

SCHNELLMETHODEN ZUR BESTIMMUNG DES I-129 IN MILCH, ZUR RADIO-CHEMISCHEN ABTRENNUNG VON THORIUMNUKLIDEN AUS PFLANZEN UND FUTTERMITTELN UND ZUR BESTIMMUNG VON STRONTIUMRADIONUKLIDEN IN FUTTER- UND NAHRUNGSMITTELN

FAST METHODS FOR THE DETERMINATION OF I-129 IN MILK, FOR THE RADIO-CHEMICAL SEPARATION OF THORIUM NUKLIDES FROM PLANTS AND FODDER, AND FOR THE DETERMINATION OF STRONTIUM RADIONUCLIDES IN FOODSTUFFS AND FODDER

D. Tait, R. Hartmann, G. Haase, , M. Jelinski
Institut für Chemie und Technologie der Milch,
Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel, Kiel

Zusammenfassung

Dieser Bericht gibt einen Überblick über den Stand der Arbeiten der Leitstelle in Kiel zur Entwicklung und Weiterentwicklung von dringend benötigten Schnellverfahren für die Bestimmung von Radionukliden in Umwelt- und Nahrungsmittelproben. Die o.g. Analyseverfahren sind für die Durchführung gesetzlicher Überwachungsaufgaben im Falle eines Störfalls mit erhöhter Freisetzung von Radioaktivität erforderlich. Diese Überwachungsaufgaben sind wichtige Maßnahmen bei der schnellen Erstellung einer Übersicht über die radiologische Lage, bei der Abschätzung der Strahlenexposition der Menschen, und bei der Schaffung einer Grundlage für Empfehlungen eventuell erforderlicher Vorsorgemaßnahmen zur Minimierung der Strahlenexposition. Die Schnellmethoden werden zur Zeit für die Aufnahme in die Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt und zur Erfassung radioaktiver Emissionen aus kerntechnischen Anlagen (herausgegeben vom BMU) vorbereitet.

Summary

The paper reports on work of the guiding agency in Kiel on the development of urgently required fast methods for the determination of radionuclides in food and environmental samples. In the event of increased release of radioactivity, the measures mentioned in the title are demanded by German Legislation on the surveillance of the environment. The surveillance measures are important for rapidly obtaining an overview of the radiological situation, for estimating the radiation exposure of the public, and for creating a basis for recommendations on potentially necessary precautionary measures to minimize radiation exposure. The fast methods mentioned are in preparation for the compendium "Methods for surveillance of radioactivity in the environment and measuring the radioactive emissions of nuclear facilities". This compendium is edited by the Federal Ministry of the Environment, Nature Conservation and Reactor Safety.

1 Schnellmethode für die Überwachung des I-129 in Milch

Bei einem Stör- oder Unfall in einem Endlager für radioaktive Abfälle fordert die Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (Anhang C.2, Tabelle C.2.4, Programmpunkt 4) die Messung der Aktivitätskonzentration des I-129 in Rohmilchproben. Die Proben sollen bei allen Milcherzeugern in der Umgebung bis 5 km Entfernung genommen werden. Die erforderliche Nachweisgrenze beträgt 2 Bq/l. Im bestimmungsgemäßen Betrieb sollen Stichproben mit nachfolgender Auswertung zum halbjährlichen Training bei wechselnden Erzeugern genommen werden.

Die Aktivitätskonzentration des I-129 ($t_{1/2} 1,57 \cdot 10^7$ Jahre) in Milch ist zur Zeit sehr gering und beträgt wahrscheinlich weniger als 0,1 mBq/l. Zur Bestimmung solcher geringen Konzentrationen werden relativ spezielle und aufwendige Verfahren wie Neutronenaktivierungsanalyse und Beschleuniger-Massenspektrometrie benötigt. Jedoch solche Verfahren eignen sich nicht für die schnelle Bestimmung unter den Bedingungen eines Stör- oder Unfalls. Daher hat die Leitstelle an der Bundesforschungsanstalt für Ernährung und Lebensmittel ein schnelles Verfahren entwickelt, mit dem die erforderliche Nachweisgrenze in relativ kurzer Zeit erreicht werden.

Das Verfahren basiert auf der Messung der charakteristischen Gammalinie des Nuklids bei 39,6 keV mit einem sog. „Low-Level, Broad-Energy“-Gammaskpektrometer. Dieser Detektortyp weist eine besonders hohe Ansprechwahrscheinlichkeit für Photonen im Energiebereich 6 – 100 keV auf. Zur Optimierung der Nachweisgrenze und Minimierung der Messzeit ist es wichtig vor der Messung 1) das Iod in hoher chemischen Ausbeute von der Probe und von anderen Radionukliden abzutrennen, 2) ein Messpräparat mit einer günstigen Geometrie für die Messung herzustellen. Zu diesem Zweck wurde eine früher von der Leitstelle beschriebene Abtrennung weiter entwickelt und stark verbessert.

Das Iod geht hauptsächlich als das Iodion (I^-) in die Milch über. Deutlich weniger als 10 % des beim Melken in der Milch vorhandenen Iod ist gebunden und nicht durch Anionenaustauscher abzutrennen. Daher ist die Bestimmung der sehr flüchtigen Radioiodisotope in Milch viel einfacher, als die Bestimmung in anderen Medien wie Pflanzen oder Boden, die getrocknet und verascht werden müssen.

Unter den Voraussetzungen, dass die Milch frisch, frei von Verschmutzung und bakterieller Kontamination und der pH-Wert größer als 6,3 ist, wird das Iodion der Milch effizient mit dem festen Anionenaustauscher Dowex 1 X 8 (analytical grade, Cl^- Form, 20 – 50 Mesh, von Boehringer Ingelheim Bioproducts Partnership, Heidelberg) gebunden. Milchreste werden zuerst durch Waschen des Harzes mit verdünnter Lauge, dann mit Wasser entfernt. Das Iod wird quantitativ durch Elution mit einer wäßrigen 2 mol/l Natriumnitratlösung eluiert. Danach wird das Iod aus der Lösung auf einer sehr kleinen Menge (maximal 0,5 g) festem, mit Silberchlorid behandeltem Kieselgel sorbiert. Der Austausch des Chloridions im Silberchlorid durch Iod ist eine spezifische Reaktion des Iods. Das dadurch gebildete Silberiodid ist unlöslich und bleibt auf dem Kieselgel. Die kleine Menge Kieselgel wird dann auf einem Filter mit einem Durchmesser von etwa 2 cm als Messpräparat gesammelt. Die Emission des Iod-129 bei 39,6 keV kann daher in einer günstigen Messgeometrie direkt auf dem Gammaskpektrometer gemessen werden. Die Nachweisgrenze beträgt weniger als 0,5 Bq bei einer Messzeit von einer Stunde und beim Einsatz einer Milchmenge von 1,0 Liter. Somit wird das Verfahren den Anforderungen der REI gerecht.

Die chemische Ausbeute der Abtrennung kann mit Hilfe des Tracers I-125 ($t_{1/2} = 60,14$ Tage) bestimmt werden. Die gute Auflösung des Gammaskpektrometers ermöglicht die gleichzeitige und störungsfreie Messung der Gammalinie des I-125 bei 35,5 keV und des I-129 bei 39,6 keV in einem Messpräparat. (siehe Abb. 1). Die Werte für die chemische Ausbeute betragen mindestens 85 %. Anhang 1 fasst die Einzelheiten der radiochemischen Abtrennung des Iods aus 1 Liter Milchproben zusammen.

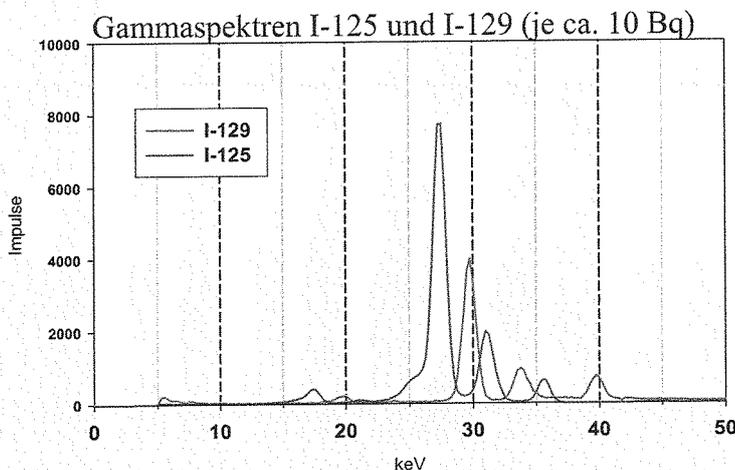


Abb.1: Spektren der Gamma- und Röntgenemissionen des I-125-Tracers sowie des I-129 (gemessen mit einem Low-Level-Broad-Energy Gammaskpektrometer und DSA 1000 der Fa. Canberra-Eurisys, rel. Efficiency etwa 50 %, FWHM bei 1330 keV 1,9 keV).

2 Die radiochemische Abtrennung von Thoriunukliden aus Pflanzen und Futtermitteln

Beim Stör- oder Unfall in einer Brennelementfabrik fordert die Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen in Anhang B „Brennelementfabriken“ die Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen der Isotopen des Thoriums in Pflanzen und Bewuchs (Weide-/Wiesenbewuchs – siehe Tabelle B3 und B4, Programmpunkte jeweils 3). Diese Maßnahme soll durch den Genehmigungsinhaber sowie eine unabhängige Messstelle durchgeführt werden. Die Proben sollen mindestens an 12 Probenahmeorten in der unmittelbaren Umgebung und ggfs. in Übereinstimmung mit den Festlegungen in den Sonderschutzplänen der Katastrophenschutzbehörden entnommen werden. Zu Trainingszwecken werden jährlich an wechselnden Probenahmeorten Stichproben mit nachfolgender Auswertung mit einer Nachweisgrenze von 5 mBq/kg Frischmasse (FM) genommen.

Die zu interessierenden Isotopen des Thoriums (Th-228, Th-230 und Th-232, siehe Tabelle 1) sind Alphastrahler und müssen vor der Alphamessung von der Probe abgetrennt werden. Die konventionellen Verfahren zur radiochemischen Abtrennung der Isotopen aus den o.g. Probenarten sind äußerst aufwendig und dauern etwa 1 – 2 Wochen. Die bereits in den Messanleitungen des BMU beschriebenen Verfahren für die Bestimmung der Thoriumisotopen in den Medien Lebensmitteln und Abwasser erweisen sich als unzuverlässig, wenn sie mit dem o.g. Medien benutzt wurden. Auch nach erheblichen Modifikationen schwankten die chemischen Ausbeuten stark und waren häufig so gering, dass

eine Alphamessung nicht möglich war. Daher wurde eine neues, schnelles und zuverlässigeres Verfahren entwickelt. Die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens wurde bei Heuproben sowie einer Reihe von Pflanzen und Futtermitteln überprüft.

Vor der Abtrennung wird die getrocknete Probe feingemahlen (bis Teilchengröße weniger als 0,25 mm) und in einer dünnen Schicht bei 600 °C verascht. 10 g dieser Asche wird mit halbkonzentrierter Salpetersäure bei mittlerem Druck (10 bar) in einem speziellen Labor-Mikrowellenofen extrahiert. Der Säureauszug wird in zwei Lösungen geteilt um eine Doppelprobe für die anschließende radiochemische Extraktion zu erhalten. Der Säureauszug wird filtriert und danach auf einen pH-Wert von etwa 11 gebracht. Der resultierende Niederschlag wird gesammelt, in verdünnter Salpetersäure gelöst, dann die Fällung bei einem pH-Wert von etwa 4,0 wiederholt. Nach der Auflösung in halbkonzentrierter Salpetersäure (7 mol/l) und Zugabe von Kaliumiodat und Cer(IV)ammoniumnitrat als Mitfällungsreagenz wird das Thorium als Thoriumiodat gefällt. Diese Fällung ist für Metallionen im Oxidationszustand IV, wie Thorium(IV) und Cer(IV), spezifisch. Das Thorium-/Ceriodat-Gemisch wird gesammelt und das Iodation mit Wasserstoffperoxid und Salpetersäure zerstört. Nach Reduktion des Ce(IV) zu Ce(III) wird das Thorium mit Hilfe des Anionenaustauscherharzes Dowex 1 X 8 effizient abgetrennt. Das Thorium wird mit 9 mol/l Salzsäure aus dem festen Anionenaustauscher eluiert. Nach einer Feinreinigung mit einer kleinen TEVA-Säule der Fa. Eichrome Europe (Bruz, Frankreich) werden das Thorium durch Elektrodeposition auf einem Edelstahlplättchen für die Alphaspektrometrie abgeschieden. Fließschema 1 zeigt eine Übersicht der gesamten Prozedur.

Zur Überprüfung der Richtigkeit der mit diesem Verfahren erzielten Ergebnisse wurden acht Proben eines Bodens analysiert, der bereits im Rahmen eines Ringversuchs sorgfältig untersucht wurde. Die in Tabelle 2 gezeigten Analysenwerte stimmen mit den Ergebnissen im Ringversuch gut überein. Die Th-Ausbeuten, ermittelt mit Hilfe des Tracers Th-229, schwankten bei diesen acht Versuchen von 26 – 77 % mit einem Mittelwert von 49 %. Die Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse von Analysen verschiedener Heu- und Maisproben aus unterschiedlichen Probenentnahmeorten in Deutschland. Die Aktivitätskonzentrationen liegen im Bereich etwa 40 bis mehr als 4 000 mBq / kg Trockenmasse und widerspiegeln die starke Schwankungsbreite des natürlichen Thoriums und Urans im Boden. Auch bei diesen Probenarten schwanken die durch den Tracer Th-229 bestimmten chemischen Ausbeuten zwischen etwa 20 und 80 %. Die Ursache dieser starken Schwankung wird weiterhin untersucht. Die Begründung könnte in den unterschiedlichen Standzeiten von Probenlösungen bei einigen Arbeitsschritten liegen, da längere Standzeiten die Kolloidbildung und Oberflächensorptionseffekte und dadurch den Verlust von Thoriumnukliden begünstigen würden. Jedoch die Ausbeuten waren in allen Fällen ausreichend und ermöglichten eine Messung der Probe mit gut aufgelösten Nuklidlinien in den Alphaspektren in weniger als 5 Tagen Messzeit. Die relativ gute Wiederholbarkeit der Einzelwerte bei der Mehrfachbestimmung der Th-Nuklide in allen Proben (siehe Tabelle 2 und die kleinen Streubreiten in der Tabelle 3) weist auf die Effektivität des Th-229-Zusatzes für die Bestimmung der Thoriumausbeute hin. Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Aktivitätskonzentrationen des Th-232, Th-228 und des Th-230 in jeder Probe. Dies ergibt sich aus der unterschiedlichen Herkunft der Nuklide sowie Störungen des radioaktiven Gleichgewichts infolge der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der Mutternukliden (siehe Tabelle 1).

Die Abtrennung des Thoriums aus der Probenasche dauert etwa 1,5 Tage bei relativ geringem Arbeitsaufwand, so dass mehrere Proben (2 – 4) gleichzeitig behandelt werden können. Daher wird eine entsprechende Vorschrift für die Aufnahme in den Messanleitungen des BMU vorbereitet.

Tabelle 1: Quellen, Halbwertszeiten und α -Energien der zu interessierenden Thoriumnuklide

Nuklid	Quelle	Halbwertszeit (Jahre)	α -Energie (MeV)
Th-232	nat. Th	$1,4 \cdot 10^{10}$	4,01; -----
Th-228	Th-232 > Ra-228 > Ac-228 >	1,9	5,42; 5,34
Th-230	nat. U-238	$8,0 \cdot 10^4$	4,69; 4,62
Th-229	Tracer	$7,3 \cdot 10^3$	4,85; 4,90

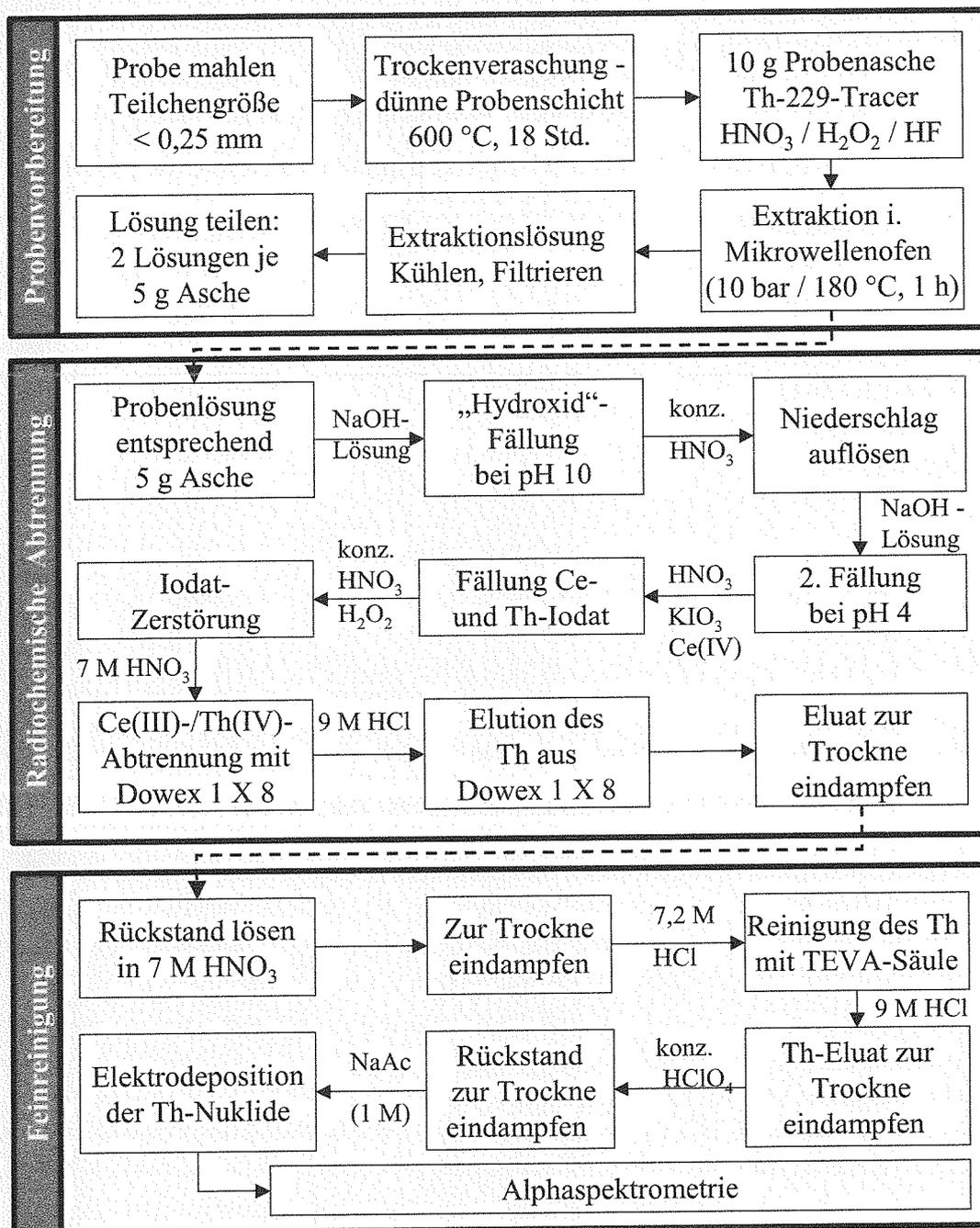


Abb. 2: Fließschema zur Thoriumanalytik

Tabelle 2: Prüfung des Verfahrens: Die Ergebnisse von acht Analysen eines Ringversuchsbodens mit diesem Verfahren und die Ergebnisse des damaligen Ringversuchs (RV 1996, Leitstelle Kiel)

Nuklid	Mittelwert der Labormittelwerte ± 2 Standardabweichungen im Ringversuch	Datensätze im Ringversuch	Mittelwert von 8 Analysen ± 2 Standardabweichungen
	Bq / kg TM		Bq / kg TM
Th-232	23,4 ± 3,4	18	20,6 ± 1,1
Th-228	23,0 ± 4,2	8	21,7 ± 1,5

Tabelle 3: Th-229 Ausbeuten sowie die Mittelwerte und Streubereiche der Einzelwerte (in Klammern) der Aktivitätskonzentrationen (mBq / kg TM) von Th-Nukliden in Heu und Mais

Ort	Schaedtбек	Cismarfelde	Brunswick	Dörpstedt	Gettorf
Probenart	Heu	Heu	Heu	Mais	Mais
Anzahl der Analysen	2	4	3	2	2
mBq / kg TM ¹⁾ :					
Th-232	477 (18)	36 (2)	164 (6)	3766 (300)	576 (12)
Th-228	882 (55)	419 (28)	672 (25)	4241 (260)	1041 (8)
Th-230	518 (45)	60 (18)	184 (34)	4179 (346)	732 (2)
Th-229-Ausbeute (%)	21 – 32	19 – 79	35 - 39	41 / 48	17 / 60

3 Die Bestimmung von Strontiumradionukliden in Futter- und Nahrungsmitteln

Wegen der hohen Ausbeute bei der Kernspaltung, der Halbwertszeit von 28,5 Jahren, des effizienten Transfers in den Pflanzen und Nahrungsmitteln, sowie des calcium-ähnlichen metabolischen Verhaltens im menschlichen Körper ist das Strontium-90 eines der radiologisch wichtigsten Radionuklide, die nach einem Stör- oder Unfall bei einer kerntechnischer Anlage oder bei einer nuklearen Explosion freigesetzt werden kann. Der frische Fallout kann anfangs auch Sr-89 ($t_{1/2} = 50,5$ Tage) in viel höheren Aktivitätskonzentrationen als die des Sr-90 enthalten. Daher ist die Messung dieser Radionuklide in Pflanzen, Futtermitteln und Nahrungsmitteln eine wichtige Maßnahme in den Messprogrammen des Bundes zum vorsorgenden Schutz der Bevölkerung vor Strahlenbelastung.

Sr-89 und Sr-90 sind reine Betastrahler und müssen vor der Messung von der Probe abgetrennt werden. Die in den „Messanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt“ beschriebenen Verfahren für diese Probenarten sind für den o.g. Zweck ungeeignet. Die Abtrennungsvorgänge sind entweder relativ zeitaufwendig und arbeitsintensiv mit einer Analysedauer von Wochen, oder sie werden von anderen möglicherweise vorhandenen Radionukliden gestört. Eine schnelle und effiziente Abtrennungsvorgang, die für eine Vielzahl unterschiedlicher Probenarten anwendbar ist, wird dringend benötigt.

Daher wurde ein früher von der Leitstelle erarbeitetes Verfahren für die schnelle und effiziente Abtrennung des Strontiums aus der Milchasche weiter entwickelt und an unterschiedlichen Pflanzen-, Futtermittel- und Nahrungsmittelaschen geprüft. Die Probe wird feingemahlen (weniger als 0,25 mm Teilchengröße) und in einer dünnen Schicht bei 600 °C verascht. Die radiochemische Abtrennung basiert auf der spezifischen Extraktion des Strontiums aus einem Salpetersäureauszug der Probenasche mit einer Chloroformlösung des Kronenethers Dicyclohexyl-18-Krone-6. Nach der Rückextraktion des Sr in die wässrige Phase bei pH-Wert 5 werden Spuren von Verunreinigungen mit Hilfe einer speziellen Form des Mangandioxids entfernt. Das Messpräparat wird durch Fällung des Strontiumcarbonats hergestellt. Zur nuklidspezifischen Messung wird Flüssigkeitsszintillationsspektrometrie in verschiedenen Messfenstern, wie bereits in den Messanleitungen beschrieben, durchgeführt.

Die Einzelheiten des Verfahrens sind in der vorläufigen Arbeitsvorschrift im Anhang 2 beschrieben.

Die Strontiumausbeuten wurden mit dem gammaemittierenden Tracer Sr-85 für verschiedene Probenarten geprüft (siehe Tabelle 4). Die Werte sind gut wiederholbar und deutlich größer als 75 %. Die Qualität des Meßpräparats für die Szintillationsmessung des Sr-90 ist einwandfrei. Mindestens 6 Proben können von einer Laborkraft in etwa 6 Stunden bearbeitet werden. Zur weiteren Validierung der Methode wurde Sr-90 in Proben der im Ringversuch 2006 analysierten Babynahrung bestimmt. Beim Ringversuch wurde einen Mittelwert der Labormittelwerte (ohne Ausreißer) von 73,8 Bq/kg FM mit einer Standardabweichung von 4,6 Bq/kg FM gefunden. Die Physikalische –Technische Bundesanstalt bestimmte einen Referenzwert von 74,0 mit einem Mittelwert der Abweichungen von 3,7 Bq/kg FM. Der Mittelwert von 6 Analysen der Probe mit diesem Verfahren beträgt 76,3 mit einer Standardabweichung von 3,0 Bq/kg FM. Weitere Validierungsversuche mit anderen Probenarten werden zur Zeit durchgeführt.

Tabelle 4: Mittelwerte und Schwankungsbreiten (in Klammern) der Ausbeuten nach radiochemischer Abtrennung des zugesetzten Sr-85-Tracers aus vers. Probenarten (je 5 g Asche).

Probenart	Probenanzahl	Sr-Ausbeuten (%)
Heu	6	82 (80 – 87)
Klee	2	75 (70 – 80)
Mais	2	75 (74 – 76)
Vollkornroggenschrot	2	82 (80 – 84)
Kindernahrung	5	88 (80 – 99)
Gesamtnahrung	2	82 (80 – 83)

Anhang 1: Prozedur für die Abtrennung des Iod-129 aus 1 Liter flüssiger Milch.

1. Der pH-Wert der Rohmilch (weniger als ein halber Tag alt und frei von Schmutz und Zeichen einer starken bakteriellen Belastung) prüfen und ggf den Wert von etwa 7,0 einstellen.
2. Die Milch sofort konservieren durch Zugabe von 0,5 ml einer 5 %-igen wässrigen Lösung des Natriumazids pro Liter Milch. Danach I-125 Ausbeute-Tracer (max. 10 Bq) zugeben.
3. Die Milch bei 60 °C (± 5 °C) 20 Minuten mit einem Ultraturax Laborschnellrührer bei 20 000 Umdrehungen pro Minute homogenisieren. Danach auf 20 - 25 °C abkühlen und die radiochemische Abtrennung sofort durchführen.
4. Ein Liter der konservierten und homogenisierten Milch durch 5 – 6 ml des Anionenaustauschers in einer Glassäule (Innendurchmesser etwa 8 mm, mit Reservoir) bei 4 – 6 ml /Minute eluieren. Die Milch verwerfen.
5. Das Harz mit mindestens 5 Säulenvolumen 0,1 Mol/l wässriger Natronlauge dann 10 Säulenvolumen dest. Wasser waschen. Sämtliche Eluate verwerfen.
6. Das Harz mit 100 ml einer wässriger 2 Mol/l Natriumnitratlösung eluieren. Die ersten 5 ml des Eluats verwerfen und der Rest sammeln. Das Harz verwerfen.
7. Das Eluat (etwa 90 – 95 ml Natriumnitratlösung) mindestens 2 Stunden mit 0,5 g AgCl-behandeltem Kieselgel (Kieselgel 100, WTR, Darmstadt) rühren. Das Kieselgel soll etwa 0,5 bis 1 mg Silber enthalten.
8. Das Kieselgel sammeln, mit dest. Wasser waschen, und in ein kleinen Behälter (z.B. ein Szintillationsvial) für die Gammaskopie überführen.

Anhang 2: Vorschrift für die radiochemische Abtrennung des Strontiums aus Pflanzen und Nahrungsmitteln.

1. Herstellung der Probenasche: Die Qualität der Probenasche ist für die chemische Ausbeute des Sr bei der Abtrennung entscheidend. Die folgende Prozedur hat sich bewährt: Das getrocknete Probenmaterial wird auf eine Teilchengröße kleiner als 0,25mm feingemahlen. Die feingemahlene Probe wird in geringer Schichtdicke in einer Quarzschale (z.B. etwa 45 g auf einer Fläche von etwa 350 cm²) verteilt und bei 600°C für mindestens 18 Stunden verascht. Gegebenfalls wird die Asche durchmischt und die Veraschung wiederholt.

2. Säureauszug der Asche: Die Probenasche (5 g) mit 30 ml 6 mol / l Salpetersäure 2 Minuten kochen. Das Gemisch in ein Zentrifugenglas überführen und 5 Minuten bei 3 000 Umdrehungen pro Minute zentrifugieren. Den Überstand sammeln z.B. durch Dekantieren in ein weiteres Zentrifugenglas. Die Asche aus dem ersten Zentrifugenglas mit einer zweiten 30 ml Portion Salpetersäure mit 1 mg Strontiumträger umrühren und kurz kochen. Nach dem Zentrifugieren wird der Überstand mit dem ersten Säureauszug vereint und die Lösung auf etwa 20 – 25 °C gekühlt. Falls sich Kristalle im gekühlten Säureauszug bilden, werden diese durch Filtrieren oder Zentrifugieren entfernt. (Die Kristalle enthalten kein Strontium).

3. Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Dicyclohexyl-18-krone-6: Drei 250 ml-Scheidetrichter (1, 2 und 3) übereinander anordnen (1 oben, 2 mittig, 3 unten). Die vereinten, gekühlten Säureauszüge zu 75 ml einer 0,01mol/l DC-18-Krone-6 Lösung in Chloroform¹⁾ in Scheidetrichter 1 geben. Das Gemisch 2 Minuten schütteln. Nach der Phasentrennung das Chloroform (die untere Phase) in Scheidetrichter 2 überführen. 25ml 6 mol/l Salpetersäure zugeben und ca. 10 s schütteln. Die strontiumhaltige Chloroformlösung (untere Phase) in Scheidetrichter 3 überführen. Das Sr in die wässrige Phase durch 2 Minuten Schütteln mit 50 ml wässriger Pufferlösung (pH Wert 4,5, aus 0,05 mol / l Natriumacetat in 0,05 mol / l Essigsäure) zurückextrahieren. Die jetzt strontiumfreie Chloroformlösung zur salpetersauren Probenlösung zusammen mit 2 mg Sr-Träger in Scheidetrichter 1 zurückführen. Die obere, strontiumhaltige Pufferlösung in einem 300 ml Erlenmeyerkolben sammeln und aufbewahren. Die Extraktionsserie wird noch 2 mal wiederholt. Wie bei der zweiten Serie oben wird auch bei der dritten Extraktionsserie 2 mg Sr-Träger zur salpetersauren Probenlösung gegeben. Es wird immer dieselbe Chloroformlösung benutzt. Zu Scheidetrichter 3 werden jedoch immer frische Portionen der Pufferlösung zugegeben. Diese Portionen werden nach der Rückextraktion im 300 ml Erlenmeyerkolben oben vereint. Die 6 mol / l Salpetersäure Waschlösung in Scheidetrichter 2 wird nicht ausgewechselt.

4. Reinigung mit Mangandioxid: Der pH-Wert der vereinten Pufferlösungen wird geprüft und gegebenenfalls durch Zugabe von wässriger Natriumhydroxidlösung auf den Wert 4,5 gebracht. Danach wird 0,1 g Manganoxyd (gefällt, aktiv von Merck) zugegeben und das Gemisch 30 Minuten mit Hilfe eines Magnetrührers stark gerührt. Nach dem Zentrifugieren (5 Minuten bei 3 000 Umdrehungen pro Minute) wird der Überstand dekantiert und durch einen Kunststofffilter (z.B. aus Celluloseacetat oder -nitrat) der Porengröße 0,45 µm mit Hilfe der Hahn'schen Nutsche filtriert. Dadurch werden Reste des Mangandioxids entfernt. Bei Filtern mit einem Durchmesser von mindestens 47 mm kann auf das vorherige Zentrifugieren verzichtet werden – die Lösung kann durch solche großen Filter mit ausreichender Geschwindigkeit gesaugt werden. Das gesamte Mangandioxid wird auf das Filterplättchen gebracht und mit 15 mg Sr-Träger (5 mg Sr / ml in dest. Wasser – die Lösung muss neutral sein) und dann mit etwas Wasser gewaschen. Das Filtrat und die Waschungen sammeln und vereinen. Das Filterplättchen mit dem Mangandioxid verwerfen.

5. Carbonatfällung: Das Filtrat wird durch Zugabe von 10 mol / l Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von ca. 12 gebracht, mit ca. 3,0 g Ammoniumcarbaminat versetzt²⁾ und einige Minuten (ohne

Abdeckung) ins siedende Wasserbad gestellt. Nach ca. 10 Minuten wird der pH-Wert überprüft und ggf. auf etwa 11,5 eingestellt. Zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks und zur optimalen Koagulierung und Sedimentierung des Niederschlags wird weitere 50 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Strontiumcarbonat auf einem Kunststofffilter (Porengröße 0,45 µm, Durchmesser etwa 2 cm) mit Hilfe der Hahn'schen Nutsche gesammelt. Der Niederschlag auf dem Filter mit etwas dest. Wasser dann mit einer Mischung aus 3 Teilen Methanol und 2 Teilen dest. Wasser gewaschen.

Der Niederschlag kann entweder mit dem Proportionalzählrohr oder nach der Auflösung in einem Szintillationscocktail mit Hilfe eines Low-Level-Flüssigkeitsszintillationszählers gemessen werden. Im letzteren Fall wird nach der Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen Sr-90 und dem Tochternuklid Y-90 (14 Tage) die Nettozählrate im Fenster 350 – 1000 keV gemessen. Dieses Fenster enthält keine signifikanten Beiträge vom Sr-85-Ausbeutetracer. Die Aktivität wird durch direkten Vergleich der Nettozählrate der Probe mit der Nettozählrate eines Sr-90/Y-90-Standards berechnet. Der Standard muss unter den gleichen Bedingungen (Cocktailmischung, Vial, Quenchfaktor) wie die Probe gemessen werden.

6. Auflösung in Szintillationscocktail: Der Niederschlag und der Filter werden in ein Szintillationsfläschchen aus kaliumarmem Glas überführt. 2,0 ml einer wässrigen 12,5 %-igen Toluolsulfonsäurelösung mit 10 mg Y-Träger zugeben. (Der Y-Träger vermindert Sorptionseffekte der Sr-90-Tochters Y-90 z.B. auf der Wandung des Vials). Nach der Auflösung des Niederschlags 19,0 ml Instant-Scint-Gel- Plus zugeben, die Mischung kräftig schütteln dann stehen lassen. Nach etwa 10 Minuten bildet sich eine klare, homogene und dauerhaft stabile Emulsion.

¹⁾ Das Chloroform wurde vorher mit 25 ml 6 mol / l Salpetersäure in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt und abgetrennt.

²⁾ Die Menge des Ammoniumcarbaminats ist auf das Volumen der Lösung bezogen. 3,0 g reicht für ein Volumen von 150 ml aus.