

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

**KARLSRUHE**

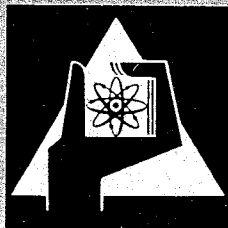
November 1968

KFK 810

Medizinische Abteilung

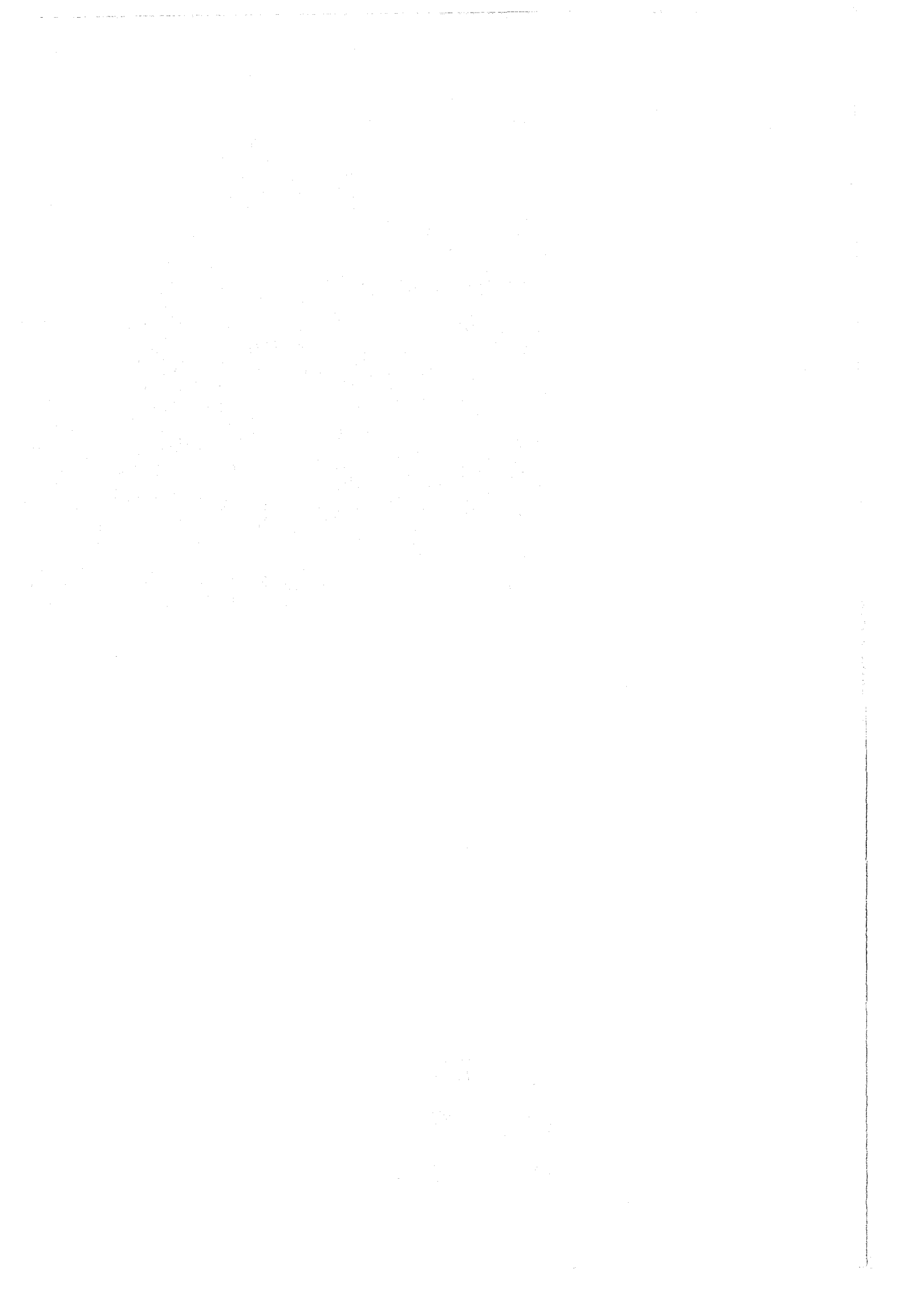
Bestimmung von Radionukliden in biologischem Material  
(T, C-14, Po, U, Pu, Am, Cm und Cf)

H. Schieferdecker



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Nov. 68

KFK 810

Medizinische Abteilung/Toxikologisches Labor

Bestimmung von Radionukliden in biologischem Material  
(T, C-14, Po, U, Pu, Am, Cm und Cf)

Horst Schieferdecker

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

# Mathematical Analysis

1875

## Chapter I. Functions

1

2

3

Let  $f(x)$  be a function of  $x$ . Then  $f(x)$  is said to be continuous at  $x_0$  if  $\lim_{x \rightarrow x_0} f(x) = f(x_0)$ .

## Chapter II. Limits

Let  $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = L$ . Then  $f(x)$  is said to be bounded as  $x \rightarrow \infty$ .

## Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
1.1. Spezielle Faktoren bei der Bestimmung der Aktivität in Körperausscheidungen	1
1.1.1. Ausscheidungsrate	1
1.1.2. Nachweisgrenze	3
1.1.3. Zusammensetzung der Stoffwechselprodukte	3
1.1.4. Kontaminationsgefahren	4
2. Bestimmung von Tritium	5
2.1. Eigenschaften des Tritiums	5
2.2. Radiometrische Bestimmung des Tritiums	7
2.2.1. Störungen bei der Flüssigszintillationsmessung von Tritium im Urin	8
2.2.2. Durchführung der Tritiumbestimmung im Urin	12
2.2.3. Bestimmung von Tritium in der Ausatemluft	13
2.3. Dosisberechnung aus dem Tritiumgehalt im Urin	15
3. Bestimmung von C-14	19
3.1. Eigenschaften des Kohlenstoffs	19
3.2. Radiometrische Bestimmung des C-14	21
3.2.1. Bestimmung von C-14 im Urin	22
3.2.2. Bestimmung von C-14 in der Ausatemluft	22
4. Bestimmung von Polonium	23
4.1. Eigenschaften des Poloniums	23
4.2. Bestimmung von Po-210 im Urin	25
5. Bestimmung von Uran	26
5.1. Eigenschaften des Urans	26
5.1.1. Chemische Toxizität	27
5.1.2. Radiotoxizität	29
5.1.3. Kritische Organe	29
5.1.4. Maximal zulässige Konzentrationen	31

	<u>Seite</u>
5.1.5. Nachweismethoden für Uran	35
5.1.5.1. Fluorimetrische Bestimmung	35
5.1.5.2. Aktivitätsbestimmung	36
5.2. Durchführung der Uranbestimmung im Urin	37
5.2.1. Fluorimetrische Bestimmung im Urin	37
5.2.1.1. Extraktionsmethode	37
5.2.1.2. Zugabemethode	39
5.2.2. $\alpha$ -Aktivitätsbestimmung im Urin	40
5.2.2.1. Extraktion mit Trioctylphosphinoxid (TOPO)	40
5.2.2.2. Extraktion mit Trioctylamin (TOA)	42
6. Bestimmung von Plutonium	43
6.1. Eigenschaften des Plutoniums	43
6.1.1. Toxizität des Plutoniums	45
6.1.2. Kritische Organe	46
6.1.3. Maximal zulässige Konzentrationen	47
6.1.4. Nachweismethoden für Plutonium	49
6.2. Durchführung der Plutoniumbestimmung	51
6.2.1. Vorbereitung der Analysenproben	52
6.2.2. Gemeinsamer Analysengang	53
6.2.3. Elektrolyse	54
6.2.4. Aktivitätsmessung	55
7. Bestimmung von Americium, Curium, Californium	57
7.1. Eigenschaften von Americium, Curium, Californium	57
7.2. Nachweismethoden	59
7.3. Bestimmung von Americium im Urin	60
7.4. Bestimmung von Curium im Urin	62
7.5. Bestimmung von Californium im Urin	63
7.6. Bestimmung der Gesamt- $\alpha$ -Aktivität im Urin	64
8. Zusammenfassung	67
9. Literatur	68

## 1. Einleitung

Die Identifizierung und Aktivitätsbestimmung inkorporierter Radionuklide, die ausschließlich leicht absorbierbare Strahlen wie Alpha- oder weiche Beta-Teilchen emittieren, läßt sich nur durch radiochemische Analyse der Körperausscheidungen durchführen. Diese Bestimmungsmethode beruht darauf, daß die vom menschlichen Körper aufgenommenen Aktivitäten mit den Stoffwechselprodukten wieder ausgeschieden werden. Ist die biologische Halbwertszeit eines Radionuklids bekannt, läßt sich aus der Ausscheidungsrate die inkorporierte Aktivität berechnen.

Die radiochemischen Analysenverfahren zur Ermittlung der Ausscheidungsrate eines inkorporierten Radionuklids unterscheiden sich von den üblichen Trennmethode durch die Anwesenheit großer Mengen fester und gelöster organischer Substanzen. Vor der Analyse müssen diese zunächst zerstört werden, um chemisch einheitliche und eindeutige Ausgangslösungen zu erhalten. Hierbei dürfen naturgemäß keine Verluste an dem zu bestimmenden Radionuklid eintreten.

Wegen der hohen Radiotoxizität der Radionuklide handelt es sich stets um den Nachweis unwägbarer Mengen, so daß allein radiometrische Meßmethoden in Frage kommen. Die Herstellung geeigneter Meßpräparate wird in manchen Fällen dadurch erschwert, daß es keine geeigneten isotopen Träger gibt und deshalb alle Operationen quantitativ durchgeführt werden müssen. Infolgedessen muß für fast jedes Radionuklid ein spezifisches Trenn- und Meßverfahren entwickelt werden.

Die noch nachzuweisenden Mindestaktivitäten hängen von der Radiotoxizität des betreffenden Nuklids ab. Das Ziel ist, mindestens noch 10 % der maximal im Körper zulässigen Aktivität mit Sicherheit und routinemäßig zu bestimmen, z.B. in 1,5 l Urin noch weniger als  $10^{-11}$  g Plutonium.

### 1.1. Spezielle Faktoren bei der Bestimmung der Aktivität in Körperausscheidungen

#### 1.1.1. Ausscheidungsrate

Inkorporierte Radionuklide verteilen sich in den seltensten Fällen gleichmäßig über den gesamten Körper, meist lagern sie sich bevorzugt

in bestimmten Organen ab. Das sogenannte "Verteilungsmuster" ist durch die chemisch-physiologischen Eigenschaften des betreffenden Elements bzw. der Verbindung bedingt. Durch den Stoffwechsel werden inkorporierte Radionuklide mit einer für jedes Element spezifischen Rate wieder aus dem Körper ausgeschieden. In manchen Fällen ist auch die chemische Verbindung, in welcher das Element vorliegt, für die Ausscheidungsrate von entscheidendem Einfluß. Sie ist der inkorporierten Menge proportional, so daß für jedes Radionuklid der Begriff einer biologischen Halbwertszeit  $T_b$  eingeführt werden kann. Man versteht hierunter diejenige Zeit, in der die Hälfte der inkorporierten Aktivität eines Nuklids, unabhängig von seinem radioaktiven Zerfall, wieder ausgeschieden wird.<sup>+) Die biologische Halbwertszeit ist für die einzelnen Organe des Körpers, die sich in unterschiedlicher Art und Geschwindigkeit am Stoffwechsel beteiligen, verschieden groß. Die biologische Halbwertszeit setzt sich demnach aus den partiellen biologischen Halbwertszeiten der einzelnen Organe zusammen. Bei Berechnungen wird meist ein Mittelwert angenommen.</sup>

Plutonium z.B. besitzt eine physikalische Halbwertszeit von 24 000 Jahren und eine biologische von etwa 200 Jahren. Die Plutonium-Ausscheidungsrate im Urin beträgt 100 Tage nach einer Inkorporation pro Tag nur etwa 0,005 % der insgesamt inkorporierten Plutoniumaktivität (s. Abb. 18). Die maximal zulässige Plutoniumaktivität in den Knochen beträgt 0,04  $\mu\text{Ci}$ . Die ihr entsprechende Ausscheidungsrate im Urin ist demnach nur 2 pCi, wovon noch mindestens 10 %, also noch 0,2 pCi Plutonium nachgewiesen werden müssen.

---

+ ) Die Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls durch die physikalische Halbwertszeit  $T_{ph}$  führt zur sogenannten effektiven Halbwertszeit  $T_{eff}$  ( $\frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T_b} + \frac{1}{T_{ph}}$ ). Naturgemäß haben alle Radionuklide mit kurzer physikalischer Halbwertszeit eine relativ geringe Radiotoxizität. Aus diesem Grunde ist deren Bestimmung ohne besonderes Interesse. Im folgenden wird daher ausschließlich auf Nuklide langer physikalischer Halbwertszeit eingegangen. Bei Radionukliden mit sehr langer  $T_{ph}$  ist die effektive Halbwertszeit gleich der biologischen.



### 1.1.2. Nachweisgrenze

Unter der Nachweisgrenze soll im folgenden die in der Laborpraxis kleinste statistisch gesicherte Nettorate  $R_N$  verstanden werden, d.h. die Differenz zwischen der Bruttoreate  $R_B$  und der Nullrate  $R_0$ . Als statistisch gesichert gilt nach <sup>(3)</sup><sup>(4)</sup> die Nettorate, deren  $2\sigma$ -Fehler  $f_N$  nicht größer ist als die Nettorate selbst. Eine Nettorate  $R_N$  wird zur Grenzzrate  $R_G$ , wenn  $f_N = R_N$  ist.

Der  $2\sigma$ -Fehler einer Nettorate ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Einzelfehlern der Brutto- und Nullrate zu:

$$f_N = 2 \sqrt{\frac{R_B}{t_B} + \frac{R_0}{t_0}} \quad [\text{min}^{-1}] \quad (1)$$

In der Gleichung (1) wird mit  $t_B$  die Dauer der Probenmessung und mit  $t_0$  die Dauer der Nullratenmessung bezeichnet. Hieraus läßt sich der Ausdruck für die Grenzzrate  $R_G$  errechnen:

$$R_G = \frac{2}{t_B} + \sqrt{\frac{4}{t_B^2} + \frac{4R_0}{t_B} + \frac{4R_0}{t_0}} \quad [\text{min}^{-1}] \quad (2)$$

Bestimmende Faktoren für die Nachweisgrenze eines Radionuklids sind somit außer dem Wirkungsgrad der Meßanordnung die Meßdauer und der Wert der Nullrate. Durch Verlängerung der Meßdauer kann die Nachweisgrenze herabgesetzt werden; bei Meßzeiten von 100 Minuten und einem Nullratenwert von 0,01 Ipm ist die Nachweisgrenzzrate 0,055 Ipm. Das bedeutet z.B. für Plutonium eine Nachweisgrenze von 0,09 pCi, wenn man eine chemische Ausbeute von 80 % und einen Wirkungsgrad der Meßanordnung für Plutonium von 33 % annimmt. Bei 500 Minuten Meßzeit verringert sich  $R_G$  auf 0,017 Ipm, für Plutonium liegt die Nachweisgrenze dann bei 0,03 pCi.

### 1.1.3. Zusammensetzung der Stoffwechselprodukte

Wegen der wechselnden Zusammensetzung der Körperausscheidungen müssen die Analysenverfahren stets kontrolliert und gegebenenfalls adaptiert werden. Die Konzentration einiger Urinbestandteile kann durch Krankheit oder Medikamente soweit erhöht sein, daß ein bestimmtes Analysenverfahren gestört wird. So ist z.B. die Mitfällung des Plutoniums mit

einem Eisen-Kupferronatsniederschlag bei hohem Eisengehalt und die elektrolytische Abscheidung des Americiums bei hohem Calciumgehalt des Urins unvollständig, wenn die üblichen Verfahren nicht abgewandelt werden.

#### 1.1.4. Kontaminationsgefahren

Da die nachzuweisenden Aktivitäten sehr gering sind, besteht eine große Gefahr, daß Radionuklide als Kontamination eingeschleppt werden. Labor, Chemikalien, Geräte und Apparaturen müssen laufend kontrolliert werden. Dabei ist es zweckmäßig, Blindanalysen durchzuführen und Analysen dann zu wiederholen, wenn eine die Norm überschreitende Aktivität festgestellt wurde. Bei eventueller Inkorporation ist die betreffende Person aufzufordern, in einem mit Sicherheit unkontaminierten Behälter nochmals eine Urinprobe für eine erneute Analyse zur Verfügung zu stellen. Zweckmäßig werden die Analysen nicht in unmittelbarer Nähe von Laboratorien ausgeführt, in denen offene Radionuklide gehandhabt werden, da dort stets mit einem erhöhten Aktivitätsuntergrund zu rechnen ist.

## 2. Bestimmung von Tritium

### 2.1. Eigenschaften des Tritiums

Tritium entsteht durch Neutroneneinfang in Deuterium, Li-6 und He-3 sowie bei der Kernspaltung.

Wenn auch der Wirkungsquerschnitt der Reaktion  ${}^2_1\text{D} (n, \gamma) {}^3_1\text{T}$  für thermische Neutronen mit 0,57 mb relativ klein ist <sup>(5)</sup>, so entstehen doch in D<sub>2</sub>O-moderierten Reaktoren mit der Zeit erhebliche Tritiumaktivitäten. Bei einem Fluß von  $10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  entstehen in einem Monat etwa 70 µCi Tritium je Gramm D<sub>2</sub>O in Form von DTO. In Leichtwasserreaktoren ist wegen der geringen Isotopenhäufigkeit des Deuteriums von nur 0,015 % die Tritiumkonzentration entsprechend kleiner. Sie beträgt bei gleichem Fluß nur  $10^{-2}$  µCi Tritium je Gramm natürlichem Wasser <sup>(6)</sup>.

Neben dieser Reaktion ist in den Heliumkreisläufen von Reaktoren mit der Reaktion  ${}^3_2\text{He} (n, p) {}^3_1\text{T}$  mit einem Wirkungsquerschnitt von 5 327 b

für thermische Neutronen zu rechnen, die ebenfalls zur Bildung einer beträchtlichen Tritiumaktivität führt. Zwar beträgt die Isotopenhäufigkeit des He-3 im natürlichen Helium nur 0,000137 %, jedoch ist der Querschnitt der Reaktion sehr groß. Pro Gramm Helium entstehen bei einem Fluß von  $10^{14} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  im ersten Monat über 5 mCi Tritium als  $T_2$ . Wegen des hohen Querschnittes nimmt die Aktivität allerdings nicht proportional mit der Zeit zu, da das Helium an He-3 verarmt.

Die Reaktion, die auch zur Gewinnung von reinem Tritium verwendet wird, ist  ${}^6_3\text{Li} (n, \alpha) {}^3_1\text{T}$ . Ihr Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen beträgt 953 b. Sie kann in lithiumverunreinigtem Graphit zu einem Tritiumpegel im Reaktor führen. Aus 1 g Lithium natürlicher Isotopenhäufigkeit (7,42 % Li-6) entstehen bei einem Fluß von  $10^{14} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  75 Ci Tritium je Gramm natürlichem Lithium. Schon bei einer Verunreinigung des Graphits von nur 0,1 ppm Li entstehen somit 7 mCi Tritium je kg Graphit <sup>(6)</sup>.

Schließlich entsteht 1 Tritiumatom je  $10^4$  Kernspaltungen <sup>(7)(8)</sup>. Dies bedeutet, daß bei einem 1 %igen Abbrand je kg Kernbrenn- und Brutstoff 125 mCi Tritium enthalten sind.

Tritium hat eine physikalische Halbwertszeit von 12,26 Jahren und eine Beta-Maximalenergie von 18 keV. Die maximale Reichweite der Betastrahlung im Körpergewebe beträgt nur etwa 6  $\mu\text{m}$ . Bereits 90 % werden jedoch innerhalb eines Mikrometers absorbiert <sup>(9)</sup>. Auf Grund dieser geringen Reichweite ist die relative biologische Wirksamkeit der Tritiumstrahlung größer als die einer Quantenstrahlung. Der Wert des Qualitätsfaktors (QF), der für Quantenstrahlung definitionsgemäß gleich 1 ist, wurde von der ICRP <sup>(1)</sup> zu 1,7 festgelegt. Die maximal zulässige Tritiumkonzentration im Körpergewebe, die im Verlauf eines Jahres die maximal zulässige Körperdosis von 5 rem ergibt, beträgt 1 200  $\mu\text{Ci}$  Tritium <sup>(10)</sup>. Von der ICRP wurde dieser Wert auf 1 000  $\mu\text{Ci}$  Tritium für den Standardmenschen mit 43 kg Körpergewebe bzw. 2 000  $\mu\text{Ci}$  Tritium je 70 kg Gesamtkörper abgerundet <sup>(11)</sup>.

Die Toxizität des Tritiums ist somit relativ gering <sup>(12)</sup>. Die Letaldosis für Mäuse wurde bei subkutaner Gabe von HTO zu etwa 1 mCi T/g bestimmt <sup>(13)</sup>. Die schädigende Wirkung des Tritiums in den Nukleinsäuren, besonders der Desoxyribonukleinsäure (DNS) als Träger der genetischen Information ist bekannt, in ihrem Ausmaß aber bisher noch ungeklärt. Eine genauere Kenntnis kann unter Umständen zu einer

Herabsetzung der maximal zulässigen Körperbelastung für Tritium führen. Neben der ionisierenden Strahlung, die in der DNS zu einem Bruch der Kette führt, ist die Umwandlung des Tritiums in Helium von Bedeutung. Die maximale Rückstoßenergie des Heliumkerns beträgt zwar nur 3 eV und ist somit kaum strahlenchemisch wirksam, jedoch wird durch das Helium das betroffene Molekül in seiner chemischen Struktur verändert, wodurch bei Mikroorganismen und Drosophila genetische Mutationen beobachtet wurden<sup>(14)</sup>.

Bei Kontaminationen kann Tritium als HT, selten als T<sub>2</sub>, meist jedoch als HTO oder DTO vorliegen. Es wird durch Einatmen, Verschlucken oder durch die Haut aufgenommen. Während elementares Tritium vom Körper nur zu einem kleinen Teil von 0,1 bis höchstens 5 % aufgenommen wird<sup>(9)(12)</sup>, indem ein Teil zu HTO oxydiert wird, verbleibt inkorporiertes HTO fast quantitativ im Körper. Innerhalb der kurzen Zeit von 20 bis 90 Minuten verteilt sich das tritierte Wasser durch Vermischung und durch Austausch von Wasserstoffionen gleichmäßig über die gesamte Körperflüssigkeit<sup>(9)(12)</sup>. Tritiumwasserdampf wird durch die Haut etwa im gleichen Maße wie durch die Lunge aufgenommen. Eine Atemschutzmaske allein schützt daher nicht. Selbst PVC- oder Polyäthylenanzüge bieten keine vollständige Sicherheit, da sie etwas wasserdampfdurchlässig sind<sup>(15)</sup>  
<sup>(16)(19)</sup>.

Tritium wird als tritiertes Wasser mit dem Urin, Stuhl, der Ausatemluft, dem Schweiß und den Ausdünstungen des Körpers ausgeschieden. Die Ausscheidungsrate und somit auch die biologische Halbwertszeit des Tritiums hängt vom Wasserhaushalt des Menschen ab. Dieser ist jahreszeitlich und klimatisch verschieden groß, so daß in den heißen Monaten die biologische Halbwertszeit des Tritiums kürzer ist als in der kalten Jahreszeit; auch vom Alter und Körpergewicht hängt sie ab<sup>(18)(19)(20)</sup>. Bei höherem Lebensalter wird das Tritium schneller als bei jungen Menschen wieder ausgeschieden, die Verweildauer nimmt mit dem Körpergewicht zu.

Allgemein wird als mittlere biologische Halbwertszeit 12 Tage angenommen<sup>(1)</sup>, obwohl bekannt ist, daß die Ausscheidungsrate in den ersten Tagen nach einer Inkorporation größer, die Verweildauer des Tritiums im Körper anfangs also kürzer ist. Inzwischen ist durch Langzeituntersuchungen bekannt geworden<sup>(21)(22)</sup>, daß die biologische Halbwertszeit

nach einigen 100 Tagen erheblich größer wird. Dies ist erklärlich, wenn Tritium in sehr unterschiedlicher chemischer Bindung vorliegt. Man unterscheidet drei Hauptbindungstypen. Als HTO wird das Tritium im Körperwasser vorliegen, in der zweiten und dritten Art organisch-gebunden in austauschbarer und nicht austauschbarer Form, doch sehr unterschiedlicher metabolischer Reaktionskinetik<sup>(21)</sup>. In der Abb.1 ist die Ausscheidung des Tritiums unter Berücksichtigung dieser drei Ausscheidungsgeschwindigkeiten dargestellt. Die längerlebige Komponente der Tritiumausscheidung, die bisher völlig unberücksichtigt blieb, ist besonders für die Berechnung der Gesamtdosis von Bedeutung.

Bei einer mittleren biologischen Halbwertszeit von 12 Tagen werden täglich 5,8 % des gesamten Körperwassers (43 kg) ausgetauscht. In 1,5 l Urin werden infolgedessen 3,3 % des im Körper befindlichen tritiierten Wassers täglich ausgeschieden. Zur Erkennung der Tritium-Konzentration, die der maximal zulässigen Körperbelastung eines Menschen von 70 kg Gewicht mit 43 kg Körperflüssigkeit entspricht, muß somit eine Aktivitätskonzentration von  $2,3 \cdot 10^{-2}$   $\mu\text{Ci T/ml}$  Urin nachgewiesen werden können.

## 2.2. Radiometrische Bestimmung des Tritiums

Wegen seiner extrem weichen Betastrahlung sind zur Messung des Tritiums spezielle Nachweismethoden entwickelt worden<sup>(23)bis(31)</sup>. Im gasförmigen Zustand werden Zählrohre sowohl im Proportional- als auch im Geiger-Müller-Bereich sowie Ionisationskammern verwendet. Für Lösungen ist vor allem der Flüssigszintillationszähler das universell geeignete Meßgerät. In einigen speziellen Fällen ist die Verwendung von photographischen Emulsionen vorzuziehen<sup>(32)(33)(34)</sup>.

Für die Routinebestimmung des Tritiumgehaltes im Urin kommt wegen der hohen Empfindlichkeit und Einfachheit des Verfahrens ausschließlich die Flüssigszintillationszählung in Betracht<sup>(30)(35)</sup>.

Bei dieser Methode wird die Meßprobe in einem organischen Lösungsmittel, das den Szintillator enthält, gelöst. Das Szintillationsmittel emittiert Lichtblitze, deren Wellenlänge nicht unmittelbar im Empfindlichkeitsmaximum einer Photokathode liegen, so daß meist eine Mischung zweier Szintillatoren verwendet wird, von dem einer die Aufgabe hat, das

Spektrum der Lichtemission dem Empfindlichkeitsmaximum der Photokathode anzupassen (Emissionswandler). Für die Messung von Urinproben ist eine Mischung aus Dioxan, Diphenyloxazol (PPO), p-Phenylbis-4-methyl-5-phenyloxazol (Dimethyl-POPOP) und Naphthalin als Szintillator besonders günstig, da diese Lösungen mit dem Urin mischbar sind. Die Lichtblitze werden von zwei Photoverstärkern in Koinzidenzschaltung registriert, um die Nullrate möglichst klein zu halten. Die Impulshöhen sind der Intensität des Lichtblitzes und somit der Energie der Beta-Teilchen proportional. Mit einem Impulshöhenspektrometer ist es daher möglich, durch geeignete Diskriminatoreinstellungen zwischen Nukliden unterschiedlicher Betamaximalenergie zu unterscheiden, z.B. zwischen Tritium, C-14 und P-32 (s. Abb. 2). Durch zusätzliche Reflexionsspiegel wird ein hoher Wirkungsgrad der Meßanordnung erreicht.

Die Nachweisgrenze der Tritiumbestimmung im Urin liegt bei 8 pCi T/ml Urin, wenn die Meßdauer 20 Minuten, der Wirkungsgrad mindestens 20 % und die Nullrate 30 Ipm beträgt.

Für einen besonders empfindlichen Nachweis läßt sich die spezifische Aktivität durch Isotopenanreicherung soweit erhöhen, daß der Nachweis von 0,1 TU möglich wird<sup>(122)</sup> (1 TU (Tritium Unit) entspricht einer spezifischen Aktivität von 1 Tritiumatom auf  $10^{18}$  Wasserstoffatome oder  $3,24 \cdot 10^{-3}$  pCi/ml  $H_2O$ ).

Eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit durch Messung größerer Urinmengen verbessert die Nachweisgrenze kaum, da mit der Urinmenge auch die Fluoreszenzlöschung zunimmt, so daß der Gesamtwirkungsgrad schlechter wird (s. Abb. 3).

#### 2.2.1. Störungen bei der Flüssigszintillationsmessung von Tritium im Urin

Abgesehen von Verunreinigungen, die zu Lichterscheinungen führen und somit eine hohe Nullrate verursachen, sind mehrere weitere Fehlerursachen zu berücksichtigen.

Viele chemische Verbindungen, vor allem organische Moleküle mit den Gruppen -O-, -COOH, -CN, -Cl, -OH, =CO, -CHO sowie stark gefärbte Lösungen verschieben das Fluoreszenzlichtspektrum zu niedrigeren Energien.

Zu erklären ist dieser Effekt dadurch, daß Quanten zur Anregung von Vibrations- und Rotationsschwingungen absorbiert werden. Dies führt dazu, daß bei einer bestimmten Kanaleinstellung der Wirkungsgrad für Tritium mit der Menge fluoreszenzlöschender Substanzen kleiner wird. Will man die Tritiumaktivitäten in Lösungen unterschiedlicher Fluoreszenzlöschung miteinander vergleichen, muß nach Messung der Probe eine bekannte Tritiumaktivität hinzugegeben und erneut gemessen werden. Für jede einzelne Meßprobe kann mit dieser Methode des "inneren Standards" die Tritiumaktivität mit größtmöglicher Genauigkeit unmittelbar ermittelt werden.

Eine etwas einfachere Methode, die gleichfalls gestattet, die unterschiedliche Fluoreszenzlöschung der Probelösungen zu berücksichtigen, benutzt eine äußere Eichaktivität<sup>(36)(37)</sup>. Die  $\gamma$ -Strahlung eines Standardpräparates (Ba-133, Cs-137 o.a.) löst in der Szintillatorlösung gleichfalls Lichtblitze aus. Das resultierende Impulshöhenspektrum wird bei Anwesenheit fluoreszenzlöschender Substanzen in gleicher Weise wie das des Tritiums verändert (s. Abb. 4 u. 5). Als Maß für die Fluoreszenzlöschung kann daher die Größe der Spektrumverschiebung verwendet werden. In der Abb. 5 ist die Veränderung des Spektrums gezeigt, die durch einen äußeren Cs-137-Standard in einer Reihe von Szintillatorlösungen mit unterschiedlichen Löschemengen entsteht. Die Zählraten in einem besonderen Impulshöhensbereich im sogenannten Löschkanal werden dann als Maß für die Fluoreszenzlöschung benutzt. Bei dieser äußeren Standardisierung ist die große Geometrieabhängigkeit zu beachten; eine andere Position des Standards und eine unterschiedliche Füllhöhe beeinflussen die Zählraten stark. Um diesen Geometriefaktor zu eliminieren, wird in neueren Geräten nicht die Zählrate eines Löschkanales, sondern das Verhältnis der Zählraten zweier Löschkanaäle (der Löschwert) als Maß für die Fluoreszenzlöschung herangezogen (s. Abb. 5). Mit der Methode des "äußeren Standards" kann schnell und bequem der Wirkungsgrad einer fluoreszenzgelöschten Probe bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird eine Reihe unterschiedlich fluoreszenzgelöschter Proben mit einer bekannten Tritiumaktivität versetzt und der Wirkungsgrad und der Löschwert bestimmt. An Hand dieser "Eichkurve" kann dann für jeden Löschwert der Wirkungsgrad ermittelt werden, wobei allerdings zu beachten ist, daß für jede Szintillatorzusammensetzung und für jede fluoreszenzlöschende Substanz eine besondere Eichkurve aufzunehmen ist. Dies ist deshalb nötig, weil

jede Szintillatorzusammensetzung und auch alle fluoreszenzlöschenden Substanzen ein anderes Impulshöhenspektrum ergeben (s. Abb. 6) und die Eichkurven darum verschieden sind. So ist beispielsweise der Wirkungsgrad bei Verwendung eines Toluol-Szintillators größer als der eines Dioxan-Szintillators, und eine durch Chloroform fluoreszenzgelöschte Probe mit demselben Löschwert wie eine  $\text{FeCl}_3$ -farbgelöschte Probe besitzt einen anderen Wirkungsgrad (s. Abb. 7). Es zeigte sich jedoch, daß im Urin außer der Farbe keine fluoreszenzlöschenden Substanzen vorhanden sind (s. Tab. 1). Die Färbung des Urins andererseits läßt sich durch eine  $\text{FeCl}_3$ -Lösung gut simulieren, da die Absorptionsspektren von Urin- und Eisenchloridlösungen einander sehr ähnlich sind. Zur Herstellung von Eichlösungen kann deshalb, wenn nicht Urin selbst als Löschesubstanz verwendet werden kann, eine  $\text{FeCl}_3$ -Lösung benutzt werden (s. Abb. 7).

Tabelle 1

Urinbestandteile  (Normalkonzentration im Urin in g/ml in Klammern)	Abnahme des Wirkungsgrads (bezogen auf ungelöschte Probe)	
	bei normaler Konzentration	bei 10facher Konzentration (oder gesättigter Lösung)
NaCl (0,1)	<1,0 %	Substanz flockt aus
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,0075)	1,7 %	1,7 %
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,017)	1,1 %	<1,0 %
$\text{NH}_4\text{Cl}$ (0,05)	<1,0 %	Substanz flockt aus
$\text{K}_2\text{SO}_4$ (0,04)	2,2 %	2,2 %
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,024)	<1,0 %	<1,0 %
Harnstoff (0,018)	1,6 %	2,8 %
Kreatinin (0,0012)	<1,0 %	1,7 %
Harnsäure (0,0007)	<1,0 %	Substanz flockt aus
Citronensäure (0,0005)	1,7 %	2,9 %
Hippursäure (0,0005)	1,7 %	1,7 %



In einigen Fällen kann die Tritiummessung durch chemische Reaktion der Urinbestandteile untereinander oder mit den Szintillatormolekülen, bei der eine Fluoreszenz erzeugt wird, gestört werden. Eine solche Chemolumineszenz wird nur bei Zimmertemperatur beobachtet und kann durch Herabsetzung der Meßtemperatur auf + 15°C bereits unterdrückt werden. Sie tritt jedoch nur in Urinen mit außergewöhnlichen Stoffwechselprodukten auf.

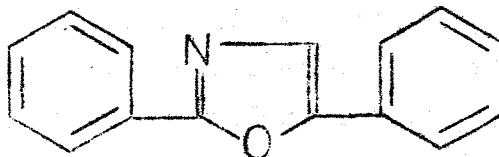
Bei Einwirkung von Licht (Tageslicht, Leuchtstoffröhren) werden in den Wänden der Plastikprobefläschchen Phosphoreszenzen angeregt, die bei sofortiger Messung im Tritiumkanal erhebliche Zählraten ergeben<sup>(35)(38)</sup>. Diese Phosphoreszenz klingt zwar in den ersten Sekunden sehr schnell ab, ist jedoch erst nach ca. 15 Stunden völlig abgeklungen (Abb.8). Die Phosphoreszenzanregung ist abhängig vom Material der Flaschen, der Art der Lichtquelle und der Dauer der Einwirkung<sup>(35)</sup>. Die Proben dürfen somit nicht sofort nach der Präparierung, sondern erst nach einer 15 stündigen Abklingzeit im Dunkeln gemessen werden. Wird die Probe bei 15°C im Dunkeln aufbewahrt und dann auch bei dieser Temperatur gemessen, sind 20 Minuten ausreichend.

Die Messung wird durch andere Radionuklide gestört, da auch alle anderen Radionuklide Impulse auslösen, die im Tritium-Kanal registriert werden. Zur Kontrolle auf Fremdaktivitäten wird ein zusätzlicher Meßkanal benutzt, der oberhalb der Tritiumschwelle liegt und die Fremdaktivitäten erfaßt, da deren Strahlenenergie immer höher ist als die des Tritiums. Durch fluoreszenzlöschende Substanzen wird das Impulshöhenspektrum in den niederenergetischen Tritium-Kanal verschoben, so daß sich das Verhältnis der Zählraten beider Kanäle mit dem Löschwert verändert. Für jedes Radionuklid muß daher eine Eichkurve aufgenommen werden, aus der das Verhältnis beider Zählraten für jeden Löschwert abgelesen werden kann. Die Abb.9 zeigt eine solche Eichkurve für C-14. Man sieht, daß die Unterschiede im Bereich der beim Urin am häufigsten vorkommenden Löschwerte nicht sehr groß sind, daß aber bei zunehmender Löschung die C-14-Zählrate im Tritiumkanal stark zunimmt.

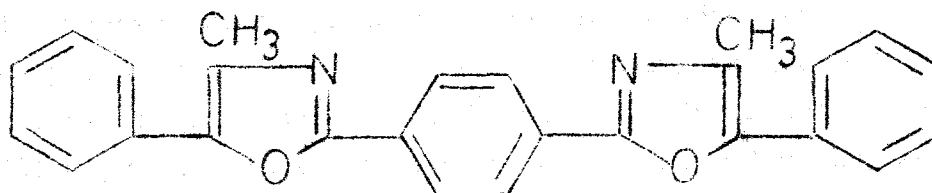
### 2.2.2. Durchführung der Tritium-Bestimmung im Urin

Chemikalien:

2,5-Diphenyloxazol (PPO)



2,2'-p-Phenylenebis(4-methyl-5-phenyloxazol) (Dimethyl-POPOP)



Naphthalin für Szintillationszwecke

Dioxan p.a.

Eisen-III-chlorid

Zur Messung des Tritiums wurde das Flüssigszintillationsspektrometer der Firma Beckman (CPM 200) benutzt, das drei Meßkanäle und zwei weitere Kanäle zur Korrektur der Löschverluste besitzt. Die beiden Photoverstärker weisen eine logarithmische Verstärkerkennlinie auf. Die Impulshöhenspektren von drei Nukliden in Abhängigkeit von der linearen Diskriminatorenteilung zeigt die Abb.2. Jeder Kanal hat eigene Zeit- und Impulsvorwahl sowie kontinuierliche Nullratensubtraktion und automatischen Ausschluß von Proben mit kleinen Zählraten. Über eine eingebaute Rechenautomatik werden wahlweise die insgesamt gezählten Impulse oder die Impulse pro Minute für jeweils einen der drei Meßkanäle angegeben. Gleichzeitig wird der  $2\sigma$ -Fehler der Messung errechnet und angezeigt. Als Maß für die Löschwirkung störender Substanzen wird auch ein Löschwert ermittelt. Die Ausgabe der Ergebnisse erfolgt über einen Klartextschreiber oder als Lochstreifen.

Die Szintillatorlösung besteht aus 1 l Dioxan p.a., in dem nacheinander 4 g PPO, 0,05 g Dimethyl-POPOP, 120 g Naphthalin gelöst werden. Sie wird in einer schwarzen Flasche im Dunkeln aufbewahrt.

Zur Eichung der Meßapparatur ist eine Reihe von Meßproben mit genau bekannter Tritium-Aktivität und steigenden Mengen von Löschsubstanzen

nötig. Da die Fluoreszenzlöschung beim Urin neben chemischen Substanzen vorwiegend durch die Farbe hervorgerufen wird, ist es zweckmäßig, für die Herstellung der Eichproben wässrige  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen verschiedener Konzentration zu verwenden. Als ungelöschte Eichprobe eignet sich T-markiertes Dioxan<sup>+)</sup> .

Zur Herstellung der Löschräparate wurden 19 ml Szintillatorlösung verwendet, die 1 ml der radioaktiven Dioxanlösung mit einer Aktivität von etwa 50  $\mu\text{Ci}$  T-Dioxan/ml enthielt, sowie in einem ml eine  $\text{FeCl}_3$ -Lösung folgender Konzentrationen: Z.B. 0,000; 0,025; 0,1; 0,15; 0,2; 0,35; 0,5 mg Fe/ml. Für jede Lösung wurde der Löschwert und der Wirkungsgrad bestimmt und in einem Eichdiagramm eingetragen (Abb.7).

Mit einer Kolbenpipette wurde 1 ml Urin in ein Polyäthylenprobenfläschchen gefüllt und mit 19 ml der Szintillatorlösung versetzt, das Gemisch kräftig durchgeschüttelt und vor der Messung 15 Stunden im Dunkeln aufbewahrt. (Wenn die Proben bei 15°C gemessen werden, genügen 20 Minuten). Die Präparierung der Proben erfolgte in einem abgedunkelten Raum. Die Meßzeit betrug stets 20 Minuten.

### 2.2.3. Bestimmung von Tritium in der Ausatemluft

Tritium wird durch das Blut in kurzer Zeit über den gesamten Körper verteilt. Da die Urinausscheidung jedoch diskontinuierlich erfolgt, verzögert sich der Nachweis. Bei Unfällen ist jedoch eine sofortige Bestimmung des inkorporierten Tritiums erwünscht. Hierfür bietet sich die Ausatemluft an. In ihr erfolgt der Nachweis in der Weise, daß der Wasserdampf der expirierten Luft an einer Kühlfalle kondensiert wird und nach dem Abtauen mit Hilfe des Flüssigszintillationsspektrometers die Tritiumaktivität gemessen wird. Die Arbeitsvorschrift ist die gleiche wie beim Nachweis von Tritium im Urin, wobei das Fehlen von fluoreszenzlöschenden Substanzen die Bestimmung begünstigt.

Mit Hilfe einer Halbmaske, deren Ausatemventile mit Schläuchen versehen wurden, wird die Ausatemluft durch ein auf -20°C gekühltes Gefäß geleitet. Der an den Wandungen kondensierte Wasserdampf wird nach Erwärmung auf Zimmertemperatur gemessen.

---

+) Präparat TMM 74 CEN-Mol, nach NBS-Standard 6  $\mu\text{Ci}$  T/ml  $\pm$  5 %  
am 20.5.62.

Das Wasser in der Ausatemluft hat durchweg eine niedrigere spezifische Aktivität als der Urin. Ursache hierfür ist die Verdünnung der Ausatemluft durch den bereits vorhandenen Wasserdampf der Einatemluft. Bei hoher Luftfeuchtigkeit macht sich dieser Effekt besonders bemerkbar.

Zur Berechnung der inkorporierten Tritiumaktivität aus der spezifischen Aktivität des Wasserdampfes der Ausatemluft wurden folgende Bezeichnungen bzw. Werte verwendet:

- 1)  $F_1$  = absolute Feuchte der Einatemluft  $[g/m^3]$
- 2)  $F_2$  = absolute Feuchte der Ausatemluft  $[g/m^3]$
- 3)  $T_U$  = Tritiumgehalt des Urins  $[\mu Ci/ml]$
- 4)  $T_A$  = Tritiumgehalt der Ausatemluft  $[\mu Ci/ml]$
- 5) Die Ausatemluft ist in der Lunge gesättigt, so daß für  $F_2$  bei  $37^\circ C$   $47 g/m^3$  einzusetzen ist.
- 6) Der Tritiumgehalt ist im gesamten Körper gleich groß,  $T_U$  ist somit gleich dem Tritiumgehalt der Lungenflüssigkeit.

Nach Angaben von Rein-Schneider<sup>(39)</sup> hat die Ausatemluft eine Temperatur von  $32^\circ C$ , sie hat sich also auf dem Wege von der Lunge bis zum Ende der äußeren Atemwege abgekühlt und dabei einen Teil des Wassergehalts wieder abgegeben, jedoch bleibt die Verdünnung unverändert. Der Gehalt der Ausatemluft steht zum Gehalt im Urin in folgendem Verhältnis:

$$\frac{T_A}{T_U} = \frac{F_2 - F_1}{F_2} = \frac{47 - F_1}{47} \quad (10)$$

Es besteht somit eine lineare Abhängigkeit von dem Wassergehalt der Einatemluft (s. Abb. 12).

Es wurde jedoch beobachtet, daß die spezifische Tritiumaktivität des Wassers aus der Atemluft höher war als auf Grund der Konzentration im Urin und des Wassergehalts der Einatemluft zu erwarten war (s. Abb. 13 Kurve I). Dies beruht offensichtlich darauf, daß der eingeatmete Wasserdampf in der Lunge mit dem vorhandenen Tritiumwasser zum Teil ausgetauscht wird, wodurch sich die spezifische Tritiumaktivität der Ausatemluft erhöht. Der Isotopenaustausch A läßt sich berechnen nach

$$A = \frac{\frac{T'_A}{T_U} - \frac{T_A}{T_U}}{1 - \frac{T_A}{T_U}}$$

wenn  $T'_A$  der wirkliche Tritiumgehalt des Wassers der Ausatemluft ist.

Im Mittel betrug der Isotopenaustausch 0,4.

Die Bestimmung der absoluten Luftfeuchte erfolgte über die Messung der relativen Luftfeuchte mit Hilfe eines Polymeters und mit Hilfe der Taupunkt- und Dampfdruckkurven<sup>(40)</sup>.

Um die spezifische Aktivität des Körperwassers  $T_K$  aus der spezifischen Wasseraktivität der Ausatemluft zu berechnen, ist somit folgende Gleichung verwendbar:

$$T_K = \frac{47 \cdot T'_A}{47 - 0,6 F_1} \quad [\mu\text{Ci/ml}]$$

Der Wert des Isotopenaustausches hängt vermutlich von der Verweildauer des eingeatmeten Wassers im Atemtrakt und damit von der Atemfrequenz ab.

### 2.3. Dosisberechnung aus dem Tritiumgehalt im Urin

Als Berechnungsgrundlage wird eine mittlere  $\beta$ -Energie von 5,9 keV und ein QF-Wert von 1,7 angenommen<sup>(1)</sup>. Demnach wird im Gewebe eine "effektive Energie" absorbiert, die der Absorption von etwa 10 keV Quantenstrahlung entspricht. Unter der Annahme, daß die Tritiumkonzentration im Körpergewebe gleich der im Urin ist, kann der Tritiumgehalt des Urins zur Dosisberechnung herangezogen werden<sup>(41)</sup>.

Bei der Inkorporation von A  $\mu\text{Ci}$  Tritium je kg Gewebe wird pro Tag eine Dosis von

$$D = 0,51 \cdot A \quad [\text{mrem/Tag}] \quad (3)$$

absorbiert. Nimmt man an, daß sich Tritium gleichmäßig im gesamten Körper verteilt, beträgt die Gesamtdosis, die aus einer einmaligen Inkorporation resultiert,  $D_\infty$ .

$$D_\infty = 0,51 \int_0^\infty A \cdot e^{-\lambda_b t} dt \quad (4)$$

Die Gesamtdosis  $D_{\infty}$  ergibt sich in mrem, wenn die spezifische Körperaktivität  $A$  zur Zeit  $t = 0$  in  $\mu\text{Ci T/kg}$  Körpergewebe und die biologische Ausscheidungskonstante  $\lambda_b = \frac{\ln 2}{T_b}$  in  $\text{Tagen}^{-1}$  eingesetzt wird.

Die Lösung der Gleichung (4) ergibt

$$D_{\infty} = 0,74 \cdot A \cdot T_b \quad [\text{mrem}] \quad (5)$$

Demnach hat eine einmalige Inkorporation von 1 mCi T/43 kg Körpergewebe unter der Annahme einer biologischen Halbwertszeit von 12 Tagen eine Gesamtdosis von etwa 200 mrem zur Folge.

In der Praxis wird der Fall einer einmaligen Inkorporation jedoch sehr selten auftreten, da mehrfache Inkorporationen, d.h. ständige Aufnahmen sehr kleiner Aktivitäten beim Umgang mit Tritium wahrscheinlicher sind. Die Formel (5) ist für eine Dosisberechnung dann nicht mehr anwendbar, da sich die neue Tritiumaktivität auf einer noch vorhandenen Aktivität aufbaut. Die Abb.10 zeigt den Fall einer Inkorporation zur Zeit  $t_1$ , der eine zweite zur Zeit  $t_2$  folgt. Es erscheint deshalb sinnvoller, nicht die Gesamtdosis nach (5) aus einer Urinmessung zu errechnen, sondern jeweils die Dosis zwischen zwei Messungen einzeln zu berechnen und diese dann zu addieren.

Wenn eine Tritiumaktivität  $A_1$  zur Zeit  $t_1 = 0$  nach  $t_2$  Tagen auf  $A_2 = A_1 \cdot e^{-\lambda_b t_2}$  abgefallen ist und eine neue Urinmessung zur Zeit  $t_2$  eine höhere Aktivität als erwartet ergibt, dann ist anzunehmen, daß zwischenzeitlich eine erneute Inkorporation stattgefunden hat. Diese erneute Aufnahme liegt so zwischen den beiden Grenzfällen, daß sie entweder kurz nach der Zeit  $t_1 = 0$  oder kurz vor der Zeit  $t_2$  verursacht sein kann (s.Abb.10). Infolgedessen muß man zwischen zwei Dosiswerten unterscheiden, und zwar zwischen einer Minimaldosis und einer Maximaldosis.

Die Minimaldosis gilt für den Fall, daß die zweite Inkorporation erst kurz vor der zweiten Messung erfolgt ist. Der zweite höhere Wert  $A_2$  liefert keinen wesentlichen Anteil zur Dosis und kann vernachlässigt werden (s.Abb.10). Als Minimaldosis gilt dann nur nach (5) das von  $A_1$  ausgehende Integral

$$D_{\min} = 0,51 \cdot \int_0^{t_2} A_1 e^{-\lambda_b t} dt \quad (6)$$

Die Maximaldosis ist aus dem zweiten Wert  $A_2$  zur Zeit  $t_2$  unter der Annahme zu berechnen, daß die Inkorporation kurz nach der Zeit  $t_1 = 0$  erfolgt ist und die Aktivität in der Zeit  $t_2$  auf  $A_2$  abgesunken ist (s. Abb. 10). Zur Zeit  $t_1 = 0$  muß die Aktivität dann  $A_1' = A_2 \cdot e^{+\lambda_b t_2}$  gewesen sein und die Dosis errechnet sich nach (5) zu

$$D_{\max} = 0,51 \int_0^{t_2} A_1' \cdot e^{-\lambda_b t} dt \quad (7)$$

Die Lösung beider Integralgleichungen (6) und (7) liefert die Ausdrücke für die beiden Grenzfalldosen in mrem, wenn  $A$  in  $\mu\text{Ci/l}$  Urin, und  $t$  in Tagen ausgedrückt sind:

$$D_{\min} = \frac{0,51}{\lambda_b} \cdot A_1 (1 - e^{-\lambda_b t_2}) \quad (8)$$

$$D_{\max} = \frac{0,51}{\lambda_b} \cdot A_2 (e^{+\lambda_b t_2} - 1) \quad (9)$$

Durch Mittlung beider Grenzdosen kann eine Mittelwertsdosis errechnet werden, die bei kleinen Zeitabständen eine genügend genaue Abschätzung der Dosis gestattet. Bei zu großen Zeitabständen (länger als 40 Tage) zwischen den einzelnen Messungen werden die Unterschiede zwischen beiden Werten zu groß; denn die exponentielle Aufwertung der Maximaldosis ergibt mit Sicherheit zu hohe Werte.

Das Ergebnis einer Untersuchungsreihe von Personen, deren Tritiumausscheidungsraten über einen längeren Zeitraum hinweg zweimal wöchentlich gemessen wurde, zeigt die Abb. 11; sie zeigt einige typische Ausscheidungskurven von Personen, die (A) Tritium einmalig, (B) zweimalig oder (C) mehrmals inkorporiert haben. Es wurden die Mittelwertsdosen nach dem oben beschriebenen Verfahren errechnet unter der Annahme, daß die Überwachung wöchentlich, vierzehntägig oder monatlich erfolgt:

Monatsdosis bei	wöchentlichem	14-tägigen	monatlichen
Untersuchungszyklus			
Person A	13,9 mrem	14,4 mrem	14,8 mrem
Person B	10,2 "	17,5 "	45,8 "
Person C	49,3 "	58,3 "	88,0 "

Die Mindestdosis, die mit Hilfe des benutzten Analysenverfahrens jährlich ermittelt werden kann, ergibt sich aus der Nachweisgrenze des Verfahrens. Mit  $2,3 \cdot 10^{-2} \mu\text{Ci/l}$  erhält man unter Benutzung der Gleichung (4) eine Jahresdosis von 4,3 mrem/a. Die Dosisbestimmung durch Tritiummessung im Urin ist demnach weit empfindlicher als die für durchdringende Strahlung gebräuchliche Filmdosimetermethode, deren Nachweisgrenze bei 480 mrem/a liegt.

Wenn die während eines Jahres gemessene mittlere Aktivität im Körper weniger als 0,1 der maximal zulässigen Dosis entspricht, kann die Berechnung der Jahreskörperdosen vereinfachend durch Mittelwertbildung der Tritiumaktivitäten im Körper nach der Formel (3) erfolgen. Tritiumkonzentrationen, die mehrmals einen Wert von  $2,3 \mu\text{Ci/l}$  Urin überschreiten, sollten durch wöchentlich zu wiederholende Messungen genauer bestimmt und mit Hilfe der oben angegebenen Berechnungsformel in Körperdosen umgerechnet werden. Im Jahr 1967 war dies nur bei 18 % aller im Kernforschungszentrum Karlsruhe auf Tritiuminkorporation untersuchten Personen nötig.

Die Berechnungsformeln eignen sich in gewissen Grenzen auch für diejenigen Fälle, bei denen die tatsächliche Ausscheidungsrate von der angenommenen mittleren Ausscheidungsrate verschieden ist. In der Abb. 18 ist der Fall dargestellt, bei dem die Ausscheidungsrate größer ist als die mittlere Ausscheidungsrate. Die tatsächliche biologische Halbwertszeit ist in diesem Fall kürzer als die mittlere biologische Halbwertszeit, wie dies in den ersten Tagen nach einer Inkorporation meist der Fall ist. Die "Maximaldosis" ist dann, wie die Abb. 13 zeigt, kleiner als die "Minimaldosis". Dies gleicht eine Mittelwertbildung sinnvoll aus. In analoger Form ist ein gewisser Ausgleich im Falle einer längeren biologischen Halbwertszeit möglich, wobei eine langsamere Ausscheidung auch eine höhere Dosis zur Folge hat. Wegen des sehr großen Wertes, der sich in diesen Fällen für die Maximaldosis errechnet, ergibt sich auch eine höhere Mittelwertsdosis, deren Höhe von den Zeitabständen zwischen den einzelnen Messungen abhängt.



### 3. Bestimmung von C-14

#### 3.1. Eigenschaften des Kohlenstoffs

C-14 entsteht nach der Reaktionsgleichung  ${}^{14}_7\text{N} (n, p) {}^{14}_6\text{C}$  mit einem Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen von 1,81 b. Durch Höhenstrahlneutronen bildet sich C-14 auch in der Atmosphäre.

C-14-markierte Verbindungen werden in großer Zahl hergestellt. Beim Umgang mit ihnen ist eine Inkorporationsgefahr stets vorhanden. Eine Überwachung durch Direktmessung ist nicht möglich. C-14 ist ein reiner  $\beta$ -Strahler mit einer Halbwertszeit von 5 760 a. Die Maximalenergie seiner  $\beta$ -Strahlung ist mit 158 keV so gering, daß sie außerhalb des Körpers nicht nachzuweisen ist. Für die Inkorporationskontrolle muß deshalb die radiochemische Analyse der Ausscheidungsprodukte herangezogen werden.

Kohlenstoff kann im Urin, Stuhl und in der Ausatemluft nachgewiesen werden. Allerdings ist der Kohlenstoff in diesen Ausscheidungsprodukten nicht gleichmäßig verteilt und sehr von der Art der inkorporierten Verbindung abhängig.

So werden Kohlehydrate und Fette hauptsächlich zu  $\text{CO}_2$  abgebaut, das seinerseits über die Lunge ausgeschieden wird. Die Abbauprodukte der Eiweiße dagegen werden auch mit dem Urin und Stuhl ausgeschieden. Ohne Kenntnis der inkorporierten Verbindungen ist es daher sehr schwierig, aus den Analyseergebnissen auf die Körperbelastung durch C-14 zu schließen.

Eine Inkorporation von C-14 erfolgt meist durch Inhalation, selten durch Ingestion. Je nach der Art der markierten Verbindung ist die Verteilung und Verweildauer des C-14 im Körper verschieden. Eine C-14-Verbindung, die schnell abgebaut und ausgeschieden wird, belastet den Körper mit einer kleineren Strahlendosis als eine Verbindung, die längere Zeit im Körper bleibt.

Zur Berechnung der maximal zulässigen Körperbelastung wird deshalb die Verweildauer bestimmter Bezugsverbindungen herangezogen. In den Empfehlungen der ICRP<sup>(1)</sup> wird die maximal zulässige Körperbelastung auf Kohlendioxid und seine löslichen Verbindungen bezogen und als kritisches Organ das Fettgewebe betrachtet. Die maximal zulässige Belastung

beträgt in diesem Fall 300  $\mu\text{Ci}$  C-14 für das Fettgewebe.

Bei der Inhalation von  $^{14}\text{CO}_2$  und seinen Verbindungen ist zu beachten, daß nicht nur durch Isotopenaustausch eine bleibende Inkorporation erfolgen kann, sondern daß auch Kohlendioxid in nicht zu vernachlässigendem Maße assimiliert werden kann. Bei der Biosynthese der Purinnucleotide wird z.B.  $\text{CO}_2$  als Bicarbonat ohne Aktivierung durch Adenosintriphosphat (ATP) direkt eingebaut<sup>(42)</sup>, und bei der Fettsäuresynthese über das Acetylcoenzym A erfolgt der Einbau des  $\text{CO}_2$  in die aliphatische Kette durch das aktivierend wirkende Carboxy-Biotin<sup>(43)</sup>.

Die C-14-Ausscheidungsrate kann nur bei Kenntnis der inkorporierten Verbindung vorausgesagt werden. Für eine Abschätzung jedoch reicht die biologische Halbwertszeit des Kohlenstoffs aus, die sich aus der Stoffwechselgeschwindigkeit ergibt. Sie beträgt für den Standardmenschen 12 Tage<sup>(1)</sup>, woraus sich eine tägliche Ausscheidung von 5,8 % der Gesamtkohlenstoffmenge im Körper errechnet.

Aus der Zusammensetzung des Urins und Stuhls sowie aus der täglichen Atemluftmenge kann verallgemeinernd die Aufteilung des Kohlenstoffs auf die verschiedenen Ausscheidungsprodukte abgeschätzt werden.

Nach Angaben von Rauen<sup>(44)</sup> enthält der Tagesurin

Harnstoff	23....35 g	(= 4,60....7,00 g C)
Harnsäure	0,2....1,0 g	(= 0,07....0,36 g C)
Citronensäure	0,1....0,3 g	(= 0,04....0,11 g C)
Kreatinin	1,0....1,5 g	(= 0,42....0,64 g C)
Hippursäure	0,7 g	(= 0,42 g C)
Purinbasen, Glucuronsäure, Steroide, Phenole	0,2....0,8 g	(= 0,07....0,25 g C)
Gesamt		5,62....8,78 g C

und die Trockenmasse des Stuhls eines Tages

Gesamt fett	3.....11 g	(= 1,5.....5,5 g C)
Fettsäuren	0,6....3,5 g	(= 0,3.....2,0 g C)
Histamin	1,4 mg	
Urobilinogen	20....200 mg	(= 0,01....0,1 g C)
Gesamt		1,8.....7,5 g C

Während 24 Stunden werden  $20 \text{ m}^3$  Luft ausgeatmet mit einer  $\text{CO}_2$ -Konzentration zwischen 3 und 4,5 %<sup>(44)</sup>, so daß täglich 322....482 g C als  $\text{CO}_2$  ausgeatmet werden.

Die Bilanz der Kohlenstoffausscheidungen zeigt folgende Unterteilung:

Urin	im Mittelwert	7,2 g C/Tag
Stuhl	"	4,6 g C/Tag
Atemluft	"	402,0 g C/Tag
		<hr/>
		413,8 g C/Tag.

Bei einer täglichen Ausscheidung von 5,8 % des Gesamtkohlenstoffs werden somit bei Erreichen der maximal zulässigen Belastung von 300  $\mu$ Ci C-14 täglich im Mittel 17,4  $\mu$ Ci C-14 ausgeschieden, unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung.

Dieser Aktivität entspricht im Mittel 216 pCi C-14/ml Urin. In der Ausatemluft werden unter gleichen Voraussetzungen je Liter im Mittel 845 pCi C-14 enthalten sein.

Ein Vergleich der "maximal zulässigen Konzentrationen" im Urin und in der Ausatemluft ergibt, daß bei einer Nachweisgrenze von 5 pCi C-14/Probe 2,3 % der maximal zulässigen Körperbelastung in 1 ml Urin oder 0,6 % in 1 l Ausatemluft nachgewiesen werden können.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß diese Werte nur orientierende Bedeutung haben. Sie sind unter der Annahme entstanden, daß sich das inkorporierte C-14 auf den Kohlenstoff des gesamten Körpers gleichmäßig verteilt und auch gleich anteilig im Urin, Stuhl und in der Ausatemluft ausgeschieden wird. Im Einzelfall muß hauptsächlich die Ausscheidungsart jeweils festgestellt werden, am besten durch eine Analyse sowohl des Urins als auch der Ausatemluft.

### 3.2. Radiometrische Messung des C-14

Zur C-14-Messung sind auch alle die Methoden geeignet, die bereits beim Tritium beschrieben wurden.

Die Messung fester Präparate ist wegen der gegenüber dem Tritium höheren  $\beta$ -Maximalenergie des C-14 durchführbar. Aus praktischen Gründen wird jedoch die Messung mit dem Flüssigszintillationsspektrometer den anderen Verfahren vorgezogen <sup>(45)(46)(47)</sup>, zumal C-14 und H-3 im Urin nebeneinander und gleichzeitig gemessen werden können.

Das CO<sub>2</sub> der Ausatemluft wird durch Bariumhydroxid oder tertiäre Amine gebunden, um dann in Suspension oder in Lösung im Flüssigszintillationszähler gemessen zu werden <sup>(45)(46)(8)</sup>.

### 3.2.1. Bestimmung von C-14 im Urin

Die Messung von C-14 im Urin wird in der gleichen Weise ausgeführt, wie beim Tritium (2.2.2.) beschrieben wurde. Aus der Zählrate eines C-14-Kanals läßt sich die C-14-Aktivität ähnlich wie beim Tritium ermitteln, wenn Löschkorrekturen berücksichtigt und Eichkurven verwendet werden.

### 3.2.2. Bestimmung von C-14 in der Ausatemluft

Verwendete Chemikalien:

Bariumhydroxidlösung gesättigt

Cab-O-Sil (Thixotropic Gel Powder/Packard)

2,5 - Diphenyloxazol (PPO)

2,2'-p-Phenylenbis (4-methyl-5-phenyloxazol) (Dimethyl - POPOP)

Naphthalin für Szintillationszwecke

Dioxan p.a.

Eisen-III-chlorid.

In eine Plastikflasche, die später direkt zur Messung verwendet wird, gibt man 4,3 ml (= 1 mMol) einer gesättigten Bariumhydroxidlösung (4 g/100 ml), die mit 5 ml Wasser verdünnt wird. Durch diese Lösung wird die Ausatemluft langsam in einen Plastikbeutel von ca. 2,5 l Inhalt geblasen. Dadurch wird eine quantitative Fällung des BaCO<sub>3</sub> sichergestellt. Nach der Absorption des Kohlendioxids wird die Suspension in der Plastikflasche zentrifugiert und die überstehende klare Lösung abdekantiert. Zu dem Rückstand wird 1 g Cab-O-Sil und 19 ml Szintillatorlösung zugefügt. Nach kräftigem Umschütteln erhält man eine gleichmäßige Suspension. Als Eichsubstanz zur Korrektur der Lösungsverluste diente C-14-markiertes Naphthalin<sup>+</sup>).

Urinproben werden durchschnittlich mit einem Wirkungsgrad von 50 % bei schmalen C-14-Kanal gemessen, Atemluftproben mit 40 %. Die Nullzählrate liegt für C-14-Messungen bei ca. 20 Ipm, und für die Meßdauer hat sich in der Praxis eine Zeit von 20 Minuten als ausreichend

---

+ ) C-14-markiertes Naphthalin von Amersham (CFA 36) mit 0,05 mCi/  
3,20 mg Naphthalin + 5 %.

erwiesen. Mit diesen Werten ergibt sich eine untere Nachweisgrenze von

5 pCi C-14/ml Urin

6 pCi C-14/mMol CO<sub>2</sub>.

#### 4. Bestimmung von Polonium

##### 4.1. Eigenschaften des Poloniums

Vom Polonium gibt es nur radioaktive Isotope, von denen Po-210 das wichtigste ist. Mit einer Halbwertszeit von 138,4 Tagen zerfällt es unter Emission von  $\alpha$ -Teilchen, deren Energie 5,31 MeV beträgt, in das stabile Pb-206<sup>(5)</sup>.

Po-210 entsteht als vorletztes Glied der Uran-Radium-Familie (s. Abb. 14). Daher befindet es sich in primären Uranmineralien im radioaktiven Gleichgewicht mit U-238. Die Gewichtsmengen des Poloniums sind wegen seiner kurzen Halbwertszeit sehr klein. So beträgt die mit je 1000 kg Uran im Gleichgewicht stehende Polonium-Menge nur  $7,30 \cdot 10^{-5}$  g mit einer Aktivität von 0,33 Ci. Arbeiter im Uranbergbau sind bei der Inhalation von Uranmineralstaub auch der Gefahr einer Inkorporation des hoch radiotoxischen Po-210 ausgesetzt.

Bei der Bestrahlung von Wismut im Reaktor mit Neutronen bildet sich Po-210 auf Grund der Reaktion  $^{209}\text{Bi} (n, \gamma) ^{210}\text{Bi} \xrightarrow{\beta^-} ^{210}\text{Po}$  mit einem Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen von 0,019 b. So entstehen z.B. bei der Verwendung von Blei-Wismut-Legierungen als Wärmedämmung für Bestrahlungsproben im Reaktor erhebliche Po-210-Aktivitäten. Bei einem Neutronenfluß von  $10^{14} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  sind das in einem Monat etwa 15 mCi Po-210 je g Wismut<sup>(48)</sup>.

Po-210 weist annähernd die gleiche Radiotoxizität wie das Pu-239 auf. Im Gegensatz zum Plutonium lagert es sich jedoch nicht bevorzugt im Skelett ab, sondern hauptsächlich in der Leber (23 %), in den Nieren (16 %), in der Milz (8 %) und nur zu 8 % im Skelett<sup>(1)</sup>. Als kritische Organe wurden von der ICRP<sup>(1)</sup> die Milz und die Nieren angesehen, da das Polonium in diesen Organen gegenüber der Leber und den Knochen eine längere Verweildauer zeigt. Die mittlere biologische Halbwertszeit in den verschiedenen Organen beträgt für die Nieren 70 Tage, für die Milz 60 Tage, für die Leber dagegen 41 Tage und 24 Tage für die

Knochen. Als mittlere biologische Halbwertszeit für den Gesamtkörper werden 30 Tage angenommen. Die maximal zulässigen Körperbelastungen, bezogen auf das kritische Organ, sind beim Po-210 für die Milz 0,03  $\mu\text{Ci}$  und für die Nieren 0,04  $\mu\text{Ci}$ . Diese extrem kleinen Werte resultieren aus einer Reihe von Tierversuchen, die in letzter Zeit bestätigt wurden<sup>(49)(50)</sup>. So wird die gleiche Lebenszeitverkürzung erreicht bei der Injektion von

1  $\mu\text{Ci}$  Po-210 oder 0,9  $\mu\text{Ci}$  Pu-239 oder 5  $\mu\text{Ci}$  Ra-226.

Erklärbar wird dies dadurch, daß das Polonium ein anderes Verteilungsmuster im Körper hat als Pu oder Ra. Es gelangt in komplexer Form in die Blutzellen, passiert dadurch schneller das Glomerulum der Nieren und wird auch anfangs schnell im Urin ausgeschieden. Es verbindet sich aber auch mit dem Hämoglobin der Blutzellen und schädigt diese direkt<sup>(49)</sup>. Die weitere Ablagerung des Poloniums in der Leber, der Milz und den Knochen führt in Verbindung mit der direkten Einwirkung auf die Blutzellen zu einer umfassenden Schädigung fast des gesamten blutbildenden Systems.

Eingeschränkt wird diese Schädigung im Vergleich zum Pu-239 durch die erheblich kürzere biologische Halbwertszeit des Poloniums im Körper. Nach neueren Untersuchungen<sup>(49)</sup> scheint sie noch kürzer zu sein als der 1959 von der ICRP<sup>(1)</sup> angegebene Wert von 30 Tagen. So ergab sich für die Milz in der Anfangsphase der Ausscheidung eine mittlere biologische Halbwertszeit von nur 25 Tagen gegenüber 60 Tagen nach<sup>(1)</sup>, allerdings verlängert sie sich später auf 70 Tage. Die in der ICRP<sup>(1)</sup> angegebenen Werte für die biologische Halbwertszeit sind somit für die Zeit kurz nach einer Inkorporation vermutlich zu hoch.

Bei einer biologischen Halbwertszeit von 30 Tagen beträgt die tägliche Ausscheidungsrate 2,3 % des inkorporierten Poloniums. Im Fall des Erreichens der maximal zulässigen Körperbelastung entspräche dies einer Aktivität von 0,7 nCi Po-210/24-h-Urin. Im Vergleich zum Plutonium kann das Analysenverfahren beim Polonium weit unempfindlicher sein. Zur Erkennung von 10 % der maximal zulässigen Körperbelastung brauchen nur 70 pCi Po-210 nachgewiesen zu werden. Die Werte gelten nur innerhalb des ersten Monats nach einer Inkorporation.

Im Periodensystem der Elemente steht das Polonium in der sechsten Hauptgruppe unter dem Tellur. Seine chemischen Eigenschaften ähneln jedoch mehr dem in der 5. Hauptgruppe neben ihm stehenden Wismut.

Polonium hat die chemische Eigenschaften eines Metalls und liegt in wässrigen Lösungen als  $\text{Po}^{2+}$  vor, das die beständigste Form darstellt (51). Durch Radiolyseprodukte wird es jedoch schnell zum  $\text{Po}^{4+}$  oxydiert. In salpetersaurer Lösung tritt das Polonium auch als  $\text{PoO}^{2+}$  auf (52). Es scheidet sich schnell aus salzsaurer Lösung (0,5 M) auf unedleren Metallen wie Nickel oder Silber ab. Die Abscheidung ist spezifisch für Polonium und erlaubt eine Trennung von vielen Radionukliden (53)(54)(55). Beim Poloniumnachweis im Urin wird diese Abscheidung durch die Anwesenheit von  $\text{Fe}^{3+}$  gestört. Eisen muß daher durch Zugabe von Ascorbinsäure komplexiert werden (56).

#### 4.2. Bestimmung von Po-210 im Urin

Von einer Tagesurinmenge werden 100 ml in einem Becherglas (250 ml) mit 20 ml Salzsäure (6 M) und 0,1 g Ascorbinsäure versetzt. In einem Wasserbad von  $55^{\circ}\text{C}$  wird die Lösung mit einem Nickelplättchen von 25 mm  $\varnothing$  und 1 mm Dicke 150 Minuten lang intensiv gerührt. Das Nickelplättchen ist zu diesem Zweck am Rand durchbohrt und hängt in der Öse eines Glasstabes, der mit einem Rührmotor gedreht wird. Das Nickelplättchen wird anschließend mit destilliertem Wasser abgespült und an der Luft getrocknet. Die  $\alpha$ -Aktivität wird mit einem Halbleiterdetektor 30 Minuten lang auf jeder Seite ausgemessen und beide Nettoraten addiert.

Der Wirkungsgrad der Messung betrug bei der benutzten Meßanordnung 28 %. Mit einer chemischen Ausbeute von 92 % ist bei einem Nulleffekt der Meßanordnung von ca. 10 Iph und einer Meßzeit von 1 h eine Nachweisgrenze von 0,35 pCi Po-210/100 ml oder ca. 5,0 pCi Po-210/24-h-Urin zu erreichen. Dies entspricht weniger als 1 % der maximal zulässigen Menge im Urin. Die Dekontamination und Reinigung des Nickelplättchens erfolgt in der Weise, daß es einige Sekunden in Salpetersäure (10 M) und anschließend in Salzsäure (12 M) getaucht wird. Nach dem Abspülen mit destilliertem Wasser wird dieser Vorgang mehrmals wiederholt, bis das Plättchen inaktiv ist (53).

## 5. Bestimmung von Uran

### 5.1. Eigenschaften des Urans

Uranverbindungen können, wenn sie in den Körper gelangt sind, schwerwiegenden Schaden im menschlichen Organismus hervorrufen. Sie lagern sich bevorzugt in bestimmten Organen ab.

Die häufigste Inkorporationsart bei der Verarbeitung von pulverförmigen Uranverbindungen ist die Inhalation. Durch Einatmen von Staub kommt es zur Ablagerung von Uranverbindungen in den oberen Atemwegen und in der Lunge, und zwar werden ungefähr 50 % des eingeatmeten Uranstaubs in den oberen Atemwegen abgelagert und etwa 25 % in der Lunge. Ungefähr 25 % der eingeatmeten Staubteilchen werden mit der Ausatemluft sogleich wieder ausgeatmet und gelangen nicht in den Körper<sup>(1)</sup>. Die in den oberen Atemwegen abgelagerten Uranverbindungen werden durch die Ciliarbewegung des Flimmerepithels in den Rachenraum transportiert und verschluckt. In der Lunge abgelagerte unlösliche Uranverbindungen werden auf die gleiche Weise innerhalb 24 Stunden zur Hälfte ebenfalls in den Rachenraum gebracht und gelangen so in den Magen-Darm-Trakt. Die restlichen 12,5 % des Staubs verbleiben in der Lunge.

Bei der Inhalation hängt die Aufnahme von Uran in den Körper stark von der Größe der Aerosolteilchen, ihrem spezifischen Gewicht, ihren chemischen Eigenschaften und nicht zuletzt auch davon ab, ob die Atemluft durch Mund oder Nase eingeatmet wird<sup>(1)</sup>.

Ein anderer Inkorporationsweg ist der Magen-Darm-Trakt. Durch Verschlucken von festen oder gelösten Uranverbindungen kann ein geringer Prozentsatz vom Körper aufgenommen werden. Man nimmt heute an<sup>(2)</sup>, daß etwa 1 % resorbiert werden.

Die Inkorporation von Uran durch die Haut ist nur in solchen Fällen gefährlich, bei denen es sich um eine Wundkontamination handelt. Uranverbindungen können durch die intakte Haut nur in ätherischen Lösungen oder in Verbindung mit anderen fettlösenden Substanzen in den Körper gelangen. Die Aufnahmerate ist aber auch dann kleiner als 1 %<sup>(57)</sup>.

Inkorporierte lösliche Uranverbindungen verteilen sich durch das Blut sehr schnell über den gesamten Körper, wobei Uran sich dann bevorzugt im Skelett und in der Niere ablagert. 85 % des Urans geht in die Knochen, 6,5 % in die Nieren und der Rest verteilt sich annähernd



gleichmäßig im übrigen Körper<sup>(1)</sup>.

Im Knochen lagert es sich durch heteroionischen Austausch auf der Oberfläche der Apatitkristalle ab und wird von dort mit einer biologischen Halbwertszeit von etwa 300 Tagen wieder gegen Calcium ausgetauscht. In der Niere abgelagertes Uran dagegen wird viel schneller wieder ausgeschieden<sup>(57)</sup>.

Unlösliches Uran verbleibt mit einer biologischen Halbwertszeit von etwa 120 Tagen in der Lunge und wird von dort zum Teil in phagozytierter Form über die Lymphwege in die regionalen Lymphknoten gebracht. Ein Teil des in der Lunge abgelagerten Urans wird im Lauf der Zeit gelöst und gelangt über das Blut in die Knochen und die Nieren.

Je nach Inkorporationsart ist die Urankonzentration im Urin und Stuhl verschieden groß.

Bei der Ingestion wird der Großteil des Urans im Stuhl zu finden sein, weil es im Magen-Darm-Trakt nur zu 1 % resorbiert wird. Die mit dem Urin ausgeschiedene Menge ist in diesem Fall sehr viel kleiner als die im Stuhl.

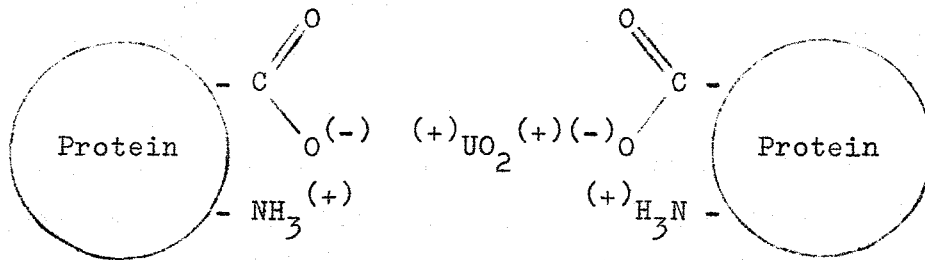
Nach der Inhalation von löslichen Uranverbindungen wird dagegen im Verhältnis zum Stuhl die Hauptmenge im Urin ausgeschieden. Sowohl im Urin als auch im Stuhl nimmt die Ausscheidungsrate mit der Zeit sehr stark ab. Nach wenigen Tagen wird jedoch die Ausscheidungsrate im Urin größer als die im Stuhl, so daß sich bei Routineuntersuchungen die Urinanalyse allein zur Erkennung einer Uraninkorporation eignet<sup>(58)</sup>.

#### 5.1.1. Chemische Toxizität

Die Giftigkeit des Urans hat zwei verschiedene Ursachen. Erstens schädigt das Uran den Organismus auf Grund seiner chemischen Eigenart, zum anderen wirkt aber auch die Strahlung der Uranisotope auf den Körper ein. Das Natururan ist vorwiegend chemisch toxisch, während sehr hoch angereichertes Uran fast ausschließlich radiotoxisch wirkt.

Allgemein wirken Schwermetalle wie Uran schädlich auf den Organismus ein, indem sie Körpereiwieße fällen und chemische Reaktionen mit bestimmten Enzymen eingehen, wodurch es zu einer Störung des Stoffwechsels kommt<sup>(59)</sup>.

Sechswertiges Uran bildet mit den Carboxylgruppen der Proteine einen stabilen Komplex in der Weise, daß sich an das Uranylion zwei Proteine anlagern.



Dieses proteingebundene Uran wird mit dem Blut durch den Körper transportiert, wie auch der mit dem Kohlendioxid des Bluts entstehende Uranylbicarbonatkomplex  $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ . Das Verhältnis beider Komplexe im Blut bleibt annähernd gleich (40 % proteingebundenes Uran und 60 % Carbonatkomplex), da sie sich miteinander im chemischen Gleichgewicht befinden.

Vierwertiges Uran wird unter physiologischen Bedingungen sofort zum sechswertigen Uran oxydiert, so daß der schädigende Einfluß des Urans durch das Uranylion  $UO_2^{2+}$  bewirkt wird.

Durch die Komplexbildung des Uranylions ist die direkte Enzymhemmung durch Uran im Gegensatz zu anderen Schwermetallen in vivo geringer als erwartet<sup>(60)</sup>. Erst in den Organen des Körpers, in denen das freie Uranylion auftritt, beginnt eine Blockierung der Enzymtätigkeit, z.B. in den Nieren, wo in den Glomerula alle diffusiblen Stoffe herausfiltriert und das Defizit an Salzen im Filtrat durch eine anschließende Rückresorption in den Tubuli wieder aufgefüllt wird. Das proteingebundene Uran ist nicht diffusibel und verbleibt im Blut, während das durch Bicarbonat komplexierte Uran in den Glomerula aus dem Blut entfernt wird. Bei der nachfolgenden Rückresorption des Bicarbonats in den Tubuli wird der Komplex zerstört und es bleibt das freie Uranylion zurück. Da die Konzentration an Komplexbildnern an dieser Stelle der Nieren für eine erneute Komplexbildung des Uranylions zu niedrig ist, kommt seine enzymhemmende Wirkung voll zur Geltung. Es werden spezifisch die Enzyme der Tubuluszellen gehemmt. Die Folge ist eine in schweren Fällen irreversible Schädigung der Nieren. Die Funktionsfähigkeit der Nieren kann dabei bis zur tödlichen Urämie beeinträchtigt werden<sup>(53)(57)</sup>.

### 5.1.2. Radiotoxizität

Die kurzlebigen Uranisotope U-234, U-233 haben im Gegensatz zu den langlebigen wie U-238, U-235, U-236 eine erheblich größere spezifische Aktivität, so daß die Schädigung durch die chemische Wirkung im Verhältnis zur radiotoxischen vernachlässigbar klein ist. Die  $\alpha$ -Strahlung inkorporierter kurzlebiger Uranisotope schädigt in erster Linie die blutbildenden Knochenmarkzellen und hemmt damit die Produktion von roten Blutkörperchen. Es kommt anfangs zu einer Störung des peripheren Blutbilds und in der Folge auch zum Auftreten von zumeist tödlich endenden Osteosarkomen<sup>(61)</sup>.

### 5.1.3. Kritische Organe

Da sich inhalierte unlösliche Uranverbindungen in der Lunge ablagern, ist bei dieser Inkorporationsart die Lunge als kritisches Organ anzusehen. Allerdings ist ihre Strahlenresistenz und auch die des Lymphsystems relativ groß.

Bei der Ingestion von Uranverbindungen beträgt die Aufenthaltsdauer im Magen-Darm-Trakt nur 30 bis 48 h<sup>(1)(44)</sup>, wobei die Verweilzeit im unteren Dickdarm am längsten ist. Die  $\alpha$ -Strahlung des Urans wird jedoch zum größten Teil im Darminhalt absorbiert, so daß die zulässige Belastbarkeit dieses Organs sehr groß sein dürfte und für die Inkorporationsgefährdung durch Uran nicht von entscheidender Bedeutung ist. Die kritischen Organe sind im wesentlichen die Nieren und die Knochen.

Die Knochen werden durch abgelagertes Natururan wegen seiner sehr kleinen spezifischen Aktivität kaum geschädigt; denn physiologisch verhält sich das Uran in der mineralischen Knochensubstanz völlig indifferent und die Strahlungsintensität ist zu gering, um die Knochenmarkzellen ernsthaft zu schädigen. Dieselbe Menge Natururan in den Nieren kann jedoch auf Grund seiner chemischen Toxizität bereits eine schwere Nierenschädigung hervorrufen, ohne daß die  $\alpha$ -Strahlung Anteil daran hat.

Hoch angereichertes Uran andererseits schädigt die Nieren nicht wesentlich, die Knochenmarkzellen dagegen sind gegen  $\alpha$ -Strahlen sehr empfindlich. Deshalb sind für hochangereichertes Uran die Knochen das kritische Organ.

Zwischen diesen Grenzfällen wird es Übergänge geben, bei denen beide Organe betroffen werden und beide als kritische Organe anzusehen sind (62).

Reichert man im Uran durch Diffusion von  $UF_6$  das U-235 um einen Faktor  $f$  an, dann wird das U-234 ebenfalls, und zwar um einen Faktor  $f_1$ , angereichert. Der Anreicherungsfaktor hängt von der Zahl  $n$  der Diffusionsstufen und deren Massenverhältnis der diffundierenden Moleküle ab. Er beträgt für das U-235

$$f = \left( \frac{M_{238}}{M_{235}} \right)^{\frac{n}{2}} \quad (10)$$

wenn  $M_{238}$  und  $M_{235}$  die Masse der jeweiligen  $UF_6$ -Moleküle bedeutet. Für den Anreicherungsfaktor des U-234 erhält man analog

$$f_1 = \left( \frac{M_{238}}{M_{234}} \right)^{\frac{n}{2}} \quad (11)$$

Setzt man die Massen ein und vergleicht beide Faktoren, dann erhält man folgende Beziehung:

$$f_1 = f^{1,3} \quad (12)$$

Bei der Anreicherung verändert sich somit auch die spezifische Aktivität des Urans. Im Natururan steht die Aktivität der einzelnen Isotope im folgenden Verhältnis:

$$U_{nat}: \\ Akt. 238 : Akt. 235 : Akt. 234 = 3,7 : 0,17 : 3,7 \quad (13)$$

$$U_{anger.}: \\ Akt. 238 : Akt. 235 : Akt. 234 = 3,7 : 0,17 \cdot f : 3,7 \cdot f^{1,3} \quad (14)$$

Die Schädigung des kritischen Organs hängt von der Summe der Aktivitäten aller Uranisotope ab. Die schädigende Wirkung des U-234 ist jedoch etwas höher als die der beiden anderen Isotope. Aus dem Aktivitätsverhältnis der Einzelisotope und den Maximalwerten im kritischen Organ lassen sich die Maximalwerte für den Körper bei angereichertem Uran wie folgt abschätzen:

$$\left( \frac{\text{Gesamtaktivität}}{q} \right)_{\text{Krit. Organ}} = \frac{3,7}{q_{238}} + \frac{0,17 \cdot f}{q_{235}} + \frac{3,7 \cdot f^{1,3}}{q_{234}} \quad (15)$$

wobei  $q_{238}$ ,  $q_{235}$ ,  $q_{234}$  die maximal zulässigen Aktivitäten im kritischen Organ für U-238, U-235 und U-234 in  $\mu\text{Ci}$  darstellen <sup>(1)</sup>.

Für die Knochen ist

$$\left( \frac{\text{Gesamtaktivität}}{q} \right)_{\text{Knochen}} = \frac{3,7}{0,06} + \frac{0,17 \cdot f}{0,06} + \frac{3,7 \cdot f^{1,3}}{0,05} \quad (16)$$

und für die Nieren

$$\left( \frac{\text{Gesamtaktivität}}{q} \right)_{\text{Nieren}} = \frac{3,7}{0,005} + \frac{0,17 \cdot f}{0,03} + \frac{3,7 \cdot f^{1,3}}{0,08} \quad (17)$$

Setzt man beide Ausdrücke gleich, dann erhält man eine Gleichung für den Anreicherungsfaktor  $f$ , bei dem sowohl die Nieren als auch die Knochen gleichermaßen als kritisches Organ anzusehen sind. Aus den Gleichungen (16) und (17) erhält man

$$f^{1,3} - \frac{f}{10} - 24,4 = 0 \quad (18)$$

und daraus für  $f$  den Wert 12. Dieser Anreicherungsfaktor entspricht einer Anreicherung des U-235 auf ca. 8,5 %. Bis zu einer Anreicherung von 8,5 % U-235 sind somit die Nieren, über 8,5 % die Knochen überwiegend das kritische Organ.

#### 5.1.4. Maximal zulässige Konzentrationen

Aus Tierversuchen und klinischen Beobachtungen am Menschen sind die Schädigungen durch inkorporiertes Uran recht gut bekannt. Es wurden Dosiseffektkurven aufgestellt <sup>(61)</sup>, aus denen die maximal zulässige Körperbelastung durch Uran sich ermitteln ließ. Für Natururan wird in den Empfehlungen der ICRP <sup>(1)(2)</sup> ein Wert von 15 mg Uran als maximal zulässige Nierenbelastung angesehen.

Die maximal zulässige Belastung der Knochen ergibt sich aus ihrer maximal zulässigen Strahlenbelastung als blutbildendes Organ von 0,1 rem/Woche und der relativen biologischen Wirksamkeit der Strahlung der Uranisotope. In der Tabelle 2 sind einige wichtige Uran-Isotope mit den maximal zulässigen Belastungen des kritischen Organs aufgeführt.

Tabelle 2

Nuklid	physik. Halbwertszeit	spezifische Aktivität * μCi/μg	kritisches Organ	Max.zulässige Belastung des kritischen Organs	
				μCi **	μg
U-230	21 d	$2,73 \cdot 10^4$	Knochen	0,007	$2,56 \cdot 10^{-7}$
U-232	74 a	$2,08 \cdot 10^1$	Knochen	0,01	$4,8 \cdot 10^{-4}$
U-233	$1,6 \cdot 10^5$ a	$9,45 \cdot 10^{-3}$	Knochen	0,05	5,8
U-234	$2,5 \cdot 10^5$ a	$6,17 \cdot 10^{-3}$	Knochen	0,05	8,13
U-235	$7,1 \cdot 10^8$ a	$2,14 \cdot 10^{-6}$	Nieren	0,03	$1,4 \cdot 10^4$
U-236	$2,4 \cdot 10^7$ a	$6,35 \cdot 10^{-5}$	Knochen	0,06	$9,45 \cdot 10^2$
U-238	$4,5 \cdot 10^9$ a	$3,33 \cdot 10^{-7}$	Nieren	0,005	$1,5 \cdot 10^4$
U-Nat	$4,5 \cdot 10^9$ a	$6,67 \cdot 10^{-7}$	Nieren	0,005	$7,5 \cdot 10^3$

\* berechnet nach N.M.Isaac ANL-6042 (59)

\*\* nach ICRP<sup>(1)</sup>

Aus den maximal zulässigen Körperbelastungen können die maximal zulässigen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werte) für das Trinkwasser bzw. die Atemluft errechnet werden. Als Norm wird ein Wasserverbrauch des Standardmenschens von 1,2 l Trinkwasser pro Tag und eine Luftmenge von  $10^7$  ml pro achtstündigem Arbeitstag angenommen<sup>(1)</sup>. Bei der Inhalation gelangen 25 % der eingeatmeten Menge in den Körper, so daß sich für die maximal zulässigen Luftkonzentrationen die Werte der Tabelle 3 ergeben. In der Praxis werden im allgemeinen die niedrigsten Werte für die 168-h-Woche herangezogen, die in der Tabelle unterstrichen sind.

Zur Berechnung der Werte für die maximal zulässigen Wasserkonzentrationen wurde bisher eine Absorptionsrate von 0,01 % der ingestierten Uranmenge angenommen<sup>(1)</sup>. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß dieser Wert für die löslichen Uranverbindungen zu niedrig angesetzt wurde. Im Nachtrag zu den Empfehlungen der ICRP<sup>(2)</sup> wird jetzt eine Aufnahme von 1 % vermutet. In der Tabelle 4 sind diese Werte zusammengestellt.

Tabelle 3

		krit. Organ	Max. zul. Luftkonzentration	
			f. 40-h-Woche µCi/ml	f. 168-h-Woche µCi/ml
U-230	löslich	Nieren	$3 \cdot 10^{-10}$	$10^{-10}$
	unlöslich	Lunge	$10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$
U-232	löslich	Knochen	$10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-11}$
	unlöslich	Lunge	$3 \cdot 10^{-11}$	$9 \cdot 10^{-12}$
U-233	löslich	Knochen	$5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
	unlöslich	Lunge	$10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$
U-234	löslich	Knochen	$6 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
	unlöslich	Lunge	$10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$
U-235	löslich	Nieren	$5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
	löslich	Knochen	$6 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
	unlöslich	Lunge	$10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$
U-236	löslich	Knochen	$6 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$
	unlöslich	Lunge	$10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$
U-238	löslich	Nieren	$7 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-11}$
	unlöslich	Lunge	$10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-11}$
U-nat	löslich	Nieren	$7 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-11}$
	unlöslich	Lunge	$6 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$

Tabelle 4

		krit. Organ	Max. zul. Wasserkonzentration *	
			f. 40-h-Woche µCi/ml	f. 168-h-Woche µCi/ml
U-230	lösl.	Nieren	$7 \cdot 10^{-5}$ ( $7 \cdot 10^{-3}$ )	$2 \cdot 10^{-5}$ ( $2 \cdot 10^{-3}$ )
	unlösl.	MDK (UD)	$10^{-4}$ ( $10^{-4}$ )	$5 \cdot 10^{-5}$ ( $5 \cdot 10^{-5}$ )
U-232	lösl.	Knochen	$2 \cdot 10^{-5}$ ( $2 \cdot 10^{-3}$ )	$8 \cdot 10^{-6}$ ( $8 \cdot 10^{-4}$ )
	unlösl.	MDK (UD)	$8 \cdot 10^{-4}$ ( $8 \cdot 10^{-4}$ )	$3 \cdot 10^{-4}$ ( $3 \cdot 10^{-4}$ )
U-233	lösl.	Knochen	$10^{-4}$ ( $10^{-2}$ )	$4 \cdot 10^{-5}$ ( $4 \cdot 10^{-3}$ )
	unlösl.	MDK (UD)	$9 \cdot 10^{-4}$ ( $9 \cdot 10^{-4}$ )	$3 \cdot 10^{-4}$ ( $3 \cdot 10^{-4}$ )
U-234	lösl.	Knochen	$10^{-4}$ ( $10^{-2}$ )	$4 \cdot 10^{-5}$ ( $4 \cdot 10^{-3}$ )
	unlösl.	MDK (UD)	$9 \cdot 10^{-4}$ ( $9 \cdot 10^{-4}$ )	$3 \cdot 10^{-4}$ ( $3 \cdot 10^{-4}$ )
U-235	lösl.	Nieren	$10^{-4}$ ( $10^{-2}$ )	$4 \cdot 10^{-5}$ ( $4 \cdot 10^{-3}$ )
	lösl.	Knochen	$10^{-4}$ ( $10^{-2}$ )	$5 \cdot 10^{-5}$ ( $5 \cdot 10^{-3}$ )
	unlösl.	MDK (UD)	$8 \cdot 10^{-4}$ ( $8 \cdot 10^{-4}$ )	$3 \cdot 10^{-4}$ ( $3 \cdot 10^{-4}$ )
U-236	lösl.	Knochen	$10^{-4}$ ( $10^{-2}$ )	$5 \cdot 10^{-5}$ ( $5 \cdot 10^{-3}$ )
	unlösl.	MDK (UD)	$10^{-3}$ ( $10^{-3}$ )	$3 \cdot 10^{-4}$ ( $3 \cdot 10^{-4}$ )
U-238	lösl.	Nieren	$2 \cdot 10^{-5}$ ( $2 \cdot 10^{-3}$ )	$6 \cdot 10^{-6}$ ( $6 \cdot 10^{-4}$ )
	unlösl.	MDK (UD)	$10^{-3}$ ( $10^{-3}$ )	$4 \cdot 10^{-4}$ ( $4 \cdot 10^{-4}$ )
U-nat	lösl.	Nieren	$2 \cdot 10^{-5}$ ( $2 \cdot 10^{-3}$ )	$6 \cdot 10^{-6}$ ( $6 \cdot 10^{-4}$ )
	unlösl.	MDK (UD)	$5 \cdot 10^{-4}$ ( $5 \cdot 10^{-4}$ )	$2 \cdot 10^{-4}$ ( $2 \cdot 10^{-4}$ )

\* nach <sup>(2)</sup>, in Klammern die Werte von 1959 <sup>(1)</sup>  
 unterstrichen die Bezugswerte

Das Uran hat in den Organen eine verschieden lange Verweildauer. Wenn man aus der Ausscheidungsrate im Urin auf eine im Körper befindliche Uranmenge schließen will, so ist dies nur unter gewissen Einschränkungen möglich.

Bei einer chronischen Uraninkorporation macht sich dies im sogenannten Wochenend-Effekt bemerkbar. Bei annähernd gleichem Körpergehalt an Uran enthält die vor dem Wochenende gesammelte Probe mehr Uran als die am Montag gesammelte. Die Probe vom Wochenanfang enthält fast ausschließlich das Uran aus den Knochen, da die Hauptmenge des in den Nieren absorbierten Urans bereits über das Wochenende zum größten Teil ausgeschieden wurde. Es ist verständlich, daß die Probe vom Wochenanfang eine genauere Abschätzung der Körperbelastung ermöglicht als eine Probe, die während der Arbeitszeit gesammelt wurde.

Bei der Uran-Inkorporationskontrolle ist zu beachten, daß bei durch Krankheit verursachten Veränderungen des Stoffwechsels die Ausscheidungsrate des Urans sich verändern kann. Bei einer Acidose ist z.B. der Bicarbonatgehalt des Bluts soweit erniedrigt, daß eine Komplexbildung des Urans im Blut nur zum Teil möglich ist. Es wird dann bevorzugt der diffusible Proteinkomplex des Urans gebildet, der nicht ausgeschieden wird, sondern längere Zeit im Körper verbleibt. Die Uranausscheidung im Urin ist in diesem Fall kein Maß für die inkorporierte Uranmenge. Bereits eine Ammoniumchlorid-reiche Diät kann diesen Effekt hervorrufen. Urinproben mit einem pH-Wert kleiner als 5,5 sollten daher nicht für die Inkorporationsanalysen herangezogen werden<sup>(57)</sup>.

Auch bei Beachtung dieser Besonderheiten ist es schwierig, aus der Ausscheidungsrate auf die inkorporierte Menge zu schließen und eine maximale Ausscheidungsrate festzulegen. Von den einzelnen uranverarbeitenden Firmen wurden deshalb meist eigene Grenzwerte festgelegt, die von 50 bis 150 µg Uran pro l 24-h-Urin betragen. Von Jackson<sup>(62)</sup> wurde der Versuch gemacht, die verschiedenen Ausscheidungsraten von den Knochen und der Lunge für die Routineüberwachung auf Uran auf einen Nenner zu bringen. Unter Berücksichtigung der für die möglichen Inkorporationsfälle kritischen Organe kommt er zu einer maximal zulässigen Urankonzentration von 120 µg Natururan pro l 24-h-Urin oder bei angereicherterem Uran von 72 pCi/l 24-h-Urin. Diese Werte gelten für die Routineüberwachung, und zwar für Proben, die nach einem Wochenende gesammelt wurden.



### 5.1.5. Nachweismethoden für Uran

Uran kann auf verschiedene Weise bestimmt werden:

- 1) Gravimetrisch als Oxinat, Kupferronat, Chinaldinat, Oxid<sup>(63)</sup>
- 2) Volumetrisch (Oxidimetrisch, Cerimetrisch<sup>(63)</sup>)
- 3) Photometrisch als Ferrocyanid, mit Arsenazo, Thorin, Dibenzoyl-methan, Thiozyanat, Oxin, Benzohydroxaminsäure u.v.a.<sup>(60)(63)</sup>
- 4) Polarographisch<sup>(63)</sup>
- 5) Coulometrisch<sup>(63)</sup>
- 6) Fluorimetrisch<sup>(63)(64)(65)(66)</sup>
- 7) Radiometrisch<sup>(67)</sup>bis<sup>(73)</sup>
- 8) Aktivierungsanalytisch<sup>(74)(75)(76)</sup>

Die meisten Analysenverfahren sind zu unempfindlich, um einige  $\mu\text{g}$  im Urin nachzuweisen, die bei den Kontrollanalysen höchstens zu erwarten sind. Dafür kommen nur die unter 6 bis 8 genannten Analysenverfahren in Betracht. Sie gestatten den Nachweis von weniger als 1/10 der maximal zulässigen Urankonzentrationen im Urin. Ihre Empfindlichkeit reicht für den präventiven Strahlenschutz aus.

Die fluorimetrische Analyse und die Aktivitätsmessung sind die gebräuchlichsten Urannachweismethoden im Urin. Die Aktivierungsanalyse zum Nachweis von Uran entweder über die Messung des durch thermische Neutronen entstandenen U-239 und Np-239 oder der durch die bei der Spaltung entstehenden Spaltprodukte bzw. verzögerten Neutronen ist an das Vorhandensein eines Reaktors oder Neutronengenerators gebunden und nicht ohne größeren Aufwand durchzuführen.

#### 5.1.5.1. Fluorimetrische Bestimmung

Uran hat die Eigenschaft, beim Schmelzen mit Fluoriden ( $\text{NaF/LiF}$ ,  $\text{NaF/Na}_2\text{CO}_3$ ) eine Verbindung zu bilden, die bei Anregung mit ultraviolettem Licht ein charakteristisches Fluoreszenzlicht aussendet. Es lagern sich wahrscheinlich an das  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ion Fluoridionen an, wobei das Uranylion Zentrum der Fluoreszenz ist. Das Spektrum dieses Fluoreszenzlichtes hat sein Intensitätsmaximum bei 560 nm und die Intensität dieses Fluoreszenzlichtes ist über weite Bereiche direkt proportional der Urankonzentration in der Schmelze. Mit geeigneten Fluorimetern ist es möglich, Uranmengen von  $10^{-10}$  g U/Probe nachzuweisen. Die untere Nachweisgrenze des Verfahrens wird dabei hauptsächlich von den fluores-

zenzlöschenden Bestandteilen des Urins bestimmt. So stören z.B. die Anwesenheit von Cr, Mn, Pt, Fe und größere Mengen Ca<sup>(63)</sup>. Aus diesem Grunde trennt man das Uran durch Extraktion z.B. mit Essigsäure-äthylester und Aluminiumnitrat aus dem Urin ab und kann so je nach Aufbereitungsverfahren Mengen bis zu 5 - 0,5 µg/l Urin nachweisen<sup>(63)(65)</sup>.

#### 5.1.5.2. Aktivitätsbestimmung

Auf Grund der Aktivität ist es möglich, Uran durch radiometrische Messung zu bestimmen.

Größere Mengen Uran können bei Inkorporation über die  $\gamma$ -Strahlung des U-235 und seines Tochternuklids nachgewiesen werden. Bei Unfällen und dem Verdacht der Inkorporation sehr großer Uranmengen ist deshalb eine Direktmessung des Urans im Körper selbst mit dem sogenannten Human-Body-Counter möglich.

Handelt es sich jedoch um Uranmengen unterhalb der maximal zulässigen Körperbelastung, wie sie bei routinemäßigen Inkorporationsüberwachungen auftreten, dann ist eine Direktmessung der  $\gamma$ -Strahlung des Körpers nicht ausreichend genau, so daß die  $\alpha$ -Messung der aus dem Urin isolierten  $\alpha$ -Uranprobe herangezogen werden muß. Wegen der geringen Reichweite der  $\alpha$ -Teilchen des Urans (in Wasser 32 µm) muß die störende Matrix entfernt werden, das Uran abgetrennt und sehr dünn-schichtig präpariert werden. Zur Extraktion des Urans eignen sich TBP, TOPO, TOA u.a.

Mit einigen Extraktionsmitteln (z.B. TOPO in Benzol) ist wegen der hohen Selektivität der Abtrennung und der geringen Löslichkeit des Lösungsmittels in Wasser das Prinzip des "flüssigen Ionenaustauschers" anwendbar. Das Extraktionsmittel wird zu diesem Zweck auf eine indifferente Oberfläche (Silikagel, Glasperlen, Teflonpulver o.ä.) aufgebracht und in ein Glasrohr eingefüllt. Über diese Säule, die der eines Ionenaustauschers ähnlich ist, wird die zu extrahierende Lösung - hier der mit Salpetersäure oxydierte Urin - gegeben, wobei das Uran fixiert wird. Das Verfahren hat den Vorteil, daß der Urin nicht eingedampft und verascht werden muß.

Wird jedoch die organische Matrix durch Eindampfen und Veraschen des Urins entfernt, so kann das Analysenverfahren empfindlicher gestaltet werden.

Die Herstellung der Meßpräparate gelingt am besten durch Elektrolyse des trägerfreien Urans auf dünne Stahlplättchen. Die Messung erfolgt mit Hilfe eines  $\alpha$ -empfindlichen Zählers (Proportionalzähler, Szintillationszähler, Halbleiterdetektor) oder durch Autoradiographie.

Nach diesem Verfahren ist je nach Aufarbeitungsmethode der Nachweis von 2 bis 0,2 pCi U/l Urin möglich.

## 5.2. Durchführung der Uranbestimmung im Urin

### 5.2.1. Fluorimetrische Bestimmung im Urin

#### 5.2.1.1. Extraktionsmethode

Die Extraktion erfolgt mit Äthylacetat aus einer gesättigten Aluminiumnitratlösung. Ein Aliquot der organischen Phase wird auf eine vorgefertigte Tablette aus NaF/LiF (98 : 2) aufgetropft, eingetrocknet und in einer Platinschale bei 1 000 °C geschmolzen. Der erkaltete Schmelzkuchen ist direkt zur Bestimmung in einem Fluorimeter geeignet. Zum Vergleich sollte stets auch eine frisch bereitete Standardprobe gemessen werden.

Reagenzien:

Salpetersäure (12 M)

Äthylacetat

Aluminiumnitratlösung (64 g/100 ml, gesättigt)

Natrium-Lithiumfluorid-Tabletten (98 : 2) 0,4 g

Uran-Standardlösung (297,5 mg Uranspäne nuclearrein  
auf 250 ml Salpetersäure 1 M)

Der 24-Stunden-Urin wird mit Salpetersäure (12 M) angesäuert (pH 1). 3 ml davon werden mit 15 ml einer gesättigten Aluminiumnitratlösung versetzt und in einem Schütteltrichter mit 10 ml Äthylacetat 10 Minuten mit einer Schüttelmaschine extrahiert.

Die wässrige Phase wird abgelassen und verworfen.

0,1 ml der organischen Phase wird auf eine Tablette aus 98 % NaF und 2 % LiF getropft, die in einer Platinschale von 10 mm  $\emptyset$  liegt.

Zusätzlich wird eine Blindprobe wie vorher, jedoch mit 3 ml destilliertem Wasser anstelle des Urins, hergestellt und wie oben extrahiert. Von

jeder Probe werden zwei Vergleichsanalysen gemacht.

Eichproben werden mit bekannten Mengen einer Uran-Standardlösung hergestellt derart, daß die Uranmenge in der Eichprobe mit der Analysenprobe ungefähr übereinstimmt.

Die Proben werden auf einer Asbestplatte in einem Muffelofen während 5 Minuten bei 1 000 °C geschmolzen. Es ist darauf zu achten, daß alle Proben (Blindprobe, Eichproben, Analysenproben) bei gleicher Temperatur geschmolzen werden. Nach einer Abkühlzeit von 20 Minuten werden sie direkt im Fluorimeter z.B. der Fa. Jarrell-Ash ausgemessen, das speziell für die Fluoreszenzmessung von Uran entwickelt worden ist. Es besteht aus zwei stabförmigen UV-Strahlern, die die Probe von oben diffus anregen. Eine Photokathode mit angeschlossenen Multiplier mißt das Fluoreszenzlicht der Probe bei 550 nm, was durch ein vorgeschaltetes enges Filter erreicht wird. Die Anzeige des Meßwerts erfolgt in  $\mu\text{A}$ , wobei durch eine Kompensationsschaltung der Zeigerausschlag der Blindprobe auf Null geregelt werden kann. Das Gerät wird nach einer Anheizzeit von 20 Minuten auf den Zeigerausschlag 0  $\mu\text{A}$  eingestellt. Die Proben werden in den Platinschälchen 20 Minuten nach dem Schmelzvorgang direkt ausgemessen. Mit Hilfe des Schiebers werden sie in die Meßposition gebracht und können bei verschiedenen Verstärkungsstufen und verschiedenen Empfindlichkeitsbereichen des Meßinstruments gemessen werden.

Die Fluoreszenz der Blindprobe wird mit Hilfe des Potentiometerknopfs "background" auf den Zeigerausschlag 0 kompensiert. Eine Subtraktion des Nulleffekts von den folgenden Meßproben ist dann nicht mehr erforderlich. Zu beachten ist jedoch, daß diese Kompensation nur für eine bestimmte Verstärkerstufe eine lineare Eichkurve ergibt (s. Abb. 15). Bei Messungen mit verschiedenen Verstärkungsstufen ist eine erneute Blindwert-Kompensation nötig.

Zur Eichung des Geräts benutzt man Standardproben, die 0,6; 0,4; 0,2; 0,1; 0,01 und 0,001  $\mu\text{g}$  Uran/Tablette enthalten. Eine Eichkurve ist in Abb. 16 wiedergegeben.

Die Messung erfolgt bei der Verstärkungsstufe, die dem Urangehalt der Probe entspricht. Die Ablesung des Amperemeters soll dabei mit möglichst hoher Empfindlichkeit erfolgen.

Die Kompensation der Blindwerte bringt es mit sich, daß die Eichkurven geringfügige Abweichungen aufweisen, so daß es zweckmäßig ist, sie durch

gleichzeitig hergestellte Standardproben zu überprüfen.

Als Nachweisgrenze des Verfahrens wird 10 % des Zeigervollausschlags des Amperemeters bei empfindlichstem Meßbereich angenommen. Dieser Zeigerausschlag entspricht einer Uranmenge von ca.  $10^{-3}$  µg Uran/Tablette. Bei der Extraktion des Urans wird jedoch nur ein Aliquot des Urins auf die Tablette gebracht, so daß sich eine Nachweisgrenze von 35 µg Uran/1 24-h-Urin ergibt.

#### 5.2.1.2. Zugabemethode

Durch fluoreszenzlöschende Bestandteile des Urins wird der fluorimetrische Nachweis des Urans gestört, so daß es erforderlich ist, die Fluoreszenzlöschung zu bestimmen. Durch Zugabe einer bekannten Menge von Uran zum Urin als "inneren Standard" ist es möglich festzustellen, ob und in welchem Maße die Messung verfälscht ist. Es werden deshalb einer Urinprobe und einer Blindprobe steigende Mengen Uran zugesetzt und miteinander verglichen. Die Abweichung beider Eichkurven voneinander ist ein Maß für die Fluoreszenzlöschung.

0,2 ml des Urins werden mit einer  $\lambda$ -Pipette auf eine Tablette von 0,4 g Na/LiF (98 : 2) aufgetragen und in einer Platinschale unter einem Infrarotstrahler getrocknet. Es werden zusätzlich hergestellt:

Eine Blindprobe, mehrere Standardproben mit bekanntem jedoch unterschiedlichem Urangehalt und zwei Standardproben, die neben je 0,2 ml des zu untersuchenden Urins je 0,1 ml zweier verschiedener Uran-Standardlösungen enthalten. Die aufgetragene Uranmenge soll in der gleichen Größenordnung liegen, wie die zu erwartende Uranmenge in der Probe.

Bis zu 15 Platinschälchen können unter gleichen Bedingungen ohne sich gegenseitig zu beeinflussen auf einer Asbestplatte 5 Minuten im Muffelofen bei 1 000 °C geschmolzen und nach einer Abkühlzeit von 20 Minuten im Jarrell-Ash-Fluorimeter gemessen werden.

Die Nachweisgrenze der Methode ist niedriger als bei dem Extraktionsverfahren, da eine größere Urinmenge zur Messung gelangt. Bei einer Menge von  $10^{-3}$  µg U/Tablette ist die Nachweisgrenze 5 µg U/1 24-h-Urin.

### 5.2.2. $\alpha$ -Aktivitätsbestimmung

#### 5.2.2.1. Extraktion mit Trioctylphosphinoxid (TOPO)

Der Urin wird mit Salpetersäure gekocht, um das Uran in den 6-wertigen Zustand zu überführen, in dem es aus benzolischer Lösung mit Tri-octylphosphinoxid (TOPO) extrahierbar ist. Die Probelösung wird über eine Ionenaustauschersäule aus Kieselgel und benzolischem TOPO gegeben, das extrahierte Uran wird eluiert und aus schwefelsaurer Lösung auf Stahlplättchen elektrolysiert. Die Messung erfolgt mit Hilfe eines Halbleiterdetektors.

Reagenzien:

Tri-n-octyl-phosphinoxid

Benzol

Silikagel (0,6 bis 0,75 mm  $\emptyset$ )

Salpetersäure (12 M)

Salpetersäure (4 M)

Salzsäure (3 M)

Schwefelsäure (20 M)

Schwefelsäure (3 M)

Methanol p.a.

Wasserstoffsuperoxid (30 %ig)

Ammoniumhydroxid (8 M)

Methylrot (0,02 %ig) (20 mg/100 ml Alkohol 50 %ig)

Die Apparatur zur Extraktion des Urans aus Urin besteht aus zwei Teilen: Dem Vorratsgefäß (Tropftrichter mit 2 NS-Schliffen, 1 l Inhalt) und der Austauschersäule (s. Abb. 17), die Austauschersäule ihrerseits aus einem Glasrohr von 8 mm  $\emptyset$  mit einem Dreiweghahn und einem Ablauf- und Überlaufrohr. Bei der Extraktion fließt der Urin durch das TOPO-getränkte Silikagel im Glasrohr und tropft am Überlaufrohr ab. Nach Beendigung der Extraktion wird der Dreiweghahn umgeschaltet, so daß die Säule über das Ablaufrohr gewaschen und eluiert werden kann.

Das Überlaufrohr gestattet einen kontinuierlichen Betrieb auch über Nacht, da die Säule wegen des Überlaufrohres nach einer Entleerung des Vorratsgefäßes nicht leerlaufen kann.

Gekörntes Silikagel (0,6 bis 0,75 mm  $\emptyset$ ) wird mit einer 0,2 M benzolischen Lösung von TOPO (19,3 g TOPO in 250 ml Benzol) überschichtet und

einige Stunden stehengelassen. Die Lösung wird abdekantiert, das Silikagel auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet und in einer Vorratsflasche aufbewahrt.

Die Austauschersäule wird mit TOPO-getränktem Silikagel gefüllt, wie es die Abb.17 zeigt. Ein loser Quarzwollestopfen schließt die Silikagelschicht zum Dreiweghahn hin ab. Am einfachsten füllt man die Säule zuerst mit verdünnter Salpetersäure und gibt dann das Silikagel in kleinen Portionen dazu, bis eine Schichthöhe von 5 cm erreicht ist (ca. 2,5 ml Silikagel = 40 mg TOPO). Ein loser Quarzwollestopfen schließt die Säule nach oben hin ab.

1 000 ml Urin werden mit 200 ml Salpetersäure 4 M oder 62 ml Salpetersäure 12 M 10 Minuten lang aufgekocht, nach dem Abkühlen in das Vorratsgefäß gegeben und das Vorratsgefäß auf die Austauschersäule aufgesetzt. Man läßt den Urin am besten über Nacht mit einer Tropfgeschwindigkeit von 2,5 ml/min. über das TOPO-getränkte Silikagel laufen.

Das Silikagel wird anschließend mit 20 bis 30 ml Salzsäure 3 M gewaschen, bis die über den Ablauf abfließende Säure farblos ist.

Mit Methanol wird das TOPO und das extrahierte Uran herausgelöst, die Lösung vorsichtig auf einem Heizstrahler eingedampft und 20 Minuten bei 1 000 °C geglüht. Der Rückstand wird mit Salpetersäure (12 M) und Wasserstoffsuperoxid (30 %ig) aufgenommen und bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit genau 0,3 ml Schwefelsäure (20 M) aufgenommen und bis zum Entweichen von Schwefeltrioxidnebeln erhitzt.

Die erkaltete Lösung überführt man quantitativ mit 5,0 ml destilliertem Wasser in ein Elektrolysegefäß und neutralisiert sie nach Zusatz von Methylrot als Indikator mit Ammoniumhydroxidlösung (10 M).

Die neutrale Lösung wird mit einem Tropfen Schwefelsäure (3 M) angesäuert und das Uran kathodisch auf einem Stahlplättchen bei 10 V und 0,3 A durch zweistündige Elektrolyse abgeschieden. Die Zelle wird unter Spannung entleert und mit destilliertem Wasser gespült. Das Stahlplättchen mit dem Uran wird nochmals mit destilliertem Wasser gespült, an der Luft getrocknet, beschriftet und zur Messung gebracht.

Nach jeder Analyse sind die benutzten Analysengeräte sorgfältig zu reinigen (wenn nötig mit Komplexon-Lösung).

Die  $\alpha$ -Messung erfolgt mit einem Halbleiterdetektor und einer Meßzeit

von einer Stunde.

Die Nachweisgrenze des Verfahrens ist bei einer chemischen Ausbeute von 40 % und einer Blindzählrate von 15 Imp/Stunde 0,9 pCi U/l 24-h-Urin.

Die Kapazität der Austauschersäule für die Extraktion des Urans mit TOPO (~ 40 mg TOPO) ist bei 100 mg Uran erreicht. Größere Mengen Uran lassen sich dann jedoch wieder mit hinreichender Genauigkeit fluorimetrisch nachweisen, da bei bekannter Isotopenzusammensetzung die Aktivität sich aus der Menge ergibt.

#### 5.2.2.2. Extraktion mit Trioctylamin (TOA)

Nach der Entfernung organischer Bestandteile des Urins durch Veraschung läßt sich Uran aus salzsaurer Lösung mit Trioctylamin (TOA) in Xylol extrahieren. Es wird elektrolytisch auf Stahlplättchen abgeschieden und die  $\alpha$ -Aktivität mit einem Halbleiterdetektor ausgemessen.

Reagenzien:

Salpetersäure (14 M)

Salzsäure (0,1 M)

Salzsäure (2 M)

Salzsäure (4 M)

Salzsäure (6 M)

Trioctylamin

Xylol

Diisopropyläther

Wasserstoffsuperoxid (30 %ig)

Schwefelsäure (konz.)

Schwefelsäure (3 M)

Von dem während 24 Stunden gesammelten Urin werden 500 ml mit 20 ml Salpetersäure (14 M) in Quarzschalen eingedampft und 60 Minuten bei 500°C verascht. Der farblose Rückstand wird mit 50 ml Salzsäure (2 M) quantitativ in einen Schütteltrichter (250 ml) überführt und die Schale mit 50 ml Salzsäure (6 M) nachgespült, so daß die Lösung schließlich 4-molar an Salzsäure ist. Nach Zugabe von 40 ml einer 10 %igen Trioctylaminlösung in Xylol wird der Schütteltrichter 2 Minuten lang ge-



schüttelt und die Phasen nach 15 Minuten getrennt.

Die untere wässrige Phase wird verworfen und die verbleibende organische Phase mit 20 ml Salzsäure (4 M) gewaschen.

Aus dem Xylol überführt man das Uran durch zweimalige Rückextraktion mit je 20 ml Salzsäure (0,1 M) in die wässrige Phase, die organische Phase wird verworfen.

Zur Entfernung von Spuren verbliebenen Lösungsmittels werden 25 ml Diisopropyläther dazugegeben und ohne längeres Schütteln die salzsaure Lösung wieder abgetrennt. In Quarzschalen wird die Lösung zur Trockne eingedampft, mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxid und Salpetersäure oxydiert und erneut eingedampft. Den Rückstand erhitzt man mit 0,3 ml Schwefelsäure (konz.) bis zum Entweichen von Schwefeltrioxidnebeln und überführt ihn mit genau 5 ml H<sub>2</sub>O in das vorbereitete Elektrolysegefäß, worauf 2 Stunden lang elektrolysiert wird.

Die  $\alpha$ -Messung erfolgt mit einem Halbleiterdetektor und einer Meßzeit von 1 Stunde. Bei einer chemischen Ausbeute von 50 % und einem Blindwert von 6 Imp/Stunde ergibt sich eine Nachweisgrenze von 0,3 pCi U/Probe.

## 6. Bestimmung von Plutonium

### 6.1. Eigenschaften des Plutoniums

Plutonium bildet sich durch Neutroneneinfang in U-238 nach der Reaktionskette  ${}_{92}^{238}\text{U} (n, \gamma) {}_{92}^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} {}_{93}^{239}\text{Np} \xrightarrow{\beta^-} {}_{94}^{239}\text{Pu}$ . Auch höhere Isotope wie Pu-240 bis Pu-242, sowie Pu-238 entstehen mit der Zeit in Reaktoren. Auf dieselbe Weise entsteht Plutonium auch in uranhaltigen Mineralien mit Spontanspaltneutronen, Neutronen der Höhenstrahlung bzw. der Reaktion  ${}_{8}^{18}\text{O} (\alpha, n) {}_{11}^{21}\text{Ne}$ . Das Plutoniumvorkommen beträgt nur etwa 1 Atom Pu-239 je  $10^{12}$  Atome U-238; es ist daher äußerst schwierig nachzuweisen<sup>(77)</sup>.

Für Reaktorbrannelemente wird Plutonium in zunehmenden Mengen verarbeitet. Seine hohe Radiotoxizität bringt es mit sich, daß alle Personen, die mit Plutonium umgehen, regelmäßig auf eine eventuelle Plutonium-Inkorporation untersucht werden müssen. Auf Grund der Eigenschaften seiner Kernstrahlung ist es nicht möglich, kleine Plutoniummengen im Körper durch direkte Messung zu bestimmen. Mit Hilfe der

beim Zerfall des Pu-239 emittierten Röntgenstrahlung von 17 keV, deren Häufigkeit allerdings nur 2 % beträgt<sup>(78)(79)</sup>, lassen sich mit einem Body-Counter erst Plutoniummengen bestimmen, die größer als die maximal zulässige Lungenbelastung sind; denn die Halbwertsdicke der 17 keV-Quanten im Gewebe beträgt nur 7 mm<sup>(80)</sup>. Kleine inkorporierte Mengen lassen sich nur indirekt durch Aufarbeitung der Ausscheidungsprodukte und  $\alpha$ -Messung der gewonnenen Plutonium-Meßpräparate feststellen.

Beim Verschlucken von Plutoniumverbindungen werden nur 0,003 % durch den Magen-Darm-Trakt resorbiert<sup>(81)</sup>. Lösliche Plutoniumverbindungen werden durch den Phosphatgehalt der Nahrungsmittel in unlösliches Plutoniumphosphat umgewandelt, so daß ingestiertes Plutonium fast vollständig mit dem Stuhl wieder ausgeschieden wird.

Aus kontaminierten Wunden gelangt lösliches Plutonium (z.B.  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ ) relativ schnell in die Blutbahn und von dort in die Knochen, während unlösliches Plutonium (z.B.  $\text{PuO}_2$ ) längere Zeit in der Wunde verbleibt, nur wenig resorbiert wird und durch eine Exzision entfernt werden kann<sup>(82)(83)</sup>.

Inhalieretes Plutonium lagert sich in der Lunge ab, wobei lösliche Plutoniumverbindungen sehr schnell über die Blutbahn in die Knochen gelangen. Liegen lösliche Plutoniumverbindungen in Form eines Aerosols vor, dann ist die Inhalation mit einer intravenösen Injektion vergleichbar. Ein Teil des in der Lunge abgelagerten unlöslichen Plutoniums wird durch das Flimmerepithel wieder in den Rachen transportiert und verschluckt. Inhalieretes Plutonium kann deshalb auch noch nach einigen Tagen im Stuhl nachgewiesen werden.

In der Lunge verbleibt unlösliches Plutonium mit einer biologischen Halbwertszeit von ca. 200 Tagen<sup>(84)</sup>. Von dort gelangt es entweder über das Blut in die Knochen oder es wird in phagozytierter Form in den Lymphknoten abgelagert. Die biologische Halbwertszeit des Plutoniums im Blut beträgt nur wenige Stunden, im Skelett dagegen ca. 200 Jahre. Wegen der hohen Strahlenempfindlichkeit des Knochenmarks und der langsamen Ausscheidung ist Plutonium sehr radiotoxisch. Die Verweilzeit des Plutoniums im Lymphsystem hängt von der Eigenschaft der betreffenden Verbindung ab. Nähere Angaben sind noch nicht gemacht worden, wahrscheinlich verbleibt Plutonium jedoch sehr lange im Lymphsystem. Im Blut wird es zum großen Teil an Protein gebunden. Das vierwertige

Plutonium bildet Kolloide, so daß es sich auch in der Leber abgelagert, was dort zu Tumoren führen kann<sup>(85)</sup>. Die Verweildauer des Plutoniums in der Leber ist beim Menschen erheblich größer als bei kleinen Versuchstieren<sup>(86)</sup>, was eine zusätzliche, bisher noch nicht sehr beachtete Schädigung dieses Organs<sup>(87)(88)(89)</sup> bedeutet.

In den Knochen fixiertes Plutonium wird im Körper nur mit sehr kleiner Rate und dann über die Niere im Urin ausgeschieden. In welcher Form hierbei Plutonium vorliegt, ist bisher noch ungeklärt. Sicher ist jedoch, daß es durch Chelate schneller dekontaminiert und als Komplex gebunden im Urin ausgeschieden wird. Die Komplexbildung und damit Maskierung des Plutoniums im Urin kann den chemischen Nachweis des Plutoniums im Urin beeinträchtigen<sup>(90)(91)</sup>.

#### 6.1.1. Toxizität des Plutoniums

Wegen der hohen spezifischen Aktivität der Plutonium-Isotope ( $6,1 \cdot 10^{-2} \mu\text{Ci}/\mu\text{g}$  Pu-239) tritt die chemische Toxizität des Plutoniums weit hinter seiner Radiotoxizität zurück, ist jedoch nicht völlig zu vernachlässigen, wie die verschiedene Toxizität der Plutoniumisotope Pu-239 und Pu-238 zeigt. Nach Arbeiten von Ballou<sup>(88)(92)</sup> ist Pu-239 radiotoxischer als Pu-238, obwohl die  $\alpha$ -Energie des Pu-238 mit 5,49 MeV größer ist als die des Pu-239 mit 5,15 MeV. Die Experimente zeigten, daß die Mortalität von Ratten bei Inkorporation gleicher Aktivitäten für die beiden Isotope deutlich verschieden groß ist. Ein Grund könnte sein, daß sich bei gleicher Aktivität die Gewichtsmengen um das 280 fache unterscheiden. Pu-239 scheint wegen seiner größeren Gewichtsmenge zusätzlich chemisch toxisch zu wirken, so daß sich der biologische Effekt verstärkt, ähnlich wie es auch beim U-233 beobachtet wurde<sup>(93)(94)</sup>. Ferner konnte festgestellt werden, daß die Verteilung der Plutoniumisotope Pu-238 und Pu-239 im Körper von der Höhe der Dosis abhängt. Tabelle 5 zeigt die Verteilung 1 Tag nach der Injektion von Pu-238 und Pu-239<sup>(92)</sup> in derselben chemischen Form.

Tabelle 5

	Leber	Femur	Nieren	Milz
Pu-238 ( 4 $\mu$ Ci/kg)	14 %	2,6 %	0,95 %	0,33 %
(78 $\mu$ Ci/kg)	15 %	2,2 %	1,2 %	0,13 %
Pu-239 ( 4 $\mu$ Ci/kg)	14 %	2,3 %	1,1 %	0,17 %
(78 $\mu$ Ci/kg)	32 %	0,8 %	0,7 %	0,70 %

Die auffällige größere Ablagerung des Pu-239 bei höheren Dosen in der Leber und in der Milz läßt sich vielleicht dadurch erklären, daß Plutonium beim physiologischen pH des Bluts sehr leicht Kolloide bildet. Diese Kolloidbildung ist konzentrationsabhängig; es entstehen dabei offenbar Kolloide verschiedener Größe, denn sie unterscheiden sich durch den Grad ihrer Ultrafiltrierbarkeit. Versuche von Lindenbaum<sup>(95)</sup> zeigten, daß diese Kolloide ein von ihrer Größe abhängiges Verteilungsmuster haben. Sie untersuchten 4 durch ihre Ultrafiltrierbarkeit sich unterscheidende Fraktionen auf ihre Verteilung im Körper. Sie fanden, daß große Kolloide bevorzugt in der Leber abgeschieden werden und daß mit zunehmender Ultrafiltrierbarkeit die Ablagerung in den Knochen begünstigt ist. Die stärker toxische Wirkung des Pu-239 läßt sich vielleicht auch dadurch erklären, daß eine zusätzliche Ablagerung in der Leber vorliegt und durch die Retention in der Milz das blutbildende System umfassender geschädigt wird, als dann, wenn allein das Knochenmark betroffen ist.

#### 6.1.2. Kritische Organe

Für inkorporiertes Plutonium sind die Knochen das kritische Organ. Bei der Inhalation unlöslicher Plutoniumverbindungen ist zusätzlich die Lunge als kritisches Organ anzusehen, wobei die pulmonalen Lymphknoten einzubeziehen sind.

Die Leber scheint, obwohl sie von der ICRP noch nicht als kritisches Organ benannt wurde, auf Grund neuerer Untersuchungen stärker betroffen zu sein als bisher angenommen wurde<sup>(86)</sup>.

### 6.1.3. Maximal zulässige Konzentrationen

Die maximal zulässige Körperbelastung (MZKB) an Plutonium wurde durch Vergleiche mit der des Radiums ermittelt. Durch eine Vielzahl von Versuchen an Tieren und Erfahrungen am Menschen ist die maximal zulässige Menge für das Radium bekannt (MZKB Ra-226 : 0,1 µg oder 0,1 µCi/Körper). In Los Alamos wurden 1944 direkte Vergleiche zwischen der Giftigkeit des gut bekannten Radiums und der des zu dieser Zeit noch recht unbekanntes Plutoniums gemacht und als Ergebnis der Wert für die MZKB für Plutonium zu 4,5 µg festgelegt<sup>(96)</sup>. Als sich nach einem Jahr jedoch ergab, daß Plutonium sich mit einem anderen mikroskopischen Verteilungsmuster als Radium im Knochen ablagert, mußte ein Sicherheitsfaktor von 5 berücksichtigt werden. Die MZKB des Plutoniums wurde daher im Jahr 1945 auf 1 µg herabgesetzt. Im Jahr 1949, nach den nun vorliegenden vergleichenden Untersuchungen über chronische Effekte beim Radium und Plutonium mußte sie erneut, und zwar auf 0,1 µg, herabgesetzt werden. Allerdings stellte sich bei Versuchen heraus, daß die Retention von Plutonium im Vergleich zu Radium bei Nagetieren um den Faktor 3 niedriger war und die maximal zulässige Körperbelastung um diesen Faktor erhöht werden konnte. Ein weiterer Umstand, der es zuließ, die maximal zulässige Körperbelastung zu verdoppeln, war die Tatsache, daß die Radonretention beim Menschen im Vergleich zu Nagetieren um diesen Betrag größer war. Durch die USAEC wurde daher 1950 der Wert zu 0,5 µg angenommen und ein Jahr später von der ICRP auf 0,6 µg (= 0,04 µCi) festgelegt. Bei mehreren Treffen der ICRP (1953 und 1959) wurde dieser Wert beibehalten.

Aus dem Wert für die maximal zulässige Körperbelastung können unter Zugrundelegung der Aufnahme rate bei Inhalation und Ingestion die maximal zulässigen Konzentrationen (MAK-Werte) für die Atemluft und das Trinkwasser errechnet werden. Für Pu-239 ergibt sich für die Dauerbelastung (168-h-Woche)

$$6 \cdot 10^{-13} \text{ µCi Pu-239/ml Luft}$$

$$5 \cdot 10^{-5} \text{ µCi Pu-239/ml Wasser.}$$

Die Bedeutung der extrem niedrigen Luftwerte für den Strahlenschutz wird dadurch klar, wenn man bedenkt, daß bereits  $2 \cdot 10^{-12}$  µCi/ml durch 5 Partikel Plutoniummetall von 1 µm Durchmesser oder nur durch

1 Teilchen von 1,6  $\mu\text{m}$  Durchmesser in 1  $\text{m}^3$  Luft gegeben sind<sup>(96)</sup>. Die Problematik einer wirkungsvollen Luftüberwachung auf derart kleine Mengen verstärkt die Notwendigkeit einer Inkorporationskontrolle durch Analyse der Ausscheidungen.

Die "maximal zulässige Konzentration" im Urin ist von der Häufigkeit der Probenahme abhängig. In der Abb.18 ist die zeitliche Abnahme der Ausscheidungsrate bei einmaliger Inkorporation dargestellt, die durch den Ausdruck

$$Y_u = 0,23 \cdot t^{-0,76}$$

beschrieben werden kann ( $Y_u$  = tägliche Urinausscheidungsrate in % der inkorporierten Menge,  $t$  = Zeit in Tagen nach der Inkorporation)<sup>(97)</sup>. Nach 100 Tagen beträgt die Ausscheidungsrate im Urin ca. 0,005 %<sup>(97)</sup> des insgesamt inkorporiert gewesenen Plutoniums, so daß bei einem vierteljährlichen Untersuchungsrythmus ca. 2 pCi Pu/24-h-Urin der maximal zulässigen Menge entsprechen. Bei Berücksichtigung der Abnahme der Ausscheidungsrate mit dem Lebensalter wird auch dieser Wert mit der Zeit kleiner. Für jede Person muß entsprechend der Zeitspanne, in der er mit Plutonium umgegangen ist, eine "persönliche maximal zulässige Konzentration" im Urin berechnet werden. Von Beach et al.<sup>(98)</sup> wurde diese Berechnung vorgenommen. Es wurden zu diesem Zweck bereits Rechenprogramme aufgestellt<sup>(99)(100)</sup>. In der Abb.19 sind die Ergebnisse für den Fall einer einmaligen Aufnahme der maximal zulässigen Menge zur Zeit Null und für den Fall einer ständigen chronischen Aufnahme von Plutonium bis zur derzeitigen halben Körperbelastung dargestellt.

Bei der Inhalation von Plutoniumverbindungen ist es üblich, sich durch Nasen- und Rachenabstriche von dem Ausmaß der Inkorporation ein ungefähres Bild zu machen. Erfahrungsgemäß liegt weniger als 1/10 der maximal zulässigen Lungenbelastung vor, wenn in einem Nasenabstrich weniger als 250 pCi Pu gefunden werden<sup>(101)</sup>.

Die "maximal zulässige Lungenbelastung" wurde bisher nur durch Abschätzung aus dem Verhalten von Plutoniumverbindungen in der Lunge erhalten. Die ICRP hat bisher noch keinen Wert festgelegt. Von verschiedenen Autoren<sup>(102)</sup> wird ein Wert von 16 nCi Pu-239 empfohlen. Nach einer einmaligen Inhalation von unlöslichem Plutonium darf doppelt

so viel inhaliert sein, da im Verlauf weniger Tage etwa 50 % des sich primär in der Lunge befindlichen Plutoniums wieder über den Magen-Darm-Trakt ausgeschieden wird. Dieser Umstand ist für das Erkennen einer Plutoniuminkorporation nicht ohne Bedeutung, da im Falle eines Unfalls eine Bestimmung der in der Lunge abgelagerten Plutoniummenge durch Direktmessung möglich wird.

#### 6.1.4. Nachweismethoden für Plutonium

Es sind zahlreiche Analysenverfahren für Plutonium ausgearbeitet worden; sie beruhen auf folgenden Methoden:

- 1) Kalorimetrisch (103)
- 2) Gravimetrisch (als  $\text{PuO}_2$  aus Oxalat, Hydroxid, Oxinat) (103)
- 3) Oxidimetrisch (auf Grund des Redox-Potentials des Pu) (103)(104)
- 4) Colorimetrisch (mit Arsenazo, Thorin etc.) (63)
- 5) Spektroskopisch (durch Emissionsanregung oder Röntgenfluoreszenz)
- 6) Polarographisch (63)
- 7) Coulometrisch (104)
- 8) Radiochemisch (53)(55)(103)bis(121)

Für den Plutoniumnachweis im Bereich von  $10^{-6}$   $\mu\text{g}$  sind die meisten Verfahren allerdings nicht anwendbar. Ihre Empfindlichkeiten sind für die Inkorporationskontrolle nicht ausreichend. Allein die radiochemischen Verfahren, einschließlich der Aktivierungsanalyse, sind ausreichend empfindlich.

Zur Plutonium-Abtrennung ist die Solventextraktion besonders günstig, da der Extraktionskoeffizient nach dem Nernst'schen Verteilungsgesetz unabhängig von der Konzentration ist und durch die Wahl geeigneter Extraktionsbedingungen die Abtrennung des Plutoniums von der störenden Matrix sehr gut ist. Nach Entfernung der organischen Phase läßt sich unmittelbar ein  $\alpha$ -Meßpräparat gewinnen.

Auch die Abtrennung mit Ionenaustauschern ist eine sehr spezifische Trennmethode, die auch im Bereich kleinster Mengen mit guter Ausbeute eine Plutoniumtrennung gestattet.

Das anfänglich benutzte Analysenverfahren (116) geht von einer Wismutphosphatfällung aus, mit dem das dreiwertige Plutonium direkt aus dem

Urin ausgefällt und dann abzentrifugiert wird. Nach dem Lösen in Salzsäure wird Eisen als Träger zugesetzt, worauf sich eine Eisen-Kupferronatfällung anschließt, wobei das Plutonium mit gefällt wird. Mit Hilfe einer Chloroformextraktion erfolgt dann die Abtrennung des Plutoniums zusammen mit dem Eisen von anderen Spurenelementen. Nachdem das Eisen durch eine Ätherextraktion wieder entfernt ist, kann das dann trägerfrei vorliegende Plutonium elektrolytisch auf Stahlplättchen abgeschieden und gemessen werden.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß mit relativ einfachen Hilfsmitteln eine hinreichend empfindliche Plutoniumanalyse möglich ist. Ein Nachteil ist die geringe chemische Ausbeute der Mitfällung von nur etwa 58 %. Nachteilig ist auch, daß komplexgebundenes Plutonium nicht mitfällt und daß mehrere Arbeitsgänge mit Urin ausgeführt werden müssen, bevor die Analysenlösung geruchsfrei geworden ist. Es sollte daher eine Methode zum Nachweis von Plutonium gefunden werden, die folgende Forderungen erfüllt:

- 1) Hohe chemische Ausbeute auch für komplexgebundenes Plutonium.
- 2) Nachweis von Plutonium im Blut, Stuhl und anderen biologischen Materialien nach ein und demselben Verfahren.
- 3) Arbeitsbedingungen, durch welche die Geruchsbelästigung beim Umgang mit Urin, Stuhl usw. weitgehend eingeschränkt wird.

Das entwickelte Verfahren unterscheidet sich von dem früher benutzten durch die Art der Entfernung der Matrix. Die bei der Analyse störenden Substanzen wie Chelate des komplexgebundenen Plutoniums, Hämoglobin aus dem Blut, nicht verdaute Zellulose, Knorpel, Sehnen, nicht resorbierte Verdauungsprodukte und Mikroorganismen im Stuhl und Zellulose von Nasenabstrichen bestehen alle aus organischem Material und werden beim Veraschen verbrannt<sup>(123)(124)(125)</sup>.

Die Veraschung muß bei Temperaturen unter 500°C ausgeführt werden, da sonst Plutoniumverluste unvermeidlich sind (s. Abb. 20). Bei dieser Temperatur ist jedoch die Verbrennung unvollständig, so daß Schwelprodukte mit einem äußerst penetranten Geruch auftreten. Um das Verfahren der Trockenveraschung dennoch auch in der Nähe benutzter Gebäude anwenden zu können, ist eine Zerstörung der Schwelprodukte bei der Veraschung unerlässlich. Durch katalytische Nachverbrennung der Schwel-



gase mit Luft an Platinkatalysatoren bei 300°C wird dies zufriedenstellend erreicht (s. Abb. 21).

Die veraschten Proben (Urin, Stuhl, Blut, Verbandmüll) werden dann mit geeigneten Methoden so aufgeschlossen, daß die Plutoniumbestimmung für alle Arten von Proben nach demselben Verfahren ausgeführt werden kann.

Plutonium wird von den anorganischen Bestandteilen durch Extraktion des Plutonium-Kupferronatkomplexes mit Chloroform abgetrennt. Als nichtisotoper Träger wird Eisen zugesetzt. Zur trägerfreien Präparierung des Plutoniums wird das Eisen mit Diisopropyläther extrahiert und das Plutonium auf Stahlplättchen elektrolytisch abgeschieden. Das Präparat wird mit einem Halbleiterdetektor gemessen.

## 6.2. Durchführung der Plutoniumbestimmung

Benutzte Reagenzien:

Eisenträgerlösung (5 mg Fe/100 ml als Fe Cl<sub>3</sub>)

Hydroxylaminhydrochloridlösung (5 %ig) (wöchentlich neu ansetzen!)

Kupferronlösung (5 %ig) (wöchentlich neu ansetzen!)

Salzsäure (8,5 M)

Salzsäure (1 M)

Schwefelsäure (konz.)

Schwefelsäure (0,75 M)

Salpetersäure (12 M)

Wasserstoffsuperoxid (30 %ig)

Ammoniumhydroxidlösung (konz.)

Natriumcarbonat wasserfrei

Kaliumcarbonat wasserfrei

Methylrotlösung (20 mg Methylrot in 100 ml Äthanol (50 %ig) lösen)

Diisopropyläther

Chloroform

Octylalkohol

Citronensäure

### 6.2.1. Vorbereitung der Analysenproben

Urinproben werden in Quarzschalen von etwa 1,8 l Inhalt auf Heizstrahlern eingedampft. (Urinproben mit einem spezifischen Gewicht unter 1,010 und einer Menge unter 600 ml stammen nicht von einer 24-h-Sammlung und sind zurückzuweisen. Ausnahmen: pathologische Fälle). Um Verluste durch Überschäumen zu vermeiden, werden einige Tropfen Octylalkohol zugegeben. Wenn die Proben bis fast zur Trockne eingedampft sind, werden sie mit je 10 ml Salpetersäure (12 M) befeuchtet und erneut eingedampft, wobei eine Überhitzung unbedingt zu vermeiden ist. Die Proben werden dann während 45 Minuten bei 500°C verascht. Der noch warme farblose Rückstand wird mit 100 ml Salzsäure (1 M) aufgenommen und nach 6.2.2. weiterverarbeitet.

Stuhlproben werden mit dem Polyäthylenbeutel in Quarzschalen bei 500°C verascht. Der schwach gelblich gefärbte Rückstand wird zweimal mit je 75 ml Salzsäure (1 M) ausgewaschen und der unlösliche Rest mit 2 g Natrium-Kaliumcarbonat in einem Platintiegel 10 Minuten geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird in 100 ml Wasser aufgeschlämmt, filtriert und sulfatfrei gewaschen. Die Carbonate werden in einigen Tropfen Salzsäure (8,5 M) gelöst und mit wenig Wasser ausgewaschen. Die salzsaure Lösung wird mit den Salzsäure-Extrakten vereinigt und nach 6.2.2. weiterverarbeitet.

Blutproben werden in Porzellanschalen mit einigen Tropfen Salpetersäure (12 M) und Wasserstoffsuperoxid (30 %ig) versetzt und vorsichtig bei 500°C verascht. Der gelbgefärbte Rückstand wird in 50 ml Salzsäure (8,5 M) gelöst und das beim späteren Trennverfahren störende Eisen durch eine zweimalige Extraktion mit je 20 ml Diisopropyläther entfernt. Die salzsaure Phase wird bis zur Trockne eingedampft, mit 50 ml Salzsäure (1 M) aufgenommen und nach 6.2.2. weiterverarbeitet.

Mullgaze von Nasen- und Rachenabstrichen wird vom Halter gestreift und in einer Porzellanschale bei 500°C verascht. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Salpetersäure (12 M) und Wasserstoffsuperoxid (30 %ig) oxydiert, zur Trockne eingedampft, mit 50 ml Salzsäure (1 M) aufgenommen und nach 6.2.2. weiterverarbeitet.

### 6.2.2. Gemeinsamer Analysengang

Die salzsaure Lösung der Proben wird quantitativ in einen Schütteltrichter (250 ml) überführt und der pH-Wert mit Salzsäure auf kleiner als 1 eingestellt. Zur Reduktion des Plutoniums in den 3-wertigen Zustand werden 10 ml Hydroxylaminlösung zugegeben und die Lösung unter mehrmaligem Schütteln 15 Minuten stehengelassen und wie folgt weiterverarbeitet:

- (1) 5 ml Eisenchloridlösung (0,25 mg Fe/5 ml) dazugeben, mit 2 ml Kupferronlösung (5 %ig) versetzen und kräftig umschütteln. Den Niederschlag 45 Minuten stehen lassen und alle 15 Minuten intensiv durchschütteln.
- (2) Den Niederschlag zweimal mit je 20 ml Chloroform extrahieren, die organischen Phasen dabei in einem zweiten Schütteltrichter sammeln.
- (3) Die nach (2) verbleibende wässrige Phase erneut wie (1) und (2) behandeln und dann verwerfen.
- (4) Die gesammelten Chloroform-Extrakte viermal mit je 20 ml destilliertem Wasser waschen, Waschwasser verwerfen. Schütteltrichter jeweils gut spülen.
- (5) Den gewaschenen Chloroform-Extrakt (enthält Fe(Pu)-Kupferronat) zweimal mit je 10 ml Salzsäure (8,5 M) versetzen, die salzsauren Lösungen sammeln und die organische Phase verwerfen.
- (6) Aus der salzsauren Lösung das Eisen mit 10 ml Diisopropyläther extrahieren. Die Extraktion solange wiederholen (meist dreimal), bis keine Gelbfärbung des Äthers mehr eintritt. Die organischen Phasen verwerfen.
- (7) Die verbleibende salzsaure Lösung in Quarzschalen vorsichtig bis zur Trockne eindampfen, in einem Muffelofen bei 500°C während 2 Minuten eventuell vorhandene organische Verunreinigungen verglühen.
- (8) Nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salpetersäure (12 M) aufnehmen, erneut eindampfen.
- (9) Den erkalteten Inhalt der Quarzschale mit genau 0,3 ml konzentrierter Schwefelsäure aufnehmen, erhitzen, bis sich Schwefeltrioxid-Nebel bilden, erkalten lassen.

- (10) Die Schwefelsäure quantitativ mit genau 5,0 ml destilliertem Wasser in eine vorbereitete Elektrolysezelle (s. 6.2.3.) überführen.
- (11) Die Lösung in der Elektrolysezelle mit 3 Tropfen Methylrotlösung versetzen und tropfenweise mit konzentrierter Ammoniumhydroxidlösung bis zum Farbumschlag (gelb) neutralisieren. Die Lösung kann dabei vorsichtig mit der Platinelektrode gerührt werden. Mit Schwefelsäure (0,75 M) bis zum Erreichen des roten Farbumschlags neutralisieren und zusätzlich einen Tropfen Schwefelsäure (0,75 M) zugeben.
- (12) Elektrolysezelle an die Stromversorgung anschließen (Minuspole an den Boden der Zelle, Pluspol an die Platinelektrode), bei 10 V und 300 mA 2 Stunden lang elektrolysieren.
- (13) Vor Abschalten des Stroms 1 ml konzentrierte Ammoniumhydroxidlösung in die Elektrolysezelle geben. Nach Abschalten der Elektrolysezelle entleeren, das Stahlplättchen und die Elektrolysezelle sorgfältig mit destilliertem Wasser abspülen. Das Stahlplättchen nach dem Trocknen an der Luft beschriften und zur Messung bringen.
- (14) Sämtliche benutzten Geräte (Quarzschalen, Pipetten, Schütteltrichter, Elektrolysezellen usw.) sind solange als kontaminiert und unbrauchbar zu betrachten, bis das Meßergebnis der Analyse zu erkennen gibt, daß keine erhöhte Plutoniumaktivität in ihnen verarbeitet wurde. Eine Dekontamination der Elektrolysezellen ist evtl. mit Komplexon-Lösung oder Ersatz der Gummidichtungsringe möglich.

### 6.2.3. Elektrolyse

Die Elektrolysezelle besteht aus dem Plexiglaskörper mit einer konisch erweiterten Öffnung und einer abschraubbaren Bodenplatte aus Edelstahl (siehe Abb.22). Mit der Bodenplatte wird von unten ein Stahlplättchen (25 mm  $\varnothing$ ), das als Präparatsträger dient, gegen einen Gummidichtring gepresst.

An die Bodenplatte, mit der das Stahlplättchen leitend verbunden ist, wird der Minuspole einer Gleichspannungsquelle von 10 V angelegt, als

Anode dient ein in die Lösung eintauchender Platinblechstreifen mit einer effektiven Fläche von  $2 \text{ cm}^2$ . Die Stahlkathode hat einen Durchmesser von 13 mm.

Bei einer Stromdichte von  $0,3 \text{ A/cm}^2$  ist die elektrolytische Wasserzerersetzung so stark, daß ein Rühren der Elektrolytlösung entbehrlich wird. Eine quantitative Abscheidung ist nach 2 Stunden erreicht (s. Abb. 23).

Die Elektrolysezelle wird durch ein in der Mitte geteiltes Uhrglas abgedeckt.

#### Reinigung der Stahlplättchen

Die Stahlplättchen aus rostfreiem Stahl für die Elektrolyse (25 mm  $\varnothing$ , 0,3 mm stark) werden mit kochendem Pril-Wasser oder RBS-Lösung 1:10 entfettet und mit destilliertem Wasser gespült. Sie werden danach elektrolytisch gereinigt, indem sie 20 Sekunden mit einer schwefelsauren Citronensäurelösung (200 g Citronensäure + 200 ml Wasser + 57,5 ml konzentrierte Schwefelsäure) anodisch angeätzt werden<sup>(112)</sup>. Es wird dazu eine besondere Elektrolysezelle benutzt, die einen größeren Gummidichtungsring von 16 mm  $\varnothing$  enthält, damit die Reinigung der späteren Elektrolysefläche sichergestellt ist.

Die Elektrolyse erfolgt bei einer Stromdichte von ungefähr  $2 \text{ A/cm}^2$ . Die elektrolytische Wasserzersetzung ist bei dieser Stromstärke recht stürmisch. Die Elektrolysezelle muß daher gut abgedeckt werden, damit keine Säure verspritzt.

Die vorgereinigten Plättchen werden mit destilliertem Wasser abgespült und bis zur Verwendung in destilliertem Wasser aufbewahrt.

#### 6.2.4. Aktivitätsmessung

Die Meßpräparate, auf dem das Plutonium in trägerfreier Form abgeschieden wurde, wurden mit einem  $\alpha$ -empfindlichen Halbleiterdetektor mit einer effektiven Fläche von  $450 \text{ mm}^2$  (24 mm  $\varnothing$ ) gemessen. Der Abstand der Proben zum Detektor ist durch die Konstruktion des Probenwechslers mit ca. 1,2 mm vorgegeben, woraus eine Zählausbeute in Luft von 33 % resultiert. Es wurde eine Meßanordnung benutzt, wie sie die Abb. 24 zeigt. Für die Ermittlung der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens werden folgende Werte verwendet:

- 1) Wirkungsgrad des Detektors: 33 %
- 2) Chemische Ausbeute des Verfahrens:  $80 \% \pm 12 \%$
- 3) Nullrate der Blindproben: 1,0 Imp/100 Minuten
- 4) Dauer der Messungen: 100 Minuten.

Aus den angegebenen Werten errechnet sich als Nachweisgrenze eine Aktivität von 0,1 pCi Pu/Probe.

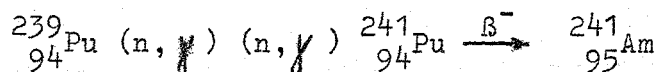
Bei der autoradiographischen Bestimmung wird das Präparat mit einer Kernspuremulsion eine Woche lang in Kontakt gebracht<sup>(119)(127)(128)</sup>. Die Exposition der Kernspurplatten erfolgt zweckmäßigerweise im Kühlschrank bei 10°C. Verwendet wurden NTA-Kernspurplatten (Kodak). Die Platten wurden ausgewertet, indem auf ihnen nach der Entwicklung und Fixierung die Zahl der  $\alpha$ -Spuren unter einem Mikroskop bestimmt wurde. Die Zahl der  $\alpha$ -Spuren ist proportional der Zahl der zerfallenen Plutoniumatome und damit der Aktivität der Probe.

Auf frisch hergestellten Kernspurplatten sind praktisch keine störenden Fremdspuren vorhanden, so daß die Methode der Autoradiographie bei entsprechend langer Exposition der Probe ein äußerst empfindliches Nachweisverfahren darstellt. Begrenzt wird es lediglich durch den Fading-Effekt, d.h. durch die Tatsache, daß bei sehr langer Exposition das latente Bild wieder schwindet. Wie aus der Abb.25 ersichtlich, ist der Schwund bei einer Belichtungszeit von 7 Tagen ca. 8 %, bei 10 Tagen bereits 22 %. Eine Verlängerung der Belichtungszeit bringt somit auch einen wesentlichen Unsicherheitsfaktor. Die Nachweisgrenze des Verfahrens hängt von dem Aufwand ab, den man bei der mikroskopischen Auswertung anstellt. Die Auswertung nur eines Gesichtsfeldes (0,342 mm<sup>2</sup>) aus einer Gesamtfläche von 132,7 mm<sup>2</sup> bei einer einwöchigen Exposition bringt bereits eine Nachweisgrenze von 0,035 pCi. Durch Auswertung größerer Flächen kann das Verfahren beliebig empfindlicher gestaltet werden, z.B. für 1,39 mm<sup>2</sup> Gesichtsfeld bereits 0,01 pCi. Die Voraussetzung für diese Art der Auswertung ist eine gleichmäßige elektrolytische Abscheidung des Plutoniums über die gesamte Fläche, von der man sich durch eine autoradiographische Aufnahme einer Standardprobe vergewissern kann.

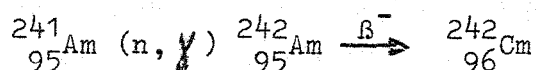
## 7. Bestimmung von Americium, Curium und Californium

### 7.1. Eigenschaften von Americium, Curium und Californium

Die höheren Transurane bilden sich aus Uran oder Plutonium durch sukzessiven Neutroneneinfang im Reaktor oder bei Kernexplosionen (s. Abb. 26). So bildet sich z.B. Am-241 aus Pu-239 nach folgender Reaktionskette



und Cm-242 entsteht durch Neutroneneinfang aus Am-241 nach



Zum Aufbau des Californiums aus Pu-239 sind 13 aufeinanderfolgende Neutroneneinfangprozesse erforderlich, die mit z.T. sehr kleinen Reaktionsquerschnitten ablaufen. Da die zwischenzeitlich entstandenen Kerne durch konkurrierende (n, f)-Reaktionen oder durch Spontanspaltung zum großen Teil gespalten werden, ist die schließlich entstandene Californiummenge gegenüber der ursprünglichen Plutoniummenge sehr gering. Es entstehen z.B. aus 1 g Pu-242 bei einer 18-monatigen Bestrahlung mit einem Neutronenfluß von  $3 \cdot 10^{15} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  nach 30 Tagen Abkühlzeit nur 1 mg Am-243, 168 mg Cm-244...248, 0,046 mg Bk-249, 0,522 mg Cf-251...254, aber 830 mg Spaltprodukte<sup>(130)</sup>.

Die chemischen Eigenschaften der Transplutoniumelemente sind denen der Lanthaniden ähnlich<sup>(131)</sup>. Ihr physiologisches Verhalten ist mit dem des Plutoniums vergleichbar. Sowohl Americium als auch Curium und Californium lagern sich im Körper bevorzugt in den Knochen ab<sup>(132)</sup>. In Tabelle 6 sind die hauptsächlichsten Nuklide der Transuranelemente mit ihrem Verteilungsmuster zusammengestellt, das verständlich wird, wenn man die sehr unterschiedlichen Mengen beachtet, die für die Untersuchungen verwendet werden.

Tabelle 6

	Knochen	Leber	Nieren
Pu-239	90 %	7 %	1 %
Am-241	71 %	7 %	4 %
Cm-244	35 %	16 %	2 %
Cf-252	80 %	-	-

Von Bedeutung für die maximal zulässige Körperbelastung ist bei den höheren Transuranen auch die Häufigkeit des Spontanzerfalls, da die hochenergetischen Spaltfragmente den Körper in weit stärkerem Maße schädigen als  $\alpha$ -Strahlen, so daß die maximal zulässigen Körperbelastungen von spontanspaltenden Transuranen niedriger sind. Die Spaltenergie verteilt sich wie folgt<sup>(2)(133)</sup>:

Kinetische Energie der Spaltfragmente	168 $\pm$ 5 MeV
Energie der prompten $\gamma$ -Strahlung	5 $\pm$ 1
Kinetische Energie der Spaltneutronen	5 $\pm$ 0,5
$\beta$ -Strahlung der Spaltprodukte	7 $\pm$ 1
$\gamma$ -Strahlung der Spaltprodukte	6 $\pm$ 1
Energie der Neutrinos (biologisch unwirksam)	10

so daß je gespaltenem Kern ca. 190 MeV Energie in Form absorbierbarer Strahlung frei werden. Die Schäden, die im kritischen Organ entstehen, sind dementsprechend groß. Kritische Organe sind für Am, Cm und Cf hauptsächlich die Knochen, aber auch Leber, Niere und der Magen-Darm-Trakt, wie aus der folgenden Zusammenstellung nach<sup>(1)(2)</sup> der maximal zulässigen Konzentrationen (Tabelle 7) ersichtlich ist.



Tabelle 7

	Kritisches Organ	max.zul. Körperbelastung μCi	max.zul.Arbeitsplatzkonzentration für die 168-h-Woche	
			Wasser μCi/ml	Luft μCi/ml
Am-241	Ni/Kn	0,05	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-12}$
-242	MDT/Le	0,06	$10^{-3}$	$10^{-8}$
-243	Ni/Kn	0,05	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-12}$
-244	MDT/Kn/Ni	0,2	0,05	$10^{-6}$
Cm-242	MDT/Le	0,05	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-11}$
-243	Kn	0,09	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-12}$
-244	Kn	0,1	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-12}$
-245	Kn	0,04	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-12}$
-246	Kn	0,05	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-12}$
-247	Kn	0,04	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-12}$
-248	Kn	0,005	$4 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-13}$
-249	MDT/Kn	1,0	0,02	$4 \cdot 10^{-6}$
Cf-249	Kn	0,04	$4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-13}$
-250	Kn	0,04	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-12}$
-251	Kn	0,04	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-13}$
-252	MDT/Kn	0,01	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-12}$
-253	MDT/Kn	0,04	$10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-10}$

Kn = Knochen, Ni = Nieren, Le = Leber, MDT = Magen-Darm-Trakt

Die Ausscheidung der Transplutoniumnuklide entspricht der des Plutoniums; als maximal zulässige Konzentration im Urin wird, bis genauere Meßergebnisse vorliegen, die für Plutonium angenommen.

## 7.2. Nachweismethoden

Für den Nachweis von α-Strahlern im Urin, Stuhl, Blut oder anderem biologischen Material werden üblicherweise Verfahren benutzt, die eine chemische Trennung der einzelnen Elemente voneinander zum Ziel haben (134)

(135)(136). Durch geeignete Auswahl der Analyseverfahren ist dies meist gut zu erreichen. Bei der routinemäßigen Inkorporationsüberwachung von Personen, die gleichzeitig mit verschiedenen Nukliden umgehen, kann dies dazu führen, daß mehrere Analysengänge nebeneinander durchgeführt werden müssen, um die Gesamtbelastung zu erfassen.

Zur Bestimmung der Gesamt- $\alpha$ -Aktivität von U, Pu, Am, Cm und Cf wird meist ein Mitfällungsverfahren benutzt, das Uran und alle Transurane zusammen erfaßt<sup>(137)</sup>. Eine chemische Auftrennung wird dabei vermieden, infolgedessen können jedoch auch keine trägerfreien Meßpräparate hergestellt werden. Hierdurch ist die Empfindlichkeit dieses Verfahrens nicht groß genug, um als Routinemethode anwendbar zu sein. Nachteilig ist auch, daß die maximal zulässigen Urinkonzentrationen für Uran und Plutonium um mehr als eine Größenordnung verschieden sind.

Es sollte daher ein Verfahren für eine Gesamt- $\alpha$ -Aktivitätsbestimmung gefunden werden, nach dem nur diejenigen Elemente mit gleicher Radiotoxizität chemisch abgetrennt und gemeinsam bestimmt werden. Demnach sollte Uran von Plutonium getrennt werden. Eine Trennung von Pu, Am, Cm und Cf ist jedoch nicht erforderlich, da deren maximal zulässige Urinkonzentrationen annähernd gleich sind.

Eine Abtrennung dieser Elementgruppe läßt sich unter Zugrundelegung der Plutonium-Extraktionsmethode durchführen. Mit Diäthylhexylphosphat (HDEHP) in Toluol gelöst ist es möglich, Am, Cm, Cf aus einer veraschten Urinprobe abzutrennen<sup>(138)(139)</sup>. Aus der organischen Phase lassen sich Uran und Plutonium rückextrahieren. Nach dem beim Plutonium beschriebenen Verfahren kann das Plutonium vom Uran trägerfrei abgetrennt werden und mit der Lösung, die Am, Cm und Cf enthält, zusammen weiter verarbeitet werden. Die Elektrolyse ergibt ein trägerfreies Meßpräparat dieser Nuklide.

### 7.3. Bestimmung von Americium im Urin

Bei der Abtrennung von Americium mit HDEHP stören Calciumionen die Bestimmung, da sie ebenfalls extrahiert werden und bei der Elektrolyse eine quantitative Abscheidung des Americiums verhindern.

Im 24-Stunden-Urin sind ca. 0,75 g  $\text{CaCl}_2$  enthalten. Wie es Versuche mit

verschiedenen Ca-Konzentrationen zeigten, erniedrigt bereits eine Menge von 0,25 g  $\text{CaCl}_2$  die Elektrolyseausbeute für Am auf 10 % (s. Abb. 27), so daß eine Bestimmung des Am im Urin nicht möglich ist.

Um Americium selektiv zu trennen, wurde die pH-Abhängigkeit der Ca-Extraktion mit HDEHP untersucht. Die Extraktionskurve wurde mit Hilfe eines Flüssigszintillationszählers und Ca-45 als radioaktivem Indikator radiochemisch bestimmt. Die Extraktionsausbeute in Abhängigkeit vom pH zeigt die Abb. 28. Bei pH 2,5 ist die Extraktion von Calcium nahezu quantitativ, während Americium erst bei einem pH-Wert von 2,0 quantitativ extrahiert wird. Eine Ca-freie Extraktion ist erst bei pH-Werten unterhalb pH 1,4 möglich, bei denen die Ausbeute für die Am-Extraktion jedoch zu niedrig ist. Eine optimale Extraktion sollte theoretisch bei pH 1,7 möglich sein, da dann die Am-Extraktion quantitativ, die Ca-Extraktion nur ca. 20 % ist. In der Praxis zeigte es sich jedoch, daß dies durch die wechselnde und nicht bekannte Zusammensetzung der Urinasche nicht durchführbar ist. Es wurden deshalb mehrere Extraktionsschritte durchgeführt:

- 1) Beim pH = 2,5 wird das Am mit Sicherheit quantitativ, das Ca jedoch nur zu ca. 80 % extrahiert. Störende Substanzen beeinflussen diesen Extraktionsschritt nicht.
- 2) Das mitextrahierte Ca ist durch eine schwefelsaure Lösung mit einem pH = 1,5 fast vollständig rückextrahierbar, ohne daß nennenswerte Am-Verluste auftreten. Die Ausbeute an Am beträgt bei diesem pH-Wert noch ca. 90 %.

Versuche mit Modellurin, der den normalen Ca-Gehalt hat, zeigen nach diesem Verfahren ein Ausbeutemaximum bei pH = 2,5 (s. Abb. 29). Die Abnahme der Ausbeute oberhalb pH 2,5 ist dadurch erklärbar, daß der Rückextraktionsschritt, der in einem Waschen der Lösung ohne längeres Schütteln besteht, bei größeren Ca-Konzentrationen nicht quantitativ ist.

Benutzte Chemikalien:

- Di(-äthyl-hexyl)-phosphat (HDEHP) (20 %ig in Toluol)
- Schwefelsäure (konz.)
- Schwefelsäure (0,07 M)
- Schwefelsäure (0,3 M)
- Schwefelsäure (0,75 M)

Salzsäure (9 M)

Salzsäure (0,1 M)

Diisopropyläther

Ammoniumhydroxidlösung (10 M)

Methylrotlösung (20 mg/100 ml Äthanol 50 %ig)

Wasserstoffsuperoxid (30 %ig)

Vom 24-h-Urin werden 500 ml in Quarzschalen eingedampft und bei 500°C verascht. Der weiße Rückstand wird mit 100 ml Schwefelsäure (0,3 M) aufgenommen und mit Ammoniumhydroxidlösung auf pH = 2,5 eingestellt.

In einem Schütteltrichter wird die Lösung mit 30 ml einer HDEHP-Lösung in Toluol 1 bis 2 Minuten geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase nochmals mit HDEHP extrahiert und dann verworfen. Die verbleibende organische Phase wird 3 mal mit je 30 ml Schwefelsäure (0,07 M oder pH = 1,5) gewaschen, das Waschwasser wird verworfen. Aus der organischen Phase wird das Americium durch 30 ml Salzsäure (9 M) in die wässrige Phase zurückextrahiert und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird nochmals mit 20 ml Salzsäure (9 M) extrahiert, die wässrigen Phasen werden vereint, die organische Phase wird für weitere Extraktionen gesammelt und gereinigt. Die salzsaure Phase wird 2 mal mit 30 ml Diisopropyläther gewaschen, um das Eisen zu entfernen, eingedampft und wie beim Plutonium beschrieben 2 h lang elektrolysiert.

Die chemische Ausbeute des Verfahrens beträgt 74 %, die Meßdauer 100 Minuten. Bei einer Nullrate von 0,02 Ipm ergibt sich eine Nachweisgrenze von 0,2 pCi Am/Probe.

#### 7.4. Bestimmung von Curium im Urin

Bei der Extraktion des Curiums können anorganische Bestandteile des Urins stören. Es wurden daher diejenigen Salze des Modellurins<sup>(110)</sup> auf ihre Einwirkung auf die HDEHP-Extraktion untersucht, die nach der Veraschung eines Tagesurins bei 500°C noch vorhanden sind und zwar:

NaCl	10 g
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4 g
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,75 g
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,7 g
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	2,4 g

Als störend hat sich (wie beim Americium bereits beschrieben) nur das  $\text{CaCl}_2$  gezeigt, das bei pH 2,5 zu 80 % mitextrahiert wird.

Die Abhängigkeit der Extraktionsausbeute des Curiums vom pH-Wert zeigt die Abb.28. Bei pH 1,4 ist eine quantitative Extraktion des Curiums möglich, so daß das Ca des Urins nicht so störend in Erscheinung tritt wie beim Americium.

Wie bei 7.3. wird der Urin eingedampft, verascht und mit Schwefelsäure aufgenommen. Im Gegensatz zum Americium wird die Lösung mit Ammoniumhydroxid auf pH 2,0 (statt 2,5) eingestellt und mit HDEHP extrahiert. Die organische Phase wird 2 mal mit Schwefelsäure (0,07 M oder pH 1,5) gewaschen. Aus der organischen Phase wird das Cm durch Salzsäure (9 M) rückextrahiert, indem es insgesamt mit 50 ml Salzsäure (9 M) geschüttelt wird. Die organische Phase wird gesammelt und zur weiteren Verarbeitung aufbereitet. Die salzsaure Phase wird nach der Eisenextraktion eingedampft und wie beim Plutonium beschrieben aufgearbeitet.

Bei einer Meßzeit von 100 Minuten, einem Blindwert von 0,02 Ipm und einer chemischen Ausbeute von 80 % ergibt sich eine Nachweisgrenze von 0,2 pCi Cm.

#### 7.5. Bestimmung von Californium im Urin

In der Abb.28 ist die Abhängigkeit der Extraktionsausbeute des Cf vom pH-Wert einer schwefelsauren Lösung dargestellt. Bei pH 1,4 ist die Extraktion des Californiums bereits quantitativ, so daß in diesem Fall das Ca des Urins nicht wesentlich stört. Die Aufarbeitung des Urins kann somit wie bei Americium beschrieben erfolgen. Die mit Schwefelsäure aufgenommene Urinasche wird mit Ammoniumhydroxid auf pH 1,4 eingestellt und mit HDEHP extrahiert.

Die Ausbeute des Verfahrens liegt bei 95 %. Die Nachweisgrenze beträgt deshalb wie beim Cm etwa 0,2 pCi Cf.

7.6. Bestimmung der Gesamt- $\alpha$ -Aktivität im Urin

Unter Gesamt- $\alpha$ -Aktivität soll im folgenden die  $\alpha$ -Aktivität der Isotope des Urans, Plutoniums, Americiums, Curiums und Californiums verstanden werden, die für eine Inkorporationsüberwachung von besonderem Interesse sind.

Als Trennverfahren wurde die Gesamtextraktion mit HDEHP untersucht.

Uran und Plutonium zeigen bei einer HDEHP-Extraktion ein anderes Verhalten. Ihre Extraktion ist zwar in schwefelsaurer Lösung leicht durchführbar, eine Rückextraktion des Plutoniums dagegen ist nicht ohne weiteres möglich. Verschiedene sonst gebräuchliche Rückextraktionsmittel wurden auf ihre Verwendbarkeit untersucht. Da sie sich jedoch alle als unbrauchbar erwiesen, wurde versucht, durch Wertigkeitsänderung des Plutoniums eine Rückextraktion zu erreichen. Auch dies blieb ohne Erfolg. Eine Rückextraktion der Transurane ist jedoch mit Ammoniumcarbonat (4 M) nahezu quantitativ, und zwar nicht nur für Uran und Plutonium, sondern auch für Americium, Curium und Californium.

Aus schwefelsaurer Lösung werden Uran, Plutonium, Americium, Curium und Californium mit HDEHP extrahiert. Eine Abtrennung des Am, Cm und Cf ist durch Rückextraktion mit Salzsäure (9 M) möglich. U und Pu verbleiben in der organischen Phase und werden mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (4 M) zurückextrahiert. Die Trennung des Pu vom U erfolgt mit Hilfe einer Kupferronatextraktion des Pu. Das Plutonium kann mit dem Americium, Curium und Californium dann gemeinsam elektrolysiert und gemessen werden. Das Uran wird mit Hilfe einer Trioctylamin- (TOA-)Extraktion abgetrennt und die Aktivität getrennt gemessen. Das Aufarbeitungsschema des Verfahrens sieht somit folgendermaßen aus:

U	Pu	Am	Cm	Cf	
xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	1) Extraktion mit HDEHP
		xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	2) Rückextraktion mit HCl
xxxxxxx	xxxxxxx				3) Rückextraktion mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
	xxxxxxx				4) Kupferronatextraktion
	////	////	////	////	5) gemeinsame Elektrolyse v.2)+4)
////					6) TOA-Extraktion und Elektrolyse des Rückstands von 3)

Der Schritt 5) des Analysenverfahrens (die gemeinsame Analyse der Transurane) wurde genauer untersucht, da anzunehmen ist, daß die Abscheidung der einzelnen Transurane auf Grund ihrer verschiedenen Abscheidungspotentiale nacheinander erfolgt. Aus der Literatur<sup>(140)</sup> ist bekannt, daß dies sogar zur präparativen Trennung von Cm und Am benutzt wurde.

Es wurden die Transurane einzeln und im Gemisch verschieden lange aus  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltiger Lösung elektrolysiert. Die Ausbeutezunahme mit der Zeit ist in der Abbildung 30 dargestellt.

Die einzelnen Nuklide wurden mit Hilfe eines Halbleiterdetektors durch  $\alpha$ -Spektrometrie im Vakuum ermittelt. Das Energieauflösungsvermögen der Meßanordnung, die aus einem Oberflächengrenzschichtzähler mit einer empfindlichen Zählfläche von ca.  $450 \text{ mm}^2$  und einem 100-Kanalanalysator besteht, beträgt ca. 300 keV, so daß die meßtechnische Trennung der Nuklide U-233, Pu-239, Am-241, Cm-244 und Cf-252 durch  $\alpha$ -Spektroskopie gut möglich ist. Durch die Größe des Detektors ist die Zählausbeute mit 28 % ausreichend hoch, um auch geringe Aktivitäten gut messen zu können. In der Abb.31 sind die  $\alpha$ -Spektren der benutzten Nuklide dargestellt.

Bei der Elektrolyse der Transurane werden alle Transurane und auch das Californium nach 4 Stunden quantitativ abgeschieden.

Von dem 24-Stunden-Urin werden 500 ml eingedampft und bei  $500^\circ\text{C}$  verascht. Der weiße Rückstand wird mit 100 ml Schwefelsäure (0,3 M) aufgenommen, die Lösung mit Ammoniumhydroxid (konz.) auf pH 2,5 eingestellt (pH-Meter) und in Schütteltrichter überführt. Die Lösung wird 2 mal mit 30 ml einer 20 %igen HDEHP-Lösung in Toluol extrahiert und die wässrige Phase verworfen.

Durch 2 maliges Waschen mit Schwefelsäure (0,07 M oder pH 1,5) wird das Ca aus der organischen Phase entfernt.

Aus der organischen Phase wird durch Zugabe von 2 mal 30 ml Salzsäure (9 M) das Am, Cm und Cf in die wässrige Phase zurückextrahiert. Nach einer Äther-Extraktion zur Entfernung von Eisenspuren mit 20 ml Diisopropyläther wird die salzsaure Phase eingedampft.

Die verbliebene organische Phase enthält das Uran und Plutonium. Sie wird mit Wasser bis zum pH Wert von 1 bis 2 gewaschen, mit 40 ml  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (4 M) versetzt und zur Rückextraktion des U und Pu kräftig

geschüttelt. Die Rückextraktion wird mit 20 ml  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  nochmals wiederholt und die carbonathaltigen Phasen vereinigt. Die organische Phase wird zur Weiterverwendung gesammelt und gereinigt.

Die wässrige ammoniumcarbonathaltige Phase wird eingedampft, mit Salzsäure (0,1 M) aufgenommen und auf einen pH Wert kleiner als 1 eingestellt. Nach der Reduktion mit 10 ml einer 5 %igen Hydroxylaminlösung wird das Pu durch Zugabe von 5 ml einer Eisenchloridlösung (0,25 mg Fe/5 ml) und 2 ml einer 5 %igen Kupferronlösung als Eisen-Plutonium-Kupferronat gefällt. Der kaum sichtbare Niederschlag wird 2 mal mit je 20 ml Chloroform extrahiert, die wässrige Phase abgetrennt und die Fällung und Extraktion nochmals wiederholt. Die wässrige Phase enthält das Uran, welches gesondert weiterverarbeitet wird.

Die organischen Phasen werden vereinigt, 2 mal mit je 10 ml Salzsäure (8 M) versetzt und kräftig geschüttelt. Die salzsauren Lösungen werden zur Entfernung des zugesetzten Eisens solange mit je 10 ml Diisopropyläther gewaschen, bis keine Gelbfärbung mehr auftritt.

Die wässrige Phase enthält das Plutonium. Sie wird mit der wässrigen Phase der HDEHP-Extraktion, die das Am, Cm und Cf enthält, vereinigt und 4 Stunden lang elektrolysiert.

In den Fällen, bei denen eine Plutonium-Inkorporationskontrolle im Vordergrund steht und andere Transurane zusätzlich nachgewiesen werden sollen, empfiehlt es sich, den Trennungsgang wie folgt umzustellen:

U	Pu	Am	Cm	Cf
	xxxxxxx			
	//////			
xxxxxxx		xxxxxxxx	xxxxxxxx	xxxxxxx
		xxxxxxxx	xxxxxxxx	xxxxxxx
//////				
		//////	//////	//////

- 1) Kupferronextraktion des Pu
- 2) Elektrolyse von 1)
- 3) HDEHP-Extraktion des Rückst.von 1)
- 4) Rückextraktion mit HCl
- 5)  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Rückextr.u.Elektrolyse
- 6) Elektrolyse von 4)



## 8. Zusammenfassung

Für Tritium, Kohlenstoff-14, Polonium, Uran, Plutonium, Americium, Curium und Californium wurden radiochemische Analysenverfahren entwickelt und erprobt, mit denen es möglich ist, sehr kleine Aktivitäten dieser Radionuklide im Urin, Stuhl, Blut oder in der Ausatemluft zu bestimmen. Dabei wurde besonderer Wert auf äußerste Empfindlichkeit gelegt, um bereits kleinste Inkorporationen in den Ausscheidungen erkennen zu können. Unter Berücksichtigung der chemisch-physiologischen Eigenschaften der Elemente wurden die maximal zulässigen Konzentrationen in den Ausscheidungen für die einzelnen Nuklide abgeschätzt und die Verfahren so ausgearbeitet, daß die Forderung, mindestens 10 % der maximal zulässigen Körperbelastung bestimmen zu können, für jedes Nuklid erfüllt wird.

Zur Auswertung der Tritiumurinmessungen wurde eine Rechenanweisung aufgestellt, mit der die Meßwerte in Bestrahlungsdosen umgerechnet werden können.

Zur Gesamtbestimmung der  $\alpha$ -Aktivität wurde ein Analysenverfahren entwickelt, mit dem eine Auftrennung unter dem Gesichtspunkt radiotoxikologischer Wirkung möglich ist.

9. Literatur

1. anonym Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, (ICRP Publication 2), Report of Committee II (1959), Pergamon Press London (1960)
2. anonym Recommendations of the International Commission on Radiological Protection (ICRP Publication 6) Pergamon Press 1964
3. F.P.Cowan, J.V.Nehemias Nucleonics 7 No5 (50) 39
4. K.Haberer Kerntechnik 7 (65) 49
5. W.Seelmann-Eggebert, E.Pfennig Nuklidkarte, herausgegeben vom Bundesminister für wissenschaftliche Forschung, 3. Auflage (68) im Druck
6. L.Bramati Seminaire sur la protection contre les dangers du tritium, Le Vesinet, 16.-18.4.64, 28-33
7. E.Dietrich, A.L.König Atompraxis 13 (67) 454
8. J.W.Ray, R.O.Woofon, R.H.Barnes BMI-1787 (1966)
9. H.Brunner Seminaire sur la protection contre les dangers du tritium, Le Vesinet, 16.-18.4.64, 10
10. R.M.Fry AERE HP/M 137 (1958)
11. anonym Health Physics 9 (63) 565-68
12. E.A.Pinson, W.H.Langham J.Appl.Physiol. 10 (57) 108
13. D.I.Sakutinski et al. Radiobiologiya 5 (65) 318
14. V.P.Bond, L.E.Feinendegen Health Physics 12 (66) 1007-1020
15. F.Suter EIR 121, 1967 (s.a.Atompraxis 13 (67) 180-85)
16. D.O.Coffin Health Physics 13 (67) 1083
17. R.V.Osborne Health Physics 12 (66) 1527
18. H.L.Butler DP-831 (1962) 38
19. K.F.Wylie, W.A.Bigler, G.R.Grove Health Physics 9 (63) 911-914
20. H.L.Butler, J.H.Leroy Health Physics 11 (65) 283-85

21. W.C.Reinig, S.M.Sanders DP-MS-66-77
22. W.Seelentag Private Mitteilung
23. C.G.Bell, F.N.Hayes (Ed.) Liquid Scintillation Counting, Pergamon Press (1958)
24. M.Wenzel, P.Schulze Tritium Markierung. Darstellung, Messung und Anwendung nach Wilzbach markierter Verbindungen, De Gruyter 1962
25. R.Maushart Glas- und Instrumententechnik 11 (67), 845
26. H.Koch, M.Rösseler, D.Plötner u.a. Isotopenpraxis 2 (66) 64
27. H.L.Schmidt Atompraxis 9 (63) 349-56
28. P.Daruschy Atompraxis 12 (66) 301
29. H.Langer, H.K.Bothe Kernenergie 7 (64) 546
30. R.V.Osborne AECL-2700 (1967)
31. U.Feine Atompraxis 9 (63) 357-58
32. A.Narath, D.Gundlach Angewandte Chemie 72 (60) 707
33. G.A.Boyd Autoradiography in Biology and Medicine, Academic Press, NY, 1955
34. K.Becker Atompraxis 7 (61) 358
35. F.E.Butler Assessment of tritium in production workers, STI/PUB/84 (1964) 431-42
36. R.F.Schwab Atompraxis 12 (66) 450
37. G.Kainz, E.Wachberger Mikrochimica Acta 1966, 1032
38. versch.Autoren Symposium on the detection and use of tritium in the physical and biological science, IAEA, Konf.Nr.63, Wien 3.-10.5.61
39. M.Schneider Einführung in die Physiologie des Menschen, Springer Verlag 1964 (15. Auflage)
40. E.Lax, C.Synowietz (Ed.) Taschenbuch f.Chemiker u.Physiker, Springer 1967 3.Aufl.,1.Bd.

41. F.Hercik, H.Jammet Safe Handling of Radioisotopes, Medical Addendum, STI/PUB/11 (1960) Safety Series No.3, IAEA (s.a.Schriftenreihe des Bundesministers für wissenschaftliche Forschung, Strahlenschutz Heft 24, Gersbach u.Sohn, München, 1963)
42. P.Karlson Kurzes Lehrbuch der Biochemie, Thieme Verlag Stuttgart 1964 (4. Aufl.)
43. F.Leuthardt Lehrbuch der Physiologischen Chemie, Walter de Gruyter Berlin 1963 (15.Aufl.)
44. H.M.Rauen Biochemisches Taschenbuch, Springer Verlag 1964 (2. Auflage)
45. J.M.Passmann, N.S.Radin, J.A.D.Cooper Anal. Chem. 28 (56) 484-86
46. F.Kalberer, J.Rutschmann Helv.Chim.Acta 44 (61) 1956-66
47. G.Kainz, E.Wachberger Z.anal. Chemie 222 (66) 10
48. F.Baumgärtner Kerntechnik 3 (61) 356-369
49. J.N.Stannard, G.W.Casarett (Ed.) Metabolism and biological effects of an  $\alpha$ -particle emitter, Po-210, Radiation Research, Suppl.5 (1964)
50. R.L.Blanchard Health Physics 13 (67) 625
51. K.W.Bagnall Chemistry of the rare radioelements Po-Ac, Butterworth 1957
52. I.M.Kolthoff (Ed.) Treatise on analytical chemistry, part II. Interscience Publ.(1964) NY.
53. J.H.Harley (Ed.) NYO-4700 2. Aufl. 1967
54. M. Abe, S.Abe Health Physics 14 (68) 373-375
55. anonym Methods of radiochemical analysis, WHO, Genf 1966
56. D.C.Stewart, H.A.Elison Progress in nuclear energy. Series 9. Analytical chemistry, Vol.6, Pergamon Press (1966)
57. W.F.Neumann in C.Voegtlin, H.C.Hodge, Pharmacology and Toxicology of Uranium Compounds, S.2241, McGraw-Hill (1949) New York
58. S.Jackson IAEA Conf. STI/PUB/84 (Vol.II) p.549

59. A.L.Dounce, T.H.Lan in C.Voegtlin, H.C.Hodge,  
Pharmacology and Toxicology of Uranium  
Compounds, S.759, McGraw-Hill (1949)  
New York
60. H.C.Hodge in C.Voegtlin, H.C.Hodge,  
Pharmacology and Toxicology of Uranium  
Compounds, S.15, McGraw-Hill (1949)  
New York
61. V.A.Sanotskii et al. Rad. Health and Safety in Mining and  
Milling of Nuclear Material, IAEA Wien  
Symp. 26.-31.8.63, S.275-289 (Übers.  
CEA-tr-R-1509)
62. S.Jackson AHSB (RP) R 15
63. O.G.Koch, G.A.Koch-Dedic Handbuch der Spurenanalyse, Springer  
Verlag, Berlin (1964)
64. anonym PG Report 57 (5) (1960)
65. J.Sommer Chem.Technik 15 (63) 38-41
66. E.Strambi, C.Testa Energia Nucl. 12 (65) 378-82
67. C.A.Horton Anal.Chem. 30 (58) 1779-84
68. T.M.Beasley Health Physics 11 (65) 1059-65
69. L.A.Currie, G.M.France III., Health Physics 10 (64) 751-55  
P.A.Mullen
70. T.C.Witson, T.Kwasnoski TID - 16090 (1962)
71. C.Testa, G.Masi Minerva Nucl. 9 (65) 22-25
72. A.L.Boni Health Physics 2 (60) 288-90
73. W.C.Dietrich TID - 7616
74. S.Amiel Analyt.Chem. 34 (62) 13, 1683-1692
75. W.H.Davies, R.F.Coleman AWRE O - 88/64
76. H.H.Kramer, V.J.Molinski, Health Physics 13 (67) 27-30  
H.W.Naas
77. C.A.Levine, G.T.Seaborg J.Amer.chem.Soc. 73 (51) 3278
78. R.J.Cloutier, E.E.Watson Health Physics 13 (67) 811-813
79. J.E.Cline Nuclear Physics A 106 (68) 481-496
80. G.R.Tyler Health Physics 12 (66) 509

81. W.H.Langham IAEA Conf. STI/PUB/84 Vol.II,S.565-582
82. E.A.Putzier et al. RFP-446
83. S.V.Guzak RFP-453 (1964)
84. I.C.Nelson BNWL-SA-1247 (1967)
85. G.N.Taylor COO-119-235, S.71-75
86. R.C.Thompson Symp. on Diagnosis and Treatment of Deposited Radionuclides, Richland (Wash.) 1967
87. Y.A.Belyayev Plutonii-239 / FTD-TT-63-559 (1963) S.58-69
88. J.E.Ballou, W.J.Clarke, J.L.Palotay, G.S.Vogt HW-80500 (1963) S.67-69
89. B.J.Stover, D.R.Atherton, W.F.Bruenger, u.a. Health Physics 14 (68) 193
90. A.G.Low-Beer, H.G.Parker Health Physics 11 (65) 61-62
91. N.Valentin Health Physics 12 (66) 1633-34
92. J.E.Ballou, R.C.Thompson, W.J.Clarke, J.L.Palotay Health Physics 13 (67) 1087-92
93. M.P.Finkel Radiology 67 (56) 665
94. M.P.Finkel Rad.Res. Supply I (1959) 265
95. A.Lindenbaum, M.W.Rosenthal, M.Smoler ANL-7278 (1966) S.170-172
96. B.A.J.Lister AERE-L 151
97. W.H.Langham Health Physics 2 (59) 172-185
98. S.A.Beach, G.W.Dolphin, K.P.Duncan, H.J.Dunster AHSB (RP) R 68 (1966), (s.a.Health Physics 12 (66) 1671 und KFK-tr-227 (1966))
99. J.N.P.Lawrence Health Physics 8 (62) 61-66
100. W.R.Wood, W.E.Sheehan 12th Annual Bio-Assay and Analytical Chemistry Meeting, Gatlinburg Oct 13-14 (66) 134-45
101. N.Valentin BLG 371 1966
102. J.R.Mann Health Physics 13 (67) 877
103. G.H.Coleman NAS-NS-3058 (1965)

104. A.v.Baeckmann, E.Mainka,  
L.Lindner AED-Conf.1966-306-12
105. J.Ulstrup Atomic Energy Review 4 (66) 3-82
106. J.J.Katz, G.T.Seaborg The Chemistry of the Actinide Elements,  
Wiley u. Sons N.Y. 1957
107. J.Kooi, U.Hollstein Health Physics 8 (62) 41-48
108. U.Hollstein, A.H.M.Hoogma  
und J.Kooi Health Physics 8 (62) 49-59
109. F.J.Sandalls, A.Morgan AERE-R 4391 (1964)
110. J.Sommer Diss. Dresden 1962
111. N.Valentin, C.Weyers,  
R.Boulenger BLG 353 (1965)
112. E.E.Campbell, W.D.Moss Health Physics 11 (65) 737-42
113. F.W.Bruenger, B.J.Stover,  
D.R.Atherton Anal.Chem. 35 (63) 1671-73
114. C.Testa RT/PROT (67) 3
115. N.Valentin, C.Weyers,  
J.Luysterborg Health Physics 12 (66) 577-578
116. B.Heinrich Direct Information, Atompraxis No.II  
1965 S.16
117. O.Demine EUR 2508e (1965)
118. W.E.Sheehan, W.R.Wood,  
H.W.Kirby TID-7696 1964
119. L.C.Schwendiman,  
J.W.Healy Nucleonics 16, 6 (58) 78-82
120. H.Jacobs Jül-312-ST 1965
121. J.Sommer Kernenergie 2 (64) 257-63
122. J.F.Cameron AED-Conf.1965-158-15
123. E.Maxwell, R.Fryxell,  
W.H.Langham J.Biol.Chem. 172 (48) 185-90
124. M.E.D. Bains AEEW - R 292 (1963)
125. N.Valentin, C.Weyers,  
J.Luysterborg BLG-408 (1966)
126. M.L.Milligan et al. LASL LA-1858 (1958) 155-171

127. W.D.Moss, E.E.Campbell LA-DC-7483 (1965)
128. H.L.Butler, W.F.Splichal Health Physics 12 (66) 1627-30
129. W.Seelmann-Eggebert Segunda Conferencia Interamericana de Radiochimica, Mexico, 22.-25.4.68
130. C.Keller Atompraxis 12 (66) 13 (s.a.KFK 414)
131. K.W.Bagnall Sci.Progr. 52 (64) 66-83
132. anonym Health Physics 3 (59) 236-319
133. anonym UCRL-9036 (1960)
134. F.E.Butler Anal.Chem. 37 (65) 340-42
135. M.H.Campbell Anal.Chem. 36 (64) 2065-67
136. A. de G.Low-Beer, T.L.Story,Jr. DP 831 58-63
137. F.E.Butler DP-MS-2 (1967) (s.a.Health Physics 15 (68) 19-24)
138. T.Ishimori et al. JAERI 1062 (1964)
139. F.Moore Anal.Chem. 30 (58)
140. V.B.Dedor, V.N.Kosyakov Atomic Energy 7 (56) 369



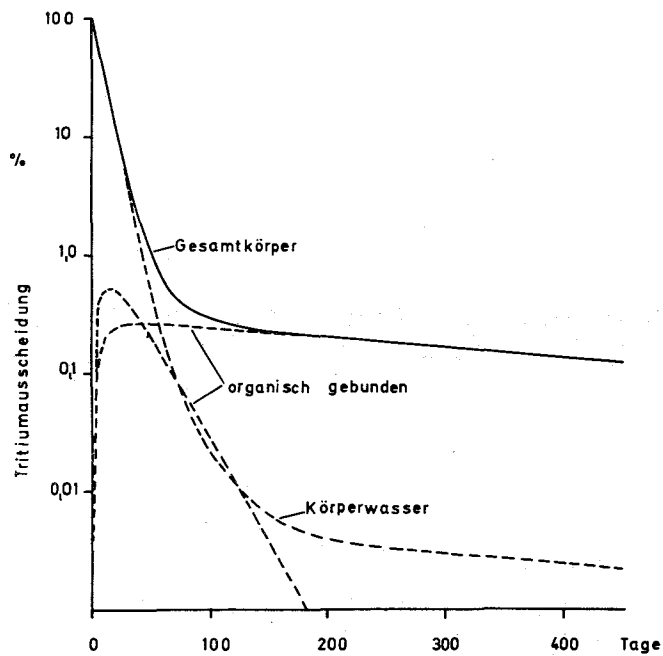


Abb.1 Abhängigkeit der Tritiumausscheidung von der Zeit (nach<sup>(21)</sup>)

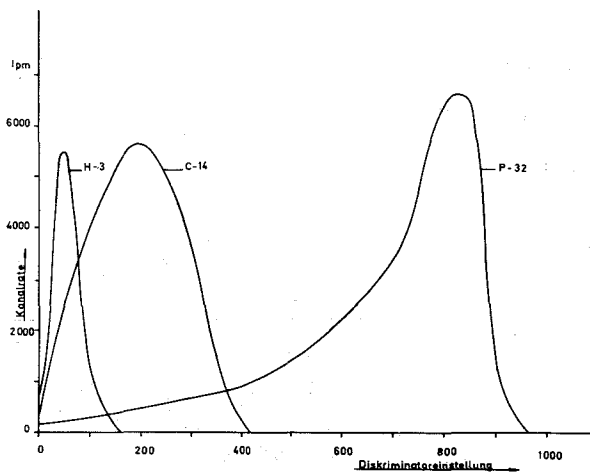


Abb.2 Impulshöhenspektren im Flüssigszintillationspektrometer

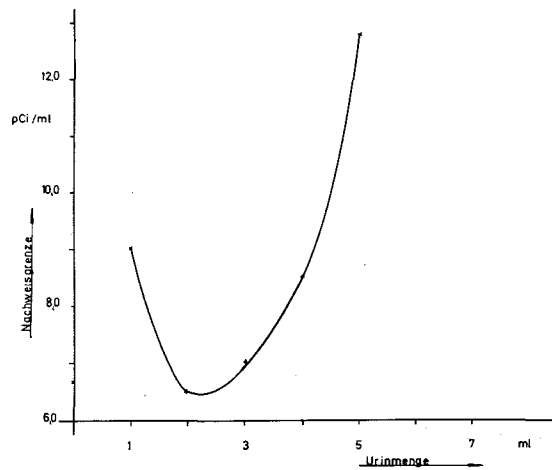


Abb.3 Abhängigkeit der Nachweisgrenze für Tritium von der Urinmenge

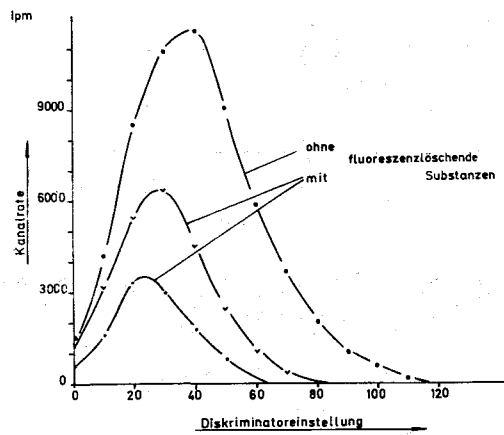


Abb.4 Verschiebung des Tritium-Impulshöhenspektrums im Urin durch fluoreszenzlöschende Substanzen

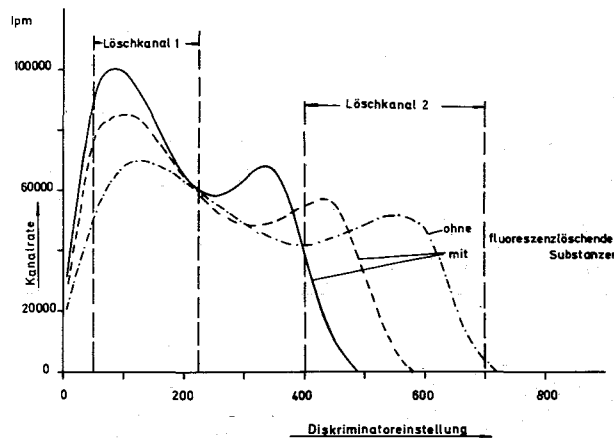


Abb.5 Verschiebung des Impulshöhenspektrums einer äußeren Cs-137-Strahlung durch fluoreszenzlöschende Substanzen

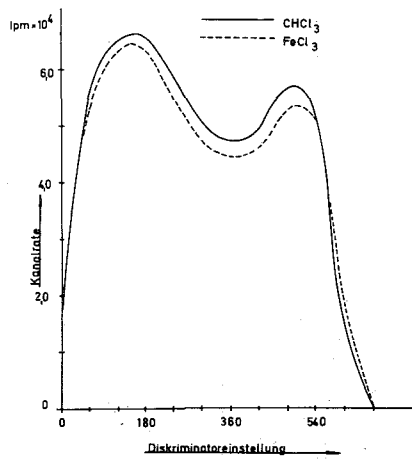


Abb.6 Impulshöhenspektrum einer äußeren Cs-137-Strahlung mit fluoreszenzlöschenden Substanzen

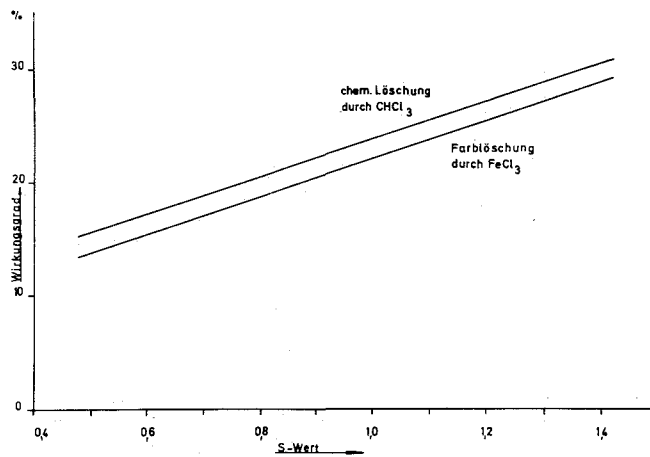


Abb.7 Korrekturkurven für Fluoreszenzlöschung

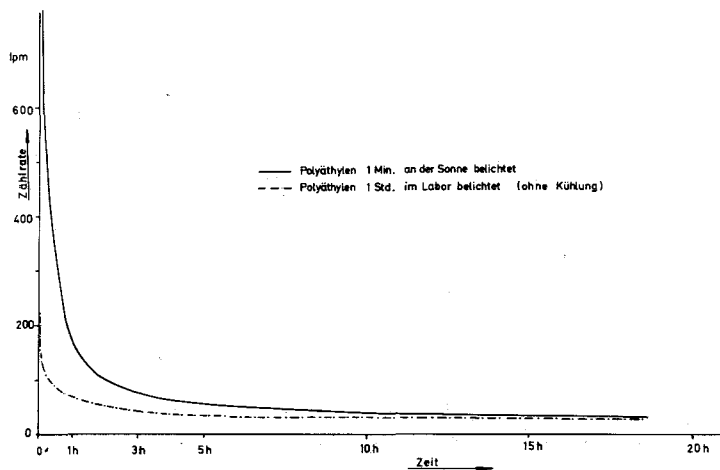


Abb.8 Zeitliche Abnahme der durch Belichtung erzeugten Phosphoreszenz

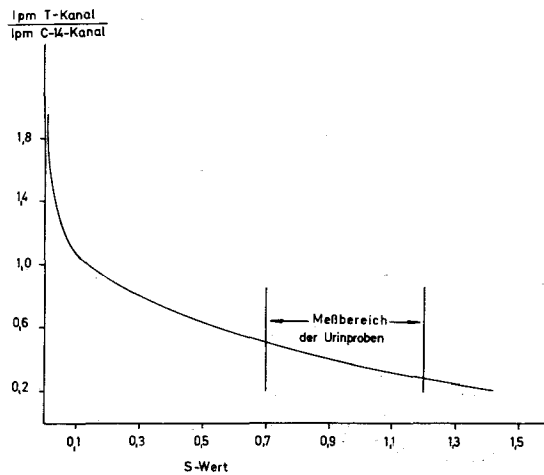


Abb.9 Abhängigkeit der im Tritiumkanal gemessenen C-14-Rate von der Fluoreszenzlöschung der Probe

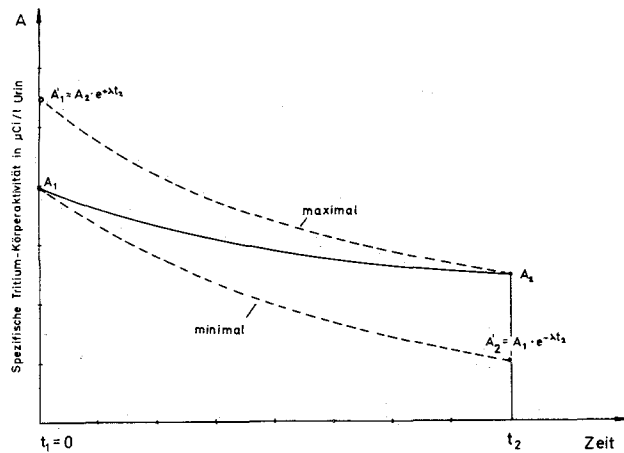


Abb.10 Zeitliche Abnahme der Tritium-Aktivität im Körper auf Grund der biologischen Ausscheidung des Tritiums

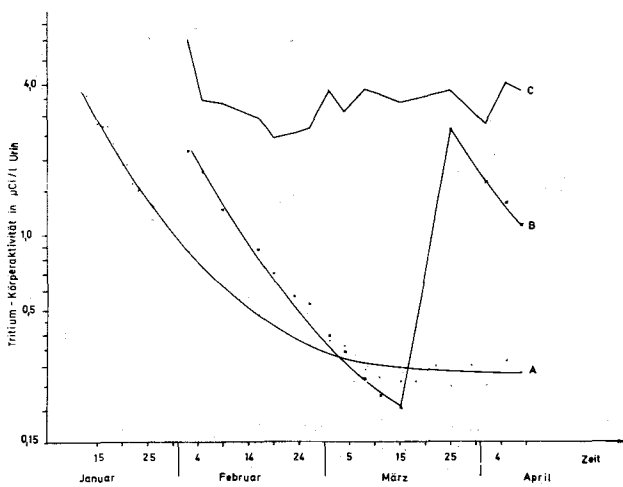


Abb.11 Typische Ausscheidungskurven für Tritium  
 A: einmalige Inkorporation, B: zweimalige Inkorporation, C: mehrmalige Inkorporation von Tritium

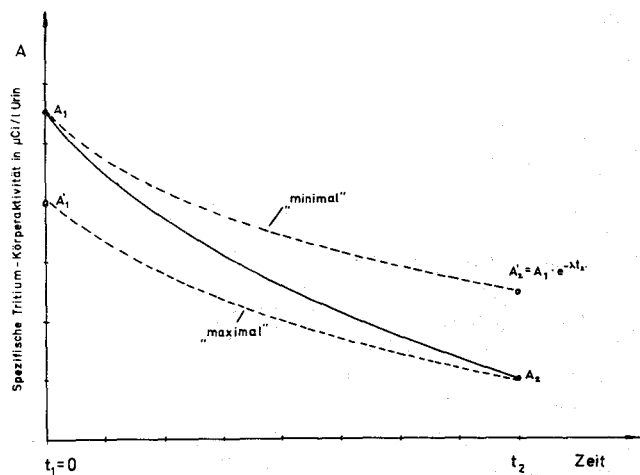


Abb.12 Zeitliche Abnahme der Tritium-Aktivität im Körper kurz nach einer Inkorporation

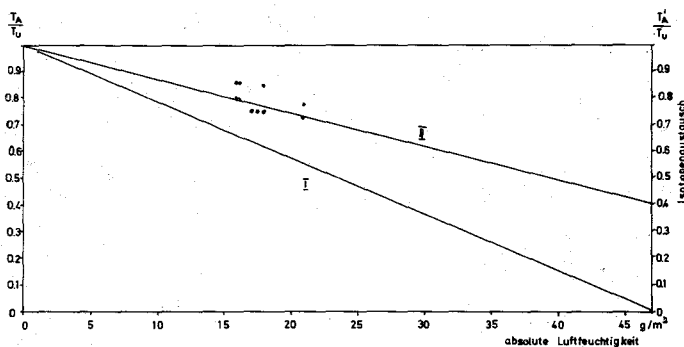


Abb.13 Tritium in der Ausatemluft bei verschiedener Luftfeuchtigkeit

Kurve I Verdünnung durch Einatemluft  
 Kurve II Einfluß des Isotopenaustauschs

$T_A$  = Tritiumkonzentration in der Atemluft

$T_U$  = Tritiumkonzentration im Urin

92	U 238,07 α 7,68; α <sub>1</sub> 4,18				U 227 1,3 m α 6,8	U 228 9,3 m α 6,68; ... K	U 229 58 m K α 6,36; 4,33; ... α 0,07; 0,16; ... α 0,07; 0,03; ... α 25	U 230 21 d α 5,88; 5,81; ... α 0,02; 0,22 α 400	U 231 4,3 d K α 5,45 α 0,02; 0,22 α 400	U 232 74 a α 5,32; 5,26; ... α 0,058; ... α 0,043; 0,056; ... α 58; α <sub>1</sub> 300	U 233 1,6·10 <sup>5</sup> a α 4,82; 4,77; ... α 0,043; 0,056; ... α 58; α <sub>1</sub> 300	U 234 2,5·10 <sup>5</sup> a α 4,77; 4,72; ... α 0,053; ... α 105	U 235 7,2·10 <sup>5</sup> a α 4,49; 4,45 α 0,050 Sp α 6	U 236 2,4·10 <sup>7</sup> a α 4,49; 4,45 α 0,050 Sp α 6	U 237 6,75 d α 0,25 α 0,06; 0,21; ...	U 238 4,5·10 <sup>9</sup> a α 4,19; ... α 0,048; α <sub>1</sub> Sp α 2,74
91	Pa	Pa 224 ~0,6 s α 7,75	Pa 225 0,8 s α 7,24	Pa 226 1,8 m α 6,81	Pa 227 38 m α 6,46	Pa 228 22 h K α 6,09; ... α 0,06; 1,89	Pa 229 1,5 d K α 5,69	Pa 230 17 d K α 0,41; β <sup>-</sup> ... α 0,05; 1,01 α 200; α <sub>1</sub> 0,01	Pa 231 3,25·10 <sup>4</sup> a α 5,00; 4,94; 5,02 α 0,05; 0,09; 0,24 α 200; α <sub>1</sub> 0,01	Pa 232 1,3 a α 0,05; 1,13 α 700	Pa 233 27,0 d α 0,26; 0,15; 0,25; ... α 0,31; 0,09; ... α 29; α <sub>1</sub> 22	Pa 234 1,2 m α 0,26; 0,15; 0,25; ... α 0,31; 0,09; ... α 29; α <sub>1</sub> 22	Pa 235 24 m α 1,4 kein γ	Pa 236 12,9 m α 3,35	Pa 237 39 m α 2,30; 1,35; ... α 0,86; 0,46; 0,92; ...	
90	Th 232,05	Th 223 0,9 s α 7,55	Th 224 1,05 s α 7,17; 6,90; ... α 0,16; ...	Th 225 8 m α 6,47; ... α 0,32; 0,36; 0,25; ...	Th 226 31 m α 6,23; 6,22; ... α 0,11; ...	Th 227 18,2 a α 5,78; 6,04; ... α 0,05; 0,09; 0,24; ... α 1500	Th 228 1,9 a α 5,42; 5,34; ... α 0,29; 0,15 α 0,084; ...	Th 229 7300 a α 4,84; 4,81; 4,89; ... α 0,29; 0,15 α 0,084; ...	Th 230 8·10 <sup>4</sup> a α 4,68; 4,61; ... α 0,084; ...	Th 231 25,6 h α 0,300; 0,14; 0,22 α 0,05; 0,08	Th 232 1,39·10 <sup>10</sup> a α 4,01; 3,95 α 0,059; α 7,33	Th 233 22,4 m α 1,25; ... α 1400	Th 234 24,1 d α 0,19; 0,10 α 0,09; 0,06; 0,03 α 1,8	Th 235 < 5 m β <sup>-</sup>		
89	Ac	Ac 221 < 2 s α 7,54	Ac 222 4,2 s α 6,96	Ac 223 2,2 m α 6,64 K	Ac 224 2,9 h K α 6,17 α 0,22	Ac 225 10,0 d α 5,82; 5,78; 5,72 α 0,03; 0,19	Ac 226 29 h K α 1,2 α 4,95; 4,94; ... α 0,09; 0,015; ... α 7,75	Ac 227 22 a α 4,78; 4,59 α 0,19; ... α 20	Ac 228 6,13 h α 4,78; 4,59 α 0,19; ... α 20	Ac 229 66 m β <sup>-</sup>	Ac 230 < 1 m β <sup>-</sup>	Ac 231 15 m β <sup>-</sup> α 2,1 α 0,085; 0,71		144	146	

	Ra 213 2,7 m α 6,90		Ra 215 1,6 ms α 8,73				Ra 219 ~ 1 ms α 8,00	Ra 220 23 ms α 7,45; ... α 0,46	Ra 221 28 s α 6,61; 6,75; 6,64; 6,57 α 0,15; 0,18; ... α 0,33	Ra 222 38 s α 6,56; 6,23 α 0,33	Ra 223 11,7 d α 5,71; 5,60; 5,53; 6,57 α 0,03; 0,45 α 130	Ra 224 3,64 d α 5,69; 5,44; ... α 0,24; ... α 12,0	Ra 225 14,8 d β <sup>-</sup> 0,22 α 0,04	Ra 226 1620 a α 4,78; 4,59 α 0,19; ... α 20	Ra 227 41 m α 4,78; 4,59 α 0,19; ... α 20	Ra 228 6,7 a α 0,055 α 36	Ra 229 ~ 1 m β <sup>-</sup>	Ra 230 1 h β <sup>-</sup> 1,2		
	Fr 212 19 m K α 6,39; 6,41; 6,34		Fr 214 3,9 ms α 8,55				Fr 217 < 2 s α 8,3	Fr 218 5 ms α 7,85	Fr 219 20 ms α 7,30	Fr 220 28 s α 6,69	Fr 221 4,8 m α 6,33; 6,11 α 0,22	Fr 222 15 m β <sup>-</sup>	Fr 223 22 m α 6,28; ... α 5,34 α 0,05; 0,08; ...							
Rn 210 2,7 h α 6,04 K	Rn 211 16 h α 5,78; 5,65; ... α 0,059; 0,48; α 1,37; 0,45; ...	Rn 212 23 m α 6,26	Rn 213 19 ms α 8,13			Rn 215 ~ 1 μs α 8,6	Rn 216 45 μs α 8,01	Rn 217 540 μs α 7,68	Rn 218 19 ms α 7,12; ...	Rn 219 3,9 s α 6,82; 6,55; ... α 0,27; 0,40; ...	Rn 220 54 s α 6,28; ... α 5,34 α 0,05; 0,08; ...	Rn 221 25 m β <sup>-</sup> 6,00	Rn 222 3,8 d α 5,49; ... α 20							
At 209 5,5 h K α 5,65 α 0,78; 0,55; 0,22; α 1,18; 0,25; ...	At 210 8,3 h K α 5,36; 5,53; 5,44; α 1,18; 0,25; ...	At 211 7,2 h K α 5,86 α 2,1	At 212 0,22 s α 7,45	At 213 < 2 s α 9,02	At 214 2 μs α 8,78	At 215 ~ 100 μs α 8,00	At 216 ~ 300 μs α 7,79	At 217 18 ms α 7,06	At 218 1,3 s α 6,69; ...	At 219 0,9 m α 6,27 β <sup>-</sup>										
Po 208 2,9 a α 5,11 K	Po 209 103 a α 4,88; ... K	Po 210 138,4 d α 5,30; ... α 2,7; 1,4; 0,52; α 7,44; ... α 0,69	Po 211 25 s α 8,785	Po 212 0,3 μs α 8,785	Po 213 4 μs α 8,34	Po 214 164 μs α 7,69	Po 215 1,8 ms α 7,38 β <sup>-</sup> ...	Po 216 0,16 s α 6,78	Po 217 < 10 s α 6,54	Po 218 3,05 m α 6,00 β <sup>-</sup> ...										
Bi 207 ~ 30 a K α 0,57; ...	Bi 208 2,7 ms α 2,61	Bi 209 100 α 0,019	Bi 210 2,610 s α 6,62; 6,28 α 0,35 α 0,46; ... α 0,86	Bi 211 2,15 m α 6,62; 6,28 α 0,35 α 0,46; ... α 0,86	Bi 212 20,5 m α 6,62; 6,28 α 0,35 α 0,46; ... α 0,86	Bi 213 47 m α 6,62; 6,28 α 0,35 α 0,46; ... α 0,86	Bi 214 19,7 m α 3,18; α 0,41; 2,4; α 5,45; 5,51;	Bi 215 8 m β <sup>-</sup>												
Pb 206 23,6 α 0,25	Pb 207 0,8 s α 1,057; 1,06	Pb 208 52,3 α 1,00	Pb 209 3,3 h β 0,64 kein γ	Pb 210 19,4 a α 0,017; 0,063 α 3,72	Pb 211 36,1 m α 1,39; 0,5 α 0,83; ...	Pb 212 10,6 h α 0,34; 0,58; α 0,24; 0,30; ...														
Tl 205 70,50	Tl 206 4,3 m α 1,57 kein γ	Tl 207 4,8 m α 1,44; ...	Tl 208 3,1 m α 1,80; 1,25; 1,62; α 2,61; 0,38; 0,51;	Tl 209 2,2 m α 1,8; 2,3 α 0,12; 1,56	Tl 210 1,3 m α 1,86 α 0,30; 0,78; 0,26 α 1,8															

Abb.14 Bildung des Po-210 aus U-238 oder Ra-226 (aus(5))

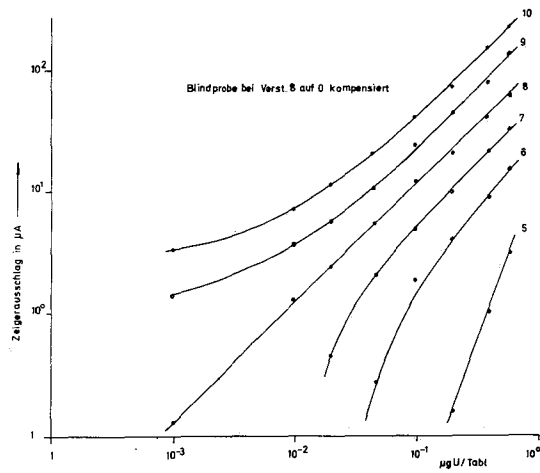


Abb.15 Eichkurven für verschiedene Verstärkungsstufen zur fluorimetrischen Urananalyse

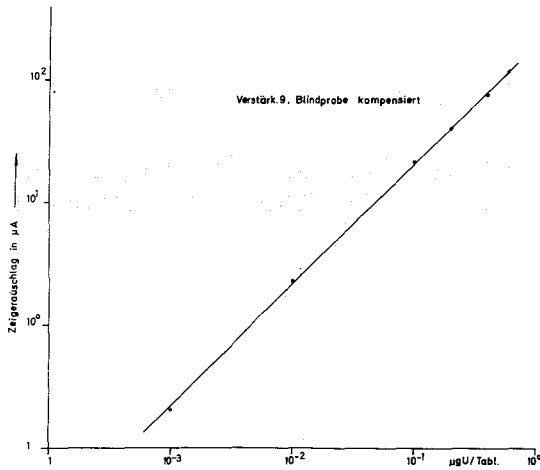
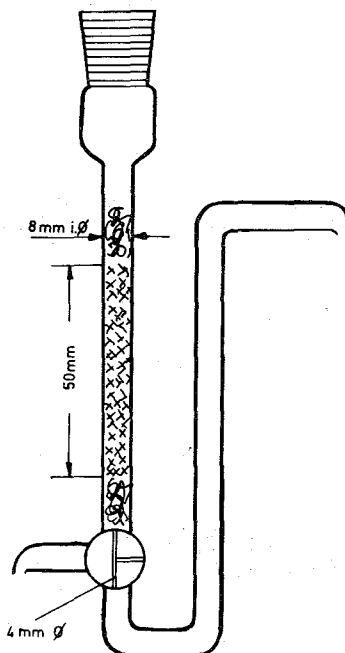


Abb.16 Eichkurve für fluorimetrische Uranbestimmung

Abb.17 Austauscher-  
säule zur  
Extraktion  
von Uran  
im Urin



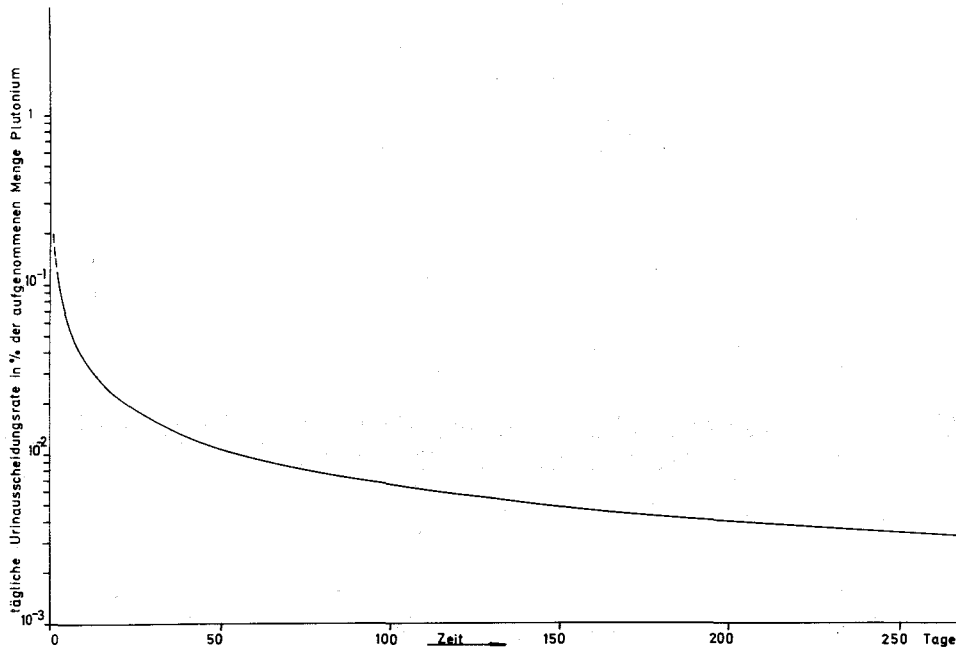


Abb.18 Zeitliche Abnahme der Urinausscheidungsrate bei einer einmaligen Aufnahme von Plutonium (nach<sup>(97)</sup>)

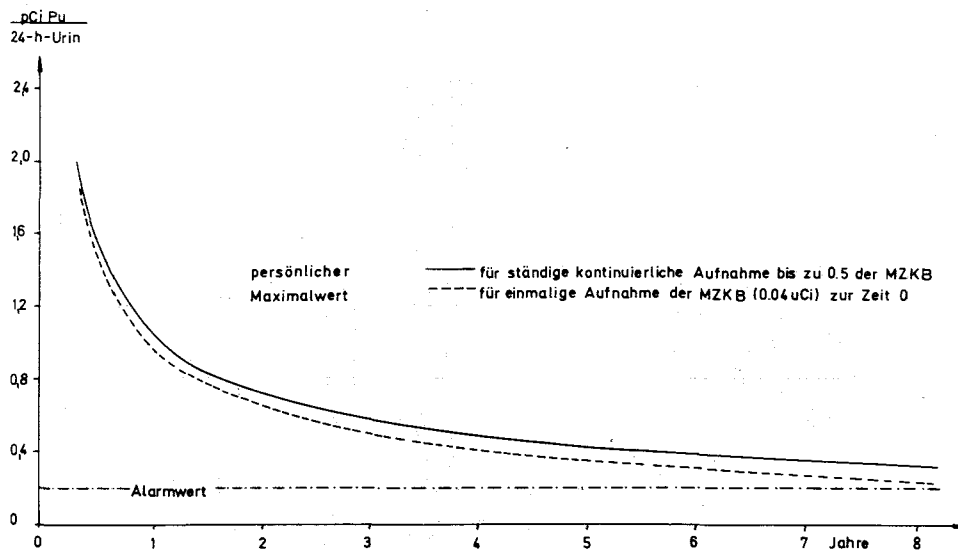


Abb.19 Zeitliche Abnahme des persönlichen Maximalwerts der Plutonium-Ausscheidungsrate im Urin (nach<sup>(98)</sup>)



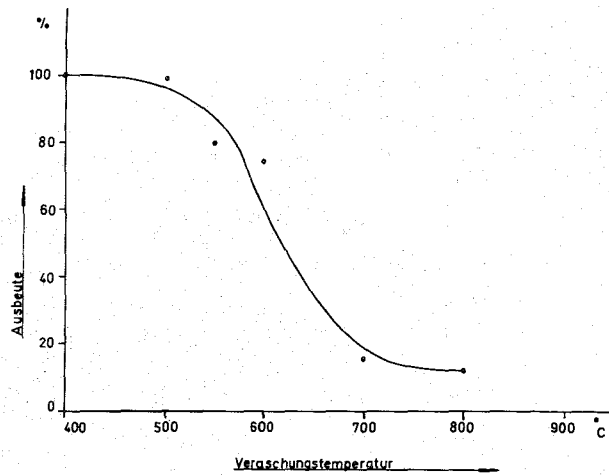


Abb.20 Abnahme der chemischen Ausbeute an Pu mit der Veraschungstemperatur der Urinproben

Abb.21 folgt nach Abb.22

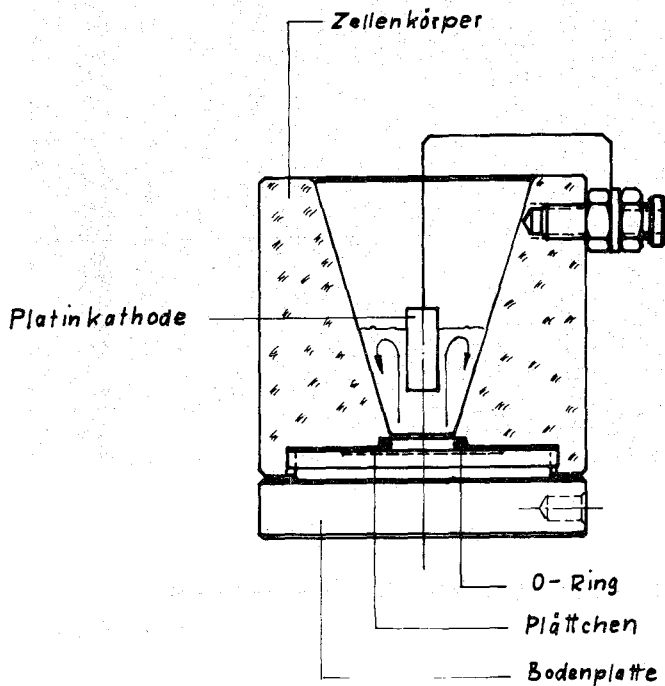


Abb.22 Elektrolysezelle



Abb. 21  
Veraschungsöfen mit katalytischer Nachverbrennung  
der Schwelgase

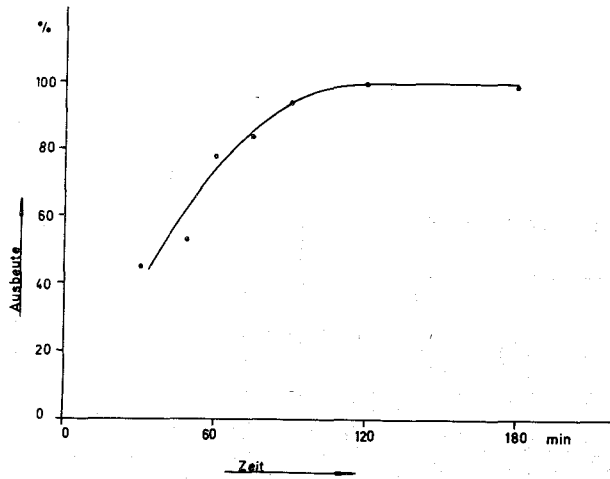


Abb.23 Zeitliche Zunahme der Elektrolyseausbeute für Plutonium

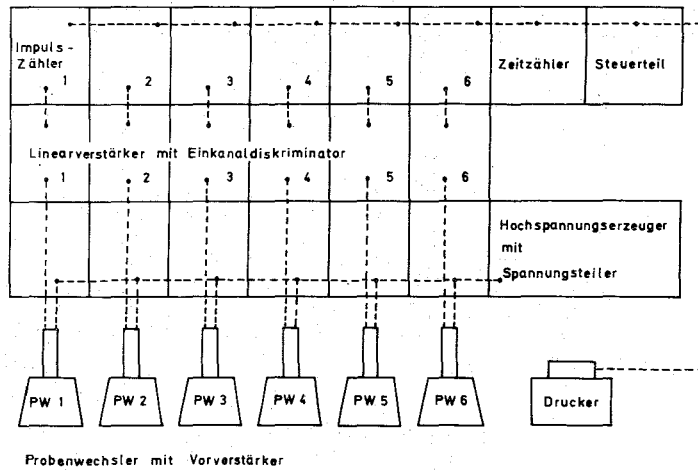


Abb.24 Blockschaltbild des Meßplatzes zur  $\alpha$ -Aktivitätsmessung

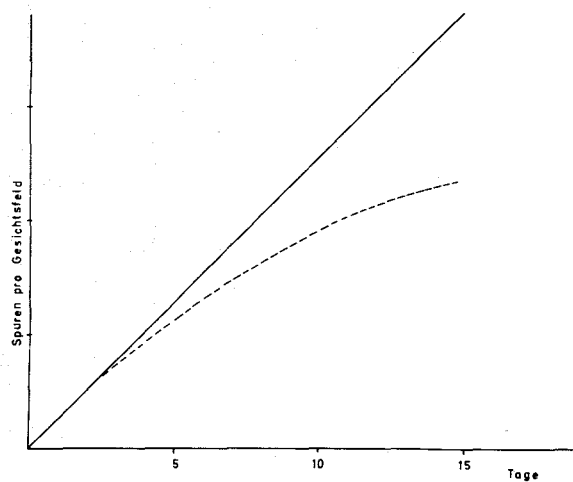


Abb.25 Zeitliche Zunahme des Fading-Effekts bei der Autoradiographie des Plutoniums

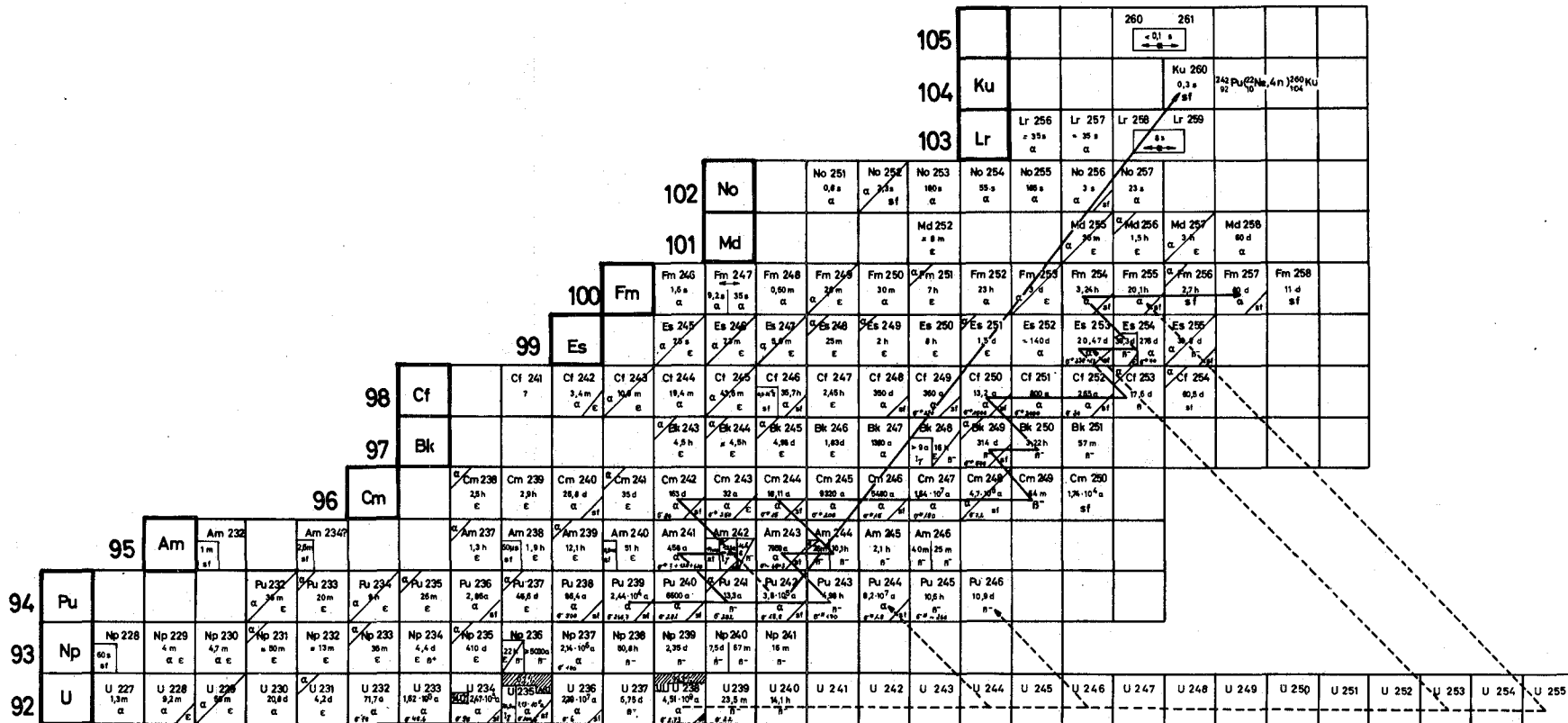


Abb.26 Bildung von Transuranelementen (nach <sup>(129)</sup>)  
 ————— durch Kernreaktionen im Reaktor (bzw. durch Beschuß mit <sup>22</sup><sub>10</sub>Ne)  
 - - - - - durch Kernexplosionen

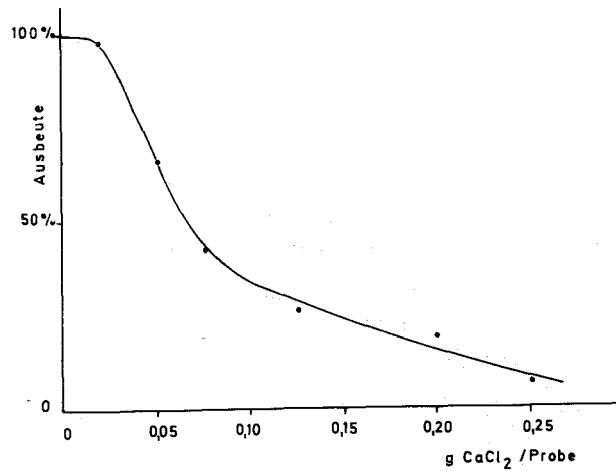


Abb.27 Abhängigkeit der Curium-Elektrolyseausbeute des Curiums von der Calcium-Konzentration einer Modellurinprobe

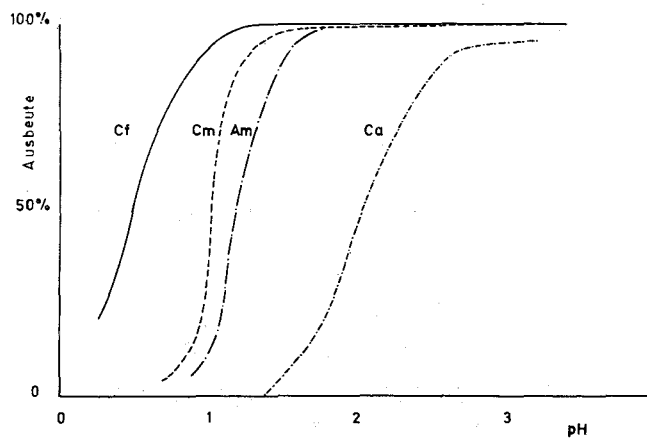


Abb.28 Abhängigkeit der Extraktionsausbeute mit HDEHP vom pH-Wert für Ca, Am, Cm und Cf

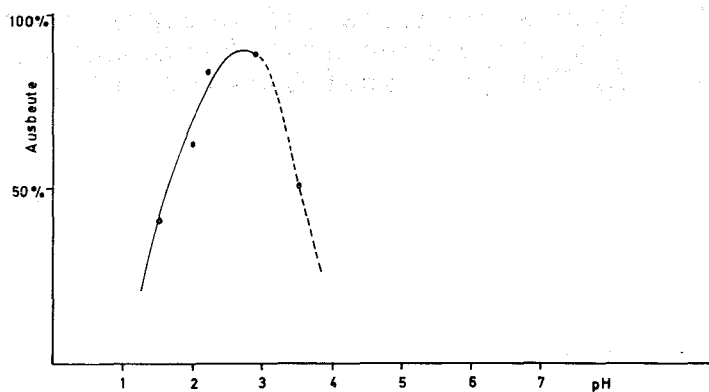


Abb.29 Abhängigkeit der Americium-Ausbeute vom pH-Wert der HDEHP-Extraktion (Rückextraktion des Calciums bei pH 1,5)

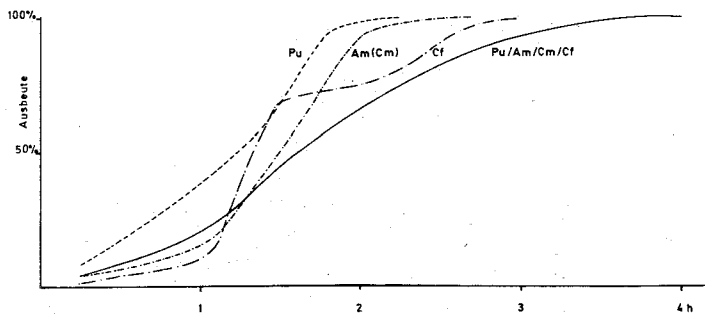


Abb.30 Zeitliche Abhängigkeit der Elektrolyseausbeute für Pu, Am, Cm und Cf einzeln und im Gemisch

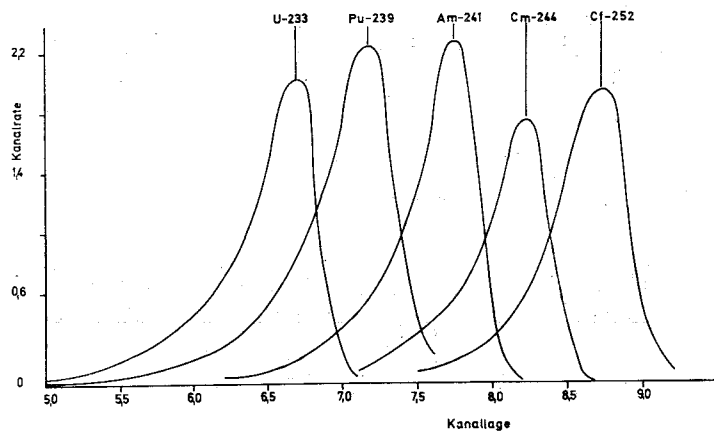


Abb.31 Impulshöhenspektren einiger  $\alpha$ -Strahler mit der verwendeten Meßanordnung ( $\alpha$ -Halbleiterdetektor in Luft)