



Fakultät für Chemie

Fachgebiet Analytische Chemie

Entwicklung einer radiochemischen Schnellmethode zur Bestimmung von rein alpha- und betastrahlenden Nukliden in Umwelt- und Lebensmittelproben

Isabelle Gabriele Dolique

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzende(r): Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr. Michael Schuster
2. Prof. Dr. Andreas Türler

Die Dissertation wurde am 21.06.2021 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 10.08.2021 angenommen.

Danksagung

Mein größter Dank gilt dem Betreuer meiner Doktorarbeit, Herrn. Prof. Dr. M. Schuster. Für das stete Interesse am Fortgang meiner Arbeit, für die wissenschaftliche Betreuung und für die fachliche Unterstützung.

Mein Dank gilt des Weiteren Dr. Eva Kabai. Für die stete Diskussionen, für die fachliche Unterstützung, für die tatkräftige Unterstützung und das gute Arbeitsklima.

Ebenfalls bedanke ich mich bei meinen Arbeitskollegen: Isabel Mehlsam, Birgit Savkin, Angela Poppitz-Spuhler, Alexander Hamer und Dr. Martin Steiner, für die gute Arbeitsatmosphäre, für die Unterstützung und für den guten Rat.

Zudem möchte ich mich bei meinen Kollegen innerhalb des Lehrstuhls bedanken: Alexander Urstöger und Dominik Huber für die herzliche Aufnahme und die besonderen Erlebnisse.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meiner Familie und meinem Mann, die mich stets unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Zielsetzung	1
2.	Theoretische Grundlagen	3
2.1.	Radionuklide	3
2.1.1.	Calcium- ⁴⁵ Ca	3
2.1.2.	Radiostrontium ⁸⁹ Sr, ⁹⁰ Sr	3
2.1.3.	Thorium	4
2.1.4.	Uran	4
2.1.5.	Plutonium	5
2.1.6.	Americium und Curium	7
2.2.	Extraktionschromatographie	8
2.2.1.	Sr-Harz	8
2.2.2.	DGA-Harz	9
2.3.	Messverfahren	11
2.3.1.	Alpha-Spektrometrie	11
2.3.2.	Flüssigszintillationsspektrometrie	11
2.3.3.	Atomabsorptionsspektrometrie	14
2.4.	Auswertung der Messergebnisse	15
2.4.1.	Auswertung der LSC-Messungen	15
2.4.2.	Alpha-Auswertung mit Genie 2000	15
2.4.3.	Unsicherheitsbetrachtung der alpha- und beta-Messungen	16
3.	Radiochemische und analytische Untersuchungen	20
3.1.	Chemikalien und Equipment	20
3.2.	AAS-Messung	21
3.3.	Quellenvorbereitung für die alpha-Messung	22
3.3.1.	Via Mikromitfällung	22
3.3.2.	Via Elektrodeposition	22
3.4.	LSC-Messung	23
3.5.	RFA-Messung	23
4.	Entwicklung einer radioanalytischen Schnellmethoden	24
4.1.	Einleitung	24
4.2.	Forschungsstand	24
4.3.	Experimentelle Entwicklung der Schnellmethode	27

4.3.1.	Vorversuche zur Probenvorbereitung	27
4.3.2.	Vorversuche zur Trennung von Sr- und Pu mittels Kartuschen	30
4.3.3.	Allgemeine Vorversuche.....	43
4.4.	Auswertung und Diskussion der Vorversuche	45
4.4.1.	Probenvorbereitung	45
4.4.2.	Trennung von Sr und Pu mittels Kartuschen	47
4.4.3.	Allgemeine Vorversuche.....	63
4.5.	Fazit	65
5.	Schnellmethode zur Bestimmung von Radiostrontium und Plutonium-Isotope in Lebensmitteln 66	
5.1.	Einleitung.....	66
5.2.	Experimenteller Teil	67
5.2.1.	Probenvorbereitung	67
5.2.2.	Vorbereitung zur radiochemischen Trennung.....	67
5.2.3.	Fettfiltration	68
5.2.4.	Radiochemische Trennung	68
5.2.5.	Vorbereitung der LSC- und α - Messungen	69
5.2.6.	Vorbereitung der AAS-Messung	70
5.3.	Ergebnisse und Diskussion	71
5.4.	Fazit- Zusammenfassung	76
6.	Erweiterung und Optimierung der entwickelten Schnellmethode	77
6.1.	Einleitung.....	77
6.2.	Experimenteller Teil	79
6.2.1.	Trennung von Pu und Th	79
6.2.2.	Erweiterung der Methode für Uran	81
6.3.	Auswertung und Diskussion	85
6.3.1.	Trennung von Pu und Th	85
6.3.2.	Erweiterung der Methode für Uran	87
7.	Validierung der entwickelten Schnellmethode	90
7.1.	Einleitung.....	90
7.2.	Experimenteller Teil	94
7.2.1.	Probenvorbereitung	94
7.2.2.	Einstellen des Oxidationszustands des Plutoniums.....	98
7.2.3.	Radiochemische Trennung	98
7.2.4.	α -Quellen-Vorbereitung	99
7.2.5.	Vorbereitung der LSC-Messung.....	99

7.3.	Ergebnisse und Diskussion	100
7.3.1.	Ringversuchsproben Wasser	100
7.3.2.	Modelwasser	100
7.3.3.	Realwasser	104
7.3.4.	Referenzmaterial- Seegras	108
7.3.5.	Referenzmaterial-Moosboden	114
7.4.	Auswertung der Validierung.....	120
7.4.1.	Modelwasser	120
7.4.2.	Realwasser.....	121
7.4.3.	Seegras	121
7.4.4.	Moosboden	122
7.5.	Fazit und Ausblick.....	123
8.	Anhang	126
8.1.	Abbildungsverzeichnis.....	126
8.2.	Tabellenverzeichnis	128
8.3.	Literaturverzeichnis.....	131
8.4.	Messwerte.....	134
	Entwicklung einer radioanalytischen Schnellmethode	134
	Erweiterung und Optimierung der Methode	153
	Ringversuch Wasser	154
	Referenzmaterial Seegras	159
	Referenzmaterial Moosboden	163
8.5.	Abkürzungsverzeichnis.....	166
8.6.	Berechnung der Gesamtunsicherheiten mit UncertRadio 2.0	170

1. Einleitung und Zielsetzung

Bei der unfallbedingten Freisetzung von Radionukliden und bei der nuklearspezifischen Gefahrenabwehr sind Schnellmethoden zur Bestimmung von rein alpha- bzw. betastrahlenden Nukliden¹ in Umwelt- und Lebensmittelproben von entscheidender Bedeutung, um die radiologische Situation möglichst rasch einschätzen und gegebenenfalls Maßnahmen ergreifen zu können [1]. Insbesondere nach den beiden Reaktorunfällen von Tschernobyl und zuletzt 2011 in Fukushima ist die Notwendigkeit von radiochemischen Schnellmethoden deutlich geworden. Die meisten gamma-Strahler können nach einem solchen Ereignisfall durch eine direkte Gamma-Messung bestimmt werden. Die Isolierung und Quantifizierung von alpha- und beta-Strahlern hingegen ist sehr zeitaufwändig und komplex. Standardverfahren zur Bestimmung von Alpha- und Betastrahlern in Umwelt- und Lebensmittelproben nehmen in der Regel 1-2 Wochen in Anspruch, da die Nuklide von der Matrix sowie von anderen Nukliden getrennt werden müssen. Aufgrund dessen und aufgrund des Bedarfs einer schnellen Übersichts über die aktuelle radiologische Situation, um Entscheidungsträgern die notwendigen Informationen zur Verfügung zu stellen, ist es nötig, Schnellmethoden zur Analyse von Alpha- und Betastrahlern zu entwickeln [2].

Je nach Herkunft bzw. Art der Freisetzung variieren die Nuklide, welche in die Umwelt und in Lebensmittel gelangen können. In Kernreaktoren werden durch eine Betriebszeit von mehrere Jahrzehnte, im Gegensatz zu einer Kernwaffenexplosion, zusätzliche Produkte gebildet. Die längerfristig radiologisch wichtigsten Spaltprodukte sind ⁹⁰Sr und ¹³⁷Cs, da die Spaltausbeuten für die Massen 90 bzw. 137 relative hoch und die Halbwertszeiten der beiden Nuklide mit ca. 30 Jahren lang sind. Weitere Produkte der Kernspaltung sind unter anderem ⁷⁹Se, ⁹⁹Tc, ¹⁰³Ru, ¹²⁶Sn, ¹²⁹I, ¹³¹I, ¹³⁴Cs, ¹³⁵Cs, ¹⁴⁴Ce und ¹⁵¹Sm[3]. Neben den Produkten der Kernspaltung werden durch den Neutronenfluss induziert Aktivierungsprodukte im Kernbrennstoff gebildet. Die radiotoxischsten und somit wichtigsten Nuklide, die ausgehend von ²³⁸U oder ²³⁹Pu im Kernbrennstoff gebildet werden, sind ²³⁷Np, ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴¹Pu, ²⁴¹Am, ²⁴³Am, ²⁴³Cm, ²⁴⁴Cm und ²⁴⁵Cm. Aus dem Baumaterial des Reaktors, dem umgebenden Stahl und der Beton-Abschirmung werden durch die Neutronenaktivierung leichtere Isotope, wie unter anderem ¹⁴C, ³⁶Cl, ⁴¹Ca, ⁴⁵Ca, ⁵⁵Fe, ⁵⁹Ni, ⁶³Ni, ⁵⁷Co, ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn und ⁶⁵Zn gebildet[1].

Unter den rein beta-strahlenden Nukliden gehören Radiostrontium, insbesondere ⁸⁹Sr und ⁹⁰Sr, zu den wichtigsten Nukliden aufgrund ihrer relativ langen physikalischen und biologischen Halbwertszeit (⁹⁰Sr,

¹ Im Rahmen dieser Arbeit werden Nuklide als rein alpha- bzw. rein betastrahlende Radionuklide bezeichnet, wenn man diese Nuklide überwiegend durch den Alpha- bzw. Beta-Zerfall analytisch nachweist.

$t_{1/2} = 28,8 \text{ a}$, ^{89}Sr $t_{1/2} = 50,57 \text{ d}$) und der hohen Energie der beta-Teilchen (^{89}Sr , 1,5 MeV; ^{90}Y , 2,28 MeV). Die biologische Halbwertszeit von Sr ist hoch, da es wegen seiner chemischen Ähnlichkeit zu Ca in Knochen und Knochengewebe anlagern kann. Das bei dem Zerfall von ^{90}Sr entstehende ^{90}Y kann in diesem Fall aufgrund der hohen Energie seiner beta-teilchen Schäden am Knochenmark verursachen. Studien nach dem Reaktorunfall in Tschernobyl haben gezeigt, dass Sr eine sehr hohe Mobilität in der Umwelt aufweist [4, 5].

Im Hinblick auf die unfallbedingte Freisetzung aus in einem Kernkraftwerk oder bei einer nuklearen Explosion sind besonders die Actinoide U, Pu und Am von großer Interesse. Diese Nuklide sind hoch radiotoxisch und zerfallen überwiegend durch einen alpha-Zerfall. Plutonium-Isotope, insbesondere die langlebigen Isotope $^{239/240}\text{Pu}$, werden vom Körper in der Leber und den Knochen akkumuliert und können zu langfristigen Gesundheitsschäden führen [6].

Das Ziel dieser Dissertation ist die Entwicklung kombinierter Schnellmethoden zur Bestimmung von rein alpha- und betastrahlenden Radionukliden. Unter dem Begriff „Schnellmethoden“ ist hier die gesamte Analyse samt der Probenvorbereitung und -aufbereitung, der radiochemischen Trennung, sowie der Messung der entsprechenden Nuklide inklusive Auswertung mit minimalem Zeitaufwand zu verstehen. Der Fokus liegt dabei insbesondere bei der für die Methode benötigte Zeit, sowie auf die mit der Methode zu bestimmenden Nuklide. Es sollten mit einem Aliquot in einer simultanen Analyse möglichst viele Nuklide analysiert werden, um ein möglichst umfassendes Bild der Kontamination der Probe zu erhalten.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Radionuklide

Zunächst werden die grundlegenden Eigenschaften der Nuklide, die in die Methodenentwicklung aufgenommen wurden, vorgestellt.

2.1.1. Calcium-⁴⁵Ca

Das Calcium Isotop ⁴⁵Ca ist ein reiner beta-Strahler und gehört zu den Erdalkalimetallen. Die Halbwertszeit beträgt 163 Tage und die maximale beta-Energie von ⁴⁵Ca beträgt 0,257 MeV. Neben dem Einsatz als Tracer in der Medizin kommt ⁴⁵Ca auch in Baumaterial von Reaktoren vor. Hauptsächlich in Betonbruch, welcher als Abschirmung in Reaktorgebäuden eingesetzt wurde. Das Isotop bildet sich hierbei durch Neutronen Aktivierung aus dem stabilen Ca-Isotopen ⁴⁴Ca [1].

2.1.2. Radiostrontium ⁸⁹Sr, ⁹⁰Sr

Strontium gehört zu den der zweiten Hauptgruppe des Periodensystems, den Erdalkalimetallen. Es kommt überwiegend im Oxidationszustand +II vor und liegt in wässrigen Lösungen als Sr²⁺-Ionen vor. Die wichtigsten Isotope des Strontiums in Hinblick auf die Untersuchung von Sr in der Umwelt und Lebensmittelproben sind ⁸⁵Sr, ⁸⁹Sr und ⁹⁰Sr. ⁸⁵Sr wird als Tracer eingesetzt. ⁸⁹Sr und ⁹⁰Sr sind Spaltprodukte.

Zwar ist die Aktivität von ⁸⁹Sr direkt nach einer Freisetzung aus einem Kernreaktor deutlich höher als die von ⁹⁰Sr. ⁹⁰Sr weist jedoch eine deutlich längere Halbwertszeit als ⁸⁹Sr auf und ist deswegen in der Umwelt deutlich länger nachweisbar. ⁸⁹Sr ist mit einer Halbwertszeit von 50 Tagen bereits nach wenigen Jahren zerfallen. ⁸⁹Sr und ⁹⁰Sr sind beides rein beta strahlende Nuklide, was bedeutet, dass im Zuge der Detektion dieser Nuklide eine aufwendige radiochemische Trennung der Nuklide von anderen beta-strahlenden Nukliden wie z.B der Tochter von ⁹⁰Sr ⁹⁰Y erfolgen muss. Dies liegt zum einen an der geringen Reichweite der β-Strahlung und zum anderen daran, dass die emittierten beta Teilchen keine klar definierte Energie aufweisen, sondern ein kontinuierliches Spektrum. In diesem kontinuierlichen Spektrum lassen sich nur für einige Isotope die Aktivitäten einzeln bestimmen. Durch die Technik der Spektren-Entfaltung (spectral deconvolution method) kann man z.B. die Aktivität der beiden Sr Nuklide ⁸⁹Sr und ⁹⁰Sr bzw. auch ⁹⁰Sr und ⁹⁰Y in einem Spektrum getrennt bestimmen [1, 7].

2.1.3. Thorium

Thorium gehört zu der Gruppe der Aktiniden und kommt in der Natur in Form von 6 Isotopen vor. Die wichtigsten sind ^{228}Th , ^{230}Th und ^{232}Th . ^{232}Th ist das Anfangsnuklid der natürlichen Thorium-Zerfallsreihe. Das künstliche Isotop ^{229}Th wird in der radioanalytischen Bestimmung von alpha-strahlenden Thorium-Isotopen als Tracer eingesetzt. Die 4 alpha-strahlenden Isotope von Thorium (^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th und ^{232}Th) können in einem alpha-Spektrum bestimmt werden, da die jeweiligen alpha-Energien ausreichend weit auseinander liegen.

Thorium besitzt eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Rn}]6d^27s^2$ und kommt in wässrigen Lösungen ausschließlich im Oxidationszustand +IV vor. Aufgrund dieser Eigenschaft wird Thorium oft als chemisches Analogon für andere tetravalente Aktinide, wie U, Np oder Pu eingesetzt. Trotz der recht einfachen Chemie des Thoriums ist die radioanalytische Untersuchung aufgrund der geringen Löslichkeit und der starken Sorptionseigenschaften von Thorium an Oberflächen recht anspruchsvoll.

Radiochemisch kann Thorium durch verschiedenen Techniken, wie z.B. Fällungen, Ionenaustauscher oder Extraktionschromatographie von anderen Elementen getrennt werden [1, 7, 8].

2.1.4. Uran

Uran gehört zu den wichtigsten radioaktiven Elementen. Es kommt in der Natur in der Form von ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U vor. ^{235}U und ^{238}U sind die Anfangsnuklide der Actinium und Uran Zerfallsreihe. Das künstlich erzeugte Isotope ^{232}U wird in der Radiochemie als Tracer für die Bestimmung von alpha-strahlenden Uran-Isotope eingesetzt.

Uran wird zur nuklearen Energiegewinnung, aber auch zur Herstellung von nuklearen Waffen genutzt. Dabei wird die neutroneninduzierte Kernspaltung von angereichertem ^{235}U genutzt.

Uran besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Rn}]5f^36d7s^2$ und kann in Lösungen in den Oxidationszuständen +III bis +VI vorkommen, wobei +IV und +VI die stabilsten Oxidationszustände von Uran sind. Radioanalytisch kann Uran mittels alpha- und Massen-Spektrometrie analysiert werden.[1, 8]

2.1.5. Plutonium

Plutonium gehört mit seiner Ordnungszahl 94 zu der Gruppe der Aktinide und den Transuranelementen.

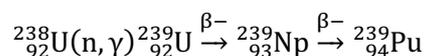
Plutonium wird in der nuklearen Industrie und in Kernkraftwerken, sowie in nuklearen Waffen eingesetzt. Alle Isotope von Plutonium sind radioaktiv. Die wichtigsten Isotope sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Isotop	Halbwertszeit / a	Spezifische Aktivität/ Bq g ⁻¹	Hauptzerfallsart
²³⁶ Pu	2,56	2,17*10 ¹³	α
²³⁸ Pu	87,7	6,34*10 ¹¹	α
²³⁹ Pu	2,4*10 ⁴	2,296*10 ⁹	α
²⁴⁰ Pu	6,6*10 ³	8,401*10 ⁹	α
²⁴¹ Pu	14,35	3,83*10 ¹²	β
²⁴² Pu	3,75*10 ⁵	1,46*10 ⁸	α
²⁴⁴ Pu	8,08*10 ⁷	6,71*10 ⁵	α

Tabelle 1: Wichtigsten Plutonium-Isotope und ihre Eigenschaften.

In der Umwelt kommen nur Spuren von Plutonium vor, die vor allem durch neutroneninduzierte Reaktionen von Uran stammen. Radioaktiver Abfall enthält vor allem die Isotope ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu und ²⁴¹Pu. ²³⁶Pu und ²⁴²Pu werden hingegen als Tracer in radiochemischen Analysen genutzt um die Ausbeuten zu bestimmen. ²³⁸Pu wird aufgrund seiner hohen Energiedichte von 6,8 W cm⁻³ in Batterien eingesetzt, wobei die α-Energie in Elektrizität umgewandelt werden kann. Diese werden vor allem bei Satelliten eingesetzt.

Ein besonderes Augenmerk wird bei den Plutonium-Isotopen auf das Isotop ²³⁹Pu gelegt, welches für Atomwaffen und als Kernbrennstoff zur Erzeugung von nuklearer Energie eingesetzt werden kann. Die kritische Masse von ²³⁹Pu, also die minimale Menge, die benötigt wird um eine Kettenreaktion der Kernspaltung aufrechterhalten zu können, beträgt 10 kg. Produziert wird es im Kernreaktor durch die Bestrahlung von ²³⁸U mit Neutronen, wie in Formel 1 dargestellt [1].

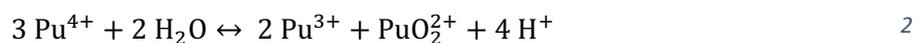


1

Alle α -strahlende Plutonium-Isotope können radioanalytisch mittels α -Spektrometrie gemessen werden. ^{241}Pu hingegen ist ein β -strahlendes Plutonium-Isotop und kann z.B. mittels Flüssigszintillationsmessung (LSC) gemessen werden. Bei der Bestimmung von ^{239}Pu und ^{240}Pu kann man im α -Spektrum die beiden Peaks der Isotope nicht voneinander trennen, da sie energetisch zu nah beieinander liegen. Deswegen wird nur die Gesamtaktivität von beiden Isotopen als die Aktivität von $^{239/240}\text{Pu}$ angegeben. Im α -Spektrum von ^{238}Pu und $^{239/240}\text{Pu}$ können Interferenzen mit: ^{241}Am , ^{210}Po , ^{224}Ra , ^{229}Th , ^{231}Pa , ^{232}U und ^{243}Am auftreten. Aufgrund dessen ist eine radiochemische Trennung der Plutonium-Isotopen, vor allem von den vorherig genannten Elementen, sehr wichtig um diese richtig bestimmen zu können. Die Nachweisgrenze liegt hier abhängig von der Messzeit bei etwa 0,02-0,1 mBq für ^{238}Pu und $^{239/240}\text{Pu}$.

Eine weitere Methode, um Plutonium-Isotope zu bestimmen, ist die Massenspektrometrie (MS). Dabei können verschiedene Methoden zum Einsatz kommen, wie z.B. die MS mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS), die Beschleuniger-MS (AMS) oder die Resonanzionisations-MS (RIMS). Dabei ist vor allem die ICP-MS eine sehr gängige Methode. Vorteil der Massenspektrometrie sind eine relativ kurze Messzeit und die Möglichkeit, die beiden Isotope ^{239}Pu und ^{240}Pu getrennt voneinander zu analysieren. Ein Nachteil ist die Uran-Interferenz, die vor allem bei niedriger konzentrierten Proben eine exakte Bestimmung unmöglich macht. Hier ist ebenso eine radiochemische Trennung von Plutonium und Uran nötig. Die Nachweisgrenze ist mit der der α -Spektrometrie vergleichbar und beträgt 0,02-0,05 mBq für ^{239}Pu und ^{240}Pu .

Plutonium besitzt die Elektronenkonfiguration $[\text{Rn}]5f^67s^2$ und kann in den Oxidationszuständen +III bis +VII vorkommen. Die Oxidationsstufen +III bis +VI kommen häufig in Lösung vor und es können auch mehrere Oxidationszustände gleichzeitig auftreten. Dabei hängen die chemischen Eigenschaften stark von dem Oxidationszustand des Plutoniums ab. In sauren Lösungen in Abwesenheit von Liganden disproportioniert Pu(IV) nach kurzer Zeit:



Plutonium bildet als harte Lewis-Säure vorzugsweise Komplexe mit harten Lewis-Basen, wie z.B. Carbonaten, Fluoriden und Phosphaten. Unabhängig vom Ligand bildet Pu(IV) die stabilsten Komplexe aufgrund seines hohen Ionenpotentials. Die Stabilität der Komplexe sinkt mit steigender effektiver Ladung:



Zur Trennung von Plutonium können verschiedene Techniken eingesetzt werden, wie z.B. Flüssig-Extraktion, Ionenaustausch oder Extraktionschromatographie [1, 7, 8].

2.1.6. Americium und Curium

Americium und Curium gehören zu den Aktiniden und werden aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit gemeinsam betrachtet. Sie sind beiden Transuranelemente und kommen nicht natürlich in der Umwelt vor, sondern werden nur künstlich durch Neutroneneinfang und beta-Zerfälle von Uran und Plutonium in der nuklearen Energiegewinnung oder bei nuklearen Explosionen gebildet. Daher kommen beide Elemente auch vor allem in radioaktivem Abfall aus Kernkraftwerken vor. Alle Isotope von Curium und Americium sind radioaktiv.

Das wichtigste Isotop von Americium ist ^{241}Am , ein rein alpha-strahlendes Nuklid, welches durch den beta-Zerfall von ^{241}Pu gebildet wird. Im Fall von Curium ist das Isotop ^{242}Cm vor allem im Falle eines Fallouts eines der wichtigsten Isotope. ^{243}Am wird in der radioanalytischen Analyse von Americium und Curium als Tracer eingesetzt.

Alle relevanten Americium- und Curium-Isotope lassen sich mittels alpha-Spektrometrie nachweisen. Hoch kontaminierte ^{241}Am -Proben können auch mittels Gamma-Spektrometrie nachgewiesen werden, da ^{241}Am eine Gamma-Linie bei 59,6 keV mit einer Emissionswahrscheinlichkeit von 36 % besitzt [1].

2.2. Extraktionschromatographie

Eine Methode zur radiochemischen Trennung von Elementen ist die Extraktionschromatographie. Dabei werden Elemente selektiv durch entsprechende Extraktionsharze von anderen Elementen getrennt. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Extraktionsharze der Firma Triskem International beschrieben.

2.2.1. Sr-Harz

Das Sr-Harz nutzt als Extraktant den 4,4', (5')-di-t-butylcyclohexano-18-Krone-6 Ether als 1 M Lösung in Oktanol. Die Größe der Kavität des Extraktanten liegt zwischen 2,6 und 3,2 Å und die experimentell bestimmte Kapazität beträgt 8 mg Sr ml⁻¹ Harz. Das Extraktionsgleichgewicht wird folgendermaßen angenommen:



Mit E = Extraktant. In Abbildung 1 wird der Verteilungskoeffizienten k' verschiedener Elemente auf dem Sr-Harz in Abhängigkeit von der Konzentration an HNO₃ dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass Sr im Bereich von 3 M – 8 M HNO₃ ein Maximum von $k'_{\text{Sr}^{2+}}$ von circa 90 erreicht.

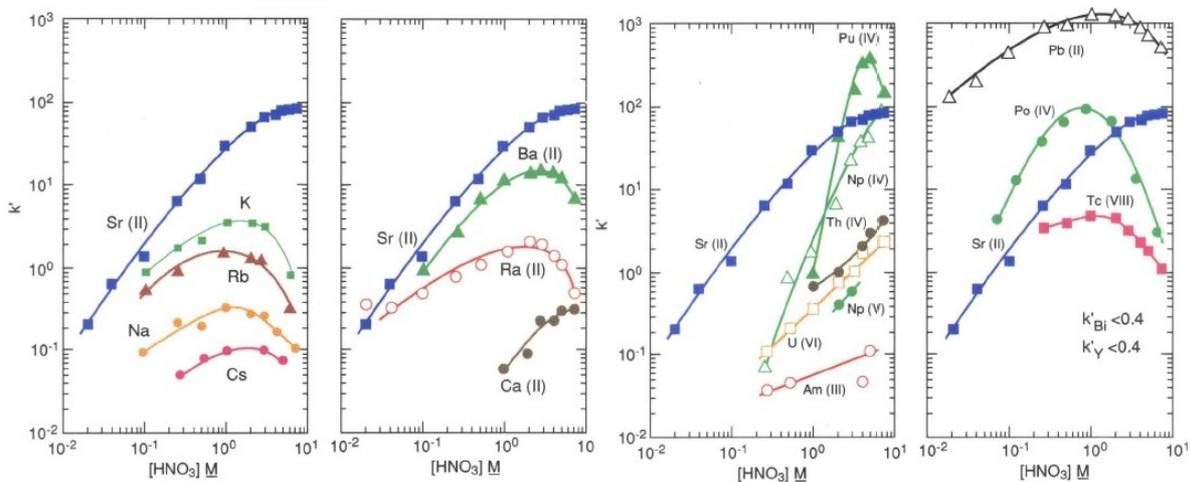


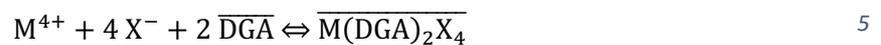
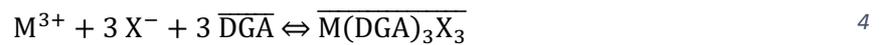
Abbildung 1: Verteilungskoeffizient k' verschiedener Elemente bei 23-25 °C auf Sr-Harz gegen die Säurekonzentration von HNO₃ [9].

Die Affinität des Sr-Harzes zu anderen Alkali- oder Erdalkalielelementen ist bis auf Barium sehr gering. Barium lässt sich bei einer Salpetersäurekonzentration von 8 M von Strontium abtrennen. Bei den Aktiniden weisen Plutonium und Neptunium im Oxidationszustand IV bei hohen

Salpetersäurekonzentration eine hohe Affinität auf. Die anderen Aktiniden weisen keine bis geringe Affinitäten auf [9].

2.2.2. DGA-Harz

Das N,N,N',N'-tetra-n-octyldiglycolamide (DGA) wird beim DGA-Harz als Extraktant genutzt. Dabei wird das in Formel 4 und 5 dargestellte Extraktionsgleichgewicht angenommen:



Mit M= Lanthanid, Aktinoid und X= Cl⁻ oder NO₃⁻.

In Abbildung 2 sind die verschiedenen Verteilungskoeffizienten von Americium, Thorium, Uran und Plutonium gegen die Konzentration von HNO₃ und HCl aufgetragen. Man erkennt, dass alle Aktiniden eine hohe Affinität bei hoher Säurekonzentration zu dem DGA-Harz aufweisen. Am(III), sowie U(VI) können mit verdünnten Säuren von dem Harz eluiert werden. Plutonium kann entweder mit einem Komplexbildner oder durch eine Reduktion zu Pu(III) von der Säule eluiert werden. Thorium hingegen lässt sich zum Teil mit verdünnter HCl, komplett jedoch nur mit einem Komplexbildner, wie z.B. mit Oxalsäure eluieren. In Hinblick auf die Erdalkalimetalle sowie Yttrium zeigt lediglich Yttrium eine hohe Affinität zum DGA-Harz bei hohen Salpeter- bzw. Salzsäurekonzentrationen.

Das DGA- Harz ist zudem stabil gegen Interferenzen von Aluminium, Eisen und Titan, wodurch es sich besonders für den Einsatz bei der Analyse von Umwelt- und Lebensmittelproben eignet [10].

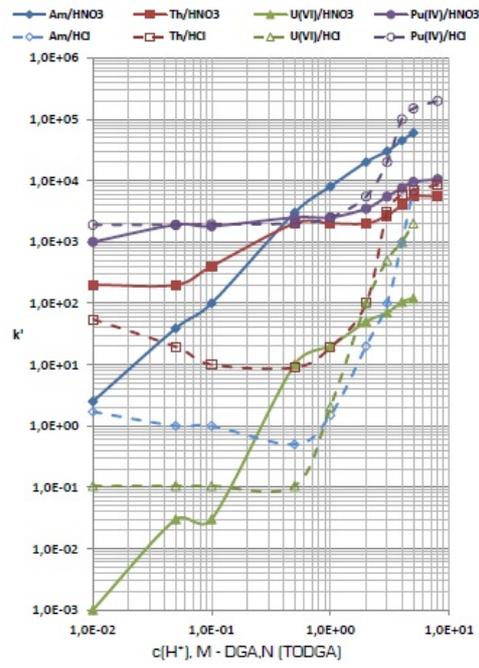


Abbildung 2: Verteilungskoeffizient verschiedener Aktiniden auf dem DGA-Harz gegen die Säurekonzentration von HNO_3 (durchgezogene Linien) und HCl (gestrichelte Linien) [10].

2.3. Messverfahren

2.3.1. Alpha-Spektrometrie

Alpha Präparate werden mit einem passivierten dotierten planaren Silicium (passivated implanted planar silicon, PIPS) Detektor, also einem Halbleiterdetektor, gemessen. Dieser besteht aus einem p- und n-dotierten-Siliciumkristall. Durch das Anlegen einer Gleichspannung in Sperrrichtung bildet sich in der Grenzschicht eine Verarmungszone an Ladungsträgern. Durch das Anlegen einer Spannung von 60 Volt werden die Elektronen der Donoratome abgezogen um die Akzeptorniveaus zu besetzen. Trifft ein α -Teilchen auf die Verarmungszone, erzeugt es ein Elektronenloch-Paar, welches einen elektrischen Puls erzeugt, der detektiert werden kann. Die Verarmungszone ist in der Regel weniger als 1 mm dick. Die p-dotierte Seite des Siliciumkristalls zeigt bei dem Detektor zu der Probe und ist etwa 10 nm dick, damit alpha-Teilchen bis in die Verarmungszone gelangen können.

Die Messung findet unter Vakuum statt, wodurch eine Absorption der alpha-Teilchen durch die Luft auf dem Weg von der Quelle zum Detektor vermieden wird. Die alpha-Quellen werden mit einer geringen Masse wie möglich vorbereitet, um eine mögliche Selbstabsorption zu minimieren. Dies kann z.B. durch eine Mikromitfällung oder durch eine Elektrodeposition geschehen [1, 8].

2.3.2. Flüssigszintillationsspektrometrie

Die Flüssigszintillationsmessung (liquid scintillation counting, LSC) ist eine radioanalytische Messmethode für α - und β -Strahlung. Das Messprinzip beruht auf dem Prinzip der strahlungsinduzierten Erzeugung eines Lichtquants und dessen Transformation in elektrische Impulse. Dabei wird entweder eine flüssige Lösung oder ein Feststoff, welche Radionuklide enthalten, mit einem sogenannten LSC-Cocktail gemischt. Der LSC-Cocktail besteht aus einem organischen Lösungsmittel und einem Szintillator. Der Szintillator ist ein organisches Molekül mit einem aromatischen System, welches aus seinem angeregten Zustand ein Photon aussenden kann.

Die ausgesendeten α - oder β -Teilchen übertragen durch Stöße ihre kinetische Energie auf die Lösungsmittelmoleküle, welche schlussendlich den Szintillator anregen. Die vom Szintillator ausgesendeten Photonen werden von einer Photomultiplier-Röhre (PMT) detektiert. Das Photon wird durch eine Photokathode, welche aus einem photoempfindlichen Material besteht, in ein Elektron umgewandelt und durch einen Sekundärelektronenverstärker zu einem Impuls von einigen Millivolt verstärkt. Die Höhe des Impulses ist dabei proportional zu der Energie des ausgesendeten Teilchens.

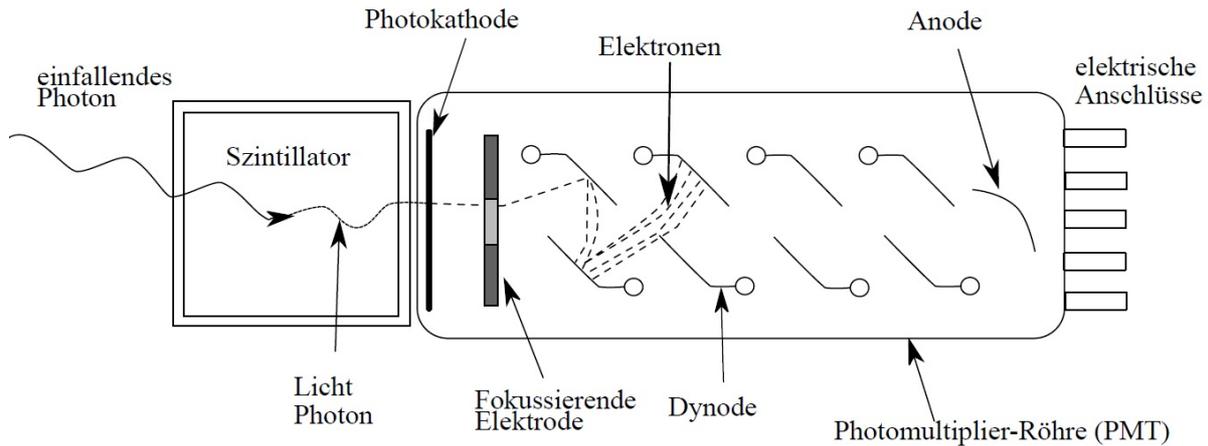


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Photomultiplier-Röhre [11].

Das Flüssigszintillationsmessgerät besitzt zwei PMTs, welche dem Probengefäß von entgegengesetzten Richtungen zugewandt sind, um das Hintergrundrauschen zu reduzieren. Die beiden PMTs sind in einem Koinzidenzmodus verbunden, d.h. es werden nur Impulse akzeptiert, wenn sie zum gleichen Zeitpunkt von beiden PMTs gesendet werden. Die Impulse werden summiert, verstärkt und in ein digitales Signal in einem Analog-Digital-Umsetzer (ADC) umgewandelt. Schlussendlich wird das digitale Signal von einem Multichannel-Analyser nach der Höhe der Impulse, also nach der Energie des aussendeten Teilchens, in verschiedene Kanäle sortiert. Die Impulse werden gegen die Kanäle aufgetragen und bilden das Spektrum ab.

Ein wichtiger Aspekt der LSC-Messungen ist der Quenching Effekt. Bei diesem Effekt kommt es zu einer abnehmenden Effizienz bei der Energieübertragung vom β -Teilchen. Dies führt zu einer Abnahme der Photonen Intensität und resultiert in einer Verschiebung des Spektrums zu niedrigeren Impulszahlen und niedrigeren Kanälen. Verantwortlich für diesen Effekt können verschiedene Reagenzien in der Probe sein, unter anderem Säuren, Basen, Schwermetalle oder Alkohole. Die Abnahme in der Zählrausbeute muss durch eine Effizienz-Kalibrierung berücksichtigt werden, um die korrekte Aktivität der Probe bestimmen zu können. Da jede Probe unterschiedlich zusammengesetzt ist, muss für jede Messung die Zählrausbeute und somit der Quenching Effekt einzeln betrachtet werden.

Die Effizienz-Kalibrierung kann durch verschiedenen Ansätze geschehen, wie z.B. den Einsatz eines internen Standards. Hierbei wird die Probe zweimal gemessen, einmal ohne und ein zweites Mal mit einem Standard, welcher eine bekannte Aktivität des gleichen Nuklids enthält. Durch die Differenz in den Zählraten kann die Zählrausbeute berechnet werden. Aufgrund des hohen zeitlichen Aufwands ist diese Methode nicht für eine Schnellmethode geeignet. Alternativ kann anstatt mit einem internen Standard einen externen Standard verwendet werden. Bei der sogenannten „External standard spectral quench parameter“ (SQP) Methode wird zunächst eine Quench-Kurve aufgenommen, indem

ein Set an Standards mit der gleichen Aktivität, aber steigender Menge eines Quench Reagenzes, gemessen wird. Die Probe wird ebenso zweimal gemessen, jedoch erfolgt die zweite, sehr kurze Messung mit einem externen γ -Strahler, welcher unter der Probe positioniert wird. Dieser erzeugt im Szintillationscocktail Compton-Elektronen, welche zusätzliche Photonen erzeugen, welche als Impulse gemessen werden. Mit zunehmender Menge an Quench Reagenz kommt es wieder zu einer Verschiebung des durch die Compton- Elektronen erzeugten Spektrums hin zu niedrigeren Kanälen und zu einer geringeren Impulsanzahl. Anschließend wird der Endpunkt dieses Spektrums aufgenommen und als SQP genutzt, welcher als Maß für den Quench Effekt angesehen werden kann. Je höher der Quench-Effekt desto niedriger ist der SQP. Zur Bestimmung der Zählrohrbeute wird nun die aufgenommene Quench-Kurve genutzt um die Zählrohrbeute gegen den SQP-Wert aufzutragen. Die Messung liefert zum einen die Zählrate und zum anderen den SQP der Messung. Mittels dieser Angaben lässt sich über die Zählrohrbeute die Aktivität der Probe bestimmen.

Wie oben erwähnt ist es möglich, eine α -Messung mit einem LSC- Messgerät durchzuführen. Dies gelingt mittels der Pulse shape analysis (PSA), diese erlaubt die Identifikation reinen α - und β -Partikeln. Das Prinzip dieser Methode basiert darauf, dass α -Partikel durch ihre hohe Energie (um die 5 MeV) in der Lage sind das Lösungsmittel in Triplett Zustände anzuregen, welche langsamer in den Grundzustand zurückkehren als die Singulett Zustände der β -Partikel. Die Messung der Impuls Abklingzeit erlaubt eine Identifikation der Partikel, welche diesen verursacht haben. Dies ermöglicht eine simultane Bestimmung von α - und β - Partikeln.

Mit einem LSC Messgerät kann zudem die Cherenkov-Strahlung gemessen werden. Mit Cherenkov-Strahlung wird die elektromagnetische Strahlung von Teilchen in Lösungen bezeichnet, die schneller als Licht sind und als blaues Licht sichtbar ist. Diese Technik wird eingesetzt, wenn die mittlere Energie des Nuklids über 500 keV liegt. Vorteil der Technik ist, dass kein Szintillationscocktail zugegeben werden muss. Nachteil ist, dass die Zählrohrbeute deutlich geringer ist als bei einer LSC-Messung [1, 8].

2.3.3. Atomabsorptionsspektrometrie

Bei der Atomabsorptionsspektrometrie AAS wird die Absorption von optischer Strahlung durch Atome im Gaszustand gemessen. Diese Methode basiert auf der Eigenschaft, dass ein Atom nur Strahlung bestimmter Wellenlänge absorbieren, also nur bestimmte Energiebeträge aufnehmen kann. Hierbei werden Elemente zunächst atomisiert und dann mit dem charakteristischen Licht eines Elements bestrahlt. Die Energie der dabei absorbierten Photonen entspricht der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand des Atoms dieses einen Elements. Die Absorption bewirkt eine Schwächung der Strahlungsintensität, welche detektiert wird und zur Quantifizierung des Elements in der Probe genutzt wird [12].

Im Folgenden wird die in der Arbeit genutzte Technik der Flammen-AAS beschrieben.

Zu den wesentlichen Komponenten eines Atomabsorptionsspektrometers gehören: eine Strahlungsquelle, eine Atomisierungseinrichtung, ein Monochromator, ein Empfänger, ein Verstärker und ein Anzeigegerät für die Messwertausgabe. Als Strahlungsquelle kann z.B. eine kontinuierliche Strahlungsquelle genutzt werden, welches ein Spektrum mit einer kontinuierlichen spektralen Verteilung über einen großen Wellenlängenbereich generiert. Bei der Atomisierungseinrichtung handelt es sich um eine Flamme, die je nach Anwendung mit verschiedenen Gasen betrieben werden kann [12, 13].

2.4. Auswertung der Messergebnisse

2.4.1. Auswertung der LSC-Messungen

Mit der experimentell ermittelten Aktivität von ^{90}Sr A_{exp} wird die spezifische Aktivität am Messdatum A_{spez1} nach Formel 6 berechnet.

$$A_{\text{spez1}} = (A_{\text{exp}}/\eta/m_{\text{TR}}) * 1000 \quad 6$$

mit η der chemischen Ausbeute von Strontium, ermittelt durch AAS-Messungen und m_{TR} dem Trockengewicht der Probe. Hierbei kann je nach Fragestellung auch das Frischgewicht der Probe eingesetzt werden anstatt des Trockengewichts. Anschließend wird die spezifische Aktivität auf das Probenahmedatum berechnet anhand folgender Formel:

$$A_{\text{spez0}} = A_{\text{spez1}} * e^{(\lambda * \Delta t(d))} \quad 7$$

Abhängig von der Probenmatrix muss die spezifische Aktivität auf das Volumen bezogen werden, um die Aktivität als Bq l^{-1} zu ermitteln. Dazu wird die spezifische Aktivität in Bq kg^{-1} mit der Dichte der Matrix multipliziert werden [14].

$$A_{\text{spez0}} (\text{Bq} * \text{l}^{-1}) = A_{\text{spez0}} (\text{Bg} * \text{kg}^{-1}) * \rho (\text{kg} * \text{l}^{-1}) \quad 8$$

2.4.2. Alpha-Auswertung mit Genie 2000

Alpha-Messungen werden mit PIPS-Detektoren in einem Alpha-Analyst unter Verwendung des Programms Genie 2000 Version 3.4.1 durchgeführt und ausgewertet. Die Auswertung erfolgte jeweils nach dem folgenden Schema. Im Programm werden alle nötigen Daten, die er zur Auswertung benötigt eingegeben. Diese sind unter anderem das Gewicht der Probe, der Abstand der Probe zum Detektor, die Effizienzkalibrierung für die genutzte Kammer und das Probenahmedatum. Dann wird die „Region of Interest“ (ROI) also der relevante Energiebereich der einzelnen Nuklide markiert und anschließend die vorher erstellte Auswertungssequenz geladen und ausgeführt. Eine in Vorfeld angelegte Analysesequenz erlaubt automatisch die Auswertung der Spektren nach vorgegebener Muster. Diese Sequenz besteht in diesen Fall aus 6 Schritten:

Peak-Suche-vorgegebene ROIs

Die einzelnen Peaks werden anhand der vorher markierten ROIs identifiziert.

Peak-Fläche-Summe/nicht- Lin. LSQ-Fit

Nun wird die Peak-Fläche der im vorherigen Schritt bestimmten Peaks berechnet.

Effizienzkorrektur-Alpha

Danach wird das Zertifikat des eingesetzten Tracers ausgewählt. Dieses beinhaltet zum einen Informationen zu dem Tracer Peak und zum anderen zur Aktivitätskonzentration des Tracers. Ebenso wird das eingesetzte Volumen des Tracers eingetragen.

Nuklid-Identifikation-NID mit Interferenzkorrektur

Anschließend werden die einzelnen Peaks mit der Nuklid-Identifikation den entsprechenden Nukliden zugeordnet. In der Regel wird diese Zuordnung durch den Einsatz einer vorher für bestimmte Nuklide angelegte Nuklid-Bibliothek vorgenommen. So sind zum Beispiel in einer Plutonium-Bibliothek alle relevanten Plutonium-Isotope aufgelistet. Dies vereinfacht es für das Programm die Nuklide eindeutig zuzuordnen.

Bericht-Standard

Der abschließende Bericht mit festgelegten Angaben wird anschließend erstellt.

2.4.3. Unsicherheitsbetrachtung der alpha- und beta-Messungen

Die Unsicherheitsbetrachtung der Messungen erfolgt mit dem Programm UncertRadio 2 Version 2.3.03. Das Programm dient zur Berechnung von Messunsicherheiten, Nachweis- und Erkennungsgrenzen, sowie Unsicherheitsbudgets bei Messungen von Umweltradioaktivität nach den Vorgaben der ISO 11929.

Im Folgenden wird das Verfahren zur Betrachtung der kombinierten Standardunsicherheit der mittels alpha-Messung ermittelten massebezogenen Aktivität A_m beschrieben.

Zunächst werden die entsprechenden Formeln definiert, nach denen die Aktivität berechnet wird.

Die massenbezogene Aktivität wird durch die Multiplikation der Netto-Zählrate des Analyten, R_{nA} mit dem verfahrensspezifischen Faktor, F , berechnet.

$$A_m = R_{nA} * F \quad 9$$

Dieser verfahrensspezifische Faktor setzt sich nach Formel 10 aus der Konzentration c_{T1} , Volumen des Tracers V_{T1} , dem inversen Abklingfaktor des Analyten f_1 , der Korrektur für das Abklingen des Analyten während der Messung f_2 , der Masse der Probe m , der Netto-Zählrate des Tracers R_{nT} und den beiden alpha-Emissionswahrscheinlichkeiten des Tracers und des Analyten p_{AT} und p_{AA} zusammen.

$$F = \frac{(c_{T1} * V_{T1} * f_1 * f_2)}{(m * R_{nT})} * (p_{AT} * p_{AA}) \quad 10$$

Die Netto-Zählrate des Analyten wird durch die Subtraktion der Zählrate der Blankprobe von der Brutto-Zählrate des Analyten berechnet.

$$R_{nA} = R_{AB} - R_{A0} \quad 11$$

Analog berechnet sich auch die Netto Zählrate des Tracers.

$$R_{nT} = R_{TB} - R_{T0} \quad 12$$

Der inverse Abklingfaktor des Analyten wird nach Formel 13 über die Zeitdauer zwischen Probenahme und Messbeginn t_s und der Zerfallskonstante des Analyten λ_A ermittelt.

$$f_1 = e^{-\lambda_A * t_s} \quad 13$$

Die Zerfallskonstante wird nach Formel 14 mit der Halbwertszeit des Analyten $t_{1/2A}$ berechnet.

$$\lambda_A = \frac{\ln(2)}{t_{1/2A}} \quad 14$$

Die Korrektur des Abklingens des Analyten während der Messzeit wird nach Formel 15 berechnet. Hierbei wird neben der zum einen die Zerfallskonstante des Analyten auch die Messdauer t_g eingerechnet.

$$f_2 = \frac{\lambda_A * t_g}{(1 - e^{-\lambda_A * t_g})} \quad 15$$

Bei der Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit der LSC-Messung von ^{90}Sr wird analog zu dem Verfahren zur Bestimmung der kombinierten Standardunsicherheit der alpha-Nuklide verfahren. Im Folgenden ist das Verfahren zur Bestimmung der Ergebnisgröße dargestellt.

Die Ergebnisgröße ist im Beispiel einer Sr-Analyse, die Aktivität von Sr und wird durch folgende Gleichungen berechnet, mit η der chemischen Ausbeute:

$$A(^{90}\text{Sr}) = \frac{R_n}{\varepsilon * \eta * V} \quad 16$$

Die Netto-Zählrate R_n berechnet sich aus der Differenz der Zählrate des Untergrunds R_{n0} und der Brutto-Zählrate R_B .

$$R_n = (R_B - R_{n0}) \quad 17$$

Die Brutto-Zählrate setzt sich aus den Impulsen der Probenmessung N_B geteilt durch die Messzeit t_m und die Nachweisvermögenskorrektur der Probenmessung k_B zusammen.

$$R_B = \frac{N_B}{t_m} / k_B \quad 18$$

Analog wird die Zählrate des Untergrunds, sowie des Standards R_{NSTD} berechnet.

$$R_{n0} = \frac{N_0}{t_b} / k_0 \quad 19$$

$$R_{NSTD} = \frac{N_{STD}}{t_{STD}} / k_{STD} \quad 20$$

Der Quotient aus Zählrate des Standards und Aktivität des Tracers A_{Tracer} ergibt die Zählausbeute ε .

$$\varepsilon = \frac{R_{NSTD}}{A_{\text{Tracer}}} \quad 21$$

Das Volumen wird aus dem Quotienten der Masse m und der Dichte r_0 ermittelt.

$$V = \frac{m}{r_0}$$

Nach Definition der Formeln zur Berechnung der Ergebnisgröße der alpha- bzw. der LSC-Messung werden diese dann in das Programm geladen. Daraufhin werden die entsprechenden Daten, die zur Berechnung der Ergebnisgröße benötigt werden, eingegeben.

Im nächsten Schritt ist es möglich für bestimmte Variablen den dazugehörigen Fehler zu definieren. So wurde z.B. der Fehler der Einwaage der Masse abhängig vom Experiment manuell auf 5 oder 7,5 % festgelegt. Der Fehler, der mittels AAS bestimmten chemischen Ausbeute von Sr wurde auf 5 % festgelegt. Die Größe des angenommenen Fehlers basiert auf der Betrachtung der Unsicherheiten der verwendeten Geräte und wurde mit einem erfahrungsbasierten Sicherheitszuschlag ergänzt.

Nach Eintragung aller relevanten Daten berechnet das Programm die Unsicherheiten. Dabei wird nicht nur das Ergebnis angezeigt, sondern auch die Unsicherheitsbudgets für die einzelnen Variablen [15, 16]. Im Anhang 8.7. ist beispielhaft die Berechnung der Gesamtunsicherheiten einer Strontium-Messung erläutert.

3. Radiochemische und analytische Untersuchungen

3.1. Chemikalien und Equipment

Alle eingesetzten Chemikalien und AAS-Standards entsprachen dem analytischen Grad. Der Sr-Standard war ein Certipur® ICP Standard. Bei dem eingesetzten Wasser handelte es sich um entionisiertes Wasser. Die Sr- und DGA Kartuschen stammen von Triskem International (Frankreich). Der ^{90}Sr -Tracer stammt von der Physikalisch Technischen Bundesanstalt (PTB) (Berlin) und der ^{242}Pu - und der ^{229}Th -Tracer stammen von dem National Institute of Standards and Technology (NIST) (USA). Der ^{232}U - und der ^{243}Am -Tracer stammen von Harwell (Großbritannien). Der Szintillationscocktail stammt von Perkin Elmer (USA).

Für die Mikrowellenaufschlüsse wurde die MARS 6 von CEM (Deutschland) und die MLS-Ethos plus von MLS (Deutschland) genutzt. Der Digiprep Heizblocksystem von S-Prep GmbH (Deutschland). Die LSC-Messungen wurde mit einem Wallac Quantulus 1220 System von Perkin Elmer (USA) durchgeführt. Die AAS-Messungen wurden mit einem contraAA 700 Spektrometer von Analytik Jena (Deutschland) durchgeführt. Für die Alpha –Messungen wurden PIPS Detektoren in einem Canberra Alpha Analyst Alpha-Spektrometer System von Canberra (Deutschland) genutzt. Für die radiochemische Trennung wurde ein Polycarbonatvakuumbox System von Triskem International (Frankreich) benutzt.

3.2. AAS-Messung

Die Kalibrierlösungen für die AAS-Messungen wurden mittels Verdünnung aus den Standards hergestellt. Die eingesetzten Konzentrationen der Kalibrierlösungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

	K ₀	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
c (Ba) / mg l ⁻¹	0	1	2,5	5	7
c (Ca) / mg l ⁻¹	0	0,25	0,5	1	2
c (Sr) / mg l ⁻¹	0	0,5	1	2,5	5

Tabelle 2: Konzentrationen der AAS-Kalibrierlösungen.

Die einzelnen Standardlösungen besaßen jeweils eine Konzentration von 1000 mg l⁻¹ und wurden für die Kalibrierlösungen zunächst vorverdünnt. Für die Vorverdünnung von Barium und Strontium wurde jeweils 1 ml der Standardlösung auf ein Volumen von 20 ml mit 1 M HNO₃ verdünnt, um eine Konzentration von je 50 mg l⁻¹ zu erhalten. Die Calcium-Standardlösung wurde mit 0,5 ml der Standardlösung auf 20 ml mit 1 M HNO₃ auf eine Konzentration von 25 mg l⁻¹ verdünnt. Anschließend wurden den einzelnen Kalibrierstandards für die Messung hergestellt.

In Tabelle 3 sind die einzelnen Zugaben der Vorverdünnungen zu den einzelnen Kalibrierstandards angegeben. Des Weiteren wurde jedem Kalibrierstandard 50 µl Ionisationspuffer zugegeben. Abschließend wurden die Kalibrierstandards mit 1 M HNO₃ auf ein Gesamtvolumen von 50 ml aufgefüllt.

	K ₀	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
V (Ba) / ml	0	1	2,5	5	7
V (Ca) / ml	0	0,5	1	2	4
V (Sr) / ml	0	0,5	1	2,5	5

Tabelle 3: Zugabe der Verdünnungen zu den einzelnen Kalibrierstandards.

Nachdem jeweils ein Aliquot der Proben für die AAS-Messung entnommen wurde, wurden die Proben mit 1 M HNO₃ auf 10 ml Gesamtvolumen aufgefüllt und gewogen. Zusätzlich wurde zu jeder Probe noch 10 µl Ionisationspuffer zugegeben.

Die drei Elemente wurden mit einer Acetylen-Stickstoffdioxid-Flamme und den in Tabelle 4 aufgetragenen Linien gemessen. Die Berechnung der Ergebnisse wurde auf Grundlage der bei jeder Messung neu gemessenen Kalibriergrade durchgeführt.

Element	Wellenlänge / nm
Ba	553
Ca	422
Sr	460

Tabelle 4: Wellenlängen zur Bestimmung von Ba, Ca und Sr mittels AAS.

3.3. Quellenvorbereitung für die alpha-Messung

3.3.1. Via Mikromitfällung

Eine der verwendeten Methoden zu Quellenvorbereitung war die Mikromitfällung der Isotope mit einer Cerfluorid-Fällung. Dazu wurde zu den Proben je 50 µl Cernitrat- Lösung ($c = 1 \text{ mg ml}^{-1}$) und 1 ml 40%-ige HF zugegeben. Nach 15 Minuten wurden die Proben über einen 0,1 µm Polypropylen-Filter filtriert, welcher davor mit Ethanol zur Konditionierung benetzt wurde. Dann wurden die Filter zweimal mit 1,5 ml destilliertem Wasser gewaschen, mit 1 ml Ethanol getrocknet und anschließend im α -Spektrometer gemessen [17].

3.3.2. Via Elektrodeposition

Die andere in dieser Arbeit verwendete Methode zu Quellenvorbereitung der alpha-Proben war die Elektrodeposition. Dazu wurden die Proben mit 1 ml Natriumhydrogensulfat versetzt und bis Trockenheit eingeengt.

Dann wurde der Niederschlag mit 0,5 ml konzentrierte H_2SO_4 aufgenommen und bis zur Trockenheit abgeraucht. War der Niederschlag nach diesem Schritt farblos wurde mit dem nächsten Schritt fortgefahren, wenn aber der Niederschlag nicht farblos war, wurde der vorherige Schritt wiederholt.

Im nächsten Schritt wurde der Niederschlag mit 7 ml 5 %-ige H_2SO_4 aufgenommen und in eine mit einem Stahlplättchen vorbereitete Elektrolysezelle überführt. Dann wurde die Probe mittels Zugabe von konzentriertem Ammoniak und verdünntem Ammoniak auf einen pH-Wert von 2,4 gebracht. Dies geschah mithilfe einer pH-Messung mit einer vorher kalibrierten pH-Elektrode. Anschließend wurde die Probe mit 0,5 A für 2 Stunden elektrodepositiert .

3.4. LSC-Messung

Die LSC-Proben wurden in einem Plastik-LSC-Vial mit 15 ml des LSC-Cocktails Ultima Gold AB versetzt und kräftig per Hand geschüttelt, damit sich die Lösung homogenisiert. Anschließend wurde die Probe in den Quantulus 1220 platziert und gemessen.

3.5. RFA-Messung

Zur Messung der Konzentration an Yttrium wurde die Röntgen-Fluoreszenz-Analyse eingesetzt. Vor der Messung musste eine Kalibrierung erstellt werden. Dafür wurden 5 Kalibrierlösungen mit den Yttrium Konzentrationen 0, 1, 5, 10, und 50 ppm vorbereitet. Die Yttrium-Standard-Lösung ($c = 1000 \text{ mg l}^{-1}$) wurde zunächst 1:20 mit 1 M HNO_3 verdünnt. Diese erste Verdünnung ($c = 50 \text{ mg l}^{-1}$) diente zum einen als Kalibrierlösung und wurde zum anderen verdünnt. 2, 1 und 0,5 ml wurden auf 20, 20 und 50 ml aufgefüllt um die restlichen Kalibrierlösungen zu erhalten.

Zur Messung sollte die Säurekonzentration nicht über 1 M HNO_3 liegen. Da die zu messenden Proben in mindestens 2 M HNO_3 vorlagen wurden sie entsprechend verdünnt. Dazu wurden die Proben in der Regel mit destilliertem Wasser verdünnt. Das Probenvolumen entsprach 10 ml. Die Proben wurden anschließend in die transparenten RFA-Probengefäße überführt und im Messgerät platziert.

4. Entwicklung einer radioanalytischen Schnellmethoden

4.1. Einleitung

Die Arbeit wurde mit einer Literaturrecherche über die Entwicklung einer radioanalytischen Schnellmethode zu Bestimmung von rein- alpha und rein beta- strahlenden Nukliden begonnen. Im Fokus stand dabei zunächst die Frage, inwiefern bei der Probenvorbereitung eine Zeitersparnis möglich ist. Dazu wurden verschiedene Techniken und Möglichkeiten getestet. Anschließend wurde die radiochemische Trennung zunächst an Radiostrontium und Plutonium untersucht. Dabei wurde vor allem das Augenmerk auf ein Säulenmaterial gelegt, welches bisher vorrangig zur Trennung von Aktiniden genutzt wurde, das DGA-Harz. Für die Trennung des Radiostrontiums wurde das Sr-Harz verwendet.

4.2. Forschungsstand

In der Fachliteratur findet sich eine Vielzahl von radioanalytischen Schnellmethoden zur Bestimmung von Radiostrontium in biologischen Proben und vor allem in Milch [4, 18-21]. Milch steht im Hinblick auf Radiostrontium aufgrund der raschen Migration von Sr in die Kuhmilch nach einer Kontamination der Umwelt [4].

In Hinblick auf radioanalytische Schnellmethoden von Plutonium gibt es eine Vielzahl an Methoden zur Analyse von Pu in Umweltproben, Lebensmitteln und Baumaterial [17, 22-26]. Ebenso gibt es einige kombinierte Schnellmethoden zur Bestimmung von Plutonium und Radiostrontium von Umwelt- und Lebensmittelproben[27, 28].

Die Durchführung einer radioanalytischen Schnellmethode orientiert sich in der Regel an Folgendem Schema: Zunächst werden die Proben für die radiochemische Trennung vorbereitet, anschließend werden die Nuklide radiochemisch getrennt und anschließend radiometrisch bestimmt.

Die Probenvorbereitung richtet sich dabei je nach Matrix Boden- und Sedimentproben werden im ersten Schritt getrocknet, homogenisiert, gesiebt und bei nicht-flüchtigen Nukliden im Muffelofen verascht. Anschließend kann die Probe nasschemisch durch einen sauren Aufschluss, einen sauren Mikrowellenaufschluss oder durch eine Salzsäuremelze aufgeschlossen werden. Bei Silikat-haltigen Proben wird zusätzlich HF zugesetzt, um Silicium als Tetrafluorsilan aus der Probe zu entfernen.

Biologische Proben werden in der Regel durch eine Kombination von nass- und trockenchemischen Aufschlussmethoden aufgeschlossen. Geringe Probenmengen werden durch einen sauren

Mikrowellenaufschluss gelöst. Ebenso kann man auch durch die Fenton-Reaktion mit Wasserstoffperoxid und einem Fe^{2+} -Katalysator biologische Proben aufschließen.

Zur Analyse von Sr in Milchproben werden die Proben im ersten Schritt mit 20%-iger Trichloressigsäure TCA versetzt, was zu einer Denaturierung der Proteine führt. Die ausgefallenen Proteine werden anschließend abfiltriert.

Die radiochemische Trennung kann durch verschiedene selektive Methoden erfolgen.

Flüssig-Flüssig-Extraktion wird z. B. für die Extraktion von Pu und U oder für die Extraktion von Y genutzt. Extraktion mit Chelat-Liganden wird ebenso zur Trennung angewendet. So wird mit Thenoyltrifluoracetone (TTA) Pu aus Urin- und Wasserproben und mit Bis-2-ethylhexyl-Phosphorsäure HDEHP Y extrahiert. Sr kann auch durch selektive Fällung von anderen Erdalkalimetallen getrennt werden, wie z.B. von Ba durch eine Ba-Chromat-Fällung. Sr kann auch durch eine selektive Oxalat-Fällung mit den anderen Erdalkalielelementen getrennt werden [4].

Komplexverbindungen werden ebenso zur selektiven Trennung von Nukliden eingesetzt. So wird z.B. mit Dibutyl-N,N-diethylcarbamoylphosphonat Am aus 12 M HNO_3 , mit Trioctyl-phosphinoxid (TOPO) Pu und Am oder mit Tributylphosphat (TBP) Y aus konzentrierten HNO_3 -Lösung extrahiert [29-31]

Durch die Anionen-Austausch-Chromatographie mit dem Harz Dowex 1x8, ein mit einem quartären Ammoniumsalz funktionalisiertes Polystyrol-Divinylbenzol, kann man beispielsweise Plutonium, Thorium und Strontium voneinander trennen.

Ein großes Gebiet der Trennung von Aktiniden sowie Radiostrontium ist die Extraktionschromatographie. Hier werden einzelne Harze, bzw. auch mehrere Harze kombiniert um eine radiochemische Trennung durchzuführen. Zur Trennung von Sr wird das Sr-Harz genutzt. Dabei handelt es sich bei dem Extraktionsmaterial um einen 18-Krone-6-Ether, welcher Sr, vor allen in HNO_3 -Lösungen, komplexiert [9]. Für die radiochemische Trennung von Aktiniden gibt es eine Vielzahl von verschiedenen Chromatographie-Harzen deswegen werden im Folgenden nur eine Auswahl der geläufigsten diskutiert. Das TEVA-Harz, dessen Extraktionsmittel auf einem quartären Amin basiert, wird eingesetzt um tetravalente Actinoide zu trennen. Das UTEVA-Harz wird nicht nur für die Trennung von tetravalenten Actinoiden sondern auch für die Trennung von Uran eingesetzt. Des Weiteren wird für die Trennung von Transuran-Nukliden inklusive Am und Cm, exklusive der tetra- und hexavalenten Spezies, das TRU-Harz eingesetzt. Um Am in konzentrierter HNO_3 zu extrahieren wird das DGA-Harz eingesetzt, welches sich aber auch zur Trennung von weiteren Aktiniden eignet [10, 17, 32, 33]. Zur Trennung von verschiedenen Aktiniden auf dem DGA-Harz hat insbesondere [34] in den letzten Jahren intensiv geforscht. Im Feld der Extraktions-Chromatographie-Harze wird stetig nach neuen Materialien gesucht. So hat [35] ein neues Material für die Trennung von Sr entwickelt. Das Harz besteht aus einem

mit Extraktanten beschichteten Plastikszintillator. Der Vorteil dieses Harzes ist es, dass man das Sr nicht mehr von dem Harz eluieren muss um es zu messen, sondern man kann die Säule, bzw. Kartusche direkt mittels LSC messen. Dies ist natürlich insbesondere für die Anwendung in einer Schnellmethode sehr interessant. Dieses Material befindet sich jedoch noch in der Entwicklung und ist noch nicht kommerziell zu erwerben.

Eine neue Entwicklung ist der Einsatz von Kartuschen anstatt Säulen, bei denen die Chromatographie-Säulen unter leichtem Unterdruck betrieben werden, was dazu führt, dass die Geschwindigkeit der Wasch- und Elutionsschritte erhöht wird. Das kleinere Volumen der Kartuschen führt zwar zu einer geringeren Kapazität, hat aber insbesondere in Hinblick auf eine Schnellmethode deutliche Vorteile.

Zur Bestimmung der rein alphastrahlenden Radionuklide wird in vielen Fällen eine radiometrische Messung mittels Alpha-Spektrometrie durchgeführt. Dazu wird entweder durch eine Elektrodeposition, Mikromitfällung oder eine Direktdeposition das Messpräparat hergestellt. Dieses wird anschließend mit einem Alpha-Spektrometer gemessen. Rein betastrahlende Radionuklide werden oft mittels Flüssigszintillationsmessung gemessen. Zudem gibt es aber auch noch die Möglichkeit langlebige Nuklide, wie beispielsweise Plutonium ($^{239/240}\text{Pu}$), mit einem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) zu bestimmen [4, 17, 36], während radioaktives Strontium mit massenspektrometrischen Methoden sehr schwierig zu bestimmen ist. Zudem benötigt man ein entsprechend ausgestattetes Labor, in dem man mit radioaktiven Stoffen umgehen darf. Die Vor- und Nachteile der alpha-Messung gegenüber der ICP-MS-Messung ist in der Literatur in den letzten Jahren ausführlich diskutiert worden. [37]

4.3. Experimentelle Entwicklung der Schnellmethode

4.3.1. Vorversuche zur Probenvorbereitung

Ziel dieser Experimente ist die Optimierung des nass-chemischen Mikrowellenaufschlusses, sowie der Veraschung von Lebensmitteln. Besonderer Fokus wurde auf die Faktoren maximalen Menge pro Probengefäß, Zeit und Temperatur des Mikrowellen-, Mikrowellenmuffelofen-bzw. Muffelofenprogramms, sowie der Menge und Zusammensetzung der eingesetzten Säuren gelegt.

4.3.1.1. Vorversuche zu Mikrowellenaufschlüssen an Lebensmittelproben

Zunächst wurde die Probenvorbereitung von Lebensmitteln via nass-chemischen Mikrowellenaufschlusses untersucht.

Zunächst wurden die Proben (Lebensmittel) zerkleinert und homogenisiert. Anschließend wurde die entsprechende Menge in Teflongefäße für die Mikrowelle eingewogen.

Die befüllten Teflongefäße wurden danach im Abzug mit der entsprechenden Menge an Säure, (konzentrierte HNO_3 (65 %) und H_2O_2 (30 %)), versetzt und für 30 Minuten stehen gelassen. Diese Mischung hat sich in den vorherigen Experimenten für den vollständigen Aufschluss vieler Lebensmittelmatrizen als bewährt erwiesen.

Die Teflongefäße wurden in die Druckaufschlussgefäße gespannt, in die Mikrowelle eingesetzt und das entsprechende Programm gestartet. Nach einer Abkühlzeit von circa 40 Minuten wurden die Behälter entnommen, vorsichtig geöffnet und in entsprechend beschriftete Bechergläser überführt.

Bei den Vorversuchen wurde die Probenmenge von 0,3-1 g pro Gefäß, die Probenmatrix, das Volumen von Wasserstoffperoxid von 2-3 ml, die Temperatur von 130 -180 °C, sowie die Dauer des Mikrowellenaufschlusses variiert. In Tabelle 5 sind die durchgeführten Vorversuche zusammengefasst.

Lebensmittelaufschluss	Mikrowellenprogramm	T/°C	konz. HNO ₃ /ml	H ₂ O ₂ /ml
1	Programm 1	180	5	2
2	Programm 1	180	5	2
3	Programm 2	150	5	2
4	Programm 1	180	5	3
5	Programm 1	180	5	2
6	Programm 3	180	5	2
7	Programm 4	130	5	2
8	Programm 5	180	5	2
9	Programm 6	180	5	2
10	Programm 7	170	5	2
11	Programm 7	170	5	2
12	Programm 5	180	5	2
13	Programm 6	180	5	2

Tabelle 5: Überblick über die durchgeführten Aufschlüsse.

In Tabelle 6 sind die verwendeten Mikrowellenprogramme mit den dazugehörigen Parameter aufgelistet.

Mikrowellenprogramm	T/°C	t-Rampe / min	t-Haltezeit /min
Programm 1	180	15	10
Programm 2	150	15	10
Programm 3	180	5	5
Programm 4	130	5	3
Programm 5	180	10	10
Programm 6	180	10	15
Programm 7	170	5	5

Tabelle 6: Zusammenfassung der verwendeten Mikrowellenprogramme.

Mit t-Rampe: das Zeitintervall, indem die Probe auf die Temperatur T aufgeheizt wird und t-Haltezeit: das Zeitintervall, indem die Temperatur T gehalten wird. Nach dem Ende der t-Haltezeit ist das Programm abgeschlossen. Die Mikrowelle kühlt ab diesem Augenblick die Proben durch ein Luftgebläse innerhalb von 40 Minuten auf Raumtemperatur ab.

4.3.1.2. Vorversuche zur Probenveraschung mittels Muffelofen- und Mikrowellenmuffelofen von Lebensmittelproben

Die Probenvorbereitung mittels Veraschung der Proben wurde an einem Muffelofen und einem Mikrowellenmuffelofen (MWMO) untersucht. Dazu wurden verschiedene Lebensmittel in einem Porzellantiegel eingewogen und im Ofen bei verschiedenen Programmen verascht. Anschließend wurde die Trockenmasse bestimmt und die optischen Eigenschaften, sowie die Säurelöslichkeit durch die Zugabe von konzentrierter HNO_3 zu der Asche untersucht.

Je 20 g der Probe wurden bei den Versuchen zur Veraschung mit einem Muffelofen eingewogen. Die Probe wurde anschließend mit folgendem Programm verascht: In 30 Minuten wurde auf 250 °C erhitzt und die Temperatur für eine Stunde gehalten. Anschließend wurde die Temperatur über 30 Minuten auf 600 °C erhöht. Diese Temperatur wurde für 3 Stunden gehalten. Die Gesamtveraschungszeit belief sich somit auf 4 h.

Zur Veraschung von Lebensmittel im MWMO wurden jeweils 5 g von verschiedenen Lebensmitteln eingesetzt und mit den in Tabelle 7 aufgeführten Programmen verascht. Es wurde Rinderhackfleisch, Brokkoli und Käse untersucht. Dies ergab eine Gesamtveraschungszeit für den MWMO von maximal 3 h.

MWMO- Programm	T ₁ /°C	t ₁ - Rampe / min	t ₁ - Haltezeit /min	T ₂ /°C	t ₂ - Rampe / min	t ₂ - Haltezeit /min	T ₃ /°C	t ₃ - Rampe / min	t ₃ - Haltezeit /min
P1	100	30	15	200	15	45	600	15	60
P2	100	15	1	250	10	10	600	15	240
P3	250	15	30	600	15	60			

Tabelle 7: Zusammenfassung der MWMO-Programme.

4.3.2. Vorversuche zur Trennung von Sr- und Pu mittels Kartuschen

Ziel der Arbeit war die Entwicklung einer neuen kombinierten radioanalytischen Schnellmethode zur Bestimmung von rein alpha- und beta-strahlenden Nukliden in Umwelt- und Lebensmittelproben.

Zur Entwicklung einer Methode zur radiochemischen Trennung von alpha- und beta-strahlenden Nukliden wurde der Fokus zunächst auf die beiden Leitnuklide, Radiostrontium für rein beta-strahlende Nuklide und Pu für rein alpha-strahlende Nuklide gesetzt. Dies erlaubte zum einen eine schnelle und zum anderen auch eine aussagekräftige Einschätzung der Aktivität der Proben.

Als chromatographische Materialien zur radiochemischen Trennung wurden das Sr- und das DGA-Harz eingesetzt. Diese wurden in Form von vorgepackten Kartuschen à 2 ml verwendet.

Insgesamt wurden 15 Vorversuche durchgeführt. Eine Übersicht über die Versuche mit den eingesetzten Kartuschen und dem angestrebten Zielen sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Nr	Versuch	Eingesetzte Kartusche	Nuklide/Elemente	Ziel
1	Elutionskurve	Sr-Kartusche	Ba, Ca, Sr, Y	Untersuchung der Elutionseigenschaften
2	Trennung	Sr-Kartusche	Ca, Sr, ⁴⁵ Ca, ⁹⁰ Sr, ⁹⁰ Y	Trennung von Ca-Sr-Y
3	Trennung	DGA- auf Sr-Kartusche	Sr, ⁹⁰ Sr, ⁹⁰ Y, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu	Trennung von Sr- Pu
4	Elutionskurve	Sr-auf DGA-Kartusche	Ba, Ca, Sr	Untersuchung der Elutionseigenschaften
5	Elutionskurve	Sr- auf DGA-Kartusche	Ba, Ca, Sr	Trennung von Ba-Ca-Sr
6	Elutionskurve	Sr-Kartusche	Ba, Sr	Trennung von Ba-Sr
7	Trennung	Sr- auf DGA-Kartusche	Ba, Ca, Sr	Trennung von Ba-Ca-Sr
8	Trennung	Sr- auf DGA-Kartusche	Ba, Ca, Sr, ⁹⁰ Sr, ⁹⁰ Y, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu	Trennung von Ba, Ca, Sr, Y, Pu
9	Trennung	Sr- auf DGA-Kartusche	Ba, Ca, Sr	Wiederholung von Versuch Nr.7

10	Trennung	DGA-Kartusche	Ba, Ca, Sr	Untersuchung des Einflusses von NaNO ₂ und Hydrazin
11	Trennung	DGA- auf Sr-Kartusche	Ba, Ca, Sr, ⁹⁰ Sr, ⁹⁰ Y, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu	Trennung von Ba, Ca, Sr, Y, Pu
12	Trennung	DGA-Kartusche	Ba, Ca, Sr	Trennung von Ba-Ca-Sr
13	Trennung	DGA- auf Sr-Kartusche	Ba, Ca, Sr, ⁹⁰ Sr, ⁹⁰ Y, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu	Wiederholung von Versuch Nr.11
14	Trennung	DGA- auf Sr-Kartusche	Ba, Ca, Sr, ⁹⁰ Sr, ⁹⁰ Y, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu	Wiederholung von Versuch Nr.11
15	Kapazitätsbestimmung	Sr-Kartusche	Ba	

Tabelle 8: Zusammenfassung der durchgeführten Experimente zur Trennung von Sr und Pu.

Um ein erstes Gefühl für die ausgewählten Kartuschen zu bekommen wurde zunächst eine Elutionskurve auf der Sr-Kartusche für die Erdalkalielemente, sowie für Y, das Tochternuklid von ⁹⁰Sr aufgenommen (Versuch Nr.1).

Nach der ersten Elutionskurve wurde die Trennung von ⁴⁵Ca und ⁹⁰Sr auf der Sr-Kartusche untersucht (Versuch Nr.2).

Zudem wurde auch eine erste aktive Trennung mit den Tracern ⁹⁰Sr und ²⁴²Pu auf den zusammengesteckten Kartuschen unternommen. Die DGA-Kartusche wurde auf die Sr-Kartusche gesteckt mit dem Ziel, dass Sr auf der Sr-Kartusche und Pu auf der DGA-Kartusche zurückgehalten wird und anschließend beide Kartuschen voneinander getrennt und die beiden so separierten Nuklide von der jeweiligen Kartusche eluiert werden können (Versuch Nr.3).

Um die optimale Methode zu entwickeln, mit der sich alle drei Elemente vollständig voneinander trennen lassen, wurde im den nächsten Schritten mit inaktiven Trägerlösungen das Verhalten von Ba, Ca und Sr auf der Kartuschen-Kombination „Sr-Kartusche auf DGA-Kartusche“ untersucht und anschließend mit mehreren Elutionskurven optimiert (Versuch Nr.4-7,9).

In der Folge wurde die dadurch entwickelte Methode aktiv mit dem ⁹⁰Sr- und den beiden Pu-Tracern, ²⁴¹Pu und ²⁴²Pu, getestet (Versuch Nr.8)

Bei AAS-Messungen wurde festgestellt, dass sich die drei Erdalkalielemente Ba, Ca und Sr nicht mehr vollständig voneinander trennen lassen, wenn Plutonium und Radiostrontium hinzugegeben wird und der Oxidationszustand von Plutonium mit Hydraziniumhydroxid und NaNO₂ eingestellt wird. Deswegen

wurde der mögliche Einfluss von Hydraziniumhydroxid und NaNO_2 auf die Trennung von Ba, Ca und Sr untersucht (Versuch Nr.10).

Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, dass der bisher gewählte Ansatz, die Sr-Kartusche auf die DGA-Kartusche zu setzen, nicht geeignet ist um die radiochemische Trennung durchzuführen. Deswegen wurde im weiteren Verfahren der umgekehrte Versuchsaufbau, also die Kombination DGA-auf Sr-Kartusche getestet (Versuch Nr.11, 13, 14).

Zudem wurde untersucht inwiefern eine Trennung der drei Erdalkalielemente in 4 M HNO_3 -Lösung auf der DGA-Kartusche möglich ist (Versuch Nr.12).

Abschließend wurde die Kapazität der Sr-Kartusche für Ba bestimmt, da keine Literaturwerte vorlagen. Eine Ba-Träger-Lösung der Konzentration 1 mg ml^{-1} wurde in 1 ml Schritten auf die Sr-Kartusche aufgetragen. Die Fraktionen wurden gewogen und mittels AAS-wurde der Ba-Gehalt der Proben bestimmt (Versuch Nr. 15).

Für die Experimente wurden Kartuschen von Triskem International mit einer Vakuumbbox durchgeführt. Durch eine über ein Druckventil steuerbare kleine Pumpe wurde ein Unterdruck in der Vakuumbbox hergestellt. Die Kartuschen wurden in die im Deckel vorhandenen Positionen gesteckt und mit einem Reservoir versehen, in dem die jeweiligen Lösungen auf die Kartuschen aufgetragen waren. Die einzelnen Fraktionen, also die Auftrags-, Wasch, Sr-, etc. Fraktion, wurde in vorher vorbereiteten Bechergläsern oder Plastik-LSC-Vials aufgefangen. Zur Analyse via AAS wurden die Auffanggefäße leer gewogen, bevor sie in die Vakuumbbox platziert wurden. Durch das Versetzen der Kartuschen von einer Position zur Nächsten wurde das Auffanggefäß gewechselt. Die einzelnen Gefäße wurden nach dem Experiment aus der Vakuumbbox entnommen, gewogen und wie 3.2 erläutert analysiert. Diese Herangehensweise wurde bei allen Kartuschen-Experimenten angewandt.

4.3.2.1. Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} -Elutionskurve

Zur Untersuchung der Elutions-Eigenschaften von Ba, Ca, Y und Sr auf der Sr-Kartusche wurde eine Elutionskurve aufgenommen.

Zunächst wurde eine Probenlösung mit je 1 mg Ba-, Sr- und Y-Träger und 0,5 mg Ca-Träger in 2 M HNO_3 hergestellt. Dazu wurde je 1 ml, bzw. 0,5 ml der Ba-, Sr-, Y- und Ca-Trägerlösung (je $c = 1 \text{ mg ml}^{-1}$) in 30 ml 2 M HNO_3 pipettiert. Die Sr-Kartusche wurde mit 30 ml 2 M HNO_3 konditioniert, bevor die Probenlösung aufgegeben wurde.

Um die Elutionskurve aufzunehmen, wurden die einzelnen Fraktionen in 10 ml Schritten, bzw. bei der letzten Fraktion, der Sr-Fraktion in 5 ml Schritte unterteilt. Die Probenlösung wurde aufgetragen und als Auftragsfraktion in drei Unterfraktionen aufgefangen. Dann wurde die Kartusche mit insgesamt 30 ml 2 M HNO_3 gewaschen, mit 30 ml 6 M HNO_3 wurde die Bariumfraktion eluiert und mit insgesamt 30 ml destilliertem Wasser wurde die Sr-Fraktion eluiert.

Die Unterfraktionen wurden anschließend gewogen und es wurde jeweils eine Teilprobe für die AAS-Analyse entnommen.

Des Weiteren wurde von jeder Unterfraktion eine Probe für die Analyse mittels RFA entnommen. Dazu wurden von den Auftrags- und Waschfraktionen je 5 ml entnommen und mit 5 ml destilliertem Wasser verdünnt. Von den Bariumfraktionen wurde je 1,6 ml entnommen und mit 8,4 ml destilliertem Wasser verdünnt, um insgesamt 10 ml Lösung zu erhalten.

4.3.2.2. ^{45}Ca und ^{90}Sr -Trennung

Zur Analyse von dem Verhalten von Strontium und Calcium auf der Sr-Kartusche wurde folgendes Experiment durchgeführt.

Um das Verhalten der beiden Nuklide zu untersuchen wurde eine Probenlösung, die beiden Nuklide enthält hergestellt. Dazu wurde zu 30 ml 2 M HNO_3 0,5 ml einer inaktiven Sr-Trägerlösung ($c = 20 \text{ mg ml}^{-1}$), 1 ml einer inaktiven Ca-Trägerlösung ($c = 1 \text{ mg ml}^{-1}$), 0,5 ml des ^{45}Ca -Tracer und 1 ml des ^{90}Sr -Tracers zugegeben.

Die Sr-Kartusche wurde vor dem Auftrag mit circa 30 ml 2 M HNO_3 konditioniert. Dann wurde die Probenlösung auf die Kartusche aufgetragen. Die Auftragsfraktion wurde gesammelt, gewogen, 1 ml der Lösung wurde für die AAS-Analyse entnommen und die Probe wurde dann bis zur Trockenheit eingengt. Auf die gleiche Weise wurde mit den folgenden Fraktionen auch verfahren. Im nächsten

Schritt wurde die Kartusche mit 30 ml 2 M HNO₃ gewaschen. Anschließend wurde Sr mit 30 ml destilliertem Wasser eluiert. Nachdem alle drei Fraktionen bis zur Trockenheit eingengt wurden, wurden die Proben mit 5-7 ml destilliertem Wasser aufgenommen und in ein Plastik-LSC-Vial überführt und anschließend im LSC-Messgerät gemessen.

Die AAS-Proben wurden analog zu Abschnitt 3.2 analysiert.

4.3.2.3. Trennung von Pu und Sr

Für diesen Versuch wurden eine Sr-Kartusche und eine DGA-Kartuschen miteinander kombiniert. Die DGA-Kartusche wurde auf die Sr-Kartusche gesteckt. Die Auftragslösung wurde durch die Zugabe der Träger- und Tracer-Lösungen nach Tabelle 9 und 1 ml konzentrierter HNO₃ zu 6 ml 6 M HNO₃ vorbereitet.

Träger /Tracer	V / ml	c / Bq g ⁻¹
Sr²⁺-Trägerlösung (c = 1 mg ml⁻¹)	0,5	-
⁹⁰Sr-Tracer-Lösung	1	3,02
²⁴²Pu-Tracer-Lösung	0,05	1
²⁴¹Pu-Tracer-Lösung	0,5	1,99

Tabelle 9: Zugabe an Träger- und Tracer-Lösungen zu der Auftragslösung für den Vorversuch der Trennung von Sr und Pu auf DGA-und Sr-Kartusche.

Anschließend wurde der Oxidationszustand von Plutonium eingestellt. Zunächst wurde 1,5 ml Hydraziniumhydroxid zu der Lösung gegeben und diese wurde dann auf einer Heizplatte unter Rühren bei 80 °C für 5 Minuten erhitzt. Die Lösung wurde kurz abgekühlt, dann wurde 1 g festes NaNO₂ zu der Lösung vorsichtig hinzugegeben und im nächsten Schritt wieder für 5 Minuten auf der Heizplatte erhitzt.

Nachdem die Lösung handwarm abgekühlt worden ist, wurde die Lösung auf die mit 6 M HNO₃ vorkonditionierten Kartuschen gegeben. Anschließend wurden die beiden Kartuschen mit 8 ml 6 M HNO₃ gewaschen und voneinander getrennt. Von der DGA-Kartusche wurde mit 8 ml 0,5 M HCl-0,1 M NH₂OH-HCl die Plutonium-Fraktion eluiert. Mit 8 ml destilliertem Wasser wurde die Sr-Fraktion von der Sr-Kartusche eluiert.

Die Sr-Fraktion wurde direkt mittels LSC analysiert. Die Plutonium-Fraktion wurde mittels Mikromitfällung weiterbehandelt. Der Filter wurde nicht auf einem Stahlplättchen mit einem Kleber fixiert, sondern lediglich mit einem Stahlring, damit der Filter nach der alpha-Messung in ein Plastik-

LSC-Vial überführt werden konnte. Zu dem Vial wurde noch 6 ml 0,5 M HCl und 15 ml Ultima Gold AB Cocktail gegeben und anschließend via LSC gemessen.

Eine zweite Plutonium-Fraktion wurde mit 12 ml 0,5 M HCl-0,1 M NH₂OH-HCl von der DGA-Kartusche eluiert. Mit der zweiten Plutonium-Fraktion wurde analog zur ersten weiter verfahren.

4.3.2.4. Erste Trennung von Ba, Ca und Sr

Im folgenden Experiment wurde eine Elutionskurve von Ba, Ca und Sr auf den beiden kombinierten Kartuschen (Sr-Kartusche auf DGA-Kartusche) durchgeführt. Dazu wurde 8,5 ml einer 2 M HNO₃-Lösung mit inaktiver Trägerlösung nach Tabelle 10 versetzt und anschließend auf die beiden mit 2 M HNO₃ vorkonditionierten zusammengesteckten Kartuschen gegeben.

Träger /Tracer	V / ml	c / mg ml ⁻¹
Sr²⁺-Trägerlösung	0,5	1
Ba²⁺-Trägerlösung	0,5	1
Ca²⁺-Trägerlösung	0,5	1

Tabelle 10: Zugabe an Träger -Lösungen zu der Auftragslösung für den Vorversuch der Trennung von Ba, Ca und Sr auf Sr- und DGA-Kartusche.

Die Auftragsfraktion wurde in 5 Unterfraktionen a 2 ml aufgetrennt. Die Waschfraktion wurde mit 20 ml 2 M HNO₃ in 2 ml Schritten eluiert. Dann wurden die beiden Kartuschen voneinander getrennt und die Sr-Fraktion wurde von der Sr-Kartusche mit 8 ml destilliertem Wasser in 1 ml Schritten eluiert. Von der DGA-Kartusche wurde mit 8 ml destilliertem Wasser die Calcium-Fraktion in 1 ml Schritten eluiert.

Sämtliche Proben wurden anschließend via AAS analysiert.

4.3.2.5. Zweite Trennung von Ba, Ca und Sr

Im folgenden Experiment wurde eine weitere Elutionskurve von Ba, Ca und Sr auf den beiden kombinierten Kartuschen (Sr-Kartusche auf DGA-Kartusche) durchgeführt. Dazu wurde analog zu der im Abschnitt oben erläuterten Vorgehensweise eine Auftragslösung vorbereitet.

Die Auftragsfraktion wurde in einem Schritt aufgetragen und eluiert. Die Waschfraktion mit 20 ml 2 M HNO₃ eluiert. Dann wurden die beiden Kartuschen voneinander getrennt. Von der Sr-Kartusche wurde

zunächst mit 6 ml 6 M HNO₃ in 1 ml Schritten die Barium-Fraktion eluiert und anschließend die Sr-Fraktion mit 8 ml destilliertem Wasser in 1 ml Schritten. Von der DGA-Kartusche wurde mit 4 ml destilliertem Wasser die Calcium-Fraktion in 1 ml Schritten eluiert.

Sämtliche Proben wurden anschließend via AAS analysiert.

4.3.2.6. Ba²⁺, Sr²⁺-Elutionskurve

Zur Optimierung der Trennung von Ba und Sr auf der Sr-Kartusche wurde eine Ba-Sr-Elutionskurve angefertigt. Dazu wurde eine 10 ml Auftragslösung mit je 0,5 mg an Ba- und Sr-Träger in 2 M HNO₃ hergestellt. Die Sr-Kartusche wurde mit 2 M HNO₃ konditioniert und anschließend wurde die Probenlösung aufgegeben. Die Auftragsfraktion, sowie die 4 ml 2 M HNO₃ der Waschfraktion wurden im gesamten aufgefangen. Barium wurde mit 8 M HNO₃ in 2 ml Schritten mit einem Gesamtvolum von 20 ml von der Sr-Kartusche eluiert. Danach wurde Sr ebenso in 2 ml Schritten mit destilliertem Wasser von der Sr-Kartusche eluiert. Die einzelnen Fraktionen wurden gewogen und es wurde jeweils eine Teilprobe für die AAS-Messung entnommen, um den Sr- und Ba-Gehalt der Fraktionen zu bestimmen.

4.3.2.7. Dritte Trennung von Ba, Ca und Sr

Zur Vorbereitung der Auftragslösung wurde analog zu den beiden vorigen Experimenten zur Trennung von Ba, Ca und Sr vorbereitet. Die beiden zusammengesteckten Kartuschen (Sr- auf DGA-Kartusche) wurden mit 10 ml 2 M HNO₃ vorkonditioniert. Nachdem die Auftragslösung aufgetragen wurde, mit 4 ml 2 M HNO₃ gewaschen wurde, wurden die beiden Kartuschen voneinander getrennt. Von der Sr-Kartusche wurde zunächst mit 18 ml 8 M HNO₃ die Bariumfraktion eluiert und anschließend mit 8 ml destillierten Wasser die Sr-Fraktion. Gleichzeitig wurde von der DGA-Kartusche mit 6 ml destilliertem Wasser die Ca-Fraktion eluiert.

Die einzelnen Fraktionen wurden dann mit AAS-Messungen analysiert.

4.3.2.8. Trennung von Ba, Ca, Sr und zusätzlich Pu und Y

In diesem Experiment wurde die Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y auf den beiden kombinierten Kartuschen, Sr-auf-DGA-Kartusche getestet. Zunächst wurde die Auftragslösung vorbereitet. Dazu wurden zu 3,3 ml 6 M HNO₃, 3,7 ml destilliertem Wasser und Träger- sowie Tracer-Lösungen nach Tabelle 11 zugegeben, um insgesamt 10 ml Lösung zu erhalten.

Träger /Tracer	V / ml	c / mg ml ⁻¹ bzw. Bq g ⁻¹
Sr²⁺-Trägerlösung	0,5	1
Ba²⁺-Trägerlösung	0,5	1
Ca²⁺-Trägerlösung	0,5	1
⁹⁰ Sr-Tracer-Lösung	1	3,01
²⁴² Pu-Tracer-Lösung	0,05	1,0
²⁴¹ Pu-Tracer-Lösung	0,5	1,98

Tabelle 11: Zugabe an Träger- und Tracer-Lösungen zu der Auftragslösung.

Anschließend wurde der Oxidationszustand nach der Prozedur in Abschnitt 4.3.2.3 eingestellt. Danach wurde die Auftragslösung auf die beiden Kartuschen aufgetragen und die beiden Kartuschen wurden mit 4 ml 2 M HNO₃ gewaschen. Die weiteren Elutionsschritte wurden im Schema in Abbildung 4 dargestellt. Die Auftrags- und Waschfraktion wurde in einem Gefäß gesammelt und verworfen.

Die Mikromitfällung der Plutonium-Fraktion wurde mit 50 µl Cernitratlösung (c= 1 mg ml⁻¹) und 1 ml 40 %-ige HF durchgeführt. Nach 15 Minuten wurde die Fraktion über 0,1 µm Polypropylen-Filter filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen und mit Ethanol getrocknet. Dann wurde die Probe im Alpha Analyst gemessen.

Von der Ca-Fraktion wurden 250 µl für die AAS-Messung entnommen und anschließend wurde die Fraktion mit 15 ml Ultima Gold AB-Cocktail versetzt und mittels LSC gemessen. Analog wurde mit der Sr-Fraktion verfahren, lediglich wurde hier ein Volumen von 0,5 ml für die AAS-Messung entnommen.

Von der Ba-Fraktion wurden 2,5 ml für die AAS-Messung entnommen.

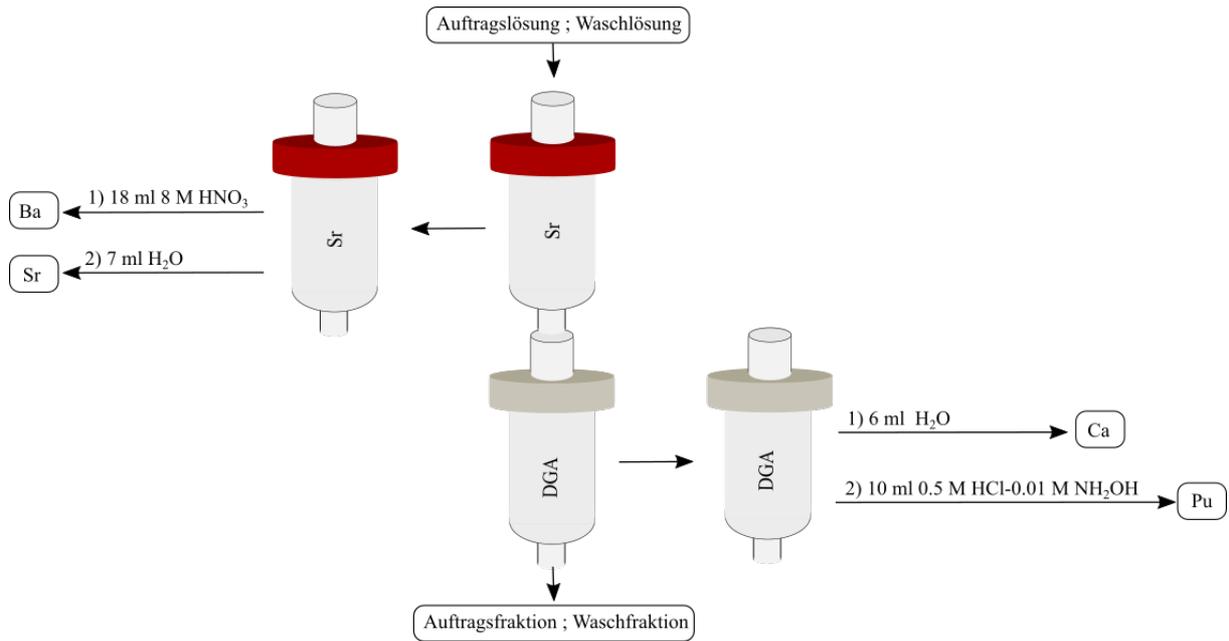


Abbildung 4: Schema der Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y.

Von der DGA-Kartusche wurden im Anschluss nochmals mit 10 ml und anschließend mit 20 ml 0,5 M HCl-0,01 M NH₂OH eine zweite und eine dritte Plutonium-Fraktion eluiert. Analog zur ersten Fraktion wurde zur Vorbereitung der alpha-Messung eine Mikromitfällung der einzelnen Fraktionen durchgeführt.

Von der Sr-Kartusche wurde nach der Analyse der ersten Ergebnisse eine weitere Sr-Fraktion mit 3 ml destilliertem Wasser eluiert. Die Fraktion wurde mit zusätzlichen 2 ml destilliertem Wasser und 15 ml Ultima Gold AB LSC-Cocktail versetzt und mittels LSC gemessen um die Vollständigkeit der Elution zu überprüfen.

Die Auftragslösung und die Ba-Fraktion wurden im Anschluss mittels einer Mikromitfällung für eine alpha-Messung vorbereitet.

Alle alpha-Quellen wurden nach den alpha-Messungen auch mittels LSC gemessen, um das beta-strahlende ²⁴¹Pu zu messen.

4.3.2.9. Wiederholung der Trennung von Ba, Ca und Sr auf der Sr- und DGA-Kartusche

Um die Ergebnisse des Experiments in Abschnitt 4.3.2.7. nochmals zu verifizieren wurde exakt das gleiche Experiment durchgeführt.

4.3.2.10. Einfluss der Reagenzien für die Einstellung der Wertigkeit von Pu auf das Verhalten von Ba, Ca und Sr auf der Sr- und DGA-Kartusche

Um den Einfluss von Hydraziniumhydroxid und NaNO_2 auf die Trennung von Ba, Ca und Sr auf der DGA-Kartusche zu untersuchen wurde das Experiment aus Abschnitt 4.3.2.7 wiederholt. Jedoch wurde bei dieses Experiment einmal 1 g NaNO_2 zu der Auftragslösung gegeben, bevor sie auf die beiden Kartuschen gegeben wurde und bei dem anderen Ansatz wurde 1,5 ml Hydraziniumhydroxid zu der Auftragslösung zugegeben. Die weitere Durchführung der Trennung wurde analog zum Abschnitt 4.3.2.7 durchgeführt.

4.3.2.11. Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y –DGA auf Sr-Kartusche

In diesem Experiment wurde die DGA-Kartusche auf die Sr-Kartusche gesteckt (siehe Abbildung 5). Die 6 M HNO_3 Auftragslösung wurde durch die Zugabe von 4,8 ml konzentrierter HNO_3 und Träger- und Tracer-Lösungen nach Tabelle 11 zu 2,15 ml destilliertem Wasser vorbereitet. Anschließend wurde der Oxidationszustand von Plutonium nach der Vorschrift in Abschnitt 4.3.2.3 eingestellt. Anschließend wurde die Auftragslösung auf die vorher mit 10 ml 6 M HNO_3 vorkonditionierten Kartuschen aufgegeben. Dann wurden die Kartuschen mit 7 ml 6 M HNO_3 gewaschen und dann voneinander getrennt. Von der DGA-Kartusche wurde mit 20 ml 0,5 M NH_4Cl die Plutonium-Fraktion eluiert. Mit 7 ml destilliertem Wasser wurde von der Sr-Kartusche die Sr-Fraktion eluiert.

Von der Auftrags- und Waschfraktion, welche in einem Behälter aufgefangen wurde, wurde 1 ml zur AAS-Probe entnommen. Anschließend wurde eine Bariumsulfat-Fällung durch die Zugabe von 3 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und 5 ml Isopropanol durchgeführt. Nach 30 Minuten wurde die Lösung über 0,1 μm Polypropylen-Filter filtriert, mit 1,5 ml destilliertem Wasser und anschließend dreimal mit 2 ml einer 1:5 Wasser zu Isopropanol-Mischung gewaschen.

Von der Sr-Fraktion wurden 0,5 ml für die AAS-Messung entnommen und anschließend wurde die Probe via LSC-Messung gemessen.

Via einer Mikromitfällung nach Abschnitt 3.3.1 wurde die Plutonium-Fraktion zur Alpha-Messung vorbereitet.

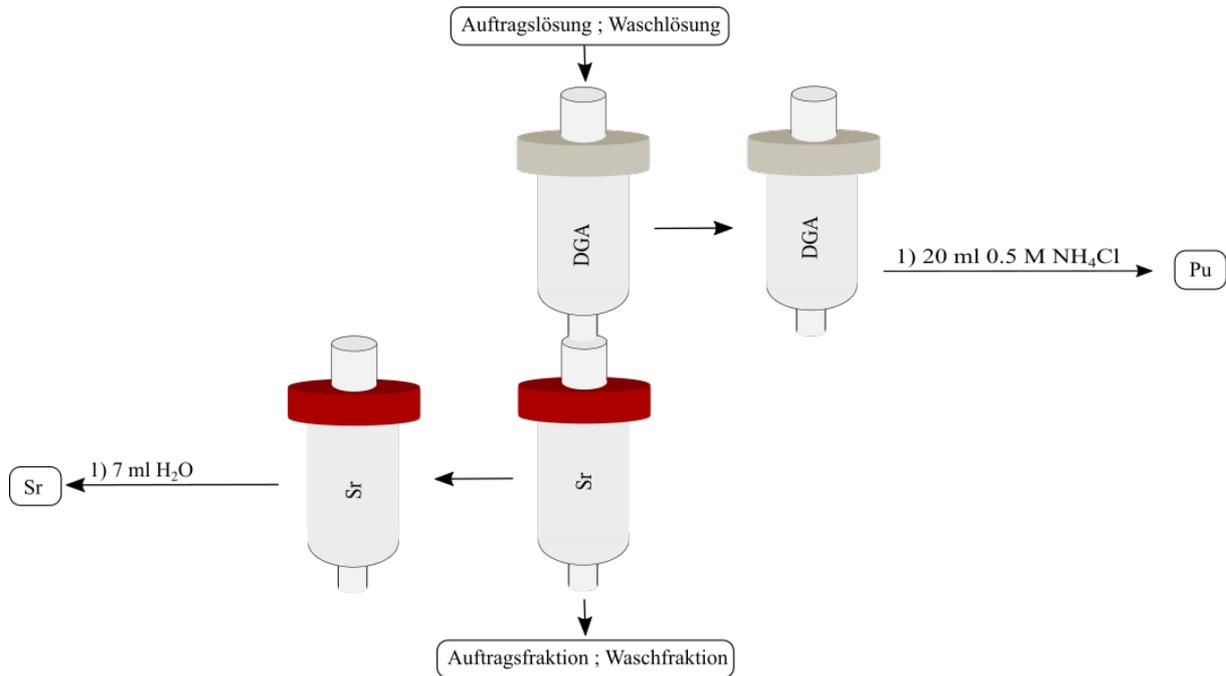


Abbildung 5: Schema der Sr und Pu-Trennung auf DGA-und Sr-Kartusche.

4.3.2.12. Verhalten von Ba, Ca und Sr auf der DGA-Kartusche in 4 M HNO₃

In diesem Experiment wurde die Auftragslösung mit einer Säurekonzentration von 4 M HNO₃ vorbereitet. Dazu wurde zu 5,5 ml destilliertem Wasser 3,012 ml 65 %-ige HNO₃ und jeweils 0,5 ml der Ba-, Ca- und Sr-Trägerlösung zugegeben. Diese Auftragslösung wurde anschließend auf die mit 6 ml 4 M HNO₃ vorkonditionierten DGA-Kartusche aufgetragen. Anschließend wurde mit 8 ml destilliertem Wasser die Ca-Fraktion eluiert. Von der Auftragsfraktion, sowie von der Ca-Fraktion wurde jeweils 1 und 0,5 ml Probe für die AAS-Messung entnommen und gemessen.

4.3.2.13. Wiederholung der Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y –DGA auf Sr-Kartusche

Die in Abschnitt 4.3.2.11 beschriebene Trennung wurde in diesem Experiment wiederholt. Es wurde lediglich nach der Trennung der beiden Kartuschen ein Elutionsschritt vor der Plutonium-Fraktion auf der DGA-Kartusche eingefügt. Dabei wurde mit 6 ml destilliertem Wasser die Ca-Fraktion eluiert (siehe Abbildung 6).

Von allen Fraktionen wurde eine AAS-Probe entnommen. Die Sr-Fraktion wurde mittels LSC analysiert und die alpha-Quelle der Plutonium-Fraktion wurde mittels Mikromitfällung vorbereitet.

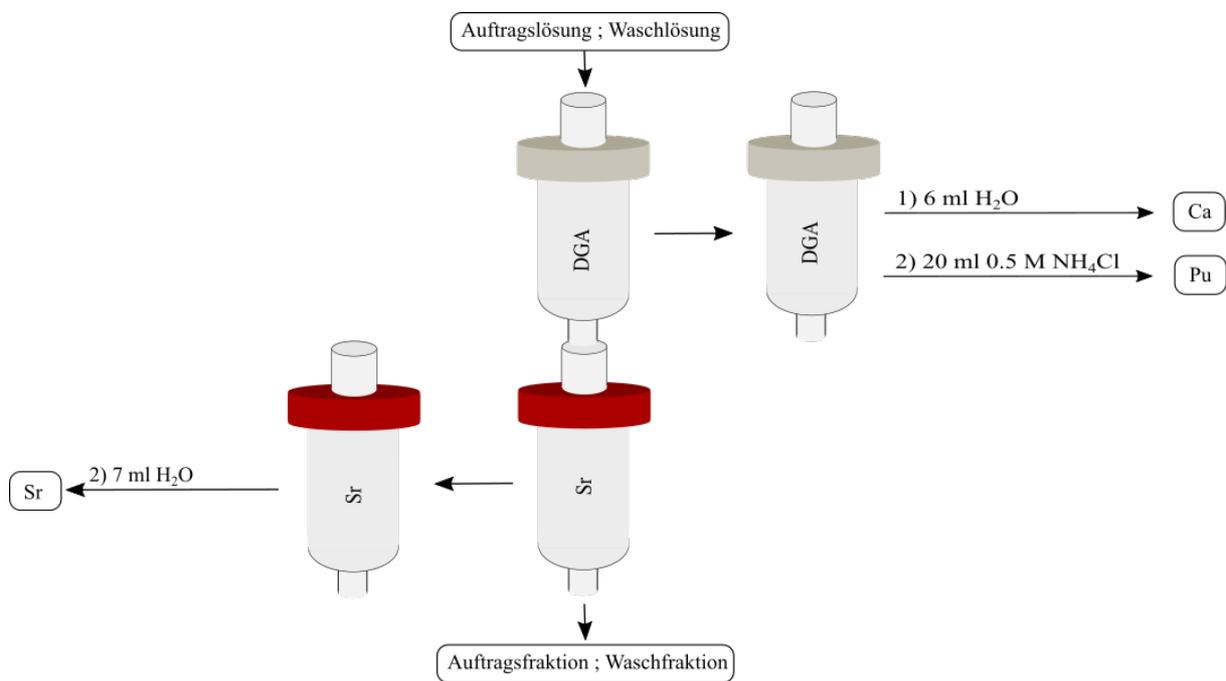


Abbildung 6: Schema der Trennung von Ca, Pu und Sr.

4.3.2.14. 2. Wiederholung der Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y –DGA auf Sr-Kartusche

In diesem Experiment wurde die in Abschnitt 4.3.2.13 beschriebene Prozedur mit kleinen Abänderungen wiederholt. Bis zu dem Punkt, an dem die beiden Kartuschen voneinander getrennt wurden, wurde nichts verändert. Nach der Trennung der Kartuschen wurde nun von der DGA-Kartusche die Ca-Fraktion mit 8 ml anstatt von 7 ml eluiert und es wurde ein Reinigungsschritt auf der Sr-Kartusche eingefügt, um Ba von der Kartusche zu eluieren siehe Abbildung 7.

Es wurde von allen Fraktionen eine AAS-Probe entnommen. Die Sr-Fraktion wurde via LSC gemessen und die Pu-Fraktion wurde analog zu den beiden vorherigen Abschnitten behandelt.

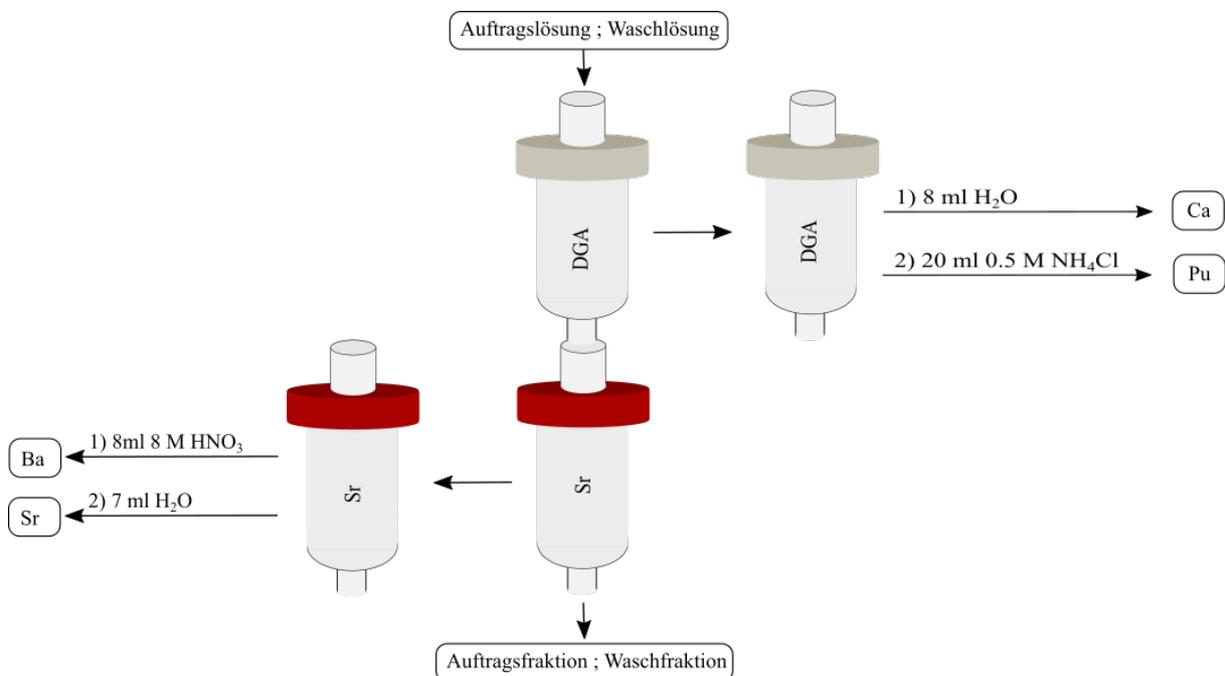


Abbildung 7: Schema der Ba, Ca, Pu und Sr-Trennung.

4.3.2.15. Ba²⁺-Kapazitätsbestimmung

Zur Kapazitätsbestimmung von Ba auf der Sr-Kartusche wurde zunächst eine verdünnte Ba-Trägerlösung hergestellt indem 177,9 mg BaCl₂·2 H₂O in einem 100 ml Kolben mit 2 M HNO₃ aufgefüllt wurde. Diese Lösung wurde in 18 1 ml Schritten auf die Sr-Kartusche aufgetragen. Die einzelnen 1 ml Fraktionen wurden getrennt aufgefangen und anschließend wurde eine AAS-Teilprobe zur Bestimmung von Ba entnommen.

4.3.3. Allgemeine Vorversuche

4.3.3.1. Qualitätssicherungsmessungen (QS)

4.3.3.1.1. Mikromitfällung der Pu-Standards

Für die Qualitätssicherungsmessung der Mikromitfällung wurden drei alpha-Quellen vorbereitet. Die allgemeine Prozedur für alle 3 Alpha-Quellen unterschied sich nicht. Die Probe QS-Pu-01 wurde folgendermaßen vorbereitet. Zunächst wurden 8 ml 0,5 M HCl mit 100 µl $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ ($c = 1 \text{ mg ml}^{-1}$) und 1 ml 40 %-ige HF in ein Plastik-LSC-Vial gegeben. Dieses wurde mit dem Deckel verschlossen, kurz heftig geschüttelt und anschließend wurde 30 Minuten gewartet. Ab diesem Punkt wurde analog zu der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Methode verfahren. Zu der Probe QS-Pu-02 wurde 50 µl der ^{242}Pu -Tracerlösung im ersten Schritt zu den 8 ml 0,5 M HCl zugegeben und zu QS-Pu-03 wurde zusätzlich zu den 50 µl ^{242}Pu -Tracerlösung noch 0,5 ml der ^{241}Pu -Tracerlösung zugegeben.

4.3.3.1.2. LSC-Messung des ^{241}Pu -Standards

Zur Qualitätssicherungsmessung und zur Erstellung einer neuen Auswertedatei wurden 0,5 ml der ^{241}Pu -Tracerlösung und 6 ml 0,5 M HCl mit 15 ml Ultima-Gold AB-Cocktail in ein Plastik-LSC-Vial gegeben und anschließend via LSC gemessen.

4.3.3.2. Optimierung der Mikromitfällung

Zur Optimierung der Mikromitfällung von Pu wurden vier verschiedene Ansätze durchgeführt, die in Tabelle 12 zusammengefasst sind. Der Ansatz A wurde analog zu der Prozedur aus der QS-Messung durchgeführt. Die Fällung für den Ansatz B wurde mit 50 µl $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung ($c = 1 \text{ mg ml}^{-1}$) anstatt der $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung durchgeführt und die Probe wurde nicht für 30 Minuten sondern nur für 15 Minuten stehen gelassen. Im Ansatz C wurde bei der Prozedur der QS-Messung lediglich die $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung gegen die Cernitratlösung getauscht. Im Ansatz D wurde die Prozedur analog zu Ansatz B durchgeführt und lediglich die Cernitratlösung wurde gegen die $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung getauscht.

Ansatz	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 / \text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	t / min
A	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	30
B	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	15
C	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	30
D	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	15

Tabelle 12: Ansätze der Optimierung der Mikromitfällung.

4.4. Auswertung und Diskussion der Vorversuche

4.4.1. Probenvorbereitung

4.4.1.1. Ergebnisse der Mikrowellenaufschlüsse von Lebensmittelproben

Folgende Lebensmittel sind in diesen Experimenten untersucht worden:

Probe	Probencode	Fett / g 100 mg⁻¹	Zucker / g 100 mg⁻¹
Erdbeer-Rhabarber-Konfitüre	18L00100	0,1	55
Ei	18L00200	9,3	1,5
Tomatenmark	18L00300	1,2	18,5
Eierspätzle	18L00400	3,1	0,5
Honig	18L00500	0	73,6
Lachs, geräuchert	18L00600	11,2	0
Rinderhackfleisch	18L00700	13	0
Riesenbohnen	18L00800	1	0
Eismeergarnelen	18L00900	1,1	0
Traube-Nuss-Müsli	18L01000	10,4	11,1
Nüsse, geröstet und gesalzen	18L01100	54,5	5
Käsebrezel	18L01200	13	0,3
Orangensaft	18L01300	0,2	9,1
Brokkoli	18L01400	0,2	2,7
Tilsiter	18L01500	25	0
Trüffelöl	18L01600	92	0
Parmesan	18L01700	29	0
Deutsche Markenbutter	18L01800	82	1
Puderzucker	18L01900	0	100

Tabelle 13: Untersuchte Lebensmittel mit zugehörigem Probencode, Fett- und Zuckergehalt [11].

Die gesamten Ergebnisse der Versuche sind im Anhang x aufgelistet. Alle Lebensmittel lösten sich bei einer Einwaage von 0,3 g und 0,5 g pro Mikrowellengefäß und dem Programm 1 (siehe Tabelle 6) vollständig auf und man erhält eine klare, meist farblose Flüssigkeit. Daher wurde im nächsten Schritt die Temperatur des Mikrowellenaufschlusses von 180 °C auf 150 °C gesenkt. Die Proben lösten sich zwar alle auf, zeigten aber leichte Färbungen. Daraufhin wurde die Menge an Wasserstoffperoxid

erhöht um 1 ml. Da dies nicht zu einer deutlichen Verbesserung führte wurde in den weiteren Experimenten wieder die ursprüngliche Menge an Wasserstoffperoxid zugegeben. Aufgrund der Empfehlung des Herstellers der Mikrowelle wurde die Probenmenge an festem Lebensmittel auf maximal 1 g pro Gefäß erhöht. Eine Senkung der Temperatur auf 130 °C hat zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen geführt, diese Temperatur ist nicht ausreichend um die untersuchten Lebensmittel vollständig aufzuschließen. Das Mikrowellenprogramm Programm 5 mit einer Temperatur von 180 °C war in der Lage alle Lebensmittel außer Nüsse, Müsli und andere sehr fetthaltige Lebensmittel mit 1 g Einwaage pro Gefäß aufzuschließen. Aufgrund dessen wurde ein neues Programm für Lebensmittel, wie Nüsse oder Butter programmiert, welches die Temperatur 5 Minuten länger bei 180 °C hält. Da dieses Programm sehr fettige Lebensmittel nicht vollständig aufschließen konnte wurde für Öl bzw. Butter zum einen die Einwaage auf 0,7 g pro Gefäß reduziert um einen vollständigen Aufschluss zu garantieren.

Aus den durchgeführten Experimenten können als Fazit folgende vier Punkte festgestellt werden:

- Lebensmittel mit einem Fettgehalt < 10 g/ 100 g können mit dem MW-Programm Programm 3 und mit 1 g Probe pro Gefäß aufgeschlossen werden.
- Lebensmittel mit einem Fettgehalt von ca. 10 g bis 40 g pro 100 g oder komplexeren Matrices (z.B. Getreide) können mit dem MW-Programm Programm 5 und mit 1 g Probe pro Gefäß aufgeschlossen werden.
- Lebensmittel mit einem Fettgehalt zwischen 40 g und 70 g pro 100 g können mit dem MW-Programm Programm 6 und mit 1 g Probe pro Gefäß aufgeschlossen werden.
- Lebensmittel mit mehr als 70 g Fett pro 100 g können mit dem MW-Programm Programm 6 und mit 0,75 g Probe pro Gefäß aufgeschlossen werden.

4.4.1.2. *Probenveraschung mittels Muffelofen und Mikrowellenmuffelofen von Lebensmittelproben*

Die nach Kapitel 3.1.2. veraschten Proben wurden mit konzentrierter Säure versetzt, um die Säurelöslichkeit zu testen. Da alle Proben sich nur sehr gering in der konzentrierten Säure gelöst haben und somit einen weitere Behandlung mittels Mikrowellenaufschluss benötigten wurde diese Art der Probenvorbereitung für die weitere Entwicklung der Methode besonders im Hinblick auf die benötigte Zeit verworfen.

4.4.2. Trennung von Sr und Pu mittels Kartuschen

4.4.2.1. Ergebnisse der Ba²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Y³⁺-Elutionskurve

In diesem Experiment wurden die Elutionseigenschaften von Ba, Ca, Sr und Y auf der Sr-Kartusche untersucht. Die Ergebnisse der AAS- und RFA-Messungen sind in Abbildung 8 aufgetragen. Dabei ist die Masse an eingesetztem Träger in Prozent gegen die einzelnen Elutionsschritte aufgetragen. Yttrium und Calcium werden bei einer Säurekonzentration von 2 M HNO₃ nicht auf der Sr-Kartusche zurückgehalten und befinden sich vor allem im Auftrag und in den ersten 10 ml der Waschlösung. Dies entspricht auch den Literaturstudien. Barium wird leicht auf der Sr-Kartusche zurückgehalten. Jedoch aufgrund des hohen Volumens der Waschlösung eluiert schon ein Großteil der Barium-Fraktion mit der Waschfraktion. Sr wird mit der Barium-Fraktion zu einem geringen Teil mit der 6 M HNO₃ eluiert. Dies liegt wahrscheinlich an dem hohen Volumen des Barium-Waschschrittes, was für eine Sr-Kartusche mit einem Volumen von 2 ml zu hoch ist. Der größte Anteil des Sr wird aber, wie erwartet mit destilliertem Wasser von der Kartusche eluiert. In weiteren Experimenten sollte das Elutionsvolumen reduziert werden, um ein frühzeitiges Eluieren von Ba und Sr zu verhindern.

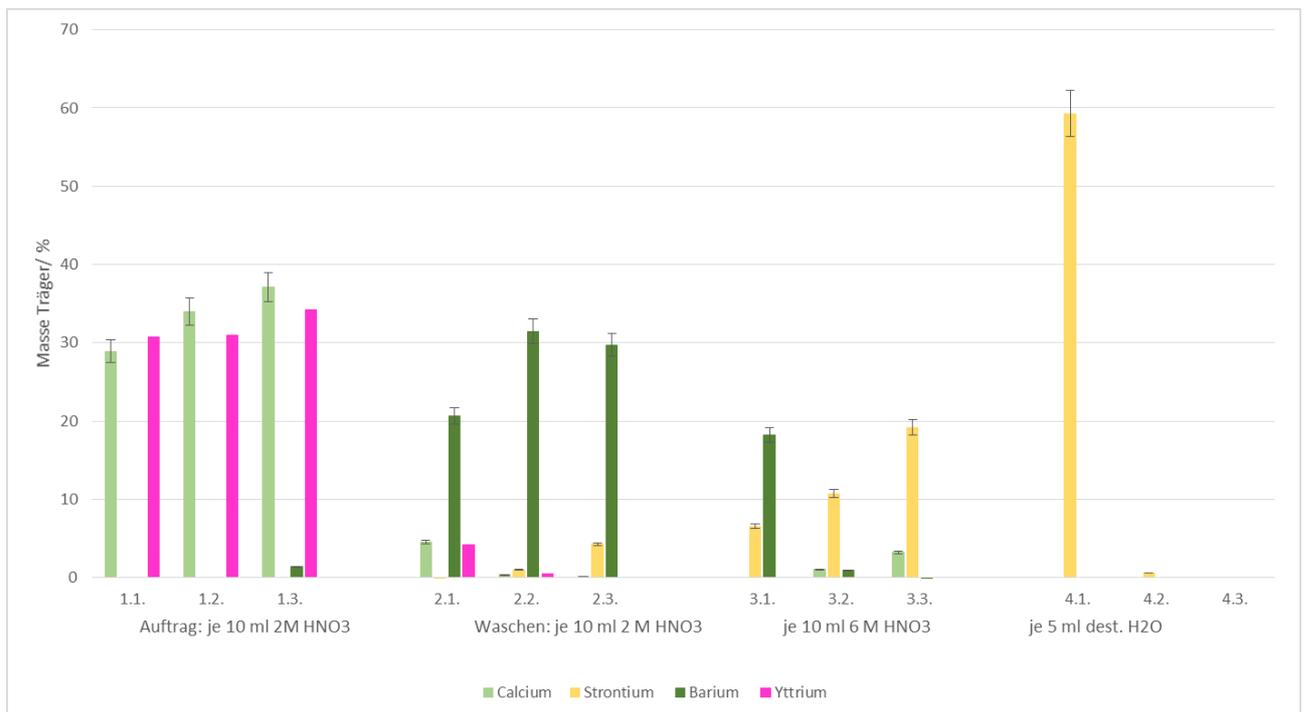


Abbildung 8: Ergebnisse der AAS-Messung der AAS-Proben der Ba, Ca, Sr und Y Elutionskurve.

4.4.2.2. ^{45}Ca und ^{90}Sr -Trennung

In diesem Experiment wurde untersucht, inwiefern sich ^{45}Ca und ^{90}Sr auf der Sr-Kartusche voneinander radiochemisch trennen lassen.

In Abbildung 9 ist das gemessene LSC-Spektrum der Ca-Fraktion dargestellt. Es ist zu sehen, dass sich nicht nur ^{45}Ca , sondern auch ^{90}Y in der Ca-Fraktion befindet. Durch die „spectral deconvolution method“ werden die beiden Peaks modelliert und eine Auswertung des Spektrums mit beiden beta-strahlenden Nukliden ermöglicht. Die Ausbeute von ^{45}Ca liegt bei $93 \pm 5 \%$.

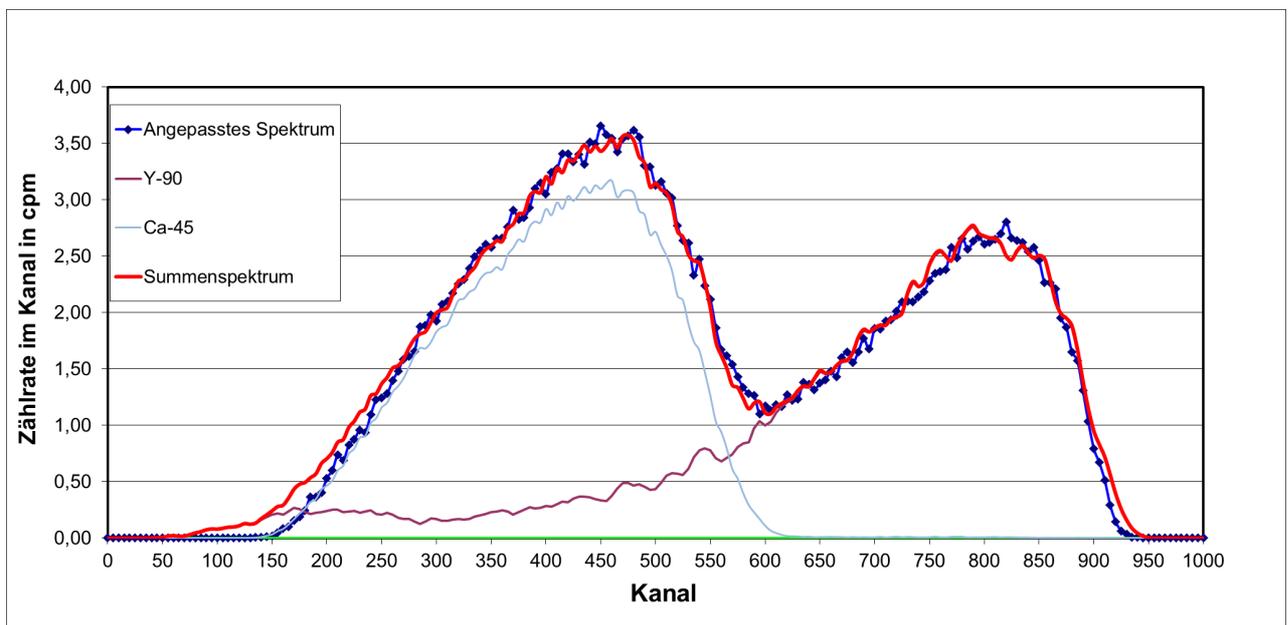


Abbildung 9: LSC-Spektrum der Ca-Fraktion der ^{45}Ca und ^{90}Sr -Trennung (Die Auftragung der Kanäle entspricht einer logarithmischen Energieachse).

In der Sr-Fraktion ließen sich circa $43 \pm 6\%$ des eingesetzten ^{90}Sr messen. Der Rest befindet sich in der Waschlösung. Grund dafür ist, dass eine zu hohe Menge an stabilen Sr-Träger (10 mg) zugegeben wurde, welche die Kapazität der Sr-Kartusche überschreitet.

Die AAS-Messungen bestätigen die mittels LSC-Messung ermittelten Ausbeuten.

4.4.2.3. Ergebnisse der Trennung von Pu und Sr auf der DGA- und Sr-Harz

In diesem Experiment wurde die Kombination einer DGA- und einer Sr-Kartusche zur Trennung von Pu und Sr untersucht. Da keine AAS-Messungen durchgeführt wurden, werden nur die Ergebnisse der LSC- und alpha- Messung betrachtet. Von den eingesetzten 3,3 Bq ^{90}Sr konnten im LSC-Spektrum 3,13 Bq gemessen werden. Das entspricht einer radiochemischen Ausbeute von circa 95 %. Die Messung der alpha-Quelle der ersten Plutonium-Fraktion, die mit 8 ml 0,5 M HCl-0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$ -Lösung eluiert wurde ergab nur eine Ausbeute an ^{242}Pu von 15 ± 8 %. Aufgrund dessen wurde noch eine zweite Fraktion von der DGA-Kartusche mit weiteren 10 ml der 0,5 M HCl-0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$ -Lösung eluiert, da anscheinend 8 ml nicht ausreichend waren um das Plutonium in Gänze von der Kartusche zu eluieren. Das Ergebnis der zweiten Elution war eine Ausbeute an ^{242}Pu von 40 ± 7 %. Da sichergestellt werden sollte, dass kein weiteres Plutonium auf der Kartusche ist wurde ein drittes Mal mit 10 ml 0,5 M HCl-0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{Cl}$ -Lösung eluiert. Die Auswertung des alpha-Spektrums der dritten Plutonium-Fraktion ergab lediglich eine Ausbeute von 6 ± 12 %. Daher kann davon ausgegangen werden, dass ein Volumen von 20 ml ausreicht um Pu von der DGA-Kartusche vollständig zu eluieren.

Da in diesem Experiment mit zwei Plutonium Tracern, ^{242}Pu und ^{241}Pu gespielt wurde, ist bei der Auswertung des Alpha-Spektrums ein zweiter Peak neben dem ^{242}Pu -Tracer-Peak zu beobachten. In Abbildung 10 ist das alpha-Spektrum der ersten Plutonium-Fraktion zu sehen. Der linke Peak bei 4984 keV ist der ^{242}Pu -tracer Peak und der Peak auf der rechten Seite bei 5637 keV gehört zu ^{241}Am . Das ^{241}Am stammt hier aus der ^{241}Pu -Tracerlösung. Diese Tracerlösung wurde seit 1990 nicht mehr gereinigt und enthält dadurch auch die Tochternuklide von ^{241}Pu . Da der Peak von ^{241}Am im gleichen Energiebereich wie ^{238}Pu liegt ist diese Art der Trennung von Plutonium nicht geeignet um $^{239/240}\text{Pu}$ und ^{241}Am zu bestimmen. Es sollte noch ein Zwischenschritt eingefügt werden, um das ^{241}Am von der Plutonium-Fraktion zu trennen um eine saubere Pu-Fraktion ohne ^{241}Am -Interferenz zu erhalten.

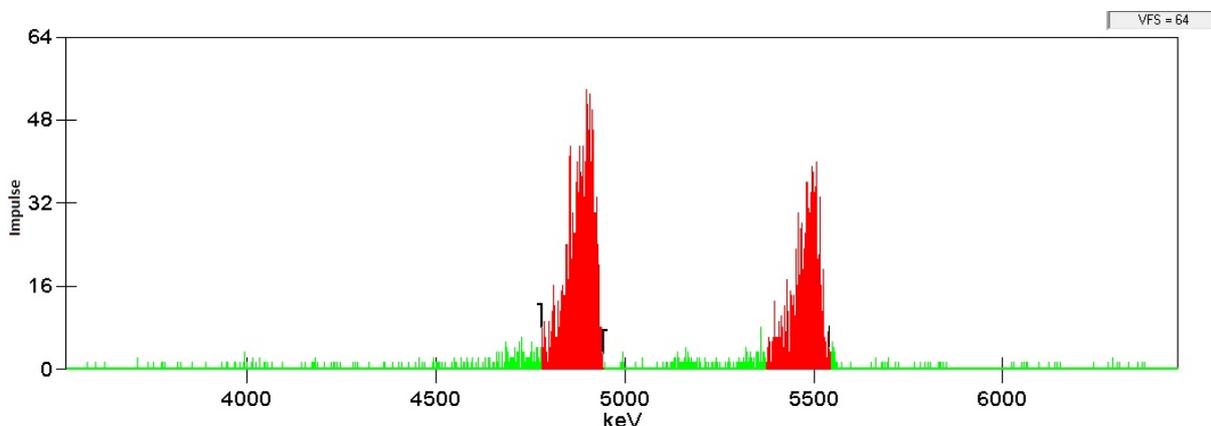


Abbildung 10: Alpha-Spektrum der ersten Plutonium-Fraktion.

4.4.2.4. Ergebnisse der Elutionskurve von Ba, Ca und Sr auf der Sr- und DGA-Kartusche

Die Ergebnisse der AAS-Messung der Elutionskurve sind in Abbildung 11 aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass ab einem Volumen von circa 8 ml 2 M HNO₃ als Waschlösung Ba anfängt von der Säule gewaschen zu werden. Nach der Waschfraktion wurden die beiden Kartuschen voneinander getrennt. Auf die Sr- Kartusche wurde in 1 ml Schritten destilliertem Wasser zur Elution von Sr gegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass Sr zusammen mit einem großen Teil an Ba von der Sr-Kartusche eluiert wird. Dies kann im Ereignisfall, wenn radioaktive Barium-Isotope vorliegen, zu Interferenzen bei der LSC-Messung von Radiostrontium führen. Die Ergebnisse der Fraktionen, die von der DGA-Kartusche eluiert wurden ist zu erkennen, dass mit destilliertem Wasser ein kleiner Anteil an Ba von der DGA-Kartusche eluiert wurde und dass die gesamte Menge an Ca in den insgesamt 8 ml eluiert wurden. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass zum einen Ba zu einem geringen Teil auf der DGA-Kartusche zurückgehalten wird, wenn es mit 2 M HNO₃ aufgetragen wird.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurde eine zweite angepasste Elutionskurve aufgenommen. Das Volumen für die Waschfraktion wurde gesenkt, um eine Elution von Ba zu vermeiden und vor der Elution von Sr von der Sr-Kartusche wurde ein weiterer Schritt eingefügt um Ba zu eluieren.

4.4.2.5. Ergebnisse der zweiten Elutionskurve von Ba, Ca und Sr

Nachdem die erste Elutionskurve noch nicht zur vollständigen Trennung von Ba, Ca und Sr geführt hat wurde nun eine zweite Elutionskurve nach den Erkenntnissen aus der ersten durchgeführt. Es wurden die im vorherigen Abschnitt angesprochenen Änderungen der Methode vorgenommen. Die Ergebnisse der AAS-Messung sind in Abbildung 12 aufgetragen. Die Senkung des Volumens der Waschfraktion hat, wie man erkennen kann zu dem gewünschten Effekt geführt, dass kein Ba von den Kartuschen eluiert wird. Der zusätzlich eingeführte Elutionsschritt für Ba mit 6 M HNO₃ hat kein Ba von der Kartusche eluiert. So wurden wieder Ba und Sr zusammen mit destilliertem Wasser eluiert. Die mit destilliertem Wasser von der DGA-Kartusche eluierten Fraktionen enthielten nur Ca.

Die Änderungen der Methode haben zum einen gezeigt, dass durch die Reduktion des Volumens der Waschlösung Ba auf der Sr-Kartusche zurückgehalten wird und nicht zum Teil auf die DGA-Kartusche und in die Waschfraktion eluiert wird.

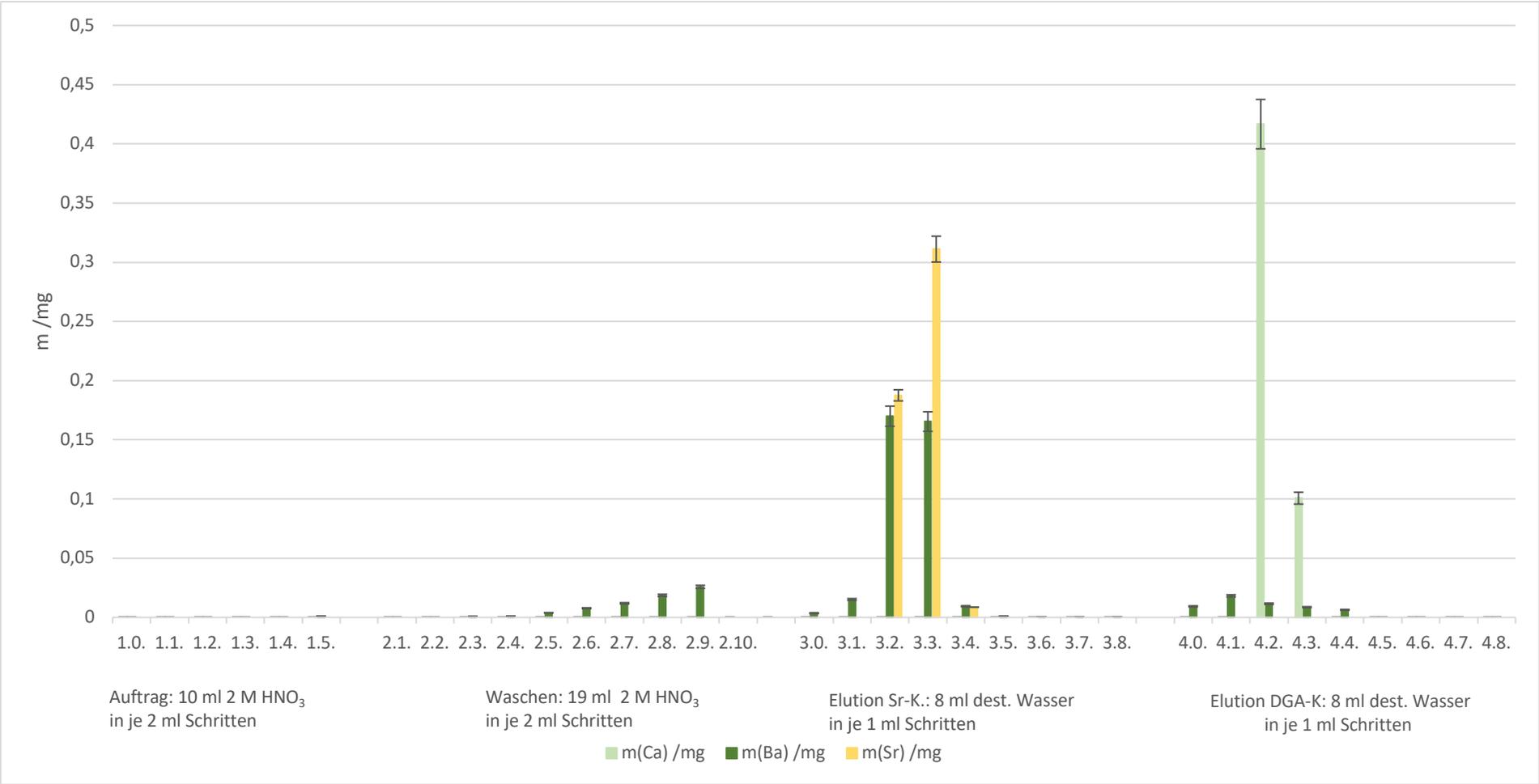


Abbildung 11: Ergebnisse der AAS-Messung der AAS-Proben der Ba, Ca und Sr Elutionskurve auf Sr- und DGA-Kartusche

Mit Sr-K., der Sr-Kartusche und DGA-K., der DGA-Kartusche.

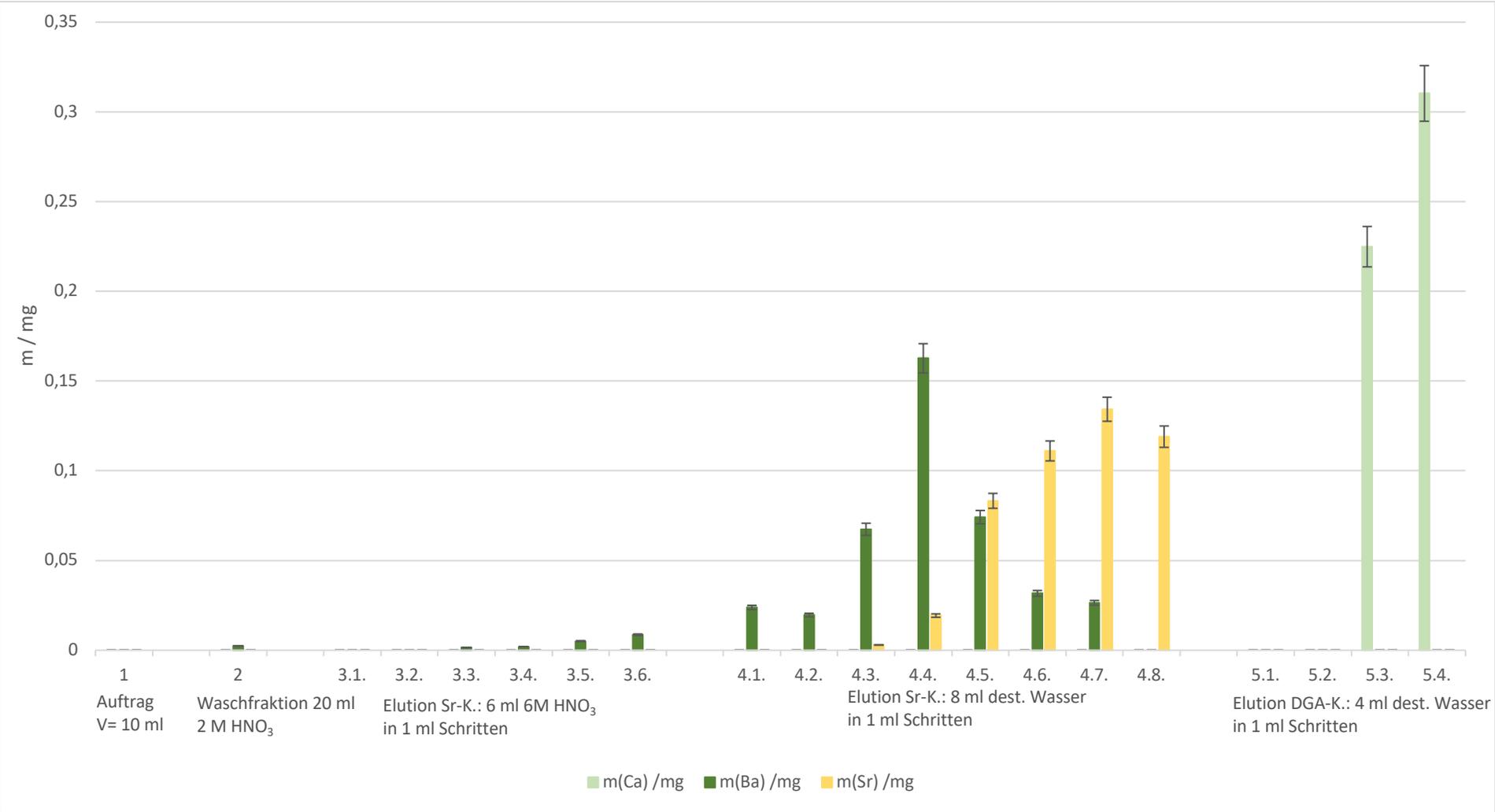


Abbildung 12: Ergebnisse der AAS-Messung der AAS-Proben der 2. Ba, Ca und Sr Elutionskurve auf Sr- und DGA-Kartusche

4.4.2.6. Ergebnisse der Ba- und Sr-Elutionskurve

Nachdem in den beiden vorangegangenen Elutionskurven die Trennung von Ba und Sr auf der Sr-Kartusche nicht vollständig funktionierte mit der angewendeten Methode wurde nun ein neuer Ansatz zur Trennung von Ba und Sr nur auf der Sr-Kartusche untersucht, um dann mit dem Ergebnis weiter an der kombinierten Methode zu arbeiten.

Der Ansatz bei dieser Elutionskurve war die Elution von Ba mit einem recht hohen Volumen an 8 M HNO₃ um eine vollständige Trennung von Ba und Sr zu erlangen. In Abbildung 13 sind die Ergebnisse der AAS-Messungen aufgetragen. Die gesamte zugegebene Menge an Ba wird mit der 8 M HNO₃ von der Sr-Kartusche eluiert. Ab einem Volumen von 14 ml 8 M HNO₃ lassen sich Spuren von Sr in der Elutionslösung messen. Daher sollte das Volumen nicht übermäßig höher liegen als 14-16 ml, um eine Elution von Sr von der Säule zu vermeiden. Die Sr-Fraktion zeigt keinerlei Spuren von Ba, also ist die Trennung der beiden Elemente vollständig gelungen.

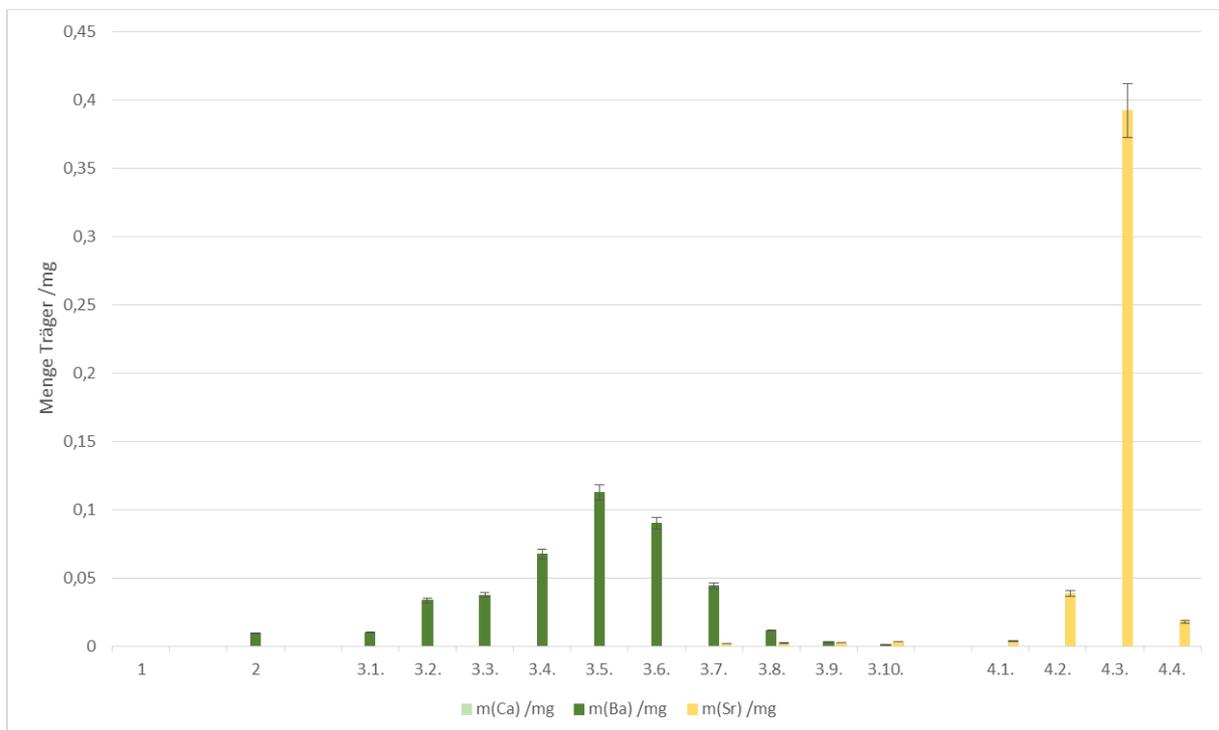


Abbildung 13: Ergebnisse der Ba und Sr- Elutionskurve auf der Sr-Kartusche.

Mit 1: Auftrag mit 10 ml, 2, der Waschfraktion mit 4 ml 2 M HNO₃, 3.X., der Ba-Elution mit 8 M HNO₃ in je 2 ml Schritten und 4.X., der Sr-Elution mit 8 ml destilliertem Wasser in je 2 ml Schritten.

4.4.2.7. Ergebnisse der dritten Elutionskurve von Ba, Ca und Sr

Um die Ergebnisse aus den letzten Experimenten noch einmal zu verifizieren, wurde eine weitere inaktive Trennung von Ba, Ca und Sr auf den zusammengesteckten Kartuschen durchgeführt. Die Anordnung der beiden Kartuschen war, wie auch davor in den Experimenten, dass die Sr-Kartusche auf die DGA-Kartusche gesteckt wurde. Dieses Mal wurden die Fraktionen nicht in Unterfraktionen aufgeteilt, sondern es wurden die gesamten Fraktionen mittels AAS-untersucht.

Wie in Abbildung 14 zu erkennen ist wurde die Trennung der drei Elemente mit diesem Aufbau vollständig durchgeführt. Die Ausbeuten der Träger betragen im Mittel $90 \pm 7,4 \%$.

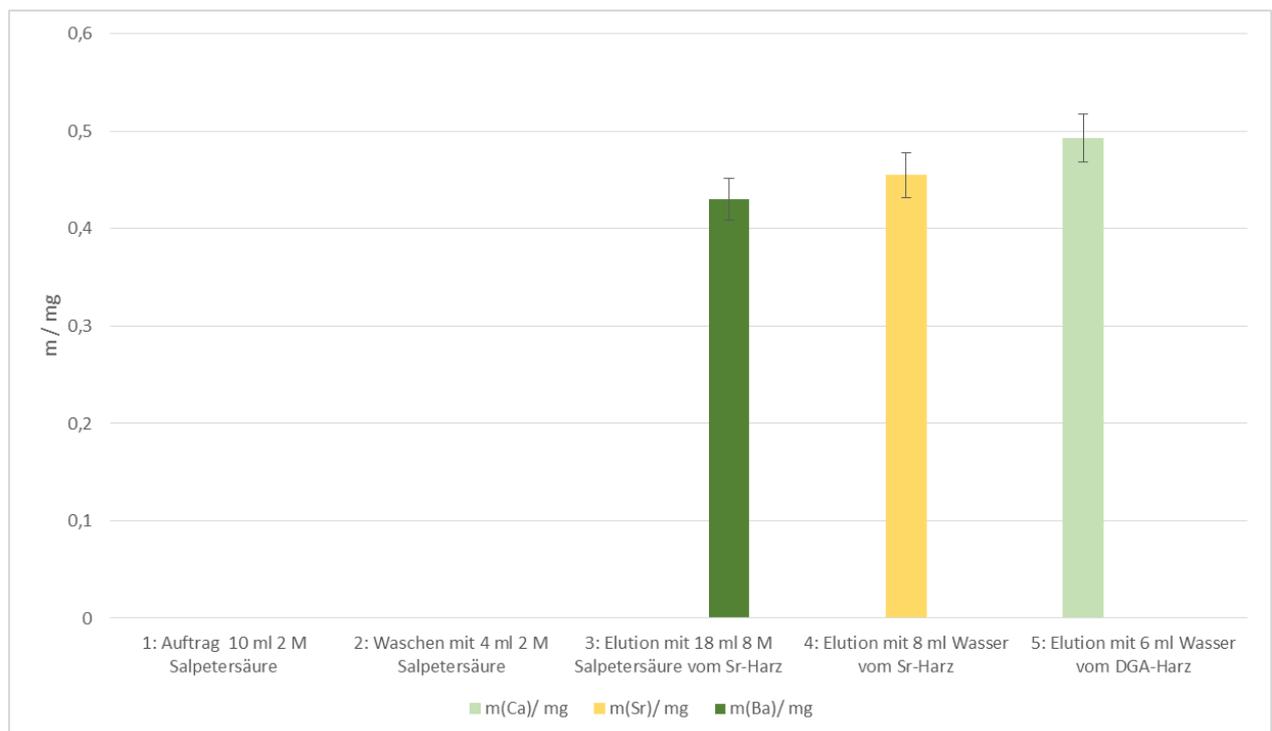


Abbildung 14: Ergebnisse der AAS-Messung der Trennung von Ba, Ca und Sr auf der Sr- und DGA-Kartusche.

4.4.2.8. Ergebnisse der Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y

Da die Trennung von den inaktiven Trägern mit dem entwickelten Aufbau funktioniert hat, wurde nun in diesem Experiment eine aktive Trennung von ^{90}Sr , ^{241}Pu , ^{242}Pu und ^{90}Y untersucht. Die Ergebnisse der AAS-Messung sind in Abbildung 15 aufgetragen. Im Gegensatz zu der vorherigen Trennung, in der

nur inaktive Träger eingesetzt wurden, sind hier die drei Elemente nicht sauber voneinander getrennt. Ba befindet sich zum größten Teil in der Auftrags- und Waschfraktion, nur lediglich um die 9 % des eingesetzten Ba befindet sich in der Ba-Fraktion. Sr befindet zwar zum größten Teil in der Sr-Fraktion, jedoch befindet sich in der Ba-Fraktion circa 9 % und in der Ca-Fraktion sogar circa 28 % des eingesetzten Sr. Ca hingegen konnte nur in der Ca-Fraktion gemessen werden. Ein Grund für das unterschiedliche Elutionsverhalten von Ba und Sr könnte auf die Redox-Chemikalien, Hydraziniumhydroxid oder NaNO_2 , zurückgeführt werden. Für den Einfluss der beiden Chemikalien auf das Verhalten von Ba und Sr auf der Sr-Kartusche wurden keine Literaturdaten gefunden.

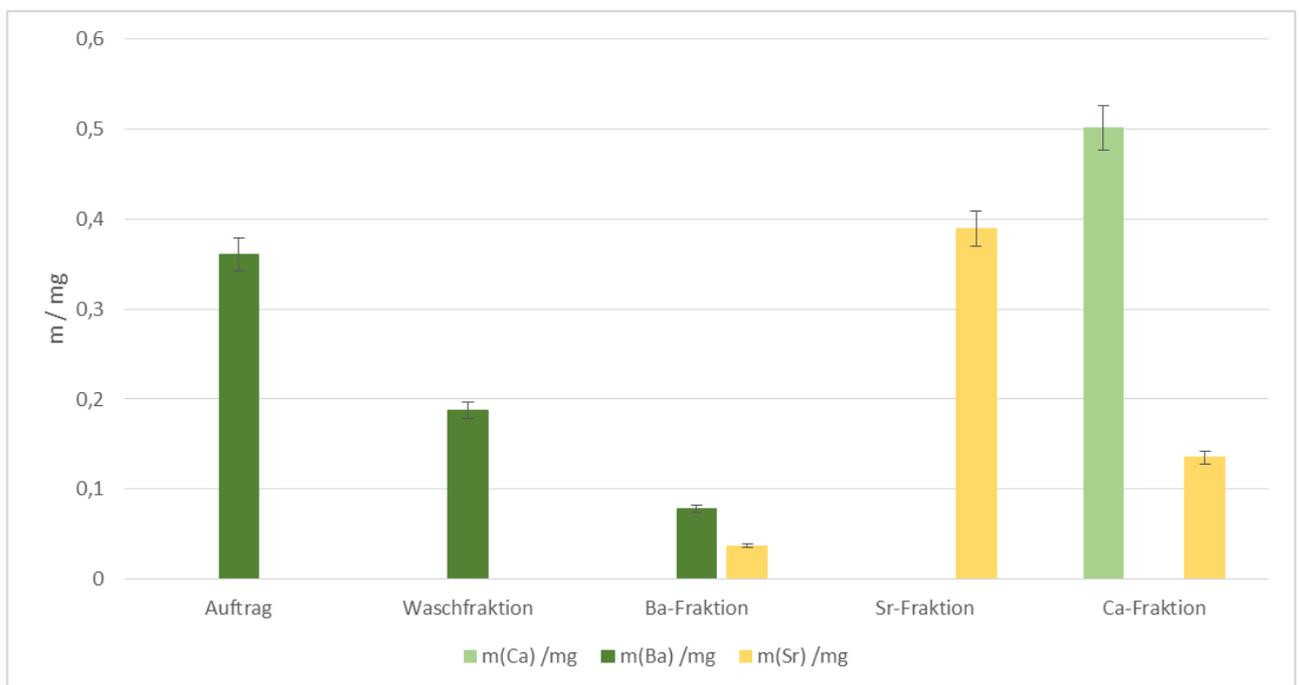


Abbildung 15: Ergebnisse der AAS-Messung der Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y auf der Sr- und DGA- Kartusche.

Die LSC-Messung des Sr-Tracers bestätigt die AAS-Messung. In der Sr-Fraktion konnte nur 2,1 Bq der 3,3 Bq, also nur rund 64 %, wiedergefunden werden. Aufgrund dessen wurde die Ca-Fraktion zusätzlich mit LSC gemessen. Die Messung ergab, dass sich in der Ca-Fraktion 0,6 Bq ^{90}Sr befinden. Um sicher zu gehen, dass sich kein ^{90}Sr mehr auf der Säule befindet wurde eine zweite Sr-Fraktion mit 3 ml destilliertem Wasser von der Sr-Kartusche eluiert und mittels einer LSC-Messung analysiert. Da in der zweiten Sr-Fraktion nur 0,1 Bq ^{90}Sr gemessen werden konnte, ist davon auszugehen, dass sich kein weiteres ^{90}Sr auf der Sr-Kartusche befindet.

Die alpha-Messung der ersten Plutonium-Fraktion ergab eine Ausbeute von $25 \pm 8 \%$. Daraufhin wurde eine zweite Plutonium-Fraktion mit nochmals 10 ml 0,5 M HCl-0,01 M NH_2OH eluiert. Die Ausbeute an

^{242}Pu lag hierbei nur bei $10 \pm 11 \%$. Die Ausbeute der dritten Plutonium-Fraktion lag bei $45 \pm 9 \%$. Da nicht davon ausgegangen werden konnte, dass sich nach einem Volumen von 40 ml noch weiteres Plutonium auf der DGA-Kartusche befindet und die Sr- und Ca-Fraktion keine ^{241}Pu im Spektrum zeigten, wurden nun die Auftragsfraktion und die Ba-Fraktion mittels alpha-Spektrometrie analysiert um festzustellen, ob Pu zum Teil mit eluiert wurde. Die alpha-Messungen ergaben, dass sich in der Ba-Fraktion keine Aktivität befindet. Hier wurde nur der Untergrund gemessen. In der Auftragsfraktion ließ sich ^{242}Pu messen, die Ausbeute lag bei $6 \pm 12 \%$.

Die LSC-Messungen der alpha-Quellen, also den Filtern, ergaben keine aussagekräftigen Ergebnisse, da die Aktivität der einzelnen Präparate zu niedrig war.

Da die Ergebnisse der Trennung nicht wirklich mit der vorher durchgeführten Trennung von Ba, Ca und Sr übereinstimmen und keine fachliche Erklärung gefunden werden konnte, sollte im nächsten Schritt nochmals die Trennung nur mit Trägern und ohne Aktivität durchgeführt werden.

4.4.2.9. Wiederholung der Trennung von Ba, Ca und Sr

Da die Ergebnisse der aktiven Trennung auf dem entwickelten Säulenaufbau einige Fragen aufgeworfen haben, wurde nochmals die inaktive Trennung mit den Trägerlösungen durchgeführt. Die Ergebnisse der AAS-Messung sind in Abbildung 16 dargestellt. Wenn man die Ergebnisse mit denen in Abbildung 14 vergleicht ist zu erkennen, dass die Wiederholung des Experiments die Ergebnisse aus dem vorherigen Experiment bestätigen.

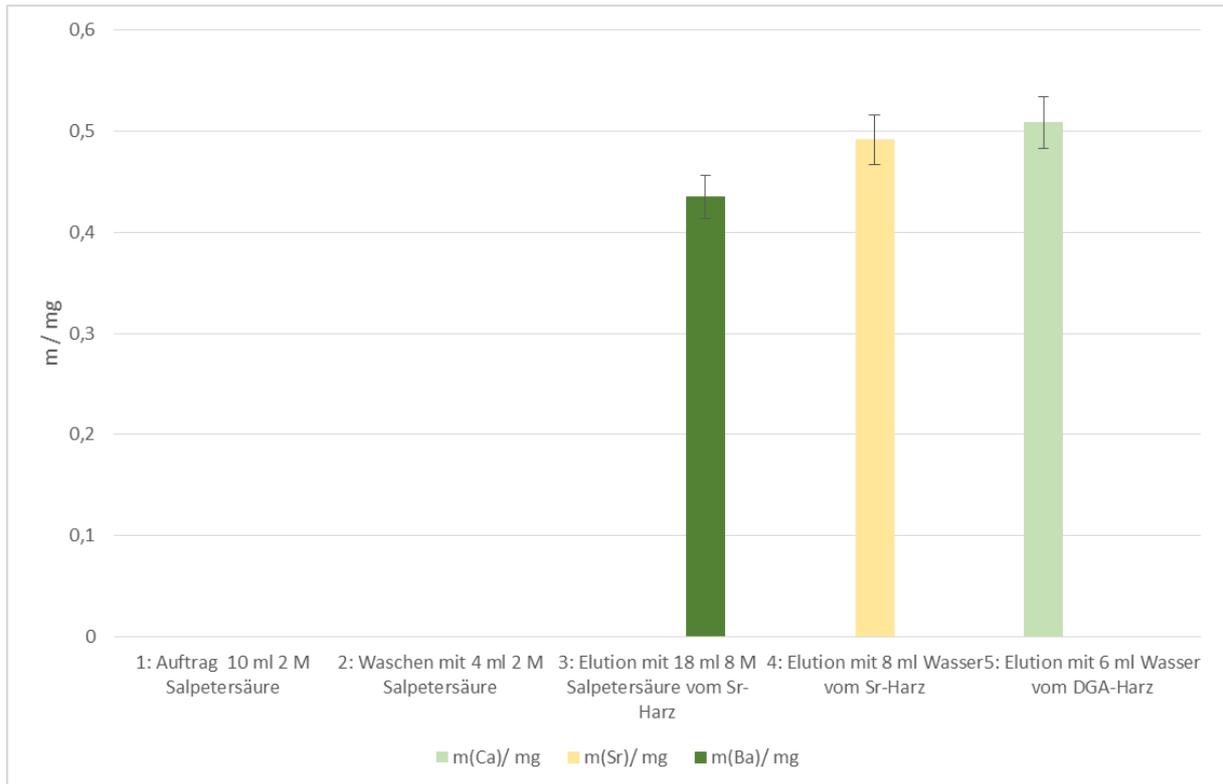


Abbildung 16: AAS-Ergebnisse der Wiederholung der Ba, Ca und Sr-Trennung auf Sr- und DGA-Kartusche.

4.4.2.10. Einfluss von Natriumnitrit und Hydraziniumhydroxid

Die AAS-Ergebnisse zu dem Einfluss von Hydraziniumhydroxid und NaNO_2 auf das Verhalten von Ba, Ca und Sr auf der Sr- und der DGA-Kartusche sind in Abbildung 17 und Abbildung 18 aufgetragen.

Es ist zu erkennen, dass sich das Retentionsverhalten von Barium auf der Sr-Kartusche durch die Zugabe von Hydraziniumhydroxid ändert. Ba wird nicht mehr vollständig auf der Sr-Kartusche gehalten, sondern es befindet sich zum Teil in der Auftrags- und der Waschlösung. Einen ähnlichen, aber nicht so starken Einfluss auf Ba hat auch die Zugabe von NaNO_2 .

Auf das Retentionsverhalten von Ca haben weder Hydraziniumhydroxid, noch NaNO_2 einen Einfluss.

Lediglich durch die Zugabe von Hydraziniumhydroxid wird das Retentionsverhalten von Sr auf der Sr- und der DGA-Kartusche beeinflusst. Sr wird nicht mehr vollständig auf der Sr-Kartusche zurückgehalten und eluiert zu einem Teil mit der Ba-Fraktion und ist auch durch das Waschen zu einem Teil auf die DGA-Kartusche eluiert worden und wurde somit teils in der Ca-Fraktion gefunden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass beide Chemikalien einen Einfluss auf die Trennung von Ba, Ca und Sr haben, wobei Hydraziniumhydroxid den größten Einfluss hat.

Entwicklung einer radioanalytischen Schnellmethoden

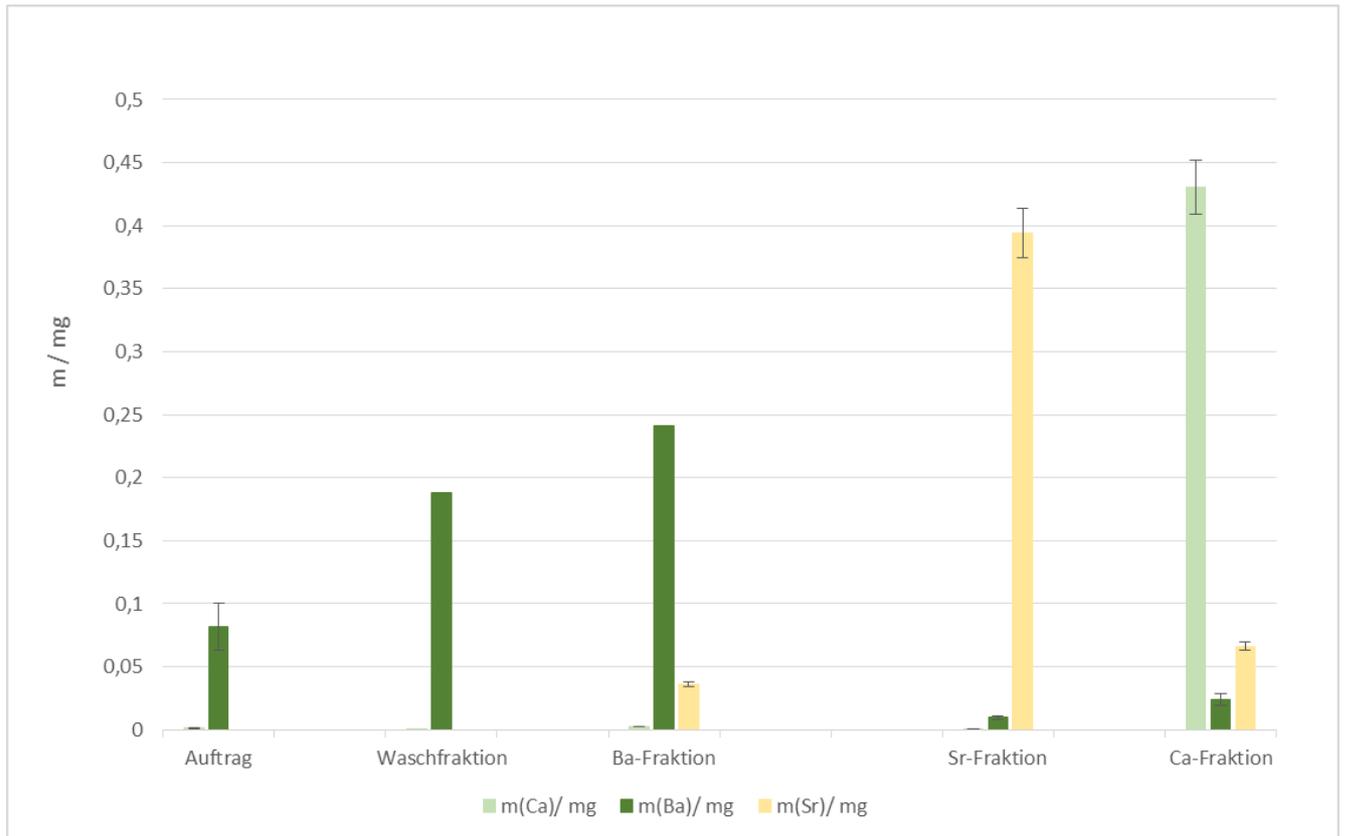


Abbildung 17: Einfluss von Hydraziniumhydroxid auf das Verhalten von Ba, Ca und Sr auf der Sr- und DGA-Kartusche.

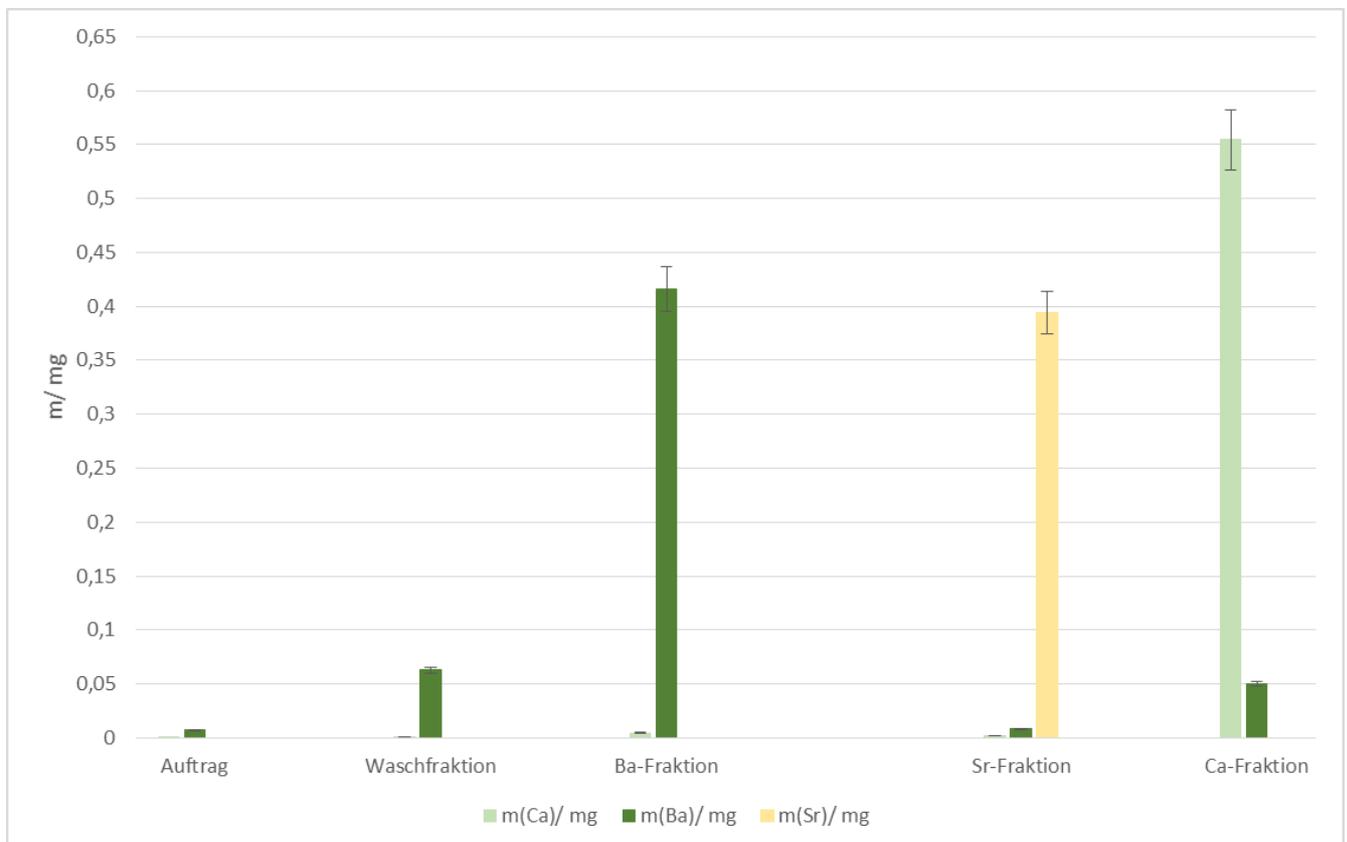


Abbildung 18: Einfluss von NaNO_2 auf das Verhalten von Ba, Ca und Sr auf der Sr- und DGA-Kartusche.

4.4.2.11. Ergebnisse der Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y auf der DGA- und Sr-Kartusche

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Messungen der Trennung nach dem Schema der Abbildung 5 diskutiert.

Die LSC-Messung von ^{90}Sr ergab eine Ausbeute von $97 \pm 9 \%$ und die chemische Ausbeute, die mittels AAS für Sr bestimmt wurde, liegt bei $92 \pm 5 \%$.

Bei der alpha-Messung der Plutonium-Fraktion wurde eine Ausbeute für ^{242}Pu von $55 \pm 7 \%$ gemessen. Die Analyse der AAS-Probe der Plutonium-Fraktion zeigte, dass sich Ca in der Plutonium-Fraktion befindet. Da sich in der Plutonium-Fraktion nicht nur Ca, sondern, falls man ^{241}Pu also Tracer einsetzte, auch ^{241}Am befindet sollte man im nächsten Schritt der Entwicklung der Methode noch einen Waschschrift mit destilliertem Wasser einfügen, um damit Ca und ^{241}Am vor der Pu-Fraktion von der Kartusche zu Eluieren.

4.4.2.12. Ergebnisse der Trennung von Ba, Ca und Sr 4 M HNO_3

In diesem Experiment wurde das Verhalten von den drei Erdalkalielelementen bei einer etwas höheren Salpetersäurekonzentration untersucht.

Die in Abbildung 19 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass Barium nicht auf der Kartusche zurückgehalten wird. Die geringe Menge, die in der Elution mit destilliertem Wasser von der DGA-Kartusche eluiert wurden, wäre mit hoher Wahrscheinlichkeit mit der Waschfraktion eluiert worden. Der Waschschrift wurde in diesem Experiment nicht durchgeführt, da er unbewusst in der Durchführung vergessen wurde.

Da Ca und Sr gemeinsam auf der DGA-Kartusche zurückgehalten und mit der gleichen Lösung von der DGA eluiert werden bietet diese Variante der Trennung für die zu entwickelnde Methode keinen Vorteil.

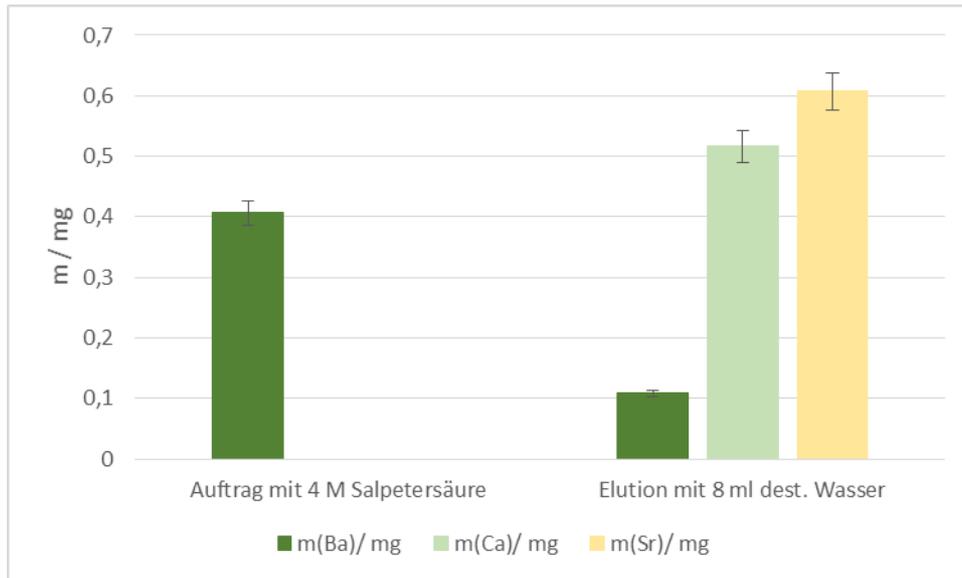


Abbildung 19: AAS-Ergebnisse der Trennung von Ba, Ca und Sr auf der DGA-Kartusche in 4 M HNO₃.

4.4.2.13. Ergebnisse der Wiederholung der Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y –DGA auf Sr-Kartusche

Da sich bei der ersten Trennung mit dem neuen Aufbau der Kartuschen herausstellte, dass Ca mit der Pu-Fraktion eluiert wird, wurde nun ein Waschschrift auf der DGA-Kartusche eingefügt, um mit destilliertem Wasser eine Ca-Fraktion zu eluieren. Das Schema der Trennung ist in Abbildung 6 und die Ergebnisse der AAS-Messung ist in Abbildung 20 dargestellt.

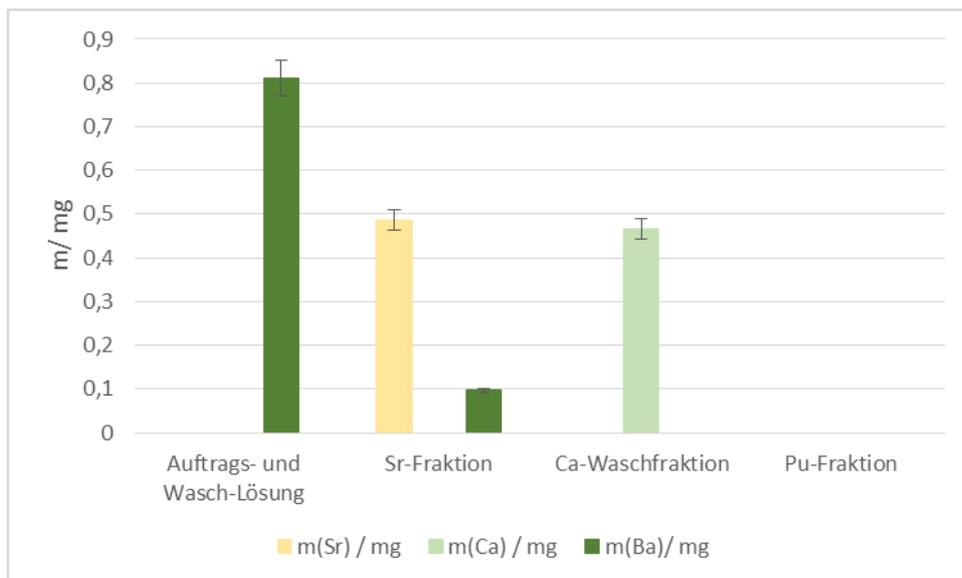


Abbildung 20: Ergebnisse der AAS-Messung der Trennung von Ba, Ca, Sr und Pu auf der DGA- und Sr-Kartusche.

Die Ergebnisse der AAS-Messung zeigen, dass der Ca-Waschschrift erfolgreich war und man kein Calcium mehr in der Pu-Fraktion messen konnte. Jedoch konnte in der Sr-Fraktion circa 13 % des eingesetzten Ba gemessen werden, daher sollte man einen Waschschrift einfügen, um mit 8 M HNO₃ den Teil an Ba, der noch auf der Sr-Kartusche zurückgehalten wird zu eluieren.

Von den eingesetzten 3,04 Bq ⁹⁰Sr konnten mittels LSC 2,95 Bq, also circa 95 %, gemessen werden. Die alpha-Messung der Pu-Fraktion ergab eine Ausbeute für ²⁴²Pu von 66 ± 7 %.

4.4.2.14. Ergebnisse der 2. Wiederholung der Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y –DGA auf Sr-Kartusche

Nachdem die letzten beiden radiochemischen Trennungen auf der DGA- und Sr-Kartusche sehr vielversprechende Ergebnisse geliefert haben, wurde nun in der zweiten Wiederholung noch ein weiterer Elutionsschritt eingebaut um die Sr-Fraktion von den Ba-Resten zu befreien. Dazu wurde ein Ba-Waschschrift mit 8 ml 8 M HNO₃, wie in Abbildung 7 zu sehen, vor der Sr-Fraktion eingefügt.

Die AAS-Ergebnisse, siehe Abbildung 21 zeigen, dass durch den eingefügten Ba-Waschschrift deutlich weniger Ba in der Sr-Fraktion befindet. Auch die Ergebnisse der LSC-Messung von ⁹⁰Sr und die alpha-Messung von ²⁴²Pu liegen mit einer Aktivität von 2,75 Bq ⁹⁰Sr und einer Ausbeute von 75 ± 7 % im gleichen Rahmen, wie bei den beiden Trennungen zuvor mit dem gleichen Aufbau.

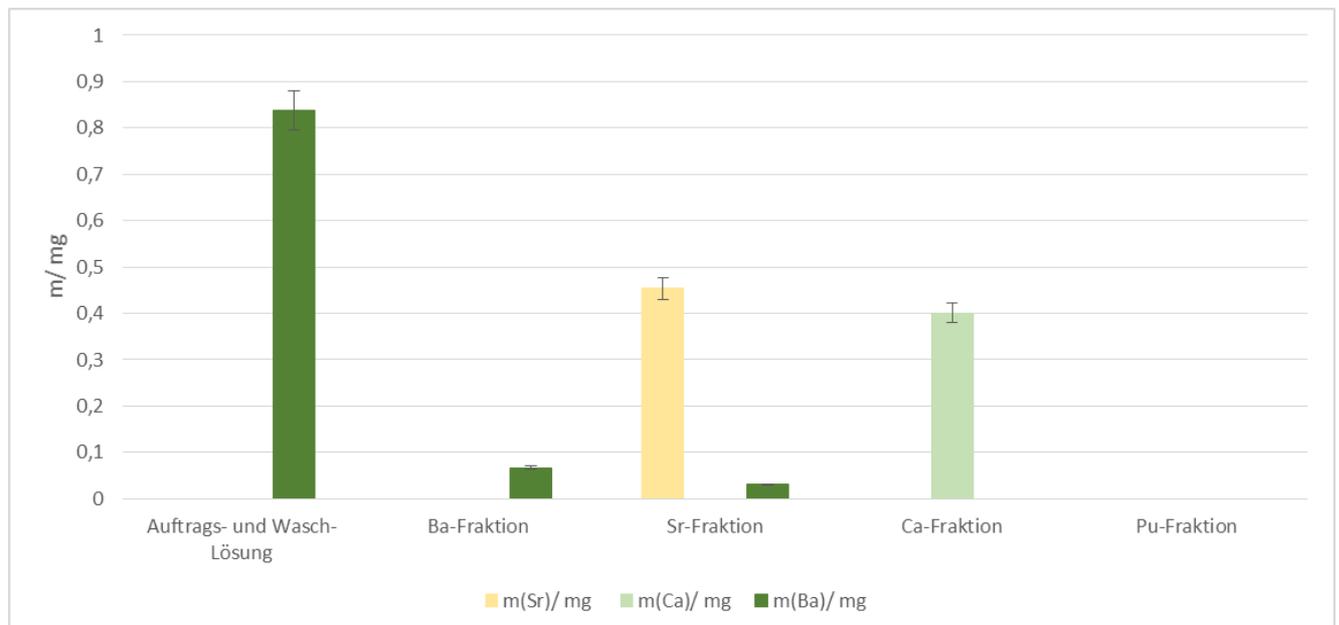


Abbildung 21: AAS-Ergebnisse der Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y auf der DGA- und Sr-Kartusche.

4.4.2.15. Ba²⁺-Kapazität

In Abbildung 22 ist die aufgetragene Menge an Ba auf der Kartusche gegen die Menge an Ba in der Elutionslösung aufgetragen. Wie anhand der Abbildung zu erkennen ist, findet man erst nach circa 10 mg Ba auf der Sr-Kartusche die ersten Spuren an Ba in der Elutionslösung. Da nicht der exakte Wert für die Ba-Kapazität für die weiteren Experimente benötigt wurde, sondern nur ein grober Richtwert wurde die Kapazität von Ba auf circa 10 mg berücksichtigt.

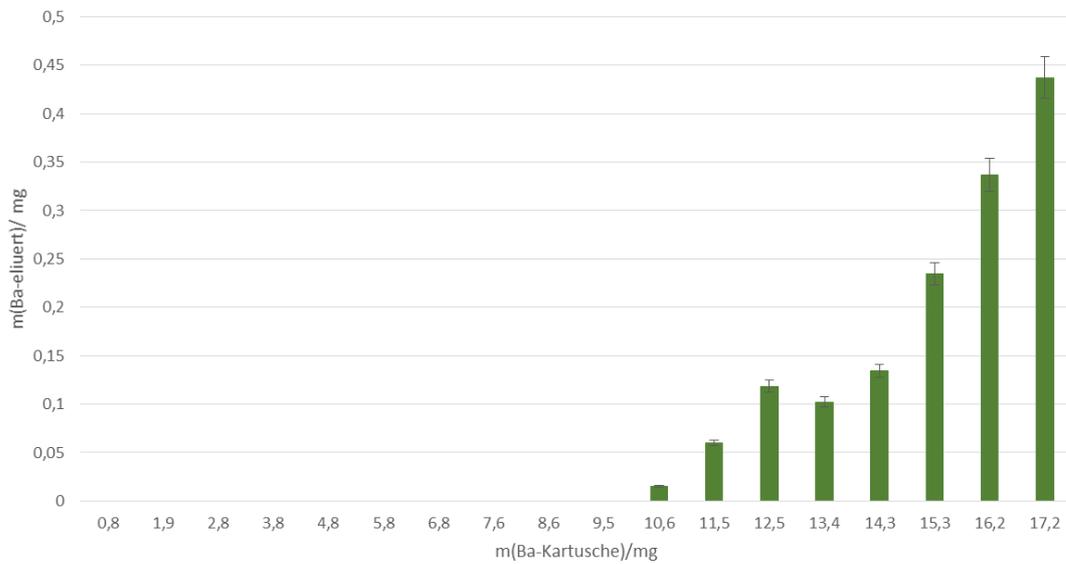


Abbildung 22: Ergebnisse der AAS-Messung der Proben der Ba-Kapazitätsbestimmung auf der Sr-Kartusche.

4.4.3. Allgemeine Vorversuche

4.4.3.1. Qualitätssicherungsmessungen (QS)

4.4.3.1.1. Ergebnisse der Mikromitfällung der Pu-Standards

Zur Qualitätssicherung der Methode und um die zu erwartenden Verluste wurde eine Mikromitfällung der ^{242}Pu Tracerlösung und der ^{241}Pu -Tracerlösung durchgeführt. Dazu wurde eine Blindprobe, das heißt eine Probe ohne Aktivität, eine Probe mit dem Tracer ^{242}Pu und eine mit den beiden Tracern ^{242}Pu und ^{241}Pu untersucht. Die Ergebnisse der alpha-Messung ergaben für ^{242}Pu jeweils eine Ausbeute von $77 \pm 7 \%$. Die LSC-Messung von ^{241}Pu ergab eine Ausbeute von $89 \pm 8 \%$. Vermutlich könnte der Unterschied in den Ausbeuten daran liegen, dass ein Teil des alpha-strahlenden Pu auf der alpha-Quelle zum Teil durch Selbstabsorption absorbiert wird und deswegen eine geringere Aktivität und somit auch Ausbeute gemessen wird.

4.4.3.1.2. LSC-Messung des ^{241}Pu -Standards

Um eine Auswertungsdatei für das ^{241}Pu -LSC-Spektrums anzufertigen wurde die Tracerlösung direkt in einem LSC-Vial gegeben und mit LSC-Cocktail versetzt und mit den entsprechenden Einstellungen nach Tabelle 14 gemessen. Diese Messung diente für alle weitere ^{241}Pu -LSC-Messung als Referenzwert für die Auswertung mittels eines Excel-Makro-Programm, welches analog zu dem von ^{90}Sr programmiert wurde.

Configuration	Alpha/Beta
Coincidence bias	Low
PSA	90

Tabelle 14: Einstellungen für die LSC-Messungen von ^{241}Pu .

4.4.3.2. Ergebnisse der Optimierung der Mikromitfällung

Nach eingehender Literaturrecherche wurde in diesem Experiment eine Optimierung der Mikromitfällung durchgeführt. Die Ergebnisse der verschiedenen Ansätze sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die Ausbeute der Ansätze A, B und C von ^{242}Pu bei circa 80 % liegen. Die Ausbeute des Ansatzes C zeigt die höchste Ausbeute.

Ansatz	Ausbeute (^{242}Pu) / %
A	83 ± 7
B	78 ± 7
C	89 ± 7
D	77 ± 7

Tabelle 15: Ergebnisse der Optimierung der Mikromitfällung von ^{242}Pu .

Als Fazit kann man für die Entwicklung der Schnellmethode Ansatz C wählen, da dieser im Hinblick auf den Zeitfaktor und die Ausbeute am besten geeignet ist als Mikromitfällungs-Methode.

4.5. Fazit

Die radiochemische Trennung von Radiostrontium und den Plutonium-Isotopen und die Aufreinigung von störenden Interferenzen, wie Ba und Ca, konnte mit dem in Abbildung 7 dargestellten Schema erfolgreich umgesetzt werden.

Die Mikromitfällung konnte in Hinblick auf die Dauer optimiert werden, da ein anderer Ansatz aus der Literatur angewandt wurde.

Im nächsten Schritt dieser Arbeit wird die in diesem Abschnitt entwickelte Schnellmethode zur Bestimmung von Radiostrontium und Plutonium-Isotopen an gespickten Lebensmitteln getestet.

5. Schnellmethode zur Bestimmung von Radiostrontium und Plutonium-Isotope in Lebensmitteln

5.1. Einleitung

Nach der Entwicklung einer Schnellmethode zur Bestimmung von Radiostrontium und Plutonium-Isotopen sollte in nächsten Schritt die entwickelte Schnellmethode an gespickten Lebensmittelproben getestet werden. Dabei stand besonders im Fokus, inwiefern man mit einer standardisierten Probenvorbereitung jegliche Lebensmittel, unabhängig von ihrem Kohlenhydrat-, Fett- oder Proteingehalt, aufschließen und untersuchen kann. Dazu wurde eine breite Vielfalt von Lebensmitteln untersucht. Zum einen wurden Gemüse, Obst und Wildbret untersucht, welche im Falle eines radiologischen Ereignisses Indikatoren für eine Kontamination der Umwelt sein können. Zudem wurden aber auch in Hinblick auf Anwendung der Methode für terroristische Anschläge, fertig zubereitete Lebensmittel ausgewählt. Die untersuchten Lebensmittel und die dazugehörigen Fett-, Kohlenhydrat- und Proteingehalte sind in Tabelle 1 aufgelistet.

	Fett / %	Kohlenhydrate / %	Protein / %
Salat	0,2	2	0,9
Wildschweinbret	8,3	-	21
Trauben	0,3	15,4	1
Müsli	10,4	11,1	11
Nudelauflauf	12,6	n. b.	9
Haselnusscreme	30,9	56,3	6,3
Milch	3,6	5	3,3

Tabelle 16: Fett-, Kohlenhydrat- und Proteingehalt in Prozent der untersuchten Lebensmittelproben [11].

5.2. Experimenteller Teil

5.2.1. Probenvorbereitung

Im ersten Schritt wurden die Proben zerkleinert und homogenisiert. Anschließend wurde von den Lebensmittelproben je 1 g Probe, bzw. von flüssigen Lebensmittel und Emulsionen je 5 ml, in jeweils eines der 12 Mikrowellengefäße der CEM 6 Mikrowelle abgewogen. In eines der 12 Mikrowellengefäße wurde zusätzlich zu der Probe Träger und Tracer nach Tabelle 17 zugegeben.

Träger / Tracer	V / ml	c / Bq g ⁻¹ bzw. mg ml ⁻¹
Sr ²⁺ -Trägerlösung	0,5	1
Ba ²⁺ -Trägerlösung	0,5	1
Ca ²⁺ -Trägerlösung	0,5	1
⁹⁰ Sr-Tracer	0,5	3,0
²⁴² Pu-Tracer	0,05	1
²⁴¹ Pu-Tracer	0,5	1,97

Tabelle 17: Zugabe an Tracern und Trägern für rein gespikte Proben.

Dann wurde in jedes Mikrowellengefäß je 2 ml H₂O₂ (30 %) und 5 ml konzentrierte HNO₃ (65 %) zugegeben. 15 Minuten nach der Zugabe wurden die Mikrowellengefäße verschlossen und in der Mikrowelle mit dem Mikrowellenprogramm Programm 3 aufgeschlossen.

Nach dem Aufschluss wurden die Mikrowellengefäße geöffnet und die Proben wurden in einem Becherglas vereinigt. Die Mikrowellengefäße wurden mit wenigen ml destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde von jeder Probe ein Aliquot von 0,5 ml entnommen. Dieses Aliquot wurde dann mittels AAS auf den Ba-, Ca- und Sr-Gehalt untersucht, um die Anfangskonzentration der verschiedenen Lebensmitteln zu bestimmen und somit am Ende die Ausbeute an Sr und den Gehalt an Ba und Ca zu berechnen.

5.2.2. Vorbereitung zur radiochemischen Trennung

Die Proben wurden nach dem Mikrowellenaufschluss zunächst bis zur Trockenheit eingengt und dann mit 10 ml 6 M HNO₃ aufgenommen. Anschließend wurde der Oxidationszustand von Plutonium auf +IV eingestellt. Dazu wurde zu den Proben 1,5 ml Hydraziniumhydroxid zugegeben und anschließend

Schnellmethode zur Bestimmung von Radiostrontium und Plutonium-Isotope in Lebensmitteln

wurden die Proben unter Rühren für circa 5 Minuten bei 100 Grad auf der Heizplatte erhitzt. Nach Abkühlung der Proben es wurde vorsichtig 1 g Natriumnitrit unter Rühren zugesetzt. und vorsichtig auf 80 °C für 5 Minuten auf einer Heizplatte erhitzt. Nachdem die Probe handwarm abgekühlt war wurde mit dem nächsten Schritt weiterverfahren.

5.2.3. Fettiltration

Je nach Probenmatrix trat nach der Oxidationszustandseinstellung ein Niederschlag auf, bzw. es bildeten sich Fetttröpfchen. Dieser bzw. diese wurden dann durch Filtrieren der Probe mit einem 0,45 µm Cellulose Nitratfilter entfernt. Das Becherglas, in dem sich die Probe befand wurde mit wenigen ml 6 M HNO₃ gewaschen. Die filtrierte Lösung wurde weiter für die radiochemische Trennung verwendet.

5.2.4. Radiochemische Trennung

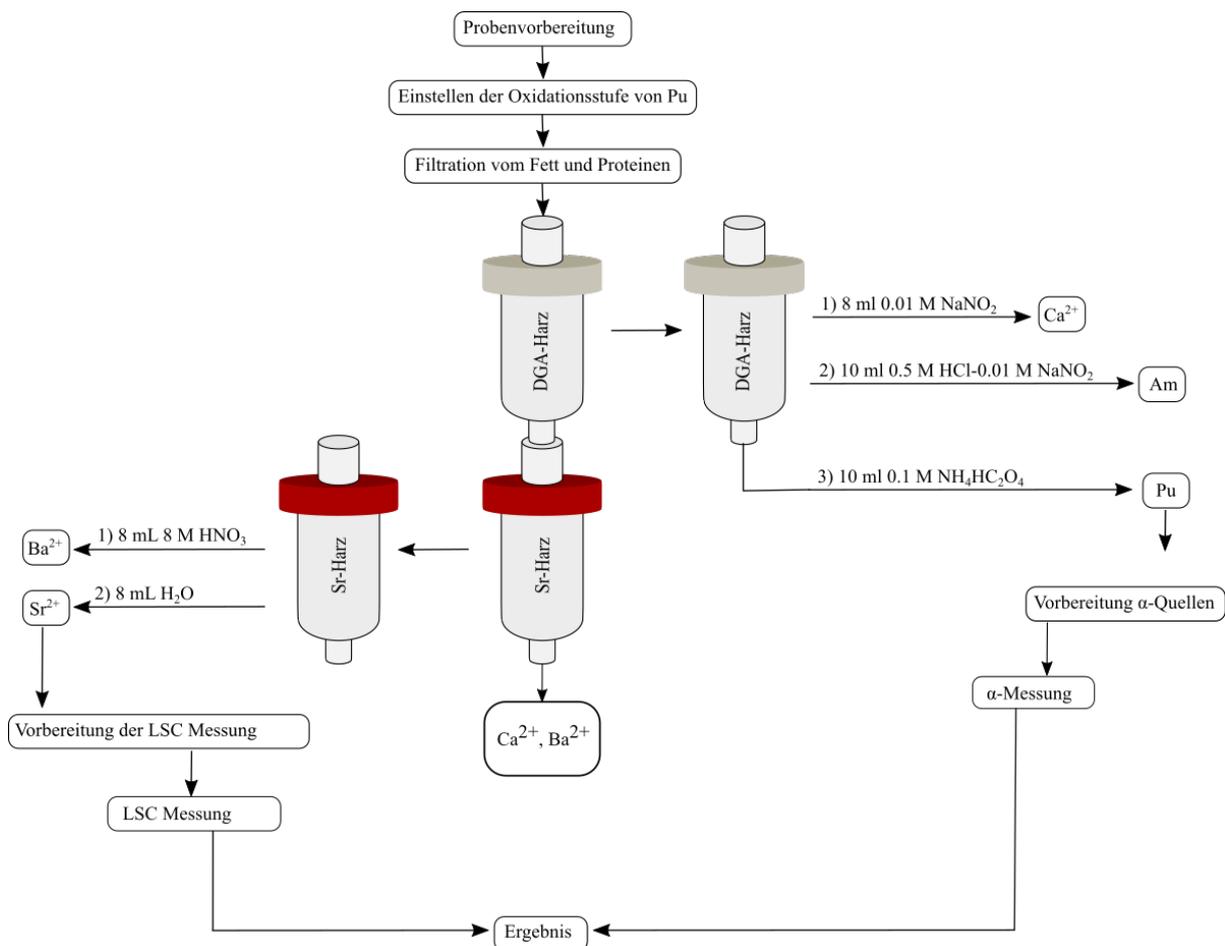


Abbildung 23: Schema der Schnellmethode.

Nachdem die Kartuschen vorkonditioniert wurden, wurden die Probenlösungen mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 ml min^{-1} aufgegeben. Im nächsten Schritt wurden die beiden Kartuschen eine Position weiter versetzt mit 6 ml 6 M HNO_3 gewaschen. Dann wurden die beiden Kartuschen getrennt und nach Abbildung 23 entsprechend weiterverfahren. Von der Sr-Kartusche wurde zunächst mit 8 ml 8 M HNO_3 die Barium-Fraktion eluiert und anschließend mit 8 ml destilliertem Wasser die Strontium-Fraktion eluiert. Simultan wurde von der DGA-Kartusche mit 8 ml 0,01 M NaNO_2 -Lösung die Calcium-Fraktion, dann mit 10 ml 0,5 M HCl -0,01 M NaNO_2 -Lösung die Americium-Fraktion und zum Schluss mit 10 ml 0,1 M Oxalsäure die Plutonium-Fraktion eluiert.

Alle Fraktionen wurden gewogen und anschließend wurde von allen Fraktionen nach Tabelle 18 eine AAS-Probe entnommen.

Fraktion	V (AAS-Probe) / ml	V (1 M HNO_3) / ml
Calcium-Fraktion	0,2	9,8
Barium-Fraktion	0,5	9,5
Americium-Fraktion	0,5	9,5
Auftrag	0,5	9,5
Wasch-Fraktion	1	9
Plutonium-Fraktion	0,5	9,5
Strontium-Fraktion	0,5	9,5

Tabelle 18: AAS-Probennahme der Fraktionen.

5.2.5. Vorbereitung der LSC- und α - Messungen

Die Strontium-Fraktion wurde nachdem eine AAS-Probe entnommen wurde mit circa 15 ml des Ultima Gold AB LSC-Cocktails von Perkin Elmer versetzt und für eine Stunde im Quantulus 1220 gemessen.

Für die α -Messung der Plutonium- und der Americium-Fraktion wurden die alpha-Quellen mittels Mikromitfällung hergestellt. Dazu wurde je 50 μl der Cernitrat- Lösung und 1 ml konzentrierte HF zu den Fraktionen zugegeben. Nach 15 Minuten wurden die Fraktionen über 0,1 μm Polypropylen-Filter filtriert. Diese wurden vor der Filtration mit 1 ml Ethanol befeuchtet. Dann wurden in circa 1 ml Schritten die Plutonium bzw. die Americium Fraktion filtriert, mit je 1,5 ml destilliertem Wasser und abschließend mit 1,5 ml Ethanol gewaschen. Die Filter wurden anschließend kurz getrocknet und im α -Spektrometer für 3 Stunden gemessen.

5.2.6. Vorbereitung der AAS-Messung

Nachdem jeweils ein Aliquot der Proben für die AAS-Messung entnommen wurde, wurden die Proben mit 1 M HNO₃ auf ein Gesamtvolumen von 10 ml aufgefüllt, siehe Tabelle 18, und gewogen. Zusätzlich wurde zu jeder Probe noch 10 µl Ionisationspuffer zugegeben.

Die restliche Vorgehensweise der AAS-Messung wurde analog zu der im Abschnitt 3.2 beschriebenen Prozedur durchgeführt.

5.3. Ergebnisse und Diskussion

Zunächst wurde die Methode mit einfachen Matrices, wie Salat, Trauben oder Wildschweinbret durchgeführt.

Nachdem die Analyse dieser Lebensmittel mit der entwickelten Schnellmethode zufriedenstellende Ergebnisse lieferten wurden komplexere Matrices untersucht. Dabei ist bei der Analyse von Lebensmittel mit einem höheren Fettgehalt, wie z.B. Müsli, ein Niederschlag oder Fettröpfchen nach der Einstellung des Oxidationszustandes aufgetreten. Dieser bzw. diese wurden entsprechend filtriert.

Als anspruchsvollste Matrix hat sich aus den analysierten Proben die Haselnusscreme herausgestellt. Aufgrund des hohen Fett und Kohlenhydrat-Gehalts hat sich während des Mikrowellenaufschlusses ein sehr hoher Druck aufgebaut. Aufgrund dessen wurde in diesem Fall der Aufschluss etwas angepasst, indem die Temperatur auf 150 °C gesenkt wurde und die Zeit des Aufschlusses um 5 Minuten verlängert wurde.

Die Ergebnisse der alpha-Messungen von ^{242}Pu und der AAS-Messung von Sr^{2+} sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Die Ausbeute von Sr^{2+} , ^{242}Pu und ^{241}Am liegt im Mittel bei 95 %, 70 % und 75 %. Die geringe Ausbeute von ^{242}Pu bei der Analyse von Trauben ist dadurch zu erklären, dass während der Analyse ein Teil der Plutonium-Fraktion verloren ging.

Probe	m / g	Ausbeute (Sr^{2+}) / % ^a	Ausbeute(^{242}Pu) / %	Ausbeute(^{241}Am) / %
Salat (2)	11,1 ± 0,5	99 ± 5	81 ± 8	65 ± 7
Wildschweinbret	10,8 ± 05	98 ± 4	70 ± 8	74 ± 7
Trauben	11,2 ± 0,6	94 ± 4	54 ± 8	53 ± 7
Müsli	10,9 ± 0,5	98 ± 5	75 ± 7	64 ± 7
Nudelauflauf	11,1 ± 0,5	94 ± 5	66 ± 8	84 ± 7
Haselnusscreme (3)	10,9 ± 0,5	96 ± 5	82 ± 7	-
Milch	52,6 ± 3	98 ± 7	84 ± 7	97 ± 7

Tabelle 19: Ergebnisse der Sr- und Pu Ausbeute, der mit der entwickelten Schnellmethode untersuchten Lebensmitteln (in Klammern die Anzahl an Replikaten). ^aDie maximale Ausbeute überschreitet 100 % nicht.

Durch die AAS Bestimmung der einzelnen Fraktionen wurden die stabilen Isotope von Ba, Ca und Sr gemessen um zum einen die chemische Ausbeute von Sr zu bestimmen und zum anderen um die Trennung der drei Erdalkalielemente zu überwachen. Exemplarisch sind in Abbildung 24 die Ergebnisse der AAS-Messung der Wildschweinbret Probe dargestellt. Der Großteil des Ba und Ca wird nicht auf

Schnellmethode zur Bestimmung von Radiostrontium und Plutonium-Isotope in Lebensmitteln

den Kartuschen zurückgehalten und findet sich in der Auftrags- und Wasch-Lösung wieder. Ein kleiner Teil des Ba und Ca wird auf der Sr-Kartusche zurückgehalten und wird mit der 8 M HNO₃ Lösung der Barium-Fraktion von der Kartusche eluiert. Der restliche Teil des Ca wird auf der DGA-Kartusche zurückgehalten und mit der Ca-Fraktion eluiert. In der Pu- und Sr-Fraktion lassen sich keine Spuren von Ba und Ca finden. Sr findet sich nur in der Sr-Fraktion zu circa 95 % wieder.

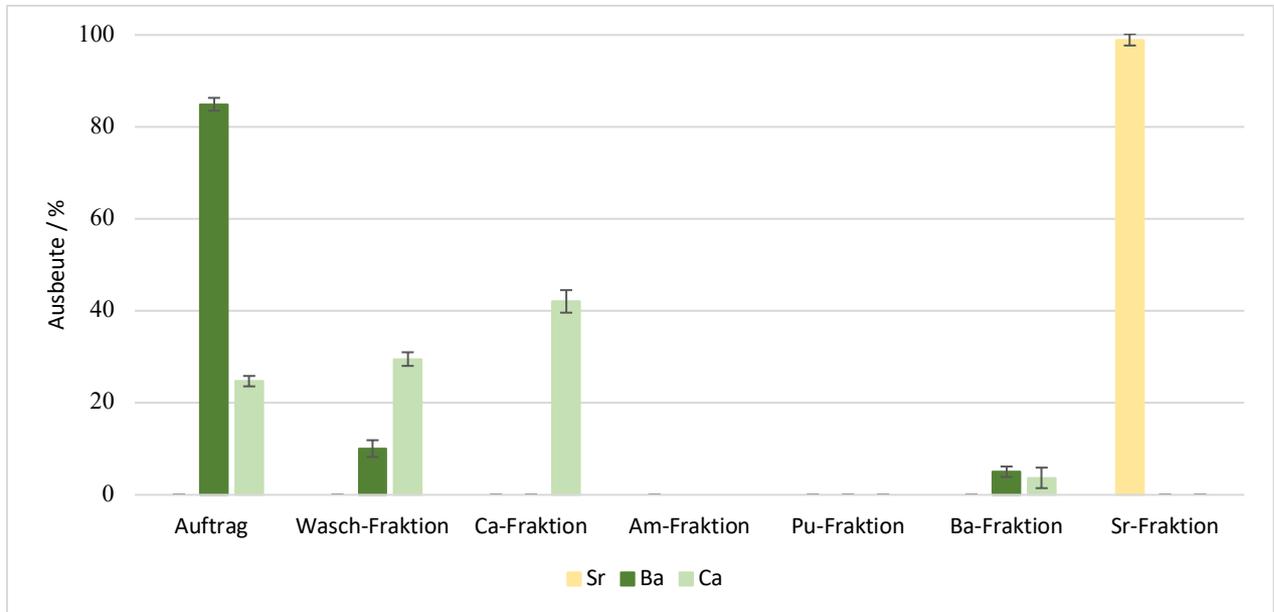


Abbildung 24: Ergebnisse der AAS-Messung der Wildschweinbretprobe.

Bei der Auswertung der alpha-Spektren der Plutonium-Fraktion der Haselnusscreme-Proben sind in Spuren von Thorium- und Radium-Isotope zu beobachten. Diese sind Teil der natürlichen ²³⁸U- und ²³²Th-Zerfallsreihen. In Abbildung 25 ist eines der alpha-Spektren der Plutonium-Fraktion der Haselnusscreme-Probe aufgetragen. Dies kann zu Interferenzen führen, wenn die Probe sowohl ^{239/240}Pu als auch ²³⁸Pu enthält. Eine Trennung von Plutonium- und Thorium ist notwendig im Hinblick auf die Anwendung dieser Methode in einem Ereignisfall, in dem Thorium und Plutonium-Isotope auftreten können.

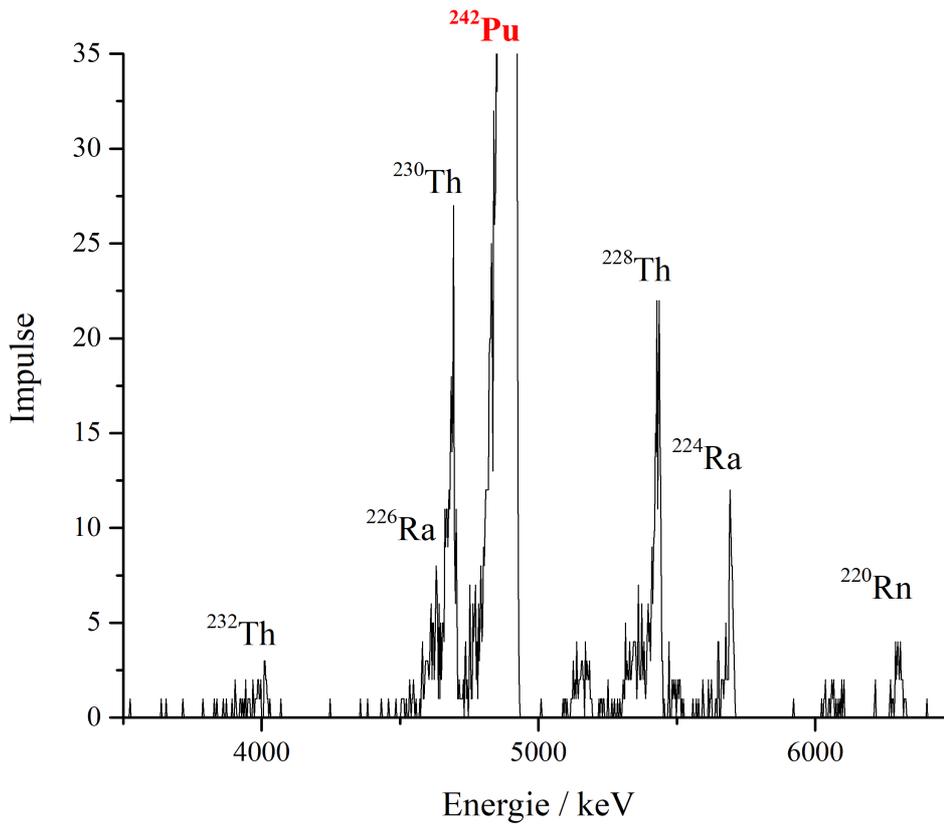


Abbildung 25: Alpha-Spektrum der Plutonium-Fraktion der Haselnusscreme-Probe.

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist es die Analyse so schnell wie möglich durchzuführen. Dabei wurde versucht zum einen durch den Mikrowellenaufschluss, sowie durch den Einsatz einer Vakuumbox zur radiochemischen Trennung die benötigte Zeit zu reduzieren. Die Zeitintervalle, die für jeden einzelnen Schritt benötigt wurden sind in Abbildung 25 dargestellt. Die simultane Bestimmung von Radiostrontium, Plutonium- und Americium-Isotopen in Lebensmitteln kann innerhalb von 11 Stunden, also innerhalb von einem Tag realisiert werden. Aufgrund der kürzeren Messzeit für die LSC-Messung kann das Ergebnis für Radiostrontium sogar schon nach 7 Stunden berichtet werden.

Schnellmethode zur Bestimmung von Radiostrontium und Plutonium-Isotope in Lebensmittel

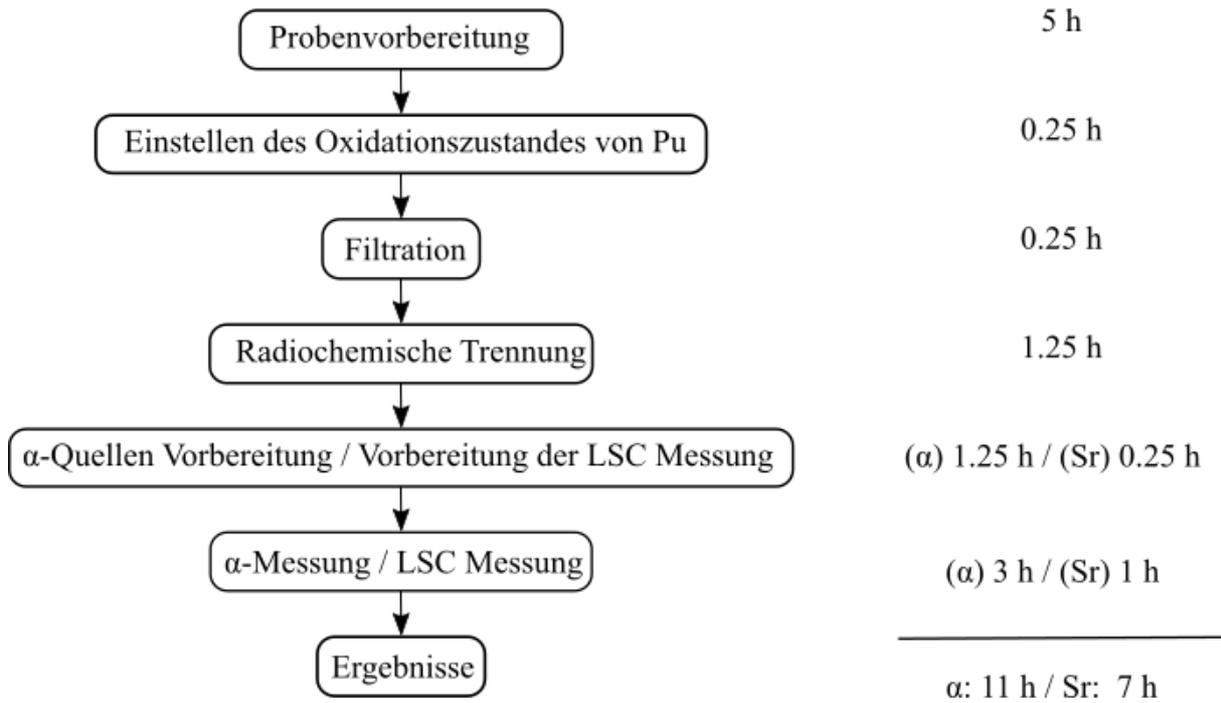


Abbildung 26: Benötigte Zeit für die Bestimmung von Radiostrontium, Plutonium und Americium -Isotope in Lebensmittelproben.

Zur Überprüfung der entwickelten Schnellmethode wurde an dem Ringversuch Rohmilch des Max-Rubner Instituts teilgenommen. Dabei wurden zwei Replikate mit der Standardmethode analysiert (Milch1 und Milch2) und eines mit der entwickelten Schnellmethode (Milch3), um diese vergleichen zu können. In diesem Experiment wurde nicht nur die Aktivität von ^{90}Sr , sondern auch die Aktivität von ^{89}Sr bestimmt.

Die ermittelten Aktivitäten und die Sollwerte sind in Tabelle 20 aufgelistet. Die mit der entwickelten Schnellmethode erhaltenen Ergebnisse für die Aktivität von ^{89}Sr und ^{90}Sr decken sich mit den Ergebnissen des Standardverfahrens.

Probe	A (^{89}Sr) / Bq l ⁻¹	A (^{90}Sr) / Bq l ⁻¹
Milch1	19,5 ± 0,1	5,5 ± 0,03
Milch2	19,2 ± 0,1	5,2 ± 0,03
Milch3	19,4 ± 0,1	5,4 ± 0,03
Mittelwert	19,4 ± 0,1	5,4 ± 0,12
Sollwert	18,0 ± 0,6	6,0 ± 0,4

Tabelle 20: Ergebnisse der LSC-Messung der Sr-Fractionen des Ringversuchs Rohmilch.

Zur Auswertung wurde der z- und der ζ-score nach Formel (1) und (2) mit \bar{x}_i dem Mittelwert des jeweiligen Datensatzes, \bar{x}^* Gesamtmittelwert und s^* der Standardabweichung und $u(x)$, der jeweiligen Unsicherheit betrachtet.

$$z_i = \frac{(\bar{x}_i - \bar{x}^*)}{s^*} \quad 23$$

$$\zeta_i = \frac{(\bar{x}_i - \bar{x}^*)}{\sqrt{u(\bar{x}_i)^2 + u(\bar{x}^*)^2}} \quad 24$$

In Tabelle 21 sind die von dem Veranstalter mitgeteilten Ergebnisse des Ringversuchs für unser Labor zusammengefasst. Gemäß der DIN 17043:2010 [38] sind die z- sowie dem ζ-score beider Ergebnisse zufriedenstellend. Laut der Auswertung des Veranstalters wurde der Ringversuch für beide Strontium Isotope erfolgreich bestanden.

Nuklid	$\bar{x}_i / \text{Bq l}^{-1}$	$u(\bar{x}_i) / \text{Bq l}^{-1}$	D / Bq l^{-1}	D / %	z-score	ζ-score
⁸⁹ Sr	19,4	2,9	1,5	8,3	0,6	0,4
⁹⁰ Sr	5,4	0,8	-0,1	-1,3	-0,1	-0,1

Tabelle 21: Ergebnisse der Auswertung des Ringversuchs Rohmilch durch das MRI mit D, der absoluten Differenz vom Gesamtmittelwert.

Die Betrachtung der Unsicherheiten und der Nachweisgrenzen erfolgte mit dem Programm UncertRadio. Die Nachweisgrenze liegt bei festen Lebensmitteln bei 0,5 Bq kg⁻¹ und bei flüssigen Lebensmitteln bei 0,1 Bq l⁻¹ für ⁹⁰Sr. Die kombinierte Standardunsicherheit für die gesamte Methode beträgt um die 15 % mit einem Erweiterungsfaktor k = 2. Für ^{239/240}Pu liegt die Nachweisgrenze bei 0,1 Bq kg⁻¹.

5.4. Fazit- Zusammenfassung

Die entwickelte Schnellmethode zur Bestimmung von Radiostrontium und Plutonium-Isotopen konnte erfolgreich zur Analyse von Lebensmitteln eingesetzt werden. Dazu wurde eine DGA- und eine Sr-Kartusche kombiniert um Sr und Pu voneinander zu trennen. Die Gesamtanalysezeit für die Methode beträgt 11 Stunden, wenn nur Sr analysiert wird reduziert sich die Zeit auf 7 Stunden. Um die Methode für weitere Nuklide zu erweitern und die möglichen Interferenzen zwischen den verschiedenen Aktiniden zu minimieren sind noch weitere Optimierungsschritte erforderlich.

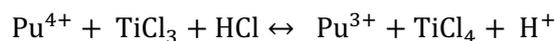
Die bis zu diesem Punkt der Arbeit entwickelte Methode wurde in einem Paper zusammengefasst und veröffentlicht [39].

6. Erweiterung und Optimierung der entwickelten Schnellmethode

6.1. Einleitung

Nachdem die entwickelte Schnellmethode zur Bestimmung von Radiostrontium und Plutonium-Isotopen erfolgreich an Lebensmitteln getestet wurde soll nun im nächsten Schritt die Methode erweitert und optimiert werden. Zum einen im Hinblick auf die zu analysierende Nuklide und zum anderen in Hinblick auf die Matrix. Vor allem die Problematik der Interferenz von Plutonium und Thorium steht dabei im Fokus. In Hinblick auf die Schnelligkeit der Methode es wurde versucht allein mit die beiden bis jetzt benutzten Kartuschen die Erweiterung und Optimierung durchzuführen, ohne noch weitere zusätzliche Harze für diesem Zweck zu verwenden. Lediglich einige zusätzliche Elutionsschritte von den Kartuschen schienen als geeignete Lösung für eine Schnellmethode.

Wie schon in Abschnitt 4.2 angesprochen haben sich einige Veröffentlichungen mit der der Trennung von Plutonium und Thorium auf DGA befasst. Dabei schien der Ansatz von Groska et al. [30] zur Trennung von Aktiniden auf DGA sehr vielversprechend. Da die entwickelte Methode schon erfolgreich für die Bestimmung von Radiostrontium, Americium-Isotope und Plutonium-Isotope entwickelt wurde, wurde versucht mit minimalen Änderungen der Methode eine Trennung von Pu und Th zu erreichen. Dazu gehörte, dass an der Säure-Konzentration und der Behandlung der Auftragslösung nichts verändert wurde, sondern versucht wurde mit anderen Elutionslösungen eine Trennung der beiden Nuklide zu bewerkstelligen. Die Abhängigkeit des Th-Elutionsprofils von der Säurekonzentration von HCl und Oxalsäure auf der DGA-Kartusche wurde in [30] untersucht. Laut der Studie sollte Th in 4 M HCl-0,1 M Oxalsäure (rote Linie) nicht von der DGA-Kartusche eluiert werden. Daher sollte im ersten Ansatz Pu mit 4 M HCl-0,1 M Oxalsäure von der Kartusche eluiert werden. Des Weiteren wurde in derselben Studie eine Alternative Methode zur Elution von Pu diskutiert. Bisher wurde Pu stets vierwertig von der Kartusche eluiert indem das Pu⁴⁺ komplexiert und so von der Kartusche eluiert wurde. Die hier vorgestellte Alternative reduziert selektiv Pu von +IV zu +III mit einer verdünnten TiCl₃-Lösung.



25

Ein weiter Punkt ist zudem noch die Erweiterung der Methode. Nachdem schon die Bestimmung von Americium und Thorium erfolgreich in die Schnellmethode integriert werden konnte, sollte im letzten

Teil noch untersucht werden inwiefern die Uran-Isotope alpha-spektrometrisch mit der entwickelten Schnellmethode bestimmt werden können. Dazu wurde zunächst versucht herauszufinden mit welcher Fraktion, der schon entwickelten Methode Uran eluiert werden kann. Anhand des in Abbildung 2 aufgetragenen Verteilungskoeffizienten von Uran in HCl bzw. HNO₃ auf dem DGA-Harz wird Uran wahrscheinlich zunächst auf der DGA-Kartusche zurückgehalten und anschließend mit der Ca-Fraktion, welche aus destilliertem Wasser besteht, von der DGA-Kartusche eluiert.

6.2. Experimenteller Teil

6.2.1. Trennung von Pu und Th

In diesem Experiment sollte die Hypothese untersucht werden, inwiefern sich Pu und Th auf der DGA-Kartusche mit der Elution von Pu mit 4 M HCl-0,01 M Oxalsäure-Lösung trennen lassen. Dazu wurde im ersten Schritt eine Auftragslösung in 6 M HNO₃ mit ²⁴²Pu hergestellt, um zu testen, ob sich Pu mit 4 M HCl-0,01 M Oxalsäure von der DGA-Kartusche eluieren lässt. Es wurde in diesem Experiment kein ²²⁹Th-Tracer eingesetzt, da das Signal von beiden Tracern im gleichen Bereich des Spektrums liegt und man diese dann nicht differenzieren kann.

Auf die Grundlage der Literaturrecherche wurden drei Ansätze getestet. Für die Trennung von Pu und Th wurden im Labor hergestellten Testlösungen benutzt.

6.2.1.1. Erster Ansatz mit 4 M HCl-0,1 M Oxalsäure

Im ersten Schritt wurde 0,05 ml ($c = 1 \text{ Bq g}^{-1}$) der ²⁴²Pu-tracer-Lösung in 10 ml 6 M HNO₃ gegeben. Anschließend wurde nach der Prozedur in Abschnitt 5.2.2 die Oxidationsstufe von Pu auf +IV eingestellt. Diese Lösung wurde anschließend auf die schon mit 6 M HNO₃ vorkonditionierten DGA-Kartusche aufgetragen. Danach wurde die Kartusche mit 6 ml 6 M HNO₃ gewaschen. Dann wurde mit 10 ml 4 M HCl-0,1 M Oxalsäure-Lösung die erste Fraktion eluiert, anschließend mittels einer Mikromitfällung für die alpha-Messung vorbereitet und dann mit dem alpha-Spektrometer gemessen.

Darauf wurde die zweite Fraktion mit 20 ml 4 M HCl-0,1 M Oxalsäure-Lösung eluiert. Mit dieser Fraktion wurde analog zur Ersten verfahren.

Nach der alpha-Messung der zweiten Fraktion wurde die dritte Fraktion mit 10 ml 0,1 M HCl-0,004 M Oxalsäure-Lösung eluiert. Diese wurde analog zu den anderen beiden für die alpha-Messung mittels einer Mikromitfällung mit Cernitrat und 40 %ige HF vorbereitet.

6.2.1.2. Zweiter Ansatz mit 0,1 M HCl-0,001 M Oxalsäure

Zunächst wurde eine Auftragslösung mit 0,05 ml des ²⁴²Pu-Tracer und 0,1 ml ($c = 1,7 \text{ Bq g}^{-1}$) des ²²⁹Th-Tracers in 10 ml 6 M HNO₃ hergestellt. Dann wurde der Oxidationszustand von Plutonium auf +IV eingestellt (siehe Abschnitt 5.2.2). Anschließend wurde die Auftragslösung auf die vorher

konditionierte DGA-Kartusche aufgegeben. Die Kartusche wurde danach mit 6 ml 6 M HNO₃ gewaschen. Die Auftrags- und Waschlösung wurde in einem Vial aufgefangen. Dann wurden zwei Fraktionen mit je 10 ml 0,1 M HCl-0,001 M Oxalsäure-Lösung von der DGA-Kartusche eluiert.

Alle 3 Fraktionen, also die Auftrags- und Wasch-Fraktion zusammen, sowie die beiden Fraktionen a 10 ml 0,1 M HCl-0,001 M Oxalsäure-Lösung wurden mittels Mikromitfällung mit Cernitrat und konz. HF für die alpha-Messung vorbereitet und anschließend mit dem alpha-Spektrometer gemessen.

6.2.1.3. Dritter Ansatz mit 0,5 M HCl-0,01 M TiCl₃-Lösung

Zunächst wurden zwei Auftragslösungen hergestellt, eine Pu-Auftragslösung und eine Th-Auftragslösung. Zur Herstellung der Pu-Auftragslösung wurde 0,05 ml des ²⁴²Pu-tracers und zur Herstellung der Th-Auftragslösung 0,1 ml des ²²⁹Th-Tracers zu 10 ml 6 M HNO₃ zugegeben. Anschließend wurde bei beiden Auftragslösungen der Oxidationszustand von Pu auf +IV eingestellt.

Es wurden zwei verschiedene DGA-Kartuschen mit circa 10 ml 6 M HNO₃ konditioniert. Auf die eine Kartusche wurde die Pu- und auf die andere Kartusche die Th-Auftragslösung aufgegeben. Die Elutionen wurden bei beiden Kartuschen analog durchgeführt. Anschließend wurden beide DGA-Kartuschen mit 6 ml 6 M HNO₃ gewaschen. Die Auftrags- und Waschfraktion wurde in einem Behälter aufgefangen. Dann wurden von beiden Kartuschen zunächst zweimal mit je 10 ml 0,5 M HCl-0,01 M TiCl₃-Lösung die ersten zwei Fraktionen eluiert. Zuletzt wurde von beiden Kartuschen mit je 10 ml 0,1 M HCl-0,004 M Oxalsäure-Lösung die dritte Fraktion eluiert.

Alle 8 Fraktionen, also pro Kartusche 4, wurden mittels Mikromitfällung für die alpha-Messung vorbereitet und mit dem alpha-Spektrometer gemessen.

6.2.2. Erweiterung der Methode für Uran

Des Weiteren sollte die Methode noch im Hinblick auf die Bestimmung von Uran untersucht und gegebenenfalls erweitert werden. Dafür wurde als Probenmatrix Ringversuchsproben mit Uranisotope ausgewählt.

6.2.2.1. Ringversuchsprobe Wasser

Es wurden je zwei Parallelproben pro Matrix analysiert. Im ersten Schritt wurden die Proben homogenisiert und anschließend wurden je 100 ml von der Ringversuchsprobe Realwasser (RW) und Modelwasser (MW) entnommen, insgesamt vier Replikate a 100 ml. Zu diesen wurde nach Tabelle 22 folgende Mengen an Tracern zugegeben.

Tracer	V / ml	c / Bq g ⁻¹
²³² U	0,05	0,33
²⁴² Pu	0,1	1
²⁴³ Am	0,1	2,8

Tabelle 22: Zugabe an Tracern zu den Ringversuchsproben Real- und Modellwasser.

Anschließend wurden die Proben auf einer Heizplatte bei 270 °C bis zu Trockenheit eingengt und dann mit 10 ml 6 M HNO₃ aufgenommen. Dann wurde der Oxidationszustand von Pu mit Hydraziniumhydroxid und NaNO₂ auf +IV eingestellt. Anschließend wurden die Auftragslösungen auf die vorher mit 10 ml 6 M HNO₃ konditionierten Sr- und DGA-Kartuschen aufgegeben. Dann wurden die beiden Kombinierten Kartuschen mit 6 ml 6 M HNO₃ gewaschen. Danach wurden die beiden Kartuschen getrennt und es wurde nach dem Schema in Abbildung 27 weiterverfahren.

Den gewogenen Sr-Fractionen wurde zunächst jeweils ein 0,5 ml Aliquot für die AAS-Messung entnommen. Anschließend wurde je 15 ml des LSC Cocktails zu den Vials zugegeben, gemischt und die Sr-Fractionen wurden dann im Quantulus 1220 für 3 h gemessen.

Die alpha-Quellen der Auftrags- und Wasch-, Ca²⁺-, Am-, Pu- und Th-Fractionen wurde mittels Mikromitfällung vorbereitet und anschließend im alpha-Spektrometer gemessen.

Erweiterung und Optimierung der entwickelten Schnellmethode

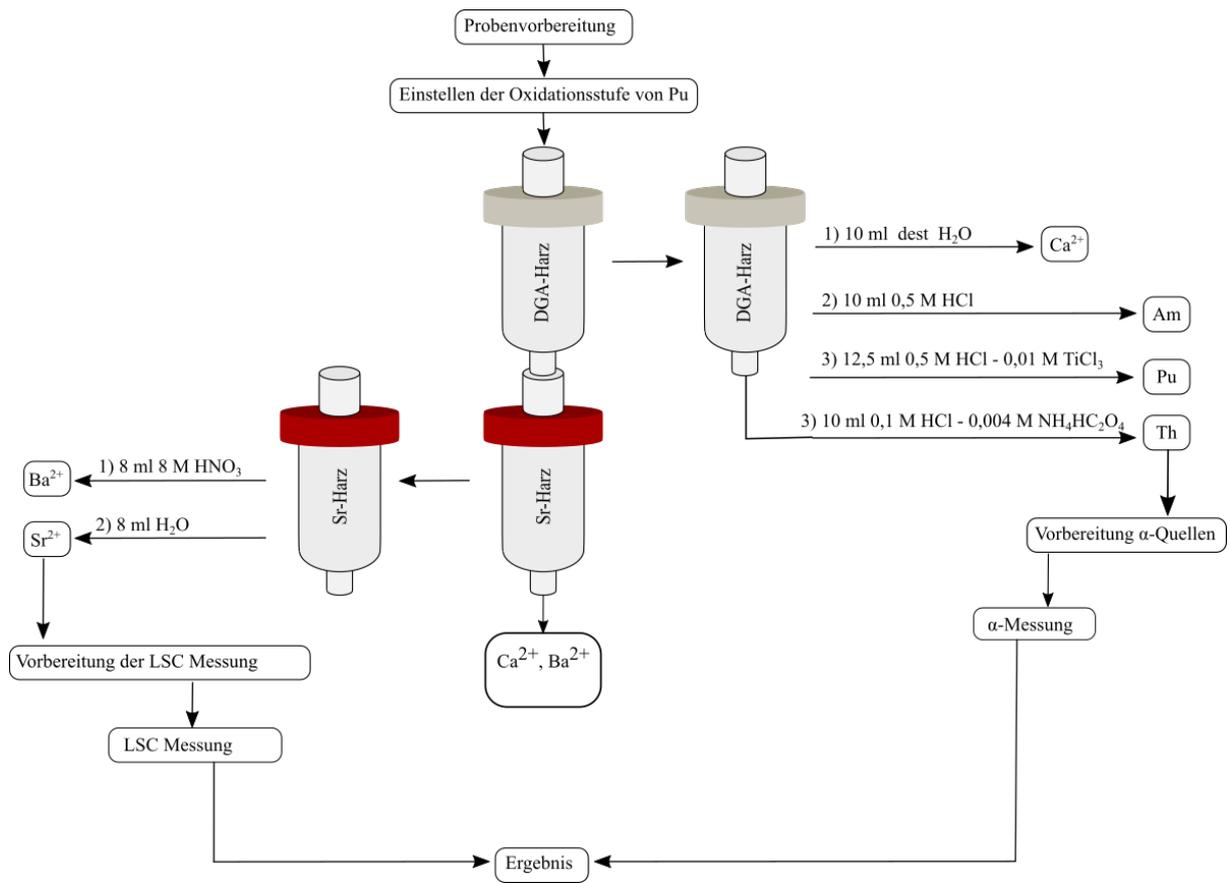


Abbildung 27: Schema der optimierten Schnellmethode.

6.2.2.2. Trennung von Pu und U auf der DGA-Kartusche

Zu Untersuchung der Trennung von Pu und U auf der DGA-Kartusche wurden drei verschieden Testlösungen im Labor hergestellt. Die Testlösung QS 1, die nur den ^{242}Pu -Tracer, QS 2, die nur den ^{232}U -Tracer, und QS 3, die beide Tracer enthält.

Um die Testlösungen herzustellen wurde zu je 10 ml 6 M HNO_3 die entsprechenden Mengen an Tracern nach Tabelle 23 zugegeben.

Probe	$V(^{232}\text{U}) / \text{ml}$	$V(^{242}\text{Pu}) / \text{ml}$
QS 1	-	0,1
QS 2	0,05	-
QS 3	0,05	0,1

Tabelle 23: Zugaben an ^{232}U - und ^{242}Pu -Tracer zu den Auftragslösungen zur Untersuchung der Trennung von Pu und U.

Vor dem Auftrag der so hergestellten Testlösungen auf die mit 10 ml 6 M HNO_3 konditionierte DGA-Kartusche wurde bei allen drei Proben die Oxidationsstufe von Pu auf +IV eingestellt. Nach dem Auftrag wurde die Kartusche mit 6 ml 6 M HNO_3 gewaschen. Dann wurde erst die Ca-Fraktion mit 10 ml 0,01 M NaNO_2 -Lösung, anschließend die Am-Fraktion mit 10 ml 0,5 M HCl -0,01 M NaNO_2 -Lösung und zum Schluss mit 12,5 ml 0,5 M HCl -0,01 M TiCl_3 -Lösung die Pu-Fraktion eluiert.

Die Alpha-Quellen der Ca-, Am- und Pu-Fraktion wurden mittels Mikromitfällung, wie in Abschnitt X beschrieben vorbereitet und anschließend im alpha-Spektrometer gemessen.

6.2.2.3. Ringversuchsprobe mit der erweiterten Methode

Es wurden je zwei Proben a 100 ml der Modelwasserprobe (MW) und der Realwasserprobe (RW) untersucht. Diese wurden mit Tracern nach Tabelle 24 versetzt, bis zur Trockenheit eingengt und anschließend mit 10 ml 6 M HNO_3 aufgenommen.

Probe	$V(^{232}\text{U}) / \text{ml}$	$V(^{242}\text{Pu}) / \text{ml}$	$V(^{243}\text{Am}) / \text{ml}$
MW	0,05	0,1	0,035
RW	0,05	0,05	0,035

Tabelle 24: Zugaben an ^{232}U -, ^{242}Pu - und ^{243}Am -Tracer zu den Ringversuchsproben.

Anschließend wurde mit den Proben nach dem Schema in Abbildung 28 verfahren.

Die alpha-Quellen der U-, Am-, Pu- und Th-Fractionen wurden mittels Mikromitfällung vorbereitet.

Die Sr-Fractionen wurden nach der Elution gewogen und anschließend wurde jeweils ein Aliquot von 0,5 ml für die AAS-Messung entnommen. Anschließend wurden die Sr-Fractionen mit 15 ml des LSC-Cocktails Ultima Gold AB versetzt und 3 h im Quantulus 1220 gemessen.

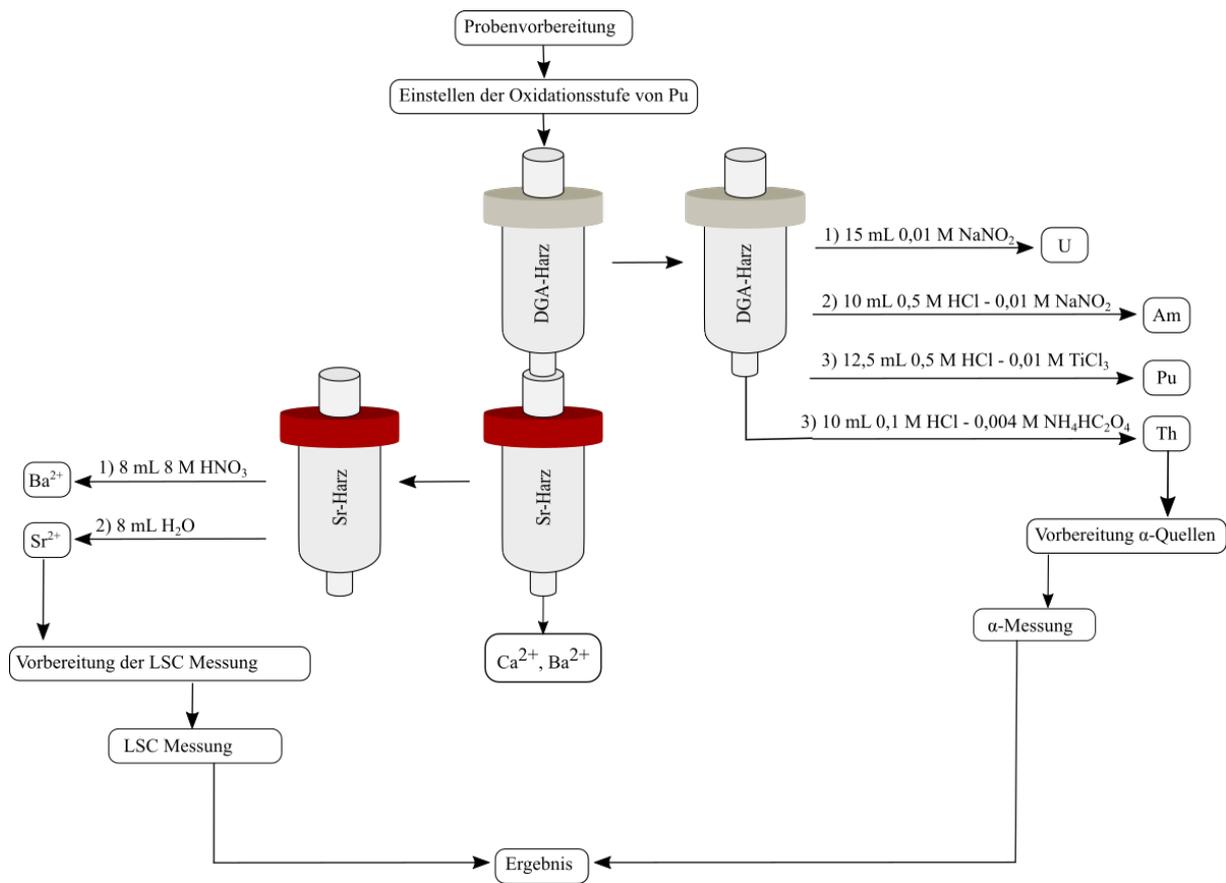


Abbildung 28: Schema zur radiochemischen Trennung von Sr-, Am-, Pu-, U- und Th-Isotope.

6.3. Auswertung und Diskussion

6.3.1. Trennung von Pu und Th

6.3.1.1. mit 4 M HCl-0,1 M Oxalsäure

Die Ergebnisse der alpha-Messungen der ersten beiden Fraktionen zeigen, dass Pu nicht mit 4 M HCl-0,01 M Oxalsäure-Lösung von der DGA-Kartusche eluiert werden kann, da keine Impulse im Spektrum gemessen werden konnten.

Aufgrund dessen sollte mit der dritten Fraktion getestet werden, ob es möglich ist Th mit 0,1 M HCl-0,004 M Oxalsäure-Lösung zu eluieren, während Pu auf der Kartusche zurückgehalten wird. Die alpha-Messung der dritten Fraktion zeigte aber, dass mit 10 ml der Lösung circa $52 \pm 7,2$ % des Pu-Tracers von der DGA-Kartusche auch eluiert werden.

Daher lässt sich schlussfolgern, dass mit diesem Ansatz Pu und Th nicht getrennt werden kann.

6.3.1.2. mit 0,1 M HCl-0,001 M Oxalsäure-Lösung

Nachdem der erste Ansatz zur Trennung von Pu und Th auf der DGA-Kartusche nicht erfolgreich war wurde nun ein zweiter Ansatz untersucht. Mit 0,1 M HCl-0,001 M Oxalsäure-Lösung sollte Th von der DGA-Kartusche eluiert werden wobei Pu weiter auf der Kartusche zurückgehalten wird.

Die Messergebnisse zeigen, dass zum einen beide Tracer in den drei Fraktionen zugleich auftreten. Zudem kann man dadurch, dass die beiden Peaks der Tracer energetisch sehr nah im Spektrum beieinander liegen, keine aussagekräftige Ergebnisse ermitteln.

Also ist dieser Ansatz auch nicht geeignet für die Trennung der beiden Nuklide.

6.3.1.3. mit 0,5 M HCl-0,01 M TiCl_3 -Lösung

Da man die beiden Tracer, ^{242}Pu und ^{229}Th , im Alpha-Spektrum nicht voneinander trennen kann, wurden bei diesem Versuch zwei Parallel-Experimente durchgeführt um das Verhalten der beiden Nuklide mit diesem Ansatz zu untersuchen. Einmal wurde nur der ^{242}Pu -Tracer und bei der anderen Auftragslösung wurde nur der ^{229}Th -Tracer zugesetzt. Dabei sollte untersucht werden, ob man mit

0,5 M HCl-0,01 M TiCl_3 –Lösung Pu auf der DGA-Kartusche reduzieren kann, um es damit zu eluieren, während Th weiter auf der DGA-Kartusche zurückgehalten wird und danach mit einer 0,1 M HCl-0,004 M Oxalsäure-Lösung eluiert werden kann.

In den beiden Auftrags- und Wasch-Fractionen wurde keine Aktivität festgestellt.

In der Elution der ersten 10 ml der 0,5 M HCl-0,01 M TiCl_3 -Lösungen wurde in dem Experiment, indem der Pu-Tracer zugegeben wurde, eine Ausbeute des Tracers von $71 \pm 7,6$ % gemessen. Die zweite Fraktion, die mit 10 ml der 0,5 M HCl-0,01 M TiCl_3 -Lösung und auch die dritte Fraktion, die mit 0,1 M HCl-0,004 M Oxalsäure eluiert wurde, zeigen keine weitere Aktivität.

Im Falle der Fraktionen, die von der DGA-Kartusche eluiert wurden, auf den der Th-Tracer aufgegeben wurde konnte nur in der letzten Fraktion, die mit 10 ml 0,1 M HCl-0,004 M Oxalsäure eluiert wurde, $78 \pm 5,3$ % des eingesetzten ^{229}Th nachgewiesen werden.

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass man mit diesem Ansatz erfolgreich Th und Pu auf der DGA-Kartusche trennen kann.

6.3.2. Erweiterung der Methode für Uran

6.3.2.1. Ringversuchsprobe Wasser

Zunächst wurden 4 Proben mit dem in Abbildung 27 dargestellten Schema untersucht. Zwei Replikate der Ringversuchsprobe Modelwasser (MW) a 100 ml und zwei Replikate der Ringversuchsprobe Realwasser a 100 ml.

Da es sich um Ringversuchsproben handelt ist die Aktivität der einzelnen Nuklide unbekannt. Es ist lediglich angegeben, dass sich in der Probe folgende Alphastrahler befinden: Americium-, Curium-, Plutonium- und Uran-Isotope. Zusätzlich ist auch als Aktivitätsbereich von für Alphastrahler von 0,1-5 Bq l⁻¹ und für Betastrahler von 5-200 Bq l⁻¹ angegeben. Die Menge an Tracern wurde hierbei auf 100 mBq pro Probe, also 1 Bq l⁻¹, festgelegt. Des Weiteren wurde auch die Konzentration an stabilen Sr²⁺ mitgeteilt, weswegen von der Originallösung nicht nochmal eine AAS-Probe genommen wurde. Sondern die chemische Ausbeute an Sr wurde mit dem Sollwert von 4 mg l⁻¹ berechnet.

In der Durchführung der radiochemischen Trennung wurde bei den beiden Ringversuchsproben Modelwasser die Anordnung der beiden Kartuschen vertauscht. Aufgrund dessen war es nicht möglich die Auswertung der alpha-strahlenden Pu, Th und U Nuklide durchzuführen, da sie alle mit der Sr-Fraktion von der Sr-Kartusche eluiert wurden und der Fehler erst nach der LSC-Messung der Sr-Fraktion auffiel.

Die Auswertung der Ergebnisse der AAS-Messungen der Sr-Fraktionen ergibt eine chemische Ausbeute von rund 99 ± 5 % für die Modellwasserproben und rund 77 ± 5 % für die Realwasserproben. Die etwas geringere chemische Ausbeute der Realwasserproben ist mit der etwas komplexeren Matrix zu erklären.

Aufgrund der umgekehrten Kartuschen Anordnung während der radiochemischen Trennung der Modellwasserproben zeigen die alpha-Spektren der Pu- Th- und Ca-Fraktion keine Impulse. Lediglich die Americium-Fraktionen der Modelwasserproben konnten ausgewertet werden, da Americium nicht auf der Sr-Kartusche zurückgehalten wird. Dabei konnte nicht nur ²⁴¹Am, sondern auch ²⁴⁴Cm, welches sich chemisch analog zu Americium verhält, nachgewiesen werden. Die Ausbeute des Tracers betrug dabei im Mittel 60 ± 8,0 %. Jedoch war die eingesetzte Tracer-Aktivität s zu hoch. In weiteren Experimenten sollte man die Menge an ²⁴³Am-Tracer reduzieren.

Die Auswertung der alpha-Spektren der Realwasserproben der Auftrags- und Wasch-, sowie Ca-Fraktionen zeigen außer einige Hintergrund-Impulse keine messbare Aktivität. Das Americium-Spektrum zeigt einen eindeutigen Tracer Peak mit einer Ausbeute von 82 ± 7 %. Hierbei zeigte sich

genauso wie beim Americium-Spektrum der Modellwasserprobe, dass die Aktivität des Tracers zu hoch liegt und diese für eine genauere Auswertung der Aktivität von ^{241}Am reduziert werden sollte.

Die Ausbeute von ^{242}Pu betrug bei der einen Probe $35 \pm 8 \%$ und bei der andern Proben $56 \pm 7 \%$. Die Aktivität des Tracers ist auch in diesem Fall zu hoch.

Uran konnte in keinem der alpha-Spektren eindeutig nachgewiesen werden. In den Angaben des Ringversuchs ist Thorium nicht als zu analysierendes Nuklid angegeben. Trotzdem wurde eine alpha-Quelle der Th-Fraktion hergestellt und gemessen, wobei jedoch kein Thorium nachgewiesen werden konnte.

6.3.2.2. Trennung von Pu und U auf der DGA-Kartusche

Dabei enthielt die Testlösung QS 1 nur den ^{242}Pu -Tracer, die Testlösung QS 2 enthielt nur den ^{232}U -Tracer und die Testlösung QS 3 enthält beide Tracer.

Bei der Auswertung der alpha-Spektren der Probe QS 1 konnte nur in der Pu-Fraktion der ^{242}Pu -tracer nachgewiesen werden. Die Ausbeute beträgt $82 \pm 7 \%$.

Die Auswertungen der drei Fraktionen der Probe QS 2 zeigen, dass sich nur in der Ca-Fraktion ^{232}U -Tracer mit einer Ausbeute von $74 \pm 9 \%$ befindet.

Die Ergebnisse der Auswertungen der alpha-Spektren der einzelnen Fraktionen der Probe QS 3, in der sich beide Tracer befinden, sind in Tabelle 25 aufgelistet. Wie zu erwarten befindet sich der Großteil an U in der Ca-Fraktion und nur ein Teil in der Am-Fraktion. Pu eluiert nur zu einem ganz geringen Anteil mit der Am-Fraktion, der Rest wird mit der Pu-Fraktion eluiert. Dies kann daran liegen, dass die radiochemische Trennung der QS 3 Probe eine Woche nach den anderen beiden Trennungen durchgeführt wurde und so ein Teil des NaNO_2 bis dahin schon reduziert wurde, was dazu führt, dass die Konzentration nicht hoch genug ist um das Pu vollständig zu stabilisieren..

Fraktion	Ausbeute (^{232}U)/ %	Ausbeute (^{242}Pu)/ %
Ca-Fraktion	70 ± 9	-
Am-Fraktion	24 ± 8	2 ± 9
Pu-Fraktion	-	77 ± 7

Tabelle 25: Ergebnisse der Auswertung der alpha-Spektren der Probe QS 3.

Die Analyse der alpha-Spektren zeigte, dass sich U anscheinend nicht vollständig mit 10 ml Elutionslösung von der DGA-Kartusche eluieren lässt. Weswegen in weiteren Experimenten das Volumen der Elutionslösung auf 15 ml erhöht werden sollte.

6.3.2.3. Ringversuchsprobe mit der erweiterten Methode

Um zu untersuchen ob die Änderungen in der radiochemischen Trennung der Alpha-Nuklide auf Realproben anwendbar sind, wurden nochmals die Ringversuchsproben vom Ringversuch Wasser des Bundesamts für Strahlenschutz analysiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 aufgelistet. Die alpha-Spektren zeigten eine deutliche Trennung der Uran-, Americium- und Plutonium-Isotope.

Probe	Ausbeute (^{232}U)/ %	Ausbeute (^{242}Pu)/ %	Ausbeute (^{243}Am)/ %	Ausbeute (Sr^{2+})/ %
MW 3	35 ± 11	35 ± 8	91 ± 7	99 ± 4
MW 4	46 ± 11	45 ± 7	84 ± 7	97 ± 4
RW 3	27 ± 11	80 ± 7	15 ± 7	78 ± 5
RW 4	31 ± 11	44 ± 7	18 ± 7	77 ± 5

Tabelle 26: Ergebnisse der Auswertung der alpha-Messungen und der LSC-Messungen.

Die Ausbeute einiger Nuklide ist zwar mit nur rund 40 % recht gering, jedoch konnte eine klare Trennung erfolgreich durchgeführt werden. Die Analyse der Ergebnisse dieses Ringversuchs wird im nächsten Kapitel im Rahmen der Validierung diskutiert.

7. Validierung der entwickelten Schnellmethode

7.1. Einleitung

Nachdem die Schnellmethode mit gespikten Lebensmittelproben und mit getracerten Modelllösungen entwickelt und geprüft wurde stand im nächsten Schritt die Validierung der Methode mittels Referenzmaterialien an. Die Validierung ist ein wichtiger Bestandteil jeder Methodenentwicklung und es gibt Informationen darüber ob die Methode geeignet ist um das gesetzte Ziel zu erreichen. Es ist ein grundlegendes Mittel der Qualitätssicherung. Gemäß der Norm DIN EN ISO-IEC 17025 sollte diese folgende Punkte beinhalten:

- Die Beschreibung der spezifischen Anforderungen an die Methode, -diese wurden in der vorherigen Kapiteln detailliert beschrieben;
- Die Bestimmung der Leistungsmerkmale die geeignet sind diese Anforderungen zu prüfen - diese werden in diesen Kapitel beschrieben;
- Die Ergebnisse der Prüfung, -wird nach Abschluss der Validierung präsentiert;
- Die Erklärung über die Eignung des Verfahrens in der die Anwendbarkeit für das gesetzte Ziel beschrieben wird, -die Erklärung wird in Rahmen der Auswertung der Validierung gegeben.

Der Umfang der Leistungsmerkmale orientiert sich nach der Zweck der Methode. Die Leistungsmerkmale um die Anforderungen an die Methode zu prüfen sind:

- die Präzision der Methode;
- die Richtigkeit der Methode;
- die Robustheit;
- die Sensitivität, also wie sensitiv die Methode ist, auch unter Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze erfasst

Als weitere Leistungsmerkmale aber nicht direkt zur Validierung gehören noch die vielfältige Anwendbarkeit an unterschiedlichen Matrices sowie der Zeitbedarf der Methode.

Die entwickelte Methode sollte mit Realproben bzw. mit Referenzmaterialien auf die oben aufgezählten Leistungsmerkmale getestet werden. Eine nicht geeignete Probe oder Referenzmaterial in die Validierung kann jede Methode zunichtemachen.

Die Auswertung der Validierung wird nach der DIN ISO 5725-1,-2,-3, und -4 durchgeführt[40].

Die relative Standardabweichung (δ) bzw. die Richtigkeit der Methode wurde anhand folgender Formel berechnet:

$$\delta(\%) = \frac{(C - \bar{X})}{C} * 100 \quad 26$$

Mit C, dem zertifizierten Referenzwert und \bar{X} , dem Mittelwert der Messungen.

Die Präzision der Methode wurde mit dem Präzisionsindex PI und dem z-score ermittelt.

$$PI(\%) = 100 * \sqrt{\frac{u(C)^2}{C^2} + \frac{u(A_{\text{spez}})^2}{A_{\text{spez}}^2}} \quad 27$$

$$z - \text{score} = \frac{C - A_{\text{spez}}}{\sqrt{u(C)^2 + u(A_{\text{spez}})^2}} \quad 28$$

Mit A_{spez} , der spezifischen Aktivität des Analyten am Probenahmedatum und $u(x)$, der jeweiligen Unsicherheit.

Das Wiederholbarkeitsgrenze r_L und das Reproduzierbarkeitsgrenze R_L wurde anhand der folgenden Formeln berechnet.

$$r_L = S_r * 2,8 \quad 29$$

$$R_L = S_R * 2,8 \quad 30$$

Mit S_r , der Standardabweichung der Wiederholbarkeitsmessungen und S_R , der Standardabweichung der Reproduzierbarkeitsmessungen.

Die Akzeptanz-Kriterien sind wie folgt. Die Methode kann akzeptiert werden, wenn alle Kriterien der Formeln 30-32 erfüllt werden.

$$|z - \text{score}| < 3 \quad 31$$

$$PI(\%) < 25\%$$

32

$$|\delta| < r_L; |\delta| < R_L$$

33

Bei der Recherche nach geeigneten Referenzmaterialien standen zum einen die Matrix und zum anderen die entsprechenden Aktivitäten der Nuklide im Fokus. Es sollten in erster Linie Lebensmittel sowie Umweltproben validiert werden. Jedoch konnte kein geeignetes Referenzmaterial für Lebensmittel bestellt werden, da es keins gab mit gleichzeitig ausreichenden Aktivitäten an ^{90}Sr und alpha-Isotopen. Als Referenzmaterial für Umweltproben standen zwei Proben zur Verfügung, die einigermaßen zu den gesetzten Kriterien passen. Ein Kriterium für die gesuchten Referenzmaterialien ist, dass neben ^{90}Sr Am-, Th-, U- und Pu-Isotope vorhanden sein sollten. Zudem sollte die Aktivität von ^{90}Sr bei circa $50\text{-}100\text{ Bq kg}^{-1}$ liegen und bei den alpha-Strahlern bei mindestens 5 Bq kg^{-1} .

Bei den ausgewählten Referenzmaterialien handelt es sich um einen ein Moosboden und um ein baltisches Seegras (beide von der Internationale Atomenergiebehörde IAEA angeboten). Beide Materialien erfüllen nicht vollständig die gestellten Kriterien. Zum einen ist in beiden Materialien die Aktivität an ^{90}Sr sehr gering, was bei einer Probeneinwaage von rund 10 g einer Aktivität nah an die Nachweisgrenze von $0,05\text{ Bq}$ entspricht. Zum anderen liegt die Aktivität von $^{239/240}\text{Pu}$ in dem baltischen Seegras mit einer Aktivität von $0,024\text{ Bq kg}^{-1}$ unter der Nachweisgrenze der Methode. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verfügbarkeit eines geeigneten Referenzmaterials nicht gegeben war [41, 42].

Dementsprechend wurden zusätzlich auch zwei Ringversuchsproben in die Validierung mit einbezogen. Die erste war der Ringversuch Wasser des Bundesamts für Strahlenschutz und die zweite ein Ringversuch Boden auch von Max-Rubner Institut als Verifizierungsprobe analysiert.

7.2. Experimenteller Teil

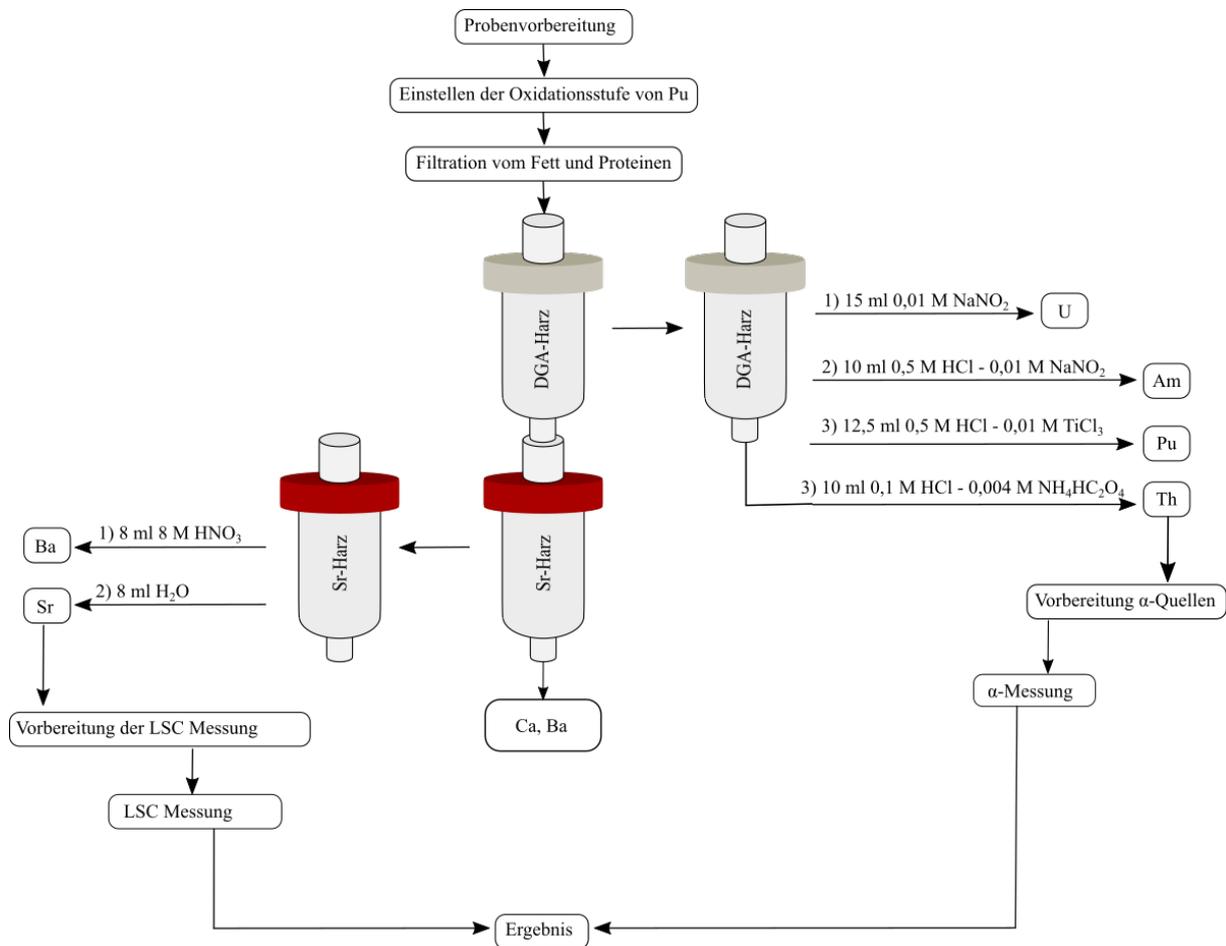


Abbildung 29: Schema der Schnellmethode.

7.2.1. Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung wurde Matrix spezifisch durchgeführt und war für die Schnellmethode nicht fest vorgeschrieben. Im Folgenden werden die Probenvorbereitungen für die eingesetzten Proben erläutert.

Im ersten Schritt wurde die Probe homogenisiert. Anschließend wurde eine Teilprobe entnommen und weiter bearbeitet.

Wasserproben

Circa 100 ml wurde für die Analyse der Wasserproben entnommen und mit Tracern nach Tabelle 27. Diese wurden bis zu Trockenheit eingengt und mit circa 10 ml 6 M HNO₃ aufgenommen.

Tracer	V / ml	c / Bq g ⁻¹
²³² U	0,05	0,33
²⁴² Pu	0,1	1
²⁴³ Am	0,035	2,8

Tabelle 27: Zugabe an Tracern zu den Wasserproben.

Bodenproben

Für die Probenvorbereitung der Umweltproben wurden in entweder 11 (CEM-Mikrowelle) oder 9 (MLS-Mikrowelle) Teflon-Mikrowellengefäße je 1 g von der Probe eingewogen. Zu einem der 9 oder 11 Gefäße wurde anschließend Tracer und Träger nach Tabelle 28 zugegeben.

Tracer	V / ml	c / Bq g ⁻¹
²³² U	0,6	0,33
²⁴² Pu	0,05	1
²⁴³ Am	0,025	2,8
²²⁹ Th	0,2	1,7

Tabelle 28: Zugabe an Tracern zu den Bodenproben.

Die Teilproben wurden anschließend wie folgt aufgeschlossen:

1. Mikrowellenaufschluss

Die mit Probe gefüllten Mikrowellengefäße wurden mit je 5 ml konzentrierter HNO₃ und je 2 ml konzentrierte HCl versetzt und für circa 30 Minuten stehen gelassen. Anschließend wurde zu jedem Gefäß je 2 ml konzentrierte HF gegeben und verschlossen in die entsprechende Mikrowelle gestellt. Die Teilproben wurden mit dem Mikrowellenprogramm 2 in der Mikrowelle von CEM aufgeschlossen oder mit dem Mikrowellenprogramm 1 in der Mikrowelle von MLS aufgeschlossen.

Die Teilproben wurden nach dem Aufschluss komplett bis zur Trockenheit im DigiPrep eingeeengt und anschließend mit je 5 ml konzentrierter HNO₃ aufgenommen und nochmals bis zur Trockenheit eingeeengt.

2. Mikrowellenaufschluss

Der 2. Mikrowellenaufschluss wurde analog zum 1. Mikrowellenaufschluss durchgeführt.

Nachdem die Teilproben aufgeschlossen wurden, wurde die Probe wieder vereinigt, indem aus den einzelnen Mikrowellengefäßen die Probe mit wenigen Millilitern 6 M HNO₃ in ein Becherglas überführt wurde und zunächst für 1-2 Stunden mit einem Rührfisch auf eine Heizplatte bei circa 50 °C gestellt wurde.

Die Proben wurden dann mit einer Zentrifuge bei 4000 Runden pro Minute (rpm) für 7 Minuten zentrifugiert und über einen 0,45 µm Cellulose-Nitrat Filter filtriert. Der Filter wurde mittels Gamma-Spektrometrie gemessen um restliche Aktivität zu identifizieren.

Seegrass

Die Probenvorbereitung der Seegrassprobe wurde im ersten Schritt je 1 g der Probe in Mikrowellengefäße abgewogen und anschließend wurde eines der Gefäße noch mit Tracern nach Tabelle 29 versetzt.

Tracer	V / ml	c / Bq g ⁻¹
²³² U	0,05	0,33
²⁴² Pu	0,05	1
²²⁹ Th	0,05	1,7

Tabelle 29: Zugabe an Tracern zu den Seegrassproben.

Dann wurden die Teilproben mit je 5 ml konzentrierter HNO₃, 2 ml H₂O₂ (30 %) und 2 ml konzentrierte HF versetzt und in der CEM Mikrowelle mit dem Programm 2 aufgeschlossen. Anschließend wurden die Teilproben im Digiprep bis zur Trockenheit eingeeengt, zweimal mit 5 ml konz. HNO₃ aufgenommen und erneut bis zur Trockenheit eingeeengt. Danach wurden die Teilproben mit 6 M HNO₃ aufgenommen und vereinigt.

Im Folgenden sind die oben genannten Mikrowellenprogramme der beiden eingesetzten Mikrowellen aufgeführt:

Mars6 Programm: 1

Rampe 1 : 10 Minuten auf 180 °C

Plateau 1: 10 Minuten bei 180 °C

CEM Programm : 1

Rampe 1: 5 Minuten auf 120 °C

Rampe 2: 5 Minuten auf 220 °C

Plateau 1: 40 Minuten bei 220 °C

Mars6 Programm: 2

Rampe 1 : 15 Minuten auf 200 °C

Plateau 1: 30 Minuten bei 200 °C

CEM Programm: 2

Rampe 1 : 15 Minuten auf 200 °C

Plateau 1: 20 Minuten bei 200 °C

7.2.2. Einstellen des Oxidationszustands des Plutoniums

Die Oxidationsstufe von Pu in der Lösung muss auf +IV eingestellt werden. Hierfür wurde zunächst 1,5 ml Hydraziniumhydroxid zu den Proben zugegeben. Dann wurden die Proben circa 5 Minuten bei 100 Grad auf der Heizplatte erhitzt. Anschließend wurden die Proben kurz von der erwärmten Heizplatte auf eine kalte Heizplatte gestellt. Nachdem die Proben handwarm abgekühlt waren, wurde vorsichtig 1 g festes Natriumnitrit unter ständigem Rühren zugegeben und etwas abgekühlt.

7.2.3. Radiochemische Trennung

Das Schema der radiochemischen Trennung ist in Abbildung 29 dargestellt. Dabei wurde eine DGA-Kartusche auf eine Sr-Kartusche gesteckt und mit einem Reservoir auf der obersten Kartusche versehen. Die Kartuschen wurden direkt vor der Trennung mit circa 10 ml 6 M HNO₃ konditioniert bevor die vorbereitete Probenlösung aufgegeben wurde. Die Fraktionen wurden in vorher beschrifteten LSC-Plastikvials aufgefangen. Plastik Vials haben den Vorteil gegenüber Glas-Vials, dass die Wandsorption deutlich geringer ist. Das Plastik-Vial der Sr-Fraktion wurde vorher gewogen.

Die Probenlösung wurde mit einer Fließgeschwindigkeit von ca. 1 ml min⁻¹ aufgegeben. Nach dem Auftrag wurden die beiden Kartuschen mit 10 ml 6 M HNO₃ mit derselben Geschwindigkeit gewaschen. Dann wurden die beiden Kartuschen getrennt und es wurde von der Sr-Kartusche mit 8 ml 8 M HNO₃ die Barium-Fraktion eluiert. Anschließend wurde die Kartusche eine Position weiter versetzt auf das vorbereitete LSC-Vial für die Sr-Fraktion und mit 8 ml destilliertem Wasser wurde die Strontium-Fraktion eluiert.

Simultan wurde von der DGA-Kartusche mit 15 ml 0,01 M NaNO₂ die Uran- Fraktion eluiert. Daraufhin wurde die Kartusche eine Position weiter auf das vorher entsprechend vorbereitete LSC-Vial für die Americium-Fraktion versetzt. Dann wurde mit 10 ml 0,5 M HCl -0,01 M NaNO₂-Lösung die Americium-Fraktion eluiert. Anschließend wurde die Kartusche eine Position weiter auf das vorher entsprechend vorbereitete LSC-Vial für die Plutonium-Fraktion versetzt und es wurde mit 12,5 ml 0,5 M HCl-0,01 M TiCl₃-Lösung die Plutonium-Fraktion eluiert. Zuletzt wurde die Kartusche eine Position weiter auf das vorher entsprechend vorbereitete LSC-Vial für die Thorium-Fraktion versetzt und mit 10 ml 0,1 M HCl-0,004 M Oxalsäure-Lösung wurde die Thorium-Fraktion eluiert.

Die Sr Fraktion wurde gewogen und anschließend wurde ein Aliquot für die AAS-Messung entnommen und gewogen. Die AAS-Messung dient der Bestimmung der chemischen Ausbeute des Sr-Trägers.

7.2.4. α -Quellen-Vorbereitung

Für die α -Messung der Plutonium-, Thorium und der Americium-Fraktion wurden die α -Quellen mittels Mikromitfällung hergestellt. Dazu wurde zu den Fraktionen je 50 μl $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung ($c = 1 \text{ mg/ml}$) und 1 ml 40%-ige HF zugegeben, nach 15 Minuten wurden die einzelnen Fraktionen über einen mit 1 ml Ethanol vorkonditionierten 0,1 μm Polypropylen-Filter filtriert.

Anschließend wurden die Filter zweimal mit 1,5 ml destilliertem Wasser gewaschen und abschließend mit 1,5 ml Ethanol gewaschen. Bei allen Fraktionen, bis auf die Plutonium-Fraktion wurden die Filter auf ein vorher vorbereitetes Edelstahlplättchen geklebt und im α -Spektrometer für 3 Stunden gemessen. Den Filter der Plutonium Fraktion wurde nicht geklebt, sondern nur auf ein Edelstahlplättchen gelegt und mit einem Edelstahlring fixiert. Da der Pu-Filter nach der alpha-Messung mittels LSC zur Bestimmung von ^{241}Pu gemessen wurde.

7.2.5. Vorbereitung der LSC-Messung

Die Strontium-Fraktion wurde mit circa 15 ml des Ultima Gold AB LSC-Cocktails versetzt, geschüttelt und im Quantulus 1220 gemessen. Die alpha-Quelle der Plutonium-Fraktion wurde nach der alpha-Messung in ein LSC-Vial überführt, mit 6 ml 0,5 M HCl und mit 15 ml Ultima Gold AB LSC-Cocktail versetzt.

7.3. Ergebnisse und Diskussion

7.3.1. Ringversuchsproben Wasser

Im Rahmen der Validierung ist der Ringversuch Wasser des Bundesamts für Strahlenschutz analysiert worden um die Performance der entwickelten Schnellmethode zu testen. Es wurde zum einen ein Modellwasser (MW) analysiert und zum anderen ein Realwasser (RW).

7.3.2. Modelwasser

Bei der Analyse des Modelwassers wurden 6 Replikate eingesetzt um die Methode zu validieren. Jedoch ist bei zwei der Replikate der Säulenaufbau vertauscht worden, was dazu geführt hat, dass bei diesen beiden Replikate die alpha-strahlenden Isotope nicht ausgewertet werden konnten. Deswegen wurden diese zwei Replikate nicht weiter in der Auswertung betrachtet.

In Abbildung 30 und Abbildung 31 sind die Ergebnisse der Messung der Ringversuchsprobe Modellwasser für die spezifische Aktivität von $^{239/240}\text{Pu}$ (blaue Punkte), bzw. ^{238}Pu , mit dem Gesamtmittelwert aller Labore, die an dem Ringversuch teilgenommen haben (grüne Linie) und dessen Streubereich (grüne gestrichelte Linie) aufgetragen. Die beiden Sollwerte für die Aktivitäten von den beiden Plutonium-Isotopen mussten aufgrund der von dem Veranstalter nicht beachteten Wandsorption verworfen werden. Anstatt wurde der jeweilige Gesamtmittelwert der Labore als „Referenzwert“ für die Auswertung festgelegt.

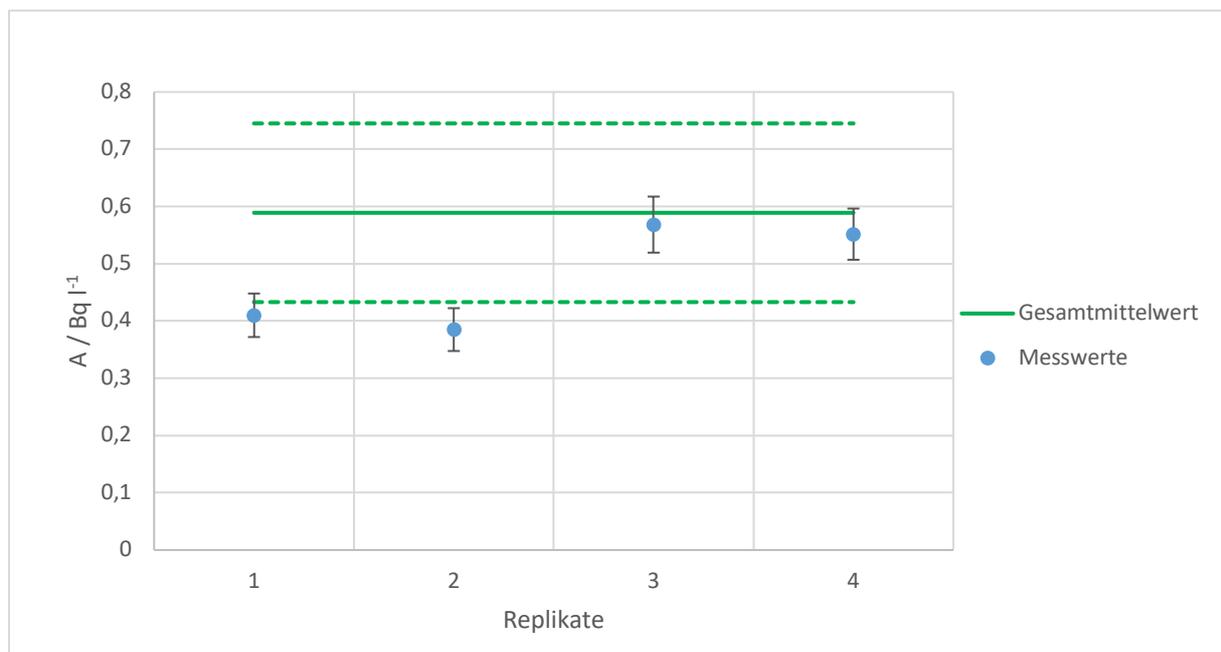


Abbildung 30: Messwerte der ^{238}Pu -Messung der Ringversuchsprobe Modelwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.

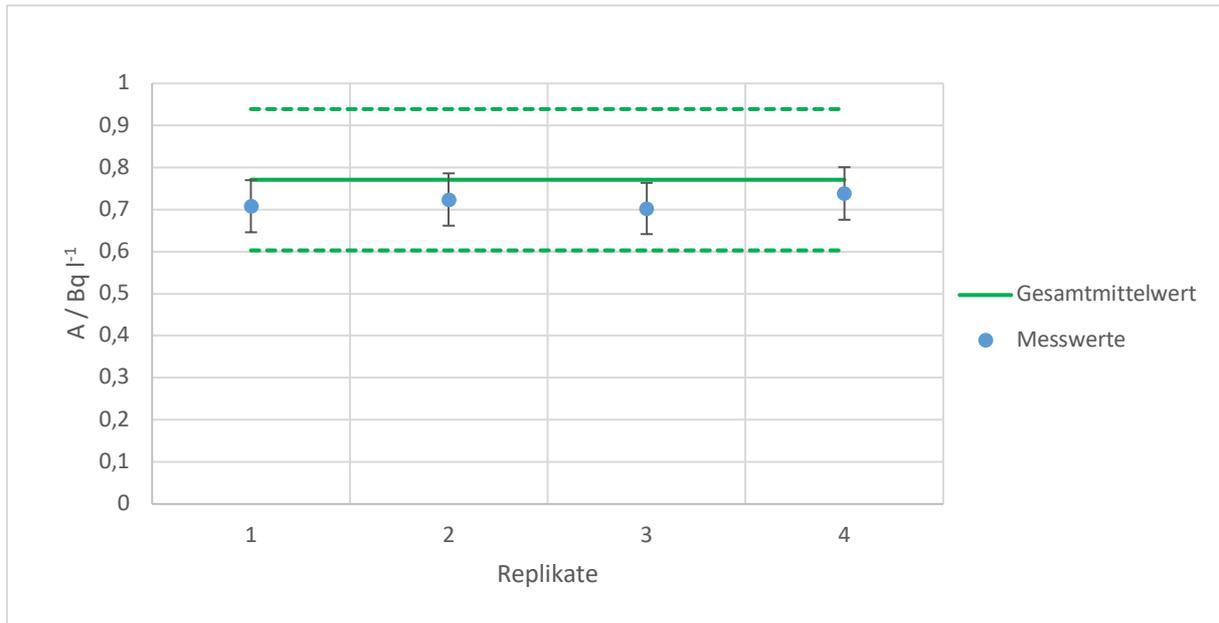


Abbildung 31: Messwerte der $^{239/240}\text{Pu}$ -Messung der Ringversuchsprobe Modelwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.

Es ist zu erkennen, dass die gemessenen Werte unter dem Gesamtmittelwert, jedoch bis auf zwei Messwerte von ^{238}Pu im Streubereich des Gesamtmittelwerts liegen.

Die Ergebnisse der Uranmessungen der beiden Uran Isotope ^{234}U und ^{238}U sind in Abbildung 32 und Abbildung 33 dargestellt. Da das Uranspektrum von einem der Replikate nicht auswertbar war sind hier nur drei Replikate zur Auswertung aufgeführt. Die gemessene Aktivität liegt bei beiden Isotopen im Bereich der Referenzwerte und im Bereich des Gesamtmittelwertes an dem Ringversuch teilgenommenen Laboren.

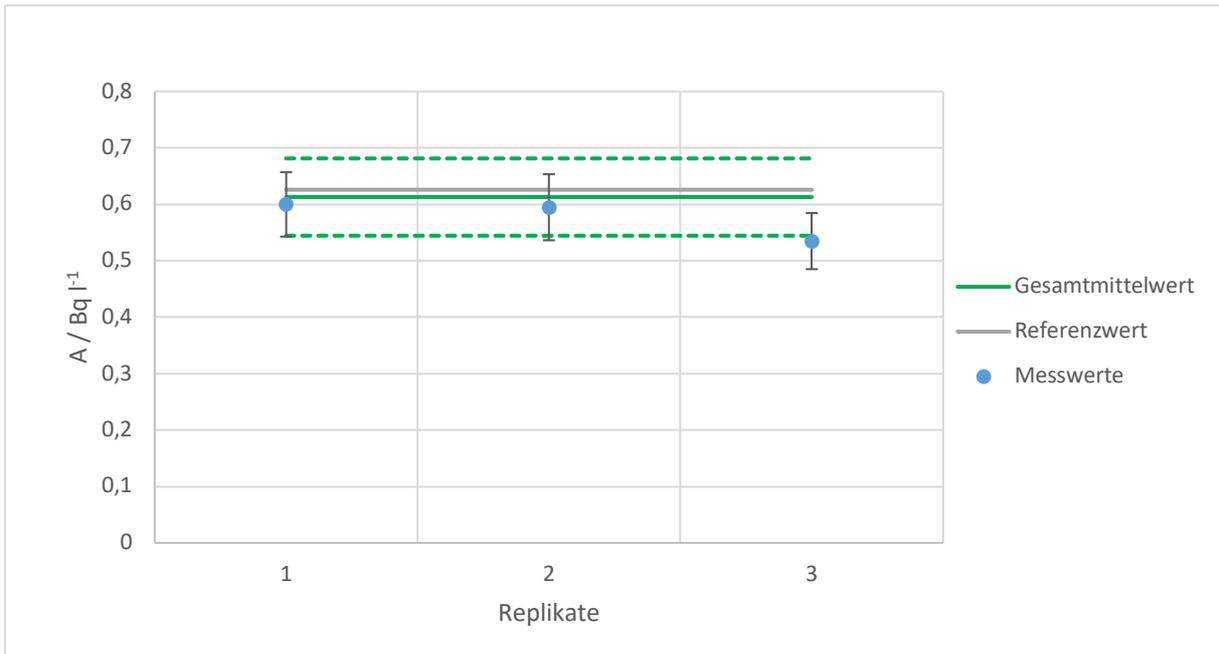


Abbildung 32 Messwerte der ²³⁴U-Messung der Ringversuchsprobe Modelwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.

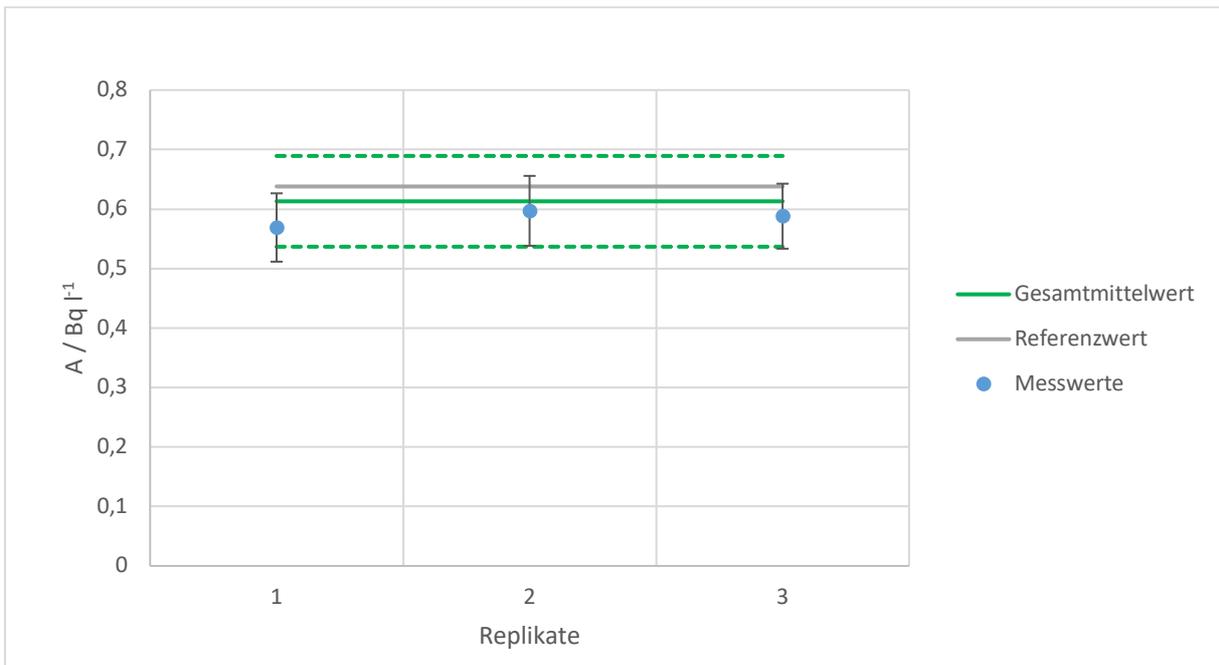


Abbildung 33 Messwerte der ²³⁸U-Messung der Ringversuchsprobe Modelwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.

Die Ergebnisse der Strontium-Messungen sind in Abbildung 34 und Abbildung 35 dargestellt. Die ermittelte Aktivität von ⁸⁹Sr liegt innerhalb des Streubereichs des Referenzwertes. Die ermittelte Aktivität von ⁹⁰Sr hingegen wird hier etwas überschätzt und liegt im oberen Bereich des Streubereichs des Gesamtmittelwerts dieses Ringversuchs. Dies liegt an der hohen Aktivität des ⁸⁹Sr gegenüber der

geringen Aktivität von ^{90}Sr von circa 18 : 1 da dies im Spektrum durch die Spektrum-Entfaltung bei solchen Aktivitätsverhältnis nicht genau aufgelöst werden kann.

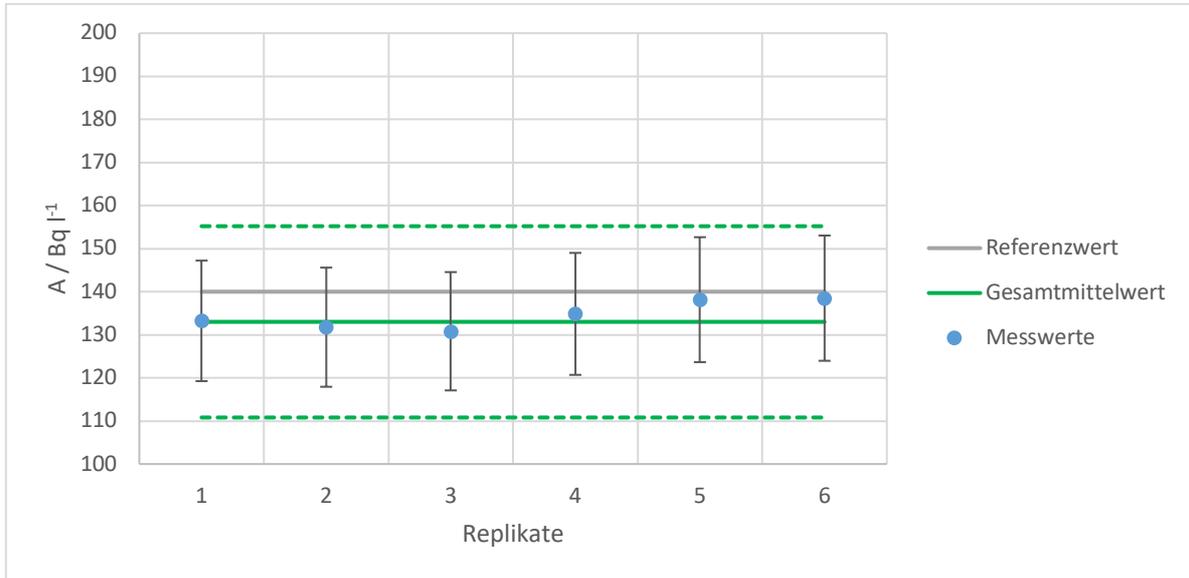


Abbildung 34: Messwerte der ^{89}Sr -Messung der Ringversuchsprobe Modelwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.

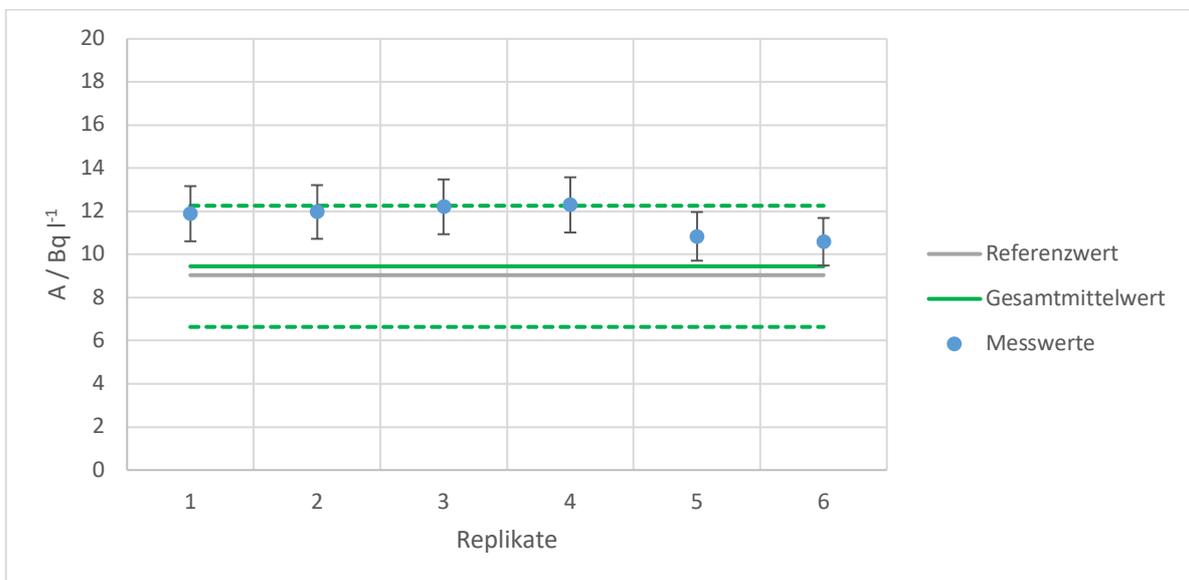


Abbildung 35: Messwerte der ^{90}Sr -Messung des Ringversuchs Modelwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die entwickelte Schnellmethode für die Matrix Wasser zufriedenstellende Ergebnisse zeigt.

7.3.3. Realwasser

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Ringversuchsprobe Realwasser des Ringversuchs Wasser vom Bundesamt für Strahlenschutz diskutiert. Es wurden 6 Replikate untersucht. Durch einen Fehler im Säulenaufbau bei 2 Replikaten wurden die alpha-Isotope mit der Sr-Fraktion eluiert. Daher konnten nur bei 4 Replikaten die Spektren der alpha-Isotope ausgewertet werden.

In Abbildung 36 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und Abbildung 37 sind die Messwerte der Plutonium-Messung, sowie der Gesamtmittelwert der teilgenommenen Labore und der Referenzwert aufgetragen. Bei ^{238}Pu sowie bei $^{239/240}\text{Pu}$ wird der Referenzwert deutlich überschätzt. Jedoch zeigt sich im Vergleich mit den anderen Teilnehmern des Ringversuchs, dass die gemessenen Werte sich im Bereich des Gesamtmittelwertes und dessen Streubereichs befinden. Diese Abweichung kann durch die niedrige Aktivität von $0,005 \text{ Bq l}^{-1}$ erklärt werden. Diese liegt deutlich unter der Nachweisgrenze dieser Methode.

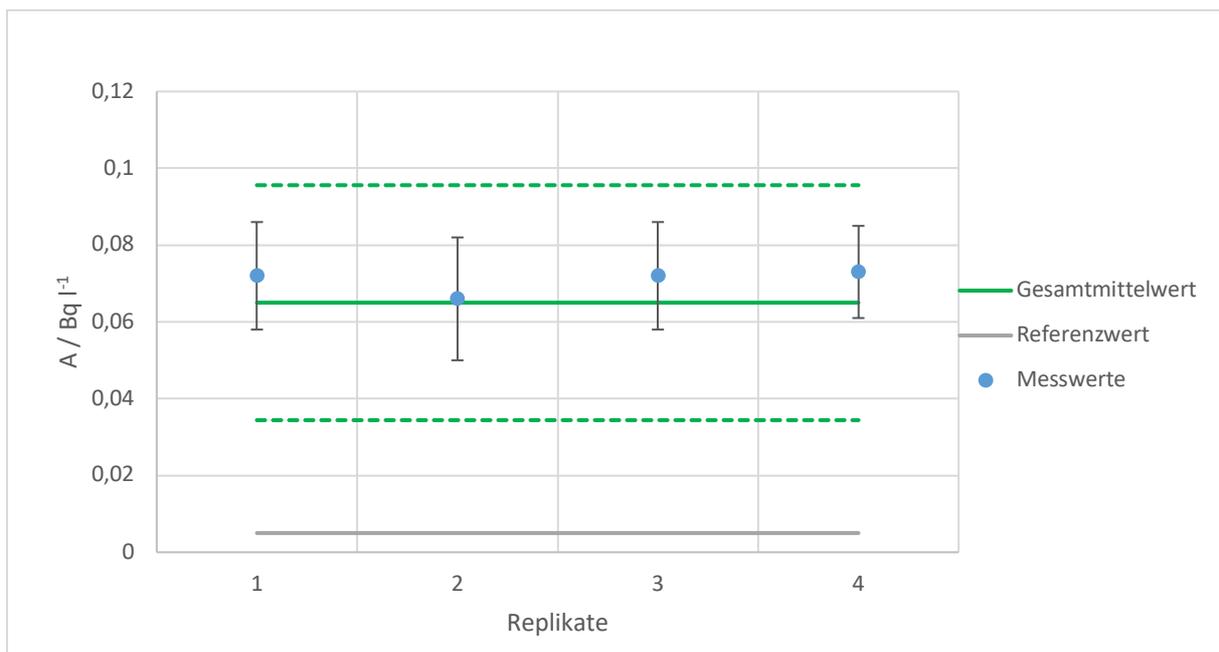


Abbildung 36: Messwerte der ^{238}Pu -Messung des Ringversuchs Realwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.

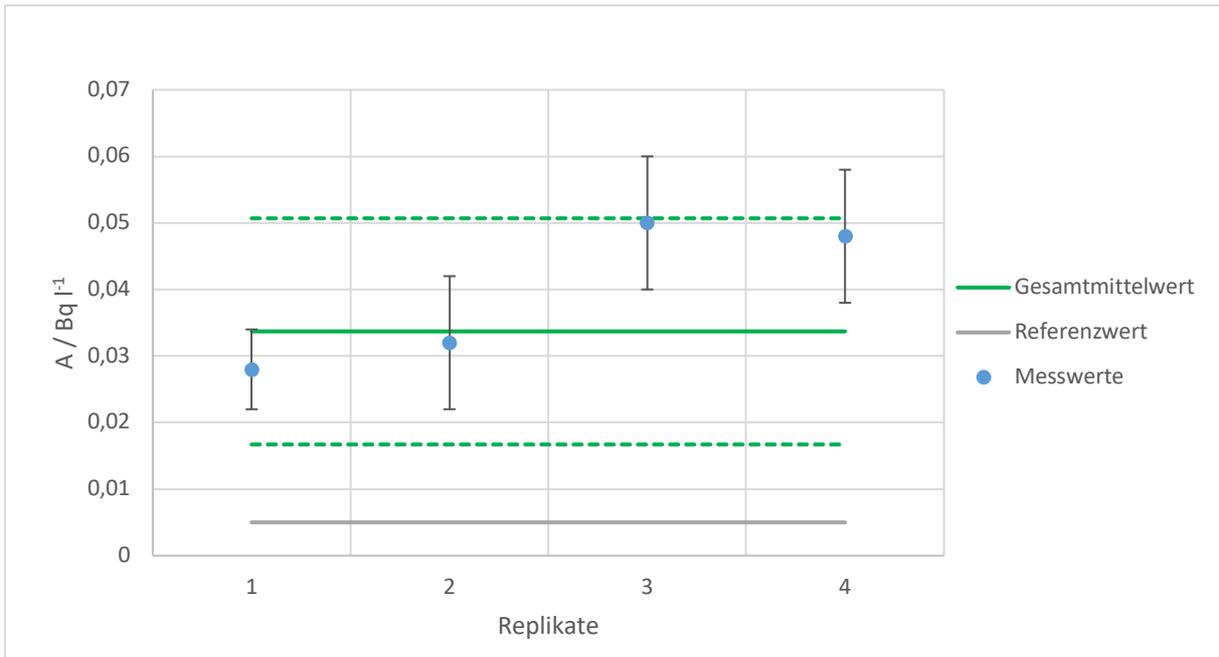


Abbildung 37: Messwerte der $^{239/240}\text{Pu}$ -Messung des Ringversuchs Realwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.

In Abbildung 38 und Abbildung 39 sind die Ergebnisse der ^{89}Sr und ^{90}Sr -Messungen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Messwerte zwar minimal über dem Referenzwert liegen, aber trotzdem noch im Streubereich des Gesamtmittelwertes.

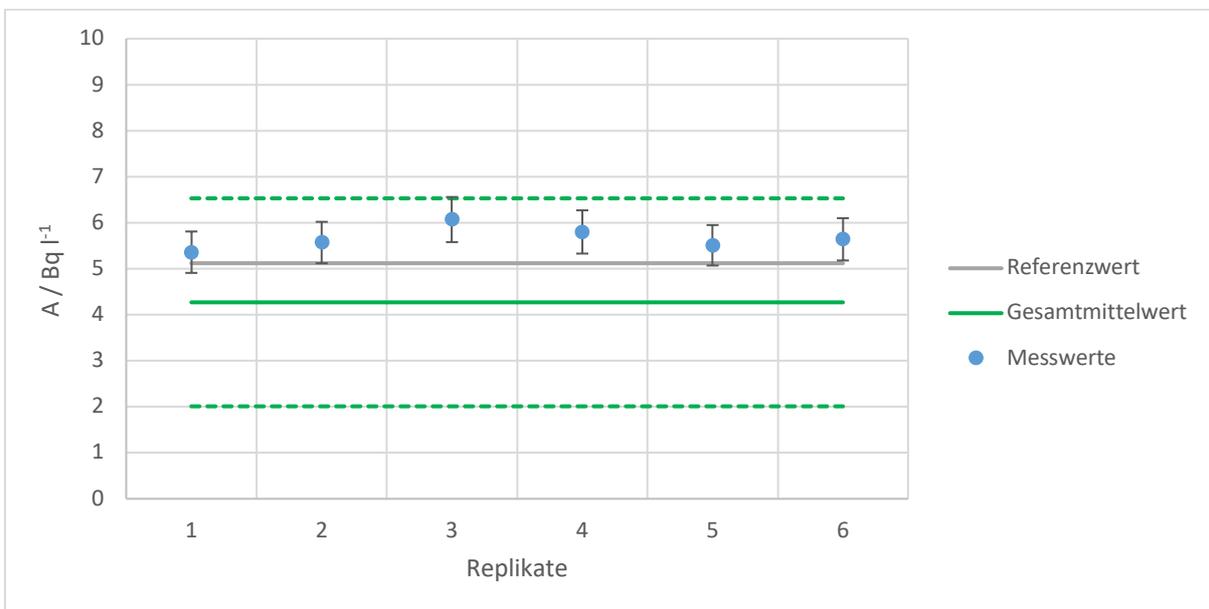


Abbildung 38: Messwerte der ^{89}Sr -Messung der Ringversuchsprobe Realwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.

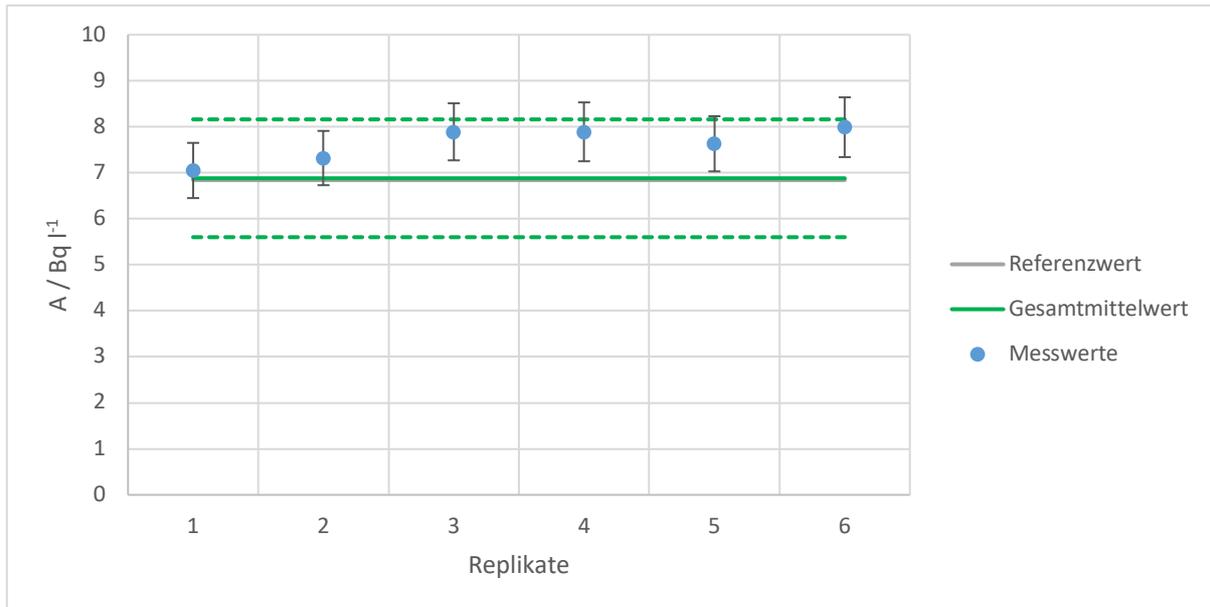


Abbildung 39: Messwerte der ^{90}Sr -Messung der Ringversuchsprobe Realwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.

Die Ergebnisse der Messung der Uran-Fraktion, die in Abbildung 40 und Abbildung 41 dargestellt sind, zeigen, dass die Messwerte im unteren Streubereich des Gesamtmittelwertes liegen, sowie unter dem Referenzwert.

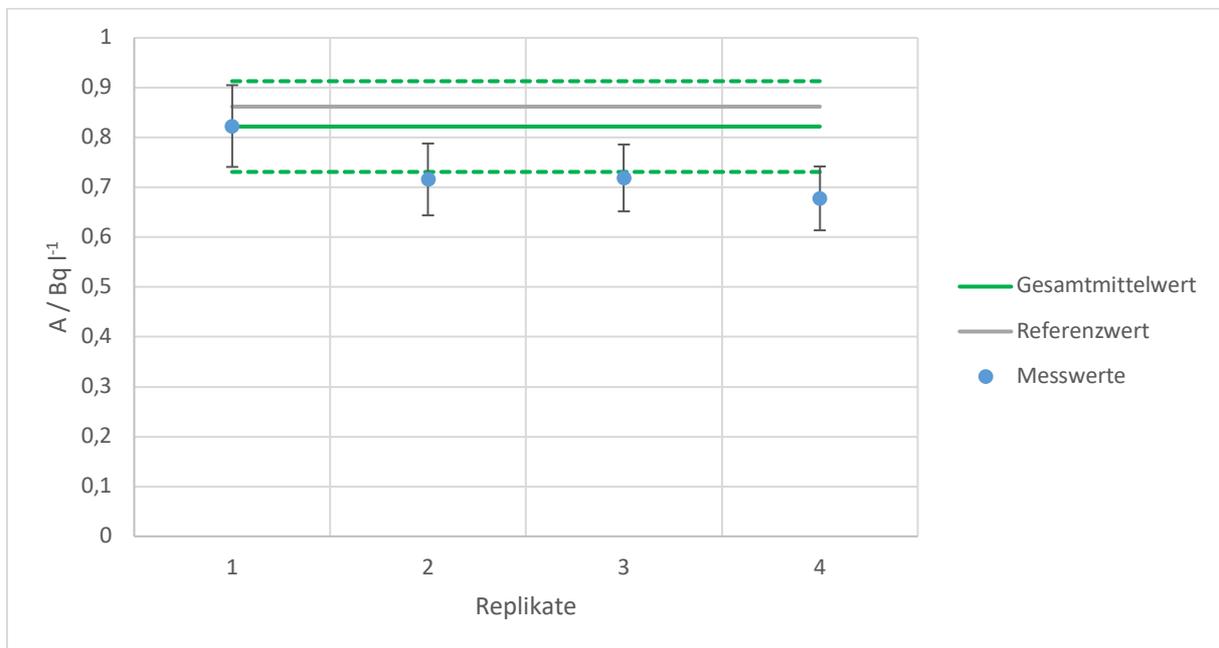


Abbildung 40: Messwerte der ^{234}U -Messung der Ringversuchsprobe Realwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.

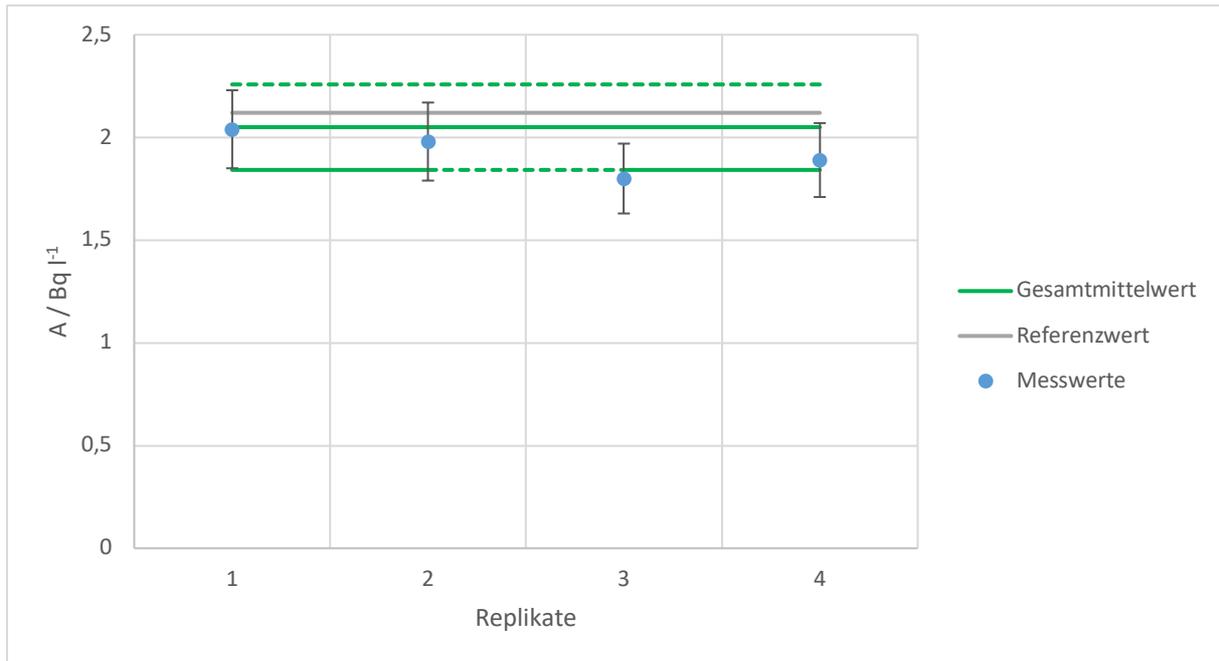


Abbildung 41: Messwerte der ²³⁸U-Messung der Ringversuchsprobe Realwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Ergebnisse zufriedenstellend sind im Hinblick auf die Matrix Realwasser. Einzig die Ergebnisse der Plutonium-Fraktion fallen aus der Reihe, dies liegt aber daran, dass die Aktivität der Ringversuchsprobe sehr gering war. Daher konnte die Aktivität von Pu mit dieser Schnellmethode und dem geringen Probenmenge und Messzeit nicht richtig bestimmt werden.

Sämtliche Ergebnisse der Ringversuchs-Proben wurden akzeptiert.

7.3.4. Referenzmaterial- Seegras

Als weiteres Material zur Validierung der entwickelten Methode wurde das Referenzmaterial baltisches Seegras von der IAEA (IAEA-446) untersucht. Es wurden 8 identische Versuche von einer und derselben Person durchgeführt, um die Wiederholbarkeit der Methode zu analysieren. Vorab ist aber anzumerken, dass dieses Material nicht vollständig den eigentlichen Anforderungen, die von uns an ein Referenzmaterial gestellt wurden, entspricht. Die Aktivität von Plutonium und Strontium liegen hierbei für die Anwendung der Methode in einem Ereignisfall deutlich zu niedrig. Aufgrund mangelnder passender Referenzmaterialien wurde es trotzdem eingesetzt. Außerdem, es wurden keine passenden Lebensmittel-Referenzmaterialien gefunden. Lediglich zwei Umweltproben (ein Seegras und ein Moosboden) kamen zum Einsatz. Beide Matrizen gelten als sehr anspruchsvoll für die Probenvorbereitung. Dies hat dazu geführt, dass die Validierungsergebnisse sehr stark vom Probenvorbereitungs-Schritt abhängen.

Zur Einordnung der Ergebnisse wurde analog zu den IAEA Proficiency Tests in der Betrachtung der Messwerte auch die maximale akzeptierbare Abweichung vom Referenzwert, der MARB-Wert (**m**aximal **a**cceptable **r**elative **b**ias), für die einzelnen Nuklide in der Darstellung eingefügt. Die festgelegten MARB-Werte orientieren sich an den MARB-Werten der IAEA-Almera-Proficiency-Testberichte der Jahre 2015-2019. Die von IAEA-ALMERA festgelegten MARB-Werte wurden auf Basis des Schwierigkeitsgrads der Bestimmung definiert. Desto schwieriger der Bestimmung eines Nuklid in einer bestimmten Probenmatrix ist, desto höher ist der MARB-Wert. Da es sich bei den Proficiency-Test jedoch um MARB-Werte von in Routine verwendeten Standardverfahren und nicht um MARB-Werte von Schnellverfahren für Ereignisfall handelt, wurden die MARB-Werte verdoppelt, um eine entsprechende Einschätzung vorzunehmen. In Tabelle 30 sind die gewählten MARB-Werte für die

einzelnen Nuklide aufgelistet und die einzelnen MARB-Wert-Bereiche für die Referenzwerte sind in den folgenden Abbildungen als grüne gestrichelte Linie dargestellt.

Nuklid	A / Bq kg ⁻¹	MARB / %
⁹⁰ Sr	5,1	90
²³⁰ Th	0,36	100*
²³² Th	0,38	100
²³⁴ U	10,5	50
²³⁵ U	0,44	100
²³⁸ U	9,38	50
^{239/240} Pu	0,024	200

*Tabelle 30: Zertifizierte spezifische Aktivitäten sowie MARB-Werte für die Nuklide des Referenzmaterials Seegras. *Aktivität des Nuklids liegt nah an der Nachweisgrenze.*

Die Ergebnisse der ⁹⁰Sr Messungen sind in Abbildung 42 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die ermittelte Aktivität den Referenzwert überschätzt. Dies liegt daran, dass man mit einer Aktivität von 5 Bq kg⁻¹ und einer Probenmenge von circa 10 g bei einer maximalen absoluten Aktivität pro Vial bei circa 0,05 Bq liegt. Dies erfordert eine sehr lange Messzeit und führt zu einer Überschätzung der Aktivität. Die gemessenen Werte liegen zum Teil sogar über dem MARB bzw. befinden sich an der

oberen Grenze. Dies kann mit der Erhöhung der Probenmenge und damit auch der Analysezeit deutlich verbessert werden.

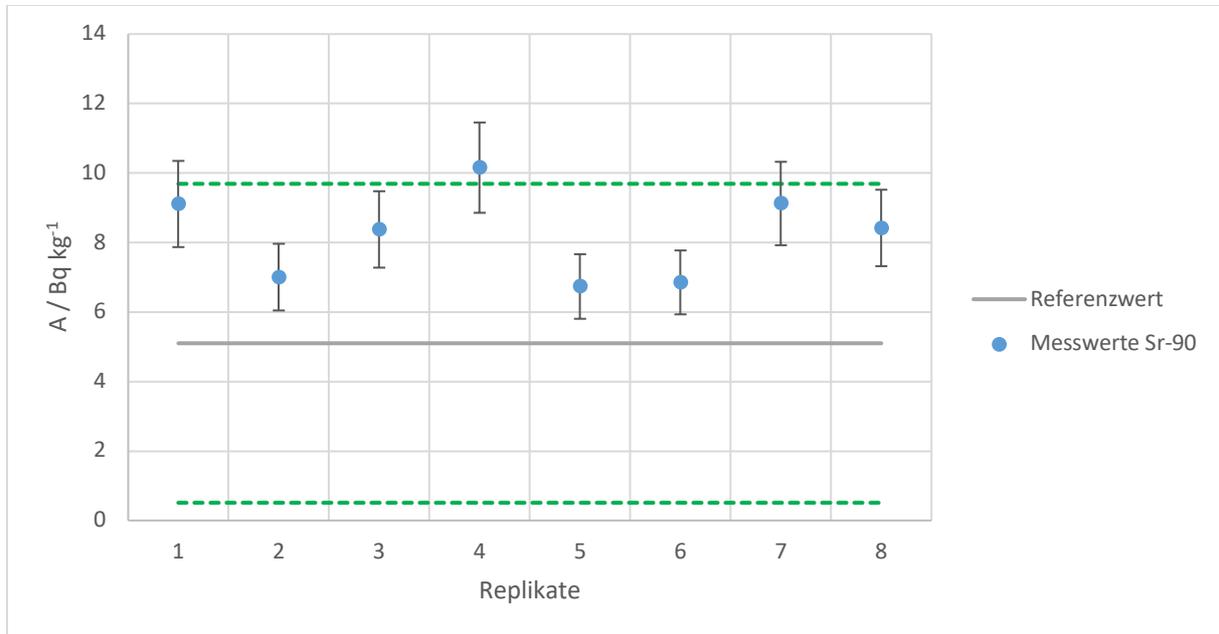


Abbildung 42: Ergebnisse der ⁹⁰Sr-Messungen des Referenzmaterials Seegrass im Rahmen der Validierung.

In Abbildung 43 und Abbildung 44 sind die Ergebnisse der Thorium-Isotope ²³⁰Th und ²³²Th dargestellt. Wie man an den Ergebnissen erkennen kann, verhalten sich die beiden Isotope nicht gleich. Dies liegt wahrscheinlich an den unterschiedlichen Aktivitäten der Nuklide und dem Einsatz von einem Tracer, der nicht an beide Nuklide angepasst werden konnte. Die ermittelte Aktivität von ²³⁰Th liegt bei 6 Replikaten deutlich über dem Referenzwert. Hingegen kann man bei ²³²Th nur einen Ausreißer erkennen, welcher nicht im Bereich des Referenzwertes liegt. Zudem ist auch die Streuung der Werte deutlich geringer als bei ²³⁰Th. Dies zeigt, dass die Methode für Thorium keine zufriedenstellenden Ergebnisse im Hinblick auf die Wiederholbarkeit der Methode liefert.

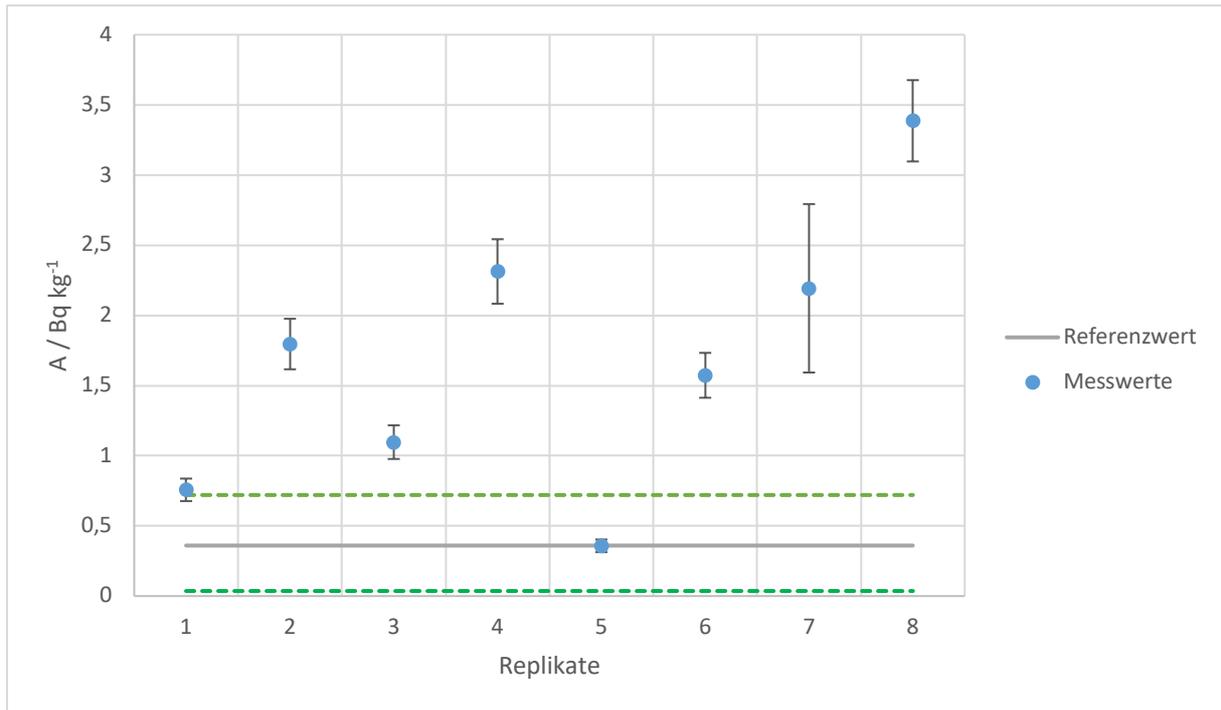


Abbildung 43: Ergebnisse der ^{230}Th -Auswertung des Referenzmaterials Seegras.

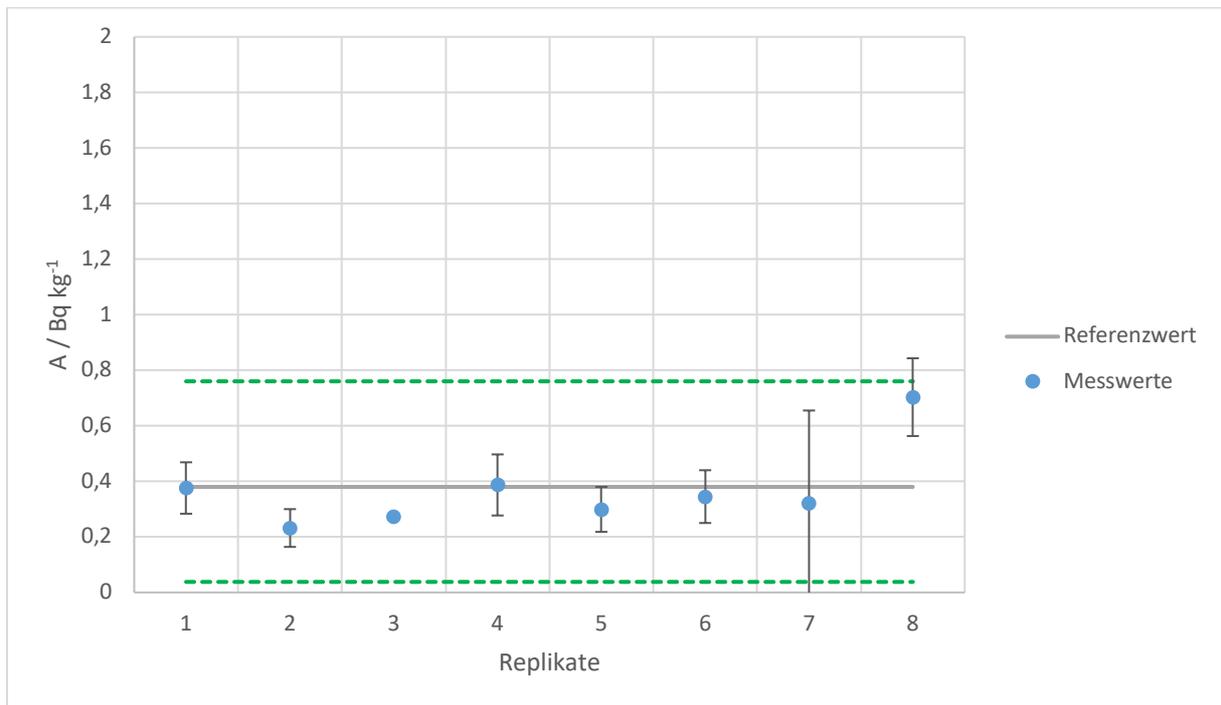


Abbildung 44: Ergebnisse der ^{232}Th -Auswertung des Referenzmaterials Seegras

In Abbildung 45, Abbildung 46 und Abbildung 47 sind die Ergebnisse der Uranmessungen dargestellt. Die ermittelte Aktivität von ^{234}U und ^{238}U liegt jeweils unter dem Referenzwert. Lediglich die Aktivität von ^{235}U wird überschätzt. Dies ist der geringen Aktivität von ^{235}U geschuldet.

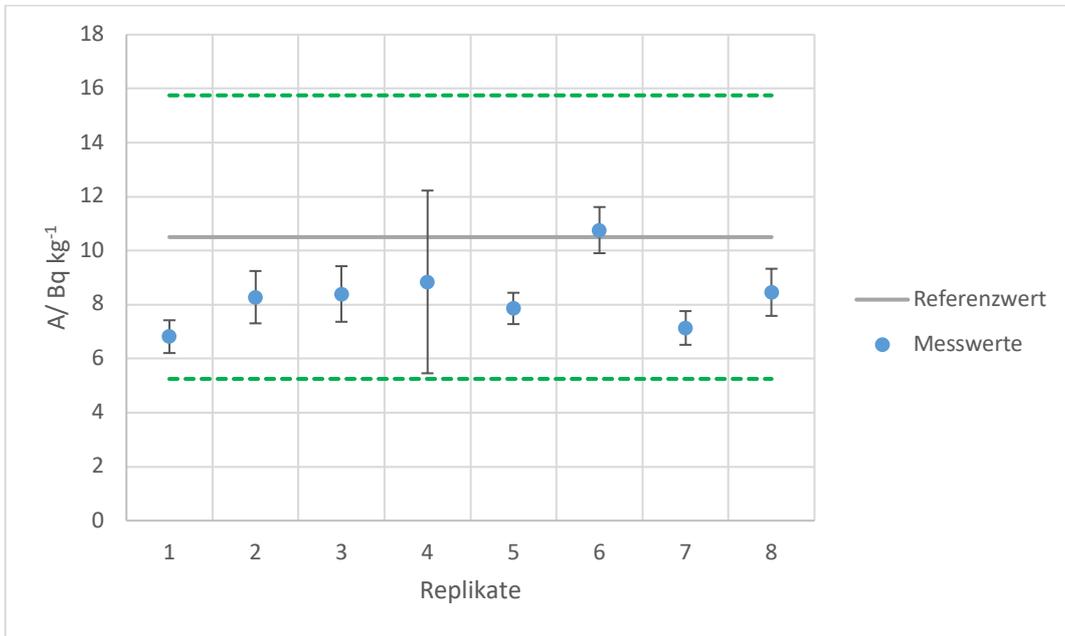


Abbildung 45: Ergebnisse der ^{234}U -Auswertung des Referenzmaterials Seegrass

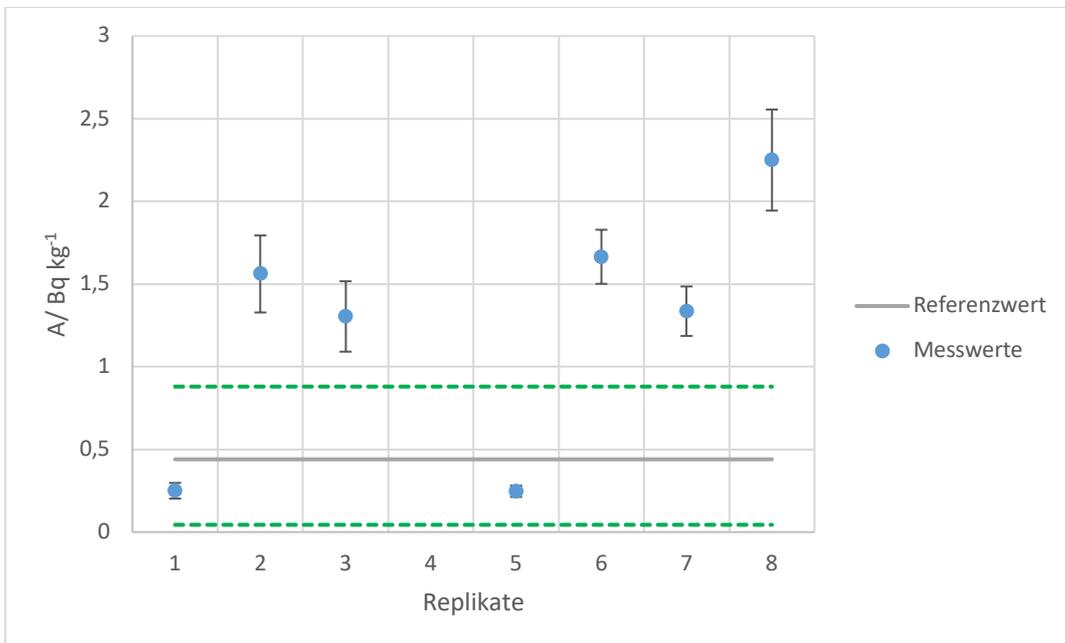


Abbildung 46: Ergebnisse der ^{235}U -Auswertung des Referenzmaterials Seegrass

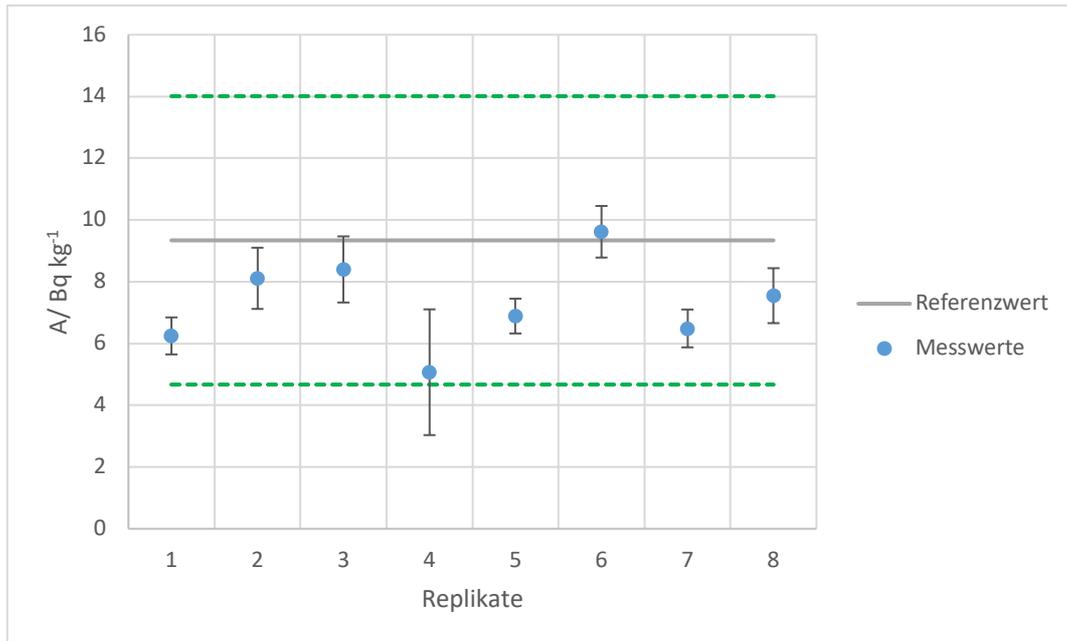


Abbildung 47: Ergebnisse der ²³⁸U-Auswertung des Referenzmaterials Seegrass.

In Abbildung 48 sind die Ergebnisse der Plutonium-Bestimmung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die ermittelte Aktivität deutlich über dem Referenzwert liegt. Zudem handelt es sich bei dem in rot eingefärbten Messpunkt um einen Ausreißer. Dies ist dadurch bedingt, dass der Referenzwert unter der Nachweis- und Erkennungsgrenze liegt. So lässt sich die Aussage treffen, dass die entwickelte Schnellmethode nicht geeignet ist um Proben auf Plutonium-Isotope zu analysieren mit einer solchen geringen Aktivität wie $0,024 \text{ Bq kg}^{-1}$ da die Nachweisgrenze der Methode bei $0,2 \text{ Bq kg}^{-1}$ liegt. Aufgrund dessen wurden die Plutonium-Isotope in der Auswertung der Validierung nicht betrachtet.

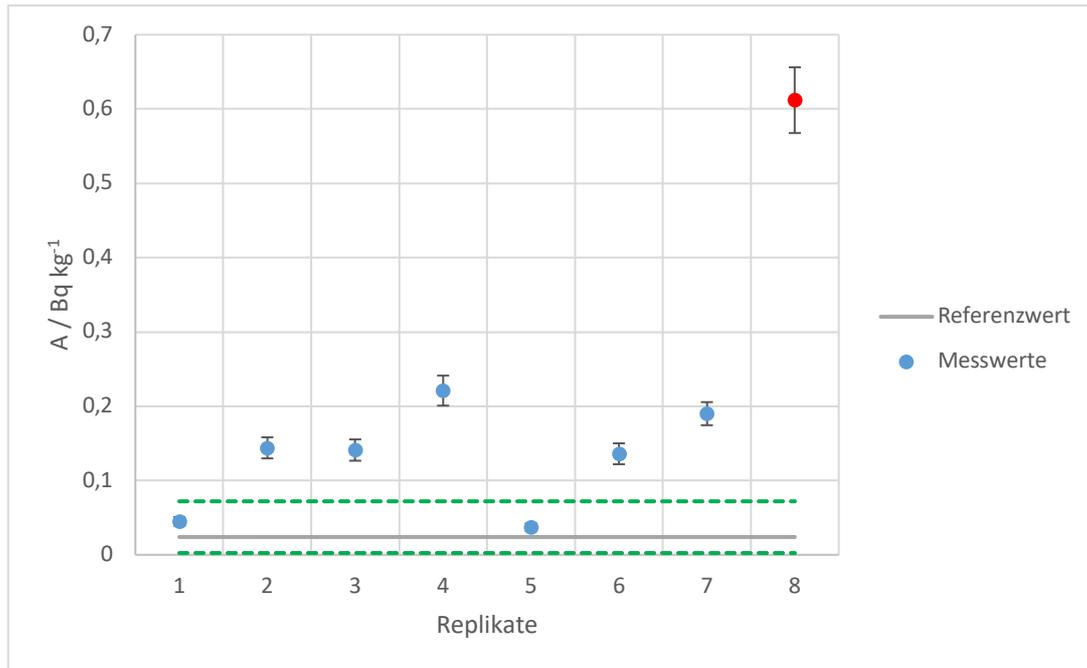


Abbildung 48: Ergebnisse der $^{239/240}\text{Pu}$ -Auswertung des Referenzmaterials Seegrass.

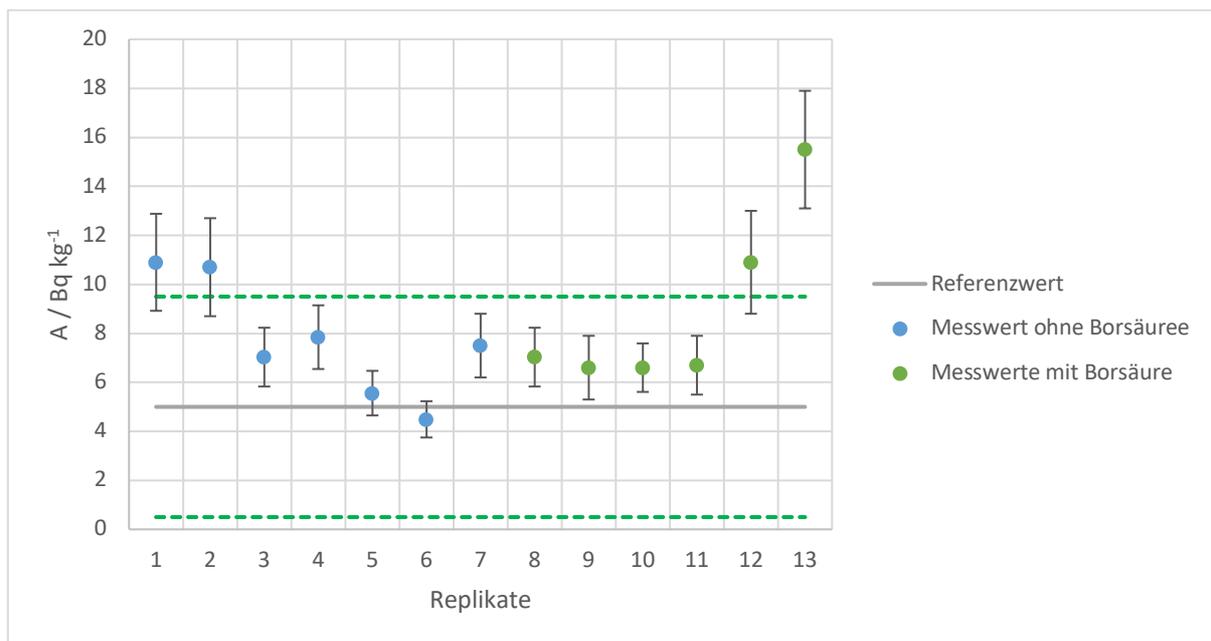
7.3.5. Referenzmaterial-Moosboden

Um die Reproduzierbarkeit und die Robustheit der Methode zu analysieren wurde das Referenzmaterial Moosboden der IAEA (IAEA-447) untersucht. Dazu wurde die Methode insgesamt 13 Mal getestet. Bei 6 Versuchen wurde ein dritter Mikrowellenaufschluss mit Borsäure durchgeführt, welcher diese komplexe Matrix vollständig aufschließen sollte. Bei den 7 anderen Versuchen wurde dieser Schritt ausgelassen. Dies lag daran, dass durch den Einsatz der Borsäure eine Trennung von Plutonium und Thorium nicht mehr vollständig erfolgte. In Tabelle 31 sind die MARB-Werte für die einzelnen Nuklide in Moosboden aufgelistet, die ähnlich wie bei der Seegrass festgelegt wurden. In den jeweiligen Abbildungen der Ergebnisse ist die maximale akzeptierbare Abweichung vom Referenzwert als grüne gestrichelte Linie dargestellt.

Nuklid	A / Bq kg ⁻¹	MARB / %
⁹⁰ Sr	5,0	90
²³² Th	37,7	50
²³⁴ U	21,8	50
²³⁸ U	22,8	50
^{239/240} Pu	5,3	80

Tabelle 31: MARB-Werte für die Nuklide des Referenzmaterials Moosboden.

In Abbildung 49 sind die Ergebnisse der ⁹⁰Sr-LSC-Messungen dargestellt. Auf der linken Seite sind in blau die ermittelten Aktivitäten ohne die Durchführung eines dritten Mikrowellenaufschlusses mit Borsäure und auf der rechten Seite in grün, die ermittelten Aktivitäten mit der Durchführung des dritten Mikrowellenaufschlusses. Es ist zu erkennen, dass es bei beiden Gruppen jeweils zwei Ausreißer gibt, bei denen die Aktivität deutlich überschätzt wird. Die restlichen Werte liegen leicht über dem Referenzwert.

Abbildung 49: Ergebnisse der ⁹⁰Sr-Auswertung des Referenzmaterials Moosboden mit und ohne den Einsatz von Borsäure.

Diese Abweichung vom Referenzwert ist analog zu den Ergebnissen der Seegrass-Proben zu erklären. Die vier sehr hohen Aktivitäten der Replikate 1, 2, 12 und 13 sind durch eine Interferenz im LSC-Spektrum zu erklären. Bei den vier Spektren ist, wie in Abbildung 50 zu sehen, ein links im Spektrum gelegener Peak zu beobachten. Dieser führt dazu, dass die Aktivität von ⁹⁰Sr deutlich überschätzt wird, da der rechte Peak einen Beitrag zum Sr-Peak leistet. Verantwortlich für diesen Peak könnte entweder

^{228}Ra oder ^{210}Pb sein. Daher wurden diese 4 Werte für die Validierungsauswertung nicht betrachtet, da man diesen Werten nicht vertrauen kann bei einer solchen Interferenz.

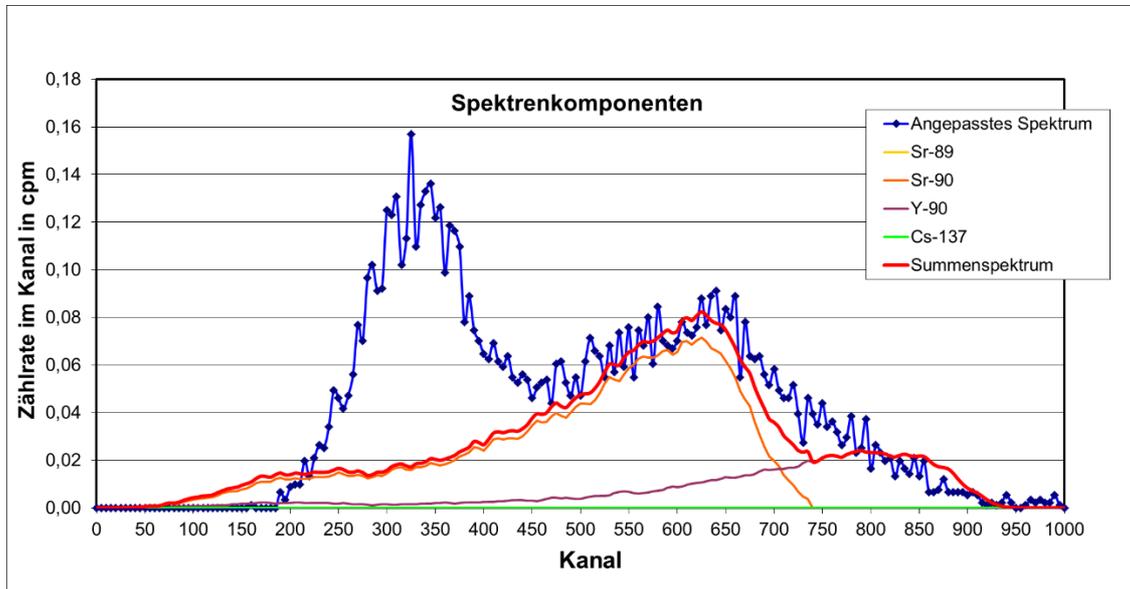


Abbildung 50: LSC-Spektrum des Replikats 1 der ^{90}Sr Messung des Moosbodens (die Auftragung der Kanäle entspricht einer logarithmischen Energieachse).

Die Ergebnisse der ^{234}U und ^{238}U -Auswertung sind in Abbildung 51 und Abbildung 52 dargestellt. Man kann bei beiden Nukliden erkennen, dass die Werte deutlich unter dem Referenzwert liegen. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass zwei bzw. drei Mikrowellenaufschlüsse nicht ausreichend sind, um die Uran-Isotope aus der Matrix zu lösen. Gleichzeitig zeigen diese Ergebnisse, dass es keinen signifikanten Unterschied zwischen den ermittelten Aktivitäten gibt. Dies lässt darauf schließen, dass ein dritter Mikrowellenaufschluss nicht zur Verbesserung der Aktivitätsbestimmung führt.

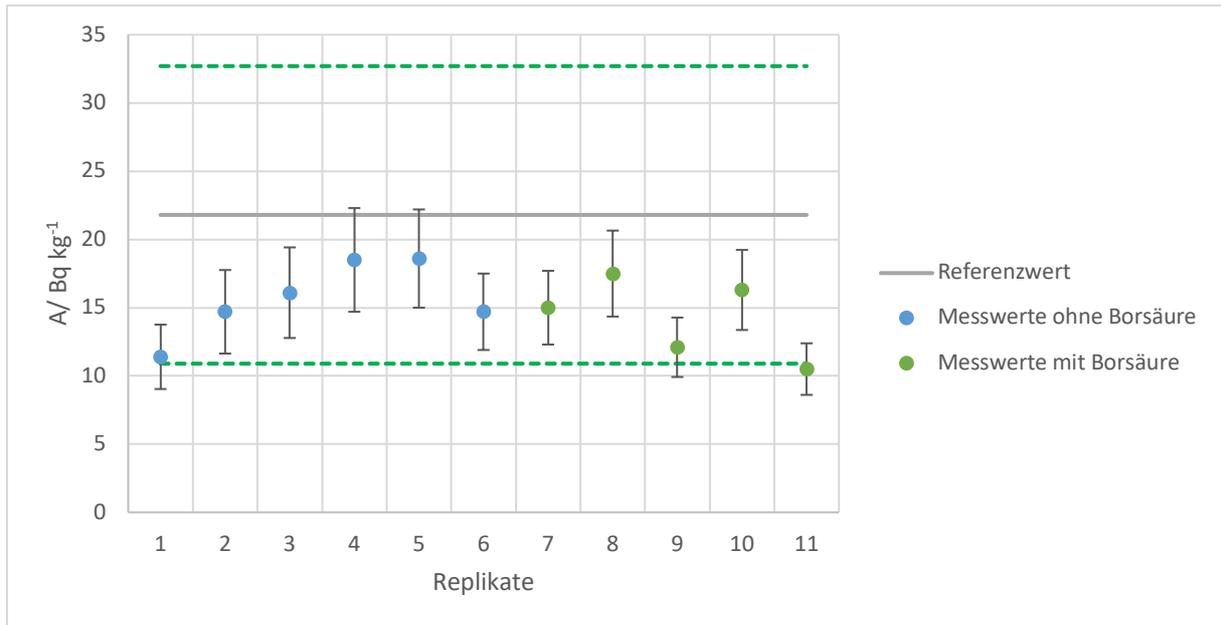


Abbildung 51: Ergebnisse der ^{234}U -Auswertung des Referenzmaterials Moosboden mit und ohne den Einsatz von Borsäure.

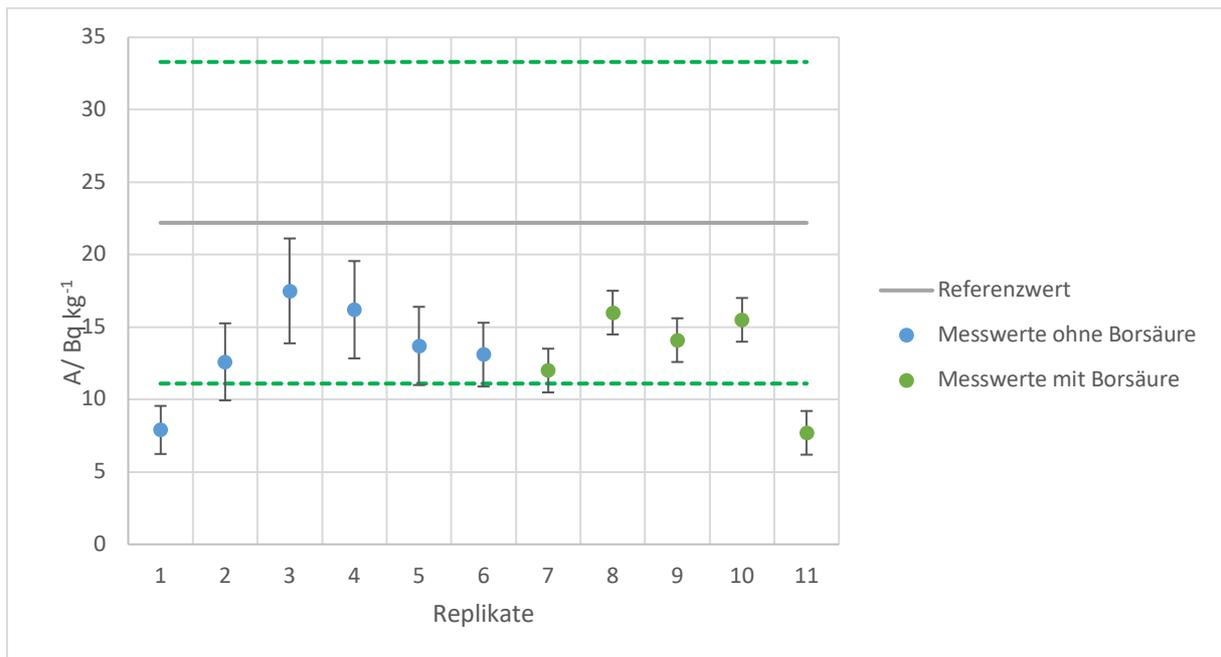


Abbildung 52: Ergebnisse der ^{238}U -Auswertung des Referenzmaterials Moosboden mit und ohne den Einsatz von Borsäure.

Außerdem, wie im oberen Abschnitt schon angesprochen konnten die Plutonium-Messungen der Versuche mit dem dritten Mikrowellenaufschluss mit Borsäure nicht ausgewertet werden, da ein Teil des Thoriums mit der Plutonium-Fraktion eluiert wurde. Zwar handelte es sich nur um wenige Prozent der Gesamtaktivität von Thorium, jedoch ist dies ausreichend um im alpha-Spektrum von Plutonium

bei einem solchen Nuklidverhältnis eine deutliche Interferenz hervorgerufen, dass dieses Spektrum nicht mehr auswertbar ist. Die Ergebnisse der Experimente ohne Borsäure zeigen, dass die ermittelten Aktivitäten im Bereich des Referenzwertes liegen.

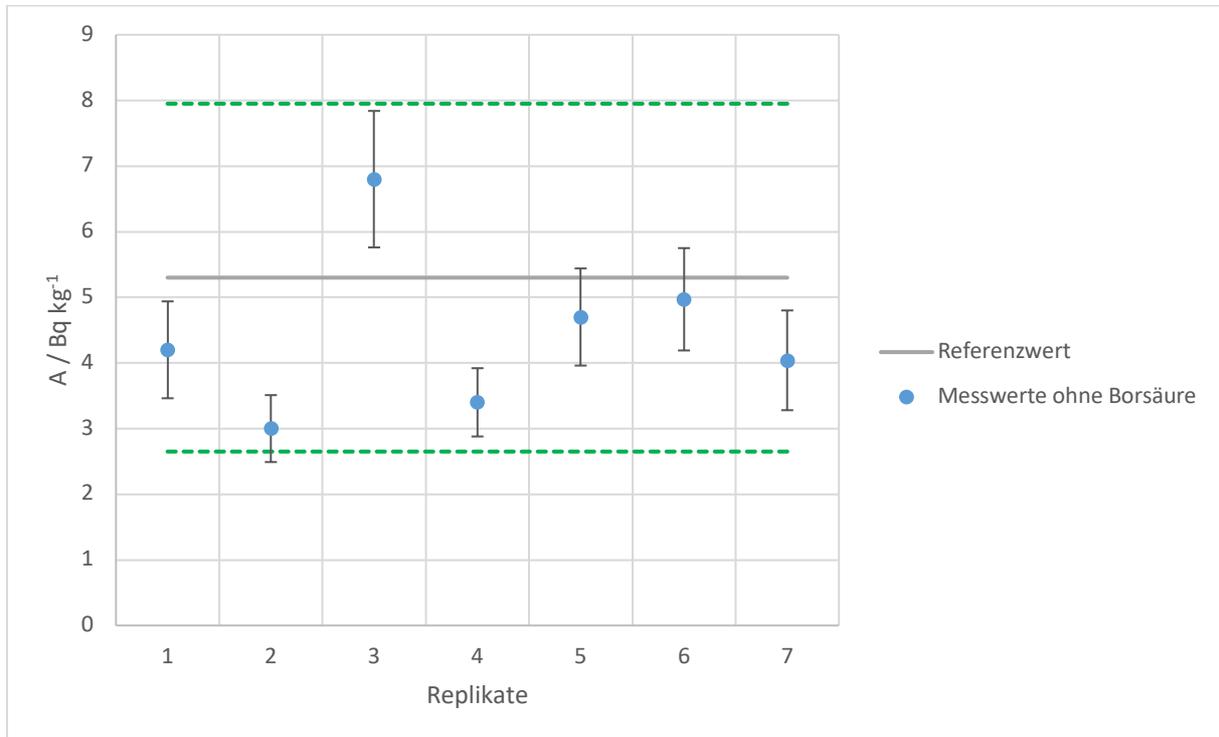


Abbildung 53: Ergebnisse der $^{239/240}\text{Pu}$ -Auswertung des Referenzmaterials Moosboden ohne den Einsatz von Borsäure.

Für die Auswertung der Thorium-Fraktion stand nur ein Referenzwert für ^{232}Th zur Verfügung. Die Auswertung der ^{230}Th -Isotope musste daher ohne einen Referenzwert erfolgen. In Abbildung 54 und Abbildung 55 sind die Ergebnisse dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die gemessene Aktivität von ^{232}Th bei den Experimenten ohne Borsäure näher an dem Referenzwert liegt, als die mit Borsäure. Dies liegt daran, dass durch den Einsatz der Borsäure ein Teil der Aktivität von Thorium mit der Plutonium-Fraktion eluiert wurde.

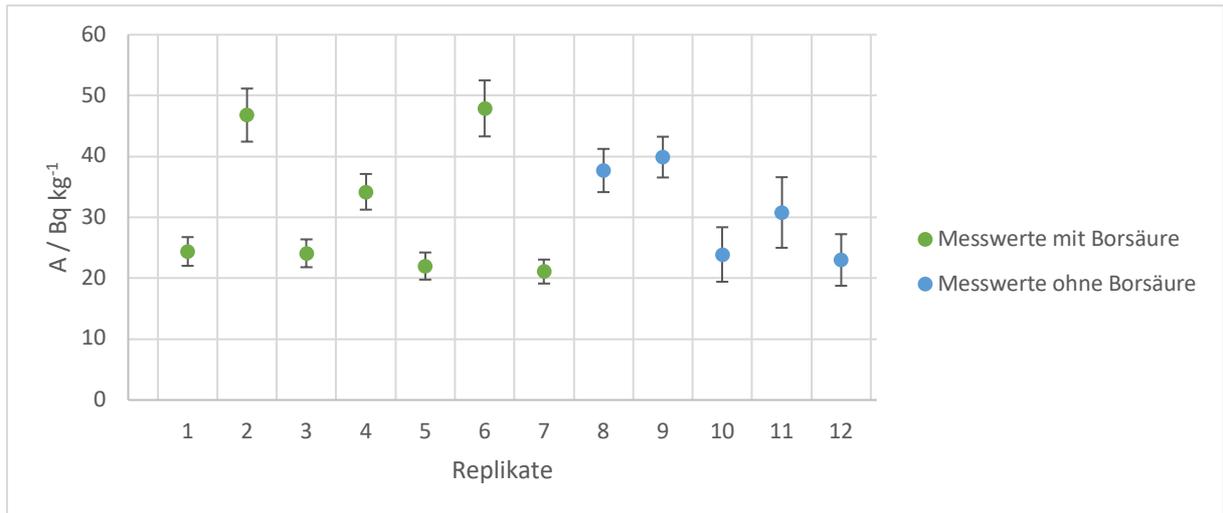


Abbildung 54: Ergebnisse der ^{230}Th -Auswertung des Referenzmaterials Moosboden mit und ohne den Einsatz von Borsäure

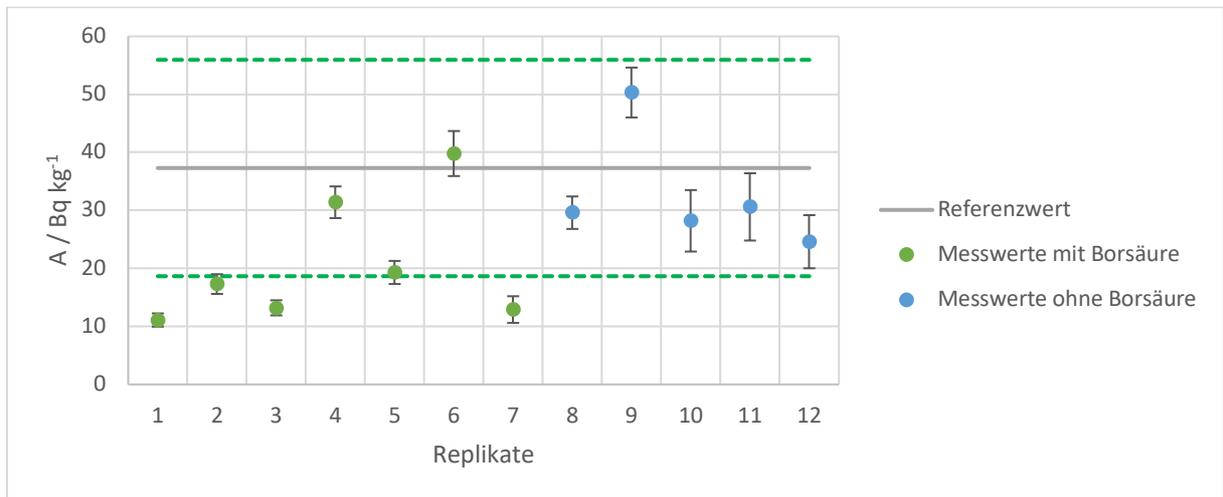


Abbildung 55: Ergebnisse der ^{232}Th -Auswertung des Referenzmaterials Moosboden mit und ohne den Einsatz von Borsäure.

7.4. Auswertung der Validierung

7.4.1. Modelwasser

In Tabelle 32 sind die Ergebnisse der Validierungsauswertung des Ringversuchs Modelwasser aufgeführt. Die Tabelle zeigt die Werte die auf Basis der Formeln 25-29 ausgerechnet wurden.

Da der Referenzwert von Pu durch Wandsorption beeinträchtigt wurde, wurde von den Verantwortlichen des Ringversuchs der Mittelwert der Labore als vorläufiger Referenzwert festgelegt. Dieser liegt für ^{238}Pu bei $0,589 \text{ Bq l}^{-1}$ und für $^{239/240}\text{Pu}$ bei $0,77 \text{ Bq l}^{-1}$.

Bei ^{238}Pu , ^{234}U und ^{89}Sr sind die Kriterien für die Validierung erfüllt. Bei $^{239/240}\text{Pu}$, ^{238}U und ^{90}Sr sind nur zwei der drei Kriterien erfüllt. Dies liegt zum einen an der niedrigen Aktivität von ^{238}U und $^{239/240}\text{Pu}$ und bei ^{90}Sr an dem Verhältnis ^{89}Sr zu ^{90}Sr von 18: 1, welches es schwieriger macht, das Nuklid mit der geringeren Aktivität im beta-Spektrum richtig einzuschätzen.

	$\delta(\%)$	$\delta(\text{Bq l}^{-1})$	z-score	PI (%)	$R_L \setminus r_L (\text{Bq l}^{-1})$
^{238}Pu	18,7	0,11	2,7	8,0	0,23
$^{239/240}\text{Pu}$	6,8	0,05	0,9	8,7	0,04
^{234}U	7,8	0,04	0,5	10,4	0,08
^{238}U	8,4	0,05	0,9	10,0	0,03
^{89}Sr	3,9	5,5	0,4	11,2	8,3
^{90}Sr	-28,7	2,5	-2,0	11,2	1,9

Tabelle 32: Ergebnisse der Validierungsauswertung des Ringversuchs Modelwasser.

7.4.2. Realwasser

In Tabelle 33 sind die Ergebnisse der Validierungsauswertung der Ringversuchsprobe Realwasser zusammengefasst. Alle Nuklide außer die Plutonium-Isotope erfüllen alle Akzeptanz-Kriterien. Dies liegt daran, dass die Aktivität mit $0,005 \text{ Bq l}^{-1}$ unter der Nachweisgrenze liegt.

	δ (%)	$\delta(\text{Bq l}^{-1})$	z-score	PI (%)	$R_L \setminus r_L (\text{Bq l}^{-1})$
^{238}Pu	-620	0,03	-3,4	32,2	0,03
$^{239/240}\text{Pu}$	-1315	0,07	-4,7	30,2	0,03
^{234}U	14,9	0,12	1,7	9,7	0,15
^{238}U	9,1	0,19	0,9	10,4	0,25
^{89}Sr	-10,5	0,5	-0,9	11,5	0,6
^{90}Sr	-11,5	0,8	-1,1	9,9	1,0

Tabelle 33: Ergebnisse der Validierungsauswertung des Ringversuchs Realwasser.

7.4.3. Seegrass

Auf die Auswertung von Plutonium im Referenzmaterial Seegrass wurde wie oben erwähnt, verzichtet. Die Nuklide mit höheren Aktivitäten wie ^{234}U , ^{238}U und ^{90}Sr erfüllen alle drei Akzeptanz-Kriterien. Die Aktivität der Thorium-Isotope liegt mit $0,36$ und $0,38 \text{ Bq kg}^{-1}$ zu niedrig für diese Schnellmethode. Ebenso ist die Aktivität von ^{235}U mit $0,44 \text{ Bq l}^{-1}$ zu niedrig. Natürlich muss man dabei beachten, dass diese Schnellmethode für deutlich höhere Aktivität in einem Ereignisfall entwickelt wurde. Aufgrund der Ergebnisse von den anderen beiden Uranisotopen, kann man also davon ausgehen, dass Proben mit einer höheren ^{235}U Aktivität die Kriterien erfüllen würden.

	δ (%)	$\delta(\text{Bq kg}^{-1})$	z-score	PI (%)	$R_L \setminus r_L (\text{Bq kg}^{-1})$
^{234}U	20,8	2,1	2,2	11,3	3,2
^{235}U	-179	0,78	-3,2	26,3	1,9
^{238}U	21,9	2,0	0,6	20,7	3,7
^{90}Sr	-61,2	3,1	-2,5	16,6	3,3
^{230}Th	-368	1,3	-1,4	62,7	0,4
^{232}Th	3,4	0,01	0,02	30,5	2,5

Tabelle 34: Ergebnisse der Validierungsauswertung des Referenzmaterials Seegrass.

7.4.4. Moosboden

Die in Tabelle 35 aufgetragenen Ergebnisse der Validierung von dem Referenzmaterial Moosboden zeigt, dass alle Nuklide außer ^{238}U nach den Akzeptanz-Kriterien akzeptiert werden können.

	$\delta(\%)$	$\delta(\text{Bq kg}^{-1})$	z-score	PI (%)	$R_L \setminus r_L (\text{Bq kg}^{-1})$
^{234}U	28,1	6,1	0,8	12,7	6,9
^{238}U	39,2	8,7	4,4	13,8	8,5
^{90}Sr	-31,9	1,6	-1,3	19,1	2,7
^{232}Th	12,4	4,5	1,9	10,9	25,3
$^{239/240}\text{Pu}$	16,1	0,8	1,4	12,3	3,2

Tabelle 35: Ergebnisse der Validierungsauswertung des Referenzmaterials Moosboden.

7.5. Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Schnellmethode zur Bestimmung von Am, Cm, Pu, Sr, Th und U in Umwelt- und Lebensmittelproben im Ereignisfall entwickelt. Zunächst wurde eine Schnellmethode zur Bestimmung von Plutonium-Isotopen und Radiostrontium in Lebensmittelproben entwickelt. Diese Methode wurde im nächsten Schritt erweitert, um noch weitere alpha-strahlende Radionuklide zu integrieren. Des Weiteren wurden im Rahmen der Erweiterung der Methode auch weitere Matrices etabliert. Im letzten Schritt wurde die entwickelte Schnellmethode einer Validierung unterzogen.

Die Analyse der Validierung zeigte, dass mit der entwickelten Schnellmethode Radiostrontium und die rein alpha-strahlenden Plutonium- und Thorium-Isotope verlässlich nachgewiesen werden können, wenn die Aktivität der Nuklide in der Probe mindestens 5 Bq kg^{-1} für feste Proben beträgt. Dies ist insbesondere im Hinblick auf einen radiologischen Notfall eine Aktivität, die in der Regel überschritten wird. Die festgelegten Höchstwerte liegen bei ^{239}Pu für Hauptnahrungsmitteln bei 80 Bq kg^{-1} [43].

Die Validierung zeigte zudem auch die Limitierungen der Methode. So kann man mit ihr Uran-Isotope nicht zu einem zufriedenstellenden Maß durch den Mikrowellenaufschluss von der Matrix lösen. Auch ist die Überschätzung der Aktivität von ^{90}Sr , vor allem bei sehr ungünstigen $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ -Verhältnis, eine Herausforderung. Jedoch können bei Verhältnissen von bis zu 10 : 1 noch verlässliche Aussagen über die Aktivität der beiden Strontium-Nuklide gegeben werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass erfolgreich eine Schnellmethode entwickelt wurde, die in Umwelt- und Lebensmittelproben in einem bis drei Tagen verlässlich eine Einschätzung der radiologischen Situation in Hinblick auf rein alpha- und betastrahlenden Nuklide ermöglicht. Dies ist insbesondere wichtig, um den Entscheidungsträgern einen Überblick über die Kontamination der Umwelt zu geben, damit diese anschließend mit entsprechenden Maßnahmen zum Schutz der Bevölkerung vorgehen können.

Weitere Arbeiten in diesem Feld sollten sich mit der Problematik der Probenvorbereitung komplexer Umweltmatrices beschäftigen. Insbesondere mit der Fragestellung inwiefern sich in einer möglichst geringen Zeit Nuklide, wie z.B. Uran, aus Böden extrahieren lassen. Des Weiteren ist auch die Fragestellung interessant, ob sich noch weitere Nuklide mit dieser Methode nachweisen lassen, besonders weitere beta-strahlende Nuklide mit dem Ziel eine allgemein anwendbare Methode für Schnellbestimmungen für vollkommen unbekanntes Proben zu etablieren.

Summary

The aim of this work was to develop a new fast method for the determination of pure alpha- and beta-emitters in food and environmental samples. This method should be used in case of a radiological emergency or by defense against nuclear hazards to give an overview about the radiological situation.

In the first step a radiochemical fast method for the determination of radiostrontium, plutonium and americium isotopes was developed in food samples, using two chromatographic resins, the Sr-resin and the DGA-resin. The samples were prepared via microwave digestion. A broad variety of food samples were tested. For the radiochemical separation the resins were used in pre-packaged cartridges on a vacuum manifold. This method allowed a faster separation by applying vacuum. Sr was determined via a LSC-measurement. The plutonium and americium isotopes were prepared for the alpha-spectrometry via microcoprecipitation. The results were published in a peer-reviewed paper.

After the successful development of a fast method for the determination of radiostrontium and plutonium isotopes in food samples, the method was optimized regarding the analyzed isotopes and the matrices. First the method was modified to analyse thorium isotopes next to plutonium isotopes. The elution method from the DGA-cartridge was adapted accordingly. First the plutonium was reduced via TiCl_3 to elute plutonium from the cartridge and then thorium was eluted with an oxalic acid solution. Furthermore uranium was also integrated in the method by raising the volume of the washing-step of the DGA-cartridge. Afterwards more matrices were tested with the developed method.

In the last step of this work the developed method was validated according to the standards DIN ISO 17025. For this four different materials were investigated. Two different water samples and two reference materials from the IAEA, a baltic seaweed and a moss soil. All four materials were unfortunately not appropriate for the purpose of a validation of a fast method for a radiological emergency. The activity levels of most of the nuclides were significantly too low compared to activity levels expected in such a situation. Nonetheless the validation showed, that the method is suitable for all the four matrices and the determination of Am, Th, Sr, Pu and U in environmental samples if the activity level is high enough. The achieved detection limits are 20 Bq kg^{-1} for Sr and for the alpha-emitters 5 Bq kg^{-1} , respectively. The validation of the method did point out the limitations of the method. On one hand a determination of ^{89}Sr next to ^{90}Sr is challenging if the ratio is higher than 10 : 1. On the other hand the recovery of uranium in complex matrices shows a great problem, because the microwave digestion is not suitable enough to leach out the uranium from some matrices like soil.

Future work in this particular field should include further investigation of the recovery of uranium in complex samples and should include a validation with suitable reference material. Finally, the optimization of this method in order to include more pure beta-emitters could be investigated.

8. Anhang

8.1. Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1: Verteilungskoeffizient k' verschiedener Elemente bei 23-25 °C auf Sr-Harz gegen die Säurekonzentration von Salpetersäure [7].</i>	8
<i>Abbildung 2: Verteilungskoeffizient verschiedener Aktiniden auf dem DGA-Harz gegen die Säurekonzentration von Salpetersäure (durchgezogene Linien) und Salzsäure (gestrichelte Linien) [8].</i>	10
<i>Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Photomultiplier-Röhre.</i>	12
<i>Abbildung 4: Schema der Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y.</i>	38
<i>Abbildung 5: Schema der Sr und Pu-Trennung auf DGA- und Sr-Kartusche.</i>	40
<i>Abbildung 6: Schema der Trennung von Ca, Pu und Sr.</i>	41
<i>Abbildung 7: Schema der Ba, Ca, Pu und Sr-Trennung.</i>	42
<i>Abbildung 8: Ergebnisse der AAS-Messung der AAS-Proben der Ba, Ca, Sr und Y Elutionskurve.</i>	47
<i>Abbildung 9: LSC-Spektrum der Ca-Fraktion der ^{45}Ca und ^{90}Sr-Trennung.</i>	48
<i>Abbildung 10: Alpha-Spektrum der ersten Plutonium-Fraktion.</i>	49
<i>Abbildung 11: Ergebnisse der AAS-Messung der AAS-Proben der Ba, Ca und Sr Elutionskurve auf Sr- und DGA-Kartusche</i>	51
<i>Abbildung 12: Ergebnisse der AAS-Messung der AAS-Proben der 2. Ba, Ca und Sr Elutionskurve auf Sr- und DGA-Kartusche</i>	52
<i>Abbildung 13: Ergebnisse der Ba und Sr- Elutionskurve auf der Sr-Kartusche.</i>	53
<i>Abbildung 14: Ergebnisse der AAS-Messung der Trennung von Ba, Ca und Sr auf der Sr- und DGA-Kartusche.</i>	54
<i>Abbildung 15: Ergebnisse der AAS-Messung der Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y auf der Sr- und DGA- Kartusche.</i>	55
<i>Abbildung 16: AAS-Ergebnisse der Wiederholung der Ba, Ca und Sr-Trennung auf Sr- und DGA-Kartusche.</i>	57
<i>Abbildung 17: Einfluss von Hydraziniumhydroxid auf das Verhalten von Ba, Ca und Sr auf der Sr- und DGA-Kartusche.</i>	58
<i>Abbildung 18: Einfluss von NaNO_2 auf das Verhalten von Ba, Ca und Sr auf der Sr- und DGA-Kartusche.</i>	58
<i>Abbildung 19: AAS-Ergebnisse der Trennung von Ba, Ca und Sr auf der DGA-Kartusche in 4 M HNO_3.</i>	60
<i>Abbildung 20: Ergebnisse der AAS-Messung der Trennung von Ba, Ca, Sr und Pu auf der DGA- und Sr-Kartusche.</i>	60
<i>Abbildung 21: AAS-Ergebnisse der Trennung von Ba, Ca, Sr, Pu und Y auf der DGA- und Sr-Kartusche.</i>	61
<i>Abbildung 22: Ergebnisse der AAS-Messung der Proben der Ba-Kapazitätsbestimmung auf der Sr-Kartusche.</i>	62
<i>Abbildung 23: Schema der Schnellmethode.</i>	68
<i>Abbildung 24: Ergebnisse der AAS-Messung der Wildschweinbretprobe.</i>	72
<i>Abbildung 25: Alpha-Spektrum der Plutonium-Fraktion der Haselnusscreme-Probe.</i>	73
<i>Abbildung 26: Benötigte Zeit für die Bestimmung von Radiostrontium, Plutonium und Americium - Isotope in Lebensmittelproben.</i>	74
<i>Abbildung 27: Schema der optimierten Schnellmethode.</i>	82
<i>Abbildung 28: Schema zur radiochemischen Trennung von Sr-, Am-, Pu-, U- und Th-Isotope.</i>	84
<i>Abbildung 29: Schema der Schnellmethode.</i>	94

<i>Abbildung 30: Messwerte der ²³⁸Pu-Messung der Ringversuchsprobe Modelwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.</i>	100
<i>Abbildung 31: Messwerte der ^{239/240}Pu-Messung der Ringversuchsprobe Modelwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.</i>	101
<i>Abbildung 32 Messwerte der ²³⁴U-Messung der Ringversuchsprobe Modelwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.</i>	102
<i>Abbildung 33 Messwerte der ²³⁸U-Messung der Ringversuchsprobe Modelwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.</i>	102
<i>Abbildung 34: Messwerte der ⁸⁹Sr-Messung der Ringversuchsprobe Modelwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.</i>	103
<i>Abbildung 35: Messwerte der ⁹⁰Sr-Messung des Ringversuchs Modelwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.</i>	103
<i>Abbildung 36: Messwerte der ²³⁸Pu-Messung des Ringversuchs Realwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.</i>	104
<i>Abbildung 37: Messwerte der ^{239/240}Pu-Messung des Ringversuchs Realwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.</i>	105
<i>Abbildung 38: Messwerte der ⁸⁹Sr-Messung der Ringversuchsprobe Realwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.</i>	105
<i>Abbildung 39: Messwerte der ⁹⁰Sr-Messung der Ringversuchsprobe Realwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.</i>	106
<i>Abbildung 40: Messwerte der ²³⁴U-Messung der Ringversuchsprobe Realwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.</i>	106
<i>Abbildung 41: Messwerte der ²³⁸U-Messung der Ringversuchsprobe Realwasser mit dem Gesamtmittelwert des Ringversuchs und dessen Streubereich.</i>	107
<i>Abbildung 42: Ergebnisse der ⁹⁰Sr-Messungen des Referenzmaterials Seegras im Rahmen der Validierung.</i>	110
<i>Abbildung 43: Ergebnisse der ²³⁰Th-Auswertung des Referenzmaterials Seegras.</i>	111
<i>Abbildung 44: Ergebnisse der ²³²Th-Auswertung des Referenzmaterials Seegras</i>	111
<i>Abbildung 45: Ergebnisse der ²³⁴U-Auswertung des Referenzmaterials Seegras</i>	112
<i>Abbildung 46: Ergebnisse der ²³⁵U-Auswertung des Referenzmaterials Seegras</i>	112
<i>Abbildung 47: Ergebnisse der ²³⁸U-Auswertung des Referenzmaterials Seegras</i>	113
<i>Abbildung 48: Ergebnisse der ^{239/240}Pu-Auswertung des Referenzmaterials Seegras.</i>	114
<i>Abbildung 49: Ergebnisse der ⁹⁰Sr-Auswertung des Referenzmaterials Moosboden mit und ohne den Einsatz von Borsäure.</i>	115
<i>Abbildung 50: LSC-Spektrum des Replikats 1 der ⁹⁰Sr Messung des Moosbodens.</i>	116
<i>Abbildung 51: Ergebnisse der ²³⁴U-Auswertung des Referenzmaterials Moosboden mit und ohne den Einsatz von Borsäure.</i>	117
<i>Abbildung 52: Ergebnisse der ²³⁸U-Auswertung des Referenzmaterials Moosboden mit und ohne den Einsatz von Borsäure.</i>	117
<i>Abbildung 53: Ergebnisse der ^{239/240}Pu-Auswertung des Referenzmaterials Moosboden ohne den Einsatz von Borsäure.</i>	118
<i>Abbildung 54: Ergebnisse der ²³⁰Th-Auswertung des Referenzmaterials Moosboden mit und ohne den Einsatz von Borsäure</i>	119
<i>Abbildung 55: Ergebnisse der ²³²Th-Auswertung des Referenzmaterials Moosboden mit und ohne den Einsatz von Borsäure.</i>	119

8.2. Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 1: Wichtigsten Plutonium-Isotope und ihre Eigenschaften.</i>	5
<i>Tabelle 2: Konzentrationen der AAS-Kalibrierlösungen.</i>	21
<i>Tabelle 3: Zugabe der Verdünnungen zu den einzelnen Kalibrierstandards.</i>	21
<i>Tabelle 4: Wellenlängen zur Bestimmung von Ba, Ca und Sr mittels AAS.</i>	22
<i>Tabelle 5: Überblick über die durchgeführten Aufschlüsse.</i>	28
<i>Tabelle 6: Zusammenfassung der verwendeten Mikrowellenprogramme.</i>	28
<i>Tabelle 7: Zusammenfassung der MWMO-Programme.</i>	29
<i>Tabelle 8: Zusammenfassung der durchgeführten Experimente zur Trennung von Sr und Pu.</i>	31
<i>Tabelle 9: Zugabe an Träger- und Tracer-Lösungen zu der Auftragslösung für den Vorversuch der Trennung von Sr und Pu auf DGA- und Sr-Kartusche.</i>	34
<i>Tabelle 10: Zugabe an Träger -Lösungen zu der Auftragslösung für den Vorversuch der Trennung von Ba, Ca und Sr auf Sr- und DGA-Kartusche.</i>	35
<i>Tabelle 11: Zugabe an Träger- und Tracer-Lösungen zu der Auftragslösung.</i>	37
<i>Tabelle 12: Ansätze der Optimierung der Mikromitfällung.</i>	44
<i>Tabelle 13: Untersuchte Lebensmittel mit zugehörigem Probencode, Fett- und Zuckergehalt [11].</i>	45
<i>Tabelle 14: Einstellungen für die LSC-Messungen von ²⁴¹Pu.</i>	63
<i>Tabelle 15: Ergebnisse der Optimierung der Mikromitfällung von ²⁴²Pu.</i>	64
<i>Tabelle 16: Fett- Kohlenhydrat- und Proteingehalt in Prozent der untersuchten Lebensmittelproben [11].</i>	66
<i>Tabelle 17: Zugabe an Tracern und Trägern für rein gespikte Proben.</i>	67
<i>Tabelle 18: AAS-Probennahme der Fraktionen.</i>	69
<i>Tabelle 19: Ergebnisse der Sr- und Pu Ausbeute, der mit der entwickelten Schnellmethode untersuchten Lebensmitteln (in Klammern die Anzahl an Replikaten). ^aDie maximale Ausbeute überschreitet 100 % nicht.</i>	71
<i>Tabelle 20: Ergebnisse der LSC-Messung der Sr-Fractionen des Ringversuchs Rohmilch.</i>	74
<i>Tabelle 21: Ergebnisse der Auswertung des Ringversuchs Rohmilch durch das MRI mit D, der absoluten Differenz vom Gesamtmittelwert.</i>	75
<i>Tabelle 22: Zugabe an Tracern zu den Ringversuchsproben Real- und Modellwasser.</i>	81
<i>Tabelle 23: Zugaben an ²³²U- und ²⁴²Pu-Tracer zu den Auftragslösungen zur Untersuchung der Trennung von Pu und U.</i>	83
<i>Tabelle 24: Zugaben an ²³²U-, ²⁴²Pu- und ²⁴³Am-Tracer zu den Ringversuchsproben.</i>	83
<i>Tabelle 25: Ergebnisse der Auswertung der alpha-Spektren der Probe QS 3.</i>	88
<i>Tabelle 26: Ergebnisse der Auswertung der alpha-Messungen und der LSC-Messungen.</i>	89
<i>Tabelle 27: Zugabe an Tracern zu den Wasserproben.</i>	95
<i>Tabelle 28: Zugabe an Tracern zu den Bodenproben.</i>	95
<i>Tabelle 29: Zugabe an Tracern zu den Seegrasproben.</i>	96
<i>Tabelle 30: Zertifizierte spezifische Aktivitäten sowie MARB-Werte für die Nuklide des Referenzmaterials Seegras. *Aktivität des Nuklids liegt nah an der Nachweisgrenze.</i>	109
<i>Tabelle 31: MARB-Werte für die Nuklide des Referenzmaterials Moosboden.</i>	115
<i>Tabelle 32: Ergebnisse der Validierungsauswertung des Ringversuchs Modelwasser.</i>	120
<i>Tabelle 33: Ergebnisse der Validierungsauswertung des Ringversuchs Realwasser.</i>	121
<i>Tabelle 34: Ergebnisse der Validierungsauswertung des Referenzmaterials Seegras.</i>	121
<i>Tabelle 35: Ergebnisse der Validierungsauswertung des Referenzmaterials Moosboden.</i>	122
<i>Tabelle 36: Ergebnisse des Lebensmittelaufschluss Nr. 1.</i>	134
<i>Tabelle 37 Ergebnisse des Lebensmittelaufschluss Nr. 2</i>	135
<i>Tabelle 38: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 3.</i>	136

Tabelle 39: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 4.	136
Tabelle 40: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 5.	137
Tabelle 41: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 6.	138
Tabelle 42: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 7.	139
Tabelle 43: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 8.	139
Tabelle 44: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 9.	140
Tabelle 45: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 10.	140
Tabelle 46: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 11.	140
Tabelle 47: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 12.	141
Tabelle 48: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 13.	141
Tabelle 49: Ergebnisse der AAS- und RFA-Messung der Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , 3 ²⁺ -Elutionskurve.	142
Tabelle 50: Ergebnisse der AAS- und LSC Messung von Ca der ⁴⁵ Ca und ⁹⁰ Sr-Trennung auf der Sr-Kartusche.	143
Tabelle 51: Ergebnisse der AAS- und LSC Messung von Sr der ⁴⁵ Ca und ⁹⁰ Sr-Trennung auf der Sr-Kartusche.	143
Tabelle 52: Ergebnisse der LSC-Messung und alpha-Messungen der ersten Trennung von Sr und Pu.	143
Tabelle 53: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr der ersten Elutionskurve auf der Sr- und DGA-Kartusche.	145
Tabelle 54: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr der zweiten Elutionskurve auf der Sr- und DGA-Kartusche.	146
Tabelle 55 Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr der dritten Elutionskurve auf der Sr- und DGA-Kartusche.	147
Tabelle 56: Ergebnisse der AAS-Messung des Versuchs 4.2.8.	147
Tabelle 57: Ergebnisse der LSC-Messung und alpha-Messungen des Versuchs 4.2.8.	148
Tabelle 58: Ergebnisse der AAS-Messung des Versuchs 4.2.9.	148
Tabelle 59: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr des Versuchs zum Einfluss von NaNO ₂ . ..	149
Tabelle 60: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr des Versuchs zum Einfluss von Hydraziniumhydroxid.	149
Tabelle 61: Ergebnis der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr des Versuchs 4.2.11.	149
Tabelle 62: Ergebnisse der LSC-Messung und alpha-Messungen des Versuchs 4.2.11.	150
Tabelle 63: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr des Versuchs 4.2.12.	150
Tabelle 64: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr des Versuchs 4.2.13.	150
Tabelle 65: Ergebnisse der LSC-Messung und alpha-Messungen des Versuchs 4.2.13.	150
Tabelle 66: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr des Versuchs 4.2.14.	151
Tabelle 67: Ergebnisse der LSC-Messung und alpha-Messungen des Versuchs 4.2.14.	151
Tabelle 68: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba der Ba-Kapazitätsbestimmung.	152
Tabelle 69: Ergebnisse der Alpha-Messungen der Trennung von Pu und Th mit 4 M HCl-0,1 M Oxalsäure.	153
Tabelle 70: Ergebnisse der Alpha-Messungen der Trennung von Pu und Th mit 0,1 M HCl-0,001 M Oxalsäure.	153
Tabelle 71: Ergebnisse der Alpha-Messungen der Trennung von Pu und Th mit 0,5 M HCl-0,1 M TiCl ₃	153
Tabelle 72: Messwerte der Plutonium-Messung der Ringversuchsproben Modellwasser.	154
Tabelle 73: Messwerte der Americium-Curium-Messung der Ringversuchsproben Modellwasser.	154
Tabelle 74: Messwerte der Strontium-Messung der Ringversuchsproben Modellwasser.	155
Tabelle 75: Messwerte der Uranmessung der Ringversuchsprobe Modelwasser.	156
Tabelle 76: Messwerte der Uranmessung der Ringversuchsprobe Realwasser.	157

<i>Tabelle 77: Messwerte der Plutonium-Messung der Ringversuchsproben Realwasser.</i>	158
<i>Tabelle 78: Messwerte der Americium-Messung der Ringversuchsproben Realwasser</i>	158
<i>Tabelle 79: Messwerte der Strontium-Messung der Ringversuchsproben Realwasser.</i>	159
<i>Tabelle 80: Messwerte der Plutonium-Messung des Referenzmaterials Seegras.</i>	159
<i>Tabelle 81: Messwerte der Thorium-Messung des Referenzmaterials Seegras.</i>	160
<i>Tabelle 82: Messwerte der Uranmessung des Referenzmaterials Seegras.</i>	161
<i>Tabelle 83: Messwerte der Strontium-Messung des Referenzmaterials Seegras.</i>	162
<i>Tabelle 84: Messwerte der Strontium-Messung des Referenzmaterials Moosboden.</i>	163
<i>Tabelle 85: Messwerte der Plutonium-Messung des Referenzmaterials Moosboden.</i>	164
<i>Tabelle 86: Messwerte der Thorium-Messung des Referenzmaterials Moosboden.</i>	164
<i>Tabelle 87: Messwerte der Thorium-Messung des Referenzmaterials Moosboden.</i>	165

8.3. Literaturverzeichnis

- [1] J. Lehto and X. Hou, *Chemistry and analysis of radionuclides*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [2] M. Uesugi, R. Watanabe, H. Sakai, and A. Yokoyama, "Rapid method for determination of (90)Sr in seawater by liquid scintillation counting with an extractive scintillator," *Talanta*, vol. 178, pp. 339-347, Feb 1 2018.
- [3] *Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS)*, 2006.
- [4] N. Vajda and C. K. Kim, "Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology," *Appl Radiat Isot*, vol. 68, pp. 2306-26, Dec 2010.
- [5] M. Sáez-Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J. F. García, J. Ortiz, and S. Martorell, "Rapid method for radiostrontium determination in milk in emergency situations using PS resin," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017.
- [6] Y. Ni, J. Zheng, Q. Guo, W. Men, K. Tagami, and S. Uchida, "Rapid determination of ultra-trace plutonium isotopes ((239)Pu, (240)Pu and (241)Pu) in small-volume human urine bioassay using sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry," *Anal Chim Acta*, vol. 1000, pp. 85-92, Feb 13 2018.
- [7] A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie* vol. 101. Berlin: De Gruyter, 1995.
- [8] J.-V. Kratz and K. H. Lieser, *Nuclear and Radiochemistry* vol. 3. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [9] R. Chiarizia, E. P. Horwitz, and M. L. Dietz, "Acid dependency of the extraction of selected metal ions by a strontium-selective extraction chromatographic resin: Calculated vs. experimental curves," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 10, pp. 337-361, 1992.
- [10] E. P. Horwitz, D. R. McAlister, A. H. Bond, and R. E. Barrans, "Novel Extraction of Chromatographic Resins Based on Tetraalkyldiglycolamides: Characterization and Potential Applications," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 23, pp. 319-344, 2005.
- [11] Available: <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/66/Photomultipliertube-de.svg>
- [12] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, and U. Heitmann, *High-Resolution Continuum Source AAS*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [13] B. Welz, *Atomabsorptionsspektrometrie*, 3 ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1983.
- [14] I. A. E. Agency, "A Procedure for the Sequential Determination of Radionuclides in Environmental Samples," Vienna2014.
- [15] G. Kanisch, "Generalized evaluation of environmental radioactivity measurements with UncertRadio. Part I: Methods without linear unfolding," *Appl Radiat Isot*, vol. 110, pp. 28-41, Apr 2016.
- [16] G. Kanisch, "Generalized evaluation of environmental radioactivity measurements with UncertRadio Part II: Methods with linear unfolding," *Appl Radiat Isot*, vol. 110, pp. 74-86, Apr 2016.
- [17] N. Vajda and C. K. Kim, "Determination of transuranium isotopes (Pu, Np, Am) by radiometric techniques: a review of analytical methodology," *Anal Chem*, vol. 83, pp. 4688-719, Jun 15 2011.
- [18] E. Kabai, L. Hornung, B. T. Savkin, A. Poppitz-Spuhler, and L. Hiersche, "Fast method and ultra fast screening for determination of 90Sr in milk and dairy products," *Sci Total Environ*, vol. 410-411, pp. 235-40, Dec 01 2011.
- [19] S. Brun, S. Bessac, B. Uridat, and B. Boursier, "Rapid method for the determination of radiostrontium in milk," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 253, p. 191.197, 2002.

- [20] S. L. Maxwell and B. K. Culligan, "Rapid method for the determination of radiostrontium in emergency milk samples," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 279, pp. 757-760, 2009.
- [21] X. Kong, L. Dang, X. Shao, L. Yin, and Y. Ji, "Rapid method for determination of $(90)\text{Sr}$ in biological samples by liquid scintillation counting after separation on synthesized column," *J Environ Radioact*, vol. 193-194, pp. 15-19, Oct 2018.
- [22] S. L. Maxwell, "Rapid method for determination of plutonium, americium and curium in large soil samples," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 275, pp. 395-402, 2007.
- [23] S. L. Maxwell, B. Culligan, J. B. Hutchison, D. R. McAlister, and R. Sudowe, "Rapid method to determine plutonium, neptunium, americium and curium in granite samples," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 140, pp. 102-108, 2018.
- [24] S. L. Maxwell, B. Culligan, J. B. Hutchison, R. Sudowe, and D. R. McAlister, "Rapid method to determine plutonium isotopes in steel samples," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 314, pp. 1103-1111, 2017.
- [25] N. Serdeiro, Marabini, S., "A Rapid Method for Determination of Uranium, Americium, Plutonium and Thorium in Soil Samples," p. 6, 2004.
- [26] B. Lemons, H. Khaing, A. Ward, and P. Thakur, "A rapid method for the sequential separation of polonium, plutonium, americium and uranium in drinking water," *Appl Radiat Isot*, vol. 136, pp. 10-17, Jun 2018.
- [27] M. H. Lee, H. J. Ahn, J. H. Park, Y. J. Park, and K. Song, "Rapid sequential determination of Pu, 90Sr and 241Am nuclides in environmental samples using an anion exchange and Sr-Spec resins," *Appl Radiat Isot*, vol. 69, pp. 295-8, Feb 2011.
- [28] C. Shin, H. Choi, H. M. Kwon, H. J. Jo, H. J. Kim, H. J. Yoon, *et al.*, "Determination of plutonium isotopes ($238,239,240\text{Pu}$) and strontium (90Sr) in seafood using alpha spectrometry and liquid scintillation spectrometry," *J Environ Radioact*, vol. 177, pp. 151-157, Oct 2017.
- [29] S. Ballestra and R. Fukai, "An improved radiochemical procedure for low-level measurements of americium in environmental matrices," *Talanta*, vol. 30, pp. 45-48, 1983.
- [30] M. Ayranov, U. Kraehenbuehl, H. Sahli, S. Röllin, and M. Burger, "Radiochemical separation of actinides from environmental samples for determination with DF-ICP-MS and alpha-spectrometry," *Radiochim. Acta*, vol. 93, pp. 249-257, 2005.
- [31] T. Jabbar, K. Khan, M. S. Subhani, and P. Akther, "Determination of 90Sr in environment of District Swat, Pakistan," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 279, pp. 377-384, 2009.
- [32] TRISKEM, "Extraction Chromatographic Resins," ed. Bruz, 2014, pp. 1-28.
- [33] A. Pourmand and N. Dauphas, "Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry," *Talanta*, vol. 81, pp. 741-53, May 15 2010.
- [34] J. Groska, N. Vajda, Z. Molnár, E. Bokori, P. Szeredy, and M. Zagyvai, "Determination of actinides in radioactive waste after separation on a single DGA resin column," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 309, pp. 1145-1158, 2016.
- [35] M. Sáez-Muñoz, H. Bagán, A. Tarancón, J. F. García, J. Ortiz, S. Carlos, *et al.*, "Rapid methods for radiostrontium determination in aerosol filters and vegetation in emergency situations using PS resin," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 322, pp. 1397-1408, 2019.
- [36] K. Emanuele, Z. Lin, S. Healey, A. R. Shareef, and P. Regan, "Isotopic analysis of plutonium in foods by inductively-coupled plasma mass spectrometry," *Appl Radiat Isot*, vol. 126, pp. 40-43, Aug 2017.
- [37] X. Hou and P. Roos, "Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples," *Anal Chim Acta*, vol. 608, pp. 105-39, Feb 11 2008.
- [38] "DIN 17043:2010," in *Konformitätsbewertung-Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen*, ed, 2010.

- [39] I. Dolique, E. Kabai, and M. Schuster, "Fast method for the determination of radiostrontium and plutonium isotopes in food samples," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019.
- [40] IAEA, "A Procedure for the Rapid Determination of Pu Isotopes and Am-241 in Soil and Sediment Samples by Alpha Spectrometry," IAEA, Vienna 2009.
- [41] IAEA, *World Wide Proficiency Test_ Determination of Natural and Artificial Radionuclides in Moss-Soil and Water*. Vienna, 2012.
- [42] IAEA, *Worldwide Laboratory Comparison on the Determination of Radionuclides in IAEA-446 Baltic Sea Seaweed (Fucus vesiculosus)*. Vienna, 2013.
- [43] K. Burkart, T. Haug, A. Hefner, S.-G. Jahn, H. Korn, A. Neu, *et al.*, "Radioaktivität und Strahlung-Grenzwerte und Richtwerte," 2002.

8.4. Messwerte

Entwicklung einer radioanalytischen Schnellmethode

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L00101	0,3	klar, farblos
18L00102	0,28	klar, farblos
18L00201	0,36	klar, fast farblos
18L00202	0,32	klar, fast farblos
18L00203	0,31	klar, gelblich
18L00204	0,32	klar, gelblich
18L00205	0,29	klar, farblos
18L00206	0,28	klar, farblos
18L00207	0,33	klar, leicht farblos
18L00301	0,29	klar, farblos
18L00302	0,33	klar, farblos
18L00401	0,29	klar, farblos
18L00402	0,31	klar, farblos

Tabelle 36: Ergebnisse des Lebensmittelaufschluss Nr. 1.

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L00105	0,53	klar, leicht gelblich
18L00106	0,52	klar, leicht gelblich
18L00305	0,56	klar, leicht gelblich
18L00306	0,54	klar, leicht gelblich
18L00405	0,49	klar, grünlich
18L00406	0,55	klar, grünlich
18L00503	0,46	klar, grünlich
18L00504	0,46	klar, grünlich
18L00701	0,51	klar, grünelblich
18L00702	0,5	klar, grünelblich
18L00801	0,48	klar, leicht gelblich
18L00802	0,51	klar, leicht gelblich

Tabelle 37 Ergebnisse des Lebensmittelaufschluss Nr. 2

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L00103	0,53	klar, farblos
18L00104	0,6	klar, farblos
18L00303	0,5	klar, leicht gelblich
18L00304	0,5	klar, leicht gelblich
18L00403	0,54	klar, leicht gelblich
18L00404	0,51	klar, leicht gelblich
18L00501	0,58	klar, fast farblos
18L00502	0,51	klar, fast farblos
18L00601	0,49	klar, leicht gelblich

Tabelle 38: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 3.

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L00107	0,57	klar, leicht gelblich
18L00108	0,54	klar, leicht gelblich
18L00309	0,57	klar, gelblich
18L00310	0,58	klar, gelblich
18L00409	0,56	klar, grünlich
18L00410	0,53	klar, grünlich
18L00507	0,58	klar, grüngelblich
18L00508	0,6	klar, grüngelblich
18L00705	0,52	klar, grünlich
18L00706	0,56	klar, grünlich

Tabelle 39: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 4.

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L00109	0,75	klar, farblos
18L00110	1,01	klar, farblos
18L00111	1,32	klar, farblos
18L00112	1,49	klar, farblos
18L00113	1,75	klar, schwach gelblich
18L00707	0,71	klar, leicht gelblich
18L00708	1,03	klar, leicht gelblich
18L00709	1,27	klar, gelblich
18L00710	1,48	klar, gelblich
18L00711	1,7	gelblich, Fetttropfen

Tabelle 40: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 5.

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L00114	1,02	klar, farblos
18L00115	1,03	klar, farblos
18L00311	1,04	klar, leicht gelblich
18L00312	0,98	klar, leicht gelblich
18L00727	1,06	klar, leicht gelblich
18L00728	1,02	klar, leicht gelblich
18L00901	0,99	klar, gelblich
18L00902	0,98	klar, gelblich
18L01001	1,01	trüb, gelb
18L01002	0,99	trüb, gelb
18L01101	1,02	erst klar, dann trüb und gelb
18L01102	1,04	erst klar und gelb, dann trüb
18L01201	1,03	trüb, leicht gelblich
18L01202	0,98	trüb, gelblich
18L01301	1,06	klar, gelblich
18L01302	1,11	klar, gelblich
18L01401	1,05	klar, farblos
18L01402	0,98	klar, farblos
18L01501	1,01	klar, gelblich
18L01502	0,99	klar, gelblich
18L01701	0,96	erst klar und gelb, dann trüb
18L01702	1,01	erst klar und gelb, dann trüb

Tabelle 41: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 6.

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L00116	1,03	klar, farblos
18L00117	1,05	klar, farblos
18L00313	0,97	trüb, gelb
18L00314	1,06	trüb, gelb
18L00729	1,01	gelblich, weiße Flocken
18L00730	0,98	gelblich, weiße Flocken
18L00903	0,97	trüb, gelblich
18L00904	1,06	trüb, gelblich

Tabelle 42: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 7.

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L01003	0,98	klar, leicht gelblich
18L01004	0,97	klar, leicht gelblich
18L01103	1	klar, gelb, Fetttropfen
18L01104	0,99	klar, gelb
18L01203	1	klar, leicht gelblich
18L01204	0,98	klar, leicht gelblich
18L01704	1,05	klar, leicht gelblich
18L01705	0,99	klar, leicht gelblich

Tabelle 43: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 8.

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L01105	0,97	klar, gelb
18L01106	0,98	klar, gelb

Tabelle 44: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 9.

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L01603	0,51	klar, farblos
18L01604	0,49	klar, farblos
18L01801	0,49	klar, farblos
18L01802	0,52	klar, farblos
18L01901	0,51	klar, farblos
18L01902	0,52	klar, farblos

Tabelle 45: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 10.

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L01605	0,74	trüb, leicht gelblich
18L01606	0,73	trüb, leicht gelblich
18L01803	0,74	klar, grüngelblich
18L01804	0,78	trüb, grüner Rand
18L01903	0,77	klar, farblos
18L01904	0,74	klar, farblos

Tabelle 46: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 11.

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L01607	0,72	klar, gelb, Fetttropfen
18L01608	0,71	klar, gelb, Fetttropfen
18L01805	0,76	klar, farblos
18L01806	0,69	klar, gelblich

Tabelle 47: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 12

Probe	Menge/g	Beobachtungen
18L01609	0,75	klar, gelb, Fetttropfen
18L01610	0,76	klar, gelb, Fetttropfen

Tabelle 48: Ergebnisse des Lebensmittelaufschlusses Nr. 13.

Fraktion	m(Ca) / mg	u(m(Ca))/ mg	m(Sr)/ mg	u(m(Sr))/ mg	m(Ba) / mg	u(m(Ba))/ mg	m(Y) / mg	u(m(Y))/ mg
1.1.	0,14	0,007	-	-	-	-	0,33	0,016
1.2.	0,16	0,008	-	-	-	-	0,33	0,017
1.3.	0,18	0,009	-	-	0,01	0,001	0,37	0,018
2.1.	0,02	0,001	-	-	0,20	0,010	0,05	0,002
2.2.	-	-	0,01	0,001	0,31	0,015	-	-
2.3.	-	-	0,05	0,002	0,29	0,015	-	-
3.1.	-	-	0,07	0,004	0,18	0,009	-	-
3.2.	-	-	0,12	0,006	0,01	0,001	-	-
3.3.	0,02	0,001	0,21	0,010	-	-	-	-
4.1.	-	-	0,64	0,032	-	-	-	-
4.2.	-	-	0,01	0,001	-	-	-	-
4.3.	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 49: Ergebnisse der AAS- und RFA-Messung der Ba²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Zr²⁺-Elutionskurve.

Fraktion	m(Ca)/ mg l ⁻¹	Ausbeute (Ca)/%	A(⁴⁵ Ca)/ Bq	Ausbeute (⁴⁵ Ca)/%
Ca-Fraktion	3,4 ± 0,2	93 ± 5	2,95 ± 0,14	93 ± 4,6
Wasch- Fraktion	-	-	-	-
Sr-Fraktion	-	-	-	-

Tabelle 50: Ergebnisse der AAS- und LSC Messung von Ca der ⁴⁵Ca und ⁹⁰Sr-Trennung auf der Sr-Kartusche.

Fraktion	m(Sr)/ mg l ⁻¹	Ausbeute (Sr)/%	A(⁹⁰ Sr)/ Bq	Ausbeute (⁹⁰ Sr)/%
Ca-Fraktion	-	-	-	-
Wasch- Fraktion	16,6 ± 0,8	44,6 ± 5	1,7 ± 0,07	55,7 ± 5,6
Sr-Fraktion	14,7 ± 0,7	40,5 ± 5	1,3 ± 0,07	43 ± 5,6

Tabelle 51: Ergebnisse der AAS- und LSC Messung von Sr der ⁴⁵Ca und ⁹⁰Sr-Trennung auf der Sr-Kartusche.

Fraktion	A(⁹⁰ Sr)/ Bq	Ausbeute (⁹⁰ Sr)/%	Ausbeute (²⁴² Pu)/%
Sr-Fraktion	3,31 ± 0,3	43 ± 5,6	-
1. Pu-Fraktion	-	-	15 ± 8
2. Pu-Fraktion	-	-	40 ± 7
3. Pu-Fraktion	-	-	6 ± 12

Tabelle 52: Ergebnisse der LSC-Messung und alpha-Messungen der ersten Trennung von Sr und Pu.

Fraktion	m(Ca) / mg	u(m(Ca))/mg	m(Sr)/ mg	u(m(Sr))/mg	m(Ba) / mg	u(m(Ba))/mg
1.0.	-	-	-	-	-	-
1.1.	-	-	-	-	-	-
1.2.	-	-	-	-	-	-
1.3.	-	-	-	-	-	-
1.4.	-	-	-	-	-	-
1.5.	-	-	-	-	-	-
2.1.	-	-	-	-	-	-
2.2.	-	-	-	-	-	-
2.3.	-	-	-	-	-	-
2.4.	-	-	-	-	-	-
2.5.	-	-	-	-	-	-
2.6.	-	-	-	-	0,01	0,0005
2.7.	-	-	-	-	0,01	0,0005
2.8.	-	-	-	-	0,02	0,001
2.9.	-	-	-	-	0,03	0,002
2.10.	-	-	-	-	-	-
3.0.	-	-	-	-	-	-
3.1.	-	-	-	-	0,02	0,001
3.2.	-	-	0,19	0,01	0,17	0,01
3.3.	-	-	0,31	0,02	0,17	0,01
3.4.	-	-	0,01	0,0005	0,01	0,0005
3.5.	-	-	-	-	-	-

3.6.	-	-	-	-	-	-
3.7.	-	-	-	-	-	-
3.8.	-	-	-	-	-	-
4.0.	-	-	-	-	0,01	0,0005
4.1.	-	-	-	-	0,02	0,001
4.2.	0,42	0,02	-	-	0,01	0,0005
4.3.	0,10	0,005	-	-	0,01	0,0005
4.4.	-	-	-	-	0,01	0,0005
4.5.	-	-	-	-	-	-
4.6.	-	-	-	-	-	-
4.7.	-	-	-	-	-	-
4.8.	-	-	-	-	-	-

Tabelle 53: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr der ersten Elutionskurve auf der Sr- und DGA-Kartusche.

Fraktion	m(Ca) / mg	u(m(Ca))/mg	m(Sr)/ mg	u(m(Sr))/mg	m(Ba) / mg	u(m(Ba))/mg
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3.1.	-	-	-	-	-	-
3.2.	-	-	-	-	-	-
3.3.	-	-	-	-	-	-
3.4.	-	-	-	-	0,002	0,0001
3.5.	-	-	-	-	0,005	0,0003
3.6.	-	-	-	-	0,01	0,0005
4.1.	-	-	-	-	0,02	0,001
4.2.	-	-	-	-	0,02	0,001
4.3.	-	-	-	-	0,07	0,004
4.4.	-	-	0,02	0,001	0,16	0,008
4.5.	-	-	0,08	0,004	0,07	0,004
4.6.	-	-	0,11	0,05	0,03	0,002
4.7.	-	-	0,13	0,06-	0,03	0,002
4.8.	-	-	0,12	0,06	-	-
5.1.	-	-	-	-	-	-
5.2.	-	-	-	-	-	-
5.3.	0,22	0,01	-	-	-	-
5.4.	0,31	0,02	-	-	-	-

Tabelle 54: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr der zweiten Elutionskurve auf der Sr- und DGA-Kartusche.

Fraktion	m(Ca) / mg	u(m(Ca))/mg	m(Sr)/ mg	u(m(Sr))/mg	m(Ba) / mg	u(m(Ba))/mg
1- Auftragsfraktion	-	-	-	-	-	-
2- Waschfraktion	-	-	-	-	-	-
3- Ba-Fraktion	-	-	-	-	0,43	0,02
4-Sr-Fraktion	-	-	0,46	0,02	-	-
5-Ca-Fraktion	0,49	0,02	-	-	-	-

Tabelle 55 Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr der dritten Elutionskurve auf der Sr- und DGA-Kartusche.

Fraktion	m(Ca) / mg	u(m(Ca))/mg	m(Sr)/ mg	u(m(Sr))/mg	m(Ba) / mg	u(m(Ba))/mg
1- Auftragsfraktion	-	-	-	-	0,36	0,02
2- Waschfraktion	-	-	-	-	0,19	0,01
3- Ba-Fraktion	-	-	0,04	0,002	0,08	0,004
4-Sr-Fraktion	-	-	0,39	0,02	-	-
5-Ca-Fraktion	0,50	0,02	0,13	0,006	-	-

Tabelle 56: Ergebnisse der AAS-Messung des Versuchs 4.2.8.

Fraktion	A(⁹⁰ Sr)/ Bq	Ausbeute (⁹⁰ Sr)/%	A(²⁴¹ Pu)/ Bq	Ausbeute (²⁴¹ Pu)/%	Ausbeute (²⁴² Pu)/%
Auftrag	-	-	-	-	6,2 ± 12
Waschfraktion	-	-	-	-	-
1.Sr-Fraktion	2,1 ± 0,2	64 ± 6	-	-	-
2.Sr-Fraktion	0,1 ± 0,01	3 ± 0,01	-	-	-
Ca-Fraktion	0,6 ± 0,06	18 ± 2	-	-	-
1. Pu-Fraktion	-	-	0,36 ± 0,03	30 ± 3	24,9 ± 9
2. Pu-Fraktion	-	-	-	-	10 ± 11
3. Pu-Fraktion	-	-	-	-	4,5 ± 9

Tabelle 57: Ergebnisse der LSC-Messung und alpha-Messungen des Versuchs 4.2.8.

Fraktion	m(Ca) / mg	u(m(Ca))/mg	m(Sr)/ mg	u(m(Sr))/mg	m(Ba) / mg	u(m(Ba))/mg
1- Auftragsfraktion	-	-	-	-	-	-
2- Waschfraktion	-	-	-	-	-	-
3- Ba-Fraktion	-	-	-	-	0,43	0,02
4-Sr-Fraktion	-	-	0,49	0,02	-	-
5-Ca-Fraktion	0,51	0,03	-	-	-	-

Tabelle 58: Ergebnisse der AAS-Messung des Versuchs 4.2.9..

Fraktion	m(Ca) / mg	u(m(Ca))/mg	m(Sr)/ mg	u(m(Sr))/mg	m(Ba) / mg	u(m(Ba))/mg
1- Auftragsfraktion	-	-	-	-	0,007	0,0003
2- Waschfraktion	-	-	-	-	0,06	0,003
3- Ba-Fraktion	-	-	-	-	0,42	0,02
4-Sr-Fraktion	-	-	0,39	0,02	0,008	0,0004
5-Ca-Fraktion	0,55	0,03	-	-	0,05	0,002

Tabelle 59: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr des Versuchs zum Einfluss von NaNO₂.

Fraktion	m(Ca) / mg	u(m(Ca))/mg	m(Sr)/ mg	u(m(Sr))/mg	m(Ba) / mg	u(m(Ba))/mg
1- Auftragsfraktion	-	-	-	-	0,08	0,004
2- Waschfraktion	-	-	-	-	0,19	0,01
3- Ba-Fraktion	-	-	0,04	0,002	0,24	0,01
4-Sr-Fraktion	-	-	0,39	0,02	0,01	0,0005
5-Ca-Fraktion	0,43	0,02	0,07	0,003	0,02	0,001

Tabelle 60: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr des Versuchs zum Einfluss von Hydraziniumhydroxid.

Fraktion	m(Ca) / mg	u(m(Ca))/mg	m(Sr)/ mg	u(m(Sr))/mg	m(Ba) / mg	u(m(Ba))/mg
Ba-Fraktion	0,05	0,002	-	-	0,38	0,02
Sr-Fraktion	-	-	0,52	0,03	0,09	0,004
Ca-Fraktion	0,45	0,02	-	-	-	-

Tabelle 61: Ergebnis der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr des Versuchs 4.2.11..

Fraktion	A(⁹⁰ Sr)/ Bq	Ausbeute (⁹⁰ Sr)/%	A(²⁴¹ Pu)/ Bq	Ausbeute (²⁴¹ Pu)/%	Ausbeute (²⁴² Pu)/%
Sr-Fraktion	2,95 ± 0,3	94 ± 9	-	-	-
Pu-Fraktion	-	-	1,05 ± 0,1	86 ± 8	55 ± 7

Tabelle 62: Ergebnisse der LSC-Messung und alpha-Messungen des Versuchs 4.2.11.

Fraktion	m(Ca) / mg	u(m(Ca))/mg	m(Sr)/ mg	u(m(Sr))/mg	m(Ba) / mg	u(m(Ba))/mg
Auftrag	-	-	-	-	0,41	0,02
Elution mit 8 ml dest. H ₂ O	0,52	0,03	0,60	0,03	0,11	0,005

Tabelle 63: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr des Versuchs 4.2.12..

Fraktion	m(Ca) / mg	u(m(Ca))/mg	m(Sr)/ mg	u(m(Sr))/mg	m(Ba) / mg	u(m(Ba))/mg
Auftrags- Waschfraktion	-	-	-	-	0,81	0,04
Sr-Fraktion	-	-	0,49	0,03	0,09	0,005
Ca-Fraktion	0,47	0,03	-	-	-	-
Pu-Fraktion	-	-	-	-	-	-

Tabelle 64: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr des Versuchs 4.2.13..

Fraktion	A(⁹⁰ Sr)/ Bq	Ausbeute (⁹⁰ Sr)/%	A(²⁴¹ Pu)/ Bq	Ausbeute (²⁴¹ Pu)/%	Ausbeute (²⁴² Pu)/%
Sr-Fraktion	2,9 ± 0,3	93 ± 9	-	-	-
Pu-Fraktion	-	-	1,0 ± 0,1	82 ± 8	66 ± 7

Tabelle 65: Ergebnisse der LSC-Messung und alpha-Messungen des Versuchs 4.2.13.

Fraktion	m(Ca) / mg	u(m(Ca))/mg	m(Sr)/ mg	u(m(Sr))/mg	m(Ba) / mg	u(m(Ba))/mg
Auftrags- Waschfraktion	-	-	-	-	0,45	0,02
Ba-Fraktion	-				0,06	0,003
Sr-Fraktion	-	-	0,45	0,03	0,03	0,001
Ca-Fraktion	0,40	0,02	-	-	-	-
Pu-Fraktion	-	-	-	-	-	-

Tabelle 66: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba, Ca und Sr des Versuchs 4.2.14..

Fraktion	A(⁹⁰ Sr)/ Bq	Ausbeute (⁹⁰ Sr)/%	A(²⁴¹ Pu)/ Bq	Ausbeute (²⁴¹ Pu)/%	Ausbeute (²⁴² Pu)/%
Sr-Fraktion	2,8 ± 0,3	89 ± 9	-	-	-
Pu-Fraktion	-	-	0,7 ± 0,07	96 ± 9	66 ± 7

Tabelle 67: Ergebnisse der LSC-Messung und alpha-Messungen des Versuchs 4.2.14.

m(Ba-aufgetragen auf der Kartusche) / mg	m(Ba-in der Elutionslösung)/ mg
0,8	0
1,9	0
2,8	0
3,8	0
4,8	0
5,8	0
6,8	0
7,6	0
8,6	0
9,5	0
10,6	0,02
11,5	0,06
12,5	0,12
13,4	0,10
14,3	0,13
15,3	0,23
16,2	0,34
17,2	0,44
0,8	0

Tabelle 68: Ergebnisse der AAS-Messung von Ba der Ba-Kapazitätsbestimmung.

Erweiterung und Optimierung der Methode

Fraktion	Ausbeute (^{242}Pu)/ %
1. 10 ml 4 M HCl-0,1 M Oxalsäure	-
2. 10 ml 4 M HCl-0,1 M Oxalsäure	-
10 ml 0,1 M HCl-0,004 M Oxalsäure	52 ± 7

Tabelle 69: Ergebnisse der Alpha-Messungen der Trennung von Pu und Th mit 4 M HCl-0,1 M Oxalsäure.

Fraktion	Ausbeute (^{242}Pu)/ %	Ausbeute (^{229}Th)/ %
Auftrags-und Waschfraktion	6 ± 2	1,6 ± 0,5
1. 10 ml 0,1 M HCl-0,001 Oxalsäure	141 ± 7	48 ± 5
2. 10 ml 0,1 M HCl-0,001 M Oxalsäure	19 ± 5	6 ± 6

Tabelle 70: Ergebnisse der Alpha-Messungen der Trennung von Pu und Th mit 0,1 M HCl-0,001 M Oxalsäure.

Fraktion	Ausbeute (^{242}Pu)/ %	Ausbeute (^{229}Th)/ %
Auftrags-und Waschfraktion	-	-
1. 10 ml 0,5 M HCl-0,1 M TiCl_3	71 ± 7,6	-
2. 10 ml 0,5 M HCl-0,1 M TiCl_3	-	-
10 ml 0,1 M HCl-0,004 M Oxalsäure	-	78 ± 5,3

Tabelle 71: Ergebnisse der Alpha-Messungen der Trennung von Pu und Th mit 0,5 M HCl-0,1 M TiCl_3 .

Ringversuch Wasser

Probe	Ausbeute (^{242}Pu)/ %	$A_{\text{spez}}(^{239/240}\text{Pu})$ / Bq l^{-1}	$u(A_{\text{spez}}(^{239/240}\text{Pu}))$ / Bq l^{-1}	$A(^{238}\text{Pu})$ / Bq l^{-1}	$u(A_{\text{spez}}(^{238}\text{Pu}))$ / Bq l^{-1}
MW 1	-	-	-	-	-
MW 2	-	-	-	-	-
MW 3	$48,1 \pm 7,5$	0,71	0,06	0,41	0,04
MW 4	$44,6 \pm 9,8$	0,72	0,06	0,39	0,04
MW 5	$76,4 \pm 7,4$	0,70	0,06	0,57	0,05
MW 6	$79,3 \pm 7,4$	0,74	0,06	0,55	0,04

Tabelle 72: Messwerte der Plutonium-Messung der Ringversuchsproben Modellwasser.

Probe	Ausbeute (^{243}Am)/ %	$A_{\text{spez}}(^{241}\text{Am})$ / Bq l^{-1}	$u(A_{\text{spez}}(^{241}\text{Am}))$ / Bq l^{-1}	$A(^{244}\text{Cm})$ / Bq l^{-1}	$u(A_{\text{spez}}(^{244}\text{Cm}))$ / Bq l^{-1}
MW 1	$57,4 \pm 8,0$	0,48	0,05	0,58	0,05
MW 2	$63,1 \pm 7,2$	0,51	0,05	0,68	0,04
MW 3	$84,3 \pm 7,4$	0,56	0,04	0,7	0,05
MW 4	$91,2 \pm 7,3$	0,58	0,04	0,7	0,05
MW 5	-	-	-	-	-
MW 6	-	-	-	-	-

Tabelle 73: Messwerte der Americium-Curium-Messung der Ringversuchsproben Modellwasser.

Probe	Ausbeute (Sr ²⁺)/ %	A _{spez} (⁸⁹ Sr)/ Bq l ⁻¹ 1	u(A _{spez} (⁸⁹ Sr))/ Bq l ⁻¹	A(⁹⁰ Sr)/ Bq l ⁻¹	u(A _{spez} (⁹⁰ Sr))/ Bq l ⁻¹
MW 1	103,3 ± 5,0	133,2	14,0	11,9	1,3
MW 2	102,6 ± 5,0	131,8	13,8	12,0	1,3
MW 3	99,5 ± 5,0	130,8	13,7	12,2	1,3
MW 4	97,4 ± 5,0	134,9	14,2	12,3	1,3
MW 5	94,2 ± 5,0	138,2	14,5	10,8	1,1
MW 6	95,7 ± 5,0	138,5	14,5	10,6	1,1

Tabelle 74: Messwerte der Strontium-Messung der Ringversuchsproben Modellwasser.

Probe	Ausbeute (²³² U)/ %	A _{spez} (²³⁴ U)/ Bq l ⁻¹	u(A _{spez} (²³⁴ U))/ Bq l ⁻¹	A _{spez} (²³⁵ U)/ Bq l ⁻¹	u(A _{spez} (²³⁵ U))/ Bq l ⁻¹	A(²³⁸ U)/ Bq l ⁻¹	u(A _{spez} (²³⁸ U))/ Bq l ⁻¹
MW 1	-	-	-	-	-	-	-
MW 2	-	-	-	-	-	-	-
MW 3	33,6 ± 10,5	0,60	0,06	0,40	0,04	0,57	0,06
MW 4	44,6 ± 9,8	0,60	0,06	0,26	0,03	0,60	0,06
MW 5	77,6 ± 7,3	0,54	0,05	0,023	0,003	0,59	0,05
MW 6	-	-	-	-	-	-	-

Tabella 75: Messwerte der Uranmessung der Ringversuchsprobe Modelwasser.

Probe	Ausbeute (²³² U)/ %	A _{spez} (²³⁴ U)/ Bq l ⁻¹	u(A _{spez} (²³⁴ U))/ Bq l ⁻¹	A _{spez} (²³⁵ U)/ Bq l ⁻¹	u(A _{spez} (²³⁵ U))/ Bq l ⁻¹	A(²³⁸ U)/ Bq l ⁻¹	u(A _{spez} (²³⁸ U))/ Bq l ⁻¹
RW 1	-	-	-	-	-	-	-
RW 2	-	-	-	-	-	-	-
RW 3	27,4 ± 11,3	0,82	0,08	0,13	0,02	2,04	0,19
RW 4	30,6 ± 10,9	0,72	0,07	0,11	0,01	1,98	0,19
RW 5	71,3 ± 7,6	0,72	0,07	0,17	0,02	1,80	0,17
RW 6	34,9 ± 8,0	0,68	0,06	0,28	0,03	1,89	0,18

Tabelle 76: Messwerte der Uranmessung der Ringversuchsprobe Realwasser.

Probe	Ausbeute (^{242}Pu)/ %	$A_{\text{spez}}(^{239/240}\text{Pu})/$ Bq l^{-1}	$u(A_{\text{spez}}(^{239/240}\text{Pu}))/$ Bq l^{-1}	$A(^{238}\text{Pu})/$ Bq l^{-1}	$u(A_{\text{spez}}(^{238}\text{Pu}))/$ Bq l^{-1}
RW 1	-	-	-	-	-
RW 2	-	-	-	-	-
RW 3	$80,3 \pm 7,3$	0,028	0,003	0,072	0,007
RW 4	$44,1 \pm 7,5$	0,032	0,005	0,066	0,008
RW 5	$49,2 \pm 7,4$	0,05	0,005	0,072	0,007
RW 6	$56,4 \pm 7,4$	0,048	0,005	0,073	0,006

Tabelle 77: Messwerte der Plutonium-Messung der Ringversuchsproben Realwasser.

Probe	Ausbeute (^{243}Am)/ %	$A_{\text{spez}}(^{241}\text{Am})/$ Bq l^{-1}	$u(A_{\text{spez}}(^{241}\text{Am}))/$ Bq l^{-1}
RW 1	$95,2 \pm 7,2$	0,22	0,03
RW 2	$105,2 \pm 7,2$	0,23	0,03
RW 3	$14,9 \pm 7,4$	1,65	0,19
RW 4	$18,4 \pm 7,4$	1,11	0,22
RW 5	$16,8 \pm 7,4$	1,75	0,20
RW 6	$14,9 \pm 7,4$	1,59	0,20

Tabelle 78: Messwerte der Americium-Messung der Ringversuchsproben Realwasser

Probe	Ausbeute (Sr ²⁺)/ %	A _{spez} (⁸⁹ Sr)/ Bq l ⁻¹ 1	u(A _{spez} (⁸⁹ Sr))/ Bq l ⁻¹	A(⁹⁰ Sr)/ Bq l ⁻¹	u(A _{spez} (⁹⁰ Sr))/ Bq l ⁻¹
RW 1	79,9 ± 5,0	5,4	0,5	7,05	0,6
RW 2	77,2 ± 5,0	5,6	0,5	7,32	0,6
RW 3	75,9 ± 5,0	6,1	0,5	7,9	0,6
RW 4	77,7 ± 5,0	5,8	0,5	7,9	0,6
RW 5	76,2 ± 5,0	5,5	0,4	7,6	0,6
RW 6	77,5 ± 5,0	5,6	0,5	8,0	0,7

Tabelle 79: Messwerte der Strontium-Messung der Ringversuchsproben Realwasser.

Referenzmaterial Seegrass

Probe	Ausbeute (²⁴² Pu)/ %	A _{spez} (^{239/240} Pu)/ Bq kg ⁻¹	u(A _{spez} (^{239/240} Pu))/ Bq kg ⁻¹
SG 1	78,8 ± 7,2	0,05	0,006
SG 2	45,5 ± 7,2	0,14	0,014
SG 3	48,3 ± 7,3	0,14	0,014
SG 4	42,6 ± 7,3	0,22	0,020
SG 5	71,0 ± 7,2	0,04	0,005
SG 6	43,7 ± 7,2	0,14	0,014
SG 7	49,6 ± 7,2	0,19	0,016
SG 8	30,1 ± 7,3	0,61	0,044

Tabelle 80: Messwerte der Plutonium-Messung des Referenzmaterials Seegrass.

Probe	Ausbeute (²²⁹Th)/ %	A_{spez}(²³⁰Th)/ Bq kg⁻¹	u(A_{spez}(²³⁰Th))/ Bq kg⁻¹	A_{spez}(²³²Th)/ Bq kg⁻¹	u(A_{spez}(²³²Th))/ Bq kg⁻¹
SG 1	100 ± 5	0,8	0,08	0,38	0,09
SG 2	93,1 ± 5,4	1,8	0,18	0,23	0,07
SG 3	87,5 ± 5,6	1,1	0,12	0,27	0,01
SG 4	84,9 ± 5,6	2,3	0,23	0,39	0,11
SG 5	99,8 ± 5,4	0,4	0,05	0,30	0,08
SG 6	81,2 ± 5,5	1,6	0,16	0,35	0,10
SG 7	70,2 ± 5,2	2,2	0,60	0,32	0,34
SG 8	46,3 ± 5,2	3,4	0,29	0,70	0,14

Tabelle 81: Messwerte der Thorium-Messung des Referenzmaterials Seegras.

Probe	Ausbeute (^{232}U)/ %	$A_{\text{spez}}(^{234}\text{U})/\text{Bq l}^{-1}$	$u(A_{\text{spez}}(^{234}\text{U}))/$ Bq kg^{-1}	$A_{\text{spez}}(^{235}\text{U})/$ Bq kg^{-1}	$u(A_{\text{spez}}(^{235}\text{U}))/$ Bq kg^{-1}	$A(^{238}\text{U})/\text{Bq kg}^{-1}$	$u(A_{\text{spez}}(^{238}\text{U}))/$ Bq kg^{-1}
SG 1	42,1 ± 9,6	6,8	0,61	0,25	0,05	6,2	0,60
SG 2	18,9 ± 12	8,3	0,97	1,6	0,23	8,1	0,99
SG 3	8,5 ± 12	8,4	1,03	1,3	0,21	8,4	1,07
SG 4	0,7 ± 36	8,8	3,38	-	-	5,1	2,04
SG 5	19,3 ± 8,5	7,9	0,58	0,25	0,03	6,9	0,56
SG 6	13,9 ± 8,9	10,8	0,85	1,7	0,16	9,6	0,84
SG 7	13,7 ± 9,5	7,1	0,62	1,3	0,15	6,5	0,61
SG 8	6,7 ± 11	8,5	0,87	2,25	0,31	7,5	0,89

Tabelle 82: Messwerte der Uranmessung des Referenzmaterials Seegras.

Probe	Ausbeute (Sr ²⁺)/ %	A _{spez} (⁹⁰ Sr)/ Bq kg ⁻¹	u(A _{spez} (⁹⁰ Sr))/ Bq kg ⁻¹
SG 1	78,8 ± 7,2	0,05	0,006
SG 2	45,5 ± 7,2	0,14	0,014
SG 3	48,3 ± 7,3	0,14	0,014
SG 4	42,6 ± 7,3	0,22	0,020
SG 5	71,0 ± 7,2	0,04	0,005
SG 6	43,7 ± 7,2	0,14	0,014
SG 7	49,6 ± 7,2	0,19	0,016
SG 8	30,1 ± 7,3	0,61	0,044

Tabelle 83: Messwerte der Strontium-Messung des Referenzmaterials Seegras.

Referenzmaterial Moosboden

Probe	Ausbeute (Sr²⁺)/ %	A_{spez}(⁹⁰Sr)/ Bq kg⁻¹	u(A_{spez}(⁹⁰Sr))/ Bq kg⁻¹
MB 1	66,6 ± 6	10,9	2,0
MB 2	61 ± 6	10,7	2,0
MB 3	93,5 ± 8	7,0	1,2
MB 4	45,0 ± 4	7,8	1,3
MB 5	53,7 ± 5	5,6	0,9
MB 6	69,8 ± 7	4,5	0,7
MB 7	72,8 ± 7	7,5	1,3
MB 8	53,9 ± 5	7,0	1,2
MB 9	61,6 ± 6	6,6	1,3
MB 10	68,2 ± 7	6,6	1,0
MB 11	60,8 ± 6	6,7	1,2
MB 12	82,9 ± 6	10,9	2,1
MB 13	32,0 ± 7	15,5	2,4

Tabelle 84: Messwerte der Strontium-Messung des Referenzmaterials Moosboden.

Probe	Ausbeute (^{242}Pu)/ %	$A_{\text{spez}}(^{239/240}\text{Pu})$ / Bq kg^{-1}	$u(A_{\text{spez}}(^{239/240}\text{Pu}))$ / Bq kg^{-1}
MB 1	52,6 ± 8,0	4,2	0,37
MB 2	31,4 ± 7,6	3	0,26
MB 3	18,1 ± 7,9	6,8	0,52
MB 4	42,4 ± 7,3	3,4	0,26
MB 5	47,5 ± 7,3	4,7	0,37
MB 6	35,6 ± 7,3	5,0	0,39
MB 7	3,6 ± 8,8	4,0	0,38

Tabelle 85: Messwerte der Plutonium-Messung des Referenzmaterials Moosboden.

Probe	Ausbeute (^{229}Th)/ %	$A_{\text{spez}}(^{230}\text{Th})$ / Bq kg^{-1}	$u(A_{\text{spez}}(^{230}\text{Th}))$ / Bq kg^{-1}	$A_{\text{spez}}(^{232}\text{Th})$ / Bq kg^{-1}	$u(A_{\text{spez}}(^{232}\text{Th}))$ / Bq kg^{-1}
MB 1	18,2 ± 5,6	24,4	2,4	11,1	1,1
MB 2	5,5 ± 5,3	37,7	3,6	29,6	2,8
MB 3	6,4 ± 5,4	39,9	3,4	50,3	4,3
MB 4	6,2 ± 5,3	23,9	4,5	28,2	5,3
MB 5	5,7 ± 5,3	30,8	5,8	30,6	5,8
MB 6	29,4 ± 5,2	23	4,2	24,6	4,6
MB 8	29,8 ± 5,2	46,8	4,4	17,3	1,7
MB 9	21,3 ± 5,3	24,1	2,3	13,2	1,3
MB 10	21,9 ± 6,9	34,2	2,9	31,4	2,7
MB 11	43,7 ± 6	22	2,2	19,3	2,0
MB 12	35,4 ± 5,9	47,9	4,6	39,8	3,9
MB 13	38,8 ± 5,2	21,1	2,0	12,9	2,3

Tabelle 86: Messwerte der Thorium-Messung des Referenzmaterials Moosboden.

Probe	Ausbeute (²³² U)/ %	A _{spez} (²³⁴ U)/ Bq l ⁻¹	u(A _{spez} (²³⁴ U))/ Bq kg ⁻¹	A(²³⁸ U)/ Bq kg ⁻¹	u(A _{spez} (²³⁸ U))/ Bq kg ⁻¹
MB 2	26,1 ± 7,2	18,6	3,6	13,7	2,7
MB 3	30,1 ± 7,2	14,7	2,8	13,1	2,2
MB 4	12,7 ± 7,2	11,4	2,4	7,9	1,7
MB 5	11,7 ± 7,2	14,7	3,1	12,6	2,7
MB 6	40,9 ± 7,2	16,1	3,3	17,5	3,6
MB 7	26,9 ± 7,2	18,5	3,8	16,2	3,4
MB 8	20,2 ± 7,2	15	2,7	12	2,2
MB 9	23,3 ± 7,2	17,5	3,2	16	2,9
MB 10	0,8 ± 12,6	12,1	2,2	14,1	2,5
MB 12	51,4 ± 7,1	10,5	2,9	15,5	2,8
MB 13	23,0 ± 7,2	15	1,9	7,7	1,4

Tabelle 87: Messwerte der Thorium-Messung des Referenzmaterials Moosboden.

8.5. Abkürzungsverzeichnis

A	Aktivität
A_m	Massenbezogenen Aktivität
A_{spez}	Spezifische Aktivität
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Almera	Analytical Laboratories for the Measurement of Environmental Radioactivity
a	Jahre
Bq	Becquerel (Kernzerfälle pro Zeit)
c	Konzentration
C	Referenzwert
c_{T1}	Aktivitätskonzentration der Tracerlösung
δ	Relative Messunsicherheit
ε	Zählausbeute
η	chemische Ausbeute
E_h	Redoxpotential
F	Verfahrensbezogene Kalibrierfaktor
f₁	Inverse Abklingungsfaktor des Analyten
f₂	Korrektur für das Abklingen des Analyten während der Messung
g	Erdbeschleunigung
h	Stunden
HCl	Salzsäure
HF	Flusssäure
HNO₃	Salpetersäure
IAEA	Internationale Atomenergiebehörde
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

k_B	Nachweisvermögenskorrektur der Probenmessung
k_{STD}	Nachweisvermögenskorrektur der Messung des Tracers
k₀	Nachweisvermögenskorrektur der Untergrundmessung
k'	Verteilungskoeffizient
LSC	Liquid Szintillation counting (Flüssigszintillationsmessung)
M	Molarität
M	Molare Masse
MARB	maximal acceptable relative bias
m	Masse
m_{TR}	Trockengewicht
N_B	Impulszahl der Probenmessung
N_{STD}	Impulszahl der Messung des Tracers
N₀	Impulszahl der Untergrundmessung
p_{AA}	Summe der α -Emissions-Wahrscheinlichkeit des Analyten
p_{AT}	Summe der α -Emissions-Wahrscheinlichkeit des Tracers
pH	„pondus hydrogenii“ = $-\log(c_{\text{H}_3\text{O}^+})$
pH_{exp}	Experimentell bestimmte pH-Wert
PI	Präzisionsindex
PIPS	passivated implanted planar silicon
R_{AB}	Bruttozählrate des Analyten
R_{A0}	Nulleffektzählrate des Analyten
R_B	Bruttozählrate
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
R_L	Reproduzierbarkeitslimit
RIMS	Resonanzionisations-Massenspektrometrie
r_L	Wiederholbarkeitslimit

R_n	Nettozählrate
R_{nA}	Nettozählrate des Analyten
R_{nSTD}	Nettozählrate der Messung des Tracers
R_{nT}	Nettozählrate des Tracers
R_{n0}	Nettozählrate der Untergrundmessung
ROI	Region of Interest
rpm	rounds per minute
R_{TB}	Bruttozählrate des Tracers
R_{T0}	Nulleffektzählrate des Tracers
S_R	Standardabweichung der Reproduzierbarkeitsmessungen
S_r	Standardabweichung der Wiederholbarkeitsmessungen
r_0	Dichte
T	Temperatur
t_B	Messzeit der Untergrundmessung
t_g	Messdauer der α -Messung
t_m	Messzeit der Probenmessung
t_s	Zeit zwischen der Probennahme und des Messbeginns
t_{STD}	Messzeit der Messung des Tracers
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
$t_{1/2A}$	Halbwertszeit des Analyten
$t_{1/2T}$	Halbwertszeit des Tracers
$u(C)$	Unsicherheit des Referenzwertes
$u(A_{spez})$	Unsicherheit der spezifischen Aktivität
V	Volumen
V_{T1}	Volumen der Tracerlösung
\bar{X}	Mittelwert der Messungen

8.6. Berechnung der Gesamtunsicherheiten mit UncertRadio 2.0

Im ersten Schritt werden die Gleichungen, die nötig sind um die Ergebnisgröße zu berechnen aufgetragen.

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - 19S02709-Sr.bxp

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheitsbudget Resultate Text Editor

Zeilenweise Eingabe der Gleichungen; die erste Gleichung definiert die Ergebnisgröße; die darin enthaltenen Größen werden mit nachfolgenden Hilfgleichungen erklärt.

Gleichungen

```
ASr90=Rn / epsilon / eta / m
Rn=(Rb - Rn0)
Rb=Nb/tm/kb
Rn0=N0/tb/k0
epsilon=RnSTD / ASrTracer
RnSTD=NSTD/tSTD/kSTD
```

Laden Symbole(1) aus Gleichungen Ergänze nachfolgend Einheiten und Bedeutungen

Tabelle der Symbole:

n	Symbol	Typ	Einheit	Bedeutung
1	ASr90	a	Bq/kg	Aktivitätskonzentration der Probe
2	Rn	a	imp/s	Netto Zählrate
3	Rb	a	imp/s	Bruttozählrate
4	Rn0	a	imp/s	Netto Zählrate des Untergrundmessungs
5	epsilon	a	-	Zählausbeute Sr-90
6	RnSTD	a	imp/s	Netto Zählrate des Standards
7	eta	u	-	chem. Ausbeute
8	m	u	kg	Gewicht der Probe
9	Nb	u	imp	Impulszahl des Probenmessungs
10	tm	u	s	Messzeit der Probe

Laden Symbole(2) aus der ergänzten Symboltabelle Aktive Ergebnisgröße: ASr90

Selektion Netto- und Brutto-Zählraten-Symbole: Netto-Zählrate: Brutto-Zählrate:

Rn Rb Alles übernehmen

Projekt: I:\Validierung\19S02700\Uncertradio-Dateien... beide Tabellen ausfüllen, dann Button "Berechnung de...

Anschließend klickt man unten rechts auf „Alles übernehmen“, um die Variable in die Maske Werte Unsicherheiten zu laden.

Im nächsten Reiter werden nun die Werte eingetragen. In orange sind die Variablen angezeigt, welche durch das Programm berechnet werden. Die weiß unterlegten Werte müssen nun angegeben werden. Zudem hat man die Möglichkeit die Standardabweichung des angegebenen Wertes zu definieren. In dem hier dargestellten Beispiel ist z.B. die Standardunsicherheit der Ausbeute eta, welche durch eine AAS-Messung bestimmt wurde, mit 5 % angegeben.

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - 19S02709-Sr.txp

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

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

Hilfe

Textzelle für das Editieren einer längeren Formel

Tabelle der Werte, Unsicherheiten:

n	Symbol	Typ	Einheit	Wert	Verteilg	StdAbwFormel	StdAbwWert	Halbbreite	abs/rel	abs.Std.Uns.
1	ASr90	a	Bq/kg	13,4191419	Normal				abs	1,17999836
2	Rn	a	imp/s	5,06544725E-02	Normal				abs	5,82811325E-04
3	Rb	a	imp/s	5,78368704E-02	Normal	$\sqrt{Rb/tm+Rn0/tb}$			abs	1,02995894E-03
4	Rn0	a	imp/s	7,18239787E-03	Normal				abs	7,18239786E-05
5	epsilon	a	-	1,07238416	Normal				abs	5,46811080E-02
6	RnSTD	a	imp/s	30,6701869	Normal				abs	0,306706328
7	eta	u	-	0,320	Normal	0.05*eta	1,60E-02		abs	1,60E-02
8	m	u	kg	1,10E-02	Normal	0.05*m	5,50E-04		abs	5,50E-04
9	Nb	u	imp	3171,0	Normal				abs	0,0
10	tm	u	s	59224,0	Normal				abs	0,0
11	kb	u	-	0,925750	Normal	0.01*kb	9,25750E-03		abs	9,25750E-03
12	N0	u	imp	582,637333	Normal				abs	0,0
13	tb	u	s	85264,0	Normal				abs	0,0
14	k0	u	-	0,95140	Normal	0.01*k0	9,5140E-03		abs	9,5140E-03
15	ASrTracer	u	Bq	28,60	Normal	0.05*ASrTracer	1,430		abs	1,430
16	NSTD	u	imp	50083,0	Normal		2,70060610		abs	2,70060610
17	tSTD	u	s	1776,0	Normal				abs	0,0
18	kSTD	u	-	0,9194560	Normal	0.01*kSTD	9,194560E-03		abs	9,194560E-03

Eingabe von Kovarianzen/Korrelationen:

n	SymbolA	SymbolB	Typ	Formel	Wert
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					

Berechnung der Unsicherheiten

Projekt: I:\Validierung\19S02700\Uncertradio-Dateien... beide Tabellen ausfüllen, dann Button "Berechnung de...

Nachdem alle Werte angegeben wird die Gesamtstandardunsicherheit berechnet indem man auf „Berechnung der Unsicherheiten“ klickt und automatisch zu dem nächsten Reiter gelangt. In diesem wird das Unsicherheitsbudget angezeigt. Das bedeutet man hat die Möglichkeit zu sehen, von welcher Anteil jede Variable zu der Gesamtunsicherheit beiträgt:

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - 19S02709-Sr.txp

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

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

Wechseln des Budget-Typs Hilfe

Tabelle des Unsicherheiten-Budgets for ASr90 :

n	Symbol	Typ	Einheit	Wert	StdAbwWert	Sensit.-Koeffizient	rel. Beitrag(%)
1	ASr90	a	Bq/kg	13,4191419	1,17999836	0,0	100,0
2	Rn	a	imp/s	5,06544725E-02	5,82811325E-04	0,0	0,0
3	Rb	a	imp/s	5,78368704E-02	1,02995894E-03	0,0	0,0
4	Rn0	a	imp/s	7,18239787E-03	7,18239786E-05	0,0	0,0
5	epsilon	a	-	1,07238416	5,46811080E-02	0,0	0,0
6	RnSTD	a	imp/s	30,6701869	0,306706328	0,0	0,0
7	eta	u	-	0,320	1,60E-02	-41,934818	32,3315623
8	m	u	kg	1,10E-02	5,50E-04	-1219,9220	32,3315623
9	Nb	u	imp	3171,0	0,0	0,0	0,0
10	tm	u	s	59224,0	0,0	0,0	0,0
11	kb	u	-	0,925750	9,25750E-03	-16,550763	1,68601198
12	N0	u	imp	582,637333	0,0	0,0	0,0
13	tb	u	s	85264,0	0,0	0,0	0,0
14	k0	u	-	0,95140	9,5140E-03	1,99992292	2,60009972E-02
15	ASrTracer	u	Bq	28,60	1,430	0,469200764	32,3315623
16	NSTD	u	imp	50083,0	2,70060610	-2,67938060E-04	3,76035199E-05
17	tSTD	u	s	1776,0	0,0	0,0	0,0
18	kSTD	u	-	0,9194560	9,194560E-03	14,5946536	1,29326249
19	V	u	l	0,220	0,0	0,0	0,0
20	ro	u	kg/l	1,0	0,0	0,0	0,0
21							
22							
23							

Im nächsten Reiter werden einem nun die berechnete Gesamtstandardunsicherheit angegeben, sowie die Ergebnisgröße, die Nachweisgrenze und die Erkennungsgrenze.



Gesamtes Messergebnis für ASr90 :

Erweiterungsfaktor k: 2,0

Wert der Ergebnisgröße: 13,419 Bq/kg

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 2,360 Bq/kg

relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 17,587 %

Beste Schätzwerte nach Bayes: min. Coverage-Intervall

Wert der Ergebnisgröße: 13,419 Bq/kg

erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 2,360 Bq/kg

untere Vertrauensgrenze: 11,106 Bq/kg

obere Vertrauensgrenze: 15,732 Bq/kg

Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für ASr90 :

Erkennungsgrenze (EKG): 0,20 Bq/kg Iterationen:

Nachweisgrenze (NWG): 0,42076 Bq/kg Iterationen:

k_alpha=1.645, k_beta=1.645Methode: ISO 11929:2010, iterati

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen: 100000 Werte <0 einbezogen

Anzahl der Runs: 5 min. Coverage-Intervall

relSD%:

Wert der Ergebnisgröße: 13,485 Bq/kg 0,035

erweiterte Unsicherheit: 2,3847 Bq/kg 0,360

relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 17,684 %

untere Vertrauensgrenze: 11,314 Bq/kg 0,062

obere Vertrauensgrenze: 15,989 Bq/kg 0,133

Erkennungsgrenze (EKG): 0,20137 Bq/kg 0,463

Nachweisgrenze (NWG): 0,41836 Bq/kg 0,215

aktiver Run: 5 IT: 11 Start MC

LinFit: Standardunsicherheit des Fitparameters ai:

aus LS-Analyse:

aus Unsicherheitsfortpflanzung:

reduziertes Chi-Quadrat: