

**Verfahren zur alphaspektrometrischen
Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen
von Plutonium, Americium und Curium
in Meerwasser**

D- α -SPEKT-MWASS-01

Bearbeiter:

I. Goroncy

A. Meyer

J. Herrmann

S. Schmied

Leitstelle für Meerwasser, Meeresschwebstoff und -sediment

Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Plutonium, Americium und Curium in Meerwasser

1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Plutoniumisotopen und anderen Transuranen in Meerwasser oberhalb von $2,5 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ nach dem Strahlenschutzgesetz (StrlSchG) im IMIS-Routine-messprogramm.

2 Probeentnahme

Zu Details der Probeentnahme wird auf das Verfahren D-Cs-MWASS-01 verwiesen.

Das übliche Volumen des entnommenen Meerwassers beträgt 100 l. Wird mit der Analyse der Probe bereits auf See begonnen, muss das Meerwasser nicht angesäuert werden. Ansonsten erfolgt die Abfüllung der Probe auf See direkt in Behälter, in denen 3 ml konzentrierte Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) pro Liter Meerwasser vorgelegt wurde, um die Adsorption von Transuranen an den Behälterwänden zu vermeiden.

Anmerkung:

Bei Meerwasserproben, die nicht angesäuert, sondern bei dem pH-Wert des Meerwassers von acht aufbewahrt werden, ist eine quantitative Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Plutonium nicht mehr gegeben.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Das Verfahren ist für Probenvolumina von 80 l bis 200 l ausgelegt; üblicherweise wird ein Probenvolumen von 100 l eingesetzt.

Plutonium, Americium und Curium werden zusammen mit den zugesetzten Tracer Pu-242 und Am-243, die als interner Standard zur Ausbeutebestimmung dienen, an Eisenhydroxid mitgefällt.

Anschließend wird Plutonium von Americium und Curium mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Diisooctylhydrogenphosphat in n-Heptan (HDEHP) getrennt. Nach Rückextraktion des Plutoniums werden weitere Verunreinigungen über Ionenaustausch an AG 1X8 entfernt.

Americium und Curium werden durch eine weitere Flüssig-Flüssig-Extraktionen mit Dibutyl-N,N-diethylcarbamyolphosphonat (DDCP) gereinigt. Nach der Rückextraktion mit Xylol werden weitere Verunreinigungen über Ionenaustausch an AG 1X4 entfernt.

Die abgetrennten Radionuklide werden mittels Elektrodeposition auf Edelstahlplättchen abgeschieden, und deren Aktivitäten mit einem Oberflächensperrschichtdetektor alphaspektrometrisch bestimmt.

3.2 Probenvorbereitung

Die Meerwasserprobe wird in einen 100-l- oder 200-l-Kunststoffbehälter gefüllt und das abgelesene Volumen notiert.

3.3 Radiochemische Trennung

Abbildung 1 zeigt schematisch den radiochemischen Trennungsgang, der im Weiteren detailliert beschrieben wird.

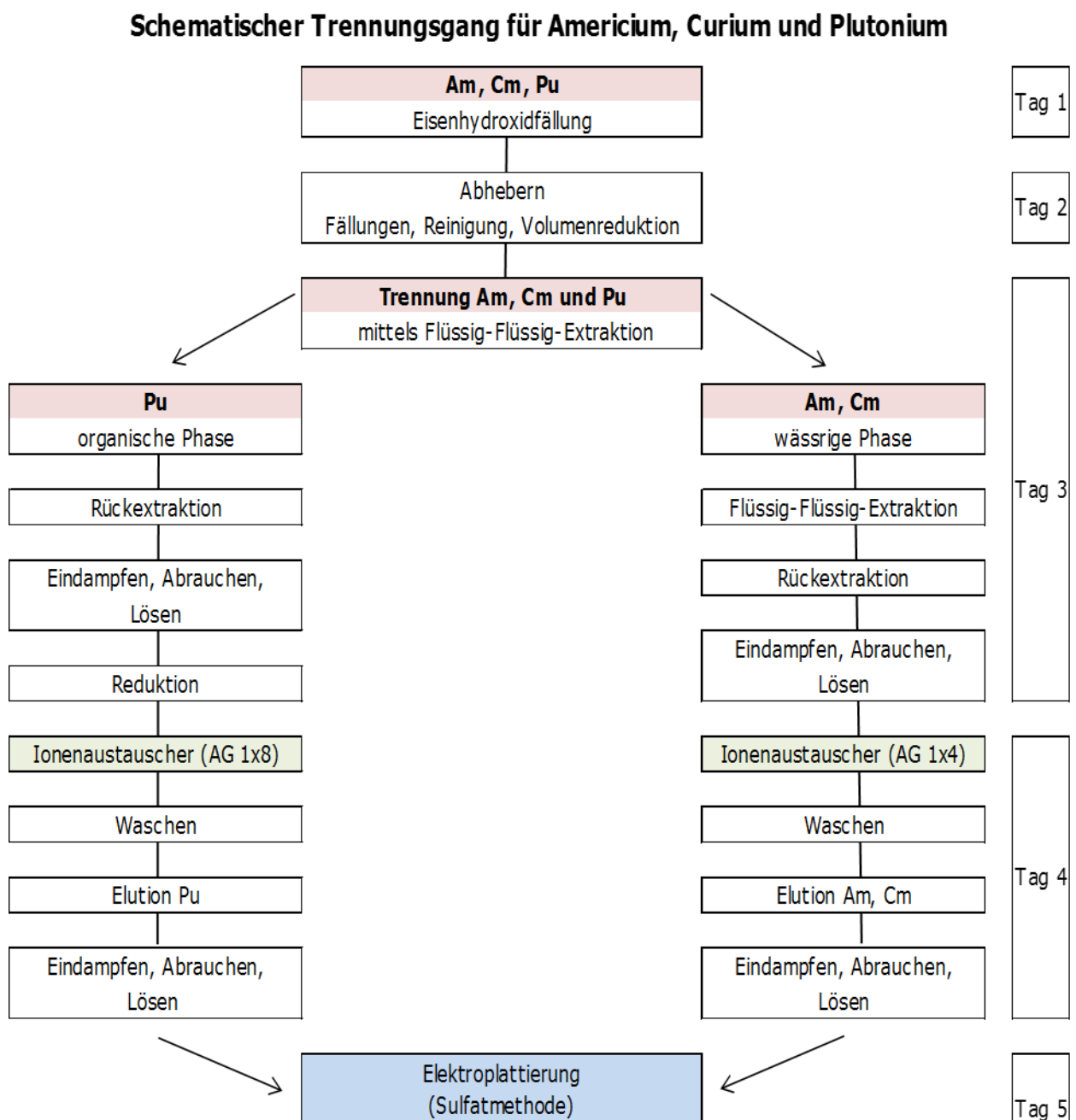


Abb. 1: Schematische Darstellung des radiochemischen Trennungsgangs

3.3.1 Abtrennung von der Matrix mittels Eisenhydroxidfällung

3.3.1.1 Die Probe wird mit einem Rührmotor mit Propellerrührer gerührt. Unter Rühren werden 20 ml Eisen(III)-chloridlösung (1 g Fe^{3+}) zugegeben.

3.3.1.2 Anschließend werden zur Ausbeutebestimmung bekannte, auf nationale Primärnormale rückführbare Aktivitäten von etwa 17 mBq bis 34 mBq der radioaktiven Tracer Pu-242 und Am-243 zugegeben und die Lösung für weitere 10 min gut durchmischt.

Anmerkung:

Die Traceraktivitäten sollen den erwarteten Aktivitäten der zu bestimmenden Radionuklide entsprechen.

3.3.1.3 Mit konzentriertem Ammoniak ($13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wird ein pH-Wert von 9,2 bis 9,7 zur Fällung des Eisens als Hydroxid eingestellt. Plutonium sowie Americium und Curium fallen mit dem Eisenhydroxidniederschlag aus. Die Lösung wird über Nacht stehen gelassen wird.

Anmerkung:

Wird die Analyse auf See durchgeführt, verringert sich die Standzeit auf vier bis sechs Stunden.

3.3.1.4 Die überstehende Lösung wird bis auf etwa 4 l abgehebert.

3.3.1.5 Der Niederschlag wird in ein 5-l-Becherglas abgelassen. Der noch an den Innenwänden des Kunststoffbehälters anhaftende Niederschlag wird mit Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in das Becherglas gespült. Schließlich wird mit destilliertem Wasser in das Becherglas nachgespült.

Anmerkung:

Falls sich der Hydroxidniederschlag im Becherglas nicht vollständig gelöst hat, wird solange Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben, bis dieser vollständig gelöst ist.

3.3.1.6 Die Lösung wird erneut mit konzentriertem Ammoniak ($13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert zwischen 9,2 und 9,7 eingestellt. Dabei fällt erneut Eisenhydroxid aus.

3.3.1.7 Nach Absetzen des Niederschlags wird die überstehende Lösung so weit wie möglich ohne Verlust an Niederschlag, z. B. mit einer Wasserstrahlpumpe, abgesaugt.

Anmerkung:

Auf See wird dieser Niederschlag zur Lagerung und für den Transport mit möglichst wenig Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in eine 1-l-Glasflasche überführt. Das Becherglas wird mit Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und destilliertem Wasser in die Glasflasche nachgespült. Der Niederschlag muss vollständig gelöst vorliegen, ansonsten muss weitere Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben werden. Alle weiteren Analysenschritte erfolgen an Land.

3.3.1.8 Der Niederschlag aus Schritt 3.3.1.7 wird mit möglichst wenig Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst. Diese Lösung bzw. die Lösung aus der 1-l-Glasflasche wird über einen Büchnertrichter kombiniert mit einem Wittschen Topf in ein 1-l-Becherglas filtriert, um eventuell in der Lösung verbliebene Schwebstoffe zu entfernen.

3.3.1.9 Die filtrierte Lösung wird mit konzentriertem Ammoniak ($13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert zwischen 9,2 und 9,7 eingestellt, so dass Eisenhydroxid erneut ausfällt.

3.3.1.10 Nachdem sich erkennbar Niederschlag abgesetzt hat, wird die überstehende klare Lösung möglichst ohne Verlust an Niederschlag abgesaugt.

3.3.1.11 Die im Becherglas verbliebene Suspension wird in Zentrifugengefäße überführt und bis zur vollständigen Trennung bei etwa dem 1510fachen der Erdbeschleunigung (1510 g) drei Minuten lang zentrifugiert.

Anmerkung:

Falls die Zentrifuge nur Umdrehungen pro Minute anzeigt, muss in der Bedienungsanleitung für die Zentrifuge/Rotor nachgesehen werden.

3.3.1.12 Das Becherglas wird mit wenig Salpetersäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gespült. Die Spüllösung wird aufgehoben.

3.3.1.13 Die über dem zentrifugierten Niederschlag stehende Lösung wird abgesaugt und verworfen.

3.3.1.14 Der Niederschlag wird mit der Spüllösung aus Schritt 3.3.1.12 unter Schwenken vollständig gelöst; bei Bedarf wird weitere Salpetersäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben.

3.3.1.15 Die Lösung wird verlustfrei in ein 250-ml-Becherglas überführt, wobei das Zentrifugengefäß mit Salpetersäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) nachgespült wird. Das Gesamtvolumen der Lösung sollte bei 100 ml liegen.

3.3.1.16 Die Lösung wird auf einer Heizplatte auf ein Volumen von etwa 50 ml eingedampft und nach Abschnitt 3.3.2 weiterbehandelt.

Anmerkung:

Durch das Einengen der Lösung auf ca. 50 ml wird die in Schritt 3.3.2.1 beschriebene Einstellung der Salpeterkonzentration erleichtert, da die Salpeterkonzentration in der eingedampften Lösung bereits in der Nähe der gewünschten Konzentration liegt.

3.3.2 Abtrennung des Plutoniums

3.3.2.1 Die Salpetersäurekonzentration der Lösung muss zwischen $7,4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ und $7,6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ liegen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt auf folgende Weise:

- Es werden 0,5 ml der Lösung aus Schritt 3.3.1.16 in ein 100 ml-Becherglas gegeben und etwa 20 ml destilliertes Wasser hinzugefügt.
- Zur Lösung werden wenigen Tropfen Methylrot gegeben, bis eine deutliche Pinkfärbung zu erkennen ist.
- Die pinkfarbene Lösung wird mit Natronlauge ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bis zum Farbumschlag nach orangegelb titriert.
- Über das verbrauchte Volumen an Natronlauge bei der Titration wird die Salpetersäurekonzentration mit Gleichung (1) berechnet:

$$c_{\text{HNO}_3} = c_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Lösung}}} \quad (1)$$

Anmerkung:

Liegt die Säurekonzentration der Lösung nicht im gewünschten Bereich, muss noch einmal konzentrierte Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) oder destilliertes Wasser zugegeben und die Ermittlung der Säurekonzentration wiederholt werden.

3.3.2.2 Die Lösung wird dann in einen 250-ml-Scheidetrichter überführt. Das Becherglas wird mit wenig Salpetersäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gespült und die Spüllösung ebenfalls in den Scheidetrichter überführt.

3.3.2.3 Anschließend werden 25 ml HDEHP-Lösung ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in den Scheidetrichter gegeben.

3.3.2.4 Der Scheidetrichter wird mindestens zwei Minuten lang geschüttelt. Nach der Phasentrennung befindet sich das Plutonium in der oberen, organischen Phase.

3.3.2.5 Die untere, wässrige Phase wird in ein 250-ml-Becherglas abgelassen und, falls eine Americium/Curium-Bestimmung gemäß Abschnitt 3.3.3 durchgeführt werden soll, aufbewahrt.

3.3.2.6 Die organische Phase wird zweimal mit jeweils 25 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) mindestens zwei Minuten lang gewaschen. Die wässrigen Phasen werden jeweils verworfen.

3.3.2.7 Die Rückextraktion des Plutoniums aus der organischen in die wässrige Phase erfolgt durch mindestens zweiminütiges Schütteln mit der frisch angesetzten Ammoniumiodid-Salzsäure-Lösung (1:9). Dabei färbt sich die organische Phase dunkelbraun.

3.3.2.8 Die untere, wässrige Phase wird in ein 100-ml-Becherglas abgelassen und unter Zugabe von wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bis zur Trockne eingedampft.

3.3.2.9 Der trockene Rückstand wird nochmals mit jeweils 1 ml bis 5 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und konzentrierter Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) im selben Volumenverhältnis abgeraucht.

Anmerkung:

Die Volumina der Salz- und Salpetersäure richten sich nach der Masse des Rückstands.

3.3.2.10 Anschließend werden 20 ml Salpetersäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zum Rückstand gegeben, und die Suspension wird bis zur vollständigen Auflösung des Rückstands auf einer Heizplatte gelinde erwärmt.

3.3.2.11 Nach Abkühlen der Lösung werden 200 mg bis 300 mg Natriumnitrit portionsweise zugegeben. Die Lösung wird über Nacht stehengelassen.

Anmerkung:

Bei der Zugabe von Natriumnitrit können heftige Reaktionen unter Bildung von Stickoxiden auftreten.

3.3.2.12 Die Lösung wird auf eine nach Abschnitt 7.4.1 vorkonditionierte Säule gegeben, wobei das Plutonium am Ionenaustauscher adsorbiert wird. Die durchgelaufene Lösung wird verworfen.

Anmerkung:

Die Fließgeschwindigkeit ergibt sich automatisch durch den Aufbau und wird nicht reguliert.

3.3.2.13 Der Austauscher wird nacheinander mit 40 ml Salpetersäure ($8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 20 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und mit 60 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gespült. Die Spüllösungen werden verworfen. Zwischen den einzelnen Spülvorgängen darf der Austauscher nicht trockenfallen.

3.3.2.14 Die Elution von Plutonium erfolgt nacheinander mit der frisch angesetzten Ammoniumiodid-Salzsäure-Lösung (1:18) sowie 20 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in ein 100-ml-Becherglas.

3.3.2.15 Das Eluat wird auf einer Heizplatte bis fast zur Trockene eingedampft.

3.3.2.16 Zum feuchten Rückstand werden wenige Tropfen konzentrierter Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben, um das enthaltene Iodid zu Iod zu oxidieren. Der Rückstand wird nun bis zur Trockene eingengt, wobei sich das Iod verflüchtigt.

3.3.2.17 Der trockene Rückstand wird mit jeweils 1 ml bis 5 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und konzentrierter Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) im selben Volumenverhältnis versetzt und wiederum abgeraucht, um die Ammoniumsalze zu zerstören.

Anmerkung:

Es soll nach diesem Nassveraschungsschritt kein kristalliner Rückstand mehr sichtbar sein.

3.3.2.18 Anschließend werden 1 ml bis 5 ml konzentrierte Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in das Becherglas gegeben. Die Lösung wird auf einer Heizplatte vorsichtig bis zur Trockene eingengt.

3.3.2.19 Die weitere Aufarbeitung erfolgt gemäß Abschnitt 3.4.

3.3.3 Abtrennung des Americiums und Curiums

3.3.3.1 Die wässrige Phase aus Schritt 3.3.2.5 wird auf einer Heizplatte auf die Hälfte ihres Volumens eingedampft.

Anmerkung:

Dabei kann sich ein weißer Niederschlag aus schlecht löslichen Calcium- und Strontiumsalzen sowie aus Silikaten bilden, der bei den weiteren Arbeitsschritten nicht stört.

3.3.3.2 Die Salpetersäurekonzentration der Lösung soll bei etwa $12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ liegen. Diese wird gemäß Schritt 3.3.2.1 überprüft und gegebenenfalls entsprechend eingestellt.

3.3.3.3 Die Lösung wird in einen 250-ml-Scheidetrichter überführt. Das Becherglas wird mit etwas Salpetersäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gespült und die Spüllösung ebenfalls in den Scheidetrichter überführt.

3.3.3.4 Es werden 10 ml DDCP-Lösung ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in den 250-ml-Scheidetrichter gegeben und die Lösung mindestens zwei Minuten lang unter Schütteln extrahiert. Es bilden sich in diesem Fall drei Phasen.

3.3.3.5 Die untere, wässrige Phase wird verworfen.

3.3.3.6 Die verbliebenen Phasen werden zweimal mit jeweils 20 ml Salpetersäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) mindestens zwei Minuten lang gewaschen. Dabei wird jeweils die untere, wässrige Phase verworfen.

3.3.3.7 Danach werden 5 ml Xylol und weitere 20 ml Salpetersäure ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in den Scheidetrichter gegeben. Americium und Curium werden durch mindestens zweiminütiges Schütteln in die untere Phase extrahiert.

Anmerkung:

Dabei werden enthaltenes Thorium und Eisen ebenfalls mitextrahiert.

3.3.3.8 Die untere, wässrige Phase wird in ein 100-ml-Becherglas abgelassen. Die Lösung wird auf einer Heizplatte bis zur Trockene eingedampft, wobei braune Blasen entstehen.

Anmerkung:

Das Becherglas mit dem eingedampften Rückstand muss von der Heizplatte genommen werden, bevor sich der Rückstand schwarz verfärbt. Andernfalls muss mit sehr hohen Ausbeuteverlusten gerechnet werden. Diese Anmerkung bezieht sich auch auf den Schritt 3.3.3.9.

3.3.3.9 Zum Rückstand wird 1 ml konzentrierte Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben und nochmals gelinde bis zur Trockene abgeraucht.

3.3.3.10 Anschließend wird der Rückstand in einem 20 ml Methanol-Salpetersäure-Lösung (1:14,6) aufgenommen.

3.3.3.11 Die erhaltene Lösung wird auf die nach Abschnitt 7.4.2 vorkonditionierte Säule gegeben, wobei Americium und Curium am Ionenaustauscher adsorbiert werden. Die durchgelaufene Lösung wird verworfen.

Anmerkung:

Die Fließgeschwindigkeit ergibt sich automatisch durch den Aufbau und wird nicht reguliert.

3.3.3.12 Der Austauscher wird anschließend dreimal mit jeweils 20 ml der Methanol-Salpetersäure-Lösung (1:14,6) gewaschen, um Reste von Eisen zu entfernen. Das Waschwasser wird verworfen.

3.3.3.13 Die noch verbliebenen seltenen Erden werden drei- bis viermal mit jeweils 20 ml Methanol-Ammoniumthiocyanat-Salzsäure-Gemisch (1:1:8) vom Austauscher gewaschen. Das Waschwasser wird wiederum verworfen.

3.3.3.14 Die Elution von Americium und Curium erfolgt durch viermalige Zugabe von jeweils 20 ml eines Methanol-Salzsäure-Gemisches (1:7,1) in ein 100-ml-Becherglas.

3.3.3.15 Das Eluat wird auf einer Heizplatte bis zum Auftreten eines weißen Rückstandes eingengt.

3.3.3.16 Anschließend wird der feuchte Rückstand mit jeweils 1 ml bis 5 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und konzentrierter Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) im selben Volumenverhältnis abgeraucht.

Anmerkung:

Bei diesem Schritt bilden sich nitrose Gase!

3.3.3.17 Falls nach dem Abrauchen noch ein weißer Rückstand vorhanden ist, wird Schritt 3.3.3.16 bis zu zweimal wiederholt.

3.3.3.18 Zum Rückstand werden 1 ml bis 5 ml konzentrierte Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in das Becherglas gegeben. Die Lösung wird vorsichtig bis zur Trockene auf einer Heizplatte eingengt.

3.3.3.19 Die weitere Aufarbeitung erfolgt gemäß Abschnitt 3.4.

3.4 Herstellung der Messpräparate

3.4.1 Es werden 300 μl konzentrierte Schwefelsäure (etwa $18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in das Becherglas mit dem Rückstand aus Schritt 3.3.2.19 (Plutonium) bzw. Schritt 3.3.3.19 (Americium/Curium) gegeben. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas abgedeckt und so lange auf einer Heizplatte erhitzt, bis weiße Dämpfe entstehen.

3.4.2 Die erhaltene Lösung sollte farblos sein. Ist dies nicht der Fall, wird ein Tropfen Wasserstoffperoxid ($9,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben. Die Lösung wird solange erhitzt, bis keine Blasenbildung mehr auftritt und weiße Dämpfe entstehen. Bei Bedarf wird dieser Schritt wiederholt.

3.4.3 Nach dem Abkühlen werden 5 ml destilliertes Wasser und ein Tropfen Mischindikator 5 zugegeben.

3.4.4 Diese Lösung wird zunächst mit konzentriertem Ammoniak ($13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bis zum Farbumschlag nach grün und anschließend mit Schwefelsäure ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bis zur Farbänderung nach pink versetzt. Zusätzlich wird mit einem weiteren Tropfen Schwefelsäure ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) angesäuert.

3.4.5 Die Lösung wird in eine nach Abschnitt 7.4.4 vorbereitete Elektrolysezelle überführt. Das Becherglas wird zweimal mit je 2,5 ml destilliertem Wasser nachwaschen und diese Waschlösungen ebenfalls in die Elektrolysezelle gegeben.

3.4.6 Die Elektrolysezelle wird in ein wassergekühltes Kupferrohr (siehe Abbildung 2) eingesetzt und das Plutonium kathodisch auf einem Edelstahlplättchen bei einer konstanten Stromstärke von 500 mA zwei Stunden lang abgeschieden.

3.4.7 Anschließend wird 1 ml konzentrierte Ammoniaklösung ($13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben und die Elektrolyse eine weitere Minute fortgeführt.

3.4.8 Dann wird zuerst der Strom abgestellt und anschließend die Zelle aus der Apparatur genommen.

3.4.9 Der Elektrolyt wird verworfen.

3.4.10 Das Edelstahlplättchen wird aus der Zelle genommen, mit wenig destilliertem Wasser abgespült und auf einer Heizplatte getrocknet. Es kann nun für die alphaspektrometrische Messung eingesetzt werden.

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Zur Messung der Aktivitätskonzentrationen des Plutoniums, Americiums und Curiums wird ein handelsüblicher Oberflächensperrschichtdetektor verwendet.

4.2 Kalibrierung

Zur Bestimmung des Nachweisvermögens des Detektors werden die Zählausbeuten mit einem auf ein nationales Primärnormal rückführbares Kalibrierpräparat mit bekannter Aktivität bestimmt. Die Zählausbeuten können im interessierenden Energiebereich als konstant angesehen werden.

Die Energiekalibrierung des Spektrenbereichs wird mit Präparaten, deren Nuklidzusammensetzung bekannt ist, durchgeführt.

Der Untergrund in den jeweiligen Peakbereichen wird durch Messung von Blindwertpräparaten erfasst. Diese weisen meist Impulsraten auf, die sich vom Nulleffekt nur geringfügig unterscheiden. Weitere Informationen können dem Allgemeinen Kapitel RAD-CHEM/GRUNDL dieser Messanleitungen entnommen werden.

4.3 Messung

Die Messdauer des Messpräparates wird individuell an die zu erwartende Aktivität angepasst und beträgt bei Routinemessungen meist eine Woche. Das Messpräparat wird im selben Abstand zum Detektor wie die Kalibrier- und Blindwertpräparate gemessen.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Aktivitätskonzentration c_r des Nuklids r wird nach Gleichung (2) berechnet (eine Zerfallskorrektur auf den Zeitpunkt der Probeentnahme hin wird aufgrund der langen Halbwertszeiten der Plutonium- und Americiumisotope vernachlässigt):

$$c_r = \frac{A_r}{V} = \frac{A_{Tr}}{R_{n,Tr}} \cdot \frac{p_{\alpha,Tr}}{p_{\alpha,r}} \cdot \frac{1}{V} \cdot (R_{b,r} - R_{0,r}) = \frac{A_{Tr}}{R_{n,Tr}} \cdot \frac{p_{\alpha,Tr}}{p_{\alpha,r}} \cdot \frac{1}{V} \cdot R_{n,r} = \varphi \cdot R_{n,r} \quad (2)$$

Darin bedeuten:

- c_r Aktivitätskonzentration des Radionuklids r , in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$;
- A_{Tr} Aktivität des Tracernuklids zum Zeitpunkt des Messbeginns, in Bq;
- $R_{n,Tr}$ Nettozählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Tracers, in s^{-1} ;
- $R_{b,r}$ Bruttozählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Radionuklids r , in s^{-1} ;
- $R_{0,r}$ Nulleffektzählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Radionuklids r aus dem Blindwertpräparat, in s^{-1} ;
- $R_{n,r}$ Nettozählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Radionuklids r , in s^{-1} ;
- $p_{\alpha,Tr}$ Summe der Emissionsintensitäten des Tracers;
- $p_{\alpha,r}$ Summe der Emissionsintensitäten des Radionuklids r ;
- V Volumen der Probe in m^3 ;
- φ verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$.

Die Standardunsicherheit $u(c_r)$ der Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$u(c_r) = \sqrt{c_r^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left(\frac{R_{b,r}}{t_m} + \frac{R_{0,r}}{t_0} \right)} \quad (3)$$

mit:

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = u_{\text{rel}}^2(A_{Tr}) + u_{\text{rel}}^2(p_{\alpha,Tr}) + u_{\text{rel}}^2(p_{\alpha,r}) + u_{\text{rel}}^2(R_{n,Tr}) + u_{\text{rel}}^2(V)$$

In Gleichung (3) bedeuten:

- $u(c_r)$ Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration des Radionuklids r , in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$;
- $u_{\text{rel}}(\varphi)$ relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors;
- $u_{\text{rel}}(A_{Tr})$ relative Standardunsicherheit der Traceraktivität;

- $u_{\text{rel}}(R_{n,\text{Tr}})$ relative Standardunsicherheit der Nettozählrate des Tracers;
 $u_{\text{rel}}(\rho_{\alpha,\text{Tr}})$ relative Standardunsicherheit der Emissionsintensitäten des Tracers;
 $u_{\text{rel}}(\rho_{\alpha,r})$ relative Standardunsicherheit der Emissionsintensitäten des Radionuklids r ;
 $u_{\text{rel}}(V)$ relative Standardunsicherheit des Volumens;
 t_m Messdauer des Messpräparats, in s;
 t_0 Messdauer des Nulleffekts, in s.

Die chemische Ausbeute ist für die Berechnung der Aktivitätskonzentration nicht notwendig, kann aber zur Bewertung der radiochemischen Trennung herangezogen werden. Die chemische Ausbeute und die zugehörige Standardunsicherheit berechnen sich nach den Gleichungen (4) und (5):

$$\eta_r = \frac{10000 \cdot R_{0,\text{Tr}} \cdot t_0}{t_m \cdot A_{\text{Tr}} \cdot \varepsilon_{\text{Tr}}} \quad (4)$$

$$u(\eta_r) = \eta_r \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(R_{0,\text{Tr}}) + u_{\text{rel}}^2(A_{\text{Tr}}) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon_{\text{Tr}})} \quad (5)$$

In den Gleichungen (4) und (5) bedeuten:

- η_r chemische Ausbeute des Radionuklids r ;
 ε_{Tr} Nachweisvermögen des Detektors im Energiebereich des Tracerpeaks, in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
 $R_{0,\text{Tr}}$ Nulleffektzählrate des Tracerpeaks aus dem Blindwertpräparat, in s^{-1} ;
 $u_{\text{rel}}(\eta_r)$ relative Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute des Radionuklids r ;
 $u_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{Tr}})$ relative Standardunsicherheit des Nachweisvermögens des Tracers;
 $u_{\text{rel}}(R_{0,\text{Tr}})$ relative Standardunsicherheit der Nulleffektzählrate des Tracerpeaks aus dem Blindwertpräparat.

5.2 Rechenbeispiel

Für das Rechenbeispiel mit Pu-238 werden die nachstehenden Zahlenwerte verwendet.

$A_{\text{Pu-242}} = 0,038 \text{ Bq};$	$u_{\text{rel}}(A_{\text{Pu-242}}) = 0,02;$
$R_{n,\text{Pu-242}} = 0,009 \text{ s}^{-1};$	$u_{\text{rel}}(R_{n,\text{Pu-242}}) = 0,01;$
$\rho_{\alpha,\text{Pu-242}} = 0,9997;$	$u_{\text{rel}}(\rho_{\alpha,\text{Pu-242}}) = 0,002;$
$\rho_{\alpha,\text{Pu-238}} = 1,000;$	$u_{\text{rel}}(\rho_{\alpha,\text{Pu-238}}) = 0,002;$
$V = 0,101 \text{ m}^3;$	$u_{\text{rel}}(V) = 0,02;$
$R_{b,\text{Pu-238}} = 0,00055 \text{ s}^{-1};$	$R_{0,\text{Pu-238}} = 0,00001 \text{ s}^{-1};$
$t_m = 1559663 \text{ s};$	$t_0 = 1210843 \text{ s};$
$\varphi = 41,792 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3};$	$u_{\text{rel}}(\varphi) = 0,03.$

Die Aktivitätskonzentration von Pu-238 $c_{\text{Pu-238}}$ wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$c_{\text{Pu-238}} = \frac{0,038}{0,009} \cdot \frac{0,9997}{1,000} \cdot \frac{1}{0,101} \cdot (0,00055 - 0,00001) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 0,0226 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration $u(c_{\text{Pu-238}})$ wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$u(c_{\text{Pu-238}}) = \sqrt{0,0226^2 \cdot 0,0009 + 41,792^2 \cdot \left(\frac{0,00055}{1559663} + \frac{0,00001}{1210843} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} =$$

$$= 0,001 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

mit

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = 0,02^2 + 0,002^2 + 0,002^2 + 0,01^2 + 0,02^2 = 0,0009$$

Die Aktivitätskonzentration für Pu-238 beträgt damit:

$$c_{\text{Pu-238}} = (0,0226 \pm 0,001) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die Standardunsicherheit des Analyseergebnisses beinhaltet die Standardunsicherheiten der Zählstatistik, der Traceraktivitäten, der Emissionsintensitäten und des Probenvolumens. Die Standardunsicherheiten der Messdauer werden vernachlässigt.

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt nach DIN ISO 11929.

Ein Excel-Tabellenblatt (siehe Abschnitt 7.3.1) sowie eine Projektdatei zum Programm UncertRadio (siehe Abschnitt 7.3.2) sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

Weiterführende Betrachtungen zu den charakteristischen Grenzen finden sich in den Allgemeinen Kapitel ERK/NACHWEISGR-ISO-01 und ERK/NACHWEISGR-ISO-02 dieser Messanleitungen.

6.1 Gleichungen zur Berechnung

6.1.1 Erkennungsgrenze

Die Berechnung der Erkennungsgrenze c_r^* erfolgt mit Gleichung (6):

$$c_r^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{R_{0,r} \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (6)$$

Darin bedeuten:

c_r^* Erkennungsgrenze des Radionuklids r in $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$;

$k_{1-\alpha}$ Quantil der standardisierten Normalverteilung für $\alpha = 0,0014$.

6.1.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze $c_r^\#$ kann nach Einführung der Hilfsgrößen Ψ und θ kann mit Gleichung (7) berechnet werden:

$$c_r^\# = \frac{c_r^* \cdot \Psi}{\theta} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\Psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right\} \quad (7)$$

mit:

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi)$$

$$\Psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot c_r^*} \cdot \varphi \cdot \frac{1}{t_m}$$

Darin bedeuten:

$c_r^\#$ Erkennungsgrenze des Radionuklids r in $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$;

$k_{1-\beta}$ Quantil der standardisierten Normalverteilung für $\beta = 0,05$.

6.1.3 Grenzen des Vertrauensbereichs

Eine Betrachtung der Grenzen des Vertrauensbereichs ist nicht erforderlich.

6.2 Rechenbeispiel

Für Pu-238 berechnet sich die Erkennungsgrenze $c_{\text{Pu-238}}^*$ mit den Größenwerten aus Abschnitt 5.2 und den Werten für die Quantilen

$$k_{1-\alpha} = 3;$$

$$k_{1-\beta} = 1,645;$$

nach Gleichung (6) zu:

$$\begin{aligned} c_{\text{Pu-238}}^* &= 3 \cdot 41,792 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \sqrt{0,00001 \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{1559663 \text{ s}} + \frac{1}{1210843 \text{ s}} \right)} = \\ &= 0,00048 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 0,48 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

Die Nachweisgrenze $c_{\text{Pu-238}}^\#$ wird nach Gleichung (7) ermittelt:

$$\begin{aligned} c_{\text{Pu-238}}^\# &= \frac{0,48 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 1,0755}{0,998} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,998}{1,0755^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right\} = \\ &= 0,00084 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 0,84 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

mit

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 0,0009 = 0,998$$

$$\Psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 0,48 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}} \cdot 41,792 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \frac{1}{1559663 \text{ s}} = 1,0755$$

7 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Am-243-Tracer: Aus einem rückführbaren Aktivitätsnormal wird durch Verdünnen mit Salpetersäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) eine Lösung hergestellt, die eine Am-243-Aktivität von etwa $0,17 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$ enthält;
- Ammoniak, NH_3 : $13,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$;
- Ammoniumiodidlösung: $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$:
3,625 g Ammoniumiodid, NH_4I , mit destilliertem Wasser auf 25 ml auffüllen (**wöchentlich** frisch herstellen);
- Ammoniumiodid-Salzsäure-Lösung (1:9): 2 ml Ammoniumiodidlösung ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) mit 18 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vermischen (**vor Gebrauch** frisch herstellen);
- Ammoniumiodid-Salzsäure-Lösung (1:18): 2 ml Ammoniumiodidlösung ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) mit 36 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vermischen (**vor Gebrauch** frisch herstellen);
- Anionenaustauscher, jeweils in der Chloridform: AG 1X4, 100 mesh - 200 mesh, und AG 1X8, 100 mesh - 200 mesh;
- DDCP-Lösung: $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$:
73,34 g Dibutyl-N,N-diethyl-carbamylphosphonat mit n-Heptan auf 500 ml auffüllen;
- Dimethylbenzol, C_8H_{10} (Xylol, Isomerengemisch);
- Eisen(III)-chloridlösung: 50 mg Fe^{3+} pro ml Lösung:
242 g Eisen(III)-chloridhexahydrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, werden in 500 ml konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und mit konzentrierter Salzsäure ($12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf 1 l aufgefüllt;
- HDEHP-Lösung: $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$:
322 g Di-isooctyl-hydrogenphosphat werden mit n-Heptan auf 2 l aufgefüllt;
- Indikatorlösung: 0,2 g Methylrot in 100 ml Ethanol (60 %);

- Methanol-Ammoniumthiocyanat-Salzsäure-Lösung (1:1:8): 40 ml Salzsäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 40 ml Ammoniumthiocyanatlösung ($5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, hergestellt aus Ammoniumthiocyanat, NH_4SCN) und 320 ml Methanol (98 %) werden vermischt;
- Methanol-Salpetersäure-Lösung (1:14,6): 32 ml Salpetersäure (etwa $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) werden mit 468 ml Methanol (98 %) vermischt;
- Methanol-Salzsäure-Lösung (1:7,1): 61 ml Salzsäure ($12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) werden mit 430 ml Methanol (98 %) vermischt;
- Mischindikator 5;
- Natronlauge: $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Natriumnitrit, NaNO_2 ;
- Pu-242-Tracer: Aus einem rückführbaren Aktivitätsnormal wird durch Verdünnen mit Salpetersäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) eine Lösung hergestellt, die eine Pu-242-Aktivität von etwa $0,17 \text{ Bq}\cdot\text{ml}^{-1}$ enthält;
- Reinigungslösung: 2 %, handelsübliches Konzentrat, z. B. Mucosol®;
- Salpetersäure, HNO_3 : $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Salzsäure, HCl : $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Wasserstoffperoxid, H_2O_2 : $9,8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

7.2 Geräte

- Kunststoffbehälter mit Volumeneinteilung, 100 l bzw. 200 l;
- Rührmotor mit Propellerrührer;
- pH-Messgerät;
- Bechergläser (100 ml, 250 ml, 1 l, 5 l);
- 1-l-Glasflasche mit Schraubkappe und Kunststoffdichtung;
- Scheidetrichter (250 ml);
- Bürette;
- Laborgrundausrüstung;
- Laborzentrifuge mit Zentrifugengefäßen (500 ml, 600 ml);
- Absaugvorrichtung (Wittscher Topf, Büchnertrichter ($\varnothing 125 \text{ mm}$), Wasserstrahlpumpe);
- Rundfilter ($\varnothing 125 \text{ mm}$);
- Glassäulen (Innendurchmesser 11 mm);
- Elektrolyseapparatur inkl. Elektrolysezellen (siehe Abschnitt 7.4.4);
- Edelstahlplättchen ($\varnothing 18 \text{ mm}$);
- Alphaspektrometer mit Oberflächensperrschichtdetektoren, z. B. Fläche 300 mm^2 , Schichtdicke $100 \mu\text{m}$, Halbwertsbreite 20 keV .

7.3 Programmgestützte Auswertung

7.3.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Plutonium, Americium und Curium in Meerwasser

D- α -SPEKT-MWASS-01

Version Juni 2019

Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG: Meerwasser

#Anzahl der Parameter p	9
k_alpha:	3
k_beta:	1,645
gamma:	0,05

Erstellen von Variablen für Parameter

Anwender:	Werteingabe
	Definition Excel-Variablen
	Eingabe Excel-Formeln
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

Dateneingabe-Block:				Unsicherheits-Budget:		
#Werte der Parameter p	Einheit:	Eingabewerte	StdAbw:	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget:	Budget in %
p1	Nb	857,81	29,29	2,67953E-05	0,000784793	56,57282026
p2	Bq	0,04	0,000760	0,593881188	0,00045135	18,71213838
p3	1/s	9,00000E-03	0,000090	-2,50749584	0,000225675	4,67802524
p4	1/s	1,00000E-05	2,8738E-06	-41,7916389	0,000120101	1,324915158
p5		9,99700E-01		0,022574257	0	0
p6		1,00000000		-0,02256746	0	0
p7	m ³	1,01000E-01	2,0200E-03	-0,22344022	0,000451349	18,71210096
p8	s	1559663,00		-1,4737E-08	0	0
p9	s	1210843,00		0	0	0
(Liste hier verlängerbar)						
Modell-Block		c = Faktor * Rn				
Hilfsgleichungen h		(Formeln)				
h1	1/s	Rb	5,5000E-04			
(Liste hier verlängerbar)						
	1/s	Rn	5,4000E-04			
	Bq*s/m ³	Faktor	41,79163916			
	Bq/m ³	Erg	2,2567E-02	0,000843883	-- von VBA modifizierb. Ergebniswert	
	Bq/m ³	uErg	1,0434E-03			
	Bq/m ³		0,00048021			
	Bq/m ³		0,000843883			
weitere abgeleitete Werte						
		Omega	1,0000			
	Bq/m ³	BestWert	2,2567E-02			
	Bq/m ³		1,0434E-03			
	Bq/m ³		2,0522E-02			
	Bq/m ³		2,4613E-02			

Rechnen!

Das zugehörige Excel-Tabellenblatt ist auf der Internetseite dieser Messanleitung verfügbar.

7.3.2 Ansicht der Resultatseite von UncertRadio

The screenshot shows the 'Resultate' (Results) tab of the UncertRadio software. The window title is 'UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - D-alpha-SPEKT-MWASS-01_GS_V2019-06.txp'. The interface includes a menu bar (Datei, Bearbeiten, Optionen, Hilfe) and a toolbar with various icons. The main content area is divided into several sections:

- Gesamtes Messergebnis für cr:**
 - Erweiterungsfaktor k: 1,0
 - Wert der Ergebnisgröße: 2,2567485E-02 Bq/m³
 - erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1,0453523E-03 Bq/m³
 - relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 4,632117 %
 - Beste Schätzwerte nach Bayes: min. Coverage-Intervall
 - Wert der Ergebnisgröße: 2,2567485E-02 Bq/m³
 - erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1,0453523E-03 Bq/m³
 - untere Vertrauensgrenze: 2,0518632E-02 Bq/m³
 - obere Vertrauensgrenze: 2,4616338E-02 Bq/m³
 - Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950
- Erkennungs- und Nachweisgrenze für cr:**
 - Erkennungsgrenze (EKG): 4,8020968E-04 Bq/m³ Iterationen: 1
 - Nachweisgrenze (NWG): 8,4387023E-04 Bq/m³ Iterationen: 5
 - k_alpha=3.000, k_beta=1.645 Methode: ISO 11929:2010, iterativ
- LinFit: Standardunsicherheit des Fitparameters ai:**
 - aus LS-Analyse:
 - aus Unsicherheitsfortpflanzung:
 - reduziertes Chi-Quadrat:
- Monte Carlo Simulation:**
 - Anzahl der simul. Messungen: 100000 Werte <0 einbezogen
 - Anzahl der Runs: 1 min. Coverage-Intervall
 - relSD%:
 - Wert der Ergebnisgröße: 2,2582104E-02 Bq/m³ 0,015
 - erweiterte Unsicherheit: 1,0487458E-03 Bq/m³ 0,224
 - relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 4,644145 %
 - untere Vertrauensgrenze: 2,0576635E-02 Bq/m³ 0,043
 - obere Vertrauensgrenze: 2,4686804E-02 Bq/m³ 0,036
 - Erkennungsgrenze (EKG): 4,7750137E-04 Bq/m³ 0,873
 - Nachweisgrenze (NWG): 8,4026680E-04 Bq/m³ 0,527
 - aktiver Run: 1 IT: 13

At the bottom, the project path is shown: 'Projekt: alpha-SPEKT-MWASS-01\D-alpha-SPEKT-MWASS-01_GS_V2019-06.txp' and the status 'Fertig!' (Finished).

Die zugehörige UncertRadio-Projektdatei ist auf der Internetseite dieser Messanleitung verfügbar.

7.4 Vorbereitende Arbeiten

7.4.1 Anionenaustauschersäule für Plutonium

Steht eine Glassäule mit Fritte nicht zur Verfügung, wird ein geeignetes Stützmaterial für den Ionenaustauscher in eine Glassäule eingebracht. Anschließend wird so viel Anionenaustauscher AG 1X8 mit destilliertem Wasser in die Säule eingeschlämmt, dass die Säule nach Absetzen des Austauschers 10 cm hoch mit dem Anionenaustauscher gefüllt ist. Das überstehende destillierte Wasser wird abgelassen und der Austauscher anschließend mit etwa 20 ml Salpetersäure (8 mol·l⁻¹) konditioniert.

7.4.2 Anionenaustauschersäule für Americium/Curium

Steht eine Glassäule mit Fritte nicht zur Verfügung, wird ein geeignetes Stützmaterial für den Ionenaustauscher in eine Glassäule eingebracht. Anschließend wird so viel Anionenaustauscher AG 1X4 mit der Methanol-Salpetersäure-Lösung (1:14,6) in die Säule eingeschlämmt, dass die Säule nach Absetzen des Austauschers 8 cm hoch mit dem Anionenaustauscher gefüllt ist. Die Säule kann ohne weitere Konditionierung verwendet werden.

7.4.3 Elektrolyseplättchen

Die Edelstahlplättchen werden mit einer 2 %iger Reinigungslösung gesäubert.

7.4.4 Elektrolysezelle

Um Kontaminationen auszuschließen, werden Einwegzellen verwendet, die aus Polyethylen-Szintillationsfläschchen von 20-ml-Fassungsvermögen hergestellt werden. Der Zellkörper (2) wird mit einer 2 %iger Reinigungslösung gesäubert. Der Fläschchenboden wird abgeschnitten.

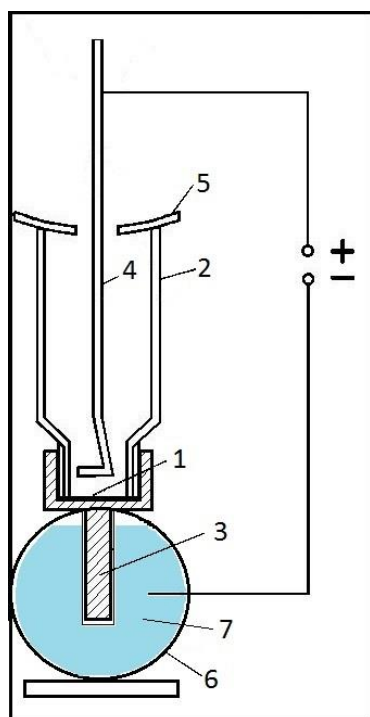
Ein Edelstahlplättchen wird mit Hilfe einer Halterung auf einer Heizplatte erhitzt und anschließend der Fläschchenhals des Szintillationsfläschchens durch Aufpressen fest mit diesem Edelstahlplättchen (1) verklebt.

Die so hergestellte Zelle wird durch Einschrauben in einen Flaschenverschluss aus Messing (3) leitend mit diesem verbunden. Da sich das Elektrolyseplättchen lockern kann, wird eine Dichtigkeitsprüfung mit destilliertem Wasser empfohlen.

Die Anode (4) besteht aus einem 120 mm langen und 2 mm starken Platindraht, der am unteren Ende zu einer ringförmigen Schleife geformt ist. Um bei der Elektrolyse Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, wird der Zellkörper mit einem geschlitzten Deckel (5) aus Teflon abgedeckt.

Die so vorbereitete Elektrolysezelle wird in ein wassergekühltes Kupferrohr (6 und 7) eingesetzt.

Die für die Elektrodeposition verwendete Apparatur ist schematisch in Abbildung 2 gezeigt, ihre Ausführung in Abbildung 3.



Legende:

- 1 Edelstahlplättchen (Kathode)
- 2 Zellkörper
- 3 Flaschenverschluss aus Messing
- 4 Platindraht (Anode)
- 5 geschlitzter Deckel
- 6 Kupferrohr
- 7 Wasserkühlung

Abb. 2: Schematische Darstellung der Apparatur für die Elektrodeposition



Abb. 3: Bild einer Apparatur für die Elektrodeposition

Literatur

- (1) Murray, C. N., Statham, G.: *Application of Solvent Extraction Procedure using Di-2-Ethyl Hexyl Phosphoric Acid (HDEHP) to the Separation of some Transuranic Elements in Environmental Samples*. Deutsche Hydrographische Zeitung, 1976, Band 29, S. 69 – 75.
- (2) Kluge, S.: *Messung von Thorium mit Hilfe der alphaspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse nach extraktionschromatographischer Abtrennung von der Probenmatrix*. Universität Regensburg, 1997, Dissertation.