

**Verfahren zur alphaspektrometrischen
Bestimmung von Plutonium, Uran,
Americium, Curium und Thorium
in Lebensmitteln**

E- α -SPEKT-LEBM-01

Bearbeiter:

O. Frindik
M. Heilgeist
W. Kalus
R. Schelenz

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und
Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft

9 Verfahren zur alphaspektrometrischen, sequentiellen Bestimmung von Plutonium, Uran, Americium, Curium und Thorium in Lebensmitteln

1 Anwendbarkeit

Die Methode ist anwendbar für alle Arten biologischen Materials, wie Gesamtnahrung sowie Einzellebensmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft. Sie ist geeignet, sehr geringe spezifische Aktivitäten von α -Strahlern des Plutoniums, Urans, Americiums, Curiums und Thoriums in den genannten Umweltproben zu bestimmen.

2 Probeentnahme

Die Probeentnahme von Lebensmitteln ist in dem Verfahren E- γ -SPEKT-LEBM-01 beschrieben.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Die Methode beruht auf der Veraschung biologischen Materials und, nach Aufschluß der Asche, auf der gemeinsamen ammoniakalischen Fällung von Plutonium, Uran, Americium, Curium und Thorium als Hydroxide. Nach Auflösung des Niederschlags erfolgt sequentiell eine gemeinsame Extraktion von Plutonium und Uran mit Triisooctylamin und von Americium, Curium und Thorium mit Tri-n-octylphosphinoxid. Plutonium wird mit einer HCl-sauren Ammoniumiodid-Lösung ($0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), Uran mit HCl ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) selektiv rückextrahiert, so daß nach der jeweiligen Reinigung Plutonium und Uran getrennt elektrolytisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden werden können. Americium und Curium werden gemeinsam mit HCl ($8,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) rückextrahiert und ein gemeinsames Meßpräparat hergestellt. Thorium wird mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) rückextrahiert und nach Reinigung ebenfalls elektrolytisch abgeschieden. Die α -Spektren von Plutonium, Uran und Thorium werden von getrennten Meßpräparaten, die von Americium und Curium von einem Meßpräparat aufgenommen.

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 Pflanzliche und tierische Lebensmittel sind nach dem Verfahren E- γ -SPEKT-LEBM-01 vorzubereiten. Da Bodenmaterial bis zu hundertmal mehr Actinoide enthalten kann als Lebensmittelaschen, sind bei entsprechenden Rohprodukten anhaftende Bodenpartikel besonders sorgfältig zu entfernen. Dies kann durch Wiederholung des normierten Waschvorganges nach dem Verfahren E- γ -SPEKT-LEBM-01 geschehen.

I Probenvorbereitung

II Trockenveraschung

IIIa Zugabe der Tracer Pu-242, Am-243 und U-232 zur Asche
(wenn kein Thorium bestimmt wird)

IIIb Zugabe der Tracer Pu-242, Am-243 und Th-229 zur Asche
(wenn Thorium bestimmt wird)

IV Aufschluß der Asche

V Fällung von Pu, U, Am, Cm und Th mit Ammoniaklösung

VI Lösen des Niederschlags in HCl ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

VII Sequentielle Abtrennung aus dem aufgelösten Niederschlag:

VIIa – Abtrennung von Plutonium + Uran mit Triisooctylamin
(Zugabe des Tracers U-232, wenn auch Thorium bestimmt wird)

- Pu-Rückextraktion mit Ammoniumiodid-Lösung
 - Pu-Reinigung, Pu-Elektrolyse, α -Spektrometrie von Pu
- U-Rückextraktion mit HCl ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
 - U-Reinigung, U-Elektrolyse, α -Spektrometrie von U

VIIb – Abtrennung von Am + Cm + Th mit Tri-n-octylphosphinoxid

- Rückextraktion von Americium + Curium mit HCl
 - Am- + Cm-Reinigung, Am- + Cm-Elektrolyse,
 α -Spektrometrie von Am + Cm
- Rückextraktion von Thorium mit Ammoniumcarbonat-Lösung
 - Th-Reinigung, Th-Elektrolyse, α -Spektrometrie von Th

Abb. 1: Prinzip der sequentiellen Abtrennung von Plutonium, Uran, Americium + Curium und Thorium

3.2.2 Bei der Veraschung der Lebensmittelproben ist das Verfahren E- γ -SPEKT-LEBM-01 zu beachten. Der Veraschungs-ofen ist auf 500 °C vorzuheizen. Die Veraschungszeit beträgt 4 bis 5 Stunden bei 500 °C. Normalerweise reichen diese Veraschungsbedingungen aus, um bei Lebensmitteln eine hellgraue bis fast weiße Asche zu erhalten.

3.3 Radiochemische Trennungen

3.3.1 Aufschluß der Asche

3.3.1.1 Etwa 20 g Lebensmittelasche werden in ein 600 ml-Becherglas eingewogen.

3.3.1.2 Es wird eine Standardlösung mit jeweils etwa 40 mBq Pu-242 und/oder U-232 und/oder Th-229 und/oder Am-243 zugegeben. Sollte die zu erwartende Actinoiden-Aktivität im Bq-Bereich liegen, so muß auch eine etwa gleich große Traceraktivität eingesetzt werden.

Anmerkung

Soll neben Uran auch Thorium (davon Th-232, Th-230 und insbesondere Th-228) in der Probe bestimmt werden, so gibt man den Uran-232-Tracer nicht am Anfang der Analyse, d. h. der Asche, sondern der von der Matrix bereits abgetrennten Plutonium- und Uranfraktion zu (siehe Schritt 3.3.2.6).

Der U-232-Tracer enthält nämlich immer eine gewisse Menge des Tochterisotops Th-228, das die in der Probe befindliche Th-228-Menge gravierend erhöhen kann. Gibt man den Uran-232-Tracer erst der von der Matrix bereits abgetrennten Plutonium- und Uranfraktion zu (siehe Schritt 3.3.2.6), kann keine Uran-Ausbeutebestimmung mehr über alle Trennschritte durchgeführt werden. Der dadurch auftretende Fehler bei der Uran-Bestimmung kann bis zu 5 % betragen. Alternativ ist eine getrennte Uran- bzw. Thorium-Bestimmung mit separat hergerichteten Ausgangsproben möglich. Für die alleinige Uran-Bestimmung entfällt der Trennungsgang für Americium, Curium und Thorium. Für eine separate Bestimmung von Americium, Curium und Thorium ist der Extraktionschritt mit Triisooctylamin zur Entfernung von Plutonium und Uran weiterhin erforderlich, da Plutonium und Uran sonst die Messung von Americium, Curium und Thorium stören.

3.3.1.3 100 ml frisch angesetztes Königswasser (3 Volumenteile 37%ige HCl ($12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) + 1 Volumenteil 65%ige HNO₃ ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)) werden langsam dazugegossen und die Mischung im kochenden Wasserbad 2 Stunden abgedeckt erwärmt.

3.3.1.4 Die Lösung wird über ein Membranfilter (Durchmesser 50 mm, siehe Abschnitt 7.1) abgesaugt und das Filter mit 50 ml HCl ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Dem Filtrat werden wenige ml 30%iges H₂O₂ ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugegeben. Danach läßt man die Lösung eine Stunde stehen.

Da nicht auszuschließen ist, daß Rückstände hochgeglühtes (Atombomben-) Plutonium enthalten, wird empfohlen, gemäß den Schritten 3.3.1.5 bis 3.3.1.10 weiter aufzuschließen.

3.3.1.5 Das Filter mit dem Rückstand wird in einer Platinschale verascht. Die Temperatur darf 700 °C nicht überschreiten.

3.3.1.6 Den kohlenstofffreien Rückstand befeuchtet man mit einigen Tropfen Wasser und setzt dann gleichviel 96%ige H₂SO₄ ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) tropfenweise zu. Einige ml 40%ige HF ($20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) werden mehrfach zugegeben und auf dem Sandbad abgeraucht. Die HF-Zugabe wird so lange wiederholt, bis sich der Rückstand nicht mehr verringert.

3.3.1.7 Den Rückstand befeuchtet man mit wenig 70%iger HClO_4 ($7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und erhitzt bis zur Nebelbildung (schwere weiße Dämpfe), so daß teilweise auch HClO_4 entfernt wird.

3.3.1.8 Der Rückstand wird mit 20 bis 40 ml HNO_3 ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) unter Erwärmung aufgenommen. Dann läßt man abkühlen und dekantiert die überstehende klare Lösung auf ein Membranfilter (siehe Abschnitt 7.1). Den Rückstand im Becherglas unterzieht man erneut dem Lösungsvorgang.

3.3.1.9 Zum Schluß wird die Aufschlußlösung über das Membranfilter abgesaugt und der Rückstand mit dem Filter verworfen.

3.3.1.10 Dem Filtrat wird frisch angesetzte NaNO_2 -Lösung (1 g NaNO_2 in 5 ml Wasser) zugegeben. Die Lösung wird nach einer Wartezeit von 5 bis 10 Minuten mit dem Hauptfiltrat von Schritt 3.3.1.4 vereinigt.

3.3.1.11 Die Lösung verdünnt man auf 500 ml und erwärmt bis zum Sieden.

3.3.1.12 Es wird mit 25%iger NH_4OH -Lösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gefällt (20 ml NH_4OH -Lösung im Überschuß zugeben).

3.3.1.13 Der Niederschlag muß mehrere Stunden, am besten über Nacht, altern.

3.3.1.14 Der Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 50 ml NH_4OH -Lösung ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgeschlämmt und erneut abzentrifugiert. Die klare Flüssigkeit wird jeweils verworfen.

3.3.2 Plutonium- und Uran-Extraktion mit Triisooctylamin (TIOA)

3.3.2.1 Den Niederschlag löst man in 100 ml HCl ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Mit weiteren 100 ml HCl ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird der Zentrifugenbecher nachgespült. Für die nachfolgende Extraktion ist eine HCl -Konzentration von 6 bis $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ erforderlich!

3.3.2.2 Der Lösung werden 5 ml 30%iges H_2O_2 ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugegeben. Zur Zerstörung von überschüssigem H_2O_2 wird mäßig erwärmt, bis die Gasentwicklung abgeklungen ist. Anschließend wird auf Zimmertemperatur abgekühlt.

3.3.2.3 Es werden 100 ml 10%ige TIOA-Lösung ($0,28 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in Xylol folgendermaßen vorbehandelt: Die TIOA-Lösung wird nacheinander mit je 50 ml HCl ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), H_2O , HCl ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), H_2O und HCl ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) im Scheidetrichter ausgeschüttelt.

3.3.2.4 Die HCl -Lösung von Schritt 3.3.2.2 wird halbiert und auf zwei 250 ml-Scheidetrichter aufgeteilt und jeweils mit 50 ml der vorbehandelten TIOA-Lösung 10 Sekunden geschüttelt. Die wäßrigen Phasen werden abgelassen und verworfen oder für die Americium- und Thorium-Bestimmung aufbewahrt.

3.3.2.5 Die TIOA-Auszüge werden mit je 50 ml HCl ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen, die wäßrigen Phasen abgelassen und verworfen oder zur Americium- und Thorium-Bestimmung mit der nach Schritt 3.3.2.4 gewonnenen wäßrigen Phase vereinigt. Anschließend werden die TIOA-Auszüge vereinigt.

3.3.2.6 An dieser Stelle der Analyse erfolgt die Zugabe des U-232-Tracers, falls Thorium in der Probe ebenfalls bestimmt werden soll (siehe Anmerkung bei Schritt 3.3.1.2). Man gibt den U-232-Tracer zu 50 ml HCl -Lösung ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) hinzu und extrahiert den Tracer aus dieser HCl -Lösung in die TIOA-Phase (siehe Schritt 3.3.2.5) durch Schütteln. Nach Phasentrennung verwirft man die wäßrige Phase.

3.3.3 Plutonium-Rückextraktion

3.3.3.1 Die organische Phase wird bei einer Temperatur von etwa 80 °C mit 100 ml einer Ammoniumiodid-Lösung in HCl (siehe Abschnitt 7.1) 1 Minute geschüttelt.

3.3.3.2 Die wäßrige Phase fängt man in einer Abdampfschale von 320 ml auf.

3.3.3.3 Die Behandlung der organischen Phase nach Schritt 3.3.3.1 und 3.3.3.2 wird wiederholt. Die organische Phase wird verworfen oder für die Uranbestimmung (siehe Schritt 3.3.7) weiterverwendet.

3.3.3.4 Den vereinigten wäßrigen Phasen wird 1 ml wäßrige NaHSO₄-Lösung (1 mol · l⁻¹) zugegeben. Dann wird zur Trockne eingedampft.

3.3.3.5 Den Rückstand raucht man nach abwechselndem Befeuchten mit 65%iger HNO₃ (14 mol · l⁻¹) und 30%igem H₂O₂ (9 mol · l⁻¹) ab, bis er frei von organischen Rückständen (TIOA) und Iod ist. Der Rückstand darf danach nur gelblich gefärbt sein.

3.3.3.6 Der Rückstand wird mit 10 ml HNO₃ (8 mol · l⁻¹) unter Erwärmen aufgenommen, 0,1 ml frische wäßrige NaNO₂-Lösung (siehe Abschnitt 7.1) zugegeben. Man läßt 20 Minuten einwirken.

3.3.4 Reinigung der Plutonium-Fraktion

3.3.4.1 Eine Ionenaustauschersäule (siehe Abbildung 2) wird mit 2,5 bis 3 g Dowex 1 × 4, 50 bis 100 mesh gefüllt und mit 30 ml HNO₃ (8 mol · l⁻¹) konditioniert.

3.3.4.2 Die Säule wird mit der Lösung nach Schritt 3.3.3.6 beladen. Die Durchlaufgeschwindigkeit soll 1 ml · min⁻¹ betragen.

3.3.4.3 Zuerst wird mit 30 ml HNO₃ (8 mol · l⁻¹), dann mit 50 ml HCl (10 mol · l⁻¹) gespült.

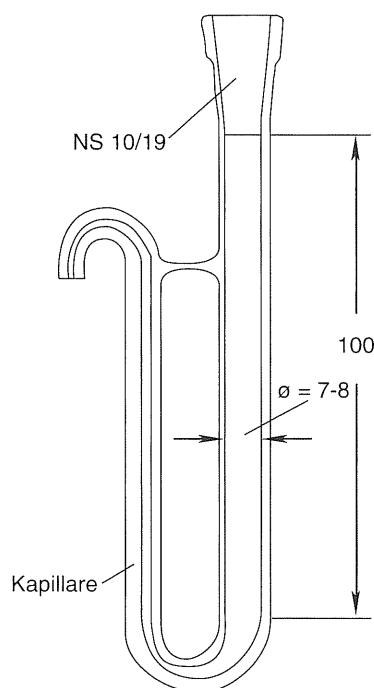


Abb. 2: Ionenaustauschersäule (Maßstab 1:1,5)

3.3.4.4 Das Plutonium wird mit 25 ml einer Lösung aus HCl ($0,36 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und HF ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) eluiert (35 ml 32%ige HCl ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 0,5 ml 40%ige HF ($20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf 1 l auffüllen). Das Eluat fängt man in einer Abdampfschale von 90 ml auf.

3.3.5 Vorbereitung der Elektrolyse

3.3.5.1 Der Teflonzellkörper (siehe Abbildung 3) muß in ca. 10%iger wäßriger RBS-50-Lösung gereinigt werden.

3.3.5.2 Die Dichtungsringe aus Silikon-Kautschuk kocht man 10 Minuten in 10%iger wäßriger RBS-50-Lösung aus, spült sie mit dest. H_2O und neutralisiert sie durch kurzes Eintauchen in 1%ige H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Anschließend werden sie nochmals mit dest. H_2O abgespült. So vorbereitete Ringe werden bei 50°C getrocknet und in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

3.3.5.3 Zum Entfetten des Edelstahlplättchens wird Trichlorethylen im Becherglas (hohe Form, Höhe 25 cm, Durchmesser 6 cm) zum Sieden erwärmt (Siedesteinchen) und das Plättchen in die Dampfphase gehalten (das obere Ende des Bechers mit D-förmigem Schlauch umwickeln und mit Wasser kühlen). Danach wird das Edelstahlplättchen mit dest. H_2O abgespült. Auf Vorrat vorbereitete Plättchen werden in Ethanol aufbewahrt. Vor der Montage werden sie nochmals in dest. H_2O gespült.

Alternativ kann das Entfetten der Edelstahlplättchen nach dem Verfahren F- α -SPEKT-BODEN-01 mit RBS-50-Lösung vorgenommen werden.

3.3.5.4 Montage der Elektrolysezelle (siehe Abbildung 3).

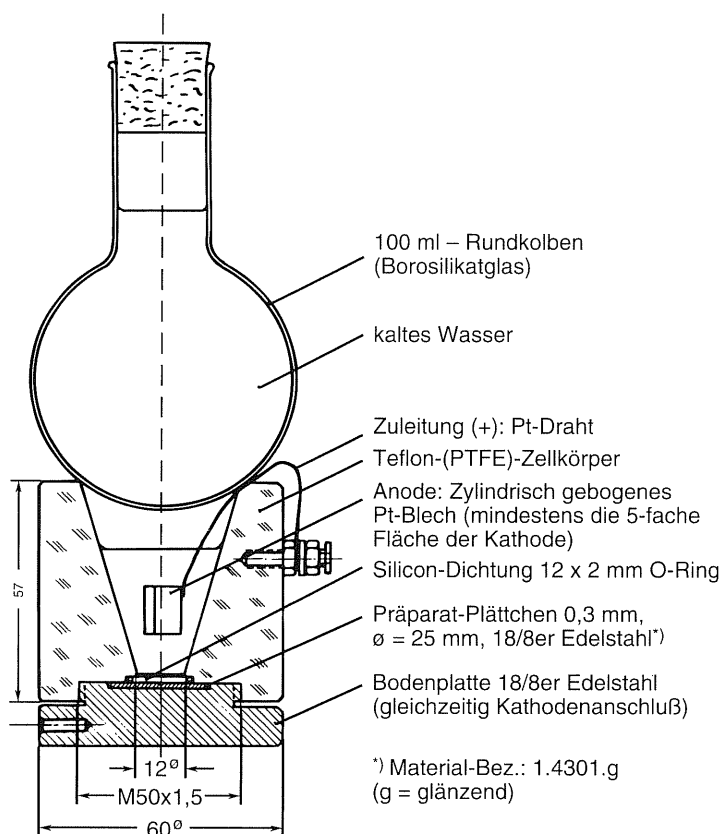


Abb. 3: Die montierte Elektrolysezelle (Modifiziert nach H. Schieferdecker, Bericht KfK-810, 1968)

3.3.6 Elektrolyse

3.3.6.1 Dem Eluat (siehe Schritt 3.3.4.4) werden 1 ml NaHSO₄-Lösung (0,1 mol · l⁻¹), 0,5 ml 96%ige H₂SO₄ (18 mol · l⁻¹) und 2 ml 65%ige HNO₃ (14 mol · l⁻¹) zugegeben. Anschließend raucht man ab bis Schwefelsäuredämpfe entstehen. Größere H₂SO₄-Verluste durch zu langes Erwärmen müssen vermieden werden.

3.3.6.2 Den Rückstand nimmt man mit 3 ml H₂O auf. Als Indikator werden 2 bis 3 Tropfen Thymolblau zugegeben.

3.3.6.3 Die Lösung wird in die Zelle überführt.

3.3.6.4 Die Abdampfschale spült man dreimal mit je 2 ml 1%iger H₂SO₄ (0,1 mol · l⁻¹) nach.

3.3.6.5 Der pH-Wert wird mit NH₃-Gas auf 2,5 (lachsfarben) eingestellt. Anstelle von NH₃-Gas kann auch Ammoniak-Lösung (13 mol · l⁻¹) verwendet werden.

3.3.6.6 Die Elektrolysezelle schließt man an eine Gleichstromquelle (siehe Abschnitt 7.2) an. Die Platinelektrode wird als Anode (+), das Edelstahlplättchen als Kathode (-) geschaltet.

3.3.6.7 Die Zelle wird mit einem Rundkolben abgedeckt, der mit kaltem Wasser gefüllt ist. Bei der Anodenzuführung wird durch einen kleinen Schlitz am Zellkörper eine Entlüftungsmöglichkeit geschaffen. Die Zelle wird auf einen z. B. im Kühlschrankgefrierfach vorgekühlten Aluminiumblock gestellt. Dadurch wird der Edelstahlboden der Zelle ausreichend gekühlt.

3.3.6.8 Es wird 90 Minuten bei konstanter Stromstärke von 1,5 A elektrolysiert (10%ige Stromstärke- oder Zeit-Unterschreitungen sind noch zulässig).

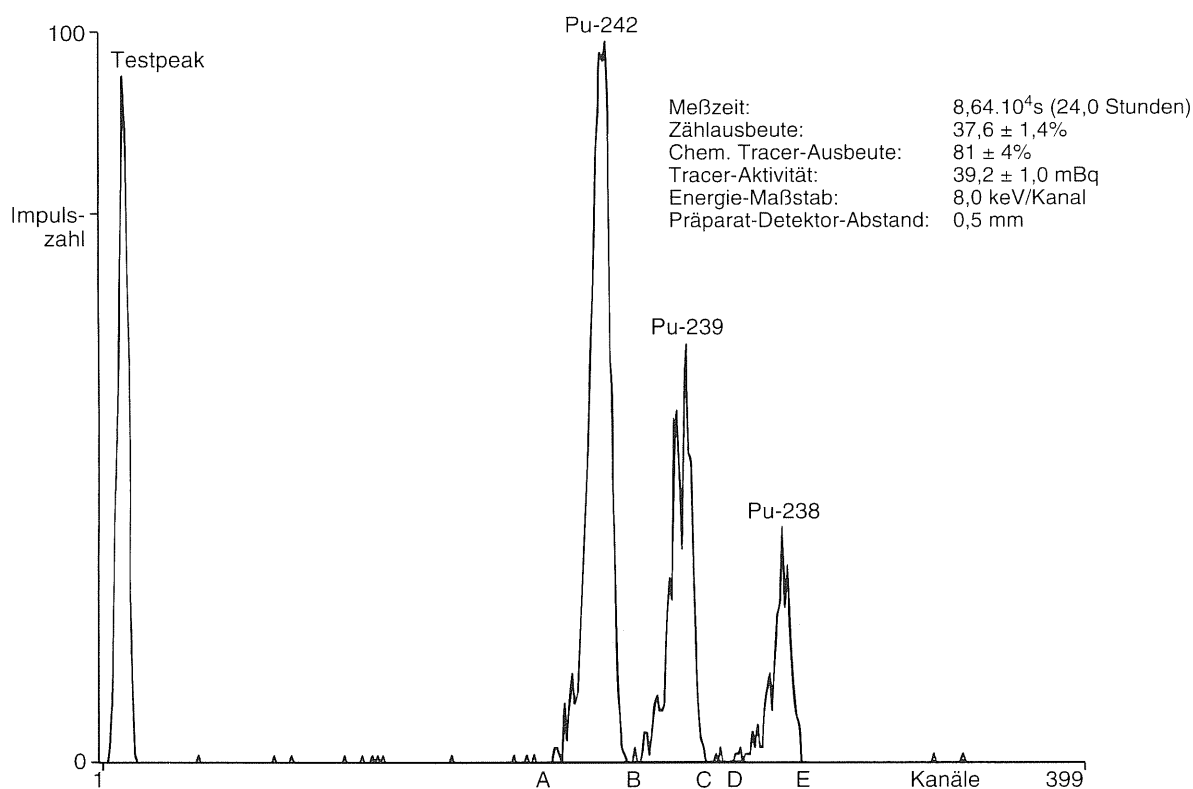


Abb. 4: α -Spektrum (Plutonium) einer Grünkohlprobe

3.3.6.9 Nach Ablauf der Elektrolysezeit werden 10 ml einer 2,5%igen NH_4OH -Lösung ($1,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in die Zelle gegeben und 1 Minute gewartet, um eine vollständige Durchmischung zu erhalten.

3.3.6.10 Der Zelleninhalt wird abgegossen, dann erst die Stromquelle abgeschaltet. Danach wird die Zelle mit einer Lösung gespült, die 1 % NH_4NO_3 ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 1 % NH_4OH ($0,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) enthält.

3.3.6.11 Das Plättchen spült man mit ammoniakalischem Ethanol ab und trocknet es über einer nichtrußenden Flamme oder auf einer Kochplatte bis es sich leicht gelb färbt.

3.3.7 Uran-Rückextraktion

3.3.7.1 Uran wird aus der organischen TIOA/Xylol-Phase nach der Plutonium-Extraktion (siehe Schritt 3.3.3.3) zweimal mit gleichen Volumenanteilen HCl ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) durch Ausschütteln von je 5 Minuten Dauer rückextrahiert.

3.3.7.2 Anschließend wird die wäßrige Lösung zur Trockne eingedampft, dann mit 65%iger HNO_3 ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 30%igem H_2O_2 ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) abgeraucht, bis alle organischen Reste zerstört sind.

3.3.8 Reinigung der Uranfraktion

3.3.8.1 Den trockenen Rückstand befeuchtet man mit wenig 65%iger HNO_3 ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und raucht ab (nicht bis zur Trockne) und löst ihn dann in 30 ml HNO_3 ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

3.3.8.2 Eine Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO)-Lösung wird folgendermaßen hergestellt (immer frisch ansetzen): 2,3 g TOPO werden in 20 ml n-Heptan gelöst ($0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Die Lösung wird aufeinanderfolgend mit 20 ml 10%iger $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 20 ml HNO_3 ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Der Waschvorgang wird wiederholt. Die Waschlösungen werden verworfen.

3.3.8.3 Die Lösung nach Schritt 3.3.8.1 wird mit der gereinigten TOPO-Lösung 5 Minuten geschüttelt.

3.3.8.4 Die wäßrige Phase wird verworfen.

3.3.8.5 Der TOPO-Extrakt wird dreimal mit je 20 ml HNO_3 ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 5 Minuten gewaschen.

3.3.8.6 Aus der TOPO-Lösung wird Uran durch viermaliges Ausschütteln (5 Minuten) mit je 5 ml einer 10%igen $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) rückextrahiert.

3.3.8.7 Die wäßrigen Lösungen werden in einem Scheidetrichter vereinigt und mit 20 ml n-Heptan ausgeschüttelt.

3.3.8.8 Die wäßrige Lösung wird auf dem Sandbad bis zur Trockne eingedampft (Abdampfschale 90 ml), bis die Carbonate weitgehend zerfallen sind. Der Rückstand wird mit 1 ml HNO_3 ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und einigen Tropfen H_2O_2 ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) naßverascht, bis er weiß ist. Geringe Rückstände können zurückbleiben.

3.3.8.9 Die Rückstände löst man mit ca. 2 ml 65%iger HNO_3 ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), gibt 0,5 ml 96%ige H_2SO_4 ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zu und raucht bis zur Bildung von Schwefelsäuredämpfen ab.

3.3.8.10 Die Herstellung und Messung des Uran-Präparates erfolgt, wie es in den Schritten 3.3.6.2 bis 3.3.6.11 für das Plutonium beschrieben wurde.

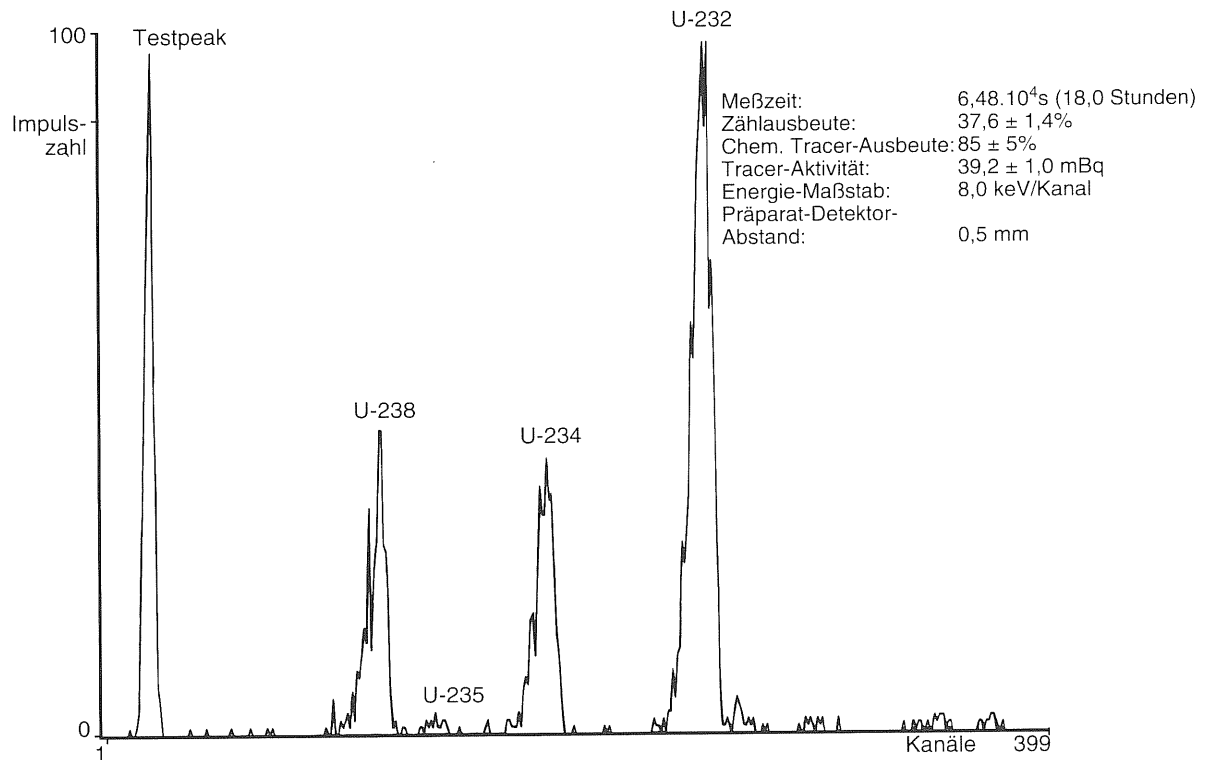


Abb. 5: α -Spektrum (Uran) einer Grünkohlprobe

3.3.9 Americium-, Curium- und Thorium-Extraktion

3.3.9.1 Die HCl-haltigen wäßrigen Lösungen der Schritte 3.3.2.4 und 3.3.2.5 werden vereinigt.

3.3.9.2 Die Lösung wird auf dem Sandbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch abwechselndes Befeuchten mit 65%iger HNO₃ (14 mol · l⁻¹) und 30%igem H₂O₂ (9 mol · l⁻¹) naßverascht, bis er frei von organischen Rückständen (TIOA) ist.

3.3.9.3 Den trockenen Rückstand löst man unter Erwärmen in 50 ml HNO₃ (4 mol · l⁻¹), gibt dann 80 ml H₂O hinzu und filtriert, falls die Lösung nicht klar ist, über ein Membranfilter ab. Bei viel festem Rückstand wird der Lösevorgang mit neuem Säurezusatz wiederholt.

3.3.9.4 Die klare Lösung wird mit 25%iger Ammoniaklösung (13 mol · l⁻¹) unter Zuhilfenahme eines Magnetrührers und pH-Meters auf den pH-Wert 0,9 eingestellt.

3.3.9.5 Eine Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO)-Lösung wird folgendermaßen hergestellt (immer frisch ansetzen): 5,8 g TOPO werden in 50 ml Cyclohexan (entspr. 0,3 mol · l⁻¹) in einem Schütteltrichter gelöst. Die Lösung wird aufeinanderfolgend mit 50 ml HNO₃ (6 mol · l⁻¹) und 50 ml HNO₃ (0,1 mol · l⁻¹) gewaschen. Die Waschlösungen werden verworfen.

3.3.9.6 Die Probenlösung nach Schritt 3.3.9.4 wird mit der vorbereiteten TOPO-Lösung 20 Minuten geschüttelt, danach die wäßrige Phase abgetrennt und verworfen. Die organische Phase wird dreimal mit je 30 ml HNO₃ (0,1 mol · l⁻¹) umgeschwenkt und somit, *ohne zu schütteln*, gewaschen.

3.3.9.7 Die Rückextraktion von Americium/Curium aus der organischen Phase erfolgt mit dem gleichen Volumenanteil HCl (8,5 mol · l⁻¹). Das Schütteln dauert 10 Minuten.

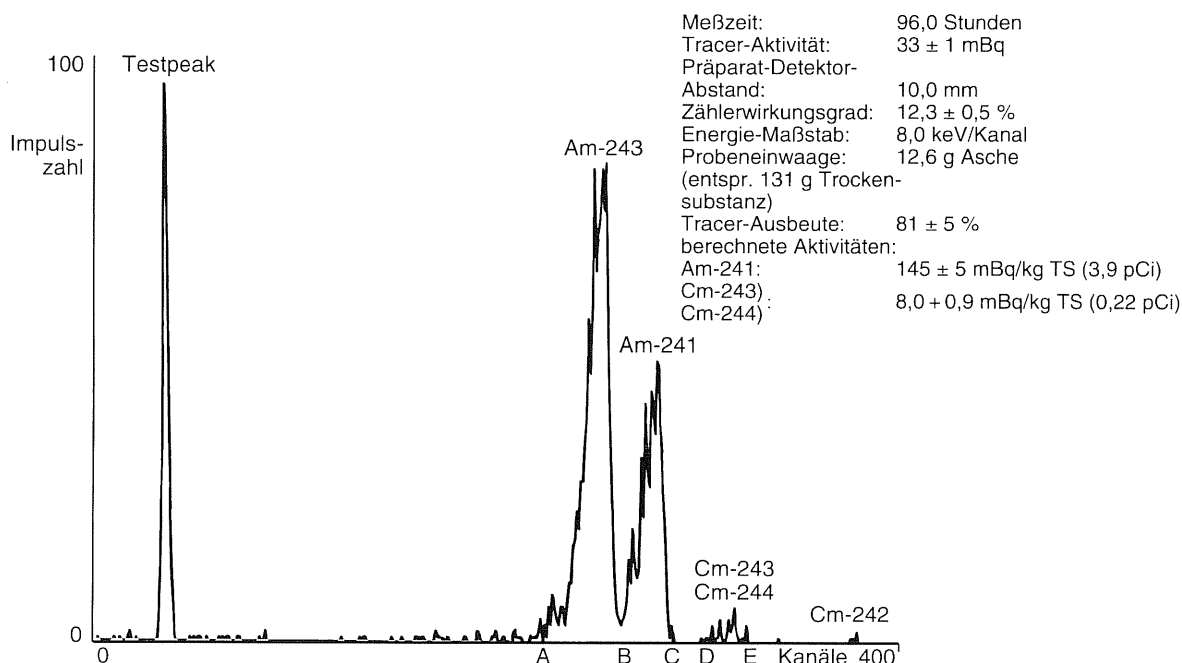


Abb. 6: α -Spektrum (Americium und Curium) einer Eichenlaubprobe

3.3.9.8 Der salzsaure Rückextrakt wird in einen Schütteltrichter abgelassen und dort mit dem gleichen Volumen Diisopropylether ca. 3 Minuten geschüttelt. Die TOPO-Phase wird verworfen oder für die Thorium-Bestimmung aufbewahrt. Die untere, wäßrige Phase wird in eine Abdampfschale abgelassen, 5 ml NaHSO_4 -Lösung ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) werden hinzugegeben und bis zur Trockne eingedampft. Der trockene Rückstand wird mit 65%iger HNO_3 ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 30%igem H_2O_2 ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) naßverascht.

3.3.9.9 Das Americium/Curium wird durch Ionenaustausch gereinigt. Zu diesem Zweck füllt man das Glasgefäß (Abb. 2) mit ca. 6 ml Dowex 1 \times 4, wobei die beiden Enden des Austauschers mit je einem Glaswatte-Pfropfen versehen werden. Die montierte Säule wird mit 30 ml einer Mischung aus HNO_3 und Methanol gespült. Diese Mischung besteht aus 70 ml 65%iger HNO_3 ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 930 ml Methanol.

3.3.9.10 Der Rückstand von Schritt 3.3.9.8, der weiß sein soll, wird portionsweise mit 10 bis 15 ml der HNO_3 -Methanol-Mischung versetzt und unter nur leichtem Erwärmen durch Umschwenken gelöst. Mit dieser Lösung wird die Säule beladen. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird verworfen. Unlösliche Reste werden mit neuem Lösungsmittelgemisch behandelt und auf die Säule gegeben.

3.3.9.11 Die Austauschersäule wird mit 30 ml HNO_3 -Methanol-Gemisch gespült. Danach spült man mit 50 ml eines HCl -Ammoniumthiocyanat-Methanol-Gemisches (siehe Abschnitt 7.1).

3.3.9.12 Americium und Curium werden mit 30 ml einer HCl -Methanol-Mischung aus der Säule eluiert. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 1 bis 2 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Mischung besteht aus 130 ml 32%iger HCl ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 870 ml Methanol.

3.3.9.13 Das Eluat wird weiter wie das des Plutoniums (siehe Abschnitt 3.3.6) für die Vorbereitung zur Elektrolyse behandelt. Auch die Elektrolyse wird so durchgeführt, wie sie beim Plutonium beschrieben ist.

3.3.10 Isolierung des Thoriums

Nach der Americium-Rückextraktion verbleibt das Thorium in der TOPO-Phase (Schritt 3.3.9.7). Die Abtrennung des Thoriums erfolgt wie unten beschrieben. Seine chemische Ausbeute ist am Ende der Analysenreihe nicht hoch (30 bis 40 %), aber die gewonnenen Alpha-Präparate sind spektrometrisch rein (siehe Abb. 7).

3.3.10.1 Die Thorium-Rückextraktion aus TOPO wird mit 30%iger Ammoniumcarbonat-Lösung ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vorgenommen: Man fügt zur TOPO-Lösung 1/3 seines Volumens an Ammoniumcarbonat-Lösung ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und schüttelt beide ca. 10 Minuten.

Dabei ist die einsetzende Gasentwicklung (Druckaufbau) zu beachten. Die Extraktion wird noch neunmal wiederholt.

3.3.10.2 Zu dem gesammelten Rückextrakt wird die Hälfte seines Volumens an Cyclohexan hinzugefügt und fünf Minuten geschüttelt (Entfernung von TOPO-Resten).

3.3.10.3 Dem gespülten Rückextrakt wird 1 ml NaHSO_4 -Lösung ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugesetzt und eingedampft, bis alles Ammoniumcarbonat abgeraucht ist und nur noch ein geringer Rückstand verbleibt.

3.3.10.4 Der Rückstand wird mehrmals mit 65%iger HNO_3 ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 30%igem H_2O_2 ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) befeuchtet und abgeraucht, bis er frei von organischen Rückständen und weiß oder fast weiß ist.

3.3.10.5 Eine Ionenaustauschersäule, ca. 5 ml fassend, wird mit Dowex 1×4 , 100 bis 200 mesh, Chlorid-Form, gefüllt und mit 30 ml 37%igem HNO_3 ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) konditioniert.

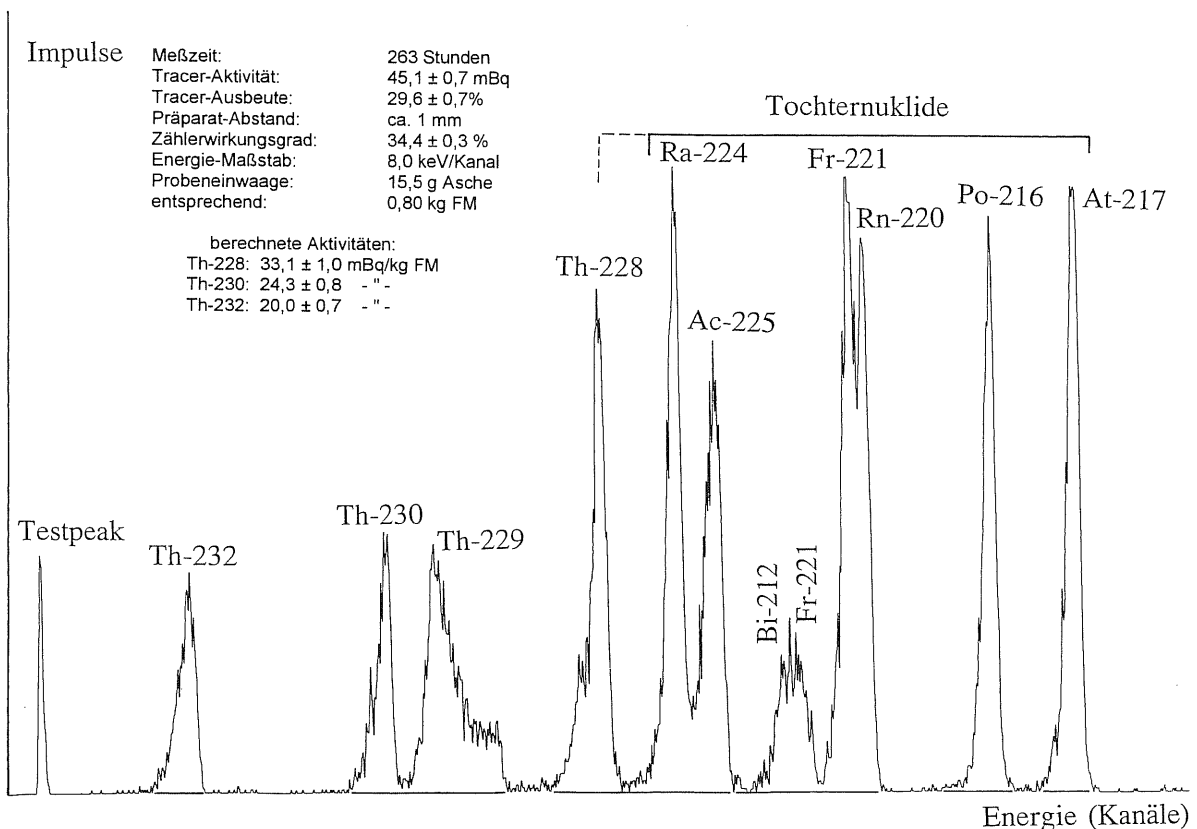


Abb. 7: α -Spektrum (Thorium) einer Grünkohlprobe

3.3.10.6 Der trockene Rückstand (Punkt 3.3.10.4) wird in 10 bis 15 ml 37%iger HNO_3 ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), evtl. unter Erwärmen, gelöst und auf die vorbereitete Säule gegeben. Es wird mit 50 ml HNO_3 ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) nachgespült.

3.3.10.7 Das Thorium wird mit 50 ml 32%iger HCl ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) eluiert, dem Eluat 1 ml NaHSO_4 -Lösung ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugesetzt und eingedampft. Der Rückstand wird mit 65%iger HNO_3 ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 30%igem H_2O_2 ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) befeuchtet und abgeraucht, bis er weiß oder fast weiß ist.

3.3.10.8 Das Meßpräparat wird durch elektrolytische Abscheidung unter den Bedingungen hergestellt, die für das Plutonium beschrieben sind (siehe Schritt 3.3.6). Abweichend beträgt die Elektrolysedauer für die Abscheidung des Thoriums 1,3 Stunden und die Stromstärke 1,3 A.

4 Messung der Aktivität

Die Messung der Präparate erfolgt alphaspektrometrisch. Hierzu wird auf das allgemeine Kapitel IV.2 dieser Meßanleitungen verwiesen.

Für Präparate von etwa 11 mm Durchmesser des aktiven Niederschlags (Fläche ca. 95 mm^2) wird ein Detektor vorgeschlagen, dessen Fläche 400 bis 450 mm^2 beträgt. Unter diesen Bedingungen und bei einem Detektor-Präparat-Abstand von ca. 1 mm ist eine Zählausbeute von etwa 35 % erreichbar.

Wegen der langen Meßzeit müssen die Detektorverstärker eine sehr zuverlässige Langzeitstabilität aufweisen.

Für die Auswertung der Alpha-Spektren ist neben der Energielage die Kenntnis der Nulleffektzählrate im Energiebereich des jeweils zu bestimmenden Radionuklids unbedingt erforderlich. Zu diesem Zweck verwendet man ein Blindpräparat, d. h. ein ohne Aktivitätszugabe hergestelltes Elektrolysepräparat, und bestimmt die Nulleffektzählrate. Dadurch werden durch den Trennungsgang möglicherweise eingeschleppte Kontaminationen überprüft. Vorwiegend mit der Platin-Anode kann Aktivität verschleppt werden. Eine weitere Ursache einer Nulleffektzählraten-Erhöhung kann die Kontamination des Detektors selbst sein.

Die Halbwertsbreite der Linie kann leicht durch mitabgeschiedene Stoffe, wie Lanthanide, Eisen usw., verschlechtert werden. Selbst eine zu hohe Eigenmasse des α -Strahlers kann zu unvermeidbarer Selbstabsorption führen, die die niederenergetische Flanke der Linie verschmiert («tailing»). Aus diesem Grund wird beispielsweise nicht mehr als 0,1 mg Natururan oder Uran-238 auf ein Plättchen abgeschieden.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung der Analysenergebnisse erfolgt wie in Abschnitt 4.8 des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen. Ein Rechenbeispiel dazu ist in Abschnitt 6.8 desselben Kapitels ausführlich dargestellt. Die spezifische Aktivität ist auf die Feuchtmasse (FM) zu beziehen.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Mit Hilfe eines radiochemisch reinen Kalibrierpräparates, z. B. Plutonium-239, wird unter den gegebenen alphaspektrometrischen Meßbedingungen die Lage und die Breite der Plutonium-239-Linie im Spektrum bestimmt. Die Lage der Linie entspricht der α -Ener-

gie und ist definiert durch das Linienmaximum. Die Breite entspricht der Anzahl der Kanäle zwischen dem nieder- und höherenergetischen Fußpunkt der Linie. Der Fußpunkt der Linie 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. 100 Stunden) ermittelt. Ein typischer Meßwert mit z. B. 12 Impulsen in $3,46 \cdot 10^5$ s (96 Stunden) im Bereich der Pu-239/240-Linien ergibt eine Nulleffektzählrate von $R_0 = 3,47 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die spezifische Nachweisgrenze g beträgt nach dem Beispiel in Abschnitt 6.8 des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen $0,5 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Feuchtmasse.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Sofern verfügbar, sind für die radiochemischen Trennungen analysenreine Substanzen zu verwenden.

- Ammoniaklösung 25 % ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Ammoniak (Gas) 99,8 %
- Ammoniumcarbonat (Ammoniumcarbamat)
- Ammoniumiodid-Lösung ($0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$): 0,7 g NH_4I in 100 ml HCl ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Ammoniumthiocyanat
- Cyclohexan
- Diisopropylether
- Dowex 1×4 , 50 bis 100 mesh
- Dowex 1×4 , 100 bis 200 mesh
- Ethanol 95 %, reinst
- Flußsäure 40 % ($20 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- n-Heptan
- Methanol
- Natriumhydrogensulfat-1-hydrat
- Natriumnitrit-Lösung: 1 g NaNO_2 in 5 ml Wasser (immer frisch ansetzen)
- Perchlorsäure 60 %, 70 % (6 bzw. $7 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- RBS-50-Konzentrat (Fa. C. Roth, Karlsruhe)
- Salpetersäure 65 %, 100 % (14 bzw. $24 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salzsäure 32 %, 37 % (10 bzw. $12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Schwefelsäure 96 % ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Thymolblau: Thymolsulfonphtalein Natriumsalz (Thymolblau wasserlöslich), 0,02%ig in Wasser ($4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Triisooctylamin (TIOA), 10%ig in Xylol ($0,28 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), (98%iges Amin)
- Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO)
- Wasserstoffperoxid-Lösung 30 % ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) H_2O_2
- Xylol (Isomerengemisch)
- ammoniakalisches Ethanol: Ethanol mit einigen Tropfen 25%iger Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert von 8 eingestellt
- HCl -Ammoniumthiocyanat-Methanol-Gemisch: 100 ml HCl ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) werden mit 100 ml Ammoniumthiocyanat-Lösung ($5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 800 ml Methanol gemischt

- HCl-Methanol-Gemisch: 130 ml 32%ige HCl ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) mit 870 ml Methanol mischen und auf 1 l verdünnen
- HNO₃-Methanol-Gemisch: 70 ml 65%ige HNO₃ ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) mit 930 ml Methanol mischen
- Am-243 als Tracer-Lösung
- Pu-242 als Tracer-Lösung
- Th-229 als Tracer-Lösung
- U-232 als Tracer-Lösung
- Glaswatte silyliert für die Ionenaustauscher-Säule
- Membranfilter aus Zellulosenitrat, Porengröße 8 μm , Durchmesser 37 und 50 mm

7.2 Geräte

- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors
- Abzug mit Abluftwäscher («Perchlorsäureabzug»)
- Abdampfschalen aus Duran-Glas, 90 und 320 ml
- Büchner-Trichter (Schlitzsiebnutschen) für Durchmesser 40 und 50 mm-Filter mit passendem Filtrierapparat (Wittscher Topf)
- Edelstahlplättchen (18/8 Edelstahl, Werkstoff-Nr. 1.4301.g, Durchmesser 25 mm, Dicke 0,3 mm)
- Elektrolysezelle: siehe Abb. 3
- Filtrierapparat nach Witt, Durchmesser 150 mm, mit Vakuumpumpe
- Gleichstromquelle, möglichst mit Konstanthaltung der Stromstärke, bis 3 A und etwa 30 V
- Meßplatz für α -Spektrometrie, bestehend aus:
Oberflächensperrschichtzähler, Vakuumkammer, Vakuummeßgerät, Vakuumpumpe, Spannungsversorgung, Verstärker, Analog-Digital-Konverter (ADC), Vielkanal Impulshöhenanalysator, Datenausgabegerät
- Sandbäder, regulierbare Heizung
- Schüttelmaschine
- Silikon-O-Ringe, blau
- Trockenschrank mit Aluminium-Innenauskleidung (bzw. HCl-beständig)
- Veraschungsschalen aus Edelstahl: Remanit 1880 SST, Werkstoff-Nr. 4571, Innenoberfläche glänzend
- Zentrifuge mit Zentrifugengläsern von mindestens 250 ml Nenninhalt

Literatur

- (1) Frindik, O.: Alphaspektrometrische Methode zur Bestimmung von Plutonium und Uran in Lebensmitteln, biologischem Material und Böden. BFE-Bericht 1980/6 (1980), 39 Seiten
- (2) Holm, E., S. Ballestra, R. Fukai: A method for ion-exchange separation of low levels of americium in environmental materials. Talanta 26 (1979) 791–794
- (3) Widua, L., K. Geisert, H. Schieferdecker: Radiochemische Bestimmung von Am, Cm und Cf im pCi-Bereich im Urin, Blut und Stuhl. KfK-Ext. 23/76-1, 1976

Weitere Literaturangaben, insbesondere zur Meßtechnik, finden sich in Kapitel IV.2 dieser Meßanleitungen.