

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

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

Bearbeiter:

M.-O. Aust

S.-J. Reyelt

G. Kanisch

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 [1] und für radioökologische Untersuchungen eingesetzt. Es ist sehr zeitaufwändig und erfordert qualifiziertes, erfahrenes Laborpersonal.

## 2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme 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-Alpha-Spektrometer ermittelt.

#### **Anmerkung:**

Zur Qualitätssicherung wird die Analyse von zertifizierten Referenzmaterialien aus dem marinen Bereich empfohlen, die beispielsweise von der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEO) bezogen werden können.

## 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, aus der ein Blindwertpräparat hergestellt wird.

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 Aliquot 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 einem Heizrührer 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 einem Heizrührer 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 3.2.2 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 in Schritt 3.3.10 verwendeten 1000-ml-Scheidetrichter werden die salpetersaure Phase aus Schritt 3.3.11 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 ( $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) fünf 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 zwei Stunden auf  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  aufheizen, diese Temperatur zwei Stunden halten, anschließend innerhalb von zwei 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 ( $14,4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf einem Sandbad 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 dem Heizrührer 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 vier 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 eine 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 Elektrolysergefäß 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 Heizplatte.

## **4 Messung der Aktivität**

### **4.1 Allgemeines**

Das Allgemeine Kapitel  $\alpha$ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen enthält grundlegende Ausführungen zur Kalibrierung, Messung und Auswertung [2].

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.

### **4.2 Nulleffekt und Blindwert**

Der Untergrund in den jeweiligen Linienbereichen 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 [3].

### **4.3 Kalibrierung**

Die Energiekalibrierung in den betrachteten Energiebereichen 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.

## 4.4 Messung

Die Messdauer 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 Ergebnisgröße

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

$$a_r = \varphi \cdot R_{n,r} = \frac{A_{Tr}}{m_A \cdot q_F} \cdot \frac{p_{\alpha,Tr}}{p_{\alpha,r}} \cdot \frac{f_1 \cdot f_3}{R_{n,Tr}} \cdot (R_{b,r} - R_{0,r} - R_{n,BL,r}) \quad (1)$$

mit den Hilfsgleichungen (2) bis (6) zur Berechnung des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors und der Nettozählraten in den ausgewählten Bereichen des Impulshöhenspektrums:

$$R_{n,Tr} = R_{b,Tr} - R_{0,Tr} - R_{n,BL,Tr} \quad (2)$$

$$R_{n,BL,r} = A_{BL,r} \cdot \varepsilon \cdot p_{\alpha,r} \quad (3)$$

$$R_{n,BL,Tr} = A_{BL,Tr} \cdot \varepsilon \cdot p_{\alpha,Tr} \quad (4)$$

$$f_1 = e^{\lambda_r \cdot t_A} \quad (5)$$

$$f_3 = e^{-\lambda_{Tr} \cdot t_{Tr}} \quad (6)$$

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

$A_{BL,r}$  Aktivität des Plutoniumisotops r im Blindwertpräparat, in Bq;

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

$A_r$  spezifische Aktivität des Plutoniumisotops r, in Bq·kg<sup>-1</sup> Frischmasse (FM);

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

$f_1$  Korrektionsfaktor für den radioaktiven Zerfall des Plutoniumisotops r zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung;

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

$m_A$  Masse der zur Analyse eingesetzten Asche, in kg;

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

$p_{\alpha,Tr}$	Summe der Emissionsintensitäten der Alphalinien im Bereich des Tracers Pu-242;
$q_F$	Verhältnis Frischmasse zu Aschemasse;
$R_{0,r}$	Nulleffektzählrate im Bereich des Plutoniumisotops $r$ , in $s^{-1}$ ;
$R_{n,r}$	Nettozählrate des Plutoniumisotops $r$ , in $s^{-1}$ ;
$R_{b,r}$	Bruttozählrate des Plutoniumisotops $r$ , in $s^{-1}$ ;
$R_{n,Tr}$	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 im Blindwertpräparat, in $s^{-1}$ ;
$R_{n,BL,r}$	Nettozählrate im Energiebereich des Plutoniumisotops $r$ im Blindwertpräparat, in $s^{-1}$ ;
$t_A$	Zeitdauer zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung, in $s$ ;
$t_{Tr}$	Zeitdauer zwischen Bezugszeitpunkt der Tracerlösung und Beginn der Messung, in $s$ ;
$\varepsilon$	Nachweiswahrscheinlichkeit der verwendeten Messeinrichtung, in $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$ .
$\lambda_r$	Zerfallskonstante des Plutoniumisotops $r$ , in $s^{-1}$ ;
$\lambda_{Tr}$	Zerfallskonstante des Pu-242-Tracers, in $s^{-1}$ ;
$\varphi$	verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $Bq \cdot kg^{-1} \cdot s$ ;

Die Korrekturen für den Zerfall während der Messung sind in der Regel vernachlässigbar. 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  $\eta$  wird nach Gleichung (7) berechnet und kann als Gütekriterium herangezogen werden:

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

## 5.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

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

Die Varianz der Nettozählrate des Analyten im Blindwertpräparat lautet:

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

Die kombinierte Varianz der Nettozählrate des Analyten wird nach Gleichung (9)

$$u^2(R_{n,r}) = \mu_{0,r} \cdot R_{n,r}^2 + \mu_{1,r} \cdot R_{n,r} + \mu_{2,r} \quad (9)$$

mit den Hilfsgrößen:

$$\mu_{0,r} = 0 \quad (10)$$

$$\mu_{1,r} = \frac{1}{t_m} \quad (11)$$

$$\mu_{2,r} = R_{0,r} \cdot \left( \frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{R_{n,BL,r}}{t_m} + u^2(R_{n,BL,r}) \quad (12)$$

berechnet.

Darin bedeuten:

$t_m$  Messdauer, in s;

$t_0$  Messdauer des Nulleffektspektrums, in s.

In analoger Weise wird die Varianz der Nettozählrate des Tracers berechnet:

$$u^2(R_{n,Tr}) = \frac{R_{n,Tr}}{t_m} + R_{0,Tr} \cdot \left( \frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{R_{n,BL,Tr}}{t_m} + u^2(R_{n,BL,Tr}) \quad (13)$$

$$u^2(R_{n,BL,Tr}) = [u_{rel}^2(A_{BL,Tr}) + u_{rel}^2(\varepsilon) + u_{rel}^2(p_{\alpha,Tr})] \cdot R_{n,BL,Tr}^2 \quad (14)$$

Der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor wird als verallgemeinertes Produkt dargestellt, so dass seine relative Varianz am Einfachsten nach Gleichung (15) aus den relativen Varianzen der Eingangsgrößen berechnet wird:

$$u_{rel}^2(\varphi) = u_{rel}^2(A_{Tr}) + u_{rel}^2(m_A) + u_{rel}^2(q_F) + u_{rel}^2(R_{n,Tr}) + u_{rel}^2(p_{\alpha,r}) + u_{rel}^2(p_{\alpha,Tr}) \quad (15)$$

Die Varianz der spezifischen Aktivität  $u(a_r)$  wird mit Gleichung (16) berechnet:

$$u^2(a_r) = R_{n,r}^2 \cdot u^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot u^2(R_{n,r}) = a_r^2 \cdot u_{rel}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot u^2(R_{n,r}) \quad (16)$$

Die kombinierte Standardunsicherheit, d. h. die Wurzel aus der Varianz, 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 entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [4]. Für weiterführende Betrachtungen wird auf die Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 und CHAGR-ISO-02 dieser Messanleitungen verwiesen [5, 6].

### 6.1 Erkennungsgrenze

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

$$a_r^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{\mu_2} \quad (17)$$

Darin bedeutet:

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

### 6.2 Nachweisgrenze

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

$$a_r^\# = \frac{a_r^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left( 1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (18)$$

mit den Hilfsgrößen:

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot (u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \mu_0), \quad (19)$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot a_r^*} \cdot \varphi \cdot \mu_1 \quad (20)$$

Darin bedeutet:

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

### 6.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Eine Betrachtung der Grenzen des Überdeckungsintervalls ist nicht erforderlich.

## 7 Rechenbeispiel

Die Auswertung kann manuell (siehe Abschnitt 0) oder softwaregestützt mit Excel<sup>®</sup> oder UncertRadio (siehe Abschnitt 7.2) erfolgen. Ein Excel<sup>®</sup>-Tabellenblatt sowie eine Projektdatei zum Programm UncertRadio sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

## 7.1 Manuelle Auswertung

Bei der manuellen Auswertung werden die Zwischenergebnisse und das Endergebnis mit vier signifikanten Stellen gerundet angegeben.

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

$R_{b,\text{Pu-(239+240)}}$	$= 61,73 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1};$	$u(R_{b,\text{Pu-(239+240)}})$	$= 5,833 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1};$
$R_{b,\text{Pu-242}}$	$= 13,63 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1};$	$u(R_{b,\text{Pu-242}})$	$= 86,64 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1};$
$R_{0,\text{Pu-(239+240)}}$	$= 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1};$	$u(R_{0,\text{Pu-(239+240)}})$	$= 1,225 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1};$
$R_{0,\text{Pu-242}}$	$= 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1};$	$u(R_{0,\text{Pu-242}})$	$= 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1};$
$A_{\text{BL,Pu-(239+240)}}$	$= 12,13 \cdot 10^{-6} \text{ Bq};$	$u_{\text{rel}}(A_{\text{BL,Pu-(239+240)}})$	$= 0,3550;$
$A_{\text{Pu-242}}$	$= 56,38 \cdot 10^{-3} \text{ Bq};$	$u_{\text{rel}}(A_{\text{Pu-242}})$	$= 5,625 \cdot 10^{-3};$
$A_{\text{BL,Pu-242}}$	$= 0,180 \cdot 10^{-3} \text{ Bq};$	$u_{\text{rel}}(A_{\text{BL,Pu-242}})$	$= 0,7222;$
$p_{\alpha,\text{Pu-(239+240)}}$	$= 1,00;$	$u_{\text{rel}}(p_{\alpha,\text{Pu-(239+240)}})$	$= 0,001;$
$p_{\alpha,\text{Pu-242}}$	$= 1,00;$	$u_{\text{rel}}(p_{\alpha,\text{Pu-242}})$	$= 0,001;$
$q_{\text{F}}$	$= 32,33;$	$u_{\text{rel}}(q_{\text{F}})$	$= 0,02;$
$\varepsilon$	$= 0,3603 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$	$u_{\text{rel}}(\varepsilon)$	$= 13,05 \cdot 10^{-3};$
$m_{\text{A}}$	$= 70,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg};$	$u_{\text{rel}}(m_{\text{A}})$	$= 2,841 \cdot 10^{-3}.$

Die Standardunsicherheiten folgender Eingangsgrößen sind vernachlässigbar:

$t_{\text{m}}$	$= 1,814 \cdot 10^6 \text{ s};$	$f_1$	$= 1,0;$
$t_0$	$= 2 \cdot 10^6 \text{ s};$	$f_3$	$= 1,0;$
$t_{\text{A}}$	$= 45,88 \cdot 10^6 \text{ s}.$		

Die in den Gleichungen (1) bis (4) angeführten Nettozählraten betragen:

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

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

$$R_{\text{n,Pu-(239+240)}} = (61,73 - 3,0 - 4,370) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \approx 54,36 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$R_{\text{n,Pu-242}} = (13,62 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-6} - 64,85 \cdot 10^{-6}) \text{ s}^{-1} \approx 13,55 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Mit der Varianz der Nettozählrate des Analyten im Blindwertpräparat und den Hilfsgrößen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  wird die Varianz der Nettozählrate des Analyten im Messpräparat berechnet.

$$u^2(R_{n,BL,Pu-(239+240)}) = [0,3550^2 + (13,05 \cdot 10^{-3})^2 + 0,001^2] \cdot (4,370 \cdot 10^{-6})^2 s^{-2} \approx \\ \approx 2,410 \cdot 10^{-12} s^{-2}$$

$$\mu_{1,Pu-(239+240)} = \frac{1}{1,814 \cdot 10^6 s} \approx 0,5512 \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

$$\mu_{2,Pu-(239+240)} = 3,0 \cdot 10^{-6} s^{-1} \cdot \left( \frac{1}{1,814 \cdot 10^6 s} + \frac{1}{2,0 \cdot 10^6 s} \right) + \frac{4,370 \cdot 10^{-6} s^{-1}}{1,814 \cdot 10^6 s} + \\ + 2,410 \cdot 10^{-12} s^{-2} \approx 7,973 \cdot 10^{-12} s^{-2}$$

$$u^2(R_{n,Pu-(239+240)}) = 0,5512 \cdot 10^{-6} s^{-1} \cdot 54,36 \cdot 10^{-6} s^{-1} + 7,973 \cdot 10^{-12} s^{-2} \approx \\ \approx 37,94 \cdot 10^{-12} s^{-2}$$

In analoger Weise wird die Varianz der Nettozählrate des Tracers berechnet:

$$u^2(R_{n,BL,Pu-242}) = [0,7222^2 + (13,045 \cdot 10^{-3})^2 + 0,001^2] \cdot (64,85 \cdot 10^{-6})^2 s^{-2} \approx \\ \approx 2,194 \cdot 10^{-9} s^{-2}$$

$$\mu_{1,Pu-242} = \frac{1}{1,814 \cdot 10^6 s} \approx 0,5512 \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

$$\mu_{2,Pu-242} = 2,0 \cdot 10^{-6} s^{-1} \cdot \left( \frac{1}{1,814 \cdot 10^6 s} + \frac{1}{2,0 \cdot 10^6 s} \right) + \frac{64,85 \cdot 10^{-6} s^{-1}}{1,814 \cdot 10^6 s} + \\ + 2,194 \cdot 10^{-9} s^{-2} \approx 2,232 \cdot 10^{-9} s^{-2}$$

$$u^2(R_{n,Pu-242}) = 0,5512 \cdot 10^{-6} s^{-1} \cdot 13,55 \cdot 10^{-3} s^{-1} + 2,232 \cdot 10^{-9} s^{-2} \approx \\ \approx 9,701 \cdot 10^{-9} s^{-2}$$

Der in Gleichung (1) definierte verfahrensbezogene Kalibrierfaktor beträgt:

$$\varphi = \frac{56,38 \cdot 10^{-3}}{70,4 \cdot 10^{-3} \cdot 32,33} \cdot \frac{1,00}{1,00} \cdot \frac{1,0 \cdot 1,0}{13,55 \cdot 10^{-3}} \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 1,828 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$$

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

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

Die relative Varianz des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors ist nach Gleichung (15):

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = (5,625 \cdot 10^{-3})^2 + (2,841 \cdot 10^{-3})^2 + 0,02^2 + \left( \frac{98,49 \cdot 10^{-6}}{13,55 \cdot 10^{-3}} \right)^2 + 0,001^2 + \\ + 0,001^2 \approx 0,495 \cdot 10^{-3}$$

Die Varianz der spezifischen Aktivität ist nach Gleichung (16):

$$\begin{aligned} u^2(a_{\text{Pu-(239+240)}}) &= (99,37 \cdot 10^{-6} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1})^2 \cdot 0,495 \cdot 10^{-3} + \\ &\quad + (1,828 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})^2 \cdot 37,94 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-2} \approx \\ &\approx 0,1317 \cdot 10^{-9} \text{ Bq}^2 \cdot \text{kg}^{-2} \end{aligned}$$

Die kombinierte Standardunsicherheit beträgt somit:

$$u(a_{\text{Pu-(239+240)}}) = \sqrt{0,1317 \cdot 10^{-9} \text{ Bq}^2 \cdot \text{kg}^{-2}} \approx 11,47 \cdot 10^{-6} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Damit lautet der Wert der spezifischen Aktivität von Pu-(239+240) in einer Fischfleischprobe bezogen auf Frischmasse:

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

Unter Verwendung des Werts von  $k_{1-\alpha}$  gleich 3 und den oben genannten Zahlenwerten sowie dem Wert der Hilfsgröße  $\mu_{2,\text{Pu-(239+240)}}$  wird für die Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität  $a_{\text{Pu-(239+240)}}^*$  nachstehender Wert ermittelt:

$$a_{\text{Pu-(239+240)}}^* = 3 \cdot 1,828 \cdot \sqrt{7,973 \cdot 10^{-12}} \approx 15,48 \cdot 10^{-6} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Mit dem Wert für  $k_{1-\beta}$  gleich 1,645 und den Werten der Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot [0,495 \cdot 10^{-3} + 0] \approx 0,9987$$

$$\psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 15,48 \cdot 10^{-6} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot 1,828 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \frac{1}{1,814 \cdot 10^6 \text{ s}} \approx 1,088$$

beträgt die Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität  $a_{\text{Pu-(239+240)}}^\#$  nach Gleichung (18):

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

## 7.2 Softwaregestützte Auswertung

### 7.2.1 Ansicht des Excel<sup>®</sup>-Tabellenblatts

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

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

Version März 2025

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

PROBENBEZEICHNUNG:

17379, Hering (Gesamtfisch)

ANALYT: Pu-(239+240)

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

Erstellen von  
Excel-Variablen

Anwender:	Definition Größen / Excel-Variablen
	Eingabe Excel-Formeln
	Eingabe Werte Eingangsgrößen
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

DATENEINGABE					UNSIKERHEITSBUDGET		
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variablen	Eingabewerte	abs. StdUns.	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget	Budget in %
p 1		Nb	112	10,58	1,00762E-06	1,0664E-05	86,36457439
p 2	Nulleffektzählrate Analyt Pu-(239+240)	1/s R0	3,000E-06	1,225E-06	-1,82781471	2,2385E-06	3,805849552
p 3	Bruttozählrate Tracer Pu-242	1/s RbTr	1,362E-02	8,664E-05	-0,00733377	6,3536E-07	0,306598289
p 4	Nulleffektzählrate Tracer	1/s R0Tr	2,000E-06	1,000E-06	0,007333781	7,3338E-09	4,08492E-05
p 5	Messdauer	s tm	1,814E+06		-6,2212E-11	0	0
p 6	Aktivität des Analyt-Blindwerts	Bq ABL	1,213E-05	4,306E-06	-0,65856164	2,8359E-06	6,107999773
p 7	Aktivität des Tracer-Blindwerts	Bq ABLT	1,800E-04	1,300E-04	0,002642362	3,435E-07	0,089613274
p 8	Akt.Konz. Lösung Tracer	Bq/ml _CT1	2,255E-01	1,130E-03	0,000440715	4,9801E-07	0,188364772
p 9	verwend. Volumen Lösung Tracer	ml _VT1	2,500E-01	6,600E-04	0,000397525	2,6237E-07	0,052280983
p 10	Masse der Asche	kg ma	7,040E-02	2,000E-04	-0,00141166	2,8234E-07	0,060544889
p 11	Masseverhältnis "Frischmasse/Asche"	qF	3,233E+01	6,466E-01	-3,074E-06	1,9876E-06	3,000509539
p 12	AlphaEmissIntensität Tracers	PaT	1,000E+00	1,000E-03	9,98568E-05	9,9857E-08	0,007573261
p 13	AlphaEmissIntensität Analyten	PaA	1,000E+00	1,000E-03	-0,00010737	1,0737E-07	0,00875566
p 14	Detektorzählrausbeute	eps	3,603E-01	4,700E-03	-2,0851E-05	9,8004E-08	0,007294765
p 15	Abklingfaktor f1	_f1	1,000E+00		9,93812E-05	0	0
p 16	Abklingfaktor f3	_f3	1,000E+00		9,93812E-05	0	0
(Liste hier verlängerbar)							

MODELL		Erg = phi * Rn	
Abgeleitete Größen			(Formeln)
h 1	#Bruttozählrate Rb	1/s RbA	6,174E-05
h 2	Blindwertzählrate des Analyten	1/s RBL	4,370E-06
h 3	Blindwertzählrate des Tracers	1/s RBLT	6,485E-05
h 4	Nettozählrate des Tracers	1/s RnT	1,355E-02
h 5	Aktivität des Tracers	Bq ATr	5,638E-02
h 6	Chemische Ausbeute	eta	6,672E-01
(Liste hier verlängerbar)			
	#Nettozählrate Rn	1/s Rn	5,437E-05
	#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/kg phi	1,828E+00
	#Ergebniswert	Bq/kg Erg	9,938E-05
	#kombin. Stdunsicherheit	Bq/kg uErg	1,147E-05
	#Erkennungsgrenze	Bq/kg	1,548E-05
	#Nachweisgrenze	Bq/kg	2,767E-05

Rechnen!

2,7672E-05 <-- von VBA modifizierb. Ergebniswert

#### WEITERE ABGELEITETE GRÖßEN

Hilfsgröße Omega	Omega	1
Bestער Schätzwert	Bq/kg BestWert	9,938E-05
Stdunsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/kg	1,147E-05
u. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/kg	7,689E-05
o. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/kg	1,219E-04

Sicherung: Originalwert von Nb

112

Das zugehörige Excel<sup>®</sup>-Tabellenblatt ist auf der Internetseite dieser Messanleitung verfügbar.

## 7.2.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - G-alpha-SPEKT-FISCH-01\_up\_GS2025-02-05\_MOA.txp

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheitsbudget Resultate Text Editor

**Gesamtes Messergebnis für a239 :**

Wert der Ergebnisgröße: 9,93651E-05 Bq/kg FM  
erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1,14731E-05 Bq/kg FM  
relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 11,546 %  
Beste Schätzwerte nach Bayes:  min. Überdeck.-Intervall

Wert der Ergebnisgröße: 9,93651E-05 Bq/kg FM  
erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 1,14731E-05 Bq/kg FM  
untere Bereichsgrenze: 7,68782E-05 Bq/kg FM  
obere Bereichsgrenze: 1,21852E-04 Bq/kg FM

Erweiterungsfaktor k: 1,0  
Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

**Erkennungs- und Nachweisgrenze für a239 :**

Erkennungsgrenze (EKG): 1,5484E-05 Bq/kg FM Iterationen: 1  
Nachweisgrenze (NWG): 2,7672E-05 Bq/kg FM Iterationen: 4  
k\_alpha=3,000, k\_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

**Monte Carlo Simulation:**

Anzahl der simul. Messungen: 100000  min. Überdeck.-Intervall  
Anzahl der Runs: 1

relSD%:

primärer Messwert: 9,94555E-05 Bq/kg FM 0,036  
Unsichh. primärer Messwert: 1,14478E-05 Bq/kg FM 0,224  
Wert der Ergebnisgröße: 9,94555E-05 Bq/kg FM 0,036  
erweiterte Unsicherheit: 1,14478E-05 Bq/kg FM 0,224  
relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 11,510 %  
untere Bereichsgrenze: 7,72083E-05 Bq/kg FM 0,125  
obere Bereichsgrenze: 1,22055E-04 Bq/kg FM 0,079  
Erkennungsgrenze (EKG): 1,53627E-05 Bq/kg FM 0,873  
Nachweisgrenze (NWG): 2,74624E-05 Bq/kg FM 0,521

aktiver Run: 1 IT: 10 Start MC

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

## 8 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

### 8.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollen analysenrein sein.

- Ammoniaklösung, NH<sub>3</sub>: 13,4 mol·l<sup>-1</sup>;
- Ammoniakaliches Wasser: destilliertes Wasser mit Ammoniaklösung, pH-Wert 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, HCl: 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. <b>Immer frisch herstellen!</b>
— Natriumnitritlösung 2:	1,74 mol·l <sup>-1</sup> , 0,6 g NaNO <sub>2</sub> in 5 ml destilliertem Wasser. <b>Immer frisch herstellen!</b>
— Pu-242-Tracerlösung:	ca. 200 mBq·ml <sup>-1</sup> in HNO <sub>3</sub> (8 mol·l <sup>-1</sup> );
— Quarzwolle;	
— Reinigungslösung:	stark basisches Laborreinigungsmittel, pH-Wert größer als 13, als 2 %ige Lösung;
— Salpetersäure, HNO <sub>3</sub> :	14,4 mol·l <sup>-1</sup> ;
— Salpetersäure, HNO <sub>3</sub> :	8 mol·l <sup>-1</sup> , 1 108 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> ;
— Tri-n-octylphosphinoxid (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 dieses Verfahren wird die übliche Laborausstattung benötigt.

Darüber hinaus werden nachstehende Geräte benötigt:

- Bechergläser (250 ml, 600 ml, 1000 ml);
- Edelstahlplättchen (Durchmesser 25 mm, V2A-Stahl, Materialbezeichnung 1.4301g);
- Elektrodepositionsapparatur (siehe Abbildung 1);
- Glasfaserfilter (Porengröße 0,45  $\mu$ m), angepasst an den Innendurchmesser der verwendeten Glassäule;
- Glassäule mit Vorratsbehälter und Teflonhahn (Länge 10 cm, Innendurchmesser 8 mm) für das Anionenaustauscherharz;
- Konstantstromversorgung (max. 30 V, 5 A).
- Scheidetrichter (250 ml, 1000 ml);
- Sandbad;
- Zentrifuge mit Zentrifugenbechern aus Polyethylen (400 ml, 1000 ml);

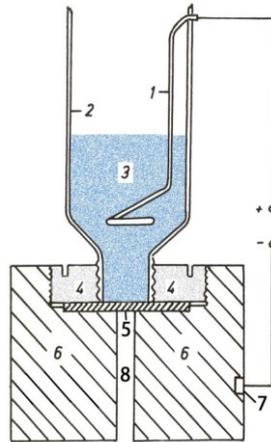
### 8.2.2 Elektrodepositionsapparatur zur Abscheidung von Plutonium

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.

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.

**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-Zählfläschchen mit abgeschnittenem Boden) und seitlichem Schlitz;
- 3 Analysenlösung;
- 4 Edeltstahlgewinding;
- 5 Edeltstahlplättchen;
- 6 Edeltstahlblock (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)

### 8.2.3 Messgeräte

Alphaspektrometriemesseinrichtung mit ionenimplantierten Halbleiterdetektoren mit einer Fläche von mindestens 300 mm und einer Halbwertsbreite besser als 20 keV.

## 8.3 Vorbereitende Arbeiten

### 8.3.1 Vorbereitung der Glasgeräte

Die zu verwendenden Glasgeräte werden über Nacht in eine 70 °C warme 2 %ige Reinigungslösung gelegt. Danach werden sie zunächst gründlich mit Leitungswasser gespült, dann kurz in Salzsäure ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 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 ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) 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 %iger Reinigungslösung bei 50 °C für fünf 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 °C getrocknet.

## Literatur

- [1] *Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS)*. Bundesanzeiger, 13.12.2006 Nr. 244a, S. 4-80.
- [2] Vogl, K.: *Alphaspektrometrie*.  $\alpha$ -SPEKT/GRUNDL, Version September 1992. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. 1865-8725.  
Verfügbar unter: <https://www.bmuv.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 27.10.2023].
- [3] Heckel, A., Vogl, K., Wershofen, H.: *Grundlagen der Radiochemie*. RAD-CHEM/GRUNDL, Version Juli 2011. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725.  
Verfügbar unter: <https://www.bmuv.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 07.03.2024].
- [4] Normenreihe DIN EN ISO 11929:2021, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (Teile 1 bis 3)*.
- [5] Kanisch, G., Aust, M.-O., Bruchertseifer, F., Dalheimer, A., Heckel, A., Hofmann, S., et al.: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe – Teil 1: Grundlagen*. CHAGR-ISO-01, Version Mai 2022. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725.  
Verfügbar unter: <https://www.bmuv.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 26.10.2024].
- [6] Kanisch, G., Aust, M.-O., Bruchertseifer, F., Dalheimer, A., Heckel, A., Hofmann, S., et al.: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe – Teil 2: Anwendungsbeispiele*. CHAGR-ISO-02, Version Juni 2024. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725.  
Verfügbar unter: <https://www.bmuv.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 11.03.2025].