



Mikrowellengeräte im radioanalytischen Labor

Bearbeiter: F. Bruchertseifer, Europäisches Institut für Transurane (ITU), Karlsruhe
S. Frenzel, Radiochem-Consult, Neu-Isenburg
J. J. Geering, Institut de Radiophysique Appliquée (IRA), Lausanne
U. Gerstmann, GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg
R. Otto, Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt, Institut für
Tiergesundheit und Lebensmittelqualität, (LUFÄ-ITL), Kiel
S. Schmid, Bundesamt für Strahlenschutz (BfS), Freiburg
Th. Steinkopff, Deutscher Wetterdienst (DWD), Offenbach
D. Tait, Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel (BFEL), Standort Kiel
A. Vetter, Landesanstalt für Arbeitsschutz (LAFA), Düsseldorf
H. Wershofen, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig



Inhaltsverzeichnis

1	Zweck der Überwachungsmaßnahme.....	3
2	Grundlagen	3
2.1	Einführung	3
2.2	Prinzipielle Gerätetechniken	4
2.3	MW-Anwendungen in chemischen Laboratorien	5
2.3.1	Trocknung / Veraschung	5
2.3.2	Extraktion / Aufschluss	5
2.3.3	Einengen / Abrauchen	6
2.4	MW-Verfahren im Vergleich zu konventionellen Verfahren	6
2.4.1	Beispiel Veraschung:	6
2.4.2	Beispiel Druckaufschluss:	6
2.5	Arbeitssicherheit	7
3	Detaillierte Verfahren aus den radiochemischen Labors der Autoren.....	9
3.1	Aerosolproben.....	10
3.1.1	Veraschung zur Bestimmung von Strontium, Uran, Americium und Plutonium.....	10
3.1.2	Offener Aufschluss zur Bestimmung von Strontium, Uran oder Plutonium	11
3.1.3	Säure-Extraktion unter Druck zur Bestimmung von Strontium, Uran, Americium und Plutonium.....	12
3.1.4	Druck-Aufschlussverfahren zur Bestimmung von Strontium, Uran, Americium und Plutonium.....	13
3.2	Niederschlag	14
3.2.1	Säure-Extraktion unter Druck zur Bestimmung von Strontium, Uran, Americium und Plutonium.....	14
3.3	Boden.....	15
3.3.1	Extraktion von Boden zur Bestimmung von Strontium, Americium und Plutonium	15
3.3.2	Extraktion von Bodenasche zur Bestimmung von Plutonium und Americium	16
3.4	Gras, Heu und Futtermittel.....	17
3.4.1	Extraktion aus Gras-Asche zur Bestimmung von Strontium	17
3.4.2	Extraktion von Thorium aus Heu- und Futtermittelaschen.....	18
3.5	Kartoffeln.....	20
3.5.1	Druckaufschluss von Kartoffel-Asche zur Bestimmung von Strontium.....	20
3.6	Klärschlamm.....	21
3.6.1	Veraschung und Aufschluss zur Bestimmung von Plutonium, Americium und Uran.....	21
3.7	Oxalatniederschläge	22
4	Geräte-Eigenschaften und -Bezugsquellen.....	24
4.1	Charakteristische technische Daten der in den Labors der Autoren eingesetzten MW-Geräte (Stand: Juni 2006).....	24
4.2	Hersteller und Lieferanten	26
5	Literatur	26
6	Anhang: Übersicht „MW-unterstützte Verfahren und wesentliche Betriebsparameter"	27

1 Zweck der Überwachungsmaßnahme

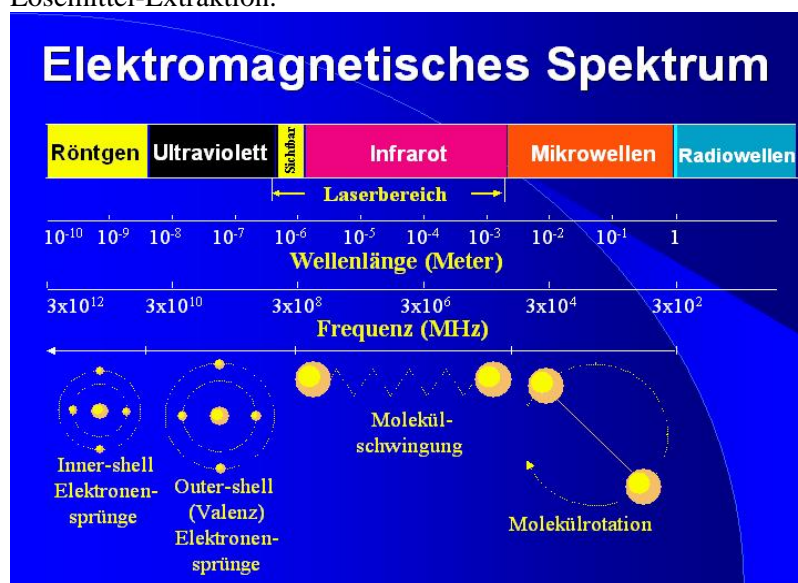
Mikrowellengeräte (im Folgenden „MW-Geräte“) finden sich immer häufiger in chemisch - analytischen Laboratorien. Die Mikrowellen (MW) unterstützten Verfahren sind inzwischen auch für die Überwachung der Umweltradioaktivität anwendbar. Dieses Lose Blatt soll einen Überblick über die Grundlagen der Mikrowellentechnologie, derzeit eingesetzte Gerätetypen und deren Einsatzmöglichkeiten im radiochemischen Laboratorium geben.

2 Grundlagen

Wesentliche Grundlagen der Technologie von Labor-MW-Geräten werden beschrieben und prinzipielle MW-Techniken werden erläutert. Grundsätzlich mögliche MW-Anwendungen im radiochemischen Laboratorium werden genannt, ohne sie im Einzelnen vorzustellen. MW-Verfahren werden im Vergleich zu konventionellen Verfahren diskutiert (Labororganisation, Probendurchsatz, Arbeitssicherheit, Chemikalienersparnis), und es werden Hinweise zur Arbeitssicherheit gegeben.

2.1 Einführung

Erste Anwendungen der MW-Heiztechnologie in chemisch-analytischen Laboratorien wurden vor etwa 30 Jahren beschrieben. Ausgehend von den für Laboranwendungen nur sehr eingeschränkt einsetzbaren Haushalts-MW-Geräten wurden zunächst Aufschlussverfahren zur Probenvorbereitung [1] entwickelt. Inzwischen gibt es eine breite Palette von Labor-MW-Geräten für unterschiedlichste chemische Anwendungen [2 bis 7] wie z. B. Synthese, Veraschung, Feuchtebestimmung oder auch Lösemittel-Extraktion.



Mit freundlicher Genehmigung: © CEM GmbH, Kamp Lintfort, (www.cem.com)

Abbildung 1: Das elektromagnetische Spektrum

Abbildung 1 zeigt das elektromagnetische Spektrum und den Ort der Wechselwirkung der Strahlung mit Materie auf atomarer und molekularer Ebene. Die bekannt schnelle Erhitzung von z. B. Nahrungsmitteln beruht auf der direkten Anregung der Molekülschwingungen. Diesen Effekt nutzen Laborgeräte aus. Die Wärmeübertragung basiert auf der Wechselwirkung der elektro-magnetischen Strahlung mit heteropolaren Molekülen. Sie ist umso stärker, je größer das Dipolmoment bzw. das Dielektrikum der Stoffe ist. In wässrigen Lösungen sind die Haupteinflussparameter die Anzahl der Ionen und die Mobilität der Ionen. Je mehr Ionen vorhanden sind, umso mehr werden diese im Mikrowellenfeld beschleunigt, und es finden mehr Zusammenstöße statt. Dabei nimmt die absorbierte und umgewandelte Energie zu. Die zugeführte Energie gelangt unmittelbar in die Probenmatrix.



Dadurch erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit enorm, weil der Energietransfer über die klassischen Wege der Wärmestrahlung, der Konvektion und der Konduktion entfällt.

Die Mikrowellenerwärmung stellt einen Spezialfall der Erhitzung dar. Im Gegensatz zur konvektiven Erhitzung, bei der die Energie von außen zugeführt und durch Wärmeleitung innerhalb der Probe verteilt wird (Oberflächenheizung), entsteht die Wärme bei der Mikrowellenerhitzung innerhalb der Probe selbst (Volumenheizung). Bei der Mikrowelle wechselt das elektrische Feld seine Polarität periodisch. Das zugehörige Magnetfeld trägt nicht zur Erwärmung bei. Polare Moleküle wechseln infolge des oszillierenden elektrischen Feldes zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand. Dieses bewirkt eine Rotationsanregung von Dipolen sowie eine Intensivierung der Bewegung der Ionen und Moleküle. Durch die erhöhte intermolekulare Reibung erhöht sich die Temperatur der Probe. Einzelheiten zu den physikalischen Eigenschaften der Mikrowellen finden sich in der Literatur [7].

Labor-MW-Geräte wurden zunächst hauptsächlich zum Aufschluss schwerlöslicher Substanzen eingesetzt. Klassische Anwendungsfelder liegen in der chemischen Spurenanalytik an Feststoffen in Geologie, Mineralogie oder Metallurgie. Moderne analytische Anwendungen sind Aufschlüsse z. B. in der Schwermetallanalytik, Umweltanalytik oder Toxikologie, die auch für gängige organische Matrices geeignet sind. Weitere Anwendungsfelder von Labor-MW-Geräten liegen im Bereich der Feuchtebestimmung, der Veraschung organischer Proben, der Proteinhydrolyse oder auch der chemischen Synthese. Aktuelle, z. T. umfangreiche, Literatur- und Prozedurensammlungen liefern einige Hersteller mit den MW-Geräten aus oder bieten sie auf ihrer Homepage im Internet zum Herunterladen an.

2.2 Prinzipielle Gerätetechniken

Text Labor-MW-Geräte unterscheiden sich in ihrer Bauart und besonders in ihren Sicherheitseinrichtungen wesentlich von den Haushalts- oder Gastronomie-MW-Geräten. An chemische Anwendungen, wie z. B. Säureaufschlüsse, werden erheblich strengere Anforderungen hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit, Materialenauswahl für die Reaktionsgefäße oder Reagenzien-Dosiersysteme gestellt. Gemeinsam ist den Laborgeräten, dass sie im Allgemeinen ein gleichmäßigeres MW-Feld erzeugen, eine feiner abgestufte Regelung der MW-Einstrahlleistung und/oder MW-Einstrahlzeiten bieten. Stand der Technik sind Geräte, die programmierbare Speicher für eine individuelle, optimal abgestimmte und temperaturüberwachte Reaktionsführung besitzen.

Im radioanalytischen Labor gehören Totalaufschlüsse zu den zeitaufwendigsten Analysenteilschritten, weshalb MW-Aufschlussgeräte eingehender beschrieben werden. Technische Details zu MW-Geräten für Trocknung, Veraschung, Feuchtebestimmung, oder sonstige analytische oder präparative Anwendungen finden sich auf den Internetseiten der Hersteller oder auf Marktübersichten in Verbands-Publikationen (z. B. im Internet unter <http://www.labo.de>).

MW-Aufschlussgeräte gibt es in zwei grundsätzlich unterschiedlichen Bauweisen. Als „offene MW-Aufschlussgeräte“, auch „drucklose MW-Aufschlussgeräte“ genannt, oder als „geschlossene MW-Aufschlussgeräte“ bzw. „MW-Druckaufschlussgeräte“. Die offenen MW-Aufschlussgeräte erlauben es, während des Reaktionsablaufes Reagenzien zuzusetzen. Geschlossene MW-Aufschlussgeräte wurden bis vor einigen Jahren nur für kleine Probeneinwaagen bis zu einigen Gramm eingesetzt. Diese Einwaagen können mit wenig Reagenz in einem Schritt aufgeschlossen werden. Neuere MW-Druckaufschlussgeräte erlauben auch Aufschlüsse von Einzel-Probenmengen bis zu 200 g. Es gibt „Mitteldruck-MW-Aufschlussgeräte“ (bis ca. 10 bar) und „Hochdruck-MW-Aufschlussgeräte“ (> ca. 100 bar). Zur Temperaturmessung in der Nähe der Proben und zur optimalen Reaktionsführung befinden sich die Reaktionsgefäße bei einigen Geräten in einem Behälter mit einer „Grundlast“. Diese besteht üblicherweise aus einer Mischung aus entionisiertem Wasser, H₂SO₄ und H₂O₂. H₂SO₄ dient zur Angleichung der Bedingungen in Grundlast und Proben für die MW-Absorption. H₂O₂ wird zur



Absorption von aus dem Reaktionsgefäß ausgetretenen nitrosen Gasen zugesetzt (Korrosionsschutz). Eine zweite konstruktionsbedingte Unterscheidung ergibt sich dadurch, dass sich offene MW-Aufschlussgeräte grundsätzlich auch mit einer Dosierautomatik für Reagenzien betreiben lassen. Diese Dosierautomatik ist besonders vorteilhaft, wenn mehrere Dosierpumpen für verschiedene Reagenzien gleichzeitig betrieben werden, so dass sich individuelle Aufschlussprogramme für unterschiedliche Probenmatrices erstellen lassen. Eine weitere Zugabe von Reagenzien ist bei MW-Druckaufschlussgeräten in Standardausführung wegen des Überdrucks bisher nicht möglich. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Ausführung des MW-Aufschlussgerätes. Es kann als Einfachgerät mit nur einem Reaktionsgefäß ausgelegt sein oder als Mehrfachgerät mit derzeit steigender Anzahl von Reaktionsgefäßen, die jeweils mit Dosiereinrichtungen ausgestattet werden können. Im Fall der MW-Druckaufschlussgeräte sind Geräte mit Probenkarussells für 6 und bis zu 40 Reaktionsgefäßen (je nach Probeneinwaage) auf dem Markt. Der gleichzeitige Aufschluss der Proben erfolgt hierbei meist mit matrixspezifischen Temperatur- und Heizleistungsprogrammen ohne die Möglichkeit einer weiteren Reagenzienzugabe.

2.3 MW-Anwendungen in chemischen Laboratorien

Alle im Folgenden diskutierten Verfahren sind als „Laborverfahren“ zu verstehen. Sie werden wegen des Einsatzes von Chemikalien von „haushaltsüblichen MW-Verfahren“ unterschieden. Haushaltsübliche MW-Verfahren sind nicht Gegenstand dieses Loses Blattes. „Haushaltsübliche MW-Verfahren“, können allenfalls zur Probenvorbereitung (z.B. Angaren von Fisch, Fleisch, Geflügel, Salat oder Gemüse) von Lebensmittel-Proben mit Haushalts- oder Gastronomie-MW-Geräte durchgeführt werden. Sobald jedoch irgendeine chemische Reaktion (z. B. auch nur eine Trocknung oder eine Veraschung!) an der Probe durchgeführt werden soll, wird aus den im Kapitel 2.5 „Arbeitsschutz“ genannten Gründen vom Einsatz der Haushalts- oder Gastronomie-MW-Geräte im Labor dringend abgeraten.

2.3.1 Trocknung / Veraschung

Diese Prozesse werden zur Volumenreduktion einer frischen Analysenprobe und/oder zur Entfernung organischer Bestandteile in organisch/anorganischen Mischproben durchgeführt. Zu Beginn einer Veraschung sollte ggf. die Luftzufuhr gedrosselt werden, falls eine Überhitzung der Probe vermieden werden muss. Moderne Veraschungsöfen bieten die Möglichkeit zur Programmierung probenspezifischer Veraschungsprozeduren und werden auch in der MW-Ausführung angeboten. Beim Einsatz eines MW-Veraschungsofens kommt der Entfernung organischer Bestandteile ein wichtiger Sicherheitsaspekt zu. Wegen der intensiven Energiezufuhr über die Mikrowelle besteht im Vergleich zu „klassischen“ Öfen eine erhöhte Explosionsgefahr.

2.3.2 Extraktion / Aufschluss

Bei einer Extraktion werden die zu bestimmenden Bestandteile der Analysenprobe gelöst, ohne die Probenmatrix vollständig zu zerstören. Dagegen ist das Ziel des Aufschlusses die vollständige Auflösung der Probe. Die Aufschlusslösung soll alle interessierenden Elemente und Verbindungen in unveränderter Menge enthalten. Anorganische Substanzen sollen dabei vollständig in lösliche Komponenten überführt und organische Substanzen vollständig zerstört werden. Eine neuere Übersicht über die angewendeten Verfahren findet sich z. B. in [13]. Bei beiden Prozeduren kommt es darauf an, dass ein zugesetzter Träger und/oder der radiochemische Ausbeute-Tracer mit den zu bestimmenden Radionukliden aus der Probe in die gleiche chemische Form gebracht wird.

Mikrowellenextraktionen und -aufschlüsse sind besonders geeignet für silikat- und sulfat- oder phosphatreiche Proben, wie Boden, Sediment, Gras und einige Gemüse (z. B. Kartoffeln), deren Asche nur relativ schwer in Säure löslich ist. Außerdem können schwer lösliche Oxalatniederschläge, die häufig in der Radioanalytik anfallen, unter Zerstörung des Oxalates aufgeschlossen werden.



2.3.3 Einengen / Abrauchen

Die Volumenreduktion flüssiger Proben oder Lösungen aus Analysenteilschritten wie Filtrationen oder Extraktionen lässt sich mit MW-Geräten ebenfalls schnell durchführen. Analog lassen sich auch z. B. Säuren leichter abrauchen. Da MW-Geräte mit Abgaswäscher erhältlich sind, kann ein solches Gerät evtl. außerhalb eines Abzugs betrieben werden, so dass im Abzug mehr Platz für andere Arbeiten zur Verfügung steht.

2.4 MW-Verfahren im Vergleich zu konventionellen Verfahren

Aus den im Kapitel 2.1 beschriebenen physikalischen Vorgängen der Energieübertragung ergeben sich für Laborprozeduren erhebliche Zeitgewinne, was einen großen Vorteil für die Arbeitsorganisation, besonders in Laboratorien mit hohem Probendurchsatz, bedeuten kann. In einem MW-Gerät stellen sich die Verteilungsgleichgewichte zwischen den Trägern bzw. Tracern und den zu bestimmenden Bestandteilen der Probe schneller und vollständiger ein. Benutzerdefinierte Programme erlauben matrixspezifisch optimierte Verfahrensabläufe. Dadurch lassen sich Verfahren automatisieren, wobei sich oft sowohl die Reproduzierbarkeit als auch die Vollständigkeit der Reaktionen verbessern. Literatur zum Vergleich von konventionellen und MW-unterstützten Verfahren siehe z. B. [9, 10, 11] sowie die z. T umfangreichen Literatursammlungen auf den Internetseiten der Hersteller.

2.4.1 Beispiel Veraschung:

Erfahrungen beim DWD bei der MW-Veraschung von Luftstaubproben zeigen, dass im Vergleich zum konventionellen Muffelofen die Zeit bis zum Erhalten einer weiß bis hellgrau gefärbten Luftstaubtasche um mindestens den Faktor 3 reduziert wird.

2.4.2 Beispiel Druckaufschluss:

Generell bietet ein Druckaufschluss folgende Vorteile gegenüber einem Aufschluss in einem offenen MW-System:

- Bei Gasreaktionen wird die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10^2 bis 10^3 erhöht, da sich sowohl die Konzentration der Reaktanden als auch die Geschwindigkeitskonstanten erhöhen.
- Das Gleiche gilt für gasförmig/flüssig – Reaktionen. Hierbei erhöhen sich die Löslichkeit der Gase in der Flüssigkeit und die Stofftransportgeschwindigkeit zwischen den Phasen.
- Der hohe Druck erlaubt Temperaturen bis über 200°C , ohne den Siedepunkt der Säure zu erreichen.
- Bei Reaktionen, die unter Molzahlverringerung ablaufen, wird das Reaktionsgleichgewicht auf die Produktseite verschoben.
- Der Aufschluss erfordert weniger konzentrierte Säuren.
- Keine aggressiven Säure-Dämpfe entweichen in das Labor.

Praktische Erfahrungen zeigen im Vergleich zur drucklosen Nassveraschung, dass auf den Einsatz von Königswasser oder konzentrierter Salpetersäure verzichtet werden kann, da das Oxidationspotenzial z. B. der 5 mol/L Salpetersäure bei 230°C genügt, um organische Bestandteile ausreichend zu zerstören.



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.4.10

Seite: 7 von 29

Stand: September 2011

Tabelle 1: Übersicht über wesentliche Vor- und Nachteile der MW-unterstützten Probenbehandlung im Vergleich zu konventionellen Verfahren*.

Vorteile	Nachteile
Geschlossenes System möglich	Relativ hohe Beschaffungskosten
Ermöglicht Druckaufschlüsse (bis 10 bar oder 20 bar, je nach Behältervolumen)	Druckaufschlüsse sollten nur an Probenasche durchgeführt werden.
Daher höhere Temperaturen, größere radiochemische Ausbeuten, schnellere Äquilibrierung von Tracer, Träger und zu bestimmendem Element.	Bei Überschreitung des höchstzulässigen Drucks ventiliert der Druckbehälter – dabei Freisetzung erheblicher Mengen an Säuredämpfen – Korrosion im Inneren des MW-Gerätes sowie in der Umgebung.
Freisetzung von Säuredämpfen in die Laborluft vermeidbar – weniger Korrosion der Abzüge, der Laborgeräte und sonstiger Laborinstallationen	Daher Anschluss einer effizienten Absaugeinrichtung <u>direkt am Abluftausgang des Gerätes</u> erforderlich: Zusätzlicher Kostenfaktor (Aufstellung in einem Laborabzug verhindert nicht die Korrosion im Inneren des MW-Gerätes!)
Bessere Temperaturkontrolle durch die Möglichkeit der sofortigen Abschaltung der MW-Einstrahlung (einzige - und zwar direkt in die Probe wirkende – Wärmequelle!)	Abkühlzeit (Temperatur des Behälters mit Inhalt kann mehr als 200 °C betragen!) muss beim Schätzen der Prozessdauer berücksichtigt werden.
Automatisierbar, Aufschlussprogramme möglich, automatische Überwachung und Dokumentation des Prozesses, bessere Reproduzierbarkeit der Reaktionsführung, Bindung von Personal wird minimiert.	Ermittlung der optimalen Aufschlussbedingungen für unbekannte Proben ist aufwendiger.
Keine Probenverluste und keine Kontamination der Umgebung durch Spritzen der siedenden Probenlösung.	Begrenzter Probendurchsatz: Pro Bestrahlung eine Probe Bodenasche (100 g bis 200 g), oder sechs Proben Gräsasche zu je 10 g.
Geringerer Verbrauch von korrosiven und gefährlichen Säuren, insbesondere von Flußsäure.	Wartung, Ersatzteile und Erweiterungen (z. B. zusätzliche Behälter) sind relativ teuer.

*Anhand dieses Beispiels (Säureextraktion von Probenaschen mit einem Mitteldruck-Aufschlussgerät, BFEL, Standort Kiel) sollen typische Vor- und Nachteile einer MW-unterstützten Reaktion gezeigt werden. Die Vor- und Nachteile bei der genannten Prozedur können sich bei anderen Verfahren und/oder Geräten unterscheiden. Die Gewichtung von Vor- und Nachteilen kann vom jeweiligen Labor letztlich nur in Abhängigkeit von seinen eigenen analytischen und labororganisatorischen Anforderungen beurteilt werden.

2.5 Arbeitssicherheit

Vom Einsatz von Haushalts- oder Gastronomie-MW-Geräten wird aus Gründen der Arbeitssicherheit dringend abgeraten. In der älteren Fachliteratur werden chemisch-analytische Prozeduren unter Einsatz



„modifizierter kommerzieller“ MW-Geräte beschrieben. Dabei besteht jedoch eine erhebliche Unfallgefahr durch Siedeverzüge, Explosionen, Korrosionsfolgen oder Brände. Zu diesem Thema hat die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie bereits 2001 einen Beitrag in ihrer Zeitschrift „Sichere Chemiarbeit“ [8] publiziert.

Die berufsgenossenschaftlichen Unfallverhütungsvorschriften, die Sicherheitsbestimmungen der MW-Gerätehersteller sowie eigene Betriebsanweisungen für den Gebrauch der MW-Geräte sind in der aktuellen Fassung am Arbeitsplatz vorzuhalten und unbedingt einzuhalten.

Labor-MW-Geräte sind gekennzeichnet durch:

- ein homogenes, ungepulstes MW-Feld im Reaktionsraum,
- eine robuste Konstruktion,
- eine Vielzahl von Sicherheitseinrichtungen,
- integrierte Steuerungen zur Druck- und Temperaturregelung,
- teflonbeschichtete Ofenauskleidung,
- Auslegung für den Dauerbetrieb (d. h. elektronisch hochwertige Bauteile),
- Ableitung giftiger und korrosiver Gase aus dem Geräteinneren direkt in die Abluftleitung,
- an Reaktionen und Reaktionsmedien angepasste Behältertypen etc.

Grundsätzlich besteht wegen der bereits erwähnten intensiven und direkten Energiezufuhr in das Innere der Probe eine im Vergleich zu den „klassischen“ Verfahren erhöhte Explosionsgefahr. Besondere Vorsicht ist geboten, wenn beim ersten Aufheizen einer Probe oxidierende Reagenzien im Reaktionsgefäß enthalten sind.

Beispiel 1:

Ein Gesichtspunkt bei der Veraschung mit MW-Veraschungsöfen ist die Möglichkeit, die Energiezufuhr schnell zu unterbrechen. Dies kann bei einer stärker exotherm als erwartet verlaufenden Reaktion von entscheidender Bedeutung sein: Abbildung 2 zeigt den Temperaturverlauf in einem CEM Phoenix bei der Veraschung von 20 mL Pflanzenöl zur Bestimmung der ^{137}Cs -Aktivitätskonzentration. Die Temperatur im Veraschungsraum wurde über eine serielle Schnittstelle auf einen PC übertragen und aufgezeichnet. Im Fall B war die Temperatur im Ofen nach Erreichen des Sollwertes (315 °C) konstant. Im Fall A setzte wenige Minuten nach Erreichen der Solltemperatur (325 °C) eine stark exotherme Reaktion ein, die die Temperatur im Ofen zeitweilig auf über 500 °C ansteigen ließ. In diesem Fall muss nicht nur mit ^{137}Cs -Verlusten gerechnet werden, sondern es kann im Extremfall das MW-Gerät zerstört werden. Das Beispiel zeigt, dass kleine Veränderungen der Betriebsparameter zu stark unterschiedlichen Ergebnissen des Veraschungsprozesses führen können.

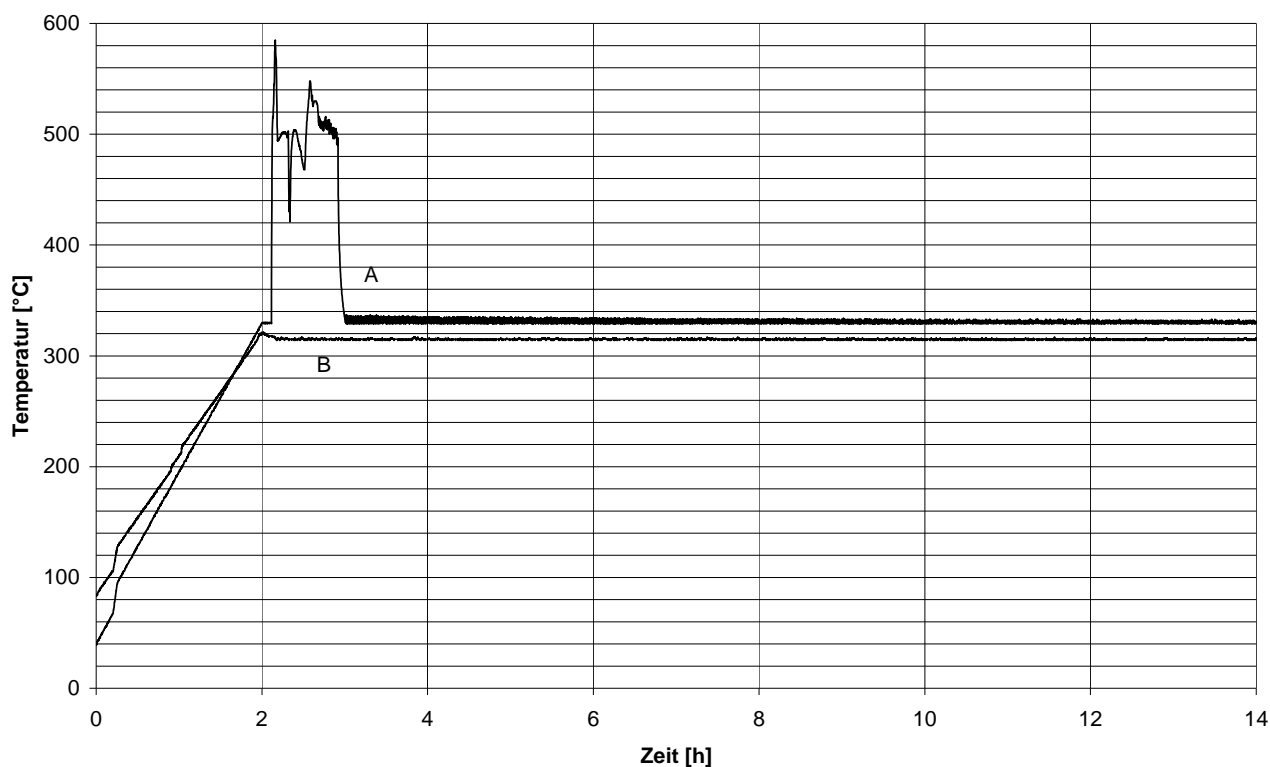


Abbildung 2: Temperatur-Zeit-Verlauf bei zwei Veraschungen A und B (jeweils 20 mL der gleichen Charge Pflanzenöl, Kurve A: Solltemperatur 325 °C, Kurve B 315 °C, Anstiegszeit jeweils 2 h)

Die Angaben der Hersteller zur maximal möglichen Beladung eines Gerätes mit organischen Matrices müssen unbedingt eingehalten werden. Bei davon abweichenden Probeneinwaagen müssen die speziellen Betriebsbedingungen (z. B. MW-Leistung, Einstrahldauer, Höchsttemperatur, Vordruck) der MW-Geräte sorgfältig ermittelt werden. Besonders bei geschlossenen MW-Geräten ist diese Vorgehensweise erforderlich. In diesem Zusammenhang empfiehlt es sich, z. B. einen Aufschluss nicht mit einer Ursubstanz durchzuführen, in der noch organische Anteile vorliegen können. Aus der Überlegung „Zuerst zur Sicherheit Veraschen, dann Aufschließen“, lässt sich daher ein allgemein anwendbares, laborspezifisches Aufschlussverfahren ableiten, das mit nur minimalen matrixspezifischen Modifikationen für alle „durchoxidierten“ Aschen anwendbar ist.

Beispiel 2:

Vorsicht ist beim Einsatz von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 (30 %ig) in Kombination mit 5 mol/L HNO_3 (s. Niederschlag, Kap. 3.2.1) oder $HClO_4$ (s. Aerosole, Kap. 3.1.2) geboten.

Umweltproben enthalten oft katalytisch wirksame Stoffe, die wegen des intensiven Energietransfers direkt in die Probe zu einem explosionsartigen Reaktionsverlauf führen können. Daher wird vor einem Einsatz des Wasserstoffperoxids generell zur Durchführung von Vorversuchen geraten, besonders wenn ein Druckgefäß eingesetzt werden soll.

3 Detaillierte Verfahren aus den radiochemischen Labors der Autoren

Im Folgenden werden einige Anwendungen von Labor-MW-Geräten im Detail beschrieben. Diese, teilweise sehr gerätespezifischen Verfahren, haben sich in den Laboratorien der Autoren bewährt. Die eingesetzten Chemikalien haben die „p. A.“ - Qualität. Tabelle 3 im Anhang gibt einen Überblick über die im Folgenden beschriebenen Verfahren.



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.4.10

Seite: 10 von 29

Stand: September 2011

3.1 Aerosolproben

3.1.1 Veraschung zur Bestimmung von Strontium, Uran, Americium und Plutonium

Beispiel 1

Anwendungsbereich

Bestimmung von Strontium, Uran, Americium und Plutonium (DWD, Offenbach)

MW-Gerät

Pyro1200, Fa. MLS.

Es hat ein Innenraumvolumen von 3,3 Litern (B x H x T ca. 40 mm x 100 mm x 140 mm), so dass maximal zwei Porzellanschalen mit einem Durchmesser von 120 mm Platz finden.

Anmerkung

Im Vergleich zum konventionellen Muffelofen wird die Veraschungszeit um mindestens den Faktor 3 reduziert. Die auf diese Weise erhaltene Filterasche erscheint, abhängig von den Matrixbestandteilen, weiß bis hellgrau oder hellbraun. Der durchschnittliche Probendurchsatz beträgt zwei Filter pro Tag.

Einwaage

Je 10 g des besaugten Filtermaterials pro Porzellanschale.

Chemikalien

keine

Verfahren

Das Filtermaterial wird zunächst in Stücke von ca. 10 mm x 10 mm geschnitten und in flache (25 mm Höhe) Porzellanschalen mit einem Durchmesser von 100 mm gegeben. Die o. g. Einwaage entspricht einem halben Aerosol-Filter, bestehend aus 80 % Cellulose und 20 % Glasfaser.

Beginnend bei Raumtemperatur werden diese Filter mit Hilfe eines Temperaturprogramms verascht, das aus mehreren Teilschritten mit unterschiedlichen Einstellungen für die Mikrowellenleistungen, Reaktionszeiten und -temperaturen besteht:

1. 15 min auf 250 °C, 1000 W maximal
2. 10 min bei 250 °C halten, 500 W max.
3. 15 min auf 500 °C erhitzen, 1000 W
4. 1 h bei 500 °C halten, 500 W max.

Abkühlung im Ofen auf maximal 200 °C innerhalb von ca. 2 h.

Gefahrenhinweise

Es gelten die allgemeinen Hinweise aus Kap. 2.5.

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h (pro Filter)

Zeitbedarf Gerät: 3 h bis 4 h (inkl. Abkühlzeiten)

Beispiel 2

Anwendungsbereich

Bestimmung von Strontium, Uran oder Plutonium (GSF, Neuherberg)

MW-Gerät

Phoenix/MIV der Fa. CEM.



Anmerkung

Keine

Einwaage

150 g des besaugten Filtermaterials

Chemikalien

Keine

Verfahren

Die Filterpresslinge (Gesamtmasse ca. 150 g) werden in eine Porzellan- oder Quarzschale gegeben. Die Schalen müssen groß genug sein, da sich die Filterpresslinge beim Erhitzen ausdehnen. Die Veraschung wird (über das Wochenende) nach folgendem Programm durchgeführt:

1. 80 °C, 0,5 h aufheizen
2. 200 °C, 13,5 h aufheizen und Temperatur 10 h halten
3. 550 °C, 10 h aufheizen und Temperatur 20 h halten
4. Abkühlung auf Raumtemperatur

Die so erhaltenen Aschen sind hellbraun.

Gefahrenhinweis: siehe Kap. 2.5

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h

Zeitbedarf Gerät: 54 h (über Wochenende)

3.1.2 Offener Aufschluss zur Bestimmung von Strontium, Uran oder Plutonium

Anwendungsbereich

Bestimmung von Strontium, Uran, Americium oder Plutonium in Luftstaub-Asche (PTB, Braunschweig)

MW-Gerät

ProLabo Microdigest 401 (nicht mehr erhältlich)

Das Gerät ist ein offenes MW-Aufschlussgerät, das mit einem dreifachen Dosiersystem ausgestattet ist.

Anmerkung

Im Beispiel ist der Aufschluss einer Luftstaubasche gezeigt. Das Verfahren ist in modifizierter Art analog für entsprechend durchoxidierte Aschen anderer Matrices geeignet. Es wurde auch erfolgreich für Bodenaschen, Sedimentaschen und Pflanzenaschen angewendet.

Einwaage

Bis zu ca. 25 g Luftstaubasche

Chemikalien

Königswasser

konzentrierte HNO₃ (65 %ig)

HNO₃ (konz.)/HF (1:3; Vol/Vol)

HClO₄ (konz.)/HF (1:3; Vol/Vol)

Destilliertes Wasser (zur Spülung der Dosierpumpen)



Verfahren

Die Aschemasse lässt sich bei Bedarf durch einen vor dem eigentlichen Aufschluss durchgeführten Königswasser-Auszug reduzieren, der zudem evtl. noch unerkannt vorhandene organische Bestandteile entfernt.

1. Die Asche (bzw. der Rückstand des Königswasser-Auszugs) in das Reaktionsgefäß geben (Es besteht wie die Komponenten der Reagenzien-Dosiereinrichtung aus Teflon-Material).
2. Die Asche mit 65 %iger HNO₃ im MW-Aufschlussgefäß aufschlänmen.
3. MW-Reaktionsschritt Nr. 1 (auch „Sicherheits-Reaktionsschritt“ zur Entfernung evtl. noch vorliegender organischer Reste in Aschen!)

Reagenz	mL/min	mL	Leistung, %	Zeit, min
HNO ₃ /HF	10	40	15	5
4. je nach Probenmenge MW-Reaktionsschritt Nr. 2 bis Nr. 10

Reagenz	mL/min	mL	Leistung, %	Zeit, min
HF/HClO ₄	10	15	35	14

Die Erfahrung zeigt, dass Aerosolaschen nach 12 bis 15 Wiederholungen des Punktes 4 aufgeschlossen sind. Als Faustregel gilt: „Etwa 1 Schritt pro 1,5 g Asche“. Diese Faustregel beruht auf den Eigenschaften dieses MW-Gerätes und auf der Zusammensetzung der lokalen Luftstaubaschen.

Durch Verlängerung der Dauer eines MW-Reaktionsschrittes kann das Volumen der Reaktionslösung eingengt werden, falls das nachfolgende Reagenz-Volumen das im Reaktionsgefäß zur Verfügung stehende Volumen überschreiten würde (individuelle Erfahrungswerte).

Gefahrenhinweise

siehe Kap. 2.5.

Unter den beschriebenen Randbedingungen (offenes Mikrowellensystem, durchoxidierte Aschen, Sicherheitsschritt, genannte Reagenzien-Mischungen) ist auch die normalerweise nur mit äußerster Vorsicht anzuwendende HClO₄ einsetzbar.

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 1,5 h

Zeitbedarf Gerät: 4 h bis 5 h (je nach Aschemasse)

- 3.1.3 Säure-Extraktion unter Druck zur Bestimmung von Strontium, Uran, Americium und Plutonium

Anwendungsbereich

Bestimmung von Strontium, Uran, Americium und Plutonium in Luftstaubasche (DWD, Offenbach)

MW-Gerät

Hochdruckaufschlussystem Ultra Clave II, Fa. MLS, ausgelegt bis 200 bar. In diesem können sechs Aufschlussgefäße mit jeweils 100 mL Fassungsvermögen, wahlweise aus TFM (TeflonTM-Derivat) oder Quarzglas, eingesetzt werden. Die Reaktionsgefäße befinden sich in einem Behälter mit der Grundlast aus Wasser, H₂SO₄ und H₂O₂.



Anmerkung

Das Verfahren ist zum Nassaufschluss von vorher trocken veraschten Aerosolfiltern geeignet. Die maximale Ascheneinwaage pro Aufschlussgefäß beträgt 10,5 g. Auf die Vorveraschung kann verzichtet werden, falls der Kohlenstoffanteil im beaufschlagten Filter weniger als 10 % beträgt.

Einwaage

Je Gramm Luftstaubasche werden 8 mL 5 mol/L HNO₃ eingesetzt, insgesamt jedoch immer mindestens 15 mL der Säure.

Chemikalien

5 mol/L HNO₃

H₂O₂ (30 %ig)

H₂SO₄ (96 %ig)

Verfahren

Die Filterasche wird in dem Hochdruckaufschlussystem mit 5 mol/L HNO₃ extrahiert.

Die Grundlast im Autoklavenbehälter, die der besseren Übertragung der Mikrowellenenergie dient, besteht aus 350 mL Leitungswasser, 30 mL H₂O₂ (30 %ig) und 5 mL H₂SO₄ (96 %ig).

Als Vordruck werden 80 bar bei 20 °C gewählt, die Auslaugung wird innerhalb 125 min bei maximal 165 bar und 230 °C durchgeführt.

Die Prozedur besteht aus drei Schritten:

1. Erhitzen innerhalb 30 min auf 230 °C und ca. 165 bar mit den oberen Grenzen von 200 bar und 1000 W.
2. 15-minütiges Halten der Temperatur bei 230 °C.
3. 80-minütiges Abkühlen auf ca. 60 °C und ca. 85 bar sowie anschließendes Entspannen mit einer Rate von 14 bar/min.

Gefahrenhinweise

Vorsicht ist beim Einsatz von H₂O₂ (30 %ig) in Kombination mit 5 mol/L HNO₃ geboten. Dabei kann es zu einem explosionsartigen Reaktionsverlauf kommen. Daher wird generell vom Einsatz des Wasserstoffperoxids als Aufschlussreagenz abgeraten. Im vorgestellten Verfahren wird H₂O₂ nur in die so genannte Grundlast gegeben (s. o. Punkt „Verfahren“), d.h. es gelangt nicht in die Aufschlussgefäße und kommt daher nicht mit der Probe in Kontakt.

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h pro Probe

Zeitbedarf Gerät: 2,5 h (inkl. Druckaufbau und -abbau)

3.1.4 Druck-Aufschlussverfahren zur Bestimmung von Strontium, Uran, Americium und Plutonium

Anwendungsbereich

Bestimmung von Strontium, Uran, Americium und Plutonium in Luftstaub-Asche (BfS, Freiburg)

MW-Gerät

Ethos Plus (MLS)

Das Gerät ist mit dem Rotor HPR-1000/10 S für 10 PTFE-HT-Behälter mit einem Fassungsvermögen von je 100 mL ausgestattet.

Einwaage

bis ca. 5 g Luftstaubasche

Chemikalienkonzentrierte HNO₃

30 %iges Wasserstoffperoxid

Sr-Trägerlösung

Tracerlösungen zur U-, Am- und Pu-Bestimmung

Verfahren

1. Die Asche wird in einem 100 mL PTFE-Behälter mit mind. 15 mL konz. HNO₃, 2 mL H₂O₂, 1 mL Sr-Trägerlösung sowie den ggf. erforderlichen Tracerlösungen versetzt. Generell wird von einem Säure-/Ascheverhältnis von 8 mL pro Gramm ausgegangen.
2. Die Mischung einen Moment offen reagieren lassen.
3. Den Druckbehälter schließen und nach folgendem Programm aufschließen:
 - in 7 min auf 90°C
 - in 5 min auf 170°C
 - in 3,5 min auf 210°C
 - 20 min bei 210°C halten
 - 60 min abkühlen (bis die Temperatur der Probenlösung unter 80°C liegt)
4. Den Druckbehälter langsam öffnen (Restdruck!) und die Probenlösung entnehmen.

Gefahrenhinweise

siehe Kap. 2.5

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 1 h (für 10 Proben)

Zeitbedarf Gerät: 1,5 h (incl. Abkühlzeiten)

3.2 Niederschlag

3.2.1 Säure-Extraktion unter Druck zur Bestimmung von Strontium, Uran, Americium und Plutonium

Anwendungsbereich

Bestimmung von Strontium, Uran, Americium und Plutonium in eingedampftem Niederschlag (DWD, Offenbach)

MW-Gerät

Hochdruckaufschlussystem Ultra Clave II, Fa. MLS, ausgelegt bis 200 bar. In diesem können sechs Aufschlussgefäße mit jeweils 100 mL Fassungsvermögen, wahlweise aus TFM (Teflon™-Derivat) oder Quarzglas, eingesetzt werden. Die Reaktionsgefäße befinden sich in einem Behälter mit der Grundlast aus Wasser, H₂SO₄ und H₂O₂.

Anmerkung

Das Verfahren ist zum Nassaufschluss der Niederschlagsrückstände von Monatsproben geeignet. Die Einwaagen dieser Rückstände betragen im Mittel 0,5 Gramm. Sollten Einwaagen in der Größenordnung von 1 Gramm und mehr unvermeidbar sein, ist eine trockene Vorveraschung empfehlenswert, besonders bei einem hohen organischen Anteil im Niederschlagsrückstand.



Einwaage

Bis zu mehreren Gramm. Je g Niederschlagsrückstand werden 30 mL 5 mol/L HNO₃ eingesetzt, insgesamt jedoch immer mindestens 15 mL der Säure.

Chemikalien

5 mol/L HNO₃

H₂O₂ (30 %ig)

H₂SO₄ (96 %ig)

Verfahren

Der Rückstand der eingedampften Niederschlagsproben wird in dem Hochdruckaufschlusssystem mit 5 mol/L HNO₃ extrahiert.

Die Grundlast im Autoklavenbehälter besteht aus 350 mL Leitungswasser, 30 mL H₂O₂ (30 %ig) und 5 mL H₂SO₄ (96 %ig).

Als Vordruck wird 80 bar bei 20 °C gewählt, die Extraktion wird innerhalb 125 min bei maximal 165 bar und 230 °C durchgeführt.

Die Prozedur besteht aus drei Schritten:

1. Erhitzen innerhalb 30 min auf 230 °C und ca. 165 bar mit den oberen Grenzen von 200 bar und 1000 W.
2. 15-minütiges Halten der Temperatur bei 230 °C.
3. 80-minütiges Abkühlen auf ca. 60 °C und ca. 85 bar sowie anschließendes Entspannen mit einer Rate von 14 bar/min.

Gefahrenhinweise

Vorsicht ist beim Einsatz von H₂O₂ (30 %ig) in Kombination mit 5 mol/L HNO₃ geboten. Dabei kann es zu einem explosionsartigen Reaktionsverlauf kommen. Daher wird generell vom Einsatz des Wasserstoffperoxids als Aufschlussreagenz abgeraten. Im vorgestellten Verfahren wird H₂O₂ nur in die Grundlast gegeben, d.h. es gelangt nicht in die Aufschlussgefäße und kommt daher nicht mit der Probe in Kontakt.

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h pro Probe

Zeitbedarf Gerät: 2,5 h (inkl. Druckaufbau und -abbau)

3.3 Boden

3.3.1 Extraktion von Boden zur Bestimmung von Strontium, Americium und Plutonium

Anwendungsbereich

Bestimmung von Strontium, Americium und Plutonium (IRA, Lausanne)

MW-Geräte

Ultra Clave (MLS)

Der Ultra Clave (MLS) erlaubt 6 Proben parallel in einem gemeinsamen Druckgefäß zu behandeln. Das Gefäß wird zuerst unter Druck gesetzt (60 bar bis 80 bar). Danach werden die Proben auf 170 °C erhitzt, wobei der Druck auf ca. 120 bar steigt. Die Reaktionsgefäße befinden sich in einem Behälter mit der Grundlast aus Wasser und H₂O₂.

Anmerkung

Die Extraktion kann ausgehend von der Trockensubstanz erfolgen, falls die Probenmasse nicht allzu groß ist. In Anwesenheit von organischem Material wird empfohlen, vorher zu veraschen. Bei



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.4.10

Seite: 16 von 29

Stand: September 2011

unvollständiger Veraschung, ist es notwendig, H_2O_2 als Oxidationsmittel der HNO_3 hinzufügen. Der organische Anteil der Bodenprobe darf die zulässige Menge gemäß den Anweisungen des Geräteherstellers keinesfalls überschreiten.

Bei der Probenvorbehandlung wird eine Oxalat-Fällung durchgeführt, um die Erdalkali-Oxalate zu zersetzen und in Lösung zu bringen (siehe Kap 3.7).

Einwaage

15 g Asche

Chemikalien

konz. Salpetersäure (65 %ig)

Wasserstoffperoxid (30 %ig)

Träger- und Tracerlösungen

Verfahren

Veraschung und Extraktion werden nacheinander durchgeführt.

Extraktion (Ultra Clave)

1. Die Bodenprobe (20 g bis 30 g) wird bei 600 °C verascht und auf Raumtemperatur abgekühlt.
2. Zu 15 g Asche werden 100 mL 8 M HNO_3 gegeben
3. Träger (Sr-Bestimmungen) und ggf. Tracer (Pu- und Am- Bestimmungen) werden zugefügt.
4. Vordruck im Ultra Clave wird mit N_2 auf 60 bar gebracht.
5. Auf 170 °C erhitzen, wobei der Druck auf ca. 120 bar steigt. Temperatur noch 30 min lang halten. Anschließend lässt man abkühlen.
6. Die Probe wird zentrifugiert, der Rückstand wird gewaschen und dann verworfen. Die erhaltene Lösung wird weiter verarbeitet.

Gefahrenhinweise

siehe Kap. 2.5

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h (für 6 Proben)

Zeitbedarf Gerät: 3 h (incl. Abkühlzeiten)

3.3.2 Extraktion von Bodenasche zur Bestimmung von Plutonium und Americium

Anwendungsbereich

Säureauszug von Plutonium und Americium (BFEL, Standort Kiel)

MW-Gerät

MLS-Ethos plus 2, ausgestattet mit einem 1-Liter-Druckbehälter ($p_{max} = 10$ bar)

Anmerkung

Die Nutzung dieses Ofens führt zur deutlichen Erhöhung der chemischen Ausbeuten bei der Säureextraktion dieser Elemente aus der Asche vieler Bodenarten, bei deutlich verringertem Gebrauch von Säure. Mit Hilfe des MW-Systems ist die Extraktion des Plutoniums ohne die Nutzung von Flusssäure effizient. 100 g Bodenasche reichen für eine Einzelbestimmung der Radionuklide aus.

Einwaage

100 g Bodenasche



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.4.10

Seite: 17 von 29

Stand: September 2011

Chemikalien

8 mol/L wässrige Salpetersäure
30 %iges Wasserstoffperoxid
Plutonium-242- und Americium-243-Tracerlösungen (wässrig)

Verfahren

1. Zu 100 g Bodenasche im PTFE-Druckbehälter werden folgende Reagenzien zugegeben:
 - 100 mL 8 mol/L Salpetersäure
 - 6,0 mL 30 %iges Wasserstoffperoxid
 - je 1 mL Pu-242- und Am-243-Tracerlösungen
2. Gegebenenfalls die Mischung bis Ende der ersten Reaktion reagieren lassen
3. Druckbehälter schließen und in die MW-Bestrahlungskammer stellen.
4. Temperatur der Probe durch MW-Bestrahlung regeln:
 - bis 80 °C in 10 min
 - von 80 °C bis 170 °C in 30 min
 - bei 170 °C 50 min halten.
5. Bestrahlung beenden.
6. Probe und Behälter in der geschlossenen Bestrahlungskammer etwa 0,5 h bis 1,0 h (bis die Temperatur des Inhalts weniger als 80 °C beträgt – siehe Gefahrenhinweise) abkühlen lassen.
7. Druckbehälter öffnen und Probenlösung entnehmen.

Gefahrenhinweise

Perchlorsäure bei einem Druckaufschluss NICHT anwenden: Explosionsgefahr.

Vor der MW-Bestrahlung: Säure-Asche-Mischung mindestens 2 h lang bei offenem Druckbehälter reagieren lassen.

Während der MW-Bestrahlung: Bei Überschreitung des maximalen Druckes von 10 bar ventiliert der Druckbehälter automatisch. Dadurch werden heiße Säuredämpfe in erheblichen Mengen freigesetzt. Daher soll das Gerät direkt an ein wirksames Abluftsystem angeschlossen werden.

Nach der Bestrahlung: Druckbehälter erst nach dem Abkühlen auf Inhaltstemperaturen von maximal 80 °C öffnen. Sonst besteht die Gefahr des Siedeverzugs oder der Freisetzung von Säuredämpfen des noch siedenden Inhalts.

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h

Zeitbedarf Gerät: 2,5 h (incl. Abkühlzeiten)

Das für 100 g Ascheproben benutzte Volumen von 108 mL Flüssigkeit benötigt eine Abkühlzeit von maximal einer Stunde im Gerät. Bei einer Bestrahlungs- und Abkühlzeit von etwa 2,5 h pro Probe kann eine Person drei 100-g-Probenaschen (entsprechend der benötigten Menge für 3 Einzelbestimmungen) an einem Arbeitstag behandeln.

3.4 Gras, Heu und Futtermittel

3.4.1 Extraktion aus Gras-Asche zur Bestimmung von Strontium

Anwendungsbereich

Bestimmung von Strontium (IRA, Lausanne)

MW-Geräte

Ultra Clave (MLS): siehe Kap. 3.3.1



Ethos Plus (MLS):

Im Gegensatz zum Ultra Clave (MLS) werden im Ethos Plus (MLS) die Proben in 6 geschlossenen Behältern separat erhitzt. Der Druck wird nur durch Erwärmen der Proben erzeugt (ohne Vordruck).

Anmerkung

siehe Kap. 3.3.1

Chemikalien

konz. Salpetersäure (65 %ig)

Wasserstoffperoxid (30 %ig)

Trägerlösung

Einwaage

5 g Asche

Verfahren

Veraschung und Extraktion werden nacheinander durchgeführt.

Die Grasprobe wird bei 600 °C verascht und auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu 5 g ausgeglühter Asche werden 50 mL 8M HNO₃, 5 mL Wasserstoffperoxid und Träger zugefügt.

Ultra Clave: Der Vordruck im Ultra Clave wird mit N₂ auf 60 bar gebracht. Dann wird auf 170 °C erhitzt, wobei der Druck auf ca. 120 bar steigt. Die Temperatur wird noch 30 min lang gehalten. Anschließend lässt man abkühlen. Die Probe wird zentrifugiert, der Rückstand gewaschen und dann verworfen.

Ethos Plus: Die Probe wird innerhalb von 10 min auf 120 °C erhitzt, anschließend wird die Temperatur in 10 min auf 170 °C erhöht. Diese Temperatur wird 10 min lang gehalten, dann lässt man abkühlen. Dann werden zur Lösung evtl. ungelösten Strontiumnitrats 30 mL Wasser hinzugefügt. Die Probe wird bis zum Sieden erhitzt, nach einigen Minuten lässt man abkühlen. Die Probe wird zentrifugiert, der Rückstand gewaschen und dann verworfen.

Die erhaltene Lösung wird weiterverarbeitet.

Gefahrenhinweise

siehe Kap. 2.5

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h (für 6 Proben)

Zeitbedarf Gerät: 3 h (inkl. Abkühlzeiten)

3.4.2 Extraktion von Thorium aus Heu- und Futtermittelaschen

Anwendungsbereich

Extraktion von Thorium aus Heu- und Futtermittelaschen (BFEL, Standort Kiel)

MW-Gerät

MLS-Ethos plus 2, ausgestattet mit einem 1-Liter-Druckbehälter (p_{max} = 10 bar)

Anmerkung

Der Mikrowellenofen MLS-Ethos plus 2 wird bei der Extraktion von Thorium aus den Aschen von Heu- und Futtermittelproben benutzt. Die Nutzung dieses Ofens führt zur deutlichen Erhöhung der chemischen Ausbeuten des Thoriums aus Heu- und vielen Futtermittelaschen, bei deutlich



verringertem Gebrauch von Flusssäure. 20 g Probenasche reichen für eine Doppelbestimmung der Radionuklide aus.

Einwaage

10 g bis 20 g Asche

Chemikalien

entionisiertes Wasser

konz. Salpetersäure (65 %ig)

konz. Flusssäure (48 %ig)

Wasserstoffperoxid (30 %ig)

²²⁹Thorium-Tracerlösung

Verfahren

1. Zu 20 g der vollständig trocken veraschten Proben in dem PTFE-Druckbehälter werden folgende Reagenzien zugegeben:
 - 160 mL entionisiertes Wasser
 - 180 mL konz. Salpetersäure
 - 2,0 mL konz. Flusssäure
 - ²²⁹Thorium-Tracerlösung (wässrig)
2. Mischung mindestens 2 h bei offenem Druckbehälter reagieren lassen.
3. 60 mL Wasserstoffperoxid zugeben. Warten bis die Reaktion abnimmt (einige Minuten).
4. Druckbehälter schließen und in die MW-Bestrahlungskammer stellen.
5. Temperatur der Probe durch MW-Bestrahlung regeln:
 - bis 85 °C in 3 min
 - von 85 °C bis 145 °C in 9 min
 - von 145 °C bis 170 °C in 4 min
 - bei 170 °C 20 min halten
 - von 170 °C bis 180 °C in 14 min.
6. Bestrahlung beenden.
7. Probe und Behälter in Bestrahlungskammer etwa 2 h abkühlen lassen.
8. Den Druckbehälter aus der Kammer entfernen, ggf. weiter abkühlen lassen bis die Temperatur der Probe deutlich weniger als 80 °C beträgt (siehe Gefahrenhinweise).
9. Druckbehälter öffnen und Probenlösung entnehmen.

Zur Extraktion von nur 10 g Probenasche werden lediglich die Volumina der Reagenzien halbiert. Das Bestrahlungsprogramm ist gleich.

Gefahrenhinweise

siehe Kap. 3.3.2

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h

Zeitbedarf Gerät: 3 h (inkl. Abkühlzeiten)

Die Bestrahlung einschließlich der Beladung und Bedienung des Gerätes beträgt etwa eine Stunde. Die Abkühlzeit nach der Bestrahlung ist direkt proportional zum Volumen der Flüssigkeit im Druckbehälter. Das für 20 g Ascheproben benutzte Volumen von etwa 400 mL Flüssigkeit benötigt eine Abkühlzeit von 2 h im Gerät. Bei einer Bearbeitungszeit von etwa 3 h pro Probe wird ein Durchsatz von 3 Proben/Tag erreicht, wenn die dritte Probe über Nacht im Gerät abkühlt. Daher kann



eine Person bis drei 20-g-Probenaschen (entsprechend der Menge für 3 Doppelbestimmungen) an einem Arbeitstag behandeln.

3.5 Kartoffeln

3.5.1 Druckaufschluss von Kartoffel-Asche zur Bestimmung von Strontium

Anwendungsbereich

Bestimmung von Strontium in Kartoffeln und anderen Lebensmitteln, deren Aschen schwer in Lösung zu bringen sind (IRA, Lausanne).

MW-Gerät

Ultra Clave (MLS): siehe Kap. 3.3.1

Anmerkung

Im Ultra Clave (MLS) können 6 Proben gleichzeitig in einem gemeinsamen Druckgefäß behandelt werden.

Der Aufschluss im Ultra Clave erfolgt von der Asche aus. Bei unvollständiger Veraschung ist es notwendig, H_2O_2 als Oxidationsmittel zur HNO_3 hinzuzufügen.

Bei der Probenvorbehandlung wird eine Oxalat-Fällung durchgeführt um die Erdalkali-Oxalate zu zersetzen und in Lösung zu bringen (siehe Kap 2.7.1).

Einwaage

15 g Asche

Chemikalien

konz. Salpetersäure (65 %ig)

Wasserstoffperoxid (30 %ig)

Trägerlösung

Verfahren

Veraschung und Aufschluss werden nacheinander durchgeführt.

1. In einem Porzellantiegel ca. 300 g Kartoffeln (getrocknet und gemahlen) einwiegen.
2. Während ca. 4 h bis 6 h die Temperatur vorsichtig auf 600 °C erhöhen, dann ca. 10 h ausglühen.
3. Zu 5 g bis 15 g Asche 100 mL 8 M HNO_3 , zugeben; gegebenenfalls noch 5 mL 30 %iges Wasserstoffperoxid und Träger zufügen.
4. Vordruck im Ultra Clave mit N_2 auf 60 bar bringen.
5. Auf 170 °C erhitzen, wobei der Druck auf ca. 120 bar steigt.
6. Diese Temperatur 30 min lang halten. Anschließend abkühlen.
7. Die Probe wird zentrifugiert, der Rückstand wird gewaschen und dann verworfen.

Gefahrenhinweise

siehe Kap. 2.5

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h (für 6 Proben)

Zeitbedarf Gerät: 3 h (inkl. Abkühlzeiten)



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.4.10

Seite: 21 von 29

Stand: September 2011

3.6 Klärschlamm

3.6.1 Veraschung und Aufschluss zur Bestimmung von Plutonium, Americium und Uran

Anwendungsbereich

Extraktion von Plutonium, Americium und Uran (LAFA, Düsseldorf)

MW-Gerät

CEM Mars5, ausgestattet mit XP-1500 Hochdruckbehältern (ausgelegt für 12 Proben)

Anmerkung

3 g bis 5 g Klärschlamm reichen für eine Einzelbestimmung der Radionuklide aus, um die geforderten Nachweisgrenzen nach StrVG zu erreichen. Zunächst wird der Klärschlamm verascht. Anschließend wird für jedes zu bestimmende Radioelement ein Aliquot der Asche mit dem entsprechenden Ausbeutetracer versetzt und ein eigener Aufschluss durchgeführt! Das vorgestellte Verfahren beschreibt die Kombination von Veraschung (Schritte 1 bis 6) und anschließendem Aufschluss (Schritte 7 bis 11).

Einwaage

3 g bis 5 g getrockneter Klärschlamm

Chemikalien

Salpetersäure (65 %ig)

Salzsäure (32 %ig)

²³⁶Plutonium-, ²³²Uran-, und ²⁴³Americium-Tracerlösungen (wässrig)

Verfahren

Veraschung:

1. Zu 3 g bis 5 g getrocknetem Klärschlamm im PTFE-Druckbehälter werden folgende Reagenzien zugegeben:
 - 10 mL 65 %ige Salpetersäure
 - 10 mL 32 %ige SalzsäureDann werden die Ausbeutetracer zugegeben.
2. Gegebenenfalls die Mischung bis Ende der ersten Reaktion reagieren lassen.
3. Druckbehälter schließen und in die MW-Bestrahlungskammer stellen.
4. Temperatur der Probe durch MW-Bestrahlung regeln:
 - bis auf 110 °C in 15 min bei maximal 5 bar Druck. Haltezeit 60 min.
 - von 110 °C bis 150 °C in 15 min bei maximal 20 bar Druck. Haltezeit 60 min.
5. Bestrahlung beenden.
6. Probe und Behälter in der geschlossenen Bestrahlungskammer etwa 0,5 h bis 1,0 h (bis die Temperatur des Inhalts weniger als 80 °C beträgt – siehe Gefahrenhinweise) abkühlen lassen.

Aufschluss:

7. Druckbehälter öffnen.
8. 20 mL 65 %ige HNO₃ zugeben
9. Druckbehälter schließen und in die MW-Bestrahlungskammer stellen.
10. Temperatur der Probe durch MW-Bestrahlung regeln:
 - bis auf 110 °C in 15 min bei maximal 20 bar Druck. Haltezeit 30 min.
 - von 110 °C bis 150 °C in 15 min bei maximal 20 bar Druck. Haltezeit 30 min.
 - von 150 °C bis 220 °C in 15 min bei maximal 50 bar Druck. Haltezeit 60 min.



11. Probe und Behälter in der geschlossenen Bestrahlungskammer etwa 0,5 h bis 1,0 h (d. h. bis die Temperatur des Inhalts weniger als 80 °C beträgt – siehe Gefahrenhinweise) abkühlen lassen.

Die Schritte 1 bis 6 entfallen, wenn der getrocknete Klärschlamm vorher verascht wurde. Bei Schritt 8 werden dann statt 20 mL nur 15 mL 65 %ige HNO₃ + 15 mL 32 %ige HCl zugegeben.

Gefahrenhinweise

Siehe Kap. 2.5

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h

Zeitbedarf Gerät: 4 h bis 7 h (inkl. Abkühlzeiten)

Die Dauer der o. g. Bestrahlung einschließlich der Beladung und Bedienung des Gerätes beträgt etwa 4 h bis 7 h, je nachdem, ob die Schritte 1 bis 6 entfallen oder nicht. Die Abkühlzeit nach der Bestrahlung ist direkt proportional zum Volumen der Flüssigkeit im Druckbehälter. Es können bis zu 12 Aufschlüsse gleichzeitig mit dem genannten MW-Gerät durchgeführt werden.

3.7 Oxalatniederschläge

Im Zuge einer radiochemischen Abtrennung fallen Oxalatniederschläge an. Diese lassen sich mit einem MW-Gerät im Vergleich zu herkömmlichen Methoden besser aufschließen.

Beispiel 1

Anwendungsbereich

Aufschluss von Erdalkali-Oxalatniederschlägen mit Salpetersäure (IRA, Lausanne).

MW-Gerät

Ultra Clave (MLS): siehe Kap. 3.3.1

Anmerkung

Es können 6 Proben gleichzeitig behandelt werden.

Einwaage

Die Menge an Oxalat entspricht ca. 15 g bis 30 g Bodenasche oder 15 g Kartoffelasche.

Chemikalien

konz. Salpetersäure (65 %ig)

Wasserstoffperoxid (30 %ig)

Verfahren

1. Die Oxalat-Probe in 20 mL HNO₃ (65 %ig) lösen. Bei Strontium-Bestimmungen 5 mL 30 %iges Wasserstoffperoxid zufügen.
2. Den Vordruck im Ultra Clave mit N₂ auf 60 bar bringen.
3. Auf 170 °C erhitzen, wobei der Druck auf ca. 120 bar steigt. Die Temperatur 45 min halten, um das Oxalat vollständig zu zersetzen.
4. Anschließend abkühlen lassen.

Gefahrenhinweis

siehe Kap. 2.5



Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h (für 6 Proben)

Zeitbedarf Gerät: 3 h (inkl. Abkühlzeiten)

Beispiel 2

Anwendungsbereich

Zerstörung eines Oxalat-Niederschlags, der z. B. bei der Pu-Bestimmung in Boden oder der Th-Bestimmung in Heu oder Futtermitteln anfällt (BFEL, Standort Kiel).

MW-Gerät

MLS-Ethos plus 2, ausgestattet mit einem 1-Liter-Druckbehälter ($p_{\max} = 10$ bar)

Anmerkung

Die Menge an Oxalat entspricht der Menge von 100 g Bodenasche bzw. 10 g Heu- oder Futtermittelasche.

Einwaage

s. Anmerkung

Chemikalien

Salpetersäure (65 %ig)

Verfahren

1. Der Oxalat-Niederschlag wird in ca. 50 mL 65 %iger Salpetersäure aufgeschlämmt, und dann in den PTFE-Druckbehälter überführt.
2. Druckbehälter schließen und in die MW-Bestrahlungskammer stellen.
3. Temperatur der Probe durch MW-Bestrahlung regeln:
 - bis 170 °C in 45 min
 - bei 170 °C 60 min halten.
4. Bestrahlung beenden.
5. Probe und Behälter in der geschlossenen Bestrahlungskammer etwa 0,5 h bis 1,0 h (bis die Temperatur des Inhalts weniger als 80 °C beträgt – siehe Gefahrenhinweise) abkühlen lassen.
6. Druckbehälter öffnen und Probenlösung entnehmen.

Gefahrenhinweise

siehe Kap. 3.3.2

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h

Zeitbedarf Gerät: 3 h (inkl. Abkühlzeiten)

Die Bestrahlung einschließlich Beladung und Bedienung des Gerätes beträgt etwa 2 h. Die Abkühlzeit nach der Bestrahlung ist direkt proportional zum Volumen der Flüssigkeit im Druckbehälter. Das für 100 g Ascheproben benutzte Volumen von etwa 50 mL Flüssigkeit benötigt eine Abkühlzeit von 0,5 h bis maximal 1 h. Die Probe bleibt aus Sicherheitsgründen im Gerät. Dieses kann lediglich einen 1-Liter-Druckbehälter aufnehmen, d.h. die Proben werden nacheinander behandelt. Bei einer Bearbeitungszeit von etwa 2,5 h bis 3 h pro Probe kann eine Person die Niederschläge von drei Oxalatfällungen (entsprechend 3 Einzelbestimmungen) an einem Arbeitstag behandeln. Die Nutzung kleinerer (250 mL oder 100 mL) Behälter, die als Zusatz erhältlich sind, könnte eine Erhöhung des Probendurchsatzes bei diesem Anwendungsbereich ergeben.



Beispiel 3

Anwendungsbereich

Thermische Zersetzung von Oxalat-Niederschlägen (GSF, Neuherberg)

MW-Gerät

CEM Phoenix

Verfahren

1. Der auf einem Membranfilter gesammelte Niederschlag wird in eine Porzellanschale gegeben.
2. Anstiegszeit auf 550 °C in 0,5 h bis 1 h
3. Haltezeit bei dieser Temperatur in Abhängigkeit von der Niederschlagsmenge zwischen 0,5 h bis 2 h.
4. Anschließend abkühlen lassen.

Zeit- und Personalbedarf

Zeitbedarf Personal: 0,5 h

Zeitbedarf Gerät: 1 h bis 2 h (inkl. Abkühlzeiten)

4 Geräte-Eigenschaften und -Bezugsquellen

4.1 Charakteristische technische Daten der in den Labors der Autoren eingesetzten MW-Geräte (Stand: Juni 2006)

CEM; Phoenix/MIV (Veraschungsöfen):

Zahl der Magnetrons:	1
Mikrowellenleistung:	975 W ± 50 W (max. 1400 W)
Leistungsaufnahme:	ca. 2,5 kVA
Mikrowellenfrequenz:	ca. 2,46 GHz
Probenbehälter:	ca. 5 L (Ausführung mit großem Muffeleinsatz: 24,6 cm x 16,7 cm x 10,1 cm)
Max. Probenanzahl pro Bestrahlung:	1 Probe
Abgaswäscher am Gerät vorhanden?:	optional
Besondere Abluftführung/Abzug nötig:	ja
Maximal erlaubter Druck:	offenes System
Drehteller / Rührwerk für Probenbehälter?:	nein
Außen-Abmessungen / Platzbedarf:	B x T x H = 50 cm x 80 cm x 60 cm
Gewicht:	45 kg

MLS, Pyro1200 (Veraschungsöfen):

Zahl der Magnetrons:	1
Mikrowellenleistung:	1200 W
Leistungsaufnahme:	2,4 kVA
Mikrowellenfrequenz:	2,45 GHz (Wellenlänge = 12,25 cm)
Probenbehälter:	Porzellanschalen oder Quarzglasschalen, maximaler Durchmesser 15 cm
Max. Probenanzahl pro Bestrahlung:	2 Proben
Abgaswäscher am Gerät vorhanden?:	nein
Besondere Abluftführung/Abzug nötig:	ja
Maximal erlaubter Druck:	1 bar
Drehteller / Rührwerk für Probenbehälter?:	nein



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU

EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.4.10

Seite: 25 von 29

Stand: September 2011

Außen-Abmessungen / Platzbedarf: Gewicht:	B x T x H = 75 cm x 61 cm x 64 cm 70 kg
<u>MLS, Ethos Plus 2:</u> Zahl der Magnetrons: Mikrowellenleistung: 0 W bis 1000 W, durch „Pulsweiten-Modulation“ geregelt. Leistungsaufnahme: Mikrowellenfrequenz: Probenbehälter: Max. Probenanzahl pro Bestrahlung:	2 Leistungsabgabe je 800 W, reduziert auf je 500 W, bzw. insgesamt 1000 W. Gleichstromspeisung ca. 4 kV 2,45 GHz (Wellenlänge = 12,25 cm) Gesamtvolumen 1 Liter, Material PTFE, abschließbar mit 1-L-Druckbehälter 1 Probe, mit 250-mL-Druckbehälter 6 Proben, mit 100-mL-Druckbehälter 10 Proben, nicht höher als 50 % der Maximalhöhe zu befüllen.
Abgaswäscher am Gerät vorhanden?: Besondere Abluftführung/Abzug nötig: Maximal erlaubter Druck:	ja (Zubehör; Verwendung beim Abrauchen/Einengen) ja 10 bar/100 bar (je nach Proben-Rotor, automatische Überdruck-Ventilierung)
Drehteller / Rührwerk für Probenbehälter?: Außen-Abmessungen / Platzbedarf: Gewicht:	Ja, Behälter rotiert im Strahlungsfeld / nein B x T x H = 100 cm x 70 cm x 80 cm zusätzlich für Abgaswäscher ca.: B = 40 cm ca. 80 kg
<u>Prolabo, Microdigest 401:</u> <i>(Nachfolgemodell bei der Fa. CEM erhältlich)</i> Zahl der Magnetrons: Mikrowellenleistung: Leistungsaufnahme: Mikrowellenfrequenz: Probenbehälter: Max. Probenanzahl pro Bestrahlung: Abgaswäscher am Gerät vorhanden?: Besondere Abluftführung/Abzug nötig: Maximal erlaubter Druck: Drehteller / Rührwerk für Probenbehälter?: Außen-Abmessungen / Platzbedarf: Steuergerät: Mikrowellenofen: Dreikanal-Dosierpumpe: Abgaswäscher: Gewicht:	1 300 W, regelbar in 5%-Schritten von 0 % bis 100% 770 W (Gesamtsystem inkl. Abgaswäscher) 2,45 GHz (Wellenlänge = 12,25 cm) Nutzvolumen ca.100 mL, Material PTFE 1 ja nein, aber wegen nebenstehender Reagenzien- Vorratsflaschen vorteilhaft offenes System nein B x T x H = 30 cm x 21 cm x 10 cm = 22 cm x 52,5 cm x 36 cm = 22 cm x 28 cm x 20 cm, Stellplatz auf Mikrowellenofen = 47 cm x 26 cm x 35 cm
Steuergerät: Mikrowellenofen: Dreikanal-Dosierpumpe: Abgaswäscher:	= 1,5 kg = 15 kg = 2 kg = 20 kg (inkl. Neutralisations- und Waschlösungen)
<u>MLS, Ultra Clave:</u> Zahl der Magnetrons: Mikrowellenleistung:	1 1000 W



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.4.10

Seite: 26 von 29

Stand: September 2011

Leistungsaufnahme: 3,6 kVA
Mikrowellenfrequenz: 2,45 GHz (Wellenlänge = 12,25 cm)
Probenbehälter: 1 L, Material PTFE, abschließbar
Max. Probenanzahl pro Bestrahlung: 6 Proben
Abgaswäscher am Gerät vorhanden?: nein
Besondere Abluftführung/Abzug nötig: nein
Maximal erlaubter Druck: 200 bar
Drehteller / Rührwerk für Probenbehälter?: nein / optional erhältlich, dann nur max. 1 Probe
Außen-Abmessungen / Platzbedarf: B x T x H = 68 cm x 100 cm x 164 cm
Gewicht: ca. 250 kg (je nach Ausführung)

4.2 Hersteller und Lieferanten

Tabelle 2 (Stand: November 2005) zeigt eine Anbieter-Übersicht, die der Homepage „<http://www.labo.de>“ als PDF-Datei entnommen wurde. In der Rubrik „Fachwissen“ sind dort unter dem Stichwort „Marktübersichten“ Informationen zu Laborgeräten abrufbar (Stand: November 2006).

Tabelle 2: Hersteller und Lieferanten

Firmenname	Anschrift	Telefon	Fax	Internet
Anton Paar GmbH	Anton-Paar-Straße 20 A-8054 Graz	0043-316/257-0	0043-316/257257	www.anton-paar.com
BERGHOF Products + Instruments GmbH	Harretstraße 1 72800 Eningen	07121/894-0	07121/894-300	www.berghof-instruments.de
CEM Mikrowellen- Labortechnik GmbH	Carl-Friedrich-Gauß-Straße 9, 47475 Kamp-Lintfort	02842/96440	02842/964411	www.cem.de
MLS GmbH Mikrowellen- Labor-Systeme	Auenweg 37 88299 Leutkirch	07561/981810	07561/981812	www.mls-mikrowellen.de
PerkinElmer LAS (Germany) GmbH	Ferdinand-Porsche-Ring 17 63110 Rodgau	0800/1810032	0800/1810031	www.perkinelmer.com

5 Literatur

- [1] G. Tölg, P. Tschöpel, Anal. Sci. Vol. 3 (1987) 199
- [2] R.C. Richter, D. Link, H.M. „Skip“ Kingston: Microwave-Enhanced Chemistry. Analytical Chemistry, January 1 (2001) 30A
- [3] M. Roig, M.M. Ribera, G. Rauret: Application of the microwave oven to the pretreatment of macrosamples in environmental radioactivity monitoring. J. Radioanal. Nucl. Chemistry, Articles, Vol. 190, No.1 (1995) 59-69
- [4] M. Zischka, G. Knapp: Microwave-assisted sample decomposition – Progress and challenges. Analysis Europa, November 1997, pp. 18-23
- [5] H. M. Kingston, L.B. Jassie: Introduction to microwave sample preparation. American Chemical Society, Washington, DC, 1988
- [6] Dunemann „Mikrowellenaufschluß“, in „Probenahme und Aufschluß“, M. Stoepler (Hrsg.), Springer Verlag 1994
- [7] U. Gerhardt und H.-P. Romer, Wesen und Eigenschaften von Mikrowellen“, ZFL 36, 309 - 316 (1985)
- [8] Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie: Sichere Chemiarbeit, Heft 6/2001, (Link zur BG Chemie: www.bgchemie.de)



- [9] Elia Boffelli: Rapid Dissolution of Mineral, Metal and Alloy Samples with the Technique of Sealed Containers in a Microwave Field or How to Reduce Digestion Times by a Factor of from 5 to 50. Proceedings of the XXII Aim Spectrochemical Seminar, The VII Italo-French Atomic Spectrometry Assembly and The II Sci Analytical Spectroscopy Meeting - October 5-7, 1988.
- [10] H. M. "Skip" Kingston, Peter J. Walter: Comparison of Microwave versus Conventional Dissolution for Environmental Applications. Spectroscopy 7 (9) November/December 1992.
- [11] H.M. Kingston and Hasswell: Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications. American Chemical Society, Washington, DC., 1997
- [12] M. Chen and L.Q. Ma: Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 65, pp. 491 – 499, 2001
- [13] M. Balcerzak: Sample Digestion Methods for the Determination of Traces of Precious Metals by Spectrometric Techniques. Analyt. Sciences 18, p 737, 2002

Bitte beachten Sie den Hinweis im Losen Blatt 1.3 „Erläuterungen zur Loseblattsammlung“.

6 Anhang: Übersicht „MW-unterstützte Verfahren und wesentliche Betriebsparameter“

Tabelle 3 zeigt wesentliche Betriebsparameter, die für die beschriebenen MW-unterstützten Verfahren charakteristisch sind. Für Aufschlussverfahren ist zum Vergleich mit den klassischen Verfahren auch der Zeitbedarf genannt. Leere Felder bedeuten, dass im betreffenden Institut ein grundsätzlich mögliches Verfahren zum Zeitpunkt der Erstellung dieses LB nicht eingesetzt wurde.



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.4.10
 Seite: 28 von 29
 Stand: März 2007

Tabelle 3, Teil 1: diverse Verfahren

Matrix	Umweltproben										Sonstige			
	Aerosole Kap. 3.1				Nieder- schlag Kap. 3.2	Boden Kap. 3.3		Gras, Heu, Futtermittel Kap. 3.4		Kartoffeln Kap. 3.5	Klär-schlamm Kap. 3.6	Oxalat- Filterkuchen Kap. 3.7		
Institut	DWD	BfS	GSF	PTB	DWD	IRA	BFEL	IRA	BFEL	IRA	Lafa	IRA	BFEL	GSF
Eindampfen/Trocknung		möglich			möglich									möglich
typische Einwaagen					mehrere Gramm Rückstand									Proben- bzw. Matrix- abhängig
Veraschung	500 °C, offen		550 °C, offen			600 °C		600 °C		600 °C	150 °C, 20 bar			
typische Einwaagen	1/2 Großflächen- Filter		150 g			10 g - 20 g		Proben- abhängig		Proben- abhängig	3 g - 5 g			
Druck-Extraktion	230 °C, 165 bar					170 °C, 120 bar	170 °C, 10 bar	170 °C, 10 bar (Gerät 1)	170 °C, 10 bar					
typische Einwaagen	10 g Asche					15 g Asche	100 g (bis 200 g) Asche	5 g Asche	10 g - 20 g Asche					
Bemerkungen	max. 3 Proben / Tag					max. 6 Proben / Charge	max. 3 Proben / Tag	max. 6 Proben / Charge	max. 3 Proben / Tag					
Gerät	4 bzw. 5	1	2	3	5	5	1	1 bzw. 5	1	5	6	5	1	2
Gerät 1 = MLS, Ethos Plus 2 Gerät 2 = CEM; Phoenix/MIV Gerät 3 = Prolabo, Microdigest 401 ("offenes" Gerät, Nachfolgemodell bei CEM erhältlich) Gerät 4 = MLS, Pyro1200, ("geschlossenes" Gerät) Gerät 5 = MLS, Ultra Clave Gerät 6 = CEM Mars5, mit XP-1500 Hochdruckbehältern X = Routine-Prozedur des Instituts. Keine kritischen Randbedingungen (Einzelheiten s. Text).								BFEL = Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Kiel BfS = Bundesamt für Strahlenschutz, Freiburg DWD = Deutscher Wetterdienst, Offenbach IRA = Institut de Radiophysique Appliquée, Lausanne GSF = Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg Lafa = Landesanstalt für Arbeitsschutz Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf LUFA-ITL = Landwirtschaftl. Untersuchungs- und Forschungsanstalt, Inst. f. Tiergesundheit und Lebensmittelqualität, Kiel PTB = Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig						



LOSEBLATTSAMMLUNG FS-78-15-AKU
EMPFEHLUNGEN ZUR ÜBERWACHUNG
DER UMWELTRADIOAKTIVITÄT

Blatt: 3.4.10
 Seite: 29 von 29
 Stand: März 2007

Tabelle 3, Teil 2: Aufschlussverfahren

Matrix	Umweltproben											Sonstige		
	Aerosole Kap. 3.1				Nieder- schlag Kap. 3.2	Boden Kap. 3.3		Gras, Heu, Futtermittel Kap. 3.4		Kartoffeln Kap. 3.5	Klär-schlamm Kap. 3.6	Oxalat- Filterkuchen Kap. 3.7		
Institut	DWD	BfS	GSF	PTB	DWD	IRA	BFEL	IRA	BFEL	IRA	LAFA	IRA	BFEL	GSF
Aufschluss		100 bar		offen	230 °C 165 bar		10 bar	170 °C, 120 bar (Gerät 5)	10 bar	170 °C, 120 bar	220 °C, 50 bar	170 °C, 120 bar	170 °C, 10 bar	550 °C, offen
typische Einwaagen		1 g - 5 g Asche		10 g - 25 g Asche	meist ca. 0,5 g Rückstand	15 g Asche (entspr. 20 g 30 g Boden)	100 g (bis 200 g) Asche	5 g Asche	10 g - 20 g Asche	5 g - 15 g Asche	Asche aus 3 g - 5 g Klärschlamm	Proben- bzw. Matrix- abhängig		
Bemerkungen		max. 10 Proben / Charge		Zeiten ~ Einwaage	max. 3 Proben/ Tag	max. 6 Proben / Charge		max. 6 Proben / Charge		max. 6 Proben / Charge	max. 12 Proben / Charge	6 Proben / Charge	max. 3 Proben/ Tag	Zeiten ~ Einwaage
Zeitbedarf, für Personal		1 h		1,5 h	0,5 h			0,5 h	0,5 h	0,5 h	0,5 h	0,5 h	0,5 h	0,5 h
Zeitbedarf, Gerät (incl. Abkühlzeiten)		1,5 h		4 h - 5 h	2,5	3 h	3 h	3 h	3 h - 4 h	3 h	4 h - 7 h	3 h	3 h	1 h - 2 h
Gerät	4 bzw. 5	1	2	3	5	5	1	1 bzw. 5	1	5	6	5	1	2
Gerät 1 = MLS, Ethos Plus 2 Gerät 2 = CEM; Phoenix/MIV Gerät 3 = Prolabo, Microdigest 401 ("offenes" Gerät, Nachfolgemodell bei CEM erhältlich) Gerät 4 = MLS, Pyro1200, ("geschlossenes" Gerät) Gerät 5 = MLS, Ultra Clave Gerät 6 = CEM Mars5, mit XP-1500 Hochdruckbehältern X = Routine-Prozedur des Instituts. Keine kritischen Randbedingungen (Einzelheiten s. Text).								BFEL = Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Kiel BfS = Bundesamt für Strahlenschutz, Freiburg DWD = Deutscher Wetterdienst, Offenbach IRA = Institut de Radiophysique Appliquée, Lausanne GSF = Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg LAFA = Landesanstalt für Arbeitsschutz Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf LUFA-ITL = Landwirtschaftl. Untersuchungs- und Forschungsanstalt, Inst. f. Tiergesundheit und Lebensmittelqualität, Kiel PTB = Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig						