

5. VERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON PLUTONIUM UND URAN
IN LEBENSMITTELN (O. Frindik)

1. Anwendbarkeit

Die Methode beruht auf der Veraschung biologischen Materials und, nach Aufschluß der Asche, auf der Extraktion von Plutonium und Uran. Die Rückextraktionen erfolgen selektiv, so daß nach der jeweiligen Reinigung Plutonium und Uran getrennt elektrolitisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden werden können. Anschließend werden die Präparate α -spektrometriert. Die Methode ist anwendbar für alle Arten biologischen Materials, wie Gesamtnahrung, Einzellebensmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft sowie für Böden. Sie ist geeignet, den derzeitigen Aktivitätspegel von Plutonium und Uran in den genannten Umweltproben zu bestimmen.

Die nachfolgend beschriebene Bestimmungsmethode basiert auf der folgenden Veröffentlichung:

O. FRINDIK

Alphaspektrometrische Methode zur Bestimmung von Plutonium und Uran in Lebensmitteln, biologischem Material und Böden.

BFE-Bericht 1980/6 (1980) 39 Seiten

2. Probenahme

Bei der Probenahme von Lebensmitteln ist das in Kapitel 2. beschriebene Verfahren anzuwenden.

3. Analytik

3.1 Probenvorbereitung und Veraschung

- 1) Pflanzliche und tierische Lebensmittel sind nach der Anleitung in Kapitel 2. vorzubereiten. Da Bodenmaterial bis zu hundertmal mehr Plutonium enthalten kann als Lebensmittelaschen, sind an entsprechenden Rohprodukten anhaftende Bodenpartikel besonders sorgfältig zu entfernen. Dies kann durch Wiederholung des normierten Waschvorganges nach dem in Kapitel 2. beschriebenen Verfahren geschehen.
- 2) Bei der Veraschung der Lebensmittelproben ist das in Kapitel 3. beschriebene Verfahren zu beachten. Der Veraschungsofen ist auf 500°C vorzuheizen. Die Veraschungszeit beträgt 4-5 Stunden bei 500°C. Normalerweise reichen diese Veraschungsbedingungen aus, um bei Lebensmitteln eine hellgraue bis fast weiße Asche zu erhalten.

3.2 Radiochemische Trennungen

3.2.1 Aufschluß der Asche

- 1) 20 g Asche in ein 600 ml-Becherglas einwiegen.
- 2) Eine Standardlösung von 37 mBq (1 pCi) Pu 242 und/oder U 232 zugeben.

Sollte die zu erwartende Pu 239-Aktivität im Bq- oder kBq-Bereich liegen, so muß auch eine etwa gleichgroße Traceraktivität der Probe zugegeben werden. In diesem Aktivitätsbereich ist ebenfalls eine Verringerung der Probeneinwaage zu erwägen.

- 3) 100 ml frisch angesetztes Königswasser (3 Volumenteile konz. HCl + 1 Volumenteil konz. HNO₃) langsam dazugießen und im kochenden Wasserbad 2 h abgedeckt erwärmen.

- 4) Lösung über Membranfilter absaugen, mit 50 ml 8 molarer HCl spülen. Dem Filtrat wenige ml H_2O_2 (30 %ig) zugeben und stehenlassen (nach Möglichkeit in der Wärme).
- 5) Das Filter mit dem Rückstand in einer Platinschale veraschen. Die Temperatur darf 700°C nicht überschreiten.

Sollte die Asche viel Kohlenstoff enthalten (schwarze Asche), so muß vorsichtig mit einem Quarzrohr Sauerstoff eingeleitet werden, um einen kohlenstofffreien Rückstand zu erhalten.

- 6) Den Rückstand mit wenig 70 %iger HClO_4 befeuchten und auf dem Sandbad bis zur Nebelbildung erhitzen.
- 7) Mit 40 %iger HF mehrmals befeuchten und abrauchen bis sich der Rückstand nicht mehr verringert. Beim letzten Abrauchen auch teilweise die HClO_4 entfernen, d.h. solange weiter erwärmen bis schwere, weiße Dämpfe sichtbar werden.
- 8) Den Rückstand mit 20-40 ml 8 molarer HNO_3 unter Erwärmen aufnehmen, abkühlen lassen, die überstehende klare Lösung auf ein Membranfilter dekantieren und den Rückstand im Becherglas erneut dem Lösungsvorgang unterziehen.
- 9) Zum Schluß die Aufschlußlösung über das Membranfilter absaugen, den Rückstand mit dem Filter verwerfen.
- 10) Dem Filtrat frisch angesetzte NaNO_2 -Lösung (1 g NaNO_2 in 5 ml Wasser) zugeben und 5-10 min stehenlassen. Filtrat nach der Wartezeit mit dem Hauptfiltrat von 4) vereinigen.
- 11) Die Lösung auf 500 ml verdünnen und bis zum Sieden erwärmen.
- 12) Mit 25 %iger NH_4OH -Lösung fällen, 20 ml NH_4OH -Lösung im Überschuß zugeben.

- 13) Niederschlag mehrere Stunden, am besten über Nacht, altern lassen.
- 14) Den Niederschlag abzentrifugieren, mit 50 ml 0,5 molarer NH_4OH -Lösung aufschlämmen und erneut abzentrifugieren. Die klare Flüssigkeit jeweils verwerfen.

3.2.2 Plutonium-Extraktion mit Triisooctylamin (TIOA)

- 1) Den Niederschlag in 100 ml 10 molarer HCl lösen. Mit weiteren 100 ml 8 molarer HCl den Zentrifugenbecher nachspülen. Anmerkung: Für die Extraktion ist eine 6-8 molare HCl -Konzentration erforderlich.
- 2) Der Lösung 5 ml 30 %iges H_2O_2 zugeben, diese zur Zerstörung von überschüssigem H_2O_2 erwärmen und anschließend auf Zimmertemperatur abkühlen lassen.
- 3) Es werden 100 ml 10 %ige TIOA-Lösung in Xylol folgendermaßen vorbehandelt: Das TIOA nacheinander mit je 40 ml 0,1 molarer HCl , H_2O , 8 molarer HCl , H_2O und 8 molarer HCl im Scheidetrichter ausschütteln.
- 4) Die HCl -Lösung von 2) halbieren und auf zwei 250 ml-Scheidetrichter aufteilen, mit jeweils 50 ml TIOA 10 s schütteln. Die wässrigen Phasen ablassen und verwerfen oder für die Americium-Bestimmung aufbewahren.
- 5) Die TIOA-Auszüge mit je 50 ml 8 molarer HCl waschen, die wässrigen Phasen ablassen und verwerfen oder zur Americium-Bestimmung mit der nach 4) gewonnenen wässrigen Phase vereinigen.

3.2.3 Plutonium-Rückextraktion

- 1) Die getrennten organischen Phasen mit je 50 ml bei etwa 80°C mit Ammoniumjodid-Lösung in HCl 1 min schütteln (siehe Abschnitt 7.1).
- 2) Die wäßrigen Phasen in einer Abdampfschale von 90 ml auffangen.
- 3) Die Behandlung der organischen Phase nach 1) und 2) wiederholen, die organische Phase verwerfen oder für die Uran-Bestimmung (siehe Abschnitt 3.2.7) weiterverwenden.
- 4) Den vereinigten wäßrigen Phasen 1 ml 1 molare wäßrige NaHSO_4 -Lösung zugeben und zur Trockne eindampfen.
- 5) Den Rückstand abwechselnd durch Befeuchten mit konz. HNO_3 und HClO_4 abrauchen bis er frei von organischen Rückständen (TIOA) und Jod ist. Der Rückstand darf danach nur gelblich sein.
- 6) Mit 10 ml 8 molarer HNO_3 warm aufnehmen, 0,1 ml frische wäßrige NaNO_2 -Lösung zugeben und 20 min stehenlassen (siehe Abschnitt 7.1).

3.2.4 Reinigung der Plutonium-Fraktion

- 1) Eine Ionenaustauschersäule (siehe Abbildung 3) mit 2,5-3 g Dowex 1 x 4, 50-100 mesh füllen und mit 30 ml 8 molarer HNO_3 durchspülen.
- 2) Die Säule mit der Lösung von Abschnitt 3.2.3, Nr. 6) beladen, die Durchlaufgeschwindigkeit soll 1 ml/min betragen.
- 3) Zuerst mit 30 ml 8 molarer HNO_3 , dann mit 50 ml 10 molarer HCl spülen.

- 4) Mit 25 ml einer Lösung: 0,36 molare HCl/0,01 molarer HF eluieren (35 ml 32 %ige HCl und 0,5 g 40 %ige HF auf 1 l auffüllen). Das Eluat in einer Abdampfschale von 90 ml auffangen.

3.2.5 Vorbereitung der Elektrolyse

- 1) Den Plexiglaszellkörper (siehe Abbildung 1) in ca. 10 %iger wäßriger RBS-35-Lösung reinigen.
- 2) Den Dichtungsring aus Silikon-Kautschuk 10 min in 10 %iger wäßriger RBS-35-Lösung auskochen, mit dest. H_2O abspülen und durch kurzes Eintauchen in 1 %iger H_2SO_4 neutralisieren. Nochmals mit dest. H_2O abspülen. So vorbereitete Ringe bei $50^\circ C$ trocknen und verschlossen aufbewahren.
- 3) Das Edelstahlplättchen im Trichlorethylen-Dampfbad entfetten (Trichlorethylen im Becherglas hoher Form zum Sieden erwärmen und Stahlplättchen in die Dampfphase halten). Mit dest. H_2O abspülen. Auf Vorrat vorbereitete Plättchen werden in Ethanol p.a. aufbewahrt. Diese vor der Montage in dest. H_2O spülen.
- 4) Zelle montieren (siehe Abbildung 1).

3.2.6 Elektrolyse

- 1) Dem Eluat (siehe Abschnitt 3.2.4, Nr.4) 1 ml 0,1 molare $NaHSO_4$ -Lösung, 0,5 ml konz. H_2SO_4 und 2 ml konz. HNO_3 zugeben, abrauchen bis Schwefelsäuredämpfe erscheinen. H_2SO_4 -Verluste durch zu langes Erwärmen vermeiden.
- 2) Den Rückstand mit 3 ml H_2O aufnehmen. Als Indikator 4 Tropfen Thymolblau zugeben.
- 3) Mit NH_3 -Gas den pH-Wert auf 2,5 (lachsfarben) einstellen.

- 4) Lösung in die Zelle überführen.
- 5) Die Abdampfschale dreimal mit je 2 ml 1 %iger wäßriger H_2SO_4 nachspülen.
- 6) Den pH-Wert mit NH_3 -Gas auf 2,5 nachregulieren.
- 7) Die Elektrolysezellen an eine Gleichstromquelle (möglichst mit Stromstärkekonstanthaltung bis 3 A) anschließen; die Platinelektrode ist Anode (+), das Edelstahlplättchen ist Kathode (-).
- 8) Die Zelle mit einem Rundkolben abdecken, der mit kaltem Wasser gefüllt ist. Bei der Anodenzuführung durch einen kleinen Schlitz am Zellkörper Entlüftungsmöglichkeit schaffen. Die Zelle auf einen vorgekühlten (Kühlschrankgefrierfach) Aluminium-Block stellen. Dadurch wird der Edelstahlboden der Zelle ausreichend gekühlt.
- 9) 90 min bei konstanter Stromstärke von 1,5 A elektrolysieren (20 %ige Stromstärke- oder Zeit-Unterschreitungen sind noch zulässig).
- 10) Nach Beendigung der Elektrolyse 10 ml einer 2,5 %igen NH_4OH -Lösung in die Zelle geben, 1 min warten, um eine vollständige Durchmischung zu erhalten.
- 11) Zelleninhalt abgießen, dann erst die Stromquelle abschalten. Zelle mit 1 %iger NH_4NO_3 -Lösung in 1 %iger NH_4OH -Lösung spülen.
- 12) Plättchen mit ammoniakalischem Ethanol p.a. (pH-Wert 8) abspülen und in einer nicht rußenden Flamme oder auf einer Kochplatte trocknen bis sich das Plättchen leicht gelb färbt.

3.2.7 Uran-Rückextraktion

- 1) Uran aus der organischen TIOA/Xylol-Phase nach der Plutonium-Extraktion (siehe Abschnitt 3.2.3, Nr.3) zweimal mit Volumenteil 0,1 molarer HCl durch Ausschütteln von je 5 min Dauer rückextrahieren, die den Volumenteil der TIOA-Lösung entsprechen.
- 2) Falls die Probe noch keinen Uran-Tracer enthält, so wird dieser spätestens an dieser Stelle des Analysenganges zugesetzt (etwa 37 mBq U 232, ca. 1 pCi).
- 3) Anschließend den Rückstand zur Trockne eindampfen, dann mit konz. HNO₃ und konz. HClO₄ abrauchen, bis alle organischen Reste zerstört sind.

3.2.8 Reinigung der Uranfraktion

- 1) Den trockenen Rückstand mit wenig konz. HNO₃ befeuchten und abrauchen (nicht bis zur Trockne), dann in 30 ml 2 molarer HNO₃, die 25 g H₃BO₃ im Liter enthält, lösen.
- 2) Ist die Lösung nicht ganz klar, über Membranfilter filtrieren.
- 3) Eine Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO)-Lösung ist folgendermaßen herzustellen (immer frisch ansetzen):
 - a) In 20 ml n-Heptan 2,3 g TOPO lösen (0,3 molar)
 - b) mit 20 ml 5 %iger (NH₄)₂CO₃-Lösung waschen
 - c) mit 20 ml 2 molarer HNO₃ ansäuern
 - d) Waschvorgänge b)-c) wiederholen.
- 4) Lösung 1) bzw. Filtrat 2) mit der gereinigten TOPO-Lösung 5 min schütteln.
- 5) Die wäßrige Phase verwerfen.

- 6) TOPO-Lösung dreimal mit je 20 ml 2 molarer HNO_3 , die 25 g H_3BO_3 im Liter enthält, 5 min spülen.
- 7) Aus der TOPO-Lösung Uran durch viermaliges Ausschütteln (5 min) mit je 3 ml einer 10 %igen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung rückextrahieren.
- 8) Die wäßrigen Lösungen in einem Scheidetrichter vereinigen und mit 20 ml n-Heptan ausschütteln.
- 9) Die wäßrige Lösung auf dem Sandbad bis zur Trockne eindampfen (Abdampfschale 320 ml), bis alle Carbonate zerfallen sind. Geringe Rückstände können zurückbleiben.
- 10) Rückstände mit ca. 2 ml konz. HNO_3 lösen, 0,5 ml konz. H_2SO_4 zugeben und bis zur Bildung von Schwefelsäuredämpfen abrauchen.
- 11) Mit dem Rückstand weiter verfahren, wie beim Plutonium in den Abschnitten 3.2.6 Nr.2) - 12) beschrieben.

4. Messung der Aktivität

Die Ausmessung der alpha-aktiven Präparate geschieht alpha-spektrometrisch, d.h. die Alpha-Strahlen des Präparates werden mit einer geeigneten Meßanordnung nach ihren Energien aufgelöst und die Zahl der Alpha-Teilchen bestimmt. Hierzu verwendet man am häufigsten den Oberflächensperrschichtdetektor mit der dazugehörigen Elektronik, wie Vor- und Hauptverstärker sowie einen Vielkanalanalysator (siehe Abbildung 2).

Das Präparat und der Detektor befinden sich während der Messung mit möglichst geringem Detektor-Präparat-Abstand im Vakuum. Das Vakuum ist erforderlich, damit die Alpha-Teilchen ungeschwächt den Detektor erreichen, wobei ein Druckbereich von 7-13 mbar (5-10 mm Hg) für routinemäßig hergestellte Präparate optimale

Meßbedingungen bietet. Ein Restdruck der genannten Größenordnung soll die Detektorkontamination durch Rückstoßkerne wesentlich verringern. Aus dem gleichen Grund wird auch das Anlegen einer Gleichspannung von ca. 6 V zwischen Präparat (-) und Detektor (+) empfohlen. Die Einhaltung des gewünschten Vakuums wird durch ein Vakuummeßgerät überwacht (z.B. Thermovac TM 201 S2 der Fa. Leybold-Heraeus).

Der Detektor sollte aus meßgeometrischen Gründen eine möglichst große Oberfläche haben. Mit wachsender Detektorfläche verschlechtert sich jedoch das Auflösungsvermögen des Detektors. Für Präparate von etwa 11 mm Durchmesser (Fläche ca. 95 mm^2) wird daher ein Kompromiß mit einem Detektor vorgeschlagen, dessen Fläche $400-450 \text{ mm}^2$ beträgt. Unter diesen Bedingungen und bei einem Detektor-Präparat-Abstand von 0,5 mm ist ein Zählerwirkungsgrad von $37 \pm 1 \%$, bezogen auf die gesamte abgeschiedene Aktivität, erreichbar.

Die Detektorverstärker müssen eine sehr zuverlässige Langzeitstabilität aufweisen. Die Verstärkung wird so eingestellt, daß ein Spektrumausschnitt von mindestens 3,0 bis 6,0 MeV (besser 3,5 - 6,5 MeV) vom Vielkanalanalysator (mindestens 256 Kanäle) erfaßt werden kann. Zu einem vollständigen Meßplatz gehören weiterhin die Peripherie-Geräte, wie die Hochspannungs-Quelle für den Detektor, der Eichgenerator für die schnelle Energieprüfung und die Ausgabe-Geräte. Zu den letzteren zählen der Analog-Schreiber (-Zeichner, -Plotter) und der Digital-Drucker.

Die Energie-Kalibrierung der Spektren erfolgt entweder mit dem obengenannten Eichgenerator (schnell einschaltbar und ohne Kontaminationsgefahr für den ganzen Meßplatz) oder mit Eichstrahlern. Diese Eichstrahler sind entweder Einzelnuclid-Präparate, meistens mit zusätzlich geeichter Zerfallsrate, oder Mischstrahler mit z.B. fünf nach energetischen Gesichtspunkten ausgewählten Nukliden (z.B. Alpha-Mischstrahler, Best.-Nr. 50226-09/40, Fa. Amersham-Buchler GmbH + Co.KG, 3301 Wenden ü.

Braunschweig). Der häufige bzw. langzeitige Einsatz dieser Eichstrahler kann den Detektor jedoch kontaminieren und ihn für die "low-level"-Aktivitätsmessung allmählich ungeeignet machen.

Für die Auswertung der Alpha-Spektren sind neben der Energielage die Kenntnis der Nulleffektzählrate im Energiebereich des jeweils zu bestimmenden Radionuklids im Spektrum unbedingt erforderlich. Zu diesem Zweck verwendet man ein Blindpräparat, d.h. ein ohne Aktivitätszugabe hergestelltes Elektrolysepräparat und bestimmt die Nullrate. Dadurch werden gleichzeitig die Elektrolysezellen, die Anode, das Stahlplättchen, die Vakuumkammer und der Detektor auf eine eventuelle Kontamination überprüft. Vorwiegend mit der Platin-Anode kann Aktivität verschleppt werden. Die zweite Ursache in der Nullraten-Erhöhung liegt an der Kontamination des Detektors selbst. Die Prüfung der Spektren-Reinheit sollte öfters und unbedingt bei Verdacht auf Kontamination vorgenommen werden.

Die Meßzeit der Nulleffektbestimmung sollte größer sein als die des Präparates mit der geringsten Aktivität. Die Meßzeit der routinemäßig hergestellten Präparate beträgt bei Lebensmittel- und biologischen Proben mit zugesetztem Tracer von 37 mBq (1 pCi) und dessen chemischer Ausbeute von 80 % etwa $8,64 \cdot 10^4$ - $1,73 \cdot 10^5$ s (1-2 Tage).

Die Qualität eines Spektrums wird durch die Halbwertsbreite (HWB, engl.: full width at half maximum, FWHM) der in diesem Spektrum vorkommenden Peaks (Impulsanhäufungen) beurteilt. Die HWB wird durch die Breite des Peaks in halber Höhe des Peakmaximums in keV-Einheiten oder Kanälen ausgedrückt. Bei spektrometrisch sauberen Präparaten ist eine HWB von 60 keV erreichbar. Die HWB kann leicht durch mitabgeschiedene Stoffe, "Verschmutzungen" wie Thorium, Lanthanoide usw. verschlechtert werden. Selbst eine zu hohe Eigenmasse des α -Strahlers kann zu unvermeidbarer Eigenabsorption führen, die die linke, d.h.

energieniedrigere Peakflanke bis zum Energienullpunkt verschmiert ("tailing"). Aus diesem Grund wird beispielsweise nicht mehr als 0,1 mg Natururan oder U 238 auf ein Plättchen abgeschieden. Es besteht die Möglichkeit, die Qualität der Spektren von unsaubereren, aber relativ aktiven Präparaten dadurch zu verbessern, daß man den Detektor-Präparat-Abstand beim Spektrometrieren von 0,5 auf 10 mm vergrößert. Da jedoch der Zählerwirkungsgrad mit diesem vergrößerten Detektor/Präparat-Abstand auf 1/3 abnimmt, muß dementsprechend die Meßzeit um den Faktor 3 verlängert werden.

5. Nachweisgrenze

Mit Hilfe eines radiochemisch reinen Eichpräparates, z.B. Pu 239, wird unter den gegebenen alphaspektrometrischen Meßbedingungen die Lage und die Breite des Pu 239-Peaks im Spektrum bestimmt. Die Lage des Peaks entspricht der α -Energie des Peakmaximums. Die Breite entspricht der Anzahl der Kanäle zwischen dem nieder- und höherenergetischen Fußpunkt des Peaks. Der Fußpunkt des Peaks ist derjenige Kanal, dessen Inhalt gegen Null geht. Anschließend wird mit einem ohne Aktivität elektrolysierten Edelstahlplättchen als Blindpräparat - unter identischen Meßbedingungen wie bei der Probe - die Nulleffektzählrate im Energiebereich des zu messenden Radionuklids mit möglichst langer Meßzeit (ca. $3,6 \cdot 10^5$ s, d.h. ca. 100 Stunden) ermittelt. Ein typischer Meßwert mit z.B. 10 Impulsen in $3,46 \cdot 10^5$ s (96 Stunden) im Bereich des Pu 239-Peaks ergibt eine Nulleffektzählrate von

$$R_0 = \frac{10}{3,46 \cdot 10^5} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Die massebezogene Nachweisgrenze g_α bei Messung einer Probe wird mit der folgenden Formel berechnet:

$$g_\alpha = \frac{\varphi_\alpha \cdot k}{m_f \cdot q_F \cdot \eta_i} \sqrt{\frac{R_o}{t_m} \left(1 + \frac{t_m}{t_o}\right)} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 1}$$

R_o = Nulleffektzählrate in s^{-1}

t_m = Meßzeitintervall der Bruttomessung in s

t_o = Meßzeitintervall der Nulleffektmessung in s

g_α = Nachweisgrenze des zu messenden Nuklids in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

φ_α = Kalibrierfaktor = $\frac{1}{\varepsilon_\alpha}$; wobei ε_α = Zählausbeute, Zahl ≤ 1

k = Faktor für die statistische Sicherheit, üblicherweise $k = 3$

m_f = Masse der Asche in kg

q_F = Quotient aus Feuchtmasse/Aschemasse in $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$

η_i = Aktivitätsausbeute bei der Veraschung (η_f) bzw. radiochemische Ausbeute (η_α), Zahl ≤ 1

Bei einer realistischen Präparatmeßzeit von $8,64 \cdot 10^4$ s (24 Stunden), einem Zählerwirkungsgrad von 37,6 % (Zählausbeute 0,376), einer Ascheeinwaage von 0,02 kg, $q_F = 67$ und $\eta_\alpha = 0,9$, wird g_α , bezogen auf Feuchtmasse:

$$g_\alpha = \frac{3}{0,376 \cdot 0,02 \cdot 67 \cdot 0,9} \sqrt{\frac{2,9 \cdot 10^{-5}}{8,64 \cdot 10^4} \left(1 + \frac{8,64 \cdot 10^4}{3,46 \cdot 10^5}\right)} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g_\alpha = 1,36 \cdot 10^{-4} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$g_\alpha = 140 \quad \mu\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (3,7 \text{ fCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

6. Berechnung der Analyseergebnisse

Die Bestimmung der gesuchten Aktivität A_p einer Probe reduziert sich beim Einsatz eines geeigneten Tracers als innerem Standard mit bekannter Aktivität und unterschiedlicher α -Energie zum gesuchten Nuklid - der mit der Probe alle Analysenschritte durchlaufen hat - auf den Vergleich der Nettopeakflächen in den Spektren. Nach Peakflächenintegration (Summierung der Impulse) ergibt sich die Berechnung nach dem Dreisatz:

$$A_p = A_T \cdot \frac{(N - N_o)}{(N_b - N_T)} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 2}$$

A_p = Aktivität des Meßpräparates in Einheiten von A_T

A_T = Aktivität des Tracers in z.B. Bq

N = Bruttoimpulszahl des zu bestimmenden Radionuklids

N_o = Nulleffektimpulszahl im Peakbereich des zu bestimmenden Radionuklids, berechnet auf die Meßzeit der Probe

N_b = Bruttoimpulszahl im Peakbereich des Tracers

N_T = Nulleffektimpulszahl im Peakbereich des Tracers, berechnet auf die Meßzeit der Probe

Meistens ist die Aktivität des Tracers ausreichend groß im Vergleich zu seinem Nulleffekt, weshalb die Größe N_T vernachlässigt und die Gleichung 2 vereinfacht werden kann:

$$A_p = \frac{A_T}{N_b} (N - N_o) \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 3}$$

Diese Gleichung gibt unmittelbar die Aktivität der gesuchten und im Spektrum anwesenden Radionuklide in Einheiten des eingesetzten Tracers wieder (z.B. μBq oder fCi). Wurde der Tracer z.B. der Asche zugesetzt, so entfällt von diesem Analysenschritt an jede Korrektur und die berechnete Aktivität bezieht sich auf die eingesetzte Gesamt-Aschemasse. Üblicherweise wird

die Aktivität eines Lebensmittels in 1 kg Feuchtmasse (FM) angegeben. Die oben erhaltene Präparateaktivität kann mit folgender Formel auf 1 kg FM umgerechnet werden:

$$a = \frac{A_p}{m_f} \cdot \frac{1}{q_F} \cdot \frac{1}{\eta_f} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 4}$$

a = Aktivität pro Masse in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

A_p = Aktivität des Präparates (z.B. aus der Asche) in Bq

m_f = Masse der Asche in kg

q_F = Quotient aus Feuchtmasse/Aschemasse in $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$

η_f = Aktivitätsausbeute bei der Veraschung, Zahl ≤ 1 .

In manchen Fällen (z.B. bei erhöhter Kontamination) ist es möglich, die Probe ohne Trockenveraschung direkt zu analysieren (siehe Abschnitt 3.2.1, Nr.1): Anstelle von 20 g Asche sind bis zu 50 g getrocknetes Material einzusetzen). In diesem Fall wird der innere Standard der Feucht- oder Trockenmasse zugegeben und die Gleichung 4 vereinfacht sich zu:

$$a = \frac{A_p}{m_i} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 5}$$

m_i = Masse der Probe in kg Feucht- oder Trockenmasse, mit Index $i = F$ oder T

Für die Berechnung der Standardabweichung (statistischer Zählfehler) $s(A_p)$ der gemessenen Präparateaktivität A_p gilt folgende Beziehung:

$$s(A_p) = k \cdot A_p \cdot \sqrt{\frac{1}{N_T} + \frac{(N + N_o)}{(N - N_o)^2}} \quad \text{Bq} \quad \text{Gl. 6}$$

$s(A_p)$ = Standardabweichung der Präparataktivität A_p in Bq
 k = Faktor für die statistische Sicherheit, $k = 3$ entspricht einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,135%.

A_p = Aktivität des Meßpräparates in Bq

N_T = Bruttoimpulszahl im Peakbereich des Tracers

N = Bruttoimpulszahl im Peakbereich des zu bestimmenden Radionuklids

N_0 = Nulleffektimpulszahl im Peakbereich des zu bestimmenden Radionuklids, berechnet auf die Meßzeit der Probe. Durch diese Berechnung von N_0 aus einer längeren Nulleffektzählratenmessung entsteht eine unbedeutende Übergenaugigkeit, da der Nulleffekt länger gemessen wurde als das Präparat.

Der chemisch-analytische Fehler kürzt sich durch den Einsatz des inneren Standards (Tracer) im Analysengang heraus, dagegen muß die Zählstatistik des Eichpeaks (N_T) in der Gleichung 6 berücksichtigt werden.

Um die Standardabweichung der massebezogenen Probenaktivität $s(a)$ zu ermitteln, wird der Wert für $s(A_p)$ anstelle von A_p in die Gleichung 4 eingesetzt:

$$s(a) = \frac{s(A_p)}{m_f} \cdot \frac{1}{q_F} \cdot \frac{1}{\eta_f} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{Gl. 7}$$

Beispiel zur Berechnung der Analyseergebnisse

Es liegt eine Messung der Plutonium-Aktivität in Grünkohl vor. Die Plotter-Ausgabe ist in der Abbildung 4 wiedergegeben. Es wurden folgende Zahlenwerte erhalten:

A_T = 39,2 mBq Pu 242 als innerer Standard (der Asche zugesetzter Tracer)

N_T = 1020 Impulse, Bruttoimpulszahl im Bereich des Pu 242-Peaks (Spektrumintervall A-B)

$N = 517$ Impulse, Bruttoimpulszahl im Bereich des Pu 239-Peaks (Spektrumintervall B-C)

$N_0 = 2,5$ Impulse, Nulleffektimpulszahl im Pu 239-Peakbereich. Die Nulleffektzählrate R_0 betrug $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (siehe Abschnitt 5). Bei einer Meßzeit $t_m = 8,64 \cdot 10^4 \text{ s}$ (24 Stunden) wird

$$N_0 = R_0 \cdot t_m = 2,9 \cdot 10^{-5} \cdot 8,64 \cdot 10^4 = 2,5 \text{ Impulse}$$

Nach Gleichung 3 beträgt die Präparataktivität:

$$A_P = \frac{A_T}{N_T} (N - N_0) = \frac{39,2}{1020} (517 - 2,5) = 19,8 \text{ mBq} \quad (0,534 \text{ pCi})$$

Die Aktivität des gereinigten Grünkohls (nur eßbare Teile) beträgt nach Gleichung 4 pro kg Feuchtmasse:

$$a = \frac{A_P}{m_f} \cdot \frac{1}{q_F} \cdot \frac{1}{\eta_f} = \frac{19,8}{0,02 \cdot 67 \cdot 0,9} = 16,4 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \\ (0,44 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Hierbei beträgt die Asche-Einwaage $m_f = 0,020 \text{ kg}$, der Quotient (Feuchtmasse/Aschemasse) $q_F = \frac{2,21}{0,033} = 67$ und die Veraschungs- ausbeute $\eta_f = 0,90$ (10 % Veraschungsverlust).

Die Standardabweichung der gemessenen Präparataktivität beträgt nach Gleichung 6 :

$$s(A_P) = k \cdot A_P \sqrt{\frac{1}{N_T} + \frac{(N + N_0)}{(N - N_0)^2}} = 3 \cdot 19,8 \sqrt{\frac{1}{1020} + \frac{(517 + 2,5)}{(517 - 2,5)^2}}$$

$$s(A_P) = 3,22 \text{ mBq} \quad (0,087 \text{ pCi})$$

Die Standardabweichung der massebezogenen Probenaktivität beträgt dann:

$$s(a) = \frac{s(A_p)}{m_f} \cdot \frac{1}{q_F} \cdot \frac{1}{\eta_f} = \frac{3,22}{0,02 \cdot 67 \cdot 0,9} = 2,67 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \\ (0,072 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1})$$

Somit wird folgendes gerundetes Endergebnis erhalten:

$$a = 16 \pm 2,7 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (0,44 \pm 0,07 \text{ pCi} \cdot \text{kg}^{-1}).$$

7. Chemikalien und Geräte

7.1 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien

Membranfilter aus Zellulosenitrat, Porengröße 8 μm , $\emptyset = 40 \text{ mm}$
(z.B. von Fa. Sartorius SM 113)

Tri-iso-octylamin (TIOA), 10 % in Xylol (98 %iges Amin z.B. von
Fa. Riedel-de Haen, Best.-Nr. 60465)

Ammoniumjodid-Lösung (0,05 mol/l): 0,7 g NH_4J in 100 ml 8 mola-
rer HCl

Natriumnitrit-Lösung: 1 g NaNO_2 in 5 ml Wasser (immer frisch
ansetzen)

RBS-35-Lösung (Fa. C. Roth, Schömperlenstr., 7500 Karlsruhe)

Thymolblau: Thymolsulfonphthalein Natriumsalz, 0,02 %ig in
Wasser (z.B. von Fa. Fluka, Best.-Nr. 89350)

Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) (z.B. von Fa. Fluka, Best.-Nr.
92850)

Dowex 1x4, 50-100 mesh, p.a.

Salpetersäure 65 %, 100 %, p.a.

Salzsäure 32 %, 37 %, p.a.

Perhydrol 30 % H_2O_2 , p.a.

Perchlorsäure 60 %, p.a.

Flußsäure 40 %, p.a.

Ammoniaklösung 25 %, p.a.

Ammoniak (Gas) 99,8 %

Borsäure, krist. p.a.

Natriumhydrogensulfat-1-hydrat, p.a.

Ethanol 95 %, reinst

n-Heptan, p.a.

Xylol (Isomeregemisch), p.a.

Ammoniumcarbaminat (Ammoniumcarbonat), p.a.

Pu 242 als innerer Standard aus USA

U 232 als innerer Standard aus USA

Glaswatte silyliert für die Ionenaustauscher-Säule (z.B. von Fa. SERVA Feinbiochemica GmbH u. Co., Postfach 105260, 6900 Heidelberg 1, Best.-Nr. 22367)

7.2 Verzeichnis der erforderlichen Geräte

Veraschungsschalen aus Edelstahl: Remanit 1880 SST, Werkstoff-Nr. 4571, Innenoberfläche III D

Filtrierapparat nach Witt, $\varnothing = 150$ mm, mit Wasserstrahl-Vakuum-pumpe

Gleichstromquelle, möglichst mit Konstanthaltung der Stromstärke, bis 3 A und etwa 30 V

Büchner-Trichter (Schlitzsiebnutschen) für $\varnothing = 40$ mm-Filter mit passendem Filtrierapparat nach Witt

Zentrifuge mit Zentrifugengläser von mind. 250 ml Nenninhalt

Platinschale mit 50-100 ml Nenninhalt

Sandbäder, regulierbare Heizung

Trockenschrank mit Aluminium-Innenauskleidung (HCl-beständig)

Abzüge mit Wasserberieselung ("Perchlorsäureabzüge")

Abdampfschalen aus Duran-Glas, 90 und 320 ml

Silikon-O-Ringe, blau (Deutsch und Neumann GmbH Co KG, Richard-Wagner-Str. 48-50, 1000 Berlin 10)

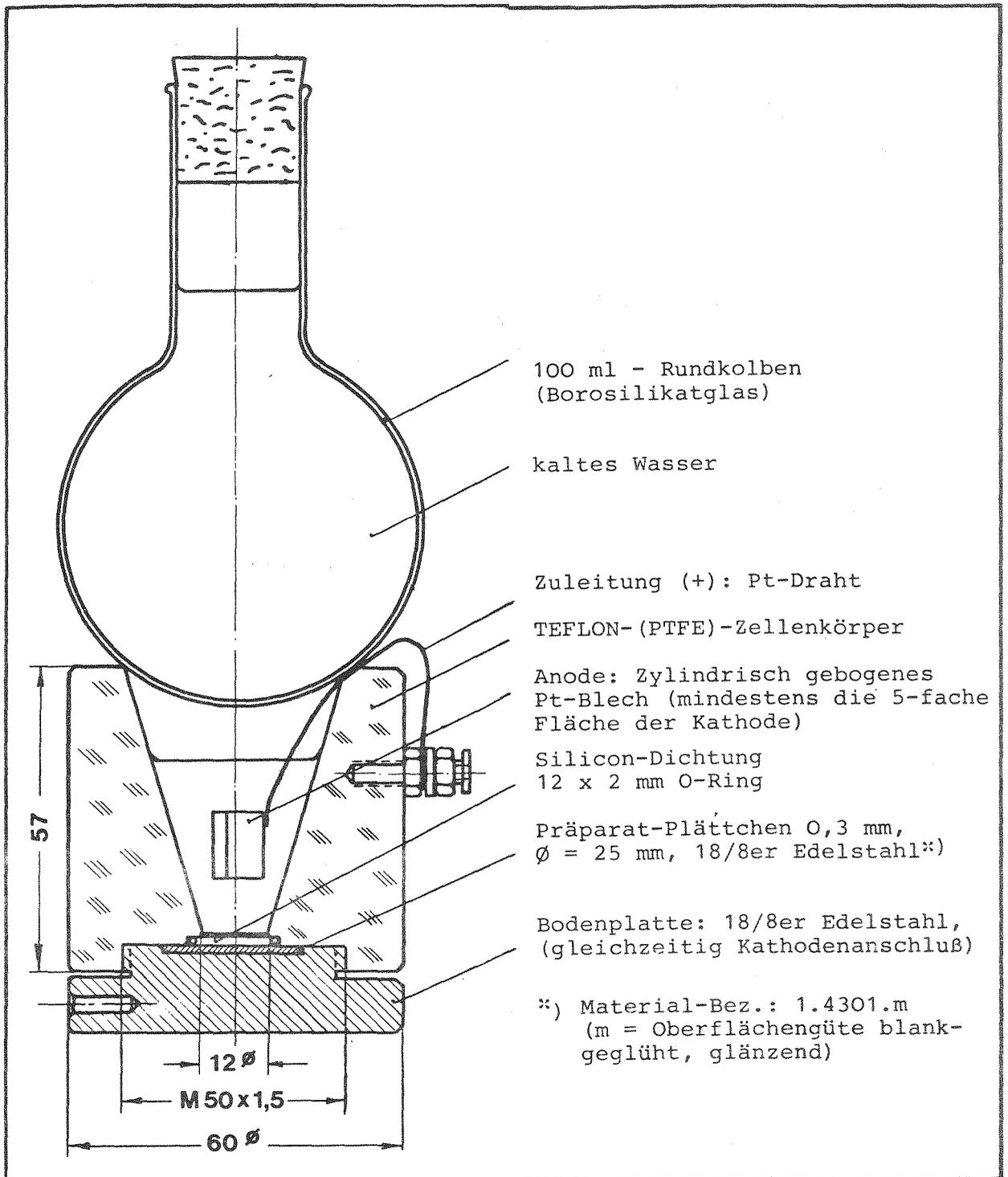


Abb. 1: Die montierte Elektrolysezelle
(Modifiziert nach H. Schieferdecker, Bericht KFK-810, 1968)

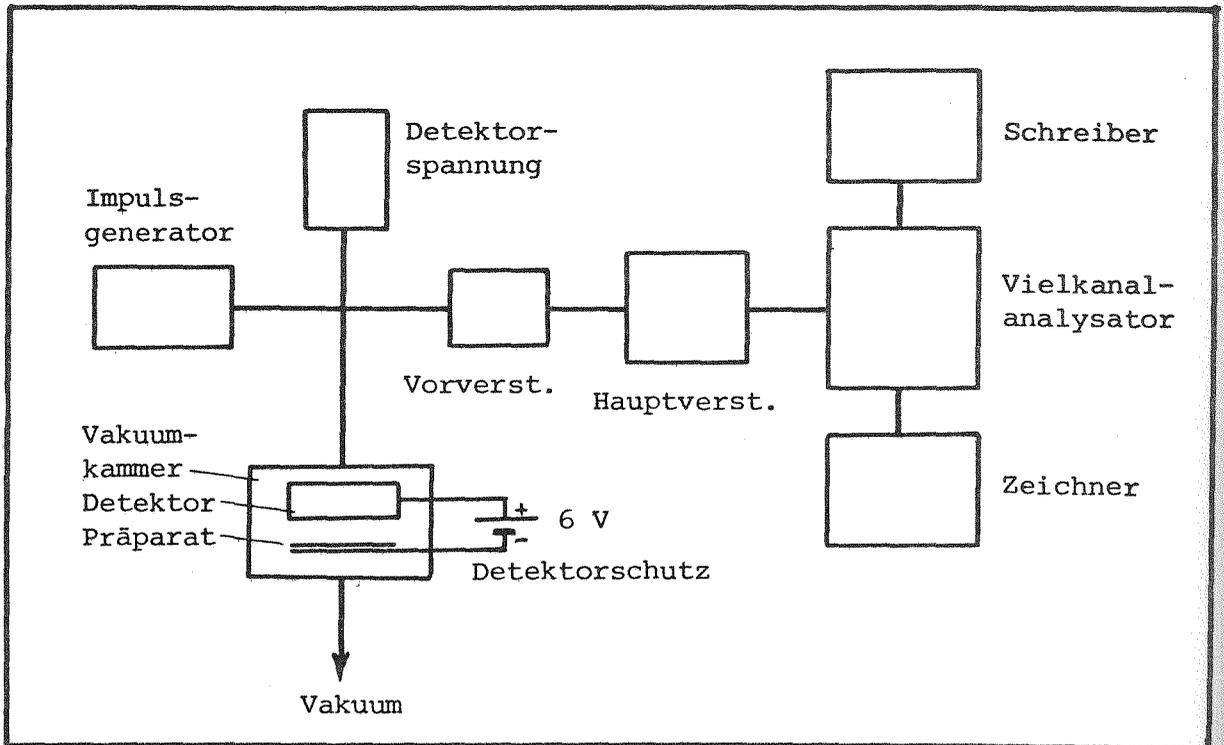


Abb. 2: Prinzipieller Aufbau des Alphaspektrometrie-Meßplatzes

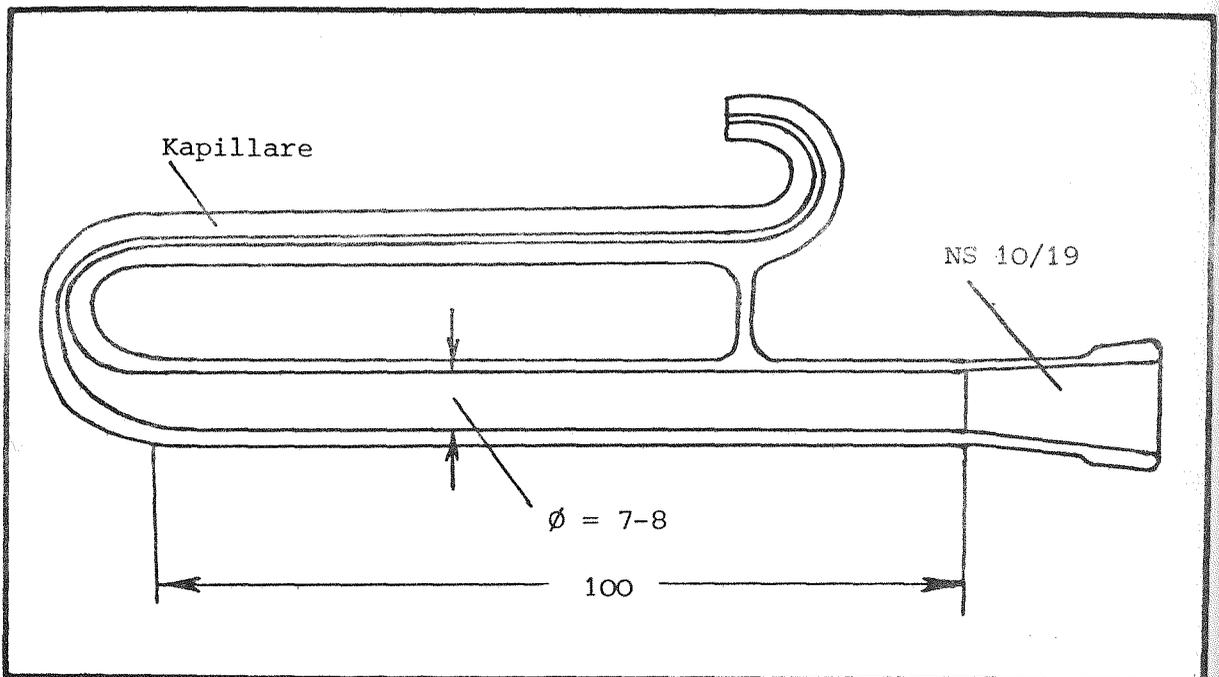


Abb. 3: Ionenaustauscher-Säule (Maßstab 1:1)

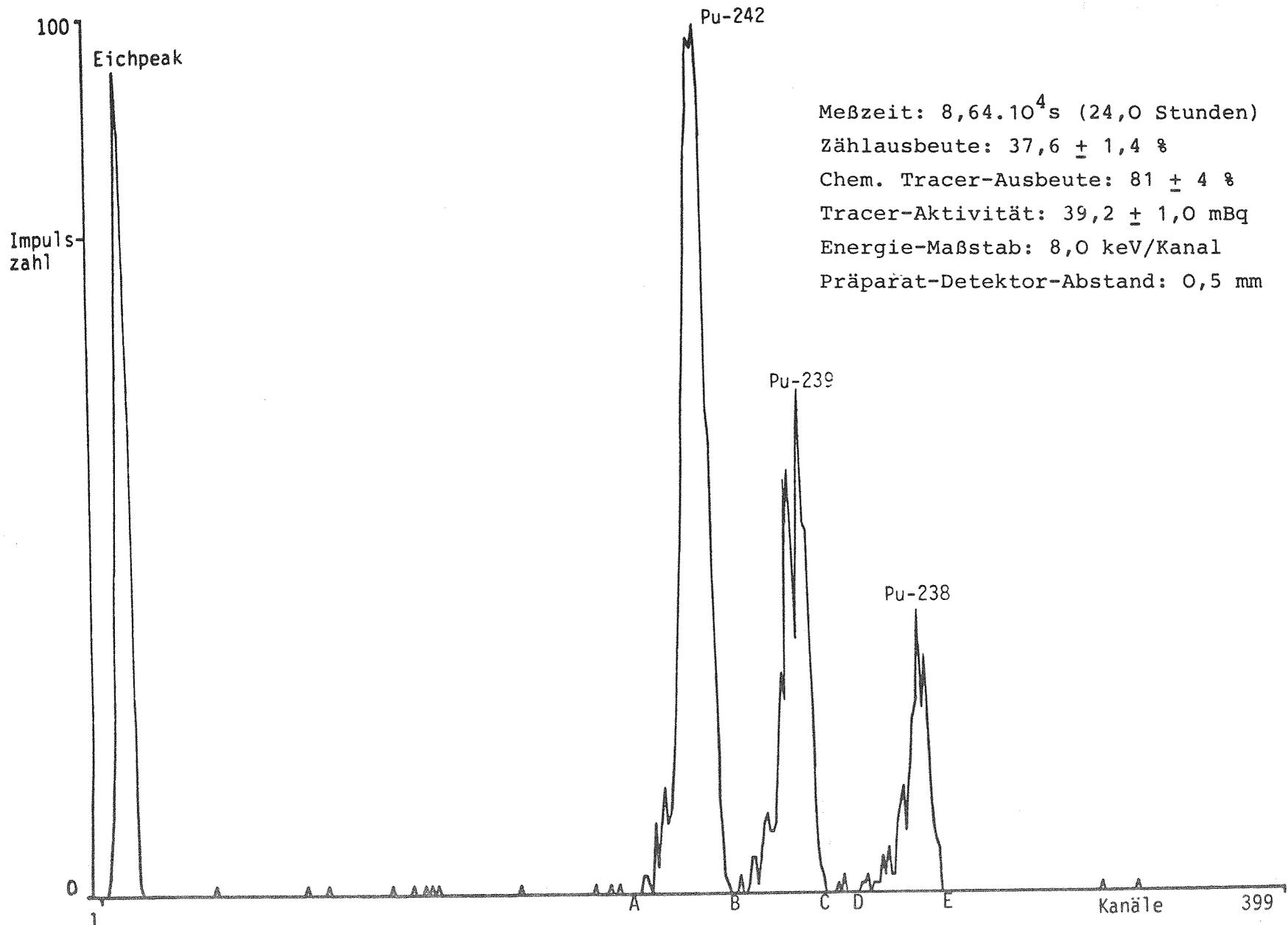


Abb. 4: Plutonium-Bestimmung in Grünkohl

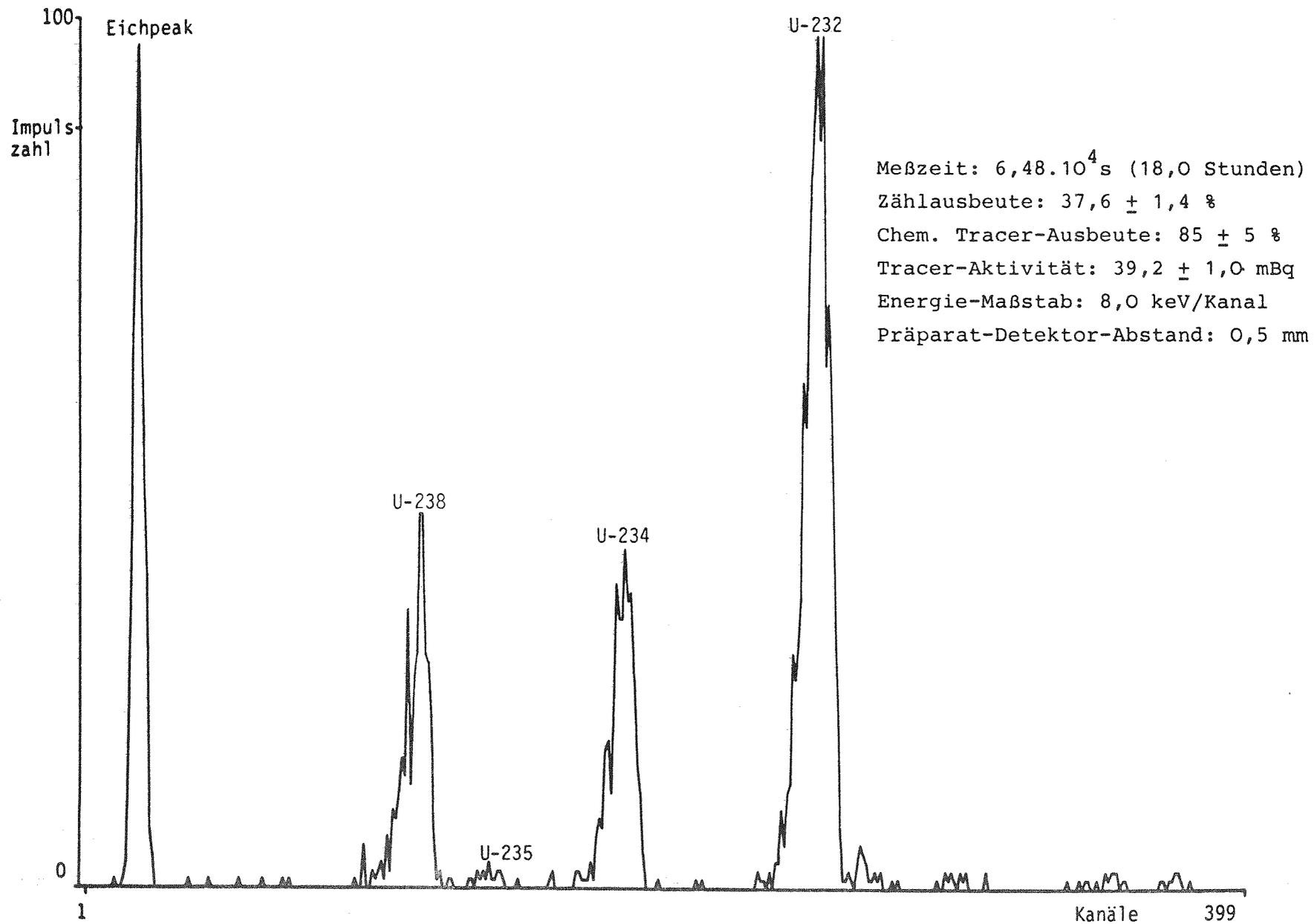


Abb. 5: Uran-Bestimmung in Grünkohl