetrichter vereinigt. Die TOPO-Phase wird verworfen.

**3.3.7** Die Salzsäure/Ascorbinsäure-Phase wird dreimal mit je 50 ml Chloroform jeweils 1 bis 2 Minuten ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden jeweils verworfen.

**3.3.8** Die Salzsäure/Ascorbinsäure-Phase wird in einen 100 ml-Zentrifugenbecher aus Polyethylen überführt, mit 10 ml 40 %iger Flußsäure ( $17,7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und 2 ml Lanthannitrat-Lösung ( $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ ) versetzt. Nach dem Mischen der Lösungen durch kurzes Umrühren wird 10 Minuten bei  $3000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  zentrifugiert. Es werden noch zweimal je 2 ml Lanthannitrat-Lösung zugegeben und jeweils zentrifugiert. Anschließend wird die überstehende Lösung dekantiert und verworfen.

**3.3.9** Der Niederschlag wird mit 15 ml Flußsäure ( $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen und 10 Minuten bei  $3000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$  zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird dekantiert und verworfen.

**3.3.10** Danach wird der Niederschlag mit 10 ml heißer, gesättigter Borsäure und 10 ml konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in Lösung gebracht. Es werden 0,25 ml einer Natriumnitrit-Lösung ( $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zugegeben und die Lösung 15 Minuten stengelassen. Die Natriumnitrit-Lösung ist stets frisch herzustellen.

**3.3.11** In der Zwischenzeit wird eine Ionenaustauschersäule vorbereitet: 1 g Dowex  $1 \times 2$ , 50 bis 100 mesh in der Nitratform wird mit 10 ml Salpetersäure ( $7,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in eine Glassäule von 8 mm Innendurchmesser überführt, die vorher mit ein wenig Glaswolle versehen wurde. Der Austauscher wird mit 40 ml Salpetersäure ( $7,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bei einer Fließgeschwindigkeit von  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  gewaschen. Der Ionenaustauscher darf keinesfalls trocken laufen! Vorteilhaft ist die Verwendung einer U-förmigen Säule (siehe dazu Abb. 1 der Vorschrift E- $\alpha$ -SPEKT-LEBM-01).

**3.3.12** Die Probenlösung nach Punkt 3.3.10 wird mit einer Fließgeschwindigkeit von  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  über die vorbereitete Säule gegeben. Der Ionenaustauscher wird mit 50 ml Salpetersäure ( $7,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und danach mit 25 ml Salzsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen. Die ablaufenden Waschlösungen werden verworfen.

**3.3.13** Mit 10 ml einer Salzsäure/Flußsäure-Lösung ( $0,36 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an HCl,  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an HF) wird bei einer Durchflußgeschwindigkeit von  $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  eluiert. Das Eluat wird in einer kleinen Kristallisierschale mit 1 ml Salzsäure ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zur Trockne eingedampft.

**3.3.14** Nach dem Abkühlen wird die Kristallisierschale innen sorgfältig mit 0,4 ml Salzsäure ( $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) benetzt und die Salzsäure in eine Elektrolysezelle (siehe auch Abschnitt 7.2) überführt. Geeignete Elektrolysezellen sind in Abschnitt 2.3.1 des Kapitels IV.2 dieser Meßanleitungen beschrieben. Dreimal wird mit je 1 ml einer 4 %igen Ammoniumoxalat-Lösung nachgespült. Die Lösungen werden ebenfalls in die Zelle transferiert. Zum Schluß wird mit 0,6 ml dest. Wasser nachgewaschen und auch dieses in die Zelle gegeben.

**3.3.15** Es wird 2 Stunden bei 300 mA elektrolysiert, dann 1 ml Ammoniak-Lösung ( $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zugesetzt und 1 Minute weiter elektrolysiert. Die Elektrolyselösung wird verworfen, die Zelle mit wenig dest. Wasser gespült und danach der Strom abgestellt.

**3.3.16** Das Edelstahlplättchen wird entnommen, mit dest. Wasser und Ethanol gespült und in die Flamme eines Bunsenbrenners gehalten bis es gerade rotglühend ist.

## 4 Messung der Aktivität

Die Messung des Präparates erfolgt mit einem Oberflächensperrschicht-Detektor im Vakuum (ca.  $10^3 \text{ Pa}$  Restdruck) bei etwa 100 V in Verbindung mit einem Vielkanalanaly-

sator und einer Datenausgabeeinheit.  $\alpha$ -Spektrometer werden heute in der Regel mit ionenimplantierten Detektoren ausgerüstet. Zu grundlegenden Ausführungen zur  $\alpha$ -Spektrometrie wird auf das Kapitel IV.2 dieser Meßanleitungen verwiesen.

#### 4.1 Kalibrierung

Die Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit der Meßanordnung kann mit Hilfe von U-233- und Am-241-Präparaten bekannter Aktivität und vernachlässigbar kleiner Schichtdicke erfolgen. In diesem Fall muß jedoch sichergestellt werden, daß die Kalibrierpräparate genau den gleichen Durchmesser besitzen wie die zu messenden Präparate. Der Kalibrierfaktor kann im übrigen im Bereich von 3 bis 7 MeV mit sehr guter Näherung als konstant angenommen werden. In der Regel ist jedoch keine gesonderte Bestimmung der Nachweiswahrscheinlichkeit erforderlich, wenn ein Pu-Tracer mit genau bekannter Aktivität eingesetzt wird.

Zur Überprüfung der Energiekalibrierung können im Handel erhältliche Präparate eingesetzt werden, die mehrere  $\alpha$ -Strahler enthalten, so z. B. U-233, Pu-239, Am-241, Cm-244, Cf-250 und Cf-252.

#### 4.2 Messung der Probe

Die Messung der Proben erfolgt in der gleichen geometrischen Anordnung, in der kalibriert wurde. Wenn mit einem Pu-Tracer gearbeitet wird, muß eine bestimmte geometrische Anordnung nicht exakt eingehalten werden. Die Meßzeiten können jeweils zwischen 12 Stunden und mehreren Tagen betragen.

### 5 Berechnung der Analyseergebnisse

Für den Regelfall des Einsatzes einer bekannten Aktivität eines Pu-Tracers  $A_{Tr}$  erfolgt die Berechnung der spezifischen Aktivität  $a_r$  der zu bestimmenden Plutoniumisotope in Anlehnung an die Gleichung 4.51a des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen gemäß Gleichung 1:

$$a_r = \frac{A_{Tr} \cdot R_{n,r} \cdot p_{\alpha,Tr}}{m_T \cdot R_{n,Tr} \cdot p_{\alpha,r}} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (1)$$

Darin bedeuten:

$a_r$  = Spezifische Aktivität des zu bestimmenden Pu-Nuklides in  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$

$A_{Tr}$  = Aktivität des zugesetzten Pu-Tracers in Bq

$m_T$  = Masse der eingesetzten Probe in kg TM

$R_{n,r}$  = Nettozählrate im Bereich der Linie der Energie  $E_\alpha$  des zu bestimmenden Pu-Nuklides in  $\text{s}^{-1}$

$R_{n,Tr}$  = Nettozählrate im Bereich der Linie der Energie  $E_\alpha$  des Pu-Tracers

$p_{\alpha,r}$  = Emissionswahrscheinlichkeit für die  $\alpha$ -Strahlung des zu bestimmenden Pu-Nuklides

$p_{\alpha,Tr}$  = Emissionswahrscheinlichkeit für die  $\alpha$ -Strahlung des Pu-Tracers

In der Praxis können die Parameter  $p_{\alpha,r}$  und  $p_{\alpha,Tr}$  in der Regel gleich 1 gesetzt werden, da man die Auswertebereiche des  $\alpha$ -Spektrums so wählt, daß alle  $\alpha$ -Linien der jeweiligen Pu-Nuklide erfaßt werden.

Die Standardabweichung  $s(a_r)$  (Zählfehler) der spezifischen Probenaktivität  $a_r$  ist in Anlehnung an Gleichung 4.52a des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen gegeben durch Gleichung 2:

$$s(a_r) = a_r \cdot \sqrt{[s(R_{n,r})/R_{n,r}]^2 + [s(R_{n,Tr})/R_{n,Tr}]^2 + [s(A_{Tr})/A_{Tr}]^2} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (2)$$

Darin bedeuten:

$s(a_r)$  = Standardabweichung der spezifischen Probenaktivität  $a_r$  in  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

$s(R_{n,r})$  = Standardabweichung der Nettozählrate  $R_{n,r}$  des zu bestimmenden Pu-Nuklides in  $\text{s}^{-1}$

$s(R_{n,Tr})$  = Standardabweichung der Nettozählrate  $R_{n,Tr}$  des Pu-Tracer-Nuklides in  $\text{s}^{-1}$

$s(A_{Tr})$  = Standardabweichung der Pu-Tracer-Aktivität in Bq

Als Ergebnis werden die spezifische Aktivität  $a_r$  der Probe und die Standardabweichung  $s(a_r)$  der spezifischen Aktivität in  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$  angegeben ( $a_r \pm s(a_r)$ ).

## 5.1 Rechenbeispiel

Bei der Bestimmung des Pu-239 + Pu-240-Gehaltes einer Bodenprobe unter Zusatz von Pu-242 als Tracer wurden folgende Daten ermittelt:

$$A_{Tr} = 43,2 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$$

$$s(A_{Tr}) = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$$

$$m_T = 0,100 \text{ kg TM}$$

$$t_M = 120\,000 \text{ s}$$

$$t_0 = 120\,000 \text{ s}$$

$$R_{b,r} = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der Pu-239/Pu-240-Linien}$$

$$R_{0,r} = 0,65 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der Pu-239/Pu-240-Linien}$$

$$R_{n,r} = 0,95 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der Pu-239/Pu-240-Linien}$$

$$R_{b,Tr} = 24,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der Pu-242-Linien}$$

$$R_{0,Tr} = 0,70 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der Pu-242-Linien}$$

$$R_{n,Tr} = 24,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der Pu-242-Linien}$$

$$p_{\alpha,r} = 1$$

$$p_{\alpha,Tr} = 1$$

Damit ergeben sich für die spezifische Aktivität und deren Standardabweichung für Pu-239 + Pu-240 nach den obigen Gleichungen Werte von:

$$a_r = 0,017 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

$$s(a_r) = 0,008 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

## 5.2 Fehlerbetrachtung

Die Gesamtunsicherheit der spezifischen Aktivität wird im wesentlichen durch die statistischen Zählfehler und die Unsicherheit der Tracerlösungen bestimmt. Der Fehler bei der Bestimmung der eingesetzten Probenmasse ist zu vernachlässigen. Spezifische

Aktivitäten in der Größenordnung des Beispiels unter Punkt 5.1 können allenfalls mit einer Gesamtunsicherheit von 50 % bestimmt werden, es sei denn, man würde die Meßzeiten extrem verlängern.

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Für die Bestimmung der Nachweisgrenze ist die Herstellung und Messung eines Blindpräparates erforderlich. Die Zählrate dieses Blindpräparates kann sich von der eines Leerpräparates unterscheiden.

Der Ansatz zur Berechnung der Nachweisgrenze besteht darin, daß man die Auswertung einer  $\alpha$ -Linie mit einer definierten Linienfußbreite bzw. den Bereich aller  $\alpha$ -Linien eines Pu-Nuklides als integrale Messung mit einem Einkanalanalysator auffaßt. Die für den vorliegenden Fall anwendbare Formel für die Nachweisgrenze  $G$  der Aktivität ist im Kapitel IV.5 Unterkapitel 2.1.2, Gleichung 2.4 dieser Meßanleitungen angegeben. Im Falle des Einsatzes eines Pu-Tracers ist in dieser Gleichung der Wert für den aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  nicht bekannt. Aus der Gleichung kann jedoch die Größe  $G' = G/\varphi_A$  abgeleitet werden. Zur Berechnung der Nachweisgrenze  $g$  der spezifischen Aktivität muß  $G'$  durch die Probenmasse und die chemische Ausbeute  $\eta$  dividiert und mit dem Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  multipliziert werden. Der Quotient  $\varphi_A/\eta$  kann mit guter Näherung durch das Verhältnis  $A_{Tr}/R_{n,Tr}$  ersetzt werden. Damit erhält man für  $g$ :

$$g = \frac{G' \cdot \varphi_A}{m_T \cdot \eta} = \frac{G' \cdot A_{Tr}}{m_T \cdot R_{n,Tr}} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \quad (3)$$

### 6.1 Rechenbeispiel

Für die unter Punkt 5.1 genannten Meß- und Analysenwerte ergibt sich für die Nachweisgrenze  $g$  der spezifischen Aktivität ein Wert von  $0,01 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$ .

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Sofern verfügbar, sind für die radiochemischen Trennungen analysenreine Substanzen zu verwenden.

- Pu-242- oder Pu-236-Tracerlösung bekannter Aktivitätskonzentration ( $40\text{--}80 \text{ mBq} \cdot \text{ml}^{-1}$  in  $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$ )
- konz. Flußsäure 40 % ( $17,7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Flußsäure ( $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Salpetersäure ( $7,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Salpetersäure/Flußsäure-Mischung ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an  $\text{HNO}_3$ ,  $0,9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an HF)
- Salpetersäure/Aluminiumnitrat-Mischlösung ( $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an  $\text{HNO}_3$ ,  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ )
- Salzsäure ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Salzsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

- Salzsäure ( $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Salzsäure ( $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Salzsäure/Ascorbinsäure-Mischlösung ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an HCl,  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an Ascorbinsäure)  
Diese Mischlösung muß stets frisch angesetzt werden!
- Salzsäure/Flußsäure-Mischlösung ( $0,36 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an HCl,  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  an HF)
- Heiß gesättigte Borsäure-Lösung: Etwa 60 bis 70 g  $\text{H}_3\text{BO}_3$  werden unter Erwärmen in 100 ml dest. Wasser gelöst. Der nach dem Abkühlen verbleibende Bodenkörper wird abfiltriert.
- Ammoniak-Lösung ( $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Ammoniumoxalat-Lösung, 4 %ig
- Lanthannitrat-Lösung ( $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ )
- Natriumnitrit, fest
- Natriumnitrit-Lösung ( $1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )  
Diese Lösung ist stets frisch anzusetzen!
- Tri-n-octylphosphinoxid-Lösung in Cyclohexan ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )
- Ionenaustauscher Dowex 1  $\times$  2, 50–100 mesh in der Nitratform: 100 g des handelsüblichen Austauscherharzes in der Chloridform werden in einer geeigneten Glassäule mit Fritte mit 2 bis 3 Litern  $\text{HNO}_3$  ( $7,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen bis die ablaufende Lösung chloridfrei ist (überprüfen mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung). Anschließend wird das Harz mit 2 Litern dest. Wasser gewaschen und unter Wasser aufbewahrt.
- Ethanol
- RBS 50-Lösung, Fa. Carl Roth, Karlsruhe

## 7.2 Geräte

Die Geräte für die Entnahme und Vorbereitung der Proben sind unter Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-BODEN-01 aufgeführt. Für die weitere Zerkleinerung einer Teilprobe wird zusätzlich eine Schlagkreuzmühle mit 0,8 mm-Sieb benötigt.

Für die chemischen Trennungen ist die umfassende Ausstattung eines radiochemischen Laboratoriums mit diversen Glasgeräten, Trockenschrank, Muffelofen, Sandbad, 3D-Schüttelmaschine, Magnetrührer, usw. erforderlich. Zur Aufbewahrung von Flußsäure bzw. flußsäurehaltiger Säuremischung sind Teflon- oder Polyethylenflaschen zu empfehlen.

Für die elektrolytische Abscheidung des Plutoniums wird eine Elektrolysezelle und eine Gleichstromquelle benötigt, die die Stromstärke konstant halten kann. Die Abscheidung des Plutoniums erfolgt auf V2A-Edelstahlplättchen (austenitisch, Materialbezeichnung: 1.4301 g), die wie folgt gereinigt werden müssen: Die Plättchen werden zunächst mit einem Tuch poliert und mit konz. RBS 50-Lösung kurz gekocht. Die konz. RBS 50-Lösung wird durch eine verdünnte (1 : 20) ersetzt und man erhitzt weitere 8 Stunden lang. Anschließend werden die Plättchen sorgfältig mit dest. Wasser gespült und einige Stunden mit frischem dest. Wasser erhitzt. Die Plättchen müssen mit Ethanol gespült und unter Ethanol aufbewahrt werden.

Die Messung des Präparates erfolgt mittels eines Alpha-Spektrometriemeßplatzes mit folgenden Komponenten:

- Oberflächensperrschichtdetektor (vorzugsweise ionenimplantierter Halbleiterdetektor mit mindestens  $200 \text{ mm}^2$  aktiver Fläche und einer  $\alpha$ -Auflösung von  $< 20 \text{ keV}$ )
- Vakuummeßkammer mit Spannungsversorgung, Vor- und Hauptverstärker
- Analog-Digital-Konverter



- Vielkanal-Impulshöhenanalysator
- Datenausgabegerät/Rechner

### Literatur

- (1) Schüttelkopf, H.: Entwicklung einer Analysenmethode für Plutonium im Femtogramm/Gramm-Bereich und ihre Anwendung auf Umweltproben. KFK-Bericht 3035 (1981)
- (2) Pimpl, M., Schüttelkopf, H.: The Measurement of Plutonium in Environmental Samples and in Gaseous and Liquid Effluents of Nuclear Installations in Proceedings of 1st Int. Contact Seminar in Radioecology. Editor: A. Eriksson, SLU-REK-61, Uppsala 1986
- (3) Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie: Fluorwasserstoff, Flußsäure und anorganische Fluoride. Merkblatt M 005 5/88 ZH1/161. Nachdruck Nov. 1989