

# **Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Plutonium, Americium und Curium in Meeressediment**

D- $\alpha$ -SPEKT-MSEDI-01

Bearbeiter:  
S. Schmied  
A. Meyer  
I. Goroncy  
J. Herrmann

Leitstelle für Meerwasser, Meerschwebstoff und -sediment

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

## 1 Anwendbarkeit

Das nachstehend beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Plutonium, Americium und Curium in Meeressediment nach dem Strahlenschutzgesetz (StrlSchG) gemäß IMIS-Routinemessprogramm.

## 2 Probeentnahme

Zu Details der Probeentnahme wird auf das Verfahren D- $\gamma$ -SPEKT-MSEDI-01 verwiesen.

## 3 Analyse

### 3.1 Prinzip des Verfahrens

Das Verfahren ist für Trockenmassen von fünf bis zehn Gramm ausgelegt; üblicherweise werden 10 g eingesetzt.

Das Prinzip ist im Verfahren D- $\alpha$ -SPEKT-MWASS-01 beschrieben.

### 3.2 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung erfolgt entsprechend dem Verfahren D- $\gamma$ -SPEKT-MSEDI-01.

Nach der gammaspektrometrischen Messung der getrockneten Meeressedimente wird eine repräsentative Teilprobe mit einer Masse von üblicherweise 10 g für die radiochemische Trennung der Transurane entnommen.

### 3.3 Radiochemische Trennung

**3.3.1** Eine Masse von 10 g trockenem Meeressediment wird in ein 250-ml-Becherglas eingewogen. Zur Ausbeutebestimmung werden bekannte, auf nationale Primärnormale rückführbare Aktivitäten von etwa 17 mBq bis 34 mBq der radioaktiven Tracer Pu-242 und Am-243 zugegeben.

**3.3.2** Nach Zugabe von 20 ml bis 30 ml konzentrierter Salpetersäure (etwa 15 mol·l<sup>-1</sup>) wird die Suspension mindestens 15 Minuten unter Rühren auf einer Heizplatte erhitzt.

**3.3.3** Nach dem Abkühlen wird die Suspension in ein 500-ml-Zentrifugengefäß überführt bis zur vollständigen Trennung bei etwa dem 1510fachen der Erdbeschleunigung (1510 g) drei Minuten lang zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird in ein 2-l-Becherglas dekantiert.

**Anmerkung:**

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

**3.3.4** Der Niederschlag wird mit 100 ml bis 150 ml konzentrierter Salzsäure ( $12 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) versetzt und mindestens 15 Minuten unter Rühren auf einer Heizplatte erhitzt.

**3.3.5** Nach dem Abkühlen wird entsprechend Schritt 3.3.3 zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird zum salpetersauren Auszug aus Schritt 3.3.3 in das 2-l-Becherglas gegeben.

**3.3.6** Die Schritte 3.3.4 und 3.3.5 werden einmal wiederholt.

**3.3.7** Anschließend wird der Niederschlag mit 100 ml bis 150 ml destilliertes Wasser versetzt und mindestens 15 Minuten unter Rühren auf einer Heizplatte erhitzt.

**3.3.8** Nach dem Abkühlen wird entsprechend Schritt 3.3.3 zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird mit der Lösung im 2-l-Becherglas vereinigt.

**3.3.9** Zu den vereinigten Auszügen werden 10 ml Eisen(III)-chloridlösung ( $0,5 \text{ g Fe}^{3+}$ ) gegeben.

**3.3.10** Nach Zugabe einiger Eiswürfel wird unter Rühren mit konzentriertem Ammoniak ( $13,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) ein pH-Wert von 9 bis 10 eingestellt. Dabei fallen die Transurane zusammen mit dem sich bildenden Eisenhydroxidniederschlag aus.

**3.3.11** Der Niederschlag wird entsprechend Schritt 3.3.3 zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird verworfen.

**3.3.12** Der Niederschlag wird in möglichst wenig Salpetersäure ( $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) gelöst und verlustfrei in ein 250-ml-Becherglas überführt, wobei das Zentrifugengefäß mit möglichst wenig Salpetersäure ( $8 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) nachgespült wird. Das Gesamtvolumen sollte bei 100 ml liegen.

**3.3.13** Die weiteren Verfahrensschritte sind im Verfahren D- $\alpha$ -SPEKT-MWASS-01 ab Schritt 3.3.1.16 beschrieben.

## 4 Messung der Aktivität

Für die Messung der Aktivität wird auf das Verfahren D- $\alpha$ -SPEKT-MWASS-01 verwiesen.

## 5 Berechnung der Analyseergebnisse

### 5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die spezifische Aktivität  $a_r$  des Radionuklids  $r$  wird nach Gleichung (1) berechnet (eine Zerfallskorrektur auf den Zeitpunkt der Probeentnahme hin wird aufgrund der langen Halbwertszeiten der Plutonium- und Americiumisotope vernachlässigt):

$$a_r = \frac{A_{Tr}}{R_{n,Tr}} \cdot \frac{p_{\alpha,Tr}}{p_{\alpha,r}} \cdot \frac{1}{m_{TM}} \cdot (R_{b,r} - R_{0,r}) = \frac{A_{Tr}}{R_{n,Tr}} \cdot \frac{p_{\alpha,Tr}}{p_{\alpha,r}} \cdot \frac{1}{m_{TM}} \cdot R_{n,r} = \varphi \cdot R_{n,r} \quad (1)$$

Darin bedeuten:

- $a_r$  spezifische Aktivität des Radionuklids  $r$  in  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;
- $A_{Tr}$  Aktivität des Tracernuklids zum Zeitpunkt des Messbeginns in  $\text{Bq}$ ;
- $R_{n,Tr}$  Nettozählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Tracers in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{b,r}$  Bruttozählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Radionuklids  $r$  in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{0,r}$  Nulleffektzählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Radionuklids  $r$  aus dem Blindwertpräparat in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{n,r}$  Nettozählrate der zu bestimmenden Alphalinie des Radionuklids  $r$  in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $p_{\alpha,Tr}$  Summe der Emissionsintensitäten des Tracers;
- $p_{\alpha,r}$  Summe der Emissionsintensitäten des Radionuklids  $r$ ;
- $m_{TM}$  Trockenmasse des eingewogenen Meeressediments in  $\text{kg}$ ;
- $\varphi$  verfahrensbezogener Kalibrierfaktor in  $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Die Standardunsicherheit  $u(a_r)$  der spezifischen Aktivität wird nach Gleichung (2) berechnet:

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

mit:

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

In Gleichung (2) bedeuten:

- $u(a_r)$  Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität des Radionuklids  $r$  in  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;
- $u_{\text{rel}}(\varphi)$  relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors;
- $u_{\text{rel}}(A_{Tr})$  relative Standardunsicherheit der Traceraktivität;
- $u_{\text{rel}}(R_{n,Tr})$  relative Standardunsicherheit der Nettozählrate des Tracers;
- $u_{\text{rel}}(p_{\alpha,Tr})$  relative Standardunsicherheit der Emissionsintensitäten des Tracers;
- $u_{\text{rel}}(p_{\alpha,r})$  relative Standardunsicherheit der Emissionsintensitäten des Radionuklids  $r$ ;
- $u_{\text{rel}}(m_{TM})$  relative Standardunsicherheit der Trockenmasse;

- $t_m$  Messdauer des Messpräparats in s;  
 $t_0$  Messdauer des Nulleffekts (Blindwertpräparat) in s.

Zur Berechnung der chemischen Ausbeute  $\eta_r$  und deren Standardunsicherheit  $u(\eta_r)$  wird auf das Verfahren D- $\alpha$ -SPEKT-MWASS-01 verwiesen.

## 5.2 Rechenbeispiel

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

$A_{\text{Pu-242}}$	= 0,0432 Bq;	$u_{\text{rel}}(A_{\text{Pu-242}})$	= 0,02;
$R_{n,\text{Pu-242}}$	= 0,0043 s <sup>-1</sup> ;	$u_{\text{rel}}(R_{n,\text{Pu-242}})$	= 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;
$m_{\text{TM}}$	= 0,01 kg;	$u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}})$	= 0,01;
$R_{b,\text{Pu-238}}$	= 0,00055 s <sup>-1</sup> ;	$R_{0,\text{Pu-238}}$	= 0,00001 s <sup>-1</sup> ;
$t_m$	= 1559663 s;	$t_0$	= 1559663 s;
$\varphi$	= 1004,350 Bq·s·kg <sup>-1</sup> ;	$u_{\text{rel}}(\varphi)$	= 0,025.

Die spezifische Aktivität  $a_{\text{Pu-238}}$  wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$a_{\text{Pu-238}} = \frac{0,0432 \text{ Bq}}{0,0043 \text{ s}^{-1}} \cdot \frac{0,9997}{1,000} \cdot \frac{1}{0,01 \text{ kg}} \cdot (0,00055 \text{ s}^{-1} - 0,00001 \text{ s}^{-1}) =$$

$$= 0,5423 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Die Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität  $u(a_{\text{Pu-238}})$  wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$u(a_{\text{Pu-238}}) = \sqrt{0,542^2 \cdot 0,000608 + 1004,350^2 \cdot \left( \frac{0,00055}{1559663} + \frac{0,00001}{1559663} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} =$$

$$= 0,0233 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

mit

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = 0,02^2 + 0,002^2 + 0,002^2 + 0,01^2 + 0,01^2 = 0,000608$$

Die spezifische Aktivität für Pu-238 beträgt damit:

$$a_{\text{Pu-238}} = (0,542 \pm 0,023) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

### 5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die Standardunsicherheit des Analyseergebnisses beinhaltet die Standardunsicherheiten der Zählstatistik, der Traceraktivität, der Emissionsintensitäten und der Trockenmasse der Probe. Die Standardunsicherheiten der Messdauern 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 Erkennungsgrenze  $a_r^*$  wird gemäß Gleichung (3) ermittelt:

$$a_r^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{R_{0,r} \cdot \left( \frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (3)$$

Darin bedeuten:

$a_r^*$  Erkennungsgrenze des Radionuklids r in Bq·kg<sup>-1</sup>;

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

#### 6.1.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze  $a_r^\#$  wird nach der impliziten Gleichung (4) berechnet:

$$a_r^\# = a_r^* \cdot k_{1-\beta} \cdot \sqrt{a_r^{*2} \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left( \frac{a_r^\#}{t_m \cdot \varphi} + \frac{R_{0,r}}{t_m} + \frac{R_{0,r}}{t_0} \right)} \quad (4)$$

In Gleichung (4) bedeuten:

$a_r^\#$  Nachweisgrenze des Radionuklids r in Bq·kg<sup>-1</sup>;

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

Durch Einführung der Hilfsgrößen  $\Psi$  und  $\theta$  wird die Nachweisgrenze  $a_r^\#$  gemäß Gleichung (5) berechnet:

$$a_r^\# = \frac{a_r^* \cdot \Psi}{\theta} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\Psi^2} \cdot \left( 1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right\} \quad (5)$$

mit

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

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

### 6.1.3 Grenzen des Vertrauensbereichs

Die Berechnung des oberen und unteren Vertrauensbereiches ist für Messungen im Rahmen des Anwendungsbereiches dieser Messanleitung nicht erforderlich.

## 6.2 Rechenbeispiel

Mit den Werten aus Abschnitt 5.2 und folgenden Werten:

$$\begin{aligned} k_{1-\alpha} &= 3; & k_{1-\beta} &= 1,645; \\ \varphi &= 1004,350 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}; & u_{\text{rel}}^2(\varphi) &= 0,000608. \end{aligned}$$

wird gemäß Gleichung (3) nachstehende Erkennungsgrenze  $a_{\text{Pu-238}}^*$  erhalten:

$$\begin{aligned} a_{\text{Pu-238}}^* &= 3 \cdot 1004,350 \cdot \sqrt{0,00001 \cdot \left( \frac{1}{1559663} + \frac{1}{1559663} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = \\ &= 0,01078 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

Für die Nachweisgrenze  $a_{\text{Pu-238}}^\#$  wird folgender Wert nach Gleichung (4) ermittelt:

$$\begin{aligned} a_{\text{Pu-238}}^\# &= \frac{0,011 \cdot 1,079}{0,998} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,998}{1,079^2} \cdot \left( 1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right\} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = \\ &= 0,0194 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

mit

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 0,0006 = 0,998$$

$$\Psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 0,011 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot 1004,350 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \frac{1}{1559663 \text{ s}} = 1,0792$$

## 7 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Die erforderlichen Chemikalien sind dem Verfahren D- $\alpha$ -SPEKT-MWASS-01 zu entnehmen.

Zusätzlich werden Eiswürfel, hergestellt aus destilliertem Wasser, benötigt.

### 7.2 Geräte

Die erforderlichen Geräte sind dem Verfahren D- $\alpha$ -SPEKT-MWASS-01 zu entnehmen.

### 7.3 Programmgestützte Auswertung

#### 7.3.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

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

D- $\alpha$ -SPEKT-MSEDI-01

Version Juni 2019

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

PROBENBEZEICHNUNG: Meeressediment und -schwebstoff

#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 #Bruttoimpulsanzahl Nb	Nb	857,81	29,29	0,000643953	0,018860402	66,03604593
p2 zugegebene Aktivität des Tracernuklids	Bq	ATr	0,04	12,55437209	0,010846977	21,8422137
p3 Nettozählrate des Tracers	1/s	RnTr	4,30000E-03	-126,127519	0,005423483	5,460542504
p4 Nulleffektzählrate	1/s	R0r	1,00000E-05	-1004,34976	0,002543136	1,20065536
p5 Summe Emissionsintensitäten Tracer		p $\alpha$ Tr	9,99700E-01	0,542511628	0	0
p6 Summe Emissionsintensitäten Nuklid		p $\alpha$ r	1,00000000	-0,54234833	0	0
p7 Trockenmasse der Probe	kg	mTM	1,00000E-02	-54,2348332	0,005423483	5,460542504
p8 Messdauer der Probe	s	tm	1559663,00	-3,5417E-07	0	0
p9 Messdauer des Nulleffekts	s	t0	1559663,00	0	0	0

(Liste hier verlängerbar)

Modell-Block

c = Faktor \* Rn

Hilfsgleichungen h	Einheit:	Formeln	Wert
h1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	5,5000E-04
(Liste hier verlängerbar)			
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	5,4000E-04
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/kg	Faktor	1004,349767
#Ergebniswert	Bq/kg	Erg	5,4235E-01
#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/kg	uErg	2,3209E-02

0,019087518 <-- von VBA modifizierb. Ergebniswert

#Erkennungsgrenze

0,010789613

#Nachweisgrenze

0,019087516

weitere abgeleitete Werte

Hilfsgröße Omega

Omega

1,0000

Bester Schätzwert

Bq/kg BestWert

5,4235E-01

Unsicherheit des b. Schätzwerts

Bq/kg

2,3209E-02

u. Grenze d. Vertrauensbereichs

Bq/kg

4,9686E-01

o. Grenze d. Vertrauensbereichs

Bq/kg

5,8784E-01

Rechnen!

Das zugehörige Excel-Tabellenblatt steht auf der Internetseite dieser Messanleitung zur Verfügung.



### 7.3.2 Ansicht der Resultatseite von UncertRadio

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - D-alpha-SPEKT-MSEDI-01\_V2019-06.bxp

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

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

**Gesamtes Messergebnis für ar :**

Erweiterungsfaktor k: 1,0

Wert der Ergebnisgröße: 0,54235 Bq/kg

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 2,32599E-02 Bq/kg

relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 4,2887 %

Beste Schätzwerte nach Bayes:  min. Coverage-Intervall

Wert der Ergebnisgröße: 0,54235 Bq/kg

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 2,32599E-02 Bq/kg

untere Vertrauensgrenze: 0,49676 Bq/kg

obere Vertrauensgrenze: 0,58794 Bq/kg

Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

**Erkennungs- und Nachweisgrenze für ar :**

Erkennungsgrenze (EKG): 1,07896E-02 Bq/kg Iterationen: 1

Nachweisgrenze (NWG): 1,90872E-02 Bq/kg Iterationen: 5

k\_alpha=3.000, k\_beta=1.645 Methode: ISO 11929:2010, iterativ

**Monte Carlo Simulation:**

Anzahl der simul. Messungen: 100000  Werte <0 einbezogen

Anzahl der Runs: 1  min. Coverage-Intervall

Wert der Ergebnisgröße: 0,54252 Bq/kg relSD%: 0,014

erweiterte Unsicherheit: 2,32024E-02 Bq/kg 0,224

relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 4,2768 %

untere Vertrauensgrenze: 0,49798 Bq/kg 0,039

obere Vertrauensgrenze: 0,58886 Bq/kg 0,033

Erkennungsgrenze (EKG): 1,07771E-02 Bq/kg 0,873

Nachweisgrenze (NWG): 1,90531E-02 Bq/kg 0,525

aktiver Run: 1 IT: 13 Start MC

**LinFit: Standardunsicherheit des Fitparameters ai:**

aus LS-Analyse:

aus Unsicherheitsfortpflanzung:

reduziertes Chi-Quadrat:

Projekt: I-01\Berechnungsdateien\D-alpha-SPEKT-MSEDI-01\_V2019-06.bxp Fertig!

Die zugehörige UncertRadio-Projektdatei steht auf der Internetseite dieser Messanleitung zur Verfügung.

## 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.