

# **Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Plutoniumisotopen in Fisch**

G- $\alpha$ -SPEKT-FISCH-01

Bearbeiter:

U. Rieth

G. Kanisch

A. Krüger

Leitstelle für Fisch und Fischereierzeugnisse, Krustentiere,  
Schalentiere, Meereswasserpflanzen

# Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Plutoniumisotopen in Fisch

## 1 Anwendungsbereich

Das beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der spezifischen Aktivitäten der Plutoniumisotope Pu-238 und Pu-(239+240) von weniger als 1 mBq·kg<sup>-1</sup> in der Frischmasse (FM) von Fischfleisch und Gesamtfisch.

Das Verfahren wird vor allem im IMIS-Routinebetrieb und für radioökologische Untersuchungen eingesetzt. Es ist sehr zeitaufwändig und erfordert erfahrenes Laborpersonal.

## 2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme von Fisch wird auf das Verfahren G- $\gamma$ -SPEKT-FISCH-01 verwiesen.

## 3 Analyse

### 3.1 Prinzip des Verfahrens

Das Probenmaterial wird entsprechend des Verfahrens G- $\gamma$ -SPEKT-FISCH-01 verascht.

Zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von Plutonium wird als interner Standard eine definierte Aktivität des Tracers Pu-242 zugegeben. Sollen die spezifischen Aktivitäten von weiteren Radionukliden bestimmt werden, werden entsprechende Tracer, z. B. Americium-243 (Am-243) als interner Standard und Strontium-85 (Sr-85) zur Ermittlung der chemischen Ausbeute von Strontium, zugesetzt.

Anschließend wird die Asche mit Salpetersäure ausgelaugt. Durch die nachfolgende Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) in Cyclohexan wird der Extrakt gereinigt, bevor das in der Probe enthaltene Uran durch einen anschließenden Anionenaustausch vom Plutonium abgetrennt wird. Die Plutoniumisotope werden elektrochemisch auf einem Edelstahlplättchen abgeschieden und deren Aktivitäten mit einem Low-level-Alphaspektrometer ermittelt.

### 3.2 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung wird gemäß Verfahren G- $\gamma$ -SPEKT-FISCH-01 durchgeführt. Der nachfolgend beschriebene Trennungsgang ist für Aschenmassen bis zu 100 g ausgelegt; in der Regel werden 50 g Fischasche eingesetzt. Zusätzlich wird pro Analysencharge eine Blindprobe mitgeführt.

Die eingesetzten Glasgeräte. werden vor ihrer Verwendung gemäß Abschnitt 8.3.1 und die Anionenaustauschersäule gemäß Abschnitt 8.3.2 vorbereitet.

### **3.2.1 Probenvorbereitung aus Fischasche**

**3.2.1.1** Die Asche wird zunächst in einem Muffelofen bei einer Temperatur von maximal 500 °C bis zu 48 Stunden nachverascht. Unmittelbar nach dem Abkühlen wird die Masse der Asche ermittelt. Die Asche wird dann bis zur weiteren Verarbeitung in Kautex-Flaschen gelagert.

**3.2.1.2** Vor Analysenbeginn muss die gesamte Asche eine Stunde bei 110 °C getrocknet werden. Sie kann dann maximal 12 Stunden im Exsikkator aufbewahrt werden.

**Anmerkung:**

Aschen sind sehr hygroskopisch. Ohne Verwendung eines Exsikkators beziehungsweise zu langer Lagerung gilt das berechnete Verhältnis Frischmasse zu Aschemasse bei Verwendung eines Aliquots nicht mehr. Die Asche muss dann noch einmal dem Schritt 3.2.1.2 unterzogen werden.

**3.2.1.3** In ein 600-ml-Becherglas werden 50 g trockene Fischasche eingewogen.

**3.2.1.4** Als interner Standard wird eine bekannte Aktivität von Pu-242 zugesetzt; üblicherweise werden etwa 0,05 Bq verwendet.

**Anmerkung:**

Falls aus derselben Probe auch die spezifische Aktivität von Am-241 bestimmt werden soll, wird als interner Standard zusätzlich eine bekannte Aktivität von etwa 0,05 Bq Am-243 zugegeben.

**3.2.1.5** Die Asche wird mit 300 ml Salpetersäure (8 mol·l<sup>-1</sup>) versetzt. Die Lösung wird anschließend auf einer Heizplatte unter Rühren zum Sieden erhitzt und unter Sieden 30 Minuten lang weitergerührt.

### **3.2.2 Probenvorbereitung nach Strontium-Abtrennung**

**3.2.2.1** Sind Strontium-90 (Sr-90) und Plutoniumisotope aus derselben Probe zu bestimmen, werden die vereinigten Niederschläge der zwei Acetatfällungen und der Eisenhydroxidfällung nach Abschnitt 3.3 des Verfahrens G-Sr-90-FISCH-02 in 300 ml Salpetersäure (8 mol·l<sup>-1</sup>) gelöst.

**3.2.2.2** Die Lösung wird anschließend auf einer Heizplatte unter Rühren zum Sieden erhitzt und unter Sieden 30 Minuten lang weitergerührt.

Der weitere Analysengang erfolgt gemäß Abschnitt 3.3 dieser Messanleitung.

### 3.3 Radiochemische Trennung

**3.3.1** Zur erhitzten Lösung werden unter Rühren vorsichtig 5 ml Natriumnitritlösung 1 ( $7,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zugegeben.

**Anmerkung:**

Bei Zugabe der Natriumnitritlösung ist mit einer starken Reaktion unter Bildung von nitrosen Gasen zu rechnen. Natriumnitrit dient zur Reduktion des Plutoniums von der Oxidationsstufe VI in die Oxidationsstufe IV.

**3.3.2** Nach dem Abkühlen wird die Lösung in Zentrifugenbecher überführt. Anschließend wird 30 Minuten bei etwa dem 3160fachen der Erdbeschleunigung ( $3160 g$ ) zentrifugiert.

**Anmerkung:**

Falls an der Zentrifuge nur Umdrehungen pro Minute eingestellt werden können, muss für eine korrekte Umrechnung in der Bedienungsanleitung für die Zentrifuge beziehungsweise für den Rotor nachgesehen werden.

**3.3.3** Der Überstand wird in ein 1000-ml-Becherglas überführt und bis zur Weiterverarbeitung verschlossen aufbewahrt.

**3.3.4** Der verbleibende Niederschlag wird mit wenig Salpetersäure ( $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) in ein 600-ml-Becherglas überführt.

**3.3.5** Das Volumen der Lösung wird mit weiterer Salpetersäure ( $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf 300 ml erhöht.

**Anmerkung:**

Vorsicht: Es ist mit der Bildung nitroser Gase zu rechnen.

**3.3.6** Die Lösung wird unter Rühren zum Sieden erhitzt, bis keine nitrosen Gase mehr freigesetzt werden.

**3.3.7** Zur Lösung werden unter Rühren nochmals 5 ml Natriumnitritlösung 1 ( $7,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gegeben.

**3.3.8** Nach dem Abkühlen der Lösung wird Schritt 3.3.2 wiederholt.

**3.3.9** Das Zentrifugat aus Schritt 3.3.8 wird mit dem Zentrifugat aus Schritt 3.3.3 vereinigt und in einen 1000-ml-Scheidetrichter überführt. Der Niederschlag wird verworfen.

**Anmerkung:**

Falls die Lösung sofort weiterverarbeitet wird, liegt Plutonium noch in der Oxidationsstufe IV vor. Ansonsten muss die Oxidationsstufe IV des Plutoniums mit 5 ml Natriumnitritlösung 1 ( $7,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) vor Beginn des Schritts 3.3.10 wieder eingestellt werden.

**3.3.10** Zur Extraktion des Plutoniums aus der salpetersauren Lösung werden 25 ml TOPO-Lösung in Cyclohexan ( $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zu der Lösung im Scheidetrichter hinzugefügt. Anschließend wird der 1000-ml-Scheidetrichter mit der Lösung 15 Minuten lang geschüttelt.

**3.3.11** Die salpetersaure Phase (untere Phase) wird in ein 1000-ml-Becherglas abgelassen und die organische Phase (obere Phase) in einen 250-ml-Scheidetrichter überführt.

**3.3.12** In den bereits verwendeten 1000-ml-Scheidetrichter werden die salpetersaure Phase und 25 ml TOPO-Lösung in Cyclohexan ( $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gegeben. Der Scheidetrichter wird anschließend 15 Minuten lang geschüttelt.

**3.3.13** Die salpetersaure Phase wird erneut in das im Schritt 3.3.11 verwendete 1000-ml-Becherglas abgelassen, z. B. mit einem Uhrglas abgedeckt und aufbewahrt, falls die spezifische Am-241-Aktivität entsprechend des Verfahrens G- $\alpha$ -SPEKT-Fisch-02 bestimmt werden soll. Ansonsten kann die Lösung verworfen werden.

**3.3.14** Die organische Phase aus Schritt 3.3.12 wird in den 250-ml-Scheidetrichter zur organischen Phase aus Schritt 3.3.11 überführt. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit je 50 ml Salzsäure ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) 5 Minuten lang geschüttelt. Die Waschlösungen (untere Phasen) werden verworfen.

**3.3.15** Zur Rückextraktion des Plutoniums aus der organischen Phase werden 25 ml Ascorbinsäure ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) in Salzsäure ( $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zugegeben, und der 250-ml-Scheidetrichter 15 Minuten lang geschüttelt.

**3.3.16** Die Ascorbinsäurelösung (untere Phase) wird in ein 250-ml-Becherglas überführt.

**3.3.17** Der Schritt 3.3.15 wird einmal wiederholt.

**3.3.18** Die Ascorbinsäurelösung wird mit der aus Schritt 3.3.16 vereinigt. Die organische Phase wird verworfen.

**3.3.19** Zur Entfernung des restlichen TOPO aus der wässrigen Phase wird die Ascorbinsäurelösung dreimal mit jeweils 30 ml Cyclohexan im 250-ml-Scheidetrichter zwei Minuten lang geschüttelt. Die organische Phase (obere Phase) wird nach jedem Schüttelvorgang verworfen.

**3.3.20** Die ascorbinsäurehaltige Lösung wird anschließend in das 250-ml-Becherglas überführt und über Nacht in einem Sandbad bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Trockne eingedampft.

**3.3.21** Zur Veraschung des dunklen Eindampfrückstands wird das Becherglas in einen Muffelofen gestellt und nachstehendes Temperaturprogramm verwendet: Innerhalb von 2 Stunden auf  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  aufheizen, diese Temperatur 2 Stunden halten, anschließend innerhalb von 2 Stunden die Temperatur auf  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  erhöhen, diese Temperatur für 60 Stunden halten und anschließend abkühlen lassen.

**3.3.22** Nach der Veraschung wird der dunkelgraue Rückstand mit 2 ml bis 5 ml konzentrierter Schwefelsäure ( $18 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und 5 ml bis 10 ml konzentrierter Salpetersäure ( $14,4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bis zur Trockne abgeraucht. Das Abrauchen wird so oft wiederholt, bis der Rückstand deutlich heller geworden ist und seine Farbe sich nicht mehr ändert.

**3.3.23** Der Rückstand wird in 50 ml Salpetersäure ( $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst, und die Lösung bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  auf der Heizplatte gerührt. Es werden 0,25 ml Natriumnitritlösung 2 ( $1,74 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zugegeben und weitere 15 Minuten gerührt.

**3.3.24** Anschließend wird das Becherglas mit der Lösung in einem Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt.

**3.3.25** Die abgekühlte Lösung wird auf eine vorbereitete Anionenaustauschersäule (siehe Abschnitt 8.3.2) aufgegeben und mit einer Geschwindigkeit von 1 ml pro Minute bis 2 ml pro Minute durchlaufen gelassen.

**3.3.26** Sobald die Lösung durchgelaufen ist, wird die Säule zunächst mit 100 ml Salpetersäure ( $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und anschließend mit 150 ml Salzsäure ( $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gewaschen. Die Waschlösungen werden verworfen.

**3.3.27** Das auf der Säule verbliebene Plutonium wird mit 10 ml einer Mischlösung aus Salzsäure ( $0,36 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und Flußsäure ( $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bei einer Elutionsgeschwindigkeit von 1 ml pro Minute in eine Kristallisierschale eluiert.

**3.3.28** Das Eluat wird mit 1 ml Salzsäure ( $12,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt und bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  auf einem Sandbad zur Trockne eingedampft.

**Anmerkung:**

Da das Plutonium trägerfrei vorliegt, sollten keine Rückstände sichtbar sein. Sind dennoch Rückstände, beispielsweise Harzpartikel aus der Anionenaustauschersäule, vorhanden, wird mit 2 ml konzentrierter Salzsäure ( $12,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und 1 ml konzentrierter Salpetersäure ( $14,4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) solange abgeraucht, bis kein Rückstand mehr erkennbar ist.

## **3.4 Herstellung des Messpräparates**

Die zur Herstellung des Messpräparates verwendeten Elektrodepositionsapparaturen und Edelstahlplättchen werden gemäß Abschnitt 8.3.3 vorbehandelt.

**3.4.1** Der Eindampfrückstand im Kristallisierschälchen wird mit 0,4 ml Salzsäure ( $4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst, und die Lösung quantitativ in ein vorbereitetes Elektrolysiergefäß überführt.

**3.4.2** Das Kristallisierschälchen wird anschließend dreimal mit je 1 ml Ammoniumoxalatlösung ( $0,32 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und einmal mit 0,6 ml destilliertem Wasser gespült. Die Lösungen werden mit der Plutoniumlösung im Elektrolysiergefäß vereinigt.

**3.4.3** Die Elektrodeposition erfolgt über 4 Stunden bei einem konstanten Strom von 300 mA. Das Elektrolysiergefäß (siehe Abschnitt 8.2.2, Abbildung 1) wird mit einer Kühlbirne abgedeckt, um verdampfte Lösung rückzuführen.

**3.4.4** Vor dem Abschalten des Stroms wird 1 ml Ammoniaklösung ( $13,4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zugeetzt und die Elektrodeposition noch 1 Minute lang weitergeführt.

**3.4.5** Die Lösung wird ausgegossen und verworfen. Erst danach wird der Strom abgeschaltet.

**3.4.6** Die Platinelektrode wird entnommen und mit destilliertem Wasser gespült. Anschließend wird sie in Salpetersäure ( $14,4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) aufbewahrt.

**3.4.7** Schließlich wird das Elektrolyisiergefäß mit dem noch darin enthaltenen Messpräparat mit schwach ammoniakalischem Wasser (pH-Wert 8) ausgespült.

**3.4.8** Das Messpräparat wird aus der Elektrodepositionsapparatur genommen, nochmals sorgfältig mit schwach ammoniakalischem Wasser (pH-Wert 8) und anschließend mit Ethanol gespült. Die Trocknung erfolgt auf einer heißen Heizplatte.

## **4 Messung der Aktivität**

### **4.1 Allgemeines**

Das Allgemeine Kapitel  $\alpha$ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen enthält grundlegende Ausführungen zur Kalibrierung, Messung und Auswertung.

Bei den zu erwartenden niedrigen Aktivitäten von Plutoniumisotopen im IMIS-Routinebetrieb empfiehlt sich ein Abstand zwischen Messpräparat und Detektor von etwa 1 mm. Die Linien des Pu-239 und Pu-240 im Impulshöhenspektrum liegen dicht zusammen und überlagern sich, so dass die Summe der Aktivitäten beider Isotope bestimmt wird.

Wegen der sehr niedrigen spezifischen Aktivitäten in den zu analysierenden Proben sind Messdauern im Bereich von mehreren Tagen bis zu drei Wochen erforderlich. Die zu erwartende spezifische Pu-(239+240)-Aktivität ist deutlich kleiner als  $1 \text{ mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$  in der Frischmasse. Das Aktivitätsverhältnis Pu-238 zu Pu-(239+240) liegt zwischen 0,04 in Fischen aus Süßwasser und bis zu 0,20 in Fischen aus der Nordsee.

Zur Validierung des Verfahrens wird die Analyse von Standardreferenzmaterialien aus dem marinen Bereich empfohlen, die beispielsweise von der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) bezogen werden können.

### **4.2 Kalibrierung**

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

Zur Bestimmung des Nachweisvermögens des Detektors wird ein Kalibrierpräparat bekannter Aktivität, das auf ein nationales Primärnormal rückführbar ist, verwendet. Die Zählausbeuten können im interessierenden Energiebereich als konstant angesehen werden.

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 drei Wochen. Das Messpräparat wird im selben Abstand zum Detektor wie die Kalibrier- und Blindwertpräparate gemessen.

## 5 Berechnung der Analyseergebnisse

### 5.1 Gleichungen zur Berechnung

#### 5.1.1 Ergebnisgröße

Die Berechnung der auf die Frischmasse (FM) zu beziehenden spezifischen Aktivitäten von Pu-(239+240) und Pu-238 erfolgt nach Gleichung (1):

$$a_r = \varphi \cdot R_{n,r} \quad (1)$$

mit den Hilfsgleichungen zur Berechnung des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors und der Nettozählraten in den ausgewählten Bereichen des Impulshöhenspektrums:

$$\varphi = \frac{A_{Tr}}{m_A \cdot q_F} \cdot \frac{p_{\alpha,Tr}}{p_{\alpha,r}} \cdot \frac{f_1 \cdot f_3}{R_{n,Tr}} \quad (2)$$

$$R_{n,r} = R_{b,r} - R_{0,r} - R_{n,BL,r} \quad (3)$$

$$R_{n,Tr} = R_{b,Tr} - R_{0,Tr} - R_{n,BL,Tr} \quad (4)$$

$$R_{n,BL,r} = A_{BL,r} \cdot \varepsilon \cdot p_{\alpha,r} \quad (5)$$

$$R_{n,BL,Tr} = A_{BL,Tr} \cdot \varepsilon \cdot p_{\alpha,Tr} \quad (6)$$

In den Gleichungen (1) bis (6) bedeuten:

- $a_r$  spezifische Aktivität des Plutoniumisotops  $r$ , in  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$  Frischmasse (FM);
- $\varphi$  verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}$ ;
- $R_{n,r}$  Nettozählrate des Plutoniumisotops  $r$ , in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{b,r}$  Bruttozählrate des Plutoniumisotops  $r$ , in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{0,r}$  Nulleffektzählrate im Bereich des Plutoniumisotops  $r$ , in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{n,BL,r}$  Nettozählrate im Bereich des Plutoniumisotops  $r$  in der Blindprobe, in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $m_A$  Masse der zur Analyse eingesetzten Asche, in kg;
- $q_F$  Verhältnis Frischmasse zu Aschemasse;
- $f_1$  Korrektionsfaktor für den radioaktiven Zerfall des Plutoniumisotops  $r$  zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung;

$$f_1 = e^{\lambda_r \cdot t_A}$$

mit:  $\lambda_r$  Zerfallskonstante des Plutoniumisotops r, in  $s^{-1}$ ;

$t_A$  Zeitdauer zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung, in s;

$f_3$  Korrektionsfaktor für den Zerfall des Pu-242-Tracers im Zeitraum zwischen dem Bezugsdatum der Tracerlösung und dem Beginn der Messung:

$$f_3 = e^{-\lambda_{Tr} \cdot t_{Tr}}$$

mit:  $\lambda_{Tr}$  Zerfallskonstante des Pu-242-Tracers, in  $s^{-1}$ ;

$t_{Tr}$  Zeitdauer zwischen Bezugsdatum der Tracerlösung und Beginn der Messung, in s;

$t_m$  Messdauer, in s;

$t_0$  Messdauer des Nulleffektspektrums, in s;

$A_{Tr}$  zugegebene Aktivität des Pu-242-Tracers bezogen auf das Bezugsdatum der Tracerlösung, in Bq;

$A_{BL,r}$  Aktivität des Plutoniumisotops r in der Blindprobe, in Bq;

$A_{BL,Tr}$  Aktivität des Pu-242-Tracers in der Blindprobe, in Bq;

$R_{n,Tr}$  Nettozählrate des Pu-242-Tracers, in  $s^{-1}$ ;

$R_{b,Tr}$  Bruttozählrate des Pu-242-Tracers, in  $s^{-1}$ ;

$R_{0,Tr}$  Nulleffektzählrate im Bereich des Pu-242-Tracers, in  $s^{-1}$ ;

$R_{n,BL,Tr}$  Nettozählrate im Bereich des Pu-242-Tracers in der Blindprobe, in  $s^{-1}$ ;

$p_{\alpha,r}$  Summe der Emissionsintensitäten der Alphalinien im Bereich des Plutoniumisotops r;

$p_{\alpha,Tr}$  Summe der Emissionsintensitäten der Alphalinien im Bereich des Tracers Pu-242;

$\varepsilon$  Nachweiswahrscheinlichkeit der verwendeten Messeinrichtung, in  $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$ .

Die Korrekturen für den Zerfall während der Messung können hier vernachlässigt werden. Im vorliegenden Fall des Pu-242-Tracers mit seiner sehr langen Halbwertszeit ist auch die Korrektur  $f_3$  nahe eins. Die Summen der Emissionswahrscheinlichkeiten der Alphalinien im Bereich des Plutoniumisotops r liegen nahe bei eins.

Die in Gleichung (1) nicht explizit auftretende chemische Ausbeute  $\eta$  kann nach Gleichung (7) berechnet und als Gütekriterium herangezogen werden:

$$\eta = \frac{R_{n,Tr}}{\varepsilon \cdot A_{Tr}} \quad (7)$$

### 5.1.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

Die Standardunsicherheit der Nettozählrate des Analyten in der Blindprobe lautet:

$$u(R_{n,BL,r}) = R_{n,BL,r} \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(A_{BL,r}) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon) + u_{\text{rel}}^2(p_{\alpha,r})} \quad (8)$$

Die kombinierte Standardunsicherheit der Nettozählrate des Analyten wird gemäß Gleichung (9) berechnet:

$$u^2(R_{n,r}) = \mu_0 \cdot R_{n,r}^2 + \mu_1 \cdot R_{n,r} + \mu_2 \quad (9)$$

mit den Hilfsgrößen:

$$\mu_0 = 0$$

$$\mu_1 = \frac{1}{t_m}$$

$$\mu_2 = R_{0,r} \cdot \left( \frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{R_{n,BL,r}}{t_m} + u^2(R_{n,BL,r})$$

Durch Einsetzen der Hilfsgrößen in Gleichung (9) wird Gleichung (10) erhalten:

$$u^2(R_{n,r}) = \frac{R_{n,r}}{t_m} + R_{0,r} \cdot \left( \frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{R_{n,BL,r}}{t_m} + u^2(R_{n,BL,r}) \quad (10)$$

In entsprechender Weise lässt sich die Gleichung für die Unsicherheit der Tracer-Nettozählrate berechnen:

$$u^2(R_{n,Tr}) = \frac{R_{n,Tr}}{t_m} + R_{0,Tr} \cdot \left( \frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{R_{n,BL,Tr}}{t_m} + u^2(R_{n,BL,Tr}) \quad (11)$$

Der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor wird als verallgemeinertes Produkt dargestellt, so dass seine relative Unsicherheit am Einfachsten gemäß Gleichung (12) aus den relativen Unsicherheiten der eingehenden Größen berechnet wird:

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = u_{\text{rel}}^2(A_{Tr}) + u_{\text{rel}}^2(m_A) + u_{\text{rel}}^2(q_F) + u_{\text{rel}}^2(R_{n,Tr}) + u_{\text{rel}}^2(p_{\alpha,r}) + u_{\text{rel}}^2(p_{\alpha,Tr}) \quad (12)$$

Die Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität  $u(a_r)$  wird wie folgt berechnet:

$$u(a_r) = \sqrt{R_{n,r}^2 \cdot u^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot u^2(R_{n,r})} = \sqrt{\alpha_F^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot u^2(R_{n,r})} \quad (13)$$

## 5.2 Rechenbeispiel

In den Rechenbeispielen der Abschnitte 5.2 und 6.2 werden die Zwischenergebnisse und das Endergebnis mit vier signifikanten Stellen angegeben. Abweichungen von den im Rechenbeispiel berechneten Werten sind bei der Verwendung einer anderen Anzahl von signifikanten Stellen möglich.

Für die beispielhafte Berechnung der spezifischen Aktivität von Pu-(239+240) in 2,3 kg Fischfleisch (FM) werden folgende Zahlenwerte verwendet:

$R_{b,\text{Pu-(239+240)}}$	=	$61,7284 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;	$u(R_{b,\text{Pu-(239+240)}})$	=	$5,833 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;
$R_{b,\text{Pu-242}}$	=	$13,618 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ;	$u(R_{b,\text{Pu-242}})$	=	$86,635 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;
$R_{0,\text{Pu-(239+240)}}$	=	$3,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;	$u(R_{0,\text{Pu-(239+240)}})$	=	$1,225 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;
$R_{0,\text{Pu-242}}$	=	$2,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;	$u(R_{0,\text{Pu-242}})$	=	$1,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ;
$A_{\text{BL,Pu-(239+240)}}$	=	$12,13 \cdot 10^{-6} \text{ Bq}$ ;	$u_{\text{rel}}(A_{\text{BL,Pu-(239+240)}})$	=	0,35499;
$A_{\text{Pu-242}}$	=	$56,375 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$ ;	$u_{\text{rel}}(A_{\text{Pu-242}})$	=	$5,6248 \cdot 10^{-3}$ ;
$A_{\text{BL,Pu-242}}$	=	$0,180 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$ ;	$u_{\text{rel}}(A_{\text{BL,Pu-242}})$	=	0,7222;
$p_{\alpha,\text{Pu-(239+240)}}$	=	1,00;	$u_{\text{rel}}(p_{\alpha,\text{Pu-(239+240)}})$	=	0,001;
$p_{\alpha,\text{Pu-242}}$	=	1,00;	$u_{\text{rel}}(p_{\alpha,\text{Pu-242}})$	=	0,001;
$q_{\text{F}}$	=	32,33;	$u_{\text{rel}}(q_{\text{F}})$	=	0,02;
$\varepsilon$	=	$36,03 \text{ Bq}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ;	$u_{\text{rel}}(\varepsilon)$	=	$13,045 \cdot 10^{-3}$ ;
$m_{\text{A}}$	=	0,704 kg;	$u_{\text{rel}}(m_{\text{A}})$	=	$2,841 \cdot 10^{-3}$ .

Die Standardunsicherheiten folgender Eingangsgrößen sind vernachlässigbar:

$t_{\text{m}}$	=	$1,81440 \cdot 10^6 \text{ s}$ ;	$f_1$	=	1,0;
$t_0$	=	$2 \cdot 10^6 \text{ s}$ ;	$f_3$	=	1,0;
$t_{\text{A}}$	=	$45,88 \cdot 10^6 \text{ s}$ .			

Die in den Gleichungen (3) bis (6) angeführten Nettozählraten betragen:

$$R_{\text{n,BL,Pu-(239+240)}} = 12,13 \cdot 10^{-6} \cdot 0,3603 \cdot 1,00 \text{ s}^{-1} = 4,370 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$R_{\text{n,BL,Pu-242}} = 0,180 \cdot 10^{-3} \cdot 0,3603 \cdot 1,00 \text{ s}^{-1} = 64,85 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$R_{\text{n,Pu-(239+240)}} = (61,7284 - 3,0 - 4,370) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} = 54,36 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$R_{\text{n,Pu-242}} = (13,618 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-6} - 64,85 \cdot 10^{-6}) \text{ s}^{-1} = 13,55 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Die dazugehörigen Standardunsicherheiten werden nach den Gleichungen (8) bis (11) berechnet:

$$u(R_{n,BL,Pu-(239+240)}) = 4,370 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{0,35499^2 + (13,045 \cdot 10^{-3})^2 + 0,001^2} \text{ s}^{-1} = \\ = 1,552 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$u(R_{n,BL,Pu-242}) = 64,85 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{0,7222^2 + (13,045 \cdot 10^{-3})^2 + 0,001^2} \text{ s}^{-1} = \\ = 46,84 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$u(R_{n,Pu-(239+240)}) = \sqrt{29,96 + 3,153 + 2,409 + (1,552)^2} \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} = 6,159 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{mit: } \frac{R_{n,Pu-(239+240)}}{t_m} = \frac{54,36 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}}{1,8144 \cdot 10^6 \text{ s}} = 29,96 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-2}$$

$$R_{0,Pu-(239+240)} \cdot \left( \frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot \left( \frac{1}{1,8144 \cdot 10^6 \text{ s}} + \frac{1}{2,0 \cdot 10^6 \text{ s}} \right) = \\ = 3,153 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-2}$$

$$\frac{R_{n,BL,Pu-(239+240)}}{t_m} = \frac{4,370 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}}{1,8144 \cdot 10^6 \text{ s}} = 2,409 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-2}$$

$$u(R_{n,Pu-242}) = \sqrt{7,468 \cdot 10^{-9} + 2,102 \cdot 10^{-12} + 35,74 \cdot 10^{-12} + (46,84 \cdot 10^{-6})^2} \text{ s}^{-1} = \\ = 98,49 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{mit: } \frac{R_{n,Pu-242}}{t_m} = \frac{13,55 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{1,8144 \cdot 10^6 \text{ s}} = 7,468 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-2}$$

$$R_{0,Pu-242} \cdot \left( \frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \cdot \left( \frac{1}{1,8144 \cdot 10^6 \text{ s}} + \frac{1}{2,0 \cdot 10^6 \text{ s}} \right) = \\ = 2,102 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-2}$$

$$\frac{R_{n,BL,Pu-242}}{t_m} = \frac{64,85 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}}{1,8144 \cdot 10^6 \text{ s}} = 35,74 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-2}$$

Der in Gleichung (2) definierte verfahrensbezogene Kalibrierfaktor beträgt:

$$\varphi = \frac{56,375 \cdot 10^{-6}}{0,0704 \cdot 32,33} \cdot \frac{1,00}{1,00} \cdot \frac{1,0 \cdot 1,0}{13,55 \cdot 10^{-3}} \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} = 1,828 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Die spezifische Aktivität im Fischfleisch beträgt nach Gleichung (1) bezogen auf die Frischmasse (FM):

$$a_{Pu-(239+240)} = 1,828 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 54,36 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} = 99,37 \cdot 10^{-6} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Die relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors wird nach Gleichung (12) berechnet:

$$u_{\text{rel}}(\varphi) = \sqrt{5,6248^2 \cdot 10^{-6} + 2,841^2 \cdot 10^{-6} + 0,02^2 + \left(\frac{98,49 \cdot 10^{-6}}{13,55 \cdot 10^{-3}}\right)^2 + 0,001^2 + 0,001^2} =$$

$$= 22,24 \cdot 10^{-3}$$

Die relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität ist nach Gleichung (13):

$$u(a_{\text{Pu-(239+240)}}) = \sqrt{99,37^2 \cdot 10^{-12} \cdot 22,24^2 \cdot 10^{-6} + 1,828^2 \cdot 6,159^2 \cdot 10^{-12}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} =$$

$$= 11,47 \cdot 10^{-6} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Damit beträgt die spezifische Aktivität von Pu-(239+240) in einer Fischfleischprobe bezogen auf die Frischmasse:

$$a_{\text{Pu-(239+240)}} = (99,37 \pm 11,47) \cdot 10^{-6} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

### 5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Unsicherheitsbeiträge aus der Probeentnahme werden im Rahmen dieser Messanleitungen nicht berücksichtigt, da diese von vielen, oft nicht quantifizierbaren Faktoren abhängen können.

Die kombinierte Standardunsicherheit beinhaltet neben der zählstatistischen Standardunsicherheit auch die Standardunsicherheiten der chemischen Trennung, der Ausbeutebestimmung und der Kalibrierung. Die Aktivitäten der Plutoniumisotope liegen im Allgemeinen im Bereich der Erkennungsgrenze, so dass der zählstatistische Anteil dominiert. Die kombinierte Standardunsicherheit beträgt üblicherweise 10 % bis 30 %.

## 6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt nach DIN ISO 11929 [7].

Ein Excel-Tabellenblatt (siehe Abschnitt 7.1) sowie eine Projektdatei zum Programm UncertRadio (siehe Abschnitt 7.2) sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

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

## 6.1 Gleichungen zur Berechnung

### 6.1.1 Erkennungsgrenze

Die Erkennungsgrenze  $a_r^*$  lässt sich mit der Hilfsgröße  $\mu_2$  wie folgt berechnen:

$$a_r^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{\mu_2} \quad (14)$$

Darin bedeutet:

$k_{1-\alpha}$  Quantil der Standardnormalverteilung zum Fehler 1. Art  $\alpha$ .

### 6.1.2 Nachweisgrenze

Die Gleichung zur Berechnung der Nachweisgrenze  $a_r^\#$  lautet

$$a_r^\# = \frac{a_r^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left( 1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (15)$$

mit den Hilfsgrößen:

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot (u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \mu_0), \quad (16)$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot a_r^*} \cdot \varphi \cdot \mu_1 \quad (17)$$

Darin bedeutet:

$k_{1-\beta}$  Quantil der Standardnormalverteilung zum Fehler 2. Art  $\beta$ .

### 6.1.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Eine Betrachtung der Grenzen des Überdeckungsintervalls ist nicht erforderlich.

## 6.2 Rechenbeispiel

Unter Verwendung von  $k_{1-\alpha} = 3$  und den Werten aus Abschnitt 5.2 sowie dem Wert der Hilfsgröße  $\mu_2$  zu Gleichung (9):

$$\mu_2 = 3,153 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-2} + 2,409 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-2} + (1,552 \cdot 10^{-6})^2 \text{ s}^{-2} = 7,971 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-2}$$

wird für die Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität  $a_{\text{Pu-(239+240)}}^*$  nachstehender Wert ermittelt:

$$a_{\text{Pu-(239+240)}}^* = 3 \cdot 1,828 \cdot \sqrt{7,971 \cdot 10^{-12}} = 15,48 \cdot 10^{-6} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Mit dem Quantil  $k_{1-\beta} = 1,645$  und den Werten der Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot [(22,24 \cdot 10^{-3})^2 + 0] = 0,9987$$

$$\psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 15,48 \cdot 10^{-6}} \cdot 1,828 \cdot \frac{1}{1,8144 \cdot 10^6} = 1,088$$

beträgt die Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität  $a_{\text{Pu-(239+240)}}^{\#}$  nach Gleichung (15):

$$\begin{aligned} a_{\text{Pu-(239+240)}}^{\#} &= \frac{15,48 \cdot 10^{-6} \cdot 1,088}{0,9987} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9987}{1,088^2} \cdot \left( 1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right] \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = \\ &= 27,66 \cdot 10^{-6} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

## 7 Softwaregestützte Auswertung

### 7.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Plutoniumisotopen in Fisch

G- $\alpha$ -SPEKT-FISCH-01

Version November 2015 / geprüft November 2020

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

PROBENBEZEICHNUNG: 17379, Hering (Gesamtfisch)

ANALYT: Pu-(239+240)

#Anzahl der Parameter p	16
k_alpha	3
k_beta	1,645
gamma	0,05

Erstellen von  
Excel-Variablen

Anwender:	Daten- und Parametereingabe
	Definition Excel-Variablen
	Eingabe Excel-Formeln

Excel-VBA: #Schlüsselwörter

Werte aus VBA

Dateneingabe-Block:				Unsicherheits-Budget:			
#Werte der Parameter p	Einheit	Excel-Variable	Eingabewerte	StdAbw	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget	Budget in %
p 1		Nb	112	10,58300524	1,00739E-06	1,06613E-05	86,36086299
p 2	1/s	RO	3,0000E-06	1,2247E-06	-1,82781471	2,23852E-06	3,807364547
p 3	1/s	RbTr	1,36180E-02	8,6635E-05	-0,00733194	6,35203E-07	0,306566785
p 4	1/s	ROTr	2,0000E-06	1,0000E-06	0,007331944	7,33194E-09	4,0845E-05
p 5	s	tm	1,81440E+06		-6,2185E-11	0	0
p 6	Bq	ABL	1,21300E-05	4,3062E-06	-0,65856164	2,8359E-06	6,110573086
p 7	Bq	ABLT	1,8000E-04	1,3000E-04	0,0026417	3,43421E-07	0,089609585
p 8	Bq/ml	_CT1	0,22550000	1,1300E-03	0,000440604	4,97883E-07	0,188345417
p 9	ml	_VT1	0,25000000	6,6000E-04	0,000397425	2,62301E-07	0,052275611
p 10	kg	ma	0,07040000	2,0000E-04	-0,00141131	2,82262E-07	0,060534794
p 11		q	32,3300	6,4660E-01	-3,0732E-06	1,98712E-06	3,000201229
p 12		PaT	1,00000000	1,0000E-03	9,98318E-05	9,98318E-08	0,007572483
p 13		PaA	1,00000000	1,0000E-03	-0,00010734	1,07345E-07	0,008755086
p 14		eps	0,36030000	4,7000E-03	-2,0852E-05	9,80027E-08	0,007297548
p 15		_f1	1,00000000		9,93563E-05	0	0
p 16		_f3	1,00000000		9,93563E-05	0	0
(Liste hier verlängerbar)							
<b>Modell-Block</b>		<b>c = phix * Rn</b>					
<b>Hilfsgleichungen h</b>		(Formeln)					
h 1	1/s	RbA	6,17284E-05				
h 2	1/s	RBL	4,37044E-06				
h 3	1/s	RBLT	6,48540E-05				
h 4	1/s	RnT	0,01355115				
h 5	Bq	ATr	0,05637500				
h 6		eta	0,66715264				
(Liste hier verlängerbar)							
	1/s	Rn	5,4358E-05				
	Bq*s/kg	phix	1,82781470				
	Bq/kg	Erg	9,93563E-05	2,76703E-05	<- von VBA modifizierb. Ergebniswert		
	Bq/kg	uErg	1,14723E-05				
	Bq/kg		1,54829E-05				
	Bq/kg		2,76703E-05				
(Liste hier verlängerbar)							
<b>#Erkennungsgrenze</b>		Bq/kg	1,54829E-05				
<b>#Nachweisgrenze</b>		Bq/kg	2,76703E-05				
weitere abgeleitete Werte							
<b>Hilfsgröße Omega</b>		Omega		1			
<b>Bester Schätzwert</b>		Bq/kg	BestWert	9,93563E-05			
<b>Unsicherheit des b. Schätzwerts</b>		Bq/kg		1,14723E-05			
<b>u. Grenze d. Vertrauensbereichs</b>		Bq/kg		7,6871E-05			
<b>o. Grenze d. Vertrauensbereichs</b>		Bq/kg		0,000121842			

Rechnen!

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

## 7.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - G-alpha-SPEKT-FISCH-01\_V2015-11\_G2020-11.TXP

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheitsbudget **Resultate** Text Editor

**Gesamtes Messergebnis für a239 :**

Erweiterungsfaktor k: 1,0

Wert der Ergebnisgröße: 9,9356E-05 Bq/kg FM

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1,1472E-05 Bq/kg FM

relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 11,55 %

Beste Schätzwerte nach Bayes:  min. Coverage-Intervall

Wert der Ergebnisgröße: 9,9356E-05 Bq/kg FM

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1,1472E-05 Bq/kg FM

untere Vertrauensgrenze: 7,6871E-05 Bq/kg FM

obere Vertrauensgrenze: 1,2184E-04 Bq/kg FM

Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

**Erkennungs- und Nachweisgrenze für a239 :**

Erkennungsgrenze (EKG): 1,5483E-05 Bq/kg FM Iterationen: 1

Nachweisgrenze (NWG): 2,7669E-05 Bq/kg FM Iterationen: 6

k\_alpha=3.000, k\_beta=1.645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

**Monte Carlo Simulation:**

Anzahl der simul. Messungen 100000  Werte <0 einbezogen

Anzahl der Runs: 1  min. Coverage-Intervall

relSD%:

Wert der Ergebnisgröße: 9,9491E-05 Bq/kg FM 0,037

erweiterte Unsicherheit: 1,1496E-05 Bq/kg FM 0,224

relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 11,56 %

untere Vertrauensgrenze: 7,7088E-05 Bq/kg FM 0,126

obere Vertrauensgrenze: 1,2214E-04 Bq/kg FM 0,080

Erkennungsgrenze (EKG): 1,5540E-05 Bq/kg FM 0,873

Nachweisgrenze (NWG): 2,770E-05 Bq/kg FM 0,522

aktiver Run: 1 IT: 11 Start MC

**LinFit: Standardunsicherheit des Fitparameters ai:**

aus LS-Analyse:

aus Unsicherheitsfortpflanzung:

reduziertes Chi-Quadrat:

Projekt: ur Bearbeitung\G-alpha-SPEKT-FISCH-01\_V2015-11\_G2020-11.TXP Fertig!

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

## 8 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

### 8.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Ammoniaklösung: 13,4 mol·l<sup>-1</sup>;
- Ammoniakaliches Wasser: destilliertes Wasser mit Ammoniaklösung, pH ca. 8;
- Ammoniumoxalatlösung: 0,32 mol·l<sup>-1</sup>,  
4,6 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in destilliertem Wasser lösen und auf 100 ml auffüllen;
- Anionenaustauscherharz: DOWEX 1 x 2, 50 mesh bis 100 mesh, Chloridform;
- Ascorbinsäure enthaltende Salzsäure: 0,5 mol·l<sup>-1</sup> Ascorbinsäure in 1 mol·l<sup>-1</sup> HCl, 8,3 ml HCl (12,1 mol·l<sup>-1</sup>) und 8,81 g Ascorbinsäure (0,05 mol) mit destilliertem Wasser auf 100 ml auffüllen. **Immer frisch herstellen!**

- 
- Flusssäure, HF: 22,6 mol·l<sup>-1</sup>;
  - Mischlösung aus Salz- und Flusssäure: 0,36 mol·l<sup>-1</sup> HCl in 0,01 mol·l<sup>-1</sup> HF, 7,5 ml HCl (12,1 mol·l<sup>-1</sup>) und 0,13 ml HF (22,6 mol·l<sup>-1</sup>) mit destilliertem Wasser auf 250 ml auffüllen;
  - Natriumnitrit, NaNO<sub>2</sub>;
  - Natriumnitritlösung 1: 7,25 mol·l<sup>-1</sup>,  
25 g NaNO<sub>2</sub> mit destilliertem Wasser auf 50 ml auffüllen.  
**Immer frisch herstellen!**
  - Natriumnitritlösung 2: 1,74 mol·l<sup>-1</sup>,  
0,6 g NaNO<sub>2</sub> in 5 ml destilliertem Wasser. **Immer frisch herstellen!**
  - Pu-242-Tracerlösung: ca. 200 mBq·ml<sup>-1</sup> in HNO<sub>3</sub> (8 mol·l<sup>-1</sup>);
  - Quarzwolle;
  - Reinigungslösung: z. B. RBS-50-Flüssigkonzentrat;
  - Salpetersäure, HNO<sub>3</sub>: 14,4 mol·l<sup>-1</sup>;
  - Salpetersäure, HNO<sub>3</sub>: 8 mol·l<sup>-1</sup>,  
1108 ml HNO<sub>3</sub> (14,4 mol·l<sup>-1</sup>) mit destilliertem Wasser auf 2000 ml auffüllen;
  - Salzsäure, HCl: 12,1 mol·l<sup>-1</sup>;
  - Salzsäure, HCl: 1 mol·l<sup>-1</sup>,  
83 ml HCl (12,1 mol·l<sup>-1</sup>) mit destilliertem Wasser auf 1000 ml auffüllen;
  - Salzsäure, HCl: 3 mol·l<sup>-1</sup>,  
248 ml HCl (12,1 mol·l<sup>-1</sup>) mit destilliertem Wasser auf 1000 ml auffüllen;
  - Salzsäure, HCl: 4 mol·l<sup>-1</sup>,  
331 ml HCl (12,1 mol·l<sup>-1</sup>) mit destilliertem Wasser auf 1000 ml auffüllen;
  - Salzsäure, HCl: 9 mol·l<sup>-1</sup>,  
744 ml HCl (12,1 mol·l<sup>-1</sup>) mit destilliertem Wasser auf 1000 ml auffüllen;
  - Schwefelsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 18 mol·l<sup>-1</sup>;
  - TOPO in Cyclohexan: 0,2 mol·l<sup>-1</sup>,  
77,13 g Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) mit Cyclohexan auf 1000 ml auffüllen.

## 8.2 Geräte

### 8.2.1 Laborgeräte

Für das Verfahren wird folgende Ausstattung benötigt:

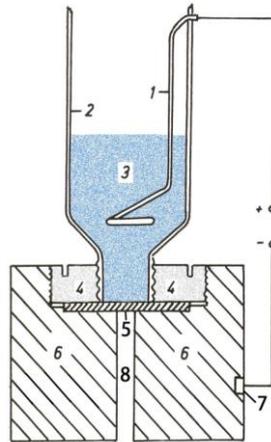
- Laborwaage und/oder Analysenwaage;
- Trockenschrank;
- Exsikkator;
- Magnetrührer mit Heizplatte;
- Ultraschallbad;
- Sandbad;
- 0,45  $\mu\text{m}$  Glasfaserfilter, angepasst an den Innendurchmesser der verwendeten Glassäule;
- Muffelofen;
- diverse Kolbenhubpipetten;
- Bechergläser (250 ml, 600 ml, 1000 ml);
- Zentrifuge mit Zentrifugenbechern aus Polyethylen (400 ml);
- Scheidetrichter (250 ml, 1000 ml);
- Glassäule mit Vorratsbehälter und Teflonhahn (Länge 10 cm, Innendurchmesser 8 mm) für das Anionenaustauscherharz;
- Kristallisierschalen;
- Edelstahlplättchen (25 mm Durchmesser, V2A-Stahl, Materialbezeichnung 1.4301g);
- Elektrodepositionsapparatur (siehe Abbildung 1);
- Konstantstromversorgung (max. 30 V, 5 A).

### 8.2.2 Elektrodepositionsapparatur zur Abscheidung von Plutonium

Die Elektrodepositionsapparatur ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Um Querkontaminationen zu vermeiden, wird für jede Elektrodeposition ein neues Elektrolyiergefäß verwendet. Nach Abschnitt 8.3.3.2 vorbereitete Edelstahlplättchen müssen dicht mit dem Kunststoffgefäß verbunden sein und elektrischen Kontakt zum Minuspol der Konstantstromversorgung haben. Die aus der Salpetersäure entnommene und mit destilliertem Wasser gespülte Platinelektrode wird im seitlichen Schlitz des Elektrolyiergefäßes so befestigt, dass der Abstand zum Edelstahlplättchen etwa 10 mm beträgt.

Eine zentrale Bohrung von 6 mm im Edelstahlblock erlaubt es, das aufliegende Präparat von unten mit einem Stab nach oben herauszuheben.

**Legende:**

- 1 Platindraht ( $\varnothing$  1 mm) mit einer Gesamtlänge von 7 cm, wobei ein Ende zu einer Spirale mit einem Durchmesser von 1,5 cm gewickelt ist;
- 2 Elektrolysiergefäß aus Kunststoff (z. B. LSC-Vials mit abgeschnittenem Boden) und seitlichem Schlitz;
- 3 Analysenlösung;
- 4 Edelstahlgewinding;
- 5 Edelstahlplättchen;
- 6 Edelstahlblock (Höhe 4 cm,  $\varnothing$  5,8 cm);
- 7 Anschluss der Konstantstromversorgung;
- 8 Bohrung ( $\varnothing$  6 mm).

**Abb. 1:** Apparatur zur elektrochemischen Abscheidung des Plutoniums, (nicht maßstabsgetreu)

Durch die Gasentwicklung und die Erwärmung wird die Analysenlösung während der Elektrodeposition ständig durchmischt. Das oben offene Kunststofffläschchen wird mit einer passenden Kühlbirne abgedeckt (nicht eingezeichnet), um Verdampfungsverluste während der Elektrodeposition zu vermeiden.

### 8.2.3 Messgeräte

- Alphaspektrometer mit ionenimplantierten Si-Halbleiterdetektoren (300 mm<sup>2</sup> oder 450 mm<sup>2</sup>, etwa 20 keV Halbwertsbreite);
- Messelektronik;
- Vakuumsystem;
- Auswertesoftware.

## 8.3 Vorbereitende Arbeiten

### 8.3.1 Vorbereitung der Glasgeräte

Die zu verwendenden Glasgeräte werden über Nacht in eine 70 °C warme 2 %ige RBS-50-Lösung gelegt. Danach werden sie zunächst gründlich mit Leitungswasser gespült, dann kurz in Salzsäure (1 mol·l<sup>-1</sup>) getaucht und mit destilliertem Wasser gründlich nachgespült.

### 8.3.2 Vorbereitung der Anionenaustauschersäule

#### 8.3.2.1 Überführung des Anionenaustauscherharzes von der Chlorid- in die Nitratform

Das Anionenaustauscherharz wird in die Nitratform überführt, indem es mindestens 24 Stunden in Salpetersäure (8 mol·l<sup>-1</sup>) gelagert wird.

Anschließend wird das Harz zwei- bis dreimal mit ca. 1,5 Bettvolumen Salpetersäure ( $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gespült, wobei nach jedem Spülvorgang – je nach Qualität des Harzes – die Flüssigkeit entweder dekantiert oder abgenutscht wird. Es folgt ein zweimaliges Spülen des Harzes mit je 1,5 Bettvolumen destilliertes Wasser, wobei wieder nach jedem Spülvorgang die Flüssigkeit entweder dekantiert oder abgenutscht wird. Die Lagerung des Harzes erfolgt in 1,5 Bettvolumen destilliertem Wasser.

### **8.3.2.2 Packen der Anionenaustauschersäule**

Stehen nur Glassäulen ohne Fritten zur Verfügung, wird zuerst Quarzwolle in die Glassäule eingebracht. Darauf wird ein dem Innendurchmesser angepasstes Glasfaserfilter mit einer Porengröße von  $0,45 \mu\text{m}$  platziert. Anschließend wird das in die Nitratform überführte Anionenaustauscherharz DOWEX 1 X 2 ca. 5 cm hoch in die Glassäule gefüllt und mit einem weiteren Glasfaserfilter abgedeckt.

### **8.3.2.3 Konditionierung der Anionenaustauschersäule**

Das Harz mit 50 ml Salpetersäure ( $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 ml pro Minute gewaschen.

#### **Anmerkung:**

Das Anionenaustauscherharz muss bei allen Arbeitsschritten stets mit Lösungsmittel benetzt sein. Die mit dem Harz bestückte Säule darf nie trocken laufen.

## **8.3.3 Vorbereitung der Elektrodeposition**

### **8.3.3.1 Reinigung und Funktionstest der Elektrodepositionsapparatur**

Zur Vermeidung von Querkontaminationen wird der Edelstahlblock analog der Glasgeräte gemäß Abschnitt 8.3.1 gereinigt.

Zur Überprüfung des Edelstahlblocks und der Platinelektrode auf möglicherweise vorhandene Kontaminationen wird in regelmäßigen Abständen eine einstündige Elektrodeposition (Abschnitt 3.4) ohne Tracer zu Reinigungszwecken durchgeführt und das Edelstahlplättchen zur Kontrolle gemessen. Erfolgte diese Elektrodeposition nur als Funktionstest, darf das Edelstahlplättchen verworfen werden.

### **8.3.3.2 Vorbereitung der Edelstahlplättchen**

Die zur Verwendung kommenden Edelstahlplättchen werden zunächst in 2 % RBS-50-Lösung bei  $50^\circ\text{C}$  für 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Danach werden sie gründlich mit destilliertem Wasser sowie einmal mit Ethanol abgespült und unter absolutem Ethanol aufbewahrt. Vor Gebrauch werden sie auf einer Heizplatte bei ca.  $70^\circ\text{C}$  getrocknet.

## Literatur

- [1] Schüttelkopf, H.: *Bestimmung von Plutonium in Probenmaterialien der Umgebungsüberwachung*. In International Atom Energy Agency, ed: Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment (Proc. Int. Symp.), Neuherberg 05. – 09. Juli 1971. Wien: IAEA, 1971, Paper SM-148/61, S. 183 – 197.
- [2] Talvitie, N. A.: *Radiochemical Determination of Plutonium in Environmental and Biological Samples by Ion Exchange*. Anal. Chem., 1971, Vol. 43, S. 1827 – 1830.
- [3] Talvitie, N. A.: *Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination*. Anal. Chem., 1972, Vol. 44, S. 280 – 283.
- [4] Frindik, O.: *Alphaspektrometrische Methoden zur Bestimmung von Plutonium und Uran in Lebensmitteln, biologischem Material und Böden*. BFE-Bericht 1980/6. Karlsruhe: Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel, 1980.
- [5] Puphal, K. W., Olsen, D. R.: *Electrodeposition of Alpha-Emitting Nuclides from a Mixed Oxalate-Chloride Electrolyte*. Anal. Chem., 1972, Vol. 44, S. 284 – 289.
- [6] Holm, E.: *Review of Alpha-Particle Spectrometric Measurements of Actinides*. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 1984, Vol. 35, S. 285 – 290.
- [7] DIN ISO 11929-1:2020 *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen – Teil 1: Elementare Anwendungen*.
- [8] Kanisch, G.: *Aspekte der quantitativen Aktivitätsbestimmung mit der Low-Level-Alpha-Spektrometrie: Peakanpassung, Aktivitätsberechnung mit Unsicherheiten Budget und Nachweisgrenzen*. In Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, ed.: 12. Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität, Bonn, 08. – 10. April 2003. Bonn: BMU, 2003, S. 37 - 44.
- [9] Kanisch, G.: *UncertRadio: Ein Programm zur Ermittlung von Unsicherheit, Unsicherheitsbudget und Nachweisgrenzen einer Ergebnisgröße*. In Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, ed.: 14. Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität, Freiburg, 24. – 26. März 2009 [online]. Bonn: BMU, 2010, S. 87 – 95. ISSN 1869-585X. Verfügbar unter: <http://www.bmu.de/WS2948/> , [letzter Zugriff am 13.11.2020].