

# **Verfahren zur Bestimmung von Plutoniumisotopen in Proben von Weide- und Wiesenbewuchs**

F- $\alpha$ -SPEKT-FUMI-01

Bearbeiter:

A. Wiechen

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

## **5 Verfahren zur Bestimmung von Plutoniumisotopen in Proben von Weide- und Wiesenbewuchs**

### **1 Anwendbarkeit**

Das nachstehend beschriebene Verfahren kann zur Untersuchung aller Weide- bzw. Wiesenbewuchsproben eingesetzt werden, die nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz in entsprechenden Situationen und nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen auf Plutoniumisotope zu untersuchen sind. Die Methode ist auf beliebige Aschen pflanzlichen Materials übertragbar und 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 von Weide- bzw. Wiesenbewuchsproben ist in Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-FUMI-01 ausführlich beschrieben.

### **3 Analytik**

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

Die aufbereitete und unter Zusatz von Salpetersäure veraschte Bewuchsprobe 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**

Die Herstellung von Aschen der Bewuchsproben ist bei Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-FUMI-01 in allen Einzelheiten beschrieben. Für die Plutoniumbestimmung muß die Asche jedoch in der Regel nach dem Abkühlen mit konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) befeuchtet, auf dem Sandbad getrocknet und nochmals bei  $550^\circ\text{C}$  verascht werden. Die Probe muß frei von Kohlenstoffresten sein. Gegebenenfalls ist die Asche ein weiteres Mal mit konz. Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) zu durchfeuchten und die Veraschung zu wiederholen. Nach der Veraschung wird die Probe in einer Reibschale mit Hilfe eines Pistills homogenisiert.

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

### 3.3 Radiochemische Trennung

Die radiochemische Trennung und elektrolytische Abscheidung erfolgt wie unter Verfahren F- $\alpha$ -SPEKT-BODEN-01 dieser Meßanleitungen beschrieben. Statt der in dieser Vorschrift angegebenen Menge von 100 g veraschten Bodens werden abweichend 20 g Bewuchsasche als Ausgangsmaterial eingesetzt.

## 4 Messung der Aktivität

Die Messung des Präparates erfolgt mit einem Oberflächensperrschicht-Detektor im Vakuum (ca.  $10^3$  Pa Restdruck) bei etwa 100 V in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator und einer Datenausgabereinheit.  $\alpha$ -Spektrometer werden heute in der Regel mit ionenimplantierten Detektoren ausgerüstet. Grundlegenden Ausführungen zur  $\alpha$ -Spektrometrie sind dem Kapitel IV.2 dieser Meßanleitungen zu entnehmen.

### 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 in 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 bekannter Aktivität 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  $a_r$  zu der zu bestimmenden Plutoniumisotope in Anlehnung an die Gleichung 4.51a des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen gemäß Gleichung 1:

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

Darin bedeuten:

- $a_r$  = spezifische Aktivität des zu bestimmenden Pu-Nuklides in  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$   
 $A_{\text{Tr}}$  = Aktivität des zugesetzten Pu-Tracers in Bq  
 $m_A$  = Masse der eingesetzten Asche in kg  
 $q$  = Verhältnis der Trockenmasse zur Asche in  $\text{kg TM} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Asche}$   
 $R_{n,r}$  = Nettozählrate im Bereich der Linie der Energie  $E_r$  des zu bestimmenden Pu-Nuklides in  $\text{s}^{-1}$   
 $R_{n,\text{Tr}}$  = Nettozählrate im Bereich der Linie der Energie  $E_{\text{Tr}}$  des Pu-Tracers in  $\text{s}^{-1}$   
 $p_r$  = Emissionswahrscheinlichkeit für die  $\alpha$ -Strahlung des zu bestimmenden Pu-Nuklides  
 $p_{\text{Tr}}$  = Emissionswahrscheinlichkeit für die  $\alpha$ -Strahlung des Pu-Tracers

In der Praxis können die Größen  $p_r$  und  $p_{\text{Tr}}$  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  $s(a_r)$  der spezifischen Probenaktivität  $a_r$  ist in Anlehnung an Gleichung 4.52a des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen gegeben durch Gleichung 2:

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

Darin bedeuten:

- $s(a_r)$  = Standardabweichung der spezifischen Probenaktivität  $a_r$  in  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$   
 $s(R_{n,r})$  = Standardabweichung der Nettozählrate  $R_{n,r}$  des zu bestimmenden Pu-Nuklides in  $\text{s}^{-1}$   
 $s(R_{n,\text{Tr}})$  = Standardabweichung der Nettozählrate  $R_{n,\text{Tr}}$  des Pu-Tracer-Nuklides in  $\text{s}^{-1}$   
 $s(A_{\text{Tr}})$  = 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 Bewuchsprobe unter Zusatz von Pu-242 als Tracer wurden folgende Daten ermittelt:

- $A_{\text{Tr}} = 43,2 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$   
 $s(A_{\text{Tr}}) = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$   
 $m_A = 0,020 \text{ kg}$   
 $q = 11,5 \text{ kg TM} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Asche}$   
 $t_M = 120000 \text{ s}$   
 $t_0 = 120000 \text{ s}$   
 $R_{b,r} = 1,20 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  im Bereich der Pu-239/Pu-240-Linien  
 $R_{o,r} = 0,65 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  im Bereich der Pu-239/Pu-240-Linien  
 $R_{n,r} = 0,55 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  im Bereich der Pu-239/Pu-240-Linien  
 $R_{b,\text{Tr}} = 24,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  im Bereich der Pu-242-Linien  
 $R_{o,\text{Tr}} = 0,70 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  im Bereich der Pu-242-Linien  
 $R_{n,\text{Tr}} = 24,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  im Bereich der Pu-242-Linien  
 $p_r = 1$   
 $p_{\text{Tr}} = 1$

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

$$a_r = 0,0043 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

$$s(a_r) = 0,0017 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

Da die Nachweisgrenze für dieses Beispiel jedoch  $0,02 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$  beträgt (siehe dazu Abschnitte 6.0 und 6.1), wird als Ergebnis für die spezifische Aktivität der Wert der Nachweisgrenze dokumentiert.

## 5.2 Fehlerbetrachtung

Die Gesamtunsicherheit der spezifischen Aktivität wird im wesentlichen durch die statistischen Zählunsicherheiten und die Unsicherheit der Tracerlösungen bestimmt. Der Fehler bei der Bestimmung der eingesetzten Probenmasse ist zu vernachlässigen. In der Regel wird bei Umweltproben die Nachweisgrenze selten überschritten. Spezifische Aktivitäten, die geringfügig über der Nachweisgrenze liegen, können allenfalls mit einer Gesamtunsicherheit von etwa 50% bestimmt werden.

## 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, Abschnitt 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  $A_{\text{Tr}}/R_{\text{n,Tr}}$  ersetzt werden. Damit erhält man für  $g$ :

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

### 6.1 Rechenbeispiel

Für die unter Punkt 5.1 genannten Meß- und Analysenwerte erhält man für die Nachweisgrenze  $g$  der spezifischen Aktivität einen Wert von  $0,02 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$ .

## **7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte**

### **7.1 Chemikalien**

Die erforderlichen Chemikalien sind unter Verfahren F- $\alpha$ -SPEKT-BODEN-01 dieser Meßanleitungen aufgeführt.

### **7.2 Geräte**

Die erforderliche Geräteausstattung für die Probenvorbereitung sind unter Verfahren F- $\gamma$ -SPEKT-FUMI-01, diejenigen für die Analytik und Messungen unter Verfahren F- $\alpha$ -SPEKT-BODEN-01 aufgeführt.

### **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