

Alphaspektrometrie

α -SPEKT/GRUNDL

Bearbeiter:

K. Vogl

IV.2 Alpha-Spektrometrie

Bearbeiter: K. Vogl

1 Grundlagen der Alpha-Spektrometrie

1.1 Einleitung

Die bei der Überwachung der Umweltradioaktivität interessierenden alpha-strahlenden Nuklide sind zum einen die natürlichen Nuklide aus den radioaktiven Zerfallsreihen von U-238 und Th-232 (Abbildung 1), in geringerem Maße auch die von U-235, und zum anderen die künstlich erzeugten Isotope der Elemente Neptunium (Np-237), Plutonium (Pu-238, Pu-239, Pu-240), Americium (Am-241) und Curium (Cm-242, Cm-244) (1). Die wichtigsten kernphysikalischen Daten dieser Nuklide sind in IV.3.1 zusammengefaßt angegeben. Die Energie der Alpha-Strahlen liegt dabei im Bereich von 3,9 MeV (Th-232) bis 8,8 MeV (Po-212), wobei sich, wie die Abbildung 2 zeigt, die Energien der Alpha-Strahlung von einzelnen Nukliden wie z. B. von Pu-239 und Pu-240 oder von Pu-238 und Am-241 nur um wenige zehn keV unterscheiden. Eine umfassende Übersicht über die Eigenschaften von alpha-strahlenden Nukliden wird in (2) gegeben.

Charakteristisch für die Alpha-Spektrometrie bei der Überwachung der Umwelt ist die üblicherweise geringe zu messende Aktivität von wenigen mBq bis zu einigen Bq. Die Messung dieser kleinen Aktivitäten erfordert Meßsysteme mit hoher Nachweiswahrscheinlichkeit und geringem Untergrund sowie zum Erzielen eines niedrigen zählstatistischen Fehlers Meßzeiten von mindestens einigen Stunden. Die dabei erzielbaren Nachweisgrenzen sind mit einigen zehntel mBq niedriger als bei anderen radiometrischen Meßverfahren.

Die geringe Reichweite der Alpha-Strahlung von einigen cm in Luft bzw. einige zehn μm in Wasser, organischem Gewebe oder Feststoffen ist ein anderes Problem der Alpha-Spektrometrie. Nur bei wenigen Proben, wie z. B. Aerosol-Filtern, lassen sich die Alpha-Strahlen ohne Vorbehandlung nachweisen. Bei den meisten Proben wird jedoch ein Teil der Alpha-Strahlen im Probenmaterial absorbiert und geht für die Messung verloren. Im Normalfall müssen daher die alpha-strahlenden Nuklide von der Matrix der Probe auf radiochemischem Wege separiert werden, um so ein geeignetes, d. h. weniger als ein μm dickes, sogenanntes «masseloses» Meßpräparat zu erhalten.

Da durch die unvermeidliche teilweise Absorption in den Proben oder Meßpräparaten die Linien der alpha-strahlenden Nuklide um etliche keV verbreitert werden, überlappen sich die Linien einzelner Nuklide. Bei einigen Nukliden (z. B. Pu-239 und Pu-240) sind zudem die Unterschiede der charakteristischen Energien so gering, daß selbst bei idealen Meßpräparaten diese Nuklide durch spektrometrische Methoden nicht getrennt werden können. Handelt es sich hierbei um Isotope unterschiedlicher Elemente, wie z. B. bei Pu-238 und Am-241, lassen sich nach einer radiochemischen Trennung der einzelnen Elemente die Aktivitäten dieser Nuklide ggf. einzeln bestimmen.

Im folgenden werden die für die nuklidspezifische Alpha-Spektrometrie verwendeten Detektoren und Meßplätze, Kalibrierpräparate und Kalibrierverfahren, Tracer zur Ausbeutebestimmung und Auswerteverfahren behandelt.

Uran 238 - Reihe										Th 234 24,1 d β-	α ← 100 % 4,3 MeV	U 238 4,5 10 ⁹ a α
											Pa 234 1,2 m β-	
		Pb 214 26,8 m β-	α ← 99,98 % 8,0 MeV	Po 218 3,05 m α, β-	α ← 100 % 5,5 MeV	Rn 222 3,8 d α	α ← 100 % 4,8 MeV	Ra 226 1600 a α	α ← 100 % 4,7 MeV	Th 230 8 10 ⁴ a α	α ← 100 % 4,9 MeV	U 234 2,5 10 ⁵ a α
	Tl 210 1,3 m β-	α ← 0,04 %	Bi 214 19,8 m β-	α 100 %	At 218 2 s α							
Hg 206 8,1 m β-	α ← 8 10 ⁻⁷ %	Pb 210 22 a β-	α ← 100 % 7,7 MeV	Po 214 162 μs α								
	Tl 208 4,3 m β-	α ← 5 10 ⁻⁶ %	Bi 210 5,0 d β-									
		Pb 206 stabil	α ← 100 % 5,3 MeV	Po 210 138 d α								

Thorium 232 - Reihe										Ra 228 5,7 a β-	α ← 100 % 4,0 MeV	Th 232 1,4 10 ¹⁰ a α
											Ac 228 6,13 h β-	
		Pb 212 10,6 h β-	α ← 100 % 6,8 MeV	Po 216 0,15 s α	α ← 100 % 6,3 MeV	Rn 220 55,6 s α	α ← 100 % 5,7 MeV	Ra 224 3,64 d α	α ← 100 % 5,4 MeV	Th 228 1,9 a α		
	Tl 208 3,1 m β-	α ← 36,2 % 6,1 MeV	Bi 212 60,6 m β- 64 %									
		Pb 208 stabil	α ← 100 % 8,8 MeV	Po 212 0,3 μs α								

Unter der Nuklidbezeichnung ist die Halbwertszeit angegeben
 s Sekunden m Minuten h Stunden a Jahre
 Die Energie der intensivsten Linie der Alpha-Strahlen ist angegeben

Die Angaben sind entnommen der Nuklidkarte, 5. Auflage 1981
 Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
 Verlag Gersbach und Sohn, München

Abb. 1: Natürliche Zerfallsreihen von U-238 und Th-232 (49)

1.2 Detektoren und Meßplätze für die Alpha-Spektrometrie

Für die nuklidspezifische Alpha-Spektrometrie der oben aufgeführten Nuklide werden folgende Detektoren verwendet:

- Gitterionisationskammer (GIK)
- Oberflächensperrschichtzähler (OSZ)
- Flüssigszintillationszähler (FSZ)

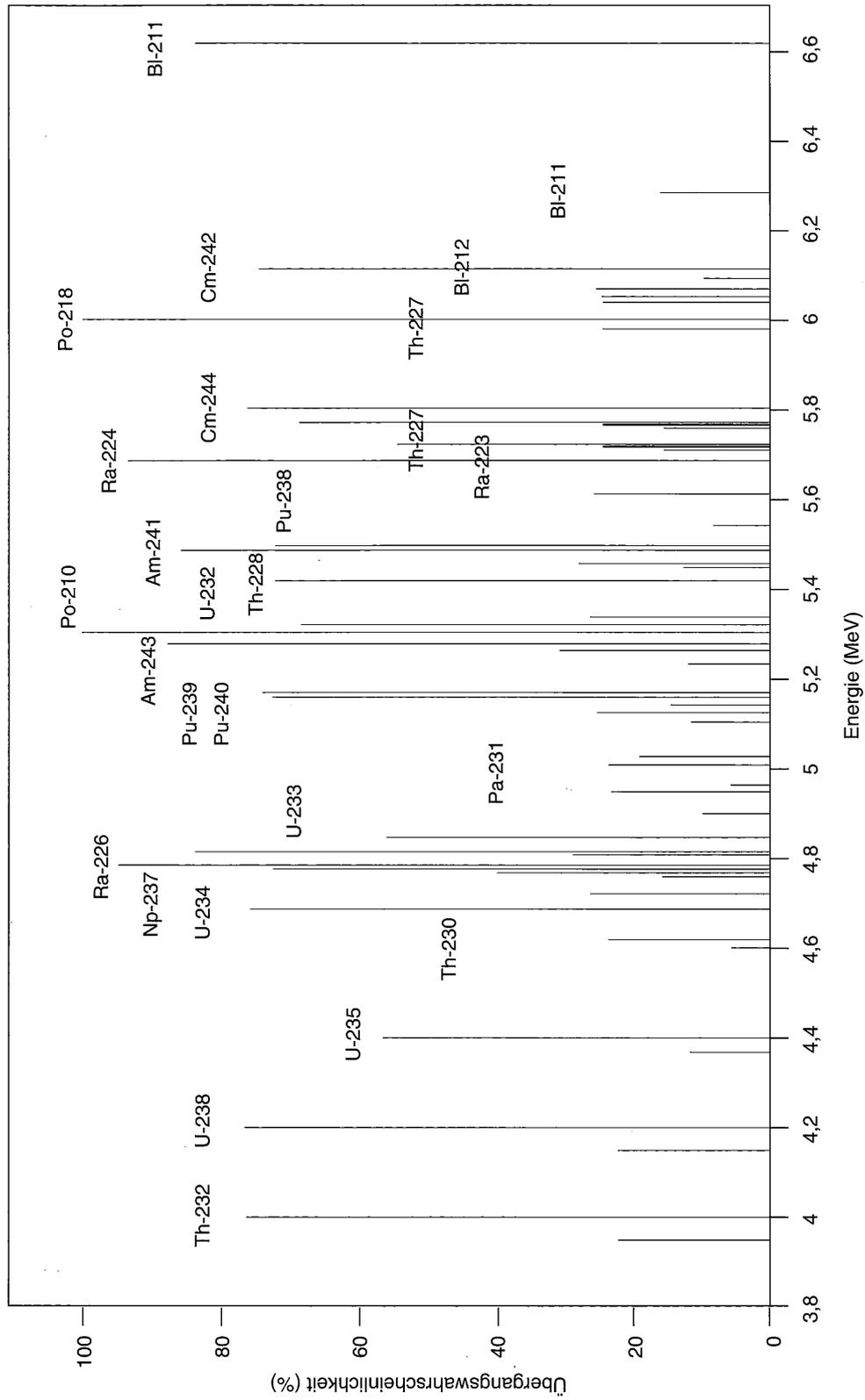


Abb. 2: Verteilung der Linien einiger alpha-strahlender Nuklide

1.2.1 Gitterionisationskammer (GIK)

Abbildung 3 zeigt schematisch den Aufbau einer Gitterionisationskammer und Abbildung 4 die Anordnung eines Meßplatzes. Das in (3, 4, 5, 6) näher beschriebene Prinzip der Gitterionisationskammer beruht darauf, daß in einem Zählgas entlang der Bahn des Alpha-Teilchens Elektronen und Ionen erzeugt werden. Diese Ladungsträger werden in einem elektrischen Feld getrennt und auf Elektroden gesammelt, wobei die Menge der

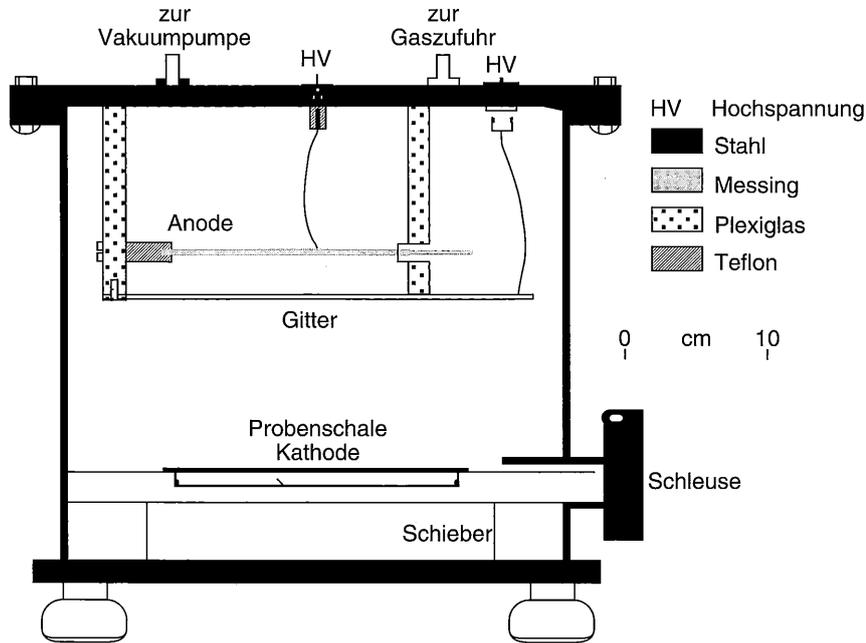


Abb. 3: Schematischer Aufbau einer Gitterionisationskammer (3)

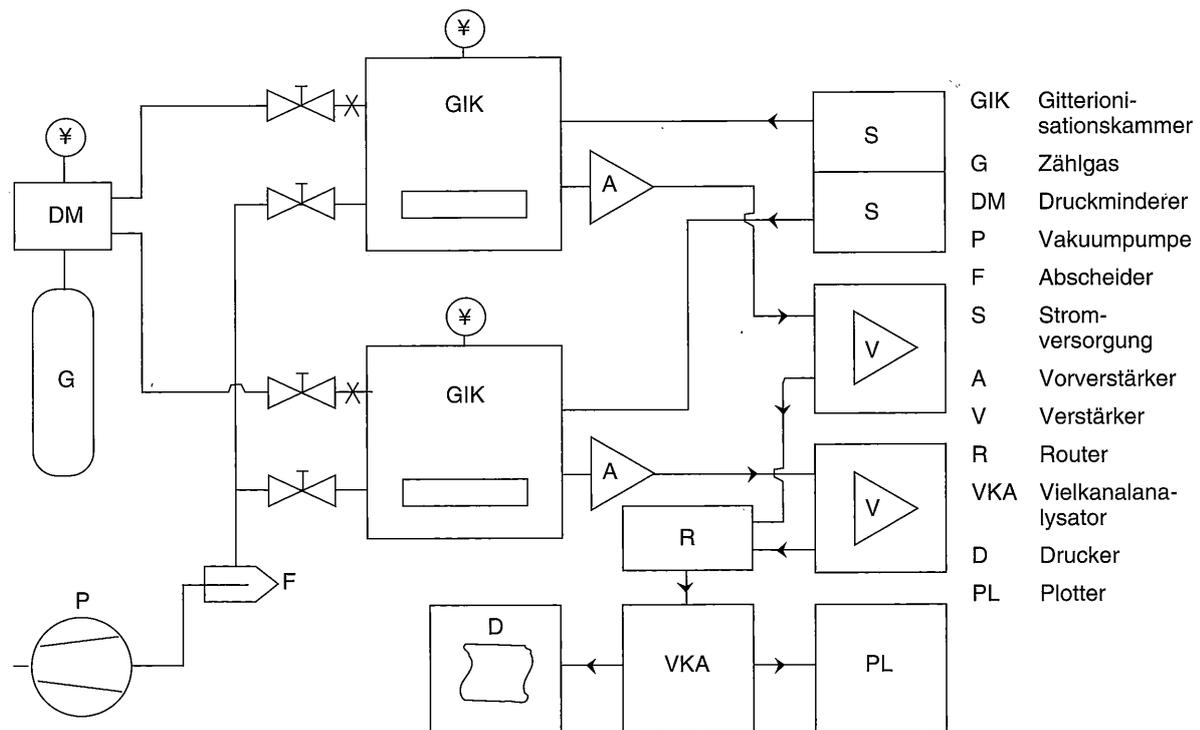


Abb. 4: Schema eines Meßplatzes mit Gitterionisationskammern

gesammelten Ladung und die Höhe des mittels eines ladungsempfindlichen Vorverstärkers erzeugten Impulses ein Maß für die Energie des Alpha-Teilchens ist. Charakteristisch für die Gitterionisationskammer ist, daß zwischen Alpha-Strahlenquelle und Anode ein Gitter angebracht ist, wodurch der Anteil der im Vergleich zu den Elektronen langsameren Ionen am Impuls unterdrückt wird und die Impulshöhe unabhängig vom Entstehungsort der Ladungsträger ist.

Nach Einsetzen der Probe, die einen Durchmesser bis zu 20 cm haben kann, wird die Kammer evakuiert, mit Zählgas gefüllt, ein zweites Mal evakuiert und wieder mit Zählgas bis einige 1000 Pa über den äußeren Luftdruck gefüllt. Als Zählgas dient eine Mischung hochreiner Gase aus z. B. 90% Methan und 10% Argon. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die Kammer auf mindestens 100 Pa evakuiert wird, da schon Mengen von etwa 1 ppm eines elektronegativen Gases, wie z. B. Sauerstoff, die Ladungssammlung stören und die Linien im Spektrum verbreitern bzw. verschieben.

Als Beispiel für mit der Gitterionisationskammer aufgenommene Spektren sind in den Abbildungen 5 und 6 die Spektren einer Aerosolfilter-Probe dargestellt, die zwei bzw. 5 Tage nach der Probeentnahme gemessen wurden.

Bei masselosen Präparaten erhält man Linien mit einer Halbwertsbreite von etwa 25 keV (4), bei speziellen Geräten sogar von etwa 10 keV (6). Aufgrund des großen Volumens erreicht man eine Zählausbeute von etwa 40%. Die Untergrundzählrate ist aber durch das große Volumen und auch infolge der verwendeten Materialien (7) mit etwa 0,02 Impulsen/s im Bereich von 3 bis 8 MeV im Vergleich zum Oberflächensperrschichtzähler hoch. Die Zählausbeute ist nahezu unabhängig von der Energie der Alpha-Strahlung, nimmt aber zum Rand der Gitterionisationskammer hin um etliche Prozent ab (4), was bei der Positionierung kleiner Proben zu beachten ist. Bei einer üblichen Meßzeit von 20 Stunden für Meßpräparate mit niedriger Aktivität erreicht man eine Nachweisgrenze von etwa 10 mBq.

Der Vorteil der Gitterionisationskammer besteht darin, daß man große Proben mit Durchmessern von 20 cm messen und die Kammer bei Bedarf leicht dekontaminieren kann. Die Gitterionisationskammer wird hauptsächlich zur Bestimmung von Alpha-Strahlern auf Aerosol-Filtern verwendet, wobei die Filter oft ohne weitere Probenvor-

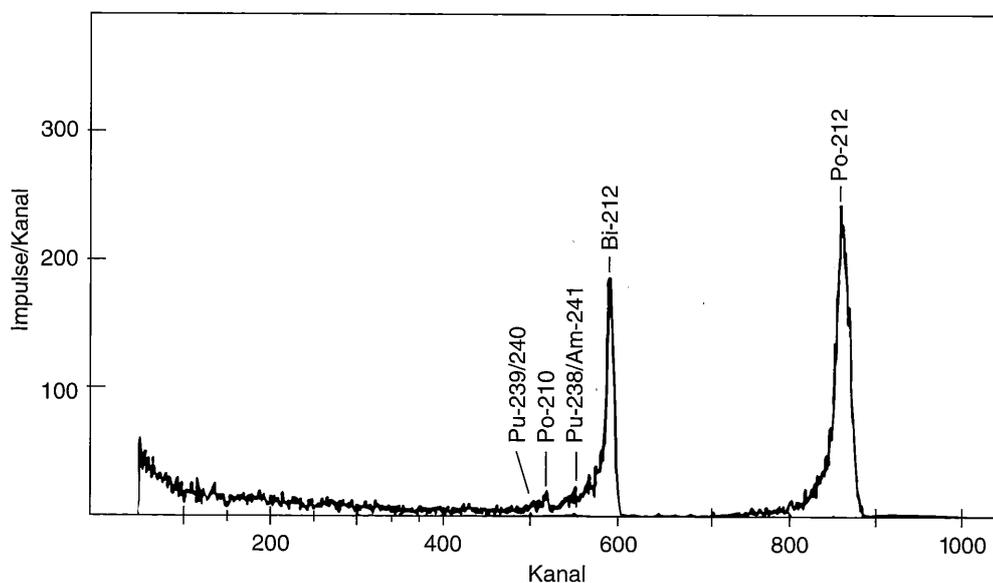


Abb. 5: Alpha-Spektrum einer Aerosolfilterprobe nach Kaltveraschung, aufgenommen mit einer Gitterionisationskammer zwei Tage nach Probeentnahme (50)

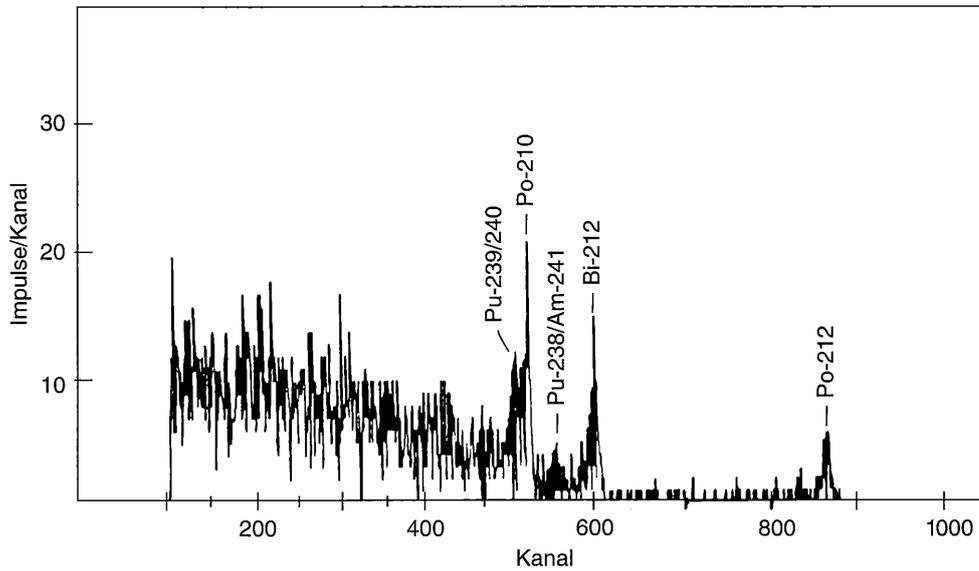


Abb. 6: Alpha-Spektrum einer Aerosolfilterprobe nach Kaltveraschung, aufgenommen mit einer Gitterionisationskammer 5 Tage nach Probeentnahme (50)

bereitung gemessen werden können. Die bei Verwendung von Oberflächensperrschichtzählern erzielte Nachweisgrenze kann jedoch mit Gitterionisationskammern nicht erreicht werden.

1.2.2 Oberflächensperrschichtzähler, Halbleiterzähler (OSZ)

Oberflächensperrschichtzähler für die Alpha-Spektrometrie bestehen aus ca. 1 bis 2 mm dicken Scheiben aus N-Silizium, deren Oberfläche auf der Eintrittsseite der Alpha-Strahlung P-dotiert und mit einer $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (200 nm) dicken Goldschicht, welche die Alphastrahlung nur unwesentlich schwächt, als Kontaktschicht bedampft (Oberflächensperrschichtzähler, Surface barrier detector) und deren andere Seite mit Aluminium kontaktiert ist (Abbildung 7) (8). Anstelle der Goldkontaktierung kann die Eintrittsoberfläche auch mit Bor implantiert sein (Ion implanted barrier detector), wodurch die

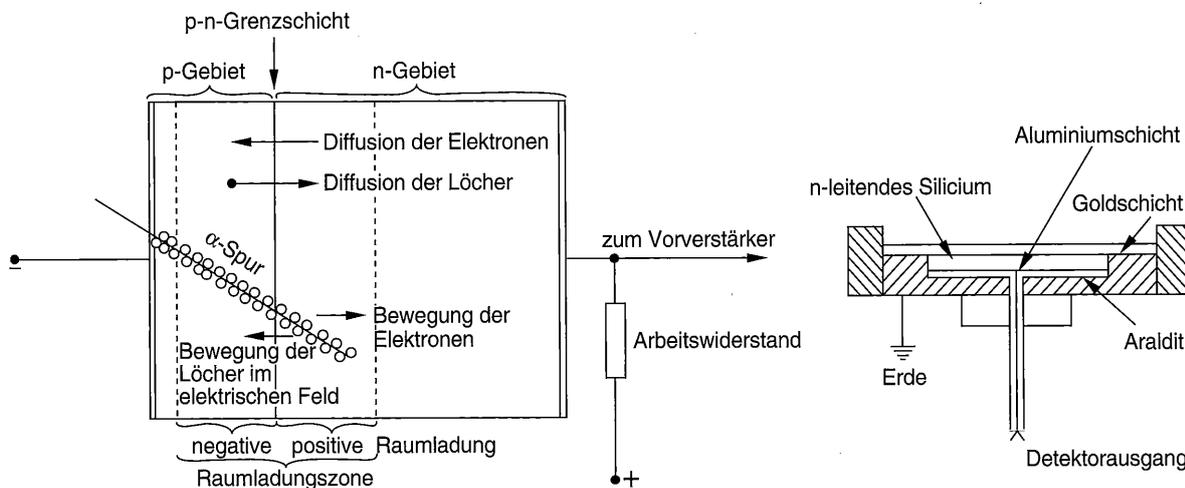


Abb. 7: Schematische Darstellung des Prinzips und des mechanischen Aufbaues eines Oberflächensperrschichtzählers (8)

leitende P-Schicht zustande kommt, was den Vorteil aufweist, daß diese Oberfläche relativ unempfindlich gegen mechanische Einflüsse ist und daher auch besser gereinigt werden kann. Durch Anlegen einer Spannung (positiv am Aluminiumkontakt) an die beiden Kontaktierungen wird eine ladungsträgerarme Sperrschicht aufgebaut, deren Dicke von der angelegten Spannung (50–100 V) abhängt. Die durch die Alpha-Strahlung erzeugten Elektron-Loch-Paare werden im elektrischen Feld getrennt und die Ladungen an den Kontaktierungen gesammelt. Ein ladungsempfindlicher Vorverstärker erzeugt daraus einen Spannungsimpuls, dessen Höhe von der Ladung bzw. der Energie der Alphastrahlung abhängt.

Für die Alpha-Spektrometrie werden üblicherweise Oberflächensperrschichtzähler mit einer aktiven Fläche von etwa 200 bis 450 mm² und einer Sperrschichtdicke von etwa 100 µm, die größer ist als die Reichweite der Alpha-Strahlen in Silicium, verwendet. Abbildung 8 zeigt schematisch die Anordnung eines Alpha-Spektrometrie-Meßplatzes mit Oberflächensperrschichtzählern.

Meßpräparate und Detektor befinden sich in einer bis auf etwa 100 Pa (Feinvakuum) evakuierten Kammer, so daß die Alpha-Strahlung ohne wesentliche Verluste an Teilchenenergie in den Detektor gelangen kann. Der Gasdruck beeinflußt die Energieauflösung, wobei jedoch dieser Einfluß bei einem Druck unterhalb von 100 Pa zu vernachlässigen ist. Beim Evakuieren ist darauf zu achten, daß die Oberfläche der Oberflächensperrschichtzähler nicht durch rückströmende Pumpenöldämpfe kontaminiert wird, da dies zu Fehlströmen und zur Verbreiterung der Linien durch teilweise Absorption der Alpha-Strahlung in den abgelagerten Schichten führen kann. Daher ist zwischen Pumpe und Vakuumkammer ein Ölabscheider einzubauen oder es ist eine Pumpe zu verwenden, die ohne Öl arbeitet (z. B. Adsorptionspumpe). Die Apparatur bzw. der Oberflächensperrschichtzähler sollte bei einer Temperatur von nicht mehr als 25 °C betrieben werden, da bei höheren Temperaturen mit Verbreiterungen und Verschiebungen der Linien zu rechnen ist.

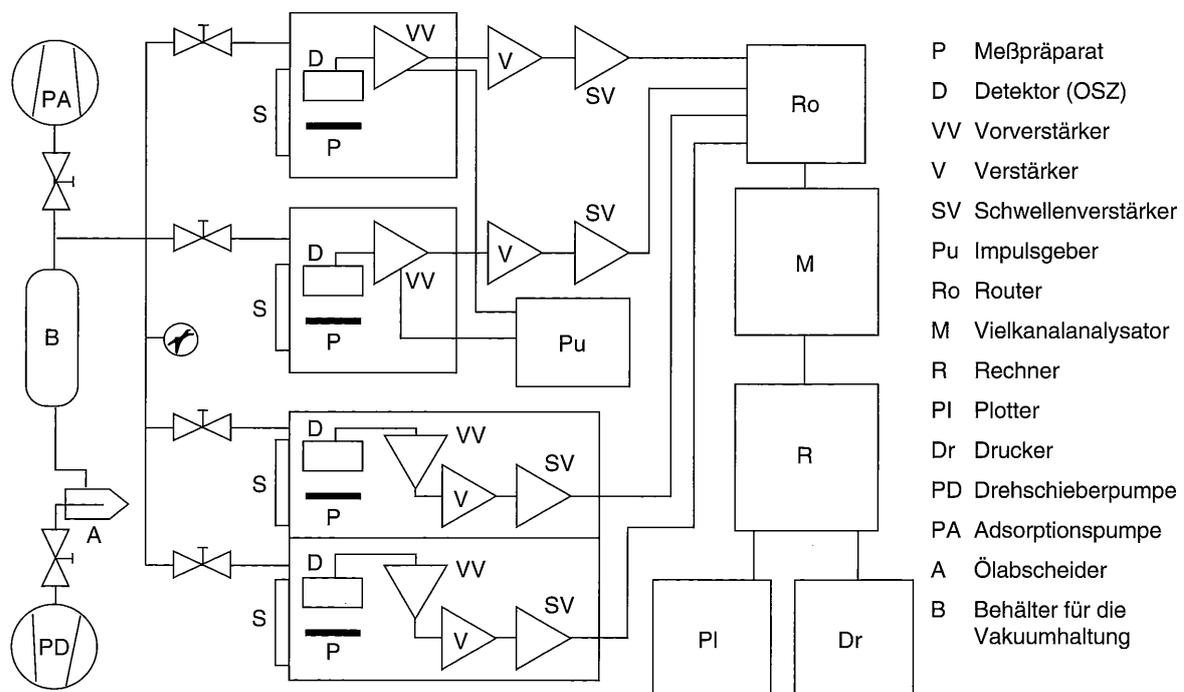


Abb. 8: Schema der Anordnung eines Alpha-Spektrometrie-Meßplatzes mit Oberflächensperrschichtzählern

Abbildung 9 zeigt mit einem Oberflächensperrschichtzähler aufgenommene Alpha-Spektren von Uran- und Plutonium-Isotopen, die radiochemisch abgetrennt wurden.

Die Absorption der Alpha-Strahlung durch zu hohen Druck in der Meßkammer, Kontamination der Detektoren durch rückgeströmtes Öl und durch Selbstabsorption im Meßpräparat führt zu einer Verbreiterung der Linie und zu einer Verschiebung zu niedrigerer Energie. Dieser Effekt ist in Abbildung 10 zu erkennen, wobei hier die Abschwächung durch unterschiedlich dicke Filter zwischen einem masselosen Meßpräparat und dem Detektor erfolgt.

Unter optimalen Bedingungen läßt sich eine Halbwertsbreite der Linien von 14 keV für 5 MeV-Alpha-Strahlung bei einem «masselosen» Meßpräparat erreichen (9), übliche Werte liegen bei 15 bis 30 keV. Die Halbwertsbreite kleiner Detektoren ist geringer als die großer. Eine Verringerung der Halbwertsbreite läßt sich durch eine größere Entfernung von Meßpräparat und Detektor, insbesondere bei Verwendung einer Blende, erzielen, da

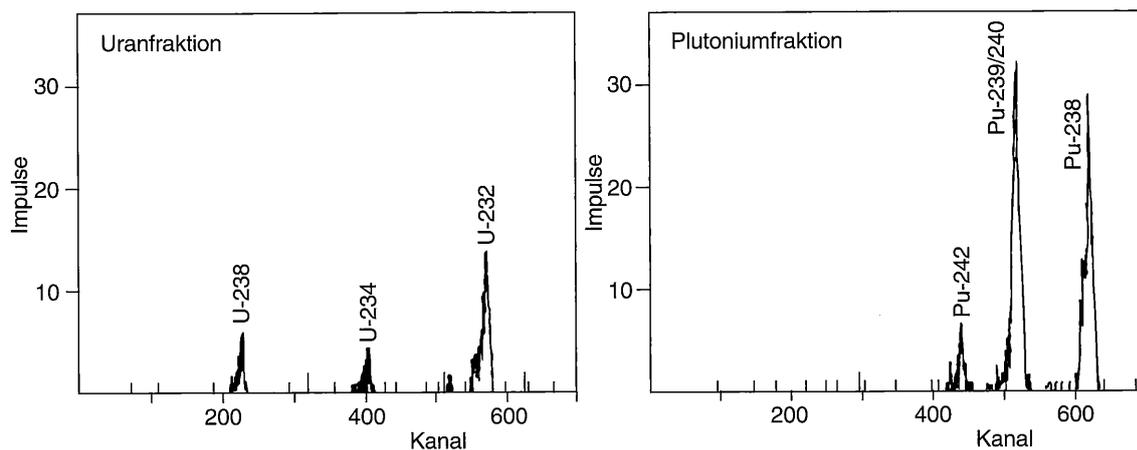


Abb. 9: Spektren von Meßpräparaten von Uran- und Plutonium-Isotopen, die mit einem Oberflächensperrschichtzähler nach elektrochemischer Abscheidung aufgenommen wurden (50)

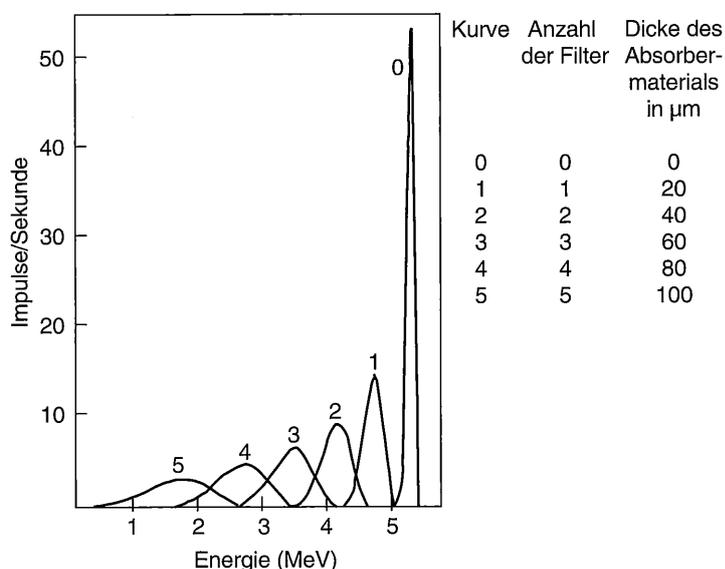


Abb. 10: Veränderung der Lage und Breite von Linien in einem Alpha-Spektrum infolge Schwächung der Alpha-Strahlung durch unterschiedlich dicke Filter (51)

hierbei die Strahlung nahezu senkrecht eintritt (10). Die Randeffekte sind dann klein und die Unterschiede in der Weglänge der Alphastrahlen durch die Goldkontaktierung und das Präparat geringer. Bei üblichen Entfernungen zwischen Meßpräparat und Detektor von etwa 1 bis 3 mm beträgt die Ansprechwahrscheinlichkeit 20 bis 30 % (10). Sie hängt neben dem Abstand auch wesentlich von den Durchmessern des Oberflächensperrschichtzählers und des Meßpräparates sowie von der Zentrierung von beiden ab (11). Bei den geringen Untergrundzählraten von etwa 10^{-5} Impulse/s (9) in einem Energiebereich von 100 keV und Meßzeiten von etwa 20 Stunden lassen sich Nachweisgrenzen von einigen zehntel mBq erzielen.

Die Lebensdauer von Oberflächensperrschichtzählern beträgt einige Jahre. Während dieser Zeit wird der Detektor zunehmend durch radioaktive Rückstoßkerne, insbesondere bei geringem Abstand von Meßpräparat und Detektor, kontaminiert und die Untergrundzählrate steigt an. Abhilfe gegen Kontamination können hier folgende Maßnahmen schaffen:

- Anlegen einer Spannung von zehn bis einige zehn Volt zwischen Meßpräparat (negativ) und Detektor (positiv) (den meisten kommerziellen Geräten fehlt die entsprechende Ausrüstung)
- Einbringen einer dünnen Folie zwischen Detektor und Meßpräparat (Nachteil: die Linien werden verbreitert und verschoben)
- Einstellen eines Druckes von etwa 1000 Pa in der Kammer (Nachteil: Verbreiterung der Linien)
- Meßpräparate oder Kalibrierpräparate sollten nur für die notwendige Meßzeit in der Meßkammer belassen werden
- Mit Detektoren für Low-level-Messungen sollten keine Präparate mit höheren Aktivitäten (auch Kalibrierpräparate) gemessen werden

Für Messungen, bei denen eine Kontamination nur schwer zu vermeiden ist, sind sogenannte «ruggedized» Oberflächensperrschichtzähler erhältlich, bei denen die Eintrittsfläche durch stabile Oxidschichten bedeckt ist und die daher auch gereinigt werden können, bei denen aber auch das Energieauflösungsvermögen geringer ist.

Die Vorteile des Oberflächensperrschichtzählers liegen in der niedrigen erreichbaren Nachweisgrenze, der kompakten und preisgünstigen Ausführung und der einfachen Handhabung, wohingegen die schlechte Dekontaminationsmöglichkeit und die notwendigerweise kleinflächigen Meßpräparate, die im allgemeinen auf radiochemischem Wege mit großem Zeitaufwand hergestellt werden müssen, von Nachteil sind.

1.2.3 Flüssigszintillationszähler (FSZ)

Bei der Messung mit dem Flüssigszintillationszähler sind die alpha-strahlenden Nuklide homogen in einem Cocktail gelöst, welcher aus einem Lösungsmittel, wie Toluol, Xylol oder Pseudocumol, einem Lösungsvermittler sowie dem Szintillator besteht. Die Energie der Alphastrahlung wird im wesentlichen an Lösungsmittelmoleküle abgegeben, die sie wiederum teilweise auf andere Lösungsmittelmoleküle oder aber auf die Szintillatormoleküle übertragen. Die angeregten Szintillatormoleküle senden Photonen aus, welche mittels in der Regel zweier Photoelektronenvervielfacher in Koinzidenzschaltung zur Reduzierung des Untergrundes nachgewiesen werden. Stimmt die Wellenlänge des vom Szintillator ausgesandten Lichtes nicht mit dem Maximum der spektralen Empfindlichkeit der Photokathode überein, so kann man einen zweiten Szintillator verwenden, der die Strahlung des ersten Szintillators absorbiert und Strahlung einer passenderen Energie aussendet. Der Impuls am Ausgang des Photoelektronenvervielfachers ist der Energie

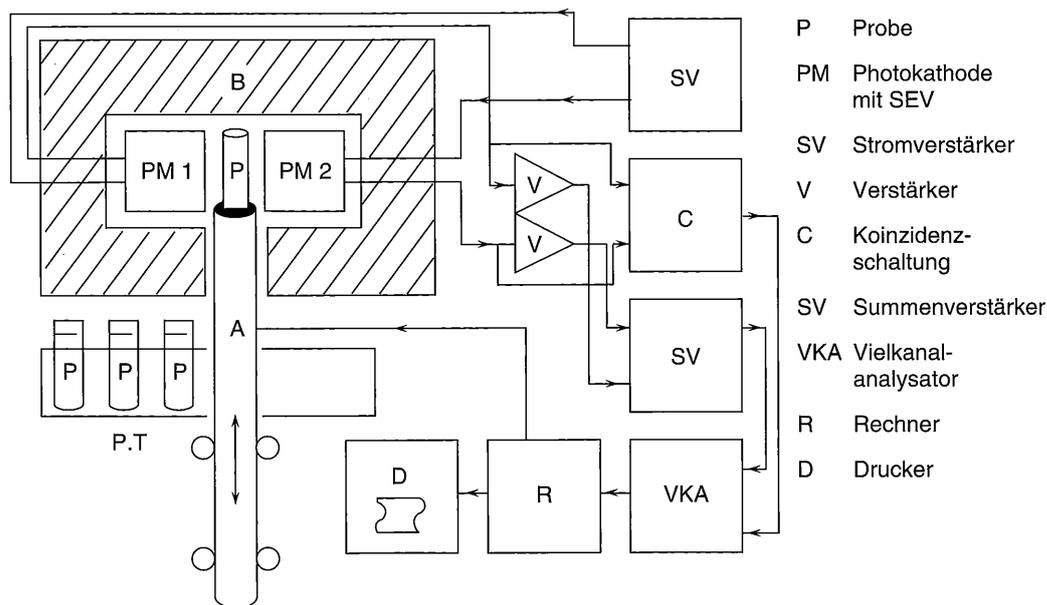


Abb. 11: Schematische Darstellung eines Flüssigszintillationsmeßplatzes

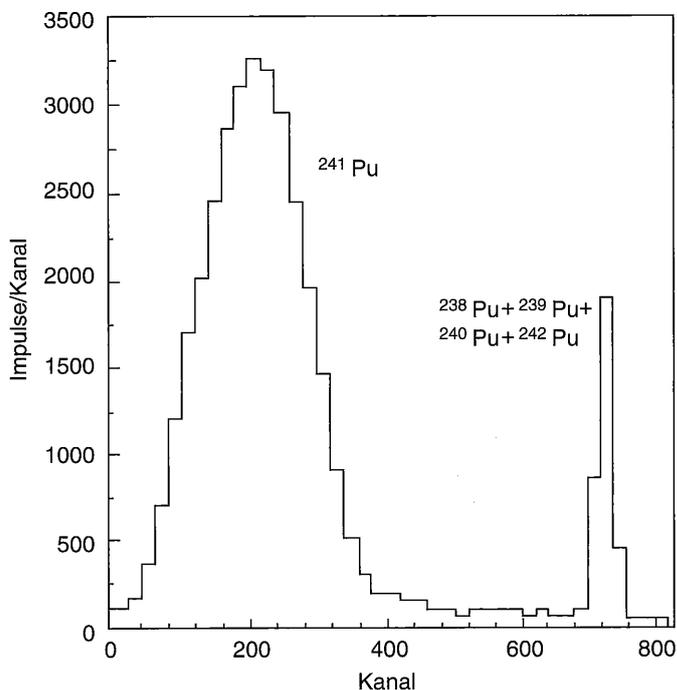


Abb. 12: Flüssigszintillations-Spektrum von alphastrahlenden Plutonium-Isotopen und des Beta-Strahlers Pu-214 in derselben Probe

der Strahlung proportional. Abbildung 11 zeigt schematisch die Anordnung eines Flüssigszintillationsmeßplatzes.

Abbildung 12 zeigt beispielhaft das Spektrum des Alpha-Strahlers Pu-239 und das Spektrum des Beta-Strahlers Pu-241, wobei beide Nuklide in derselben Probe vorliegen.

Da die Form der Impulse bei Alpha- und Beta-Strahlung unterschiedlich ist, können durch eine Untersuchung der Impulsform (Impulsformanalyse, pulse shape analysis) Alpha- und Beta-Strahlung unterschieden werden (Abbildung 13). Auf diese Weise lassen sich 99,99% der durch Beta- oder Gamma-Strahlung erzeugten Impulse ausblenden und die Untergrundzählrate stark reduzieren (12, 13).

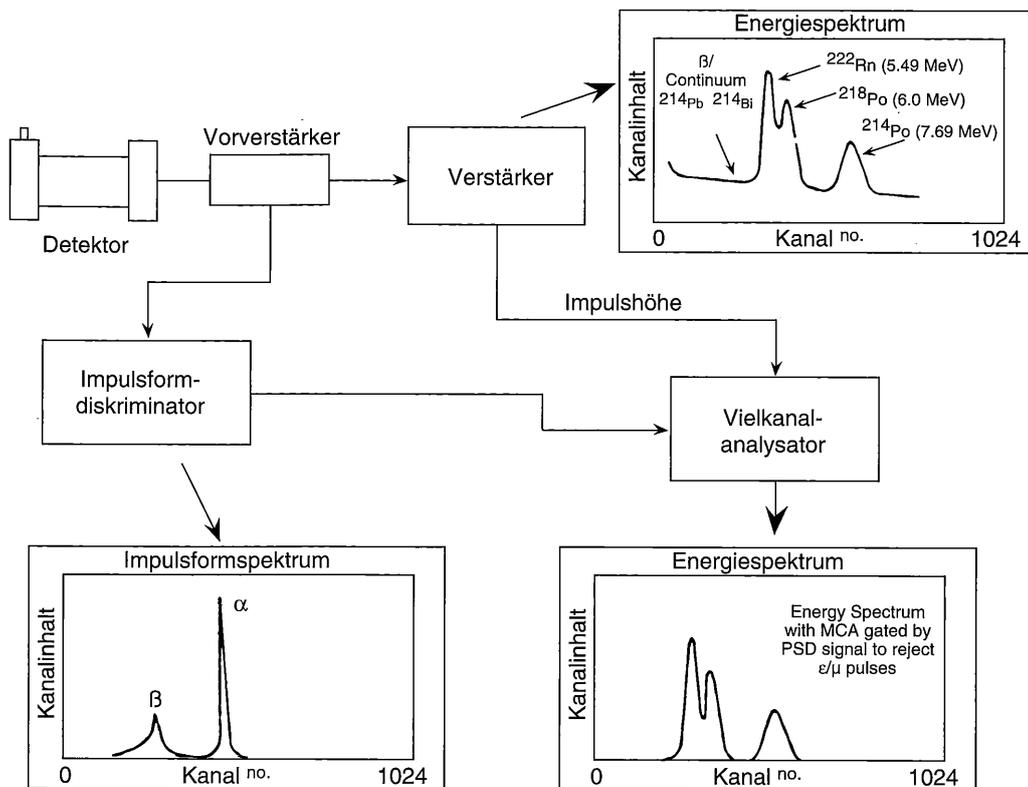


Abb. 13: Schema des Verfahrens bei der Impulsformanalyse (12)

Die Halbwertsbreite der Linie beim üblichen Flüssigszintillationszähler beträgt etwa 300 keV (14), läßt sich jedoch durch Verwenden spezieller Cocktails (13, 15), geeigneter Photokathoden und nur eines Photoelektronenvervielfachers in Verbindung mit der Impulsformanalyse bis zu etwa 150 keV verbessern. Dieses Energieauflösungsvermögen ist für viele Anwendungen bereits ausreichend, insbesondere wenn zuvor eine chemische Trennung der Elemente vorgenommen worden ist (15). Bei Alpha-Strahlern beträgt die Nachweiswahrscheinlichkeit nahezu 100%. Bei einer Untergrundzählrate von nur einigen Impulsen/min und Meßzeiten von einigen Stunden läßt sich eine Nachweisgrenze im Bereich von mBq erzielen.

Die Vorteile der Messung mit Flüssigszintillationszähler bestehen darin, daß zwar eine radiochemische Abtrennung der alpha-strahlenden Nuklide aus den Proben und eventuell eine Trennung der Elemente erforderlich ist, aber kein dünnes Meßpräparat hergestellt werden muß. Die Messung kann schnell und ohne großen Aufwand automatisiert erfolgen. Es ist möglich, die Cocktails auch als selektive Extraktionsmittel zu benutzen (15). Von Nachteil kann sein, daß die Photonenausbeute von verschiedenen Effekten im Cocktail (Chemischer Quench, Farb-Quench) abhängt und somit unterschiedlich sein kann, was Korrekturen erfordert.

1.2.4 Elektronik und Peripheriegeräte

Für einen Alpha-Spektrometrie-Meßplatz mit Gitterionisationskammer oder Oberflächensperrschichtzähler benötigt man die folgenden zusätzlichen Geräte:

- Hochspannungsversorgung bis etwa 1000 V für GIK oder Spannungsversorgung bis 100 V für OSZ
- ladungsempfindlicher Vorverstärker
- Hauptverstärker mit Impulsformung

- insbesondere beim OSZ einen Schwellenverstärker (biased amplifier) für die Auswahl eines Energiebereiches
- gegebenenfalls einen Impulsgenerator (Pulser) zum Überprüfen der Stabilität und Funktionstüchtigkeit der Elektronik
- Vielkanalanalysator (Analog-Digital-Wandler, Speicher, Recheneinheit)
- Datenausgabegeräte (Drucker und Plotter)
- Vakuumpumpen (Drehschieber- oder Adsorptions-Pumpe), Ventile, Absorber und Meßgeräte

Käuflich zu erwerbende Meßplätze mit Oberflächensperrschichtzähler enthalten meist bis auf den Vielkanalanalysator und die Geräte zum Evakuieren alle genannten Komponenten, auch die Flüssigszintillationszählergeräte sind in der Regel komplett ausgestattet.

Da die Meßzeiten bei der Alpha-Spektrometrie im allgemeinen sehr lang sind, müssen Vor- und Hauptverstärker eine hohe Langzeitstabilität aufweisen. Bei Verwenden eines Schwellenverstärkers sollte ein Energiebereich zwischen etwa 3,5 und 6,5 MeV gewählt werden. Da das Energieauflösungsvermögen bei allen oben genannten Detektoren im Vergleich zur Gamma-Spektrometrie relativ gering ist und nur ein schmaler Energiebereich betrachtet wird, ist es ausreichend, für das Spektrum im Vielkanalanalysator nur etwa 500 oder 1000 Kanäle zu benutzen.

1.3 Kalibrierpräparate

Für die Zuordnung der Energie der Alpha-Strahlen und für die Bestimmung der Zähl- ausbeute sind Meßpräparate (Kalibrierpräparate) erforderlich, bei denen die darin enthaltenen Nuklide und deren Aktivität genau bekannt sind. Diese Kalibrierpräparate sollten die gleichen Dimensionen und die gleiche Selbstabsorption für Alpha-Strahlung wie die eigentlichen Meßpräparate haben. Die Aktivität soll zur Vermeidung von Kontaminationen der Detektoren nur so groß sein, daß innerhalb einer kurzen Meßzeit von etwa fünf Minuten eine Linie mehrere hundert Impulse enthält, was einer Aktivität von einigen Bq entspricht. Die Kalibrierpräparate sollten auch beständig gegen mechanischen Abrieb oder chemische Einflüsse sein.

Üblicherweise werden Kalibrierpräparate, vor allem für Oberflächensperrschichtzähler, durch elektrolytische Abscheidung auf Metallscheibchen oder durch Eindampfen einer Standard-Lösung mit Zusatz von Tetraethylglykol (16) oder Urotropin als Ein- oder Mehr-Nuklid-Standards von Firmen oder Institutionen hergestellt. Für spezielle Meßaufgaben selbst hergestellte Präparate können für Kalibrierzwecke z. B. von der PTB zertifiziert werden. Bei diesen Kalibrierpräparaten ist für die Bestimmung der Zähl- ausbeute darauf zu achten, daß die Fläche der Abscheidung mit der Fläche der Meßpräparate übereinstimmt. Großflächige Kalibrierpräparate, z. B. für Gitterionisationskammern, werden meist durch Fällen eines Nuklids bekannter Aktivität beispielsweise mit Bariumsulfat oder Fluorid und Eindampfen des Niederschlages auf Meßschalen oder Abscheiden auf Filtern mit möglichst homogener lateraler Verteilung hergestellt. Bei diesen Kalibrierpräparaten wird die Alpha-Strahlung oft merklich geschwächt. Es ist daher darauf zu achten, daß die Form der Linien im Spektrum der Linienform der Meßpräparate entspricht.

Zur Energiekalibrierung werden nacheinander zwei Einzel-Nuklid-Standards oder vorzugsweise ein Mehr-Nuklid-Standard einige Minuten lang gemessen, bis sich mehrere hundert Impulse in der Linie angesammelt haben. Die Energien der Alpha-Linien sollen dabei so gewählt werden, daß sie sich am Anfang und Ende des gewählten Energiebereichs befinden.

ches befinden. Dem Kanal K_i mit dem größten Kanalinhalt innerhalb der Linie i wird die Energie E_i der entsprechenden Linie zugeordnet, so daß sich der Zusammenhang zwischen der Energie E und dem Kanal K des Spektrums nach folgender Gleichung berechnen läßt:

$$E = E_1 + \frac{(E_2 - E_1)}{(K_2 - K_1)} \cdot (K - K_1) \quad (1)$$

Da die Zählausbeute ϵ nur wenig von der Energie der Alpha-Strahlen abhängt, reicht es im allgemeinen aus, die Zählausbeute mit nur einem Kalibrierpräparat zu bestimmen. Dazu wird das Spektrum des Kalibrierpräparates mit denselben Abmessungen und derselben Geometrie wie beim Meßpräparat mit einer ausreichend langen Meßzeit (eine bis mehrere Stunden) aufgenommen und die Netto-Impulszahl N_n ermittelt (siehe 1.5). Die Zählausbeute ϵ errechnet sich aus der Nettoimpulszahl N_n , der Meßzeit t_m und der bekannten, vorher auf das Meßdatum umgerechneten Aktivität A des Kalibrierpräparates zu:

$$\epsilon = \frac{N_n}{A \cdot p_\alpha \cdot t_m} \quad (2)$$

Sofern Kalibrierpräparat und Meßpräparat unterschiedliche Durchmesser oder Abstand zum Detektor haben, kann die Zählausbeute entsprechend umgerechnet werden (11, 17, 18).

1.4 Tracer zur Ausbeutebestimmung

Bei der radiochemischen Abtrennung der Nuklide aus der Probe sowie beim Reinigen und Herstellen eines Meßpräparates treten Verluste der zu bestimmenden Nuklide auf. Die chemischen Ausbeuten hängen vom gewählten Verfahren, der chemischen Zusammensetzung der Probenmatrix und der Geschicklichkeit des Laboranten ab. Diese sollen für erprobte Verfahren über 50 % liegen. Für das genaue Ermitteln der chemischen Ausbeute werden der Probe vor der radiochemischen Behandlung, spätestens aber nach der Probenvorbehandlung alpha-strahlende Nuklide als Tracer zugegeben. Diese Nuklide müssen sich in der Alpha-Energie von den zu messenden Nukliden unterscheiden, sich chemisch gleich verhalten und dürfen in der zu messenden Probe nicht vorhanden sein.

In Tabelle 1 sind einige gebräuchliche Tracer für die Ausbeutebestimmung der Isotope von Uran, Neptunium, Plutonium, Americium und Curium aufgeführt. Die kernphysikalischen Daten dieser Tracer finden sich in IV.6.1.

Np-235, Np-239 und Th-234 sind Gamma-Strahler, so daß hierbei die Ausbeute mittels Gamma-Spektrometrie bestimmt werden kann. Aus praktischen Gründen sollte die Halbwertszeit der Tracer größer als ein Monat sein. Daher ist der Tracer Np-239 mit einer Halbwertszeit von 2,4 Tagen wenig geeignet.

Die Aktivität der alpha-strahlenden Tracer sollte etwa so groß wie die zu erwartende Aktivität der Meßpräparate gewählt werden. Für low-level-Messungen sind zwischen 30 und 100 mBq Aktivität pro Tracer zu verwenden. Nach Möglichkeit sollte die Energie des Tracers unterhalb der Energien der zu messenden Nuklide liegen, so daß ein eventuell auftretendes Tailing (eine Verbreiterung der Linie auf der niederenergetischen Seite) die Messung der übrigen Nuklide nicht stört (z. B. Am-243 für Am- und Cm-Isotope). Die Tracer müssen von Zeit zu Zeit wieder von den entstandenen Folgeprodukten gereinigt

Tabelle 1: Zusammenstellung einiger Tracer für die Isotope der Elemente Polonium, Uran, Neptunium, Plutonium, Americium und Curium

Isotope des Elementes	Tracer für die chemische Ausbeute			
	Tracer	Gamma-Strahler	Folgeprodukt	stört
Polonium	Po-208			
Thorium	Th-229 Th-227 Th-234	24 d, 92 keV	Ac-225	Np-237, U-234
Uran	U-232 U-233		Th-228 Th-229	Pu-238, Cm-242 Np-237, U-234, Cm-244
Neptunium	Np-235 Np-239 Pu-236	396 d, 86 keV 2,4 d, 106 keV	U-232	U-232, Cm-242
Plutonium	Pu-242 Pu-236		U-238 U-232	U-238, U-234 U-232, Cm-242
Americium	Am-243		Pu-239, U-235	Pu-239, U-235, Pu-240
Curium	Am-243		Pu-239, U-235	Pu-239, U-235, Pu-240

werden, welche ansonsten die Messung anderer Nuklide stören können (9, 19). So entstehen bei U-232 als Folgeprodukte die Nuklide Th-228, Ra-224, Rn-220, Po-216 und Bi-212, wobei ohne gute chemische Trennung Bi-212 die Cm-242-Linie überlagern und Ra-224 die Messung von Pu-239 und Cm-244 stören kann.

Die chemische Ausbeute η errechnet sich aus der Netto-Impulsanzahl N_n , der bekannten Aktivität des zugegebenen Tracers A_{Tr} , der Meßzeit t_m und der Zählausbeute ϵ zu

$$\eta = \frac{N_n}{A_{Tr} \cdot p_{\alpha Tr} \cdot t_m \cdot \epsilon} \quad (3)$$

1.5 Auswerteverfahren

Bei den genannten Meßverfahren erhält man ein Spektrum, aus dem die Netto-Impulsanzahlen N_n für die einzelnen Nuklide zu ermitteln sind. Dazu ist der Anteil des Nulleffektes (Impulsanzahl des Nulleffektes N_r oder Nulleffekt-Zählrate R_r) abzuziehen bzw. zu berücksichtigen.

1.5.1 Nulleffekt

Das Nulleffekt-Spektrum sollte nach Möglichkeit bei einer Blindprobe, die mit dem gleichen radiochemischen Verfahren wie die Meßpräparate hergestellt wurde, bei einer wesentlich längeren Meßzeit (möglichst 20 Stunden oder mehr) als für das Meßpräparat und bei gleicher Präparate- und Meßgeometrie ermittelt werden.

1.5.2 Bestimmung der Brutto- und Netto-Impulsanzahl

Bei Spektren mit hoher Nulleffektzählrate (GIK, FSZ) kann zum Ermitteln der Netto-Impulsanzahl das Nulleffekt-Spektrum vom gemessenen Spektrum abgezogen werden und die verbleibenden Kanalhalte innerhalb der unteren und oberen Grenze einer Linie aufsummiert werden. Bei Messungen mit geringem Untergrund, insbesondere bei Messungen mit Oberflächensperrschichtzählern mit Nulleffekt-Zählraten von etwa 10^{-5} Impulse/s, wird aus den Messungen des Meßpräparates und der Blindprobe die Brutto-Impulsanzahl N_b und die Nulleffekt-Impulsanzahl N_r bzw. die entsprechenden Zählraten R_b und R_r bestimmt und die Netto-Impulsanzahl bzw. -Zählrate aus der Differenz von beiden errechnet. Diese Impulsanzahlen erhält man, sofern die einzelnen Linien gut voneinander getrennt sind (Abbildung 2), durch Summation der Kanalhalte innerhalb des Bereiches einer Linie.

Überlappen sich jedoch, wie in Abbildung 14 dargestellt, infolge von Schwächung und Absorption im Meßpräparat die Linien, so ist eine rechnerische Entfaltung des Spektrums zur Bestimmung der Flächenanteile der einzelnen Linien notwendig. Hierfür sind Computerprogramme erhältlich bzw. im Schrifttum beschrieben (16, 20, 21, 22, 23). Diese Programme verwenden für die Darstellung der Form der Linien im Spektrum mathematische Funktionen, die durch Superposition mehrerer Normalverteilungen mit zu hohen Energien hin abgeschnittenen (21) oder mit komplementären Fehlerfunktionen multiplizierten Exponentialfunktionen oder aber durch Faltung einer Normalverteilung mit einer Summe von Exponentialfunktionen (16, 20) beschrieben bzw. angenähert werden. Die Parameter dieser Funktionen werden mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate oder einem anderen Minimierungsverfahren so bestimmt, daß das aus den Überlagerungen dieser Funktionen kontruierte Spektrum möglichst gut mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt. Mittels der so gewonnenen Parameter lassen sich dann die Brutto- und Netto-Impulsanzahlen der einzelnen Linien ermitteln. Die Programme sollten es interaktiv ermöglichen, die berechneten Spektren und das gemessene Spektrum gleichzeitig darzustellen. Bei geringen Zählraten und davon herrührenden

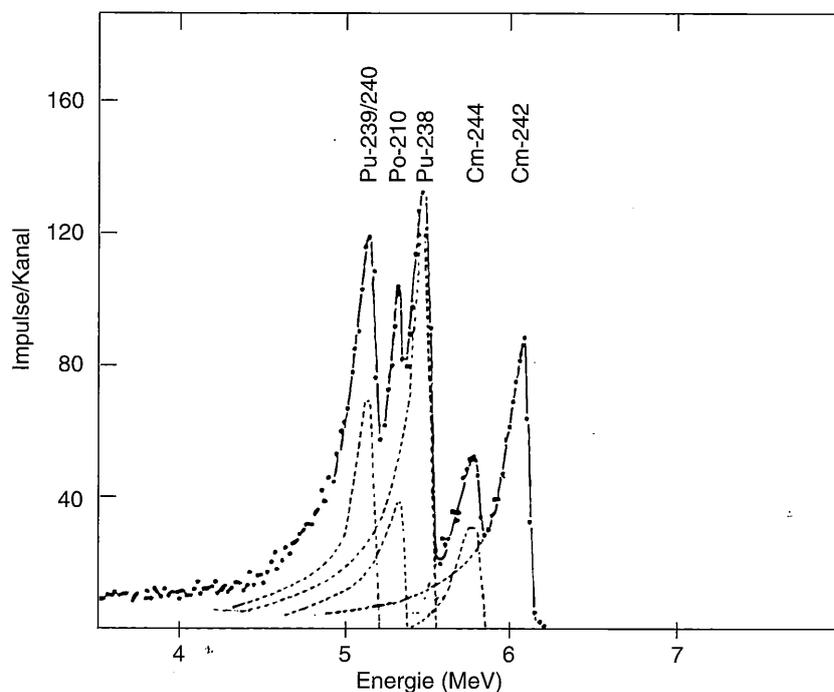


Abb. 14: Spektrum einer Probe, bei der sich die Linien der einzelnen Nuklide überlappen (52)

großen statistischen Schwankungen im Spektrum arbeiten diese Programme jedoch nicht immer zuverlässig.

Bei einigen Computerprogrammen besteht die Möglichkeit, mit Hilfe einer Nuklid-Tabelle aus der Lage und den Verhältnissen der Impulsanzahlen der Linien die einzelnen alpha-strahlenden Nuklide zu bestimmen.

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, daß der Alpha-Zerfall auch von der Emission von Konversions- und Auger-Elektronen begleitet sein kann. Bei geringem Abstand zwischen Meßpräparat und Detektor werden durch gleichzeitiges Erfassen der Alpha-Teilchen und der Elektronen im Detektor infolge der ungenügenden Zeitauflösung neben den Alpha-Linien kleinere, meist um einige zehn keV zu höherer Energie hin verschobene Linien im Spektrum erzeugt. Dieser Summations-Effekt führt dazu, daß die Brutto-Impulsanzahl in der Alpha-Linie verringert wird und so ohne Summations-Korrektur eine kleinere Aktivität vorgetäuscht wird, sofern die Kalibrierung nicht mittels desselben Alpha-Strahlers bei gleicher Meßgeometrie erfolgt ist. Der Summations-Effekt kann durch Ausblenden der Elektronen mit Hilfe von Magnetfeldern vermindert werden (16).

Bei Verwendung von Computerprogrammen mit Nuklidsuche können durch den Summations-Effekt auch nicht vorhandene Nuklide gefunden werden, da die Summations-Linien üblicherweise nicht in den Nuklid-Katalogen enthalten sind.

1.5.3 Berechnung der Aktivität

Wurde den Proben kein Tracer zugesetzt, wie es z. B. bei der Messung von Aerosolfiltern in Gitterionisationskammern üblich ist, so wird die Aktivität A_r eines Nuklides r im Meßpräparat aus der Netto-Impulsanzahl N_n , der Meßzeit t_m und der Zählausbeute ϵ wie folgt berechnet:

$$A_r = \frac{N_n}{p_{\alpha r} \cdot t_m \cdot \epsilon} \quad (4a)$$

Die spezifische Aktivität a_r bzw. die Aktivitätskonzentration c_r in der Probe erhält man nach der Gleichung (4b) bzw. (4c):

$$a_r = \frac{A_r}{m \eta} \quad (4b) \quad c_r = \frac{A_r}{V \eta} \quad (4c)$$

Beim Zufügen eines Ausbeutetracers der Aktivität A_{Tr} und der Netto-Impulsanzahl N_{nTr} in der Linie des Tracers wird die Aktivität A_r nach der Gleichung (5) berechnet:

$$A_r = \frac{N_n \cdot p_{\alpha Tr}}{N_{nTr} \cdot p_{\alpha r}} \cdot A_{Tr} \quad (5)$$

Die spezifische Aktivität a_r bzw. die Aktivitätskonzentration c_r in der Probe erhält man in diesem Fall nach der Gleichung (5b) bzw. (5c):

$$a_r = \frac{A_r}{m} \quad (5b) \quad c_r = \frac{A_r}{V} \quad (5c)$$

Auf die Berechnung der Aktivität und der Fehler wird ausführlicher in IV.5.4.8 dieser Meßanleitung eingegangen, ein Beispiel für die Berechnung findet sich in IV.5.6.8.

1.5.4 Nachweisgrenze

Für den Fall kleiner Nulleffekt-Zählraten finden sich Hinweise für die Berechnung der Nachweisgrenze in IV.5.2.3 und IV.5.6.8 dieser Meßanleitung. Hiernach ist die Nachweisgrenze g nach Gleichung 2.4 in IV.5.2.1.2 zu berechnen. Ein Beispiel dazu wird in IV.5.6.8 gegeben.

1.6 Anmerkungen

Bei Umweltproben, deren Messung kurz nach der Probeentnahme erfolgt, werden u. U. relativ hohe Aktivitäten an den Alpha-Strahlern der natürlichen Zerfallsreihen (Abbildung 15) erfaßt. Wird keine radiochemische Separation vor der Messung vorgenommen, wie z. B. bei Messen der Aerosolfilter in der Gitterionisationskammer, so überdecken die großen und üblicherweise breiten Linien mit einem ausgeprägten Tailing insbesondere von Bi-212 und Po-210 die kleinen Linien der gesuchten künstlich erzeugten Alpha-Strahler. Für eine hinreichend geringe Nachweisgrenze dieser Nuklide muß man die Proben einige Zeit abklingen lassen (24) (Abbildung 16). Es ist bei Messungen mit der Gitterionisationskammer auch darauf zu achten, daß die Kammer und die Zuleitungen dicht sind und gut evakuiert und gespült werden, da ansonsten durch Reste von Außenluft Cm-242 durch Bi-212 vorgetäuscht werden kann.

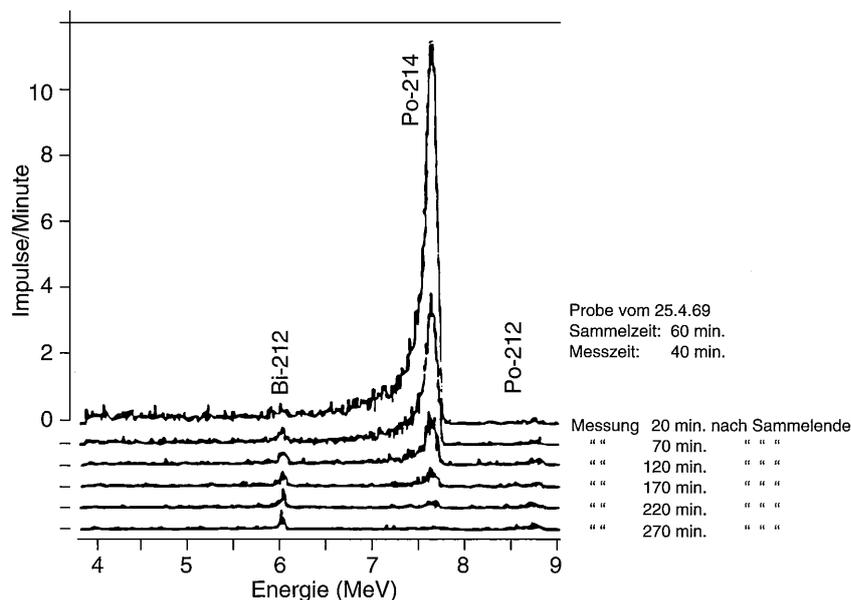


Abb. 15: Spektren von Aerosolfilterproben mit unterschiedlicher Abklingzeit, mit der Gitterionisationskammer gemessen (24)

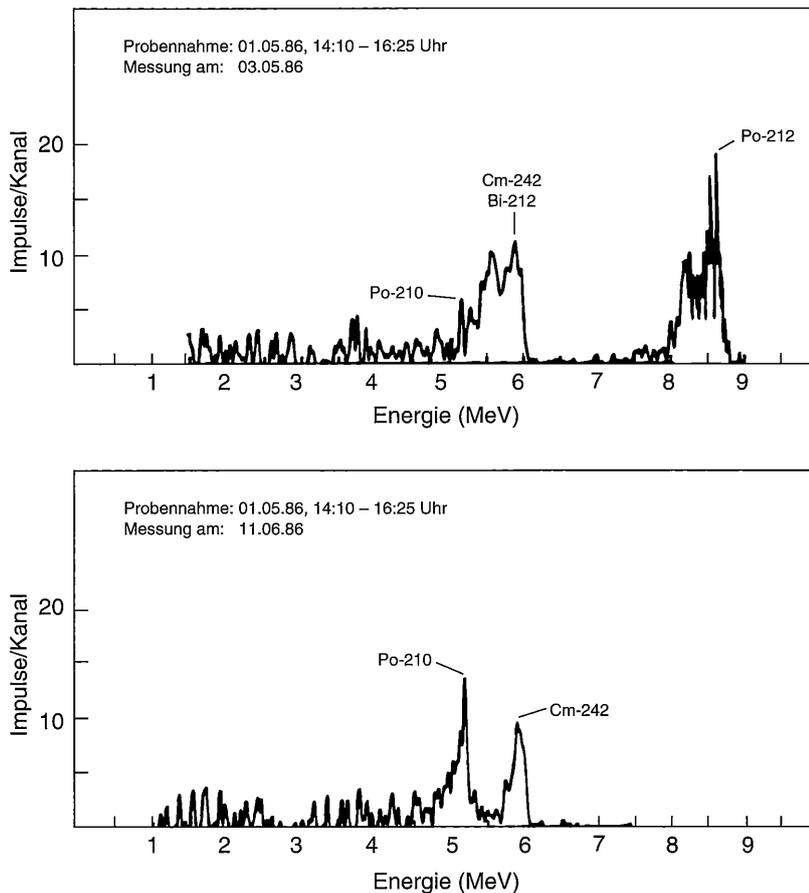


Abb. 16: Alpha-Spektren einer Aerosolfilterprobe bei einer Abklingzeit von 2 und 40 Tagen

2 Grundsätze der chemischen Probenaufbereitung

Eine radiochemische Probenaufbereitung ist bei der Bestimmung von Alpha-Strahlen im allgemeinen notwendig. Dies ist einerseits durch die störende Absorption der Alpha-Strahlung im Probenmaterial begründet, andererseits liegen die Energien von einzelnen alpha-strahlenden Isotopen verschiedener Elemente wie z. B. von Pu-238 und Am-241 so dicht beieinander, daß sie mit den verwendeten Detektoren im selben Meßpräparat nicht getrennt nachgewiesen werden können, sondern erst nach radiochemischer Separation der Elemente im jeweiligen Meßpräparat.

Im allgemeinen erfolgt die Bestimmung der Alpha-Aktivität in der Umwelt durch folgende Schritte:

- Probeentnahme
- Probenvorbehandlung
- Separation der alphastrahlenden Nuklide von inaktiven Elementen der Probenmatrix
- Separation der einzelnen alphastrahlenden Nuklide voneinander
- Reinigung der Nuklidfraktionen
- Herstellen eines Meßpräparates
- Messen der Aktivität der einzelnen Nuklide

Die Probeentnahme für die einzelnen Proben und das Messen wird in den jeweiligen Meßvorschriften dargelegt. Hier soll nur ein kurzer Überblick über die übrigen Verfahrensschritte mit besonderer Berücksichtigung der Herstellung von Meßpräparaten gegeben werden. Ausführliche Darstellungen dazu finden sich in (25, 26, 27, 28, 29).

2.1 Probenvorbereitung und Abtrennen der Nuklide aus dem Probenmaterial

Zum Abtrennen der alpha-strahlenden Nuklide aus den Proben wird das Probenmaterial zunächst verascht, aufgeschlossen oder ausgelaugt.

Bei Aerosolfilterproben aus Zellulose läßt sich der Großteil der Probe durch Auflösen in Azeton und anschließendes Veraschen der organischen Reste zerstören. Eine einfache und schnelle Vorbehandlung für einige Filterproben ist die Veraschung im Sauerstoffplasma. Durch die Entfernung der organischen Bestandteile wird die Größe von Aerosolagglomeraten und die Flächenbelegung und dadurch die Abschwächung der Alpha-Strahlung vermindert. In Abbildung 17 ist beispielhaft das mit der Gitterionisationskammer aufgenommene Spektrum einer unbehandelten und einer veraschten Filterprobe wiedergegeben. Durch Auslaugen von Glasfaserfiltern mit heißer Salpeter- oder Salzsäure (mehr als 6 mol l^{-1}) über mehrere Stunden hinweg werden mehr als 90% der Alpha-Aktivität extrahiert. Der verbleibende Rest kann mit Flußsäure, bei der die Matrix als Siliciumtetrafluorid entweicht, nachbehandelt werden.

Aus Wasserproben werden die Nuklide durch Mitfällen mit Eisenhydroxid, Aluminiumhydroxid, Carbonat, Lanthan-Fluorid oder Bariumsulfat (30) abgetrennt und aufkonzentriert. Der Niederschlag wird aufgeschlossen oder mit konzentrierter Salpetersäure gelöst bzw. ausgelaugt.

Vegetationsproben werden üblicherweise, um die Bildung von schwerlöslichen Verbindungen zu vermeiden, bei 400 bis 500°C im Veraschungs-ofen oder in einer Plasmaveraschungsanlage im Sauerstoffstrom trockenverascht. Mit konzentrierter Salpeter- oder Schwefelsäure kann naßverascht werden. Der Rückstand kann anschließend mit Salpetersäure oder Königswasser ausgelaugt werden.

Bodenproben werden nach vorhergehender Veraschung bei 400 bis 500°C zur Zerstörung der organischen Matrix mit Salpeter- oder Salzsäure (mehr als 6 mol l^{-1}) ausgelaugt oder in einer Salzschnmelze von Kaliumfluorid (31), Natrium-Kalium-Carbonat, Natrium- und Kalium-Pyrosulfat oder Natriumperoxid aufgeschlossen. Der Rückstand kann nach der Veraschung auch mit Flußsäure abgeraucht werden (31, 32).

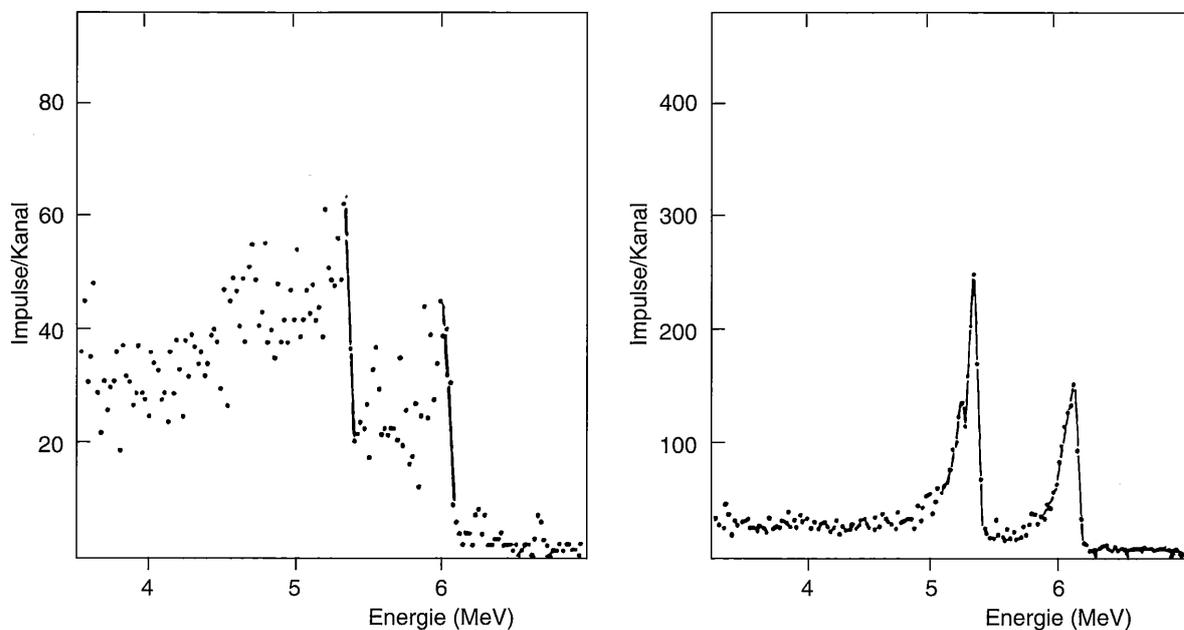


Abb. 17: Alpha-Spektren einer Aerosolfilterprobe vor und nach dem Veraschen im Sauerstoffplasma, gemessen mit einer Gitterionisationskammer

2.2 Separation der Nuklide von der Probenmatrix und Abtrennen der einzelnen Nuklide

Zur Separation von anderen Nukliden und Elementen und zur Reinigung werden üblicherweise folgende Verfahren benutzt:

- Ionenaustausch, insbesondere mit Anionenaustauschern
- Flüssig-Flüssig-Extraktion
- Fällung oder Mitfällung mit Trägern

2.2.1 Ionenaustausch

Ein Überblick über das Adsorptionsverhalten an Ionenaustauschern aus unterschiedlichen mineralsauren Lösungen findet sich in (29). So werden z. B. in salpetersauren Lösungen (etwa 6 mol l^{-1}) Plutonium und Neptunium stark an Anionenaustauschern adsorbiert, Thorium schwächer und Uran kaum, in salzsauren Lösungen (etwa 6 mol l^{-1}) werden Uran, Neptunium, Plutonium stark adsorbiert, Thorium jedoch nicht. Verteilungskoeffizienten für diese Elemente sind in Abbildung 18 dargestellt. Störende Elemente wie Eisen oder Calcium werden in salpetersaurer Lösung ebenfalls nicht adsorbiert. Dadurch ist es möglich, durch geeignete Wahl des Aufgabe- und Elutionsmittels eine Trennung zu erreichen. Dreiwertige Aktiniden wie Americium und Curium lassen sich aus salpetersauren Alkohol-Wasser-Mischungen auf Anionenaustauschern adsorbieren (33, 34).

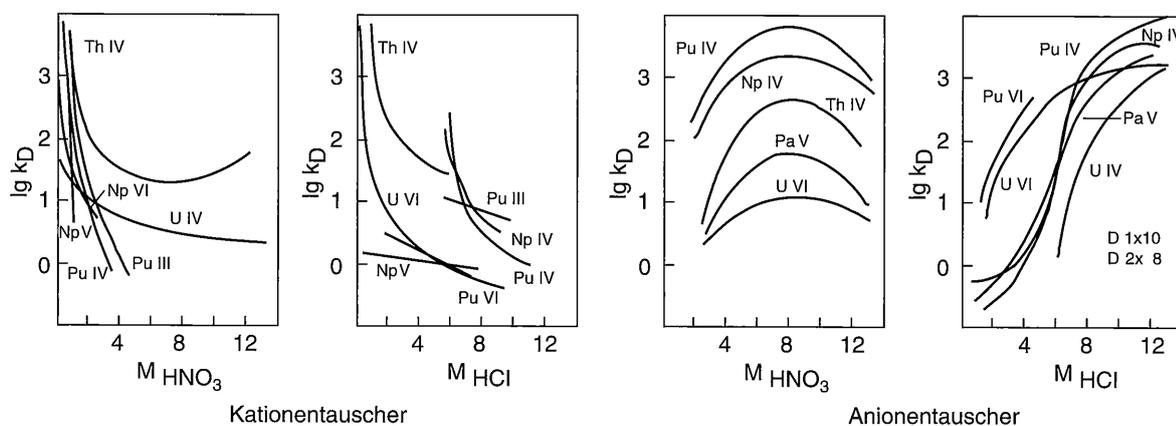


Abb. 18: Verteilungskoeffizienten k_D von U, Pu, Np und Th zwischen Anionenaustauscher und salpeter- bzw. salzsaurer Lösung in Abhängigkeit von der Molarität der Lösung (11)

2.2.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Als Extraktionsmittel bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion werden meist Tributylphosphat (TBP), Trioctylphosphinoxid (TOPO), Diethylhexylphosphorsäure (HDEHP), Ketone (MIBK), Ether oder langkettige Amine (Triisooctylamin, TIOA) verwendet. Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Anwendbarkeit einiger Extraktionsmittel. So werden z. B. aus starken salpeter- oder salzsauren Lösungen Uran oder Plutonium-IV, nicht jedoch Pu-III, in TBP oder TOPO extrahiert. Mit verdünnten Säuren werden die Elemente rückextrahiert. Der häufig verwendete Chelatbildner Thenoyltrifluoracetone (TTA) extrahiert Thorium, Uran-VI, Pu-IV, Np-IV, Am-III und Cm-III aus verdünnten Säurelösungen, wobei der Extraktionsgrad wesentlich vom pH-Wert abhängt, so daß sich durch Änderung des pH-Wertes eine Separation erzielen läßt. Das schwer extrahierbare

Tabelle 2: Anwendbarkeit einiger organischer Extraktionsmittel für die Flüssig-Flüssig-Extraktion von Aktinidenelementen [nach (28)]

Element	Extraktionsmittel					
	Hexan	Ether	Alkohol	TBP	Alkyl- phosphat	Alkyl- ammoniumnitrat
U-IV	n	n	n	–	–	n
U-V	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃ HCl	HNO ₃
Np-III	n	n	n	n	–	n
Np-IV	n	n	n	HNO ₃	HCl	HNO ₃
Np-V	n	n	n	n	n	n
Np-VI	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HCl	HNO ₃
Pu-III	n	n	–	n	HCl	n
Pu-IV	w	n	w	HNO ₃	–	HNO ₃
Pu-V	n	n	n	n	n	n
Pu-VI	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	w	–	HNO ₃

HNO₃ aus Salpetersäure, HCl aus Salzsäure, n nicht extrahierbar, w wenig extrahierbar, – Angabe fehlt

Pu-III läßt sich durch vorherige Zugabe von Natriumnitrit in das leicht extrahierbare Pu-IV umwandeln.

2.2.3 Fällung

Eine Reihe von Radionukliden kann man z. B. durch Mitfällen mit Bariumsulfat in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe (30, 35) abtrennen. Dreiwertige Aktinide werden vorzugsweise mit Lanthan- oder Cerfluorid mitgefällt.

2.2.4 Anmerkung

Die Lösungen müssen oft zur Trockne eingedampft werden. Dabei hydrolysiert insbesondere Plutonium zu später nur schwer löslichen Verbindungen. Dies kann durch Zugabe von einigen mg Natriumhydrogensulfat vermieden werden. Die verwendeten Chemikalien und Geräte müssen rein sein, vor allem dürfen sie keine Aktivität der zu messenden Nuklide enthalten. Insbesondere Lanthanverbindungen enthalten oft Ac-227 und dessen Zerfallsprodukte. Daher müssen auch Blindproben gemessen werden.

2.3 Herstellen von Meßpräparaten

Üblicherweise verwendete Methoden zur Herstellung von «masselosen» Meßpräparaten sind die elektrochemische Abscheidung der alpha-strahlenden Nuklide auf Metallplättchen und die Mitfällung mit sehr geringen Mengen (μg bis mg) an Fluoriden (Lanthan-

oder Cerfluorid, dreiwertige Elemente), Hydroxiden oder mit Bariumsulfat (drei- und vierwertige Elemente) mit anschließender Abscheidung auf einem feinporigen ($0,1 \mu\text{g}$ Porendurchmesser), möglichst glatten Filter (Millipore- oder Nuclepore-Filter).

2.3.1 Elektrochemische Abscheidung

Die Entladungspotentiale der Aktinidenionen sind so hoch, daß eine elektrolytische metallische Abscheidung aus wäßrigen Lösungen nicht gelingt. Die elektrochemische Abscheidung beruht darauf, daß bei hoher Stromdichte durch Entladung von H^+ -Ionen auf der Kathode eine dünne stark alkalische Schicht (ca. $10 \mu\text{m}$ dick) aufgebaut wird. In diese Schicht hinein diffundieren Ionen aus der Lösung. Sämtliche Elemente, die im alkalischen Milieu schwerlösliche Hydroxide bilden, fallen dort aus und scheiden sich auf der Kathode als Hydroxidschicht ab.

Zum Aufbau der alkalischen Schicht ist eine hohe Stromdichte von mindestens ca. $0,3 \text{ A/cm}^2$ erforderlich, die durch einen entsprechenden Aufbau der Elektrolysezelle gewährleistet wird. Die Anodenoberfläche soll mindestens doppelt so groß sein wie die Kathodenoberfläche. Für Wärmeabfuhr insbesondere an der Kathode ist zu sorgen.

Der zeitbestimmende Schritt bei der Abscheidung ist der Diffusionsprozeß der Ionen in die alkalische Schicht. Bei einer Stromstärke von z. B. $0,3 \text{ A}$ ist eine Elektrolysedauer von ca. 4 Stunden erforderlich. Um eine möglichst vollständige Abscheidung zu erreichen, soll das Elektrolytvolumen möglichst klein sein.

Die alpha-strahlenden Elemente werden üblicherweise aus Lösungen (Konzentration $0,1$ bis 1 mol l^{-1}) von Ammoniumchlorid, -sulfat, -oxalat oder -nitrat oder aber aus verdünnten Säuren (36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43) oder Gemischen von verdünnten Säurelösungen mit Alkohol (18) oder Alkohol (44) (Elektroplating) elektrochemisch abgeschieden. Als Substrat dienen dabei Metallscheibchen von etwa $2,5 \text{ cm}$ Durchmesser aus Edelstahl oder Platin, seltener Kupfer. Eine detaillierte Übersicht findet sich in (29).

Als Anode eignet sich ein Platindraht mit einem Durchmesser von etwa 1 mm , der zu einem Ring oder einer Spirale gedreht ist. Für die notwendige Wärmeabfuhr sollte die

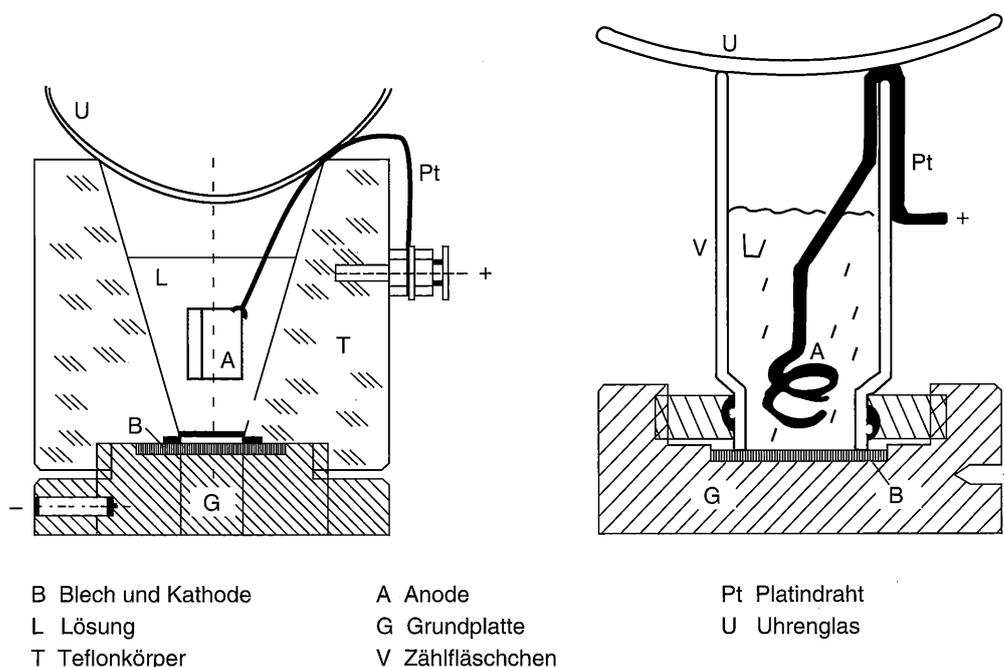


Abb. 19: Schematische Ansicht von Elektrolysezellen

Halterung des Metallplättchens aus einem dicken und wärmeleitenden Metall bestehen. Auch eine Kühlung im Eisbad kann erforderlich sein. Im eigenen Labor hat sich eine Abscheidenzelle nach der Abbildung 19a gut bewährt. Eine andere, oft verwendete Anordnung (Abbildung 19b) besteht aus einem Plastikzählfläschchen, bei dem der Boden abgeschnitten wurde. Dies hat den Vorteil, daß bei Verwendung immer neuer Zählfläschchen keine Verschleppung an Aktivität von vorhergehenden Abscheidungen, außer über die Anode, stattfinden kann. Die Abscheidenzelle wird mit einem Uhrglas oder einem mit Wasser gefüllten Rundkolben abgedeckt, so daß die Verdunstungsverluste gering sind. Es soll hier darauf hingewiesen werden, daß im allgemeinen einige Promille bis Prozent der Aktivität in der Zelle, dem Anodendraht und vor allem den Dichtringen haften bleiben, so daß diese Teile vor jeder Abscheidung gründlich gereinigt und gespült werden müssen. Am besten sollte – das gilt auch für neue Zellen – als Reinigungsschritt und zur Kontrolle eine Blindabscheidung erfolgen. Die Metallplättchen müssen vor ihrer Verwendung mit z. B. Tetrachlorkohlenstoff oder Trichloräthylen von Fett gereinigt und in Alkohol aufbewahrt werden. Eine Verbesserung der Haftung der Abscheidung ist auch durch Ätzen der Plättchen mit einer Lösung aus Salpetersäure und Flußsäure zu erreichen.

Tabelle 3: Übersicht über einige elektrochemische Abscheidungsverfahren (29)

Elektrolyt-Lösung	Volumen ml	pH	Stromdichte A/cm ²	Zeit h	Blech	Ausbeute in %				
						Th	U	Np	Pu	Am
NH ₄ NO ₃	0,15 M	13	1,2	1	1–2	SS	95	95		95
HNO ₃ H ₂ C ₂ O ₄	0,1 M 0,01 M	20	2–4	0,8	2	SS			95	
HNO ₃		4	2,1	0,02	1–2	SS				95
NH ₄ Cl			1	0,4		SS	95	95	95	89
NH ₄ Cl	0,2 M	4	Mr	0,8	1	Pt	95	95	95	95
HCl	0,2 M		3	0,15	4					
NH ₄ Cl H ₂ C ₂ O ₄	0,9 M 0,4 M		4	0,8	1	SS	95	95	95	95
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,5 M	10		0,3			90	95	92	
(NH ₄) ₂ SO ₄ H ₂ C ₂ O ₄	1 M 0,01 M	5	2,3	0,6	1–2				95	
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,1 M	10		0,1	1–2					93
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,1 M	2	8–9	0,15	5–6		95	95	95	
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,4 M	3	3,5	0,2	1		95		95	95
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,2 M		7–8	0,1	1		90	90	90	
(NH ₄) ₂ COOH	0,1 M	3		0,1	1,5				90	90

Mr = Methylrot SS = Edelstahl Pt = Platin

Das Volumen der Elektrolytlösung beträgt etwa 4 bis 10 ml. Der Abscheidegrad des Radionuklides hängt wesentlich von der verwendeten Elektrolytlösung, dem eingestellten pH-Wert (etwa 2–3), der Stromdichte (Stromstärken zwischen 0,3 A bis 1 A je nach Zellengeometrie) und der Abscheidedauer, die mindestens 1 bis 2 Stunden betragen sollte (36), ab (Tabelle 3). Der pH-Wert läßt sich kontrollieren durch Zugabe eines Indikators (Thymol-Blau) oder mit Hilfe eines Mikro-pH-Meters, welches aber sehr sorgfältig gereinigt werden sollte. Vor Abschalten des Stromes wird etwa 1 ml Ammoniaklösung (15 mol l^{-1}) zugegeben, um die Lösung alkalisch zu machen, so daß der Hydroxidniederschlag sich nicht auflöst. Das Metallplättchen wird anschließend herausgenommen, mit verdünnter Ammoniaklösung, Wasser oder Ethanol gespült und bei mäßiger Hitze (Heizplatte oder Infrarotstrahler) getrocknet oder aber gebläht (letzteres kann unter Umständen zu dicken Oxidschichten führen).

Eigene Versuche zeigten, daß Uran mit einer Ausbeute von über 90 % aus einer Ammoniumchloridlösung (3 mol l^{-1}) abgeschieden wird, während sich Plutonium und Neptunium besser aus einer Ammoniumoxalatlösung abscheiden lassen (11). Uran, Plutonium und Neptunium lassen sich auch gut aus Sulfat-Lösungen bei Stromstärken von etwa 0,3 A abscheiden, bei Thorium, Americium und Curium ist die Abscheidung aus Oxalat-Lösungen bei Stromstärken von 1 A geeigneter. Sind größere Mengen an störenden Elementen wie Eisen in der Lösung, so verringert sich die Ausbeute und die Schichtdicke der Präparate wird zu groß (10). Americium und Curium lassen sich im allgemeinen mit geringerer Ausbeute als Uran oder Plutonium elektrochemisch abscheiden.

2.3.2 Abscheiden auf Filtern (Mikrofällung)

Nahezu alle Aktinidenelemente lassen sich mit geringen Mengen von Trägern ausfällen und auf Filtern in einer dünnen Schicht abscheiden. Beispielsweise werden die dreiwertigen Elemente Americium und Curium aus einigen zehn ml einer Lösung, der $50 \mu\text{g}$ Lanthan oder Cer beigelegt wurde, durch Zugabe von 10 ml Flußsäure (5 mol l^{-1}) als Fluoride mit dem Lanthan- oder Cerfluorid quantitativ mitgefällt. Der Niederschlag wird auf einem Millipore-Filter mit einem Porendurchmesser von $0,1 \mu\text{m}$, durch das zuvor etwa 20 ml einer Lanthanfluoridlösung ($5 \text{ mg Lanthanfluorid/l}$) gefiltert wurde, abgeschieden. Der

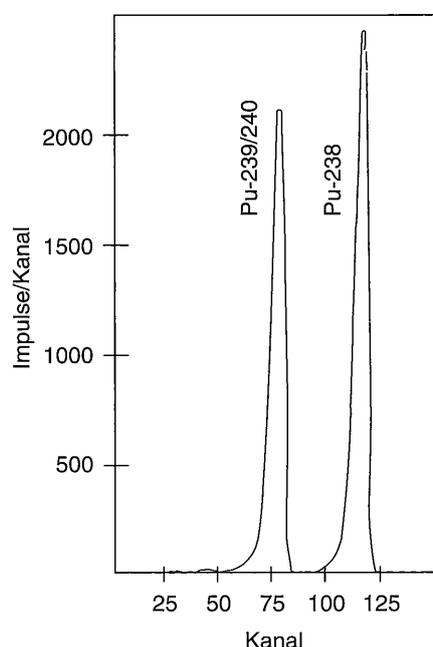


Abb. 20: Alpha-Spektrum eines durch Ausfällen mit Cerfluorid hergestellten Meßpräparates

Wirkungsgrad bei der Filtration verbessert sich durch Behandeln der Lösung mit Ultraschall und durch mehrständiges Stehenlassen, da sich dann größere Teilchenagglomerate bilden (11). Ein Spektrum von so hergestellten Meßpräparaten ist in Abbildung 20 dargestellt. Eine detaillierte Zusammenfassung von Methoden zur Fällung von Alphastrahlern ist in (45) zu finden.

2.3.3 Abscheiden von Polonium an Silberblech

Polonium kann aufgrund seiner Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe an Silberblechen mit reinen Oberflächen aus sauren Lösungen abgeschieden werden.

2.4 Anmerkung

Die hier beschriebenen sehr aufwendigen Methoden der Probenaufbereitung müssen modifiziert werden, falls es erforderlich ist, im Rahmen von Überwachungsmaßnahmen größere Probenmengen in relativ kurzer Zeit zu untersuchen (z. B. Intensivmeßprogramm). Bei Anwendung von hierfür erforderlichen Schnellmethoden lassen sich auch bei Durchführung radiochemischer Trennverfahren Ergebnisse bei der Bestimmung von Alpha-Strahlern in ein bis zwei Tagen erzielen (46, 47). Die dabei erreichbaren Nachweisgrenzen liegen allerdings bei deutlich höheren Werten gegenüber den im Routinebetrieb benutzten vor allem zeitlich sehr aufwendigen Verfahren. Eine Übersicht über die insbesondere in den Bereichen Luft, Wasser, Boden und biologischem Material zur Anwendung kommenden Schnellmethoden wird in (48) gegeben. Darüber hinaus sind derartige Schnellmethoden Bestandteil dieser Meßanleitungen.

Literatur

- (1) Holm E., Persson R. B. R.: Multielement Alpha Spectrometry. A New Method for Monitoring Individuals and the Working Environment for Actinide Contamination. IAEA – SM – 229/96 (1985)
- (2) Westmeier W., Merklin A.: Catalog of Alpha Particles from Radioactive Decay. Fachinformationszentrum Karlsruhe (1985)
- (3) Hötzl H., Winkler R.: Large Area Gridded Ionisation Chamber and Electrostatic Precipitator. Application to Low-Level Alphaspectrometry of Environmental Air Samples. Nucl. Instr. Meth., Vol. 150, S. 177 (1978)
- (4) Hötzl, H., Winkler R.: Eine Großflächen-Gitterionisationskammer mit hohem Auflösungsvermögen zur Messung von Alpha-Strahlern in Proben mit niedriger spezifischer Aktivität. GSF-Bericht S-474 (1978)
- (5) Völkle H., Ribordy L., Halter J., Huber O., Winiger P.: Alpha-Spektroskopie mit Gitterionisationskammer. Helvetica Physica Acta, Vol. 47 (1974)
- (6) Bertolini G.: Alpha Particle Spectroscopy by Gridded Ionisation Chamber. Nucl. Instr. Meth. in Physics Research 223, S. 285 (1984)
- (7) Al-Bataina B., Jänecke, J.: Alpha-Particle Emission from Contaminants in Counter Materials. Nucl. Inst. Meth. Physics Research A255, S. 512 (1987)
- (8) Bächmann K.: Messung radioaktiver Nuklide. Weinheim: Verlag Chemie (1970)
- (9) Holm E.: Review of Alpha-Particle Spectrometry Measurements of Actinides. Int. J. Appl. Radiat. Isot., Vol. 35, No. 4 (1984)
- (10) Ide H.M., Moss W.D., Gautier M. A.: Bioassay α Spectrometry: Energy Resolution as a Function of Sample Source Preparation and Counting Geometry. Health Physics Vol. 56, Nr. 1, S. 71 (1989)
- (11) Vogl K., Winkler S.: Entwicklung eines Verfahrens zur Abtrennung von Aktinoiden aus Filterproben der Abluftüberwachung von kerntechnischen Anlagen. Institut für Strahlenhygiene, ABE-179 (1987)
- (12) McKlveen J.W.: Liquid Scintillation Alpha Spectrometry Techniques. Nucl. Inst. Meth. in Physics Research 223, S. 372 (1984)
- (13) Cadieux J.R.: Evaluation of a Photo-Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation (PERALS) Spectrometer for the Measurement of Alpha-Emitting Radionuclides. 7th Symposium on Radiation Measurements and Applications, Aiken, Savannah River Laboratory, WSRC-RP-89-1383 (1990)

- (14) Horrocks D.L.: Alpha Particle Energy Resolution in a Liquid Scintillator. *Review of Sci. Instr.*, Vol. 35, Nr. 3, S. 334 (1964)
- (15) McDowell W.J.: *The Chemistry of PERALS*. ETRAC-Publication (1990)
- (16) Bortels G., Collaers P.: Analytical Function for Fitting Peaks in Alpha-Particle Spectra from Si-Detectors. *Appl. Radiat. Isot.*, Vol. 38, Nr. 10, S. 831 (1987)
- (17) Lindeken C.L., Montan D.N.: Tables of Calculating Geometry Factors for Disk Sources and Detectors. *Health Physics*, Vol. 13, S. 407 (1967)
- (18) Johnston P.N., Moroney J.R., Burns P.A.: Preparation of Radionuclide Sources for Coincident Highresolution Spectrometry with Low-energy Photons and Electrons or Alpha-particles. *Appl. Radiat. Isot.*, Vol. 42, Nr. 3, S. 245 (1991)
- (19) Sill C.W.: Purification of Radioactive Tracers for Use in High Sensitivity Alpha Spectrometry. *Anal. Chem.*, Vol. 46, Nr. 11, S. 1426 (1974)
- (20) Wätzig W., Westmeier W.: ALFUN – A Program for the Evaluation of Complex Alpha-Spectra. *Nuclear Instr. Meth.*, Vol. 153, S. 517 (1978)
- (21) Garcia-Torano E., Acena M.O.: Nonlinear Analysis of Complex Alpha Spectra. *Nucl. Inst. Meth.*, Vol. 185 (1981)
- (22) Chambless D.A., Parma L.M.: Fully Automatic Quantitative Analysis of Alpha-Radiation Spectral Data Using a Minicomputer. *Health Physics*, Vol. 47, Nr. 1, S. 85 (1984)
- (23) Niese U., von Borany J., Urwank P., Niese, S.: Alphaspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse von Plutoniumisotopen in Kernbrennstofflösungen. *Isotopenpraxis*, Vol. 20, Nr. 11, S. 401 (1984)
- (24) Winkler R., Hötzl H., Sansoni B.: Schnelle Identifizierung und Aktivitätsbestimmung von langlebigen Alphastrahlern in der Luft. 4. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz, Berlin (1969)
- (25) De Regge P., Boden R.: Review of Chemical Separation Techniques Applicable to Alpha Spectrometric Measurements. *Nucl. Inst. Meth. in Physics Research A223*, S. 181 (1984)
- (26) Keller C.: *The Chemistry of the Transuranium Elements*. Verlag Chemie (1971)
- (27) Korkisch J.: *Modern Methods for the Separation of Rarer Metal Ions*. Oxford: Pergamon Press (1969)
- (28) Ulstrup J.: Methods of Separating the Actinides. *AER-1*, Vol. 4, Nr. 4 (1967)
- (29) Vogl K.: Literaturübersicht über Separationsverfahren für Aktinoidenelemente. Institut für Strahlenhygiene, ABE-328 (1987)
- (30) Sill C.W.: Determination of Gross Alpha, Plutonium, Neptunium, and Uranium by Gross Alpha Counting on Barium Sulfate. *Anal. Chem.*, Vol. 52 (1980)
- (31) Sill C.W., Puphal K.W., Hindmann F.W.: Simultaneous Determination of Alpha-Emitting Nuclides of Radium through Californium in Soil. *Anal. Chem.*, Vol. 46, Nr. 12, S. 1725 (1974)
- (32) Schüttelkopf H.: Entwicklung einer Analysenmethode für Plutonium im Femtogrammbereich und ihre Anwendung auf Umweltproben. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3035 (1981)
- (33) Haidvogel N., Reitsamer G., Grass F.: Sorptionsuntersuchungen von Plutonium, Americium und Curium in Ionenaustauschern in gemischt wässrig-alkoholischen Lösungen. *Atomkernenergie Bd. 22* (1973)
- (34) Holm E., Fukai R.: Method for Multi-Element Alpha-Spectrometry of Actinides and its Application to Environmental Radioactivity Studies. *Talanta* Vol. 23, S. 853 (1977)
- (35) Kimura T., Obayashi Y.: Coprecipitation of Uranium and Thorium with Barium Sulfate. *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry* Vol. 91, Nr. 1, S. 59 (1985)
- (36) Samarceva A.G.: Elektrolytische Abscheidung kleiner U-, Np-, Pu- und Am-Mengen. *Kernenergie* 3. Jahrg. Heft 10/11, S. 1060 (1960)
- (37) Michell R.F.: Electrodeposition of Actinide Elements of Tracer Concentrations. *Anal. Chem.*, Vol. 32 (1960)
- (38) Donnan M.Y., Choppin G.R.: Carrier Technique for Quantitative Electrodeposition of Actinides. *Anal. Chem.*, Vol. 36, Nr. 2 (1964)
- (39) Laul J.C., Ramaniak M.V., Rao C.C.: Preparation of Thin Uniform Targets of Actinide Elements. *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, Vol. 17 (1966)
- (40) Morgan J.W.: Electrodeposition of Th, U, Np from Ammonium-Sulfate Solutions. *Radiochemica Acta*, Vol. 15, Nr. 4 (1971)
- (41) Puphal K.W., Olsen D.R.: Electrodeposition of Alpha-Emitting Nuclides from a Mixed Oxalate-Chloride Electrolyte. *Anal. Chem.*, Vol. 44, Nr. 2 (1972)
- (42) Talvitie N.A.: Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectroscopic Determination. *Anal. Chem.*, Vol. 44, Nr. 2, S. 280 (1972)
- (43) Hallstadius L.: A Method for the Electrodeposition of Actinides. *Nucl. Inst. Meth. in Physics Research A223* (1984)

- (44) Müllen G., Aumann D.C.: Preparation of Targets of Np, Pu, Am, Cm and Cf by Electrodeposition from Organic Solutions. Nucl. Inst. Meth., Vol. 128, S. 425 (1975)
- (45) Sill, C.W., Williams R.L.: Preparation of Actinides for Alpha-Spectrometry without Electrodeposition. Anal. Chem., Vol. 53, Nr. 3, S. 412 (1981)
- (46) Sill, C.W., Williams R.L.: Rapid Identification and Determination of Alpha Emitters in Environmental Samples. IAEA SM-148/66 (1971)
- (47) Hirayama F., Yuasa Y., Tani A., Naito M., Miyamaru K.: A Method for Rapid Radiochemical Analysis of Transuranium Elements in Nuclear Facilities. Nucl. Inst. Meth. in Physics Research A223 (1984)
- (48) Winkler R., Frenzel E., Rühle H., Steiner R.: Schnellmethoden zur Analyse von α -Strahlern in Umweltproben. Publikationsreihe «Fortschritte im Strahlenschutz» – FS-90-51-AKU Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln (1990)
- (49) Seelmann-Eggebert W., Pfennig F., Münzel H., Klewe-Nebenius H.: Karlsruher Nuklidkarte, 5. Auflage, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1981)
- (50) Winkelmann I., Vogl K.: Untersuchungen über die Art der radioaktiven Stoffe, deren Probenahme und Messung bei der Ableitung in Luft aus kerntechnischen Anlagen und beim Umgang mit radioaktiven Stoffen. Institut für Strahlenhygiene, ISH-115 (1987)
- (51) Jonassen N., Hayes E.I.: Absorption of 5.47 MeV Alpha Particles by Membran Filter Material. Health Physics, Vol. 27, S. 313 (1974)
- (52) Hötzl H., Rosner G., Winkler R.: Untersuchungen über den Nachweis von Alphastrahlern in Proben aus dem Abwasser, dem Primärkreislauf und der Abluft von Kernkraftwerken der BRD aus den Jahren 1973–1975. GSF-Bericht S-412 (1976)
- (53) Glover K.M.: Alpha Particle Spectrometry and the Applications. Int. J. Appl. Radiat. Isot., Vol. 35, No. 4, S. 239 (1984)
- (54) Godoy de Oliveira J.M.: Entwicklung einer Analysenmethode für die Bestimmung von U238, U234, Th232, Th230, Th228, Ra228, Ra226, Pb210 und Po210 und die Anwendung auf Umweltproben. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3502 (1983)