



### **Überwachung der Plutonium- und Americium-Aktivität in Boden**

Bearbeiter: J. Eikenberg, Paul Scherrer Institut, Villigen-PSI  
S. Frenzel, Radiochem-Consult, Neu-Isenburg  
P. Froidevaux, Institut de Radiophysique Appliquée (IRA), Lausanne  
J. J. Geering, vormals Institut de Radiophysique Appliquée (IRA), Lausanne  
U. Gerstmann, Helmholtz Zentrum München  
S. Happel, TrisKem International, Bruz  
M. Jelinski, vormals Max Rubner-Institut (MRI), Kiel  
R. Otto, Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt,  
Institut für Tiergesundheit und Lebensmittelqualität (LUFA-ITL), Kiel  
Th. Steinkopff, Deutscher Wetterdienst (DWD), Offenbach  
P. Steinmann, Bundesamt für Gesundheit (BAG), Bern  
D. Tait, Max Rubner-Institut (MRI), Kiel  
A. Vetter, Landesanstalt für Arbeitsschutz (LAFA), Düsseldorf  
H. Wershofen, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig



## Inhaltsverzeichnis

1	Zweck der Überwachungsmaßnahme.....	3
2	Messgröße, Maßeinheit und zu fordernde Nachweisgrenze.....	3
3	Messverfahren .....	3
3.1	Grundlagen des Verfahrens.....	3
3.2	Alpha-Linien der zu bestimmenden Nuklide.....	4
3.3	Probenentnahme.....	4
3.4	Probenvorbehandlung .....	4
3.5	Chemische Abtrennung von Plutonium und Americium.....	5
3.5.1	Geräte und Chemikalien.....	5
3.5.1.1	Geräte.....	5
3.5.1.2	Tracer.....	5
3.5.1.3	Ionenaustauscher-Harze:.....	5
3.5.1.4	Chemikalien zur Trennung von Pu und Am.....	5
3.5.1.5	Chemikalien zur elektrolytischen Abscheidung.....	6
3.5.1.6	Sonstige Chemikalien .....	6
3.5.2	Veraschung und Aufschluss der Bodenprobe .....	6
3.5.3	Oxalat-Fällung von Plutonium und Americium.....	7
3.5.4	Reinigung der Plutonium-Fraktion .....	7
3.5.5	Reinigung der Americium-Fraktion.....	8
3.5.6	Abtrennung der Lanthaniden vom Americium .....	8
3.5.7	Elektrolytische Abscheidung .....	8
3.5.7.1	Vorbereitungen der Edelstahlplättchen.....	8
3.5.7.2	Elektrolytische Abscheidung .....	9
3.6	Messung der Aktivität.....	9
3.7	Berechnung der Analysenergebnisse .....	9
3.8	Messunsicherheit .....	10
3.8.1	Zählstatistische Messunsicherheit.....	10
3.8.2	Systematische Beiträge zur Standardmessunsicherheit.....	10
3.9	Erkennungs- und Nachweisgrenzen.....	11
4	Beurteilung des Verfahrens .....	11
4.1	Gefahrenhinweise .....	11
4.2	Variante zur Reinigung von Americium mit DGA Resin.....	12
4.3	Weitere Hinweise und Anmerkungen .....	12
4.4	Zeit- und Personalbedarf für eine Probe .....	13
5	Literatur .....	13
6	Anhang .....	14
6.1	Lieferanten von Kalibrierquellen und/oder Tracer-Nukliden .....	14
6.2	Lieferanten konfektionierter Edelstahlplättchen oder von Stahlblechen .....	14



## 1 Zweck der Überwachungsmaßnahme

Zweck der Überwachungsmaßnahme ist die Messung der spezifischen Aktivität ( $a$ ) von Pu-238, Pu-(239+240) und Am-241 in Boden- und Sediment-Proben in der Umgebung kerntechnischer Anlagen (REI) oder im Rahmen der allgemeinen Umweltüberwachung nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (StrVG). Die heute in der Umwelt noch vorhandenen Aktivitäten dieser Nuklide stammen hauptsächlich aus den Kernwaffenversuchen der sechziger Jahre. Pu-238 wurde außerdem 1964 infolge der Desintegration des Satelliten SNAP 9A beim Wiedereintritt in die Atmosphäre freigesetzt. Es ist unerlässlich, die Aktivität dieser Radionuklide in der Umwelt zu überwachen, um eine Erhöhung frühzeitig zu erkennen. Die Aktivitätsverhältnisse dieser Nuklide in einer Probe können Informationen über ihre Herkunft geben.

Der Abstand zwischen den charakteristischen Energien der Alphastrahlen von Pu-239 und Pu-240 ist zu klein, um diese Isotope in der Umweltanalytik durch  $\alpha$ -Spektrometrie im Low-level (LL)-Bereich separat messen zu können. Für die Umweltüberwachung genügt es, die Summenaktivität  $A(\text{Pu-(239+240)})$  aus  $A(\text{Pu-239})$  und  $A(\text{Pu-240})$  anzugeben. Die Halbwertszeiten und Energien der in Betracht kommenden Pu- und Am- Isotope sind in der Tabelle in Kapitel 3.2 zusammen gestellt.

## 2 Messgröße, Maßeinheit und zu fordernde Nachweisgrenze

Messgröße: Spezifische Aktivitäten  $a(\text{Pu-238})$ ,  $a(\text{Pu-(239+240)})$  und  $a(\text{Am-241})$

Maßeinheit: Bq/kg TM (TM = Trockenmasse der 2 mm Siebfraction)

Angestrebte Nachweisgrenze: 10 mBq/kg TM

Vor dem Hintergrund der Handhabbarkeit von Bodenproben im Labor werden folgende Probeneinwaagen vorgeschlagen:

- 1 g bis 5 g, Bestimmung von Pu-(239+240)
- 20 g bis ca. 30 g, wenn auch Pu-238 oder Am-241 bestimmt werden muss
- Mehrere 30 g-Aliquote, falls (z. B. bei radiökologischen Untersuchungen) sehr kleine Nachweisgrenzen von unter 10 mBq/kg unumgänglich erreicht werden müssen.

Erläuterung: Für Analysen im Rahmen der Routineüberwachung reichen Analyseneinwaagen bis ca. 5 g Bodenasche aus, um Pu-(239+240) mit der geforderten Empfindlichkeit nachweisen zu können (weitere Erläuterungen s. Kap. 4 „Bewertung des Verfahrens“).

Im Folgenden wird der Pu-Trennungsgang für Einwaagen bis 30 g Bodenasche beschrieben. Größere Einwaagen erfordern gegebenenfalls Modifikationen des radiochemischen Verfahrens.

## 3 Messverfahren

Eine Übersicht über alternative radiochemische Analyseverfahren und zur Quellenpräparation für alphaspektrometrische Messungen findet sich in der Literatur [1, 2].

### 3.1 Grundlagen des Verfahrens

Die nachfolgend beschriebene Methode basiert auf einem Trennungsgang, der im „Institut de Radiophysique Appliquée“ (IRA), der Universität Lausanne von J.-J. Geering und P. Froidevaux entwickelt wurde und die Bestimmung von Pu-238, Pu-(239+240) und Am-241 in Boden- und Sedimentproben beschreibt. Mit Varianten dieser Arbeitsvorschrift können diese Nuklide auch in Luftstaub-, Pflanzen- und Wasserproben gemessen werden.



Die Bodenprobe wird zuerst getrocknet, gemahlen und bei 550 °C gegläht. Nach Zusatz einer genau bekannten Aktivität von Pu-242 oder Pu-236 und Am-243 als radiochemischem Ausbeute-Tracer erfolgt ein Druckaufschluss bei 170 °C in HNO<sub>3</sub> 8 mol/L. Der Druckaufschluss wird empfohlen, damit höhere Temperaturen erreicht werden.

Nach einer Oxalatfällung wird zuerst Plutonium auf einer Anionenaustauschersäule vom Americium getrennt, gereinigt und auf einem Edelstahlplättchen elektrolytisch abgeschieden. Die Americium-Fraktion wird zuerst auf einer TRU-Säule (Fa. TrisKem International) und dann auf einer TEVA-Säule gereinigt und schließlich ebenfalls elektrolytisch abgeschieden. Die Messung von Plutonium und Americium erfolgt mit Hilfe eines LL- $\alpha$ -Spektrometers.

### 3.2 Alpha-Linien der zu bestimmenden Nuklide

Nuklid	Halbwertszeit in a	Energie in keV	$\alpha$ -Emissionswahr- scheinlichkeit
Pu-236 (Tracer)	2,87 (1)	5767,66 (8)	0,693 (5)
		5721,0 (1)	0,306 (5)
Pu-238	87,74 (3)	5593,20 (19)	0,7104 (6)
		5549,70 (19)	0,2885 (6)
Pu-239	2,41 (30) E04	5155,8 (5)	0,730 (4)
		5143,1 (9)	0,151 (2)
		5105,1 (6)	0,117 (2)
Pu-242 (Tracer)	3,73 (3) E05	4902,2 (9)	0,7648 (18)
		4858,1 (9)	0,2349 (18)
Am-241	432,6 (6)	5485,56 (12)	0,8445 (10)
		5442,86 (12)	0,1323 (10)
Am-243 (Tracer)	7,370 (20) E03	5275,3 (10)	0,874 (4)
		5233,3 (10)	0,110 (4)

Quelle: „Nucleide 2000“, Nuclear and Atomic Decay Data, BNM-CEA/LNHB, Laboratoire National Henri Becquerel, 91191 Gif sur Yvette CEDEX – FRANKREICH. Die Klammern enthalten die Unsicherheiten der letzten signifikanten Stellen.

(Im Internet sind Radionuklidaten über die Adresse "<http://laraweb.free.fr/>" abrufbar. Stand: 20.11.2006)

### 3.3 Probenentnahme

Die Probenentnahme für Boden erfolgt z. B. nach Blatt 3.1.7 der Loseblattsammlung [2]. Zu diesem Zweck wird am einfachsten ein Stechgerät benutzt. An jeder Probenentnahmestelle werden 6 Proben alle 2 Meter entlang eines Rechteckes von 4 m x 2 m entnommen (Schicht: 0 cm bis 5 cm). Weitere Details zur Probenentnahme s. Literatur [3].

### 3.4 Probenvorbehandlung

Die Bodenprobe wird zerkleinert, bei Bedarf bei 60 °C bis 80 °C vorgetrocknet und dann gesiebt (2 mm Maschenweite), um Steine, Wurzeln und Gras zu entfernen. Anschließend wird für 24 h bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet.

Folgende Massen werden bestimmt: Frisch- (FM) und Trockenmasse (TM) des gesiebten Bodens, weitere Details zur Probenvorbehandlung s. Literatur [2, 3].



### 3.5 Chemische Abtrennung von Plutonium und Americium

#### 3.5.1 Geräte und Chemikalien

##### 3.5.1.1 Geräte

- Heizbarer Magnetrührer
- Heizplatte für Temperaturen > 500 °C
- Analysenwaage (0,1 mg Ablesegenauigkeit)
- Laborwaage bis 2 kg
- pH-Messgerät mit kombinierter Glaselektrode
- Vakuumpumpe oder Schlauchpumpe (zur Regulierung der Durchlaufgeschwindigkeit bei der Chromatografie)
- Veraschungs-ofen
- Zentrifuge
- Druckaufschluss-Gerät
- Low-level- $\alpha$ -Spektrometer
- Elektrolyse-Gerät mit Konstantstrom-Versorgung und geeigneter Elektrolysezelle

##### 3.5.1.2 Tracer

Es kommen Pu-242 oder Pu-236 in Frage. Pu-242 ist vorteilhafter, weil seine  $\alpha$ -Linien unterhalb der Energien der anderen Pu-Isotope liegen (s. Tabelle in Kap. 3.2) Pu-236 ist dann vorteilhafter, wenn in der Umgebung kerntechnischer Anlagen Pu-242 bestimmt werden muss [4]. Für die Bestimmungen von Am-241 wird Am-243 empfohlen.

Für Analysen, die nach international anerkannten Qualitätsnormen (z. B. DIN EN ISO/IEC 17025:2005) durchgeführt werden, müssen radiochemische Ausbeutetracer eingesetzt werden, die zu einem nationalen Primärnormal rückführbar (engl. „traceable“) sind. Die eingesetzte Traceraktivität sollte so gewählt werden, dass sie in der Größe der aus der Probe zu erwartenden Aktivitäten liegt.

Hinweis: Alte Pu -Tracer können Am-241 enthalten!

##### 3.5.1.3 Ionenaustauscher-Harze:

Z. B. Bio-Rad AG 1 x 8, Cl-Form, 100 mesh bis 200 mesh (Biorad 140-1441)  
TRU-Säule (2 mL) von TrisKem, 50  $\mu$ m bis 100  $\mu$ m (TR-R50-S)  
TEVA-Säule (2 mL) von TrisKem, 50  $\mu$ m bis 100  $\mu$ m (TE-R50-S)

##### 3.5.1.4 Chemikalien zur Trennung von Pu und Am

Alle Chemikalien müssen mindestens Analysenqualität (p. a.) aufweisen.

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung (100 mg Ca/mL): 295 g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O pro 500 mL Lösung.

Oxalsäure (10 g / L): 14 g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2 H<sub>2</sub>O pro L

HNO<sub>3</sub> 0,5 mol/L: 31,2 mL HNO<sub>3</sub> 8 mol/L in 100 mL Wasser bringen und auf 500 mL verdünnen.

HNO<sub>3</sub> 2 mol/L: 125 mL HNO<sub>3</sub> 8 mol/L in 100 mL Wasser bringen und auf 500 mL verdünnen.

HNO<sub>3</sub> 4 mol/L: 250 mL HNO<sub>3</sub> 8 mol/L in 200 mL Wasser bringen und auf 500 mL verdünnen.

HNO<sub>3</sub> 8 mol/L: 1108 mL HNO<sub>3</sub> 65 % zu 800 mL Wasser hinzufügen. Abkühlen, dann auf 2 L verdünnen.



Lösung von Hydroxylammoniumchlorid (0,37 mol/L) und HNO<sub>3</sub> (0,5 mol/L):

25,8 g NH<sub>2</sub>OH·HCl zuerst in 500 mL Wasser auflösen, erst dann vorsichtig 36 mL HNO<sub>3</sub> 65 % hinzufügen; auf 1 L verdünnen (Hydroxylammoniumchlorid reagiert heftig mit HNO<sub>3</sub> 65 %!)

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,5 mol/L in HNO<sub>3</sub> 2 mol/L:

93,8 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9 H<sub>2</sub>O mit HNO<sub>3</sub> 2 mol/L auf 500 mL verdünnen.

HCl 4 mol/L:

196 mL HCl 32 % in 100 mL Wasser bringen und auf 500 mL verdünnen.

HCl 2 mol/L:

98 mL HCl 32 % in 100 mL Wasser bringen und auf 500 mL verdünnen.

HCl 9 mol/L:

441 mL HCl 32 % zu 50 mL Wasser hinzufügen. Abkühlen, dann auf 1 L verdünnen.

NH<sub>4</sub>SCN 2 mol/L in HCOOH 0,1 mol/L:

15,2 g NH<sub>4</sub>SCN mit HCOOH 0,1 mol/L auf 100 mL verdünnen (vor Gebrauch herstellen).

NH<sub>4</sub>SCN 1 mol/L

7,6 g NH<sub>4</sub>SCN mit HCOOH 0,1 mol/L auf 100 mL verdünnen (vor Gebrauch herstellen).

HCOOH 0,1 mol/L:

4,5 mL HCOOH 85 % auf 1 L verdünnen.

Königswasser:

1 Vol. HNO<sub>3</sub> (65 %) mit 3 Vol. HCl (37 %) mischen (unmittelbar vor Gebrauch herstellen).

### 3.5.1.5 Chemikalien zur elektrolytischen Abscheidung

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol/L:

35,5 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 200 mL Wasser lösen und auf 250 mL verdünnen,

NaHSO<sub>4</sub> 1 mol/L:

30,0 g NaHSO<sub>4</sub> in 200 mL Wasser lösen und auf 250 mL verdünnen.

NH<sub>4</sub>OH 1 %:

4 mL NH<sub>4</sub>OH 25 % mit Wasser auf 100 mL auffüllen.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 %,

HClO<sub>4</sub> 60 %,

HNO<sub>3</sub> 65 %.

Reinigungselektrolyt: Eine Lösung aus 90 mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85 %, 70 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % und 40 mL H<sub>2</sub>O.

### 3.5.1.6 Sonstige Chemikalien

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %

Oxalsäure

NH<sub>4</sub>OH 25 %

NaNO<sub>2</sub>

### 3.5.2 Veraschung und Aufschluss der Bodenprobe

1. 30 g bis 50 g Boden- oder Sedimentprobe (trocken) in eine Veraschungsschale (z. B. aus Porzellan, 10 cm Durchmesser) einwiegen.
2. Die Temperatur im Ofen innerhalb von 6 h auf 550 °C steigen lassen, dann 10 h (bis zur Kohlenstoff-Freiheit der Asche) bei dieser Temperatur veraschen.
3. In einem Mörser die Asche zu einem feinen Pulver mahlen.
4. Das erhaltene Pulver quantitativ in ein Druckaufschluss-Gefäß überführen (empfohlen: Teflongefäße, da diese im Gegensatz zu Quarzgefäßen in die Zentrifuge gegeben werden können).
5. Sorgfältig 50 mL HNO<sub>3</sub> 8 mol/L und 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % hinzufügen.
6. Als Tracer eine genau bekannte Aktivität (z. B. 50 mBq) Pu-242 oder Pu-236 und Am-243 in HNO<sub>3</sub> 8 mol/L hinzufügen.
7. Das Druckaufschluss-Gefäß in das Druckaufschluss-Gerät bringen und letzteres hermetisch schließen.



8. Die Temperatur innerhalb von 40 min auf 170 °C steigen lassen, dann 50 min lang diese Temperatur aufrechterhalten.
9. Die abgekühlte Probe 10 min lang bei 3000 Upm zentrifugieren, den Rückstand mit 100 mL Wasser gründlich waschen und anschließend verwerfen. Zentrifugat und Waschlösung in ein 600 mL Becherglas überführen und mit Wasser auf ca. 350 mL verdünnen.

### 3.5.3 Oxalat-Fällung von Plutonium und Americium

10. 2 mL Hydroxylammoniumchlorid-Lösung 0,37 mol/L hinzufügen (zur Reduktion des Plutoniums). Nach 10 min 15 g Oxalsäure (gelöst in ca. 50 mL warmem Wasser) zugeben, dann mit NH<sub>4</sub>OH 25 % den pH-Wert auf 1,5 bis 2,0 erhöhen (kontrollieren!), um das Calciumoxalat zu fällen. Falls die Menge an Niederschlag zu gering ist, 3 mL einer Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung (100 mg Ca/mL) hinzufügen.
11. Während 30 min unter Rühren auf 70 °C erhitzen, dann den Niederschlag während mindestens 2 Stunden sedimentieren lassen.
12. Bei 3000 Upm 10 bis 20 min lang zentrifugieren oder filtrieren (Weißband- oder Blaubandfilter) und das Filtrat verwerfen.
13. Den Rückstand in 20 mL bis 30 mL HCl 32 % unter Erwärmung auflösen, danach ggf. mit H<sub>2</sub>O auf ca. 400 mL verdünnen.
14. 2 mL der Hydroxylammoniumchlorid-Lösung (0,37 mol/L) hinzufügen.
15. Nach 10 min das Calciumoxalat ein zweites Mal mit 7,5 g Oxalsäure (gelöst in ca. 30 mL warmem Wasser) bei einem pH-Wert von 1,5 bis 2,0 fällen.
16. Während 30 min unter Rühren auf 70 °C erhitzen, dann den Niederschlag während mindestens 2 Stunden sedimentieren lassen.
17. Bei 3000 Upm 10 min bis 20 min lang zentrifugieren oder filtrieren und das Filtrat verwerfen.
18. Den Rückstand in mindestens 20 mL HNO<sub>3</sub> 65 % auflösen und in ein Druckaufschluss-Gefäß bringen.
19. Im Druckaufschluss-Gerät die Temperatur innerhalb von 45 min auf 170 °C erhöhen, dann 1 Stunde diese Temperatur halten, um das Oxalat vollständig zu zersetzen.

### 3.5.4 Reinigung der Plutonium-Fraktion

20. Eine Chromatographiesäule (Innendurchmesser ca. 1,1 cm) mit 10 mL Anionenaustauscher-Harz (Bio-Rad) vorbereiten.
21. 50 mL einer Mischung aus konz. HNO<sub>3</sub> und Wasser (1:1) durch die Säule fließen lassen.
22. Die Probelösung aus Schritt 19 mit 15 mL Wasser verdünnen, filtrieren, dann ca. 200 mg NaNO<sub>2</sub> hinzufügen (um Pu(IV) zu erhalten).
23. Während 5 min auf ca. 70 °C erwärmen, dann auf Raumtemperatur abkühlen.
24. Die Lösung durch die Säule fließen lassen (ca. 1 mL/min). Das Eluat (Am-Fraktion) in einem Becherglas auffangen.
25. 20 mL HNO<sub>3</sub> 8 mol/L durch die Säule fließen lassen. Das Eluat (Am-Fraktion) im selben Becherglas auffangen und für die Reinigung der Am-Fraktion (Schritt 37) aufbewahren.
26. Weitere 30 mL HNO<sub>3</sub> 8 mol/L durch die Säule fließen lassen. Das Eluat verwerfen.
27. Die Plutonium-Fraktion mit 10 mL Wasser, dann mit 50 mL Hydroxylammoniumchlorid-Lösung (0,37 mol/L) eluieren. Beide Eluate in einem 400 mL Becherglas auffangen.
28. Vorsichtig (s. Gefahrenhinweis im Kapitel 4 "Beurteilung des Verfahrens") dem Eluat HNO<sub>3</sub> 65 % (ca. 30 mL) hinzufügen bis zur Bildung von N<sub>2</sub>, dann allmählich erwärmen, um das Hydroxylamin vollständig zu zersetzen.
29. Die Lösung bis zur Trockenheit verdampfen (den Rückstand nicht glühen lassen!).
30. Den Rückstand in 5 mL HNO<sub>3</sub> 8 mol/L auflösen, 50 mg NaNO<sub>2</sub> hinzufügen, während 5 min auf ca. 70 °C erwärmen, dann auf Raumtemperatur abkühlen.
31. Eine Chromatographiesäule (Innendurchmesser ca. 0,5 cm) mit 2 mL Anionenaustauscher-Harz (Bio-Rad) vorbereiten.



32. 15 mL HNO<sub>3</sub> 8 mol/L durch die Säule fließen lassen.
33. Die Lösung (aus Schritt 30) durch die Säule fließen lassen. Das Becherglas zweimal mit 5 mL HNO<sub>3</sub> 8 mol/L spülen und diese Lösungen auf die Säule bringen. Eluate verwerfen.
34. 30 mL HCl 32 %, dann 10 mL HNO<sub>3</sub> 8 mol/L und noch 20 mL HNO<sub>3</sub> 4 mol/L durch die Säule fließen lassen. Eluate verwerfen.
35. Plutonium mit 2 mL Wasser, dann mit 20 mL Hydroxylammoniumchlorid-Lösung eluieren. Beide Eluate in einem 50 mL Becherglas auffangen.
36. Vorsichtig und langsam (bis zu zehn 3-mL-Portionen) HNO<sub>3</sub> 65 % dem Eluat hinzufügen bis zur Bildung von N<sub>2</sub>. Dann allmählich erwärmen, um das Hydroxylamin vollständig zu zersetzen. Die Lösung bis zur Trockenheit eindampfen, den trockenen Rückstand nicht weiter erhitzen.

### 3.5.5 Reinigung der Americium-Fraktion

37. Die Am-Fraktion (Eluate aus Schritte 24 und 25) bis zur Trockenheit eindampfen (nicht glühen lassen!).
38. Den Rückstand sofort in 10 mL Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung aufnehmen. Zur besseren Auflösung 5 min bei Raumtemperatur rühren. Die erhaltene Lösung sollte klar sein, bei Bedarf filtrieren.
39. Die TRU- Säule konditionieren, indem man 10 mL HCl 9 mol/L, dann 10 mL HNO<sub>3</sub> 2 mol/L hindurch fließen lässt (Konditionierung: 3 mL/min, analytische Trennung: 1 mL/min).
40. Die Probe (aus Schritt 38) durch die Säule fließen lassen. Das Eluat verwerfen.
41. Das Becherglas zweimal mit 5 mL HNO<sub>3</sub> 2 mol/L spülen und die Spüllösung auf die Säule bringen. Beide Eluate verwerfen.
42. 5 mL HNO<sub>3</sub> 0,5 mol/L direkt auf die Säule bringen und durchfließen lassen. Das Eluat verwerfen.
43. Americium zuerst mit 3 mL HCl 9 mol/L, dann mit 20 mL HCl 4 mol/L eluieren und in ein 50 mL Becherglas auffangen.
44. Das Eluat bis zur Trockenheit eindampfen. Den trockenen Rückstand nicht weiter erhitzen.

### 3.5.6 Abtrennung der Lanthaniden vom Americium

45. Den Rückstand aus Schritt 44 in 5 mL NH<sub>4</sub>SCN-Lösung 2 mol/L auflösen (Die Lösung kurz vor Gebrauch herstellen).
46. Die TEVA-Säule mit 5 mL NH<sub>4</sub>SCN-Lösung 2 mol/L konditionieren.
47. Die Probe-Lösung (aus Schritt 45) durchfließen lassen. Das Eluat verwerfen.
48. Das Becherglas mit 5 mL NH<sub>4</sub>SCN 2 mol/L spülen und die Spüllösung auf die Säule bringen. Dann 10 mL NH<sub>4</sub>SCN 1 mol/L durchfließen lassen. Beide Eluate verwerfen.
49. Americium mit 15 mL HCl 2 mol/L eluieren und in ein 50 mL Becherglas auffangen.
50. Dem Eluat ca. 10 mL Königswasser (unmittelbar vor Gebrauch herstellen) hinzufügen, vorsichtig erwärmen, dann zum Sieden bringen, um das Thiocyanat zu zersetzen.
51. Die Lösung bis zur Trockenheit eindampfen.
52. Den kleinen organischen Rückstand mit 3 mL HNO<sub>3</sub> 8 mol/L und einigen Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidieren, dann verdampfen. Diesen Schritt noch zweimal wiederholen. Den letzten Eindampfrückstand in 3 mL HNO<sub>3</sub> 8 mol/L auflösen. Diese Lösung dient dann zur elektrolytischen Abscheidung (Schritt 53).

### 3.5.7 Elektrolytische Abscheidung

Die elektrolytische Abscheidung der Plutoniumisotope erfolgt nach [5] auf Edelstahlplättchen, die als Kathode dienen. Letztere werden vor der elektrolytischen Abscheidung entfettet und elektrochemisch poliert, falls die Plättchen nicht bereits gebrauchsfertig geliefert wurden.

#### 3.5.7.1 Vorbereitungen der Edelstahlplättchen

Die Plättchen werden zuerst mit Ultraschall (z. B. in einer RBS-25-Lösung), dann bei 80° C – 100 °C in HNO<sub>3</sub> 8 mol/L entfettet, schließlich mit Wasser gespült.





Die Plättchen werden danach 6 min lang bei 1,2 A elektrochemisch mit dem Reinigungselektrolyten poliert (das Plättchen dient in diesem Fall als Anode). Eingesetzt werden etwa gleich große Volumina wie bei der elektrolytischen Abscheidung der Probe.

### 3.5.7.2 Elektrolytische Abscheidung

53. Die eingedampfte Probe aus Schritt 36 bzw. 52 wird in 0,6 mL NaHSO<sub>4</sub> 1 mol/L und 0,4 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % aufgelöst und erneut eingedampft. Es bleibt ein öliger Rückstand. Den Rückstand nicht weiter erhitzen.
54. Falls der ölige Rückstand schwarz gefärbt ist, werden 2 mL HNO<sub>3</sub> 65 % und 0,2 mL HClO<sub>4</sub> 60 % dazu gegeben und eingedampft (Oxidation des organischen Materials).
55. Der Rückstand aus Schritt 53 oder 54 wird nun bei 520 °C (15 min) vollständig eingetrocknet.
56. Nach diesem vollständigen Eintrocknen ergibt sich ein glasiger Rückstand. Sollte der Rückstand opak sein, muss ein Tropfen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % zugegeben und erneut gemäß Schritt 55 eingedampft werden.
57. Der glasige Rückstand wird mit 4,2 mL Wasser aufgelöst und in die Elektrolysezelle gegeben.
58. In diese wird direkt 0,6 mL NaHSO<sub>4</sub> 1 mol/L zugegeben.
59. Der Probenbecher wird mit 5,2 mL Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol/L gespült. Die Spüllösung wird ebenfalls in die Elektrolysezelle überführt.
60. Die Zelle montieren und die elektrolytische Abscheidung durchführen. Stromdichte >0,3 A/cm<sup>2</sup>, Dauer ca. 1 h).
61. Eine Minute vor Ende der elektrolytischen Abscheidung 1 mL NH<sub>4</sub>OH 25 % hinzufügen.
62. Nach Ende der elektrolytischen Abscheidung das Stahlplättchen mit NH<sub>4</sub>OH 1 %, dann mit Wasser, schließlich mit Aceton spülen.
63. Das Präparat 10 min lang auf einer Heizplatte bei 180 °C bis 200 °C trocknen.

### 3.6 Messung der Aktivität

Die Aktivitätsmessung erfolgt im Alphaspektrometer. Übliche Detektornachweis-wahrscheinlichkeiten betragen ca. 25 % (450 mm<sup>2</sup> Detektor) bei einem Abstand zwischen Präparat und Detektoroberfläche von 5 mm. Weitere Informationen zur Quellenpräparation und zur Aktivitätsmessung finden sich in der Literatur [6]. Wegen des Einsatzes der radiochemischen Ausbeutetracer können auch Detektoren benutzt werden, deren Nachweiswahrscheinlichkeit unbekannt ist. Für  $\alpha$ -spektrometrische Messungen an Bodenproben von ca. 5 g Einwaage beträgt die Messzeit im Allgemeinen 10<sup>6</sup> s. Die Energiekalibrierung erfolgt mit einem Aktivitätsnormal (oder mit einem auf ein nationales Primärnormal rückführbares Kalibrierpräparat) von Radionukliden mit  $\alpha$ -Linien in dem zu messenden Energiebereich (z. B. Pu-239 oder Am-243).

Die beschriebene elektrolytische Abscheidung auf Edelstahlplättchen gewährleistet eine Energieauflösung von 20 keV bis 30 keV für die 4,9 MeV-Linie des Pu-242.

### 3.7 Berechnung der Analyseergebnisse

Im Beispiel der Bestimmung von Pu-(239+240) mit Pu-242 als Ausbeutetracer werden folgende Symbole verwendet:

- $a(\text{Pu-(239+240)})$  : Spezifische Aktivität von Pu-(239+240) des Trockenbodens in Bq/kg TM  
 $m$  : Einwaage Trockenboden in kg TM  
 $\eta$  : verfahrensspezifischer Kalibrierfaktor für Pu (= Produkt aus der Nachweiswahrscheinlichkeit  $\epsilon$  des Alphaspektrometers und der radiochemischen Ausbeute  $\eta_{\text{Pu}}$  für Pu)  
 $R_{\text{Pu-(239+240)}}$  : Netto-Zählrate für Pu-(239+240) in s<sup>-1</sup>  
 $R_{\text{Pu-242}}$  : Netto-Zählrate für Pu-242 (Tracer) in s<sup>-1</sup>  
 $A(\text{Pu-242})$  : Aktivität des zugefügten Pu-242 (Tracer) in Bq



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

Blatt: 3.4.11

Seite: 10 von 14

Stand: Februar 2009

*Hinweis:*

Die Nachweiswahrscheinlichkeit  $\varepsilon$  ist in den meisten Fällen durch die Art des benutzten Alphaspektrometers vorgegeben und konstant. Daher sollte die Optimierung der radiochemischen Verfahren, also die Anpassung an die Probenmatrix und die Verbesserung der radiochemischen Ausbeute  $\eta_{Pu}$ , besonders für Low-level-Analysen, mit großer Sorgfalt erfolgen.

Der verfahrensspezifische Kalibrierfaktor und die Spezifische Aktivität  $a$  im Trockenboden können in folgender Weise berechnet werden:

$$\eta = \frac{R_{Pu-242}}{A_{Pu-242}}$$

$$a_{Pu-(239+240)} = \frac{R_{Pu-239/240}}{\eta \cdot m} \text{ in Bq/kg TM}$$

Analog gelten diese Formeln auch für die Berechnung von  $a(Pu-238)$ .

### 3.8 Messunsicherheit

Die folgenden Betrachtungen zur Abschätzung der Messunsicherheit berücksichtigen nicht die Unsicherheiten der eigentlichen Probenentnahme („Repräsentative Probenentnahme“).

#### 3.8.1 Zählstatistische Messunsicherheit

Die Standardmessunsicherheit der Zählrate  $R_{Pu-(239+240)}$  kann wie folgt berechnet werden:

$$u[R_{Pu-(239+240)}] = \sqrt{\frac{R_{Pu-(239+240)} + R_0}{t_m} + \frac{R_0}{t_0}}$$

Mit

$R_{Pu-(239+240)}$  : Netto-Zählrate für Pu-(239+240) in  $s^{-1}$

$R_0$  : Nulleffektzählrate in  $s^{-1}$

$u[R_{Pu-(239+240)}]$  : Standardabweichung der Zählrate von Pu-(239+240) in  $s^{-1}$

$t_m$  : Messzeit der Probe in s

$t_0$  : Messzeit des Nulleffektes in s

Analog gelten diese Formeln auch für die Berechnung von  $u[R_{(Pu-238)}]$  und  $u[R_{(Pu-242)}]$ .

#### 3.8.2 Systematische Beiträge zur Standardmessunsicherheit

- Probeneinwaage (Berücksichtigung von Substanzverlusten bei der Veraschung!):  
Wägungen < 1 %
- Aktivität des Ausbeutetracers: typisch 1 % bis 1,5 % (Lieferanten s. Anhang)
- Tracerzugabe (Pipettierung oder Wägung): ca. 1 % bis 2 %.
- Messung der Traceraktivität  $u[R_{(Pu-242)}]$  auf dem Stahlplättchen: Ist meistens der größte Beitrag und sollte daher unter 5 % liegen.

*Hinweis*

Wegen des Einsatzes der radiochemischen Ausbeutetracer als internen Standard findet die Unsicherheit der Detektornachweiswahrscheinlichkeit keinen Eingang in das Unsicherheitsbudget.

**3.9 Erkennungs- und Nachweisgrenzen**

Die Erkennungsgrenze  $g_{Pu-(239+240)}^*$  kann wie folgt berechnet werden (vereinfachte Formeln, s. IMIS-Messanleitungen [1]):

$$g_{Pu-(239+240)}^* = k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{R_0 \left( \frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} \cdot \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{\eta}$$

$k_{1-\alpha}$ : Konfidenzkoeffizient für den Fehler 1. Art (z. B. IMIS:  $k_{1-\alpha} = 3,0$ )

Die Nachweisgrenze  $g_{Pu-(239+240)}$  wird wie folgt berechnet:

$$g_{Pu-(239+240)} = (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{R_0 \left( \frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} \cdot \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{\eta}$$

$k_{1-\beta}$ : Konfidenzkoeffizient für den Fehler 2. Art (z. B. IMIS:  $k_{1-\beta} = 1,65$ )

Die Erkennungsgrenze und die Nachweisgrenze hängen von der Messzeit, dem Nulleffekt, dem radiochemischen Blank und vom verfahrensspezifischen Kalibrierfaktor  $\eta$  ab.

**4 Beurteilung des Verfahrens**

Die in diesem LB beschriebene Methode zur sequentiellen Abtrennung von Pu-(239+240) und Am-241 wurde von J.-J. Geering und P. Froidevaux entwickelt. Sie eignet sich besonders für Bodenproben. Varianten bei der Probenvorbereitung und bei dem Aufschluss erlauben es Pu-(239+240) und Am-241 auch in Sedimenten, in Algen, im Stuhlgang und in sonstigen biologischen Proben zu bestimmen. Die Trennungen von Pu-(239+240) und Am-241 erfolgen mit hoher radiochemischer Reinheit. Die Methode hat sich zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt in der Schweiz bewährt und ist durch die Teilnahme an internationalen Ringversuchen zur externen Qualitätskontrolle validiert.

Für darüber hinausgehende besondere Fragestellungen (z. B. Radioökologie, Notwendigkeit zur Pu-238-Bestimmung, Herkunftsbestimmung von Kontaminationen, Ausscheidungsanalytik oder auch andere Umweltprobenarten) kann das Verfahren als Ausgangsbasis für speziellere Trennungsgänge dienen.

Wenn z. B. auch Pu-238 nachgewiesen werden soll, müssen die Einwaagen erhöht werden, was jedoch die Handhabung der Probe im Verlauf des Trennungsganges erschweren kann. Erfahrungsgemäß ist eine Einwaage bis etwa 30 g Bodenasche (entsprechend einer Einwaage von bis zu 50 g Trockenboden) gerade noch als Einzelansatz handhabbar. Für größere Einwaagen empfiehlt es sich, die Gesamtprobe auf entsprechend viele Untermengen aufzuteilen, die einzeln mit Ausbeutetracer versetzt und im Verlauf des Trennungsganges zu einem einzigen Messpräparat vereinigt werden.

**4.1 Gefahrenhinweise**

Gefahrenhinweis 1 (s. auch einschlägiges Sicherheitsdatenblatt):

Beim Umgang mit Hydroxylammoniumchlorid (bzw. Hydroxylamin) ist zu beachten, dass bei seiner Mischung mit oxidierenden Stoffen ( $\text{HNO}_3$ ) besonders vorsichtig vorgegangen wird. In den Schritten 28 und 36 wird  $\text{HNO}_3$  zur Hydroxylammoniumchlorid-haltigen Analysenlösung zugegeben. Das muss vorsichtig



und langsam in Portionen von höchstens je 3 mL geschehen, damit die Bildung von  $N_2$  und  $N_2O$  nicht zu heftig einsetzt. Danach kann allmählich erwärmt werden, um das restliche Hydroxylammoniumchlorid vollständig zu zersetzen.

Gefahrenhinweis 2:

Thiocyanat kann unter ungünstigen Bedingungen im Kontakt mit Säure Cyanid bilden (gilt nicht für Königswasser). Trenngang im Abzug durchführen, Thiocyanatlösung sorgfältig entsorgen.

#### 4.2 Variante zur Reinigung von Americium mit DGA Resin

Am IRA wurde die Abtrennung und Reinigung von Americium mittels DGA, einem von der Fa. TrisKem International hergestelltem Harz, wesentlich verbessert und vereinfacht werden, da DGA eine besonders hohe Affinität für Am(III) besitzt [7]. Die DGA-Variante, die sich ebenfalls in Ringversuchen bestätigt hat, wird wie folgt durchgeführt:

In Schritt 21 zuerst nur mit 45 mL spülen.

Dann eine DGA-Kartusche direkt nach der BioRad Anionenaustauscher-Säule anschliessen (luer fitting) und die restlichen 5 mL der Lösung mit 1 mL/min über beide Säulen pumpen.

Weiter bei Arbeitsschritt 22.

Das Eluat der Arbeitsschritte 24 und 25 nicht aufbewahren, weil das Americium auf der DGA-Kartusche bleibt.

Nach Schritt 25 wird die DGA-Kartusche von der BioRad Anionenaustauscher-Säule getrennt.

Weiter mit Schritt 26.

Der Abschnitt 3.5.5 „Reinigung der Americiumfraktion“ wird durch folgendes Vorgehen ersetzt:

- Die Arbeitsschritte 37 bis 43 entfallen.
- Die Americium-Fraktion auf der DGA-Kartusche aus Schritt 25 wird mit 15 ml HCl 0,5 M /  $NaNO_2$  0.03 M in ein 50 mL Becherglas eluiert. Zur Herstellung des Eluenten werden: 200 mg  $NaNO_2$  in 100 ml einer 0,5 M HCl gelöst.

Dann weiter mit Arbeitsschritt 44.

#### 4.3 Weitere Hinweise und Anmerkungen

- a) Zur Vorbereitung der Edelstahlplättchen eignet sich auch folgendes Vorgehen:
  - Plättchen mit Ethanol, anschließend mit Aceton reinigen
  - Plättchen in die Elektrolysezelle einbauen, mit einem mL deionisiertem Wasser bedecken und 2 Pastillen KOH dazugeben
  - KOH durch Schwenken auflösen und eine Minute stehen lassen.
  - Mit deionisiertem Wasser gründlich spülen
- b) Eine leicht modifizierte Variante der elektrolytischen Abscheidung (Abschnitt 3.5.7.2) findet sich in [8].
- c) Die am IRA verwendete Methode zur Bestimmung von Pu und Am wird ständig weiter entwickelt und in einigen Punkten abgeändert. Eine entsprechende Publikation ist für 2009 geplant (Luisier et al., in Vorbereitung).



#### 4.4 Zeit- und Personalbedarf für eine Probe

Zeitbedarf radiochemischer Trennungsgang:	2 d bis 4 d
Zeitbedarf Aktivitätsmessung:	$10^5$ s bis $10^6$ s (ca. 1,2 d bis 12 d) je nach Aktivität der Messprobe.
Zeitbedarf (Beginn der Probenvorbehandlung bis Vorlage des Ergebnisses):	5 d bis 18 d
Zeitbedarf Personal:	10 h bis 12 h

#### 5 Literatur

- [1] R. Winkler, E. Frenzel, H. Rühle, J. Steiner: Schnellmethoden zur Analyse von Plutonium und anderen Aktiniden in Umweltproben. Publikationsreihe „Fortschritte im Strahlenschutz“, Verlag TÜV Rheinland (1990), FS-90-51-AKU, ISSN 1013-4506
- [2] H. Völkle, R. Otto: Überwachung der Radioaktivität von Boden und Bewuchs, „Lose-Blatt Sammlung“ des AKU im Fachverband für Strahlenschutz, Loses Blatt Nr. 3.1.7. Publikation FS 78 15 AKU, ISSN 1013-4506
- [3] Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. Gedruckte Ausgabe vergriffen. In aktueller Form auf der Internetseite der Leitstellen herunterladbar, die auf dem Internetserver des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit bereitgestellt ist:  
[http://www.bmu.de/strahlenschutz/ueberwachung\\_der\\_umweltradioaktivitaet/messanleitungen/doc/41981.php](http://www.bmu.de/strahlenschutz/ueberwachung_der_umweltradioaktivitaet/messanleitungen/doc/41981.php)
- [4] H. Yamana, T. Yamamoto, H. Moriyama: Isotopic ratio of Pu released from fuel cycle facilities – importance of radiochemically pure Pu-236 as a tracer. In radioactivity in the environment. Volume 1, Plutonium in the environment, A. Kudo (Editor) Elsevier 2001, ISBN 0-08-043425-8, pp. 31-46
- [5] S. Bajo und J. Eikenberg. Electrodeposition of actinides for alpha-spectrometry. J. Radioanal. Nucl. Chem. (1999) 242, No. 3, pp. 745-751
- [6] Michael F. L'Annunziata: „Handbook of Radioactivity Analysis“, 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press (2003), ISBN 0-12-436603-1
- [7] P. Froidevaux, persönliche Mitteilung (2008)
- [8] S. Bajo, C. Gann, J. Eikenberg, L. Wyer, H. Beer, M. Rüthi, M. Jäggi, I. Zumsteg: Separation of Plutonium on the Anion Eschanger BIO-RAD 1-X2 and ist Application to Radiochemical Analysis. PSI Bericht Nr. 07-05, ISSN 1019-0643 (2007), 72 pp.

---

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



## 6 Anhang

### 6.1 Lieferanten von Kalibrierquellen und/oder Tracer-Nukliden

National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, Maryland, USA

<https://srmors.nist.gov/>

[https://srmors.nist.gov/tables/view\\_table.cfm?table=205-4.htm](https://srmors.nist.gov/tables/view_table.cfm?table=205-4.htm)

QSA Global, Gieselweg 1, D-38110 Braunschweig

Telefon: 05307 932 555, Fax: 05307 932 194

<http://www.isotrak.de/services/order.php>

National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK, TW11 0LW

[http://www.npl.co.uk/measurement\\_services/ms\\_RR.html](http://www.npl.co.uk/measurement_services/ms_RR.html)

Isotopendienst M. Blaseg GmbH, Am Schlossberg 27, 88289 Waldburg

Telefon: 07529 97 25 0, Fax: 07529 97 25 99

IAEA, AQCS

[http://www.iaea.org/programmes/aqcs/database/database\\_search\\_start.htm](http://www.iaea.org/programmes/aqcs/database/database_search_start.htm)

### 6.2 Lieferanten konfektionierter Edelstahlplättchen oder von Stahlblechen

Fertig konfektionierte Edelstahlplättchen zur Herstellung der Alpha-Quellen für die Aktivitätsmessung sind z. T. von den Herstellern kommerzieller Elektrolysezellen erhältlich. Falls die Messgeometrie eines Labors von den angebotenen Abmessungen der Plättchen abweicht, müssen die Plättchen individuell angefertigt werden. Der Edelstahl (z. B. Werkstoffnummer 1.4301) sollte rost- und säurebeständig, verschleißfest, und polierbar sein.

Die geeignete Stahlsorte kann im lokalen Stahlhandel in Form von Blechen in der geeigneten Dicke bezogen werden, die noch zu Plättchen mit dem richtigen Durchmesser geschnitten werden müssen. Dabei ist erfahrungsgemäß das Laser-Schneiden dem Stanzen vorzuziehen, weil beim Stanzen keine absolut planen Plättchen (Dichtheit der Elektrolysezelle) erhalten werden.