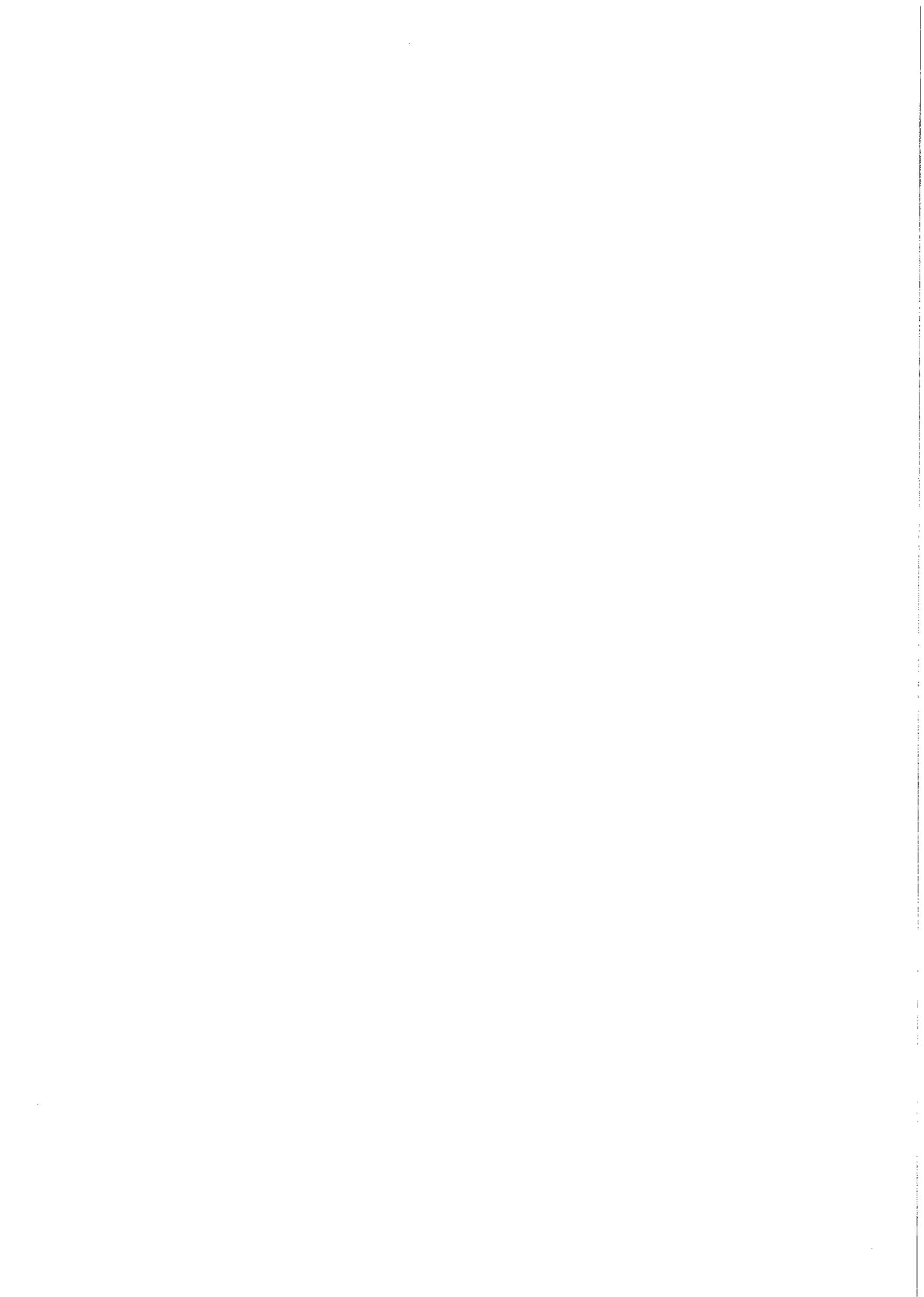


KfK 3035  
September 1981

**Entwicklung einer  
Analysemmethode für  
Plutonium im  
Femtogramm / Gramm-Bereich  
und ihre Anwendung  
auf Umweltproben**

H. Schüttelkopf  
Hauptabteilung Sicherheit

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**

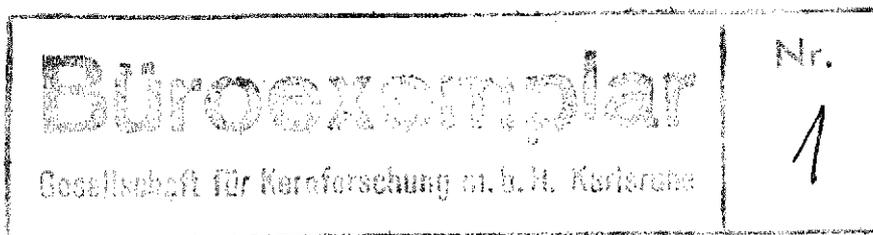


KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Hauptabteilung Sicherheit

KfK 3035

Entwicklung einer Analysenmethode für Plutonium  
im Femtogramm/Gramm-Bereich und ihre Anwendung auf Umweltproben

H. Schüttelkopf



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH , Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Kurzfassung

Zur Untersuchung des Verhaltens von Plutonium in der Umwelt und zur Messung von Plutonium in der Umgebung kerntechnischer Anlagen wird eine schnelle, empfindliche und für alle Probematerialien der Umgebung anwendbare Analyse-methode benötigt. Von den publizierten Methoden erreichen nur wenige die für die genannten Anwendungsgebiete benötigten Nachweisgrenzen und bei diesen Methoden ist entweder der Zeitaufwand zu groß oder die Anwendbarkeit auf alle Umgebungsmaterialien nicht sichergestellt.

Eine Auskochmethode mit  $\text{HNO}_3$  wurde für ein mit Fallout-Plutonium kontaminier-tes Sediment als erfolgreich gefunden. Die Anwendung von  $\text{HNO}_3$  zum Auskochen von Plutonium aus Bodenproben mit Ionenaustauschereigenschaften oder mit einem Gehalt an plutoniummitfällenden Substanzen zeigte, daß zwar die chemische Ausbeute leicht reduziert wird, aber die exakte Bestimmung der Plutoniumkon-zentration möglich ist. Die Lösung von hochgeglühtem Plutonium war mit  $\text{HNO}_3$  nur möglich, wenn ein HF-Zusatz erfolgte. Als beste Auskochtechnik wurde eine Doppelauskochung einmal mit  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  und einmal mit  $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  gefunden.

Von den 500 ml Auslaugelösung wird durch eine Extraktion mit Trioctylphosphin-oxid der Anteil der gelösten Matrixelemente praktisch quantitativ abgetrennt. Die Rückextraktion erfolgt mit Ascorbinsäure/HCl. Die radiochemische Reini-gungsmethode zur Abtrennung von störenden  $\alpha$ -Strahlern und Resten der Matrix-elemente besteht aus einer  $\text{LaF}_3$ -Mitfällung und einem Anionenaustausch. Von 3 untersuchten Elektroplattierungsmethoden zur Vorbereitung der  $\alpha$ -Spektrometrie wurde ein Verfahren mit  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  als optimal gefunden.

Es wurde ein Analysenverfahren für Plutonium erarbeitet, das auf alle Umwelt-materialien angewendet werden kann. Die Probenmenge beträgt 100 g, kann aber auch wesentlich größer sein. Die chemische Ausbeute erreicht im Mittel 70 und 80 %. Die Nachweisgrenze für Bodenproben liegt bei 0,1 fCi/g und bei Pflanzenproben bei 0,5 fCi/g. Ein Techniker kann an einem Arbeitstag 8 Ana-lysen durchführen.

Die Analysenmethode wurde auf eine große Zahl von Umweltproben angewendet und die Analysenergebnisse werden angegeben.

Development of an analytical procedure for plutonium in the concentration range of femtogram/gram and its application to environmental samples.

### Abstract

To study the behavior of plutonium in the environment and to measure plutonium in the vicinity of nuclear facilities, a quick, sensitive analytical method is required which can be applied to all sample materials found in the environment. Of the methods published only few reach the detection limits required for the applications indicated and with these methods the expenditure in time is either too high or applicability to all materials found in the environment is not ensured.

A boiling out method using  $\text{HNO}_3$  was found to be successful for a sediment contaminated with fallout plutonium. Use of  $\text{HNO}_3$  for boiling out plutonium from soil samples having the properties of ion exchangers or with a content of plutonium coprecipitating substances has shown that although the chemical yield is slightly reduced the plutonium concentration can be exactly determined. Only by addition of HF it was possible to dissolve highly annealed plutonium by means of  $\text{HNO}_3$ . The best boiling out technique found was double boiling out, first with  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  and then with  $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

From the 500 ml of leaching solution the portion of dissolved matrix elements is separated practically in quantitative terms by extraction with trioctylphosphinic oxide. Backextraction takes place with ascorbic acid/HCl. The method of radiochemical cleaning for separation of disturbing  $\alpha$ -emitters and residues of the matrix elements consists of  $\text{LaF}_3$  coprecipitation and anionic exchange. Among three electroplating techniques investigated for preparing  $\alpha$ -spectrometry a technique based on  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  was found to be optimum.

An analytical method was worked out for plutonium which can be applied to all materials found in the environment. The sample size is 100 g but it might also be much greater. The average chemical yield is 70 and 80 %. The detection limit for soil samples is 0.1 fCi/g and for plant samples 0.5 fCi/g. One technician can perform eight analyses per working day.

The analytical procedure was applied to a large number of environmental samples and the results of these analyses are indicated.

## ZUSAMMENFASSUNG

Plutonium zählt zu den radioaktiven Stoffen mit höchster Radiotoxizität. Ursache der hohen Radiotoxizität ist die hohe Energie der  $\alpha$ -Strahlung, der hohe Qualitätsfaktor von  $\alpha$ -Strahlern und die lange effektive Verweilzeit von Plutonium im menschlichen Körper. Wird Plutonium mit Abluft und Abwasser freigesetzt, kann eine Aufnahme durch den Menschen durch die Atmung, das Trinkwasser und durch Nahrungsmittel erfolgen. Wie Plutonium über diese Pfade zum Menschen gelangt, hängt vom Verhalten von Plutonium in der Umwelt ab. Untersuchungen zum Verhalten von Plutonium in der Umwelt wurden vor allem in den USA durchgeführt. Dabei wurden die stark mit Plutonium kontaminierten Gelände herangezogen, in denen Kernwaffentests erfolgt sind. Diese Gelände sind häufig steppen- oder wüstenartige Ökosysteme. Die dort gefundenen Ergebnisse sind nicht auf deutsche Klimaverhältnisse übertragbar.

Um das Verhalten von Plutonium in typischen deutschen Ökosystemen zu studieren, können die extrem niedrigen Plutonium-Kontaminationen der Umgebung der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe oder vom Kernwaffenfallout herangezogen werden. Um das Verhalten von Plutonium in der Umwelt zu studieren, ist eine große Zahl von Messungen durchzuführen. Daher wird eine empfindliche und sehr schnelle Plutoniumanalysemethodik benötigt.

Die bisher publizierten Methoden waren für diese Aufgabenstellung nicht ausreichend empfindlich oder der Zeitaufwand für eine Analyse war mit mehreren Tagen/Analyse viel zu hoch. Die Entwicklung einer geeigneten Analysenmethode, die die genannten Anforderungen erfüllt, wird in dieser Arbeit beschrieben. Da der Vollaufschluß von großen Probenmengen sehr zeitraubend ist, wurde eine Methode, das Plutonium durch Auskochen mit Säuren aus der Probe quantitativ zu extrahieren, entwickelt. Mit Plutonium vom Fallout der Kernwaffenexperimente kontaminierte Proben wurden verwendet, um die Löslichkeit von Plutonium in Abhängigkeit von der Art der Säure, den Volumina der  $\text{HNO}_3$ , der Kontaktzeit von  $\text{HNO}_3$  und Probe, dem Probengewicht, dem Korndurchmesser und anderen Parametern zu messen. Als Ergebnis wurde erhalten, daß mit einer zweifachen, halbstündigen Auskochung von 100 g Probe mit 8 M  $\text{HNO}_3$  eine quantitative Lösung von Plutonium möglich ist.

Die Löslichkeit von Plutonium kann reduziert sein, bei Anwesenheit von plutoniumadsorbierenden Substanzen wie  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$  in

Proben, bei Proben mit starken Ionenaustauscheigenschaften wie Tonminerale,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und beim Vorliegen von hochgeglühtem und daher extrem unlöslichem Plutonium. Bei Anwesenheit von plutoniumadsorbierenden Substanzen und starken Ionenaustauschern in Proben konnte gezeigt werden, daß beim Auskochen mit  $\geq 8 \text{ M HNO}_3$  ebenfalls eine nahezu quantitative Lösung des Plutoniums aus der Probe erfolgt.

Bei hochgeglühten Proben bzw. mit hochgeglühtem Plutoniumdioxid kontaminierten Proben wurde nur noch ein sehr geringer Anteil des Plutoniums mit  $\text{HNO}_3$  gelöst. Der Zusatz von HF zur  $\text{HNO}_3$  führte auch bei sehr lange geglühten Proben zur quantitativen Lösung des Plutoniums. Da gleichzeitig das unlösliche  $\text{CaF}_2$  entsteht und durch diesen flockigen Niederschlag Plutoniumteile eingeschlossen werden können, wurde als erster Löseansatz HF/ $\text{HNO}_3$  und als zweiter  $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  verwendet. Durch Komplexierung des vorhandenen  $\text{F}^-$  mit  $\text{Al}^{3+}$  wird eine Wiederauflösung der entstandenen unlöslichen Fluoride erreicht.

Die beim Auskochen erhaltenen 500 ml  $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung enthält wesentliche Teile der Probe gelöst. Bei sorgfältig veraschten Proben werden Nahrungsmittel- und Pflanzenproben praktisch quantitativ gelöst. Bei Boden- und Sedimentproben gehen geringere Anteile in Lösung. Für die Messung des Plutoniums durch  $\alpha$ -Spektrometrie mußten die Matrixelemente quantitativ abgetrennt und die die  $\alpha$ -Spektrometrie störenden  $\alpha$ -Strahler weitgehend abgetrennt werden. Dies wurde durch eine einfache Extraktion von Plutonium mit Trioctylphosphinoxid/Cyclohexan erreicht. Die wesentlichen Matrixelemente Na, K, Mg, Ca und Al werden nicht und Fe kaum mitextrahiert. Zur Rückextraktion wurden Säuren, Komplexierungs- und Reduktionsmittel geprüft. Als am besten geeignet erwies sich Ascorbinsäure/HCl.

Die nachfolgende radiochemische Reinigung durch eine Mitfällung mit  $\text{LaF}_3$  und einen Anionenaustausch dient zur Abtrennung störender  $\alpha$ -Strahler wie die von Uran, Thorium, Protactinium und teilweise von Neptunium. Von verschiedenen Methoden zur Elektroplattierung als Präparationsmethode für die  $\alpha$ -Spektrometrie wurden die Oxalat/HCl, die  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ - und die DMSO/ $\text{HNO}_3$ -Methode untersucht. Die Oxalat/HCl-Methode erwies sich als quantitativ und wenig störungsanfällig.

Die erarbeitete analytische Methode zur Bestimmung geringster Plutoniumkonzentrationen in Umweltproben ermöglicht die Durchführung von

8 Analysen/Tag·Techniker, erreicht chemische Ausbeuten zwischen 70 und 80% und eine Nachweisgrenze von 0,1 fCi/g Boden- und 0,5 fCi/g Pflanzenasche. Die Dekontamination gegenüber Ra, Po, Th, U, Am, Cm und Cf ist so vorzüglich, daß diese  $\alpha$ -Emitter in  $\alpha$ -Spektren nicht mehr zu beobachten sind.

Die hier entwickelte Plutoniumanalytik wurde schließlich auf verschiedene Umweltmaterialien angewendet, um das Auftreten von Plutonium in der Umgebung des Kernforschungszentrums Karlsruhe näher zu spezifizieren:

Dabei wurden die Plutoniumemissionen mit der Abluft der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe über zwei Jahre gemessen. In Hauptwindrichtung beim nächsten bewohnten Haus wurde gleichzeitig die Immission, d.h. die Luftkonzentration von Plutonium gemessen. Um den Untergrund von Kernwaffen-Fallout beurteilen zu können, wurden Vergleichsmessungen im Südschwarzwald durchgeführt. Allgemein gültige Langzeitausbreitungsfaktoren für Aerosole wurden aus der Emissionsrate und den  $^{238}\text{Pu}$ -Konzentrationen in der Umgebungsluft errechnet.

Weiterhin ist die beschriebene Methode angewendet worden, um die Plutoniumkontamination von Pflanzen zu bestimmen. Flechten und Moos zeigten sich als effektive Bioindikatoren für Plutonium in terrestrischen Ökosystemen. Durch gleichzeitige Messung der Konzentrationen von Plutonium in der Luft und am Gras konnten Depositionsgeschwindigkeiten für Plutoniumaerosole auf Gras gemessen werden. Sie liegen im Mittel um den Faktor 16 über dem Wert, der heute in der Bundesrepublik für Dosisberechnungen angewandt wird.

In ausgewählten Böden wurde die vertikale Verteilung von Plutonium gemessen. In einem ungestörten Weideboden des Schwarzwaldes war der wesentliche Teil des Plutoniums in den obersten 10 cm enthalten. Die Bodenproben aus der Umgebung des Kernforschungszentrums Karlsruhe haben eine, von ungestörten Böden abweichende, vertikale Plutoniumverteilung.

Die Plutoniumkontamination verschiedener Organe von Damwild und Kaninchen wurde bestimmt. Die höchsten Kontaminationen wurden in Knochen, Leber und Nieren gemessen. Die Konzentrationen liegen im Bereich von 0,16 - 16 fCi/g Frischgewicht.

Die Kontamination der Sedimente im Altrhein, der als Vorfluter für die Abwässer des Kernforschungszentrums Karlsruhe dient, wurde bestimmt. Muschelschalen und Muschelfleisch wurden auf Plutonium untersucht und Muschelschalen als effektive Bioindikatoren für Plutonium in aquatischen Systemen erkannt.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. AUFGABENSTELLUNG	1
2. PLUTONIUM IN DER UMWELT UND SEINE TOXIZITÄT	3
2.1 Plutonium in der Umwelt	3
2.1.1 Natürliches Plutonium	3
2.1.2 Künstliches Plutonium	4
2.2 Die Inkorporation von Plutonium	6
2.2.1 Die Inhalation	7
2.2.2 Die Ingestion	8
2.3 Die toxische Wirkung von Plutonium	9
2.3.1 Die Berechnung von Organdosen	9
2.3.2 Die maximal zulässige Konzentration von Pu-Isotopen in Luft und Wasser	13
2.3.3 Das Krebsrisiko	13
3. DER NACHWEIS VON PLUTONIUMSPUREN DURCH AKTIVITÄTSMESSUNG	15
3.1 Die $\alpha$ -, $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlung der Pu-Isotope	15
3.2 Die Messung der $\alpha$ -Aktivität und Auswertung durch Eichpräparate	15
3.3 Die Messung der $\alpha$ -Aktivität mit Korrektur der Selbstabsorption durch Doppelmessung	17
3.4 Spektroskopische Messung der $\alpha$ -Aktivität	18
3.5 Anforderungen an die Plutonium-Spurenanalytik	19
4. DIE ANALYTISCHE CHEMIE DES PLUTONIUMS	20
4.1 Die Oxidationsstufen	20
4.2 Das Hydrolyseverhalten	21
4.3 Fällung und Mitfällung	22
4.4 Die Komplexbildung	23
4.5 Der Ionenaustausch	24
4.6 Die Extraktion	24
5. DER AUFSCHLUSS VON UMWELTPROBEN	26
5.1 Der Säureaufschluß von Fallout-Plutonium	26
5.1.1 Das Probematerial	26
5.1.2 Die Lösung von Plutonium in Säuren	28
5.1.3 Das Auskochverfahren für Fallout-Plutonium	33

	Seite
5.2 Der Säureaufschluß bei Proben mit hohem Sorptionsvermögen für Plutonium	34
5.2.1 Die Lösung von Plutonium aus Tonmineralien	34
5.2.2 Die Lösung von Plutonium von $Al_2O_3$ und $Fe_2O_3$	36
5.2.3 Die Lösung von Plutonium aus Proben mit $CaF_2$ , $MnO_2$ , $Zr_3(PO_4)_4$ und $BaSO_4$	39
5.2.4 Die Bedeutung des hohen Sorptionsvermögens von Proben für die Löslichkeit von Plutonium in $HNO_3$	41
5.3 Der Säureaufschluß bei Proben die hochgeglühtes $PuO_2$ enthalten	42
5.3.1 Die Bildung und Lösung von hochgeglühtem Plutonium	42
5.3.2 Die Lösung von Plutonium aus der Abluft der WAK und der FERAB in $HNO_3$	42
5.3.3 Die Lösung von hochgeglühtem $PuO_2$ in $HNO_3/HF$	46
5.4 Die Lösung von Plutonium aus Umweltproben	48
6. DIE ENTWICKLUNG DES ANALYSENVERFAHRENS	49
6.1 Die Abtrennung der Matrix	49
6.1.1 Die Plutoniumextraktion mit Triocetylphosphinoxid	50
6.1.2 Die Extraktion von Plutonium aus $HNO_3$	52
6.1.3 Die Extraktion von Plutonium aus $HNO_3/HF$	58
6.1.4 Die Rückextraktion von Plutonium	61
6.1.5 Die Methode der Matrixabtrennung	67
6.2 Die radiochemische Reinigung von Plutonium	68
6.2.1 Die Verluste bei der radiochemischen Reinigung	68
6.2.2 Die Verbesserung der $LaF_3$ -Mitfällung	70
6.2.3 Die Verbesserung der Thorium-Dekontamination	73
6.2.4 Die vereinfachte radiochemische Reinigung	75
6.3 Die Elektrodeposition von Plutonium	77
6.3.1 Die $(NH_4)_2C_2O_4/HCl$ -Methode	79
6.3.2 Die $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ -Methode	85
6.3.3 Die Dimethylsulfoxid/ $HNO_3$ -Methode	89
6.3.4 Vergleich der Methoden der Elektrodeposition von Plutonium	95
6.4 Die gegenseitige Anpassung der Analysenschritte auf Umweltproben	96
6.4.1 Erhöhung der chemischen Ausbeute des Auskochens	97
6.4.2 Erhöhung der chemischen Ausbeute der Extraktion	99

6.4.3 Erhöhung der chemischen Ausbeute der Rückextraktion	100
6.4.4 Erhöhung der chemischen Ausbeute der LaF <sub>3</sub> -Mitfällung	101
6.4.5 Erhöhung der chemischen Ausbeute der Elektroplattierung	102
6.4.6 Notwendige Veränderungen an der Analysenmethode	104
6.5 Bestimmung der Dekontaminationsfaktoren des Trennungsganges gegenüber störenden künstlichen und natürlichen $\alpha$ -Strahlern	104
6.5.1 Die Reinigung der Leitotope	105
6.5.2 Die Extraktion der $\alpha$ -Strahler	107
6.5.3 Die Dekontaminationsfaktoren für wichtige $\alpha$ -Strahler	108
6.6 Das optimierte Analysenverfahren	109
6.6.1 Die Analysenvorschrift	109
6.6.2 Die chemische Ausbeute	112
6.6.3 Der Zeitaufwand	113
6.6.4 Die Nachweisgrenze	114
7. ANWENDUNGEN AUF UMWELTPROBEN UND AUF RADIOÖKOLOGISCHE FRAGEN DES PLUTONIUMS	115
7.1 Bestimmung des Langzeitausbreitungsfaktors für Plutonium-Aerosole	115
7.2 Die Bestimmung der Deposition der Plutonium-Aerosole auf Pflanzen	122
7.3 Vertikalverteilung von Plutonium in ausgewählten Böden	127
7.4 Die Plutoniumkontamination von Wildtieren	130
7.5 Die Plutoniumkonzentration in Sedimenten des Altrheins, in Flußmuscheln und im Rheinwasser	131
8. LITERATUR	135
Anhang 1	144
Anhang 2	145

## 1. AUFGABENSTELLUNG

Große Aktivitäten von  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{240}\text{Pu}$  werden in der Kerntechnik gehandhabt. Mit einem Dosisfaktor von 6 bis 7 mrem/inhaliertem pCi [1] gehören die Plutoniumisotope zu den Radionukliden mit höchster Radiotoxizität. Da durch militärischen Umgang mit Plutonium Freisetzungen verursacht wurden, bestand bereits früh ein Interesse am Verhalten von Plutonium in der Umwelt. Der größte Teil dieser Untersuchungen wurde aber in ariden Gebieten und in Wüsten durchgeführt [2]. Wegen der abweichenden klimatischen Bedingungen und wegen der geplanten umfangreichen Nutzung von Plutonium, ist das Studium des Verhaltens von Plutonium in der Umwelt auch in der Bundesrepublik Deutschland notwendig. Solche Untersuchungen sind bisher in der Bundesrepublik Deutschland nicht durchgeführt worden.

Zur Untersuchung der Radioökologie des Plutoniums können in der Bundesrepublik Deutschland das Plutonium vom globalen Kernwaffen-Fallout oder die Plutoniumfreisetzungen einiger weniger kerntechnischer Anlagen benutzt werden. Da die Umweltkontamination durch Freisetzungen aus kerntechnischen Anlagen im allgemeinen niedriger ist als die Plutoniumkontamination durch den Kernwaffen-Fallout, liegen die höchsten zur Zeit auftretenden Plutoniumkonzentrationen im Bereich von 10 fCi/g Boden, 1 fCi/l Wasser und 10 aCi/m<sup>3</sup> Luft <sup>1)</sup>. Diese Konzentrationen und bei Verteilungsprozessen noch Bruchteile dieser Konzentrationen müssen durch ein Analysenverfahren für Plutonium erfaßt werden.

Die  $\alpha$ -Spektrometrie stellt heute die empfindlichste Methodik zur Messung von  $\alpha$ -Strahlern dar. Mit einem  $\alpha$ -Spektrometer können zur Zeit 20 bis 40 fCi Plutonium pro Probe gemessen werden. Um die oben angegebenen Konzentrationen bestimmen zu können, müssen daher größte Probenmengen eingesetzt werden.

Um den gegenwärtigen Stand der Plutoniumanalytik in Umweltproben zu erfassen, wurde zuerst eine Literaturrecherche durchgeführt. Zwischen 1948 und 1979 werden in den Nuclear Science Abstracts die Arbeiten [3 bis 44] angeführt.

---

<sup>1)</sup> Mit pCi =  $10^{-12}$  Ci, fCi =  $10^{-15}$  Ci, aCi =  $10^{-18}$  Ci.

Diese Methoden sind jeweils auf eine oder mehrere verschiedene Probenarten anwendbar: Niederschläge, Oberflächenwasser, Meerwasser, Pflanzen, Gewebeproben, Sedimente, Erde und Filterproben. Wie alle Analysenverfahren für Umgebungsmaterialien sind auch die Methoden zur Plutoniumanalyse nicht mit beliebigen Probenmengen belastbar. Die einfache Massenreduktion durch Eindampfen bei Niederschlägen und Oberflächenwasser, durch Trocknen und Veraschen bei Pflanzen und Gewebeproben ermöglicht eine effektive Vorkonzentration des Plutoniums bei diesen Probenmaterialien. Bei Sediment- und Erdproben führt Veraschen nur zu einer unbedeutenden Massenreduktion. Für diese Probearten sind im allgemeinen einige Gramm die maximale Belastbarkeit von Analysemethoden für Plutonium.

Ausdrücklich auf Sediment- und Bodenproben >10 g anwendbar sind [5, 14, 15, 16, 19, 20, 22, 24, 26, 32, 33, 35, 36, 38, 40, 44]. Die Grenze 10 g wird verwendet, da die Verarbeitung dieses Probengewichtes nach [13, 34, 37] unter vollständigem Aufschluß und ohne zu großem Aufwand möglich ist. In [26, 40] erfolgt ein vollständiger Aufschluß der Probe; sonst wird ein Auslaageverfahren für Plutonium aus großen Probenmengen verwendet.

Wegen der komplexen Zusammenhänge bei radioökologischen Untersuchungen sind häufig große Probezahlen zu verarbeiten. Daher muß von einem Analyseverfahren gefordert werden, daß es schnell ist und unabhängig von der Art des Probenmaterials, das Plutonium quantitativ erfaßt. Die zweite Forderung ist bei der vollständigen Auflösung der Proben erfüllt. Der Zeitaufwand für die vollständige Auflösung beträgt aber mindestens zwei Arbeitstage [40]. Dieser Zeitaufwand für einen Teil der Probenvorbereitung ist zu groß.

Wesentlich schneller sind die Auslaageverfahren. In nur drei Arbeiten wird die quantitative Erfassung des Plutoniums bewiesen [14, 19, 24]. Der Beweis erfolgt dabei für zugesetztes lösliches Plutonium und für Plutonium des Kernwaffen-Fallouts, das wegen seines geringen Teilchendurchmessers im nm-Bereich nach [45] als besonders leicht lösliches Plutonium anzusehen ist. Bei Proben mit hohen Ionenaustauschfähigkeiten oder starken Sorptionseigenschaften für Plutonium und Kontaminationen mit hochgeglühtem  $\text{PuO}_2$  werden nach den Erfahrungen des Verfassers und anderer [24, 45] durch Auslaageverfahren wesentliche Teile des Plutoniums nicht erfaßt.

Ziel dieser Arbeit ist, eine Analysetechnik zu erarbeiten, die bei jedem beliebigen Probematerial das darin enthaltene Plutonium quantitativ erfaßt, die oben angeführten niedrigen Konzentrationen zu messen erlaubt und den für radioökologische Untersuchungen notwendigen großen Probendurchsatz ermöglicht.

## 2. PLUTONIUM IN DER UMWELT UND SEINE TOXIZITÄT

### 2.1 Plutonium in der Umwelt

In der Umwelt findet sich natürliches und synthetisches Plutonium. Natürliches Plutonium wird ohne menschliches Zutun gebildet; synthetisches Plutonium wurde durch menschliche Aktivitäten produziert. Einige nukleare Eigenschaften der wichtigsten natürlichen und künstlichen Plutoniumisotope werden in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tab. 1: Eigenschaften der wichtigsten Plutoniumisotope [46]

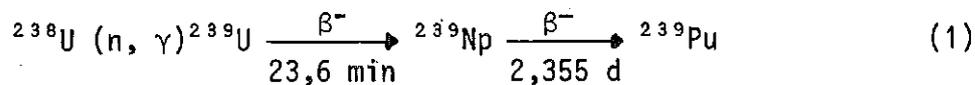
Isotop	Halbwertszeit in a	Zerfallsart	Zerfallsenergie in MeV/ Häufigkeit in %	Gewicht pro Aktivität in g/pCi
$^{238}\text{Pu}$	87,75	$\alpha$	5,499 / 72	$5,9 \cdot 10^{-14}$
$^{239}\text{Pu}$	24131	$\alpha$	5,456 / 28 5,155 / 73,3 5,143 / 15,1	$1,6 \cdot 10^{-11}$
$^{240}\text{Pu}$	6569	$\alpha$	5,105 / 11,5 5,168 / 76 5,124 / 24	$4,4 \cdot 10^{-12}$
$^{241}\text{Pu}$	14,89	$\beta$	$E_{\beta\text{max}} = 0,020$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
$^{242}\text{Pu}$	$3,736 \cdot 10^5$	$\alpha$	4,901 / 74 4,857 / 26	$2,5 \cdot 10^{-10}$
$^{244}\text{Pu}$	$8,26 \cdot 10^7$	$\alpha$	4,587 / 80,6 4,544 / 19,4	$5,6 \cdot 10^{-8}$

#### 2.1.1 Natürliches Plutonium

Zum natürlichen Plutonium gehört das  $^{244}\text{Pu}$ , das bei der Elementsynthese vor der Entstehung unseres Sonnensystems gebildet wurde, das  $^{239}\text{Pu}$ , das durch Neutroneneinfang von  $^{238}\text{U}$  gebildet wird und das bereits wieder zerfallene  $^{239}\text{Pu}$ , welches in Naturreaktoren produziert wurde.

$^{244}\text{Pu}$  hat eine Halbwertszeit von  $8,26 \cdot 10^7$  a.  $^{244}\text{Pu}$  war das einzige Plutoniumisotop, von dem man Reste von der Elementsynthese vor der Bildung unseres Sonnensystems vor  $4,6 \cdot 10^9$  a noch heute auf der Erde erwarten durfte. Ein Überschuß an  $^{134}\text{Xe}$  und  $^{136}\text{Xe}$  im Meteoriten Richardson gegenüber der atmosphärischen Xe-Isotopenzusammensetzung wurde erklärt durch einen Beitrag aus der Spaltung von  $^{244}\text{Pu}$  [47]. Im Mineral Bastnäsit wurden  $10^{-18}$  g  $^{244}\text{Pu}/\text{g}$  massenspektroskopisch nachgewiesen [48]. Der Gesamtgehalt der Erdkruste wird heute auf einige Kilogramm  $^{244}\text{Pu}$  geschätzt [46].

$^{239}\text{Pu}$  wird in der Natur gebildet nach:

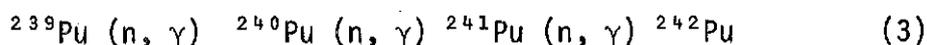
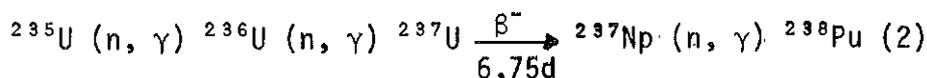


Die zum Aufbau des  $^{239}\text{U}$  benötigten Neutronen stammen von der Spontanspaltung des  $^{238}\text{U}$  und in untergeordnetem Maße von den kosmischen Strahlen und  $(\alpha, n)$ -Reaktionen. Wegen der benötigten höheren Neutronendichte erfolgt die Produktion von  $^{239}\text{Pu}$  vor allem in Uranerzen. In [49] werden  $^{239}\text{Pu}/\text{U}$ -Verhältnisse von 0,4 bis  $20 \cdot 10^{-12}$  in verschiedenen Uranerzen angegeben. In der gesamten Erdkruste schätzt man den natürlichen Gehalt auf einige Kilogramm  $^{239}\text{Pu}$  [46].

In der Uranlagerstätte Oklo in Gabun bildeten sich vor  $2 \cdot 10^9$  a Naturreaktoren. Aus dem Abbrand kann abgeschätzt werden, daß in diesen Reaktoren etwa 1 t  $^{239}\text{Pu}$  aufgebaut wurde. Dieses ist in der Zwischenzeit, ohne den Platz seiner Produktion zu verlassen, zerfallen und kann nur über sein Folgeprodukt  $^{235}\text{U}$  nachgewiesen werden.

### 2.1.2 Künstliches Plutonium

In Kernreaktoren wird  $^{238}\text{Pu}$  bis  $^{241}\text{Pu}$  durch multiplen Neutroneneinfang von Uranisotopen produziert.  $^{242}\text{Pu}$  wird in nennenswerten Mengen nur bei Rezyklisierung von Reaktorplutonium produziert. Die wichtigsten Bildungsgleichungen sind neben (1):



Bei niedrigem Abbrand entsteht praktisch nur  $^{239}\text{Pu}$ . Bei hohen Abbränden ist die  $\alpha$ -Aktivität des  $^{238}\text{Pu}$  die wichtigste. Zum Beispiel wird bei 45.300 MWd/t nach [50] 5.200 Ci  $^{238}\text{Pu}/\text{t}$ , 320 Ci  $^{239}\text{Pu}/\text{t}$ , 510 Ci  $^{240}\text{Pu}/\text{t}$ , 115.000 Ci  $^{241}\text{Pu}/\text{t}$  und 1,9 Ci  $^{242}\text{Pu}/\text{t}$  produziert.

$^{239}\text{Pu}$  wird für Kernwaffen,  $^{238}\text{Pu}$  für Isotopenbatterien und Reaktorplutonium für die Brennstoffproduktion benötigt. Freisetzungen von Plutonium erfolgten vor allem beim Umgang mit Kernwaffen. Bis Ende 1973 wurden 250 kCi auf der Nordhalbkugel und 70 kCi  $^{239+240}\text{Pu}$  auf der Südhalbkugel abgelagert [51]. 1970/71 wurden im Fallout-Plutonium folgenden Isotopenverhältnisse bestimmt:  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} = 0,176$ ,  $^{241}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} = 0,0086$  und  $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu} = 0,0044$ . Die abgelagerte Aktivität entspricht 3 t  $^{239}\text{Pu}$  [46]. Durch die atmosphärischen Kernwaffenexperimente wurden neben  $^{239+240}\text{Pu}$  9 kCi  $^{238}\text{Pu}$  freigesetzt. Durch das Verglühen der Energieeinheit eines Satelliten im April 1964 in der oberen Atmosphäre der Südhalbkugel wurden weitere 17 kCi  $^{238}\text{Pu}$ , insgesamt also 1,5 kg  $^{238}\text{Pu}$  in die Atmosphäre freigesetzt [52]. Das Aktivitätsverhältnis  $^{238}\text{Pu} / ^{239+240}\text{Pu}$  für reinen Kernwaffen-Fallout beträgt 0,028 [51,52] und das Verhältnis für den gesamten atmosphärischen Fallout 0,081 [51,52].

Neben der genannten globalen Kontamination sind eine Reihe lokaler Kontaminationen mit Plutonium durch den Umgang mit Kernwaffen verursacht worden. Der Absturz je eines amerikanischen Atombombenträgers in Palomares, Januar 1966, und in Thule, Januar 1968, führten zu einer  $^{239}\text{Pu}$ -Kontamination der Umgebung im Bereich von 30 g bzw. 400 g. Bei einem Feuer in der Kernwaffenfabrik in Rocky Flats wurden 5 bis 60 g  $^{239}\text{Pu}$  freigesetzt. Neben einigen kleineren Freisetzungen sind hier der Test einer Plutoniumbombe im Juli 1945 in New Mexico, der Einsatz einer Plutoniumbombe im August 1945 auf Nagasaki und das durch Kernwaffenexperimente kontaminierte Testgelände in Nevada zu erwähnen [55].

Deutsche Kernkraftwerke emittieren im Bereich von einigen Zehntel  $\mu\text{Ci}/\text{a}$  [53], Brennstoffabriken im Bereich  $\leq 1 \mu\text{Ci}/\text{a}$  [46] und die Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) einige mCi/a [54].

Das bei oberirdischen Kernwaffenexperimenten freigesetzte Plutonium gelangte zu einem großen Teil in die Stratosphäre. Die Halbwertszeit von Aerosolen in der Stratosphäre liegt bei ca. 1 a. Aus der Stratosphäre

gelangt das Plutonium in die Troposphäre und wird hier rasch am Boden abgelagert. Luftkonzentration und Deposition haben ein Maximum im Bereich mittlerer nördlicher Breiten, ein zweites Maximum im Bereich mittlerer südlicher Breiten und Minima an den Polen und am Äquator [56]. Die höchste Luftkonzentration wurde in New York 1963 mit 1,7 fCi/m<sup>3</sup> gemessen [51]. Die Luftkonzentrationen in den letzten Jahren lagen zwischen 5 und 30 aCi/m<sup>3</sup> [57]. Die <sup>238</sup>Pu-Konzentration stieg ab 1965 auch in der Luft der Nordhalbkugel an. 1967 wurde ein Aktivitätsverhältnis <sup>238</sup>Pu/<sup>239+240</sup>Pu von 0,48 erreicht [46]. Die Plutoniumaktivität der 60er Jahre ist praktisch quantitativ am Boden abgelagert worden. Die kumulative Ablagerung in mittleren nördlichen Breiten lag 1974 bei ca. 2,7 mCi/km<sup>2</sup> [58]. Da Plutonium im Boden kaum wandert, befinden sich in den obersten 4 cm etwa 70% des abgelagerten Plutoniums bei ungestörtem Boden und in den obersten 30 cm ist praktisch das gesamte Plutonium enthalten [51]. In der obersten Schicht werden 10 bis 100 fCi <sup>239+240</sup>Pu/g Boden gemessen.

Die Transferfaktoren Boden/Pflanze liegen im Bereich von  $4 \cdot 10^{-8}$  bis  $3 \cdot 10^{-2}$  Ci/kg frische Pflanze zu Ci/kg trockenen Boden [58]. Wegen dieser niedrigen Transferfaktoren resultiert die Plutoniumkontamination von Pflanzen primär aus der Ablagerung von Plutonium aus der Luft. Die Konzentrationen liegen im Bereich einiger fCi/g Trockensubstanz.

Im Meer und im Süßwasser liegen die Plutoniumkontaminationen in Bereichen von 0,3 bis 3,0 fCi <sup>239+240</sup>Pu/l [46]. Die Plutoniumaufnahme durch die Nahrung des Menschen wurde zwischen 1972 und 1974 in New York zu 1,6 pCi <sup>239+240</sup>Pu/a gemessen [59, 60]. Die Aufnahme von Plutonium durch Inhalation zwischen 1954 und 1975 betrug in New York 43 pCi <sup>239+240</sup>Pu [61].

## 2.2 Die Inkorporation von Plutonium

Die Plutoniumisotope sind im wesentlichen  $\alpha$ -Strahler; die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung ist extrem niederenergetisch. Daher ist für die Dosisbelastung des Menschen nur die in den Körper aufgenommene Aktivität, nicht aber die äußere Bestrahlung von Bedeutung. Die Aufnahme in den Körper kann erfolgen durch Inhalation und Ingestion. Die direkte Aufnahme durch die Haut ist bei Plutonium bedeutungslos.

### 2.2.1 Die Inhalation

Pu-Aerosole werden nach der Einatmung teilweise in der Lunge zurückgehalten. Nach dem alten Lungen-Modell [62] werden 50% der Aerosole in den oberen Atmungsorganen abgelagert, 25% in den unteren Atmungsorganen und 25% werden wieder ausgeatmet. Sind die Aerosole wasserlöslich, werden die 25%, welche in den unteren Atmungsorganen abgelagert wurden, ins Blut aufgenommen; sind die Aerosole unlöslich, wird die Hälfte in die oberen Atmungsorgane transportiert und gelangt mit dem dort abgelagerten Teil über die Speiseröhre in den Magen-Darm-Trakt. Aus der Lunge wird der Rest der Aktivität mit 120 d biologischer Halbwertszeit in die Körperflüssigkeiten überführt.

Das neue Lungen-Modell wird in Abbildung 1 dargestellt [63 bis 68]. Die Aktivität  $Q_1$  wird eingeatmet und je nach Teilchendurchmesser wird der Anteil  $D_3$ ,  $D_4$  und  $D_5$  in der Nasopharynx-Region (NP), der Tracheobronchial-Region (TB) und der Pulmonal-Region (P) abgelagert.  $D_2$  wird ausgeatmet. Entsprechend den Transferfaktoren  $f$  von Tabelle 2 werden die abgelagerten Aktivitäten in Unterkompartments aufgeteilt. Aus diesen folgt der Abtransport nach einer Exponentialfunktion, beschrieben durch die in Tabelle 2 angegebenen biologischen Halbwertszeiten, ins Blut, in den Gastrointestinal-

Tab. 2: Biologische Halbwertszeit  $T_{1/2}^{bio}$  und Transferfaktoren  $f$  für das Lungenmodell, in Abhängigkeit von der Stoffklasse [63]

Region	Transportweg	Stoffklasse					
		D		W		Y	
		$T_{1/2}^{bio}$	$f$	$T_{1/2}^{bio}$	$f$	$T_{1/2}^{bio}$	$f$
N—P	a	0,01	0,5	0,01	0,1	0,01	0,01
	b	0,01	0,5	0,4	0,9	0,4	0,99
T—B	c	0,01	0,95	0,01	0,5	0,01	0,01
	d	0,2	0,05	0,2	0,5	0,2	0,99
P	e	0,5	0,8	50	0,15	500	0,05
	f	—	—	1	0,4	1	0,4
	g	—	—	50	0,4	500	0,4
	h	0,5	0,2	50	0,05	500	0,15
Lymphknoten	i	0,5	1,0	50	1,0	1000	0,9

<sup>1)</sup>  $T_{1/2}^{bio}$  in d

Trakt oder ins Lymphsystem. Je nach der Größe der biologischen Halbwertszeiten unterscheidet man die Stoffklassen D (Tage), W (Wochen) und Y (Jahre).

$\text{PuO}_2$  wird zur Stoffklasse Y und  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$  zur Stoffklasse W gezählt. Für  $\text{PuO}_2$ -Aerosole gilt: Die im NP befindliche Aktivität wird rasch mit dem Schleim verschluckt. Die im TB abgelagerte Aktivität wird mit dem Schleim durch die Tätigkeit der Cilien in den Schlund transportiert und ebenfalls verschluckt. 40% der in P abgelagerten Aktivität werden rasch und 40% langsam in den Magen-Darm-Trakt transportiert. 15% werden in die Lymphknoten transportiert. Von hier werden 90% sehr langsam an das Blut abgegeben; 10% bleiben in den Lymphknoten abgelagert.

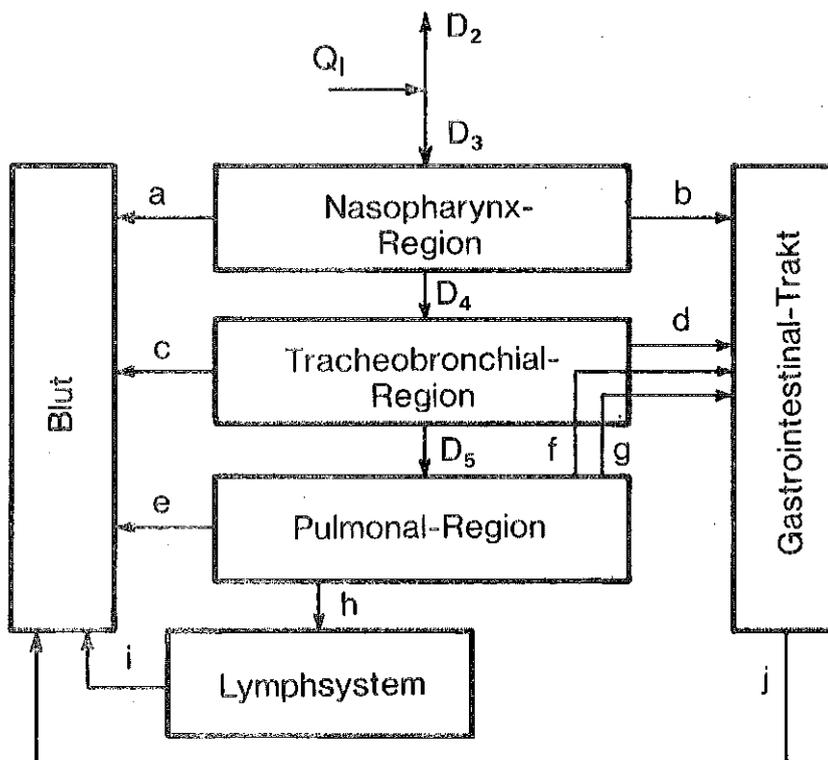
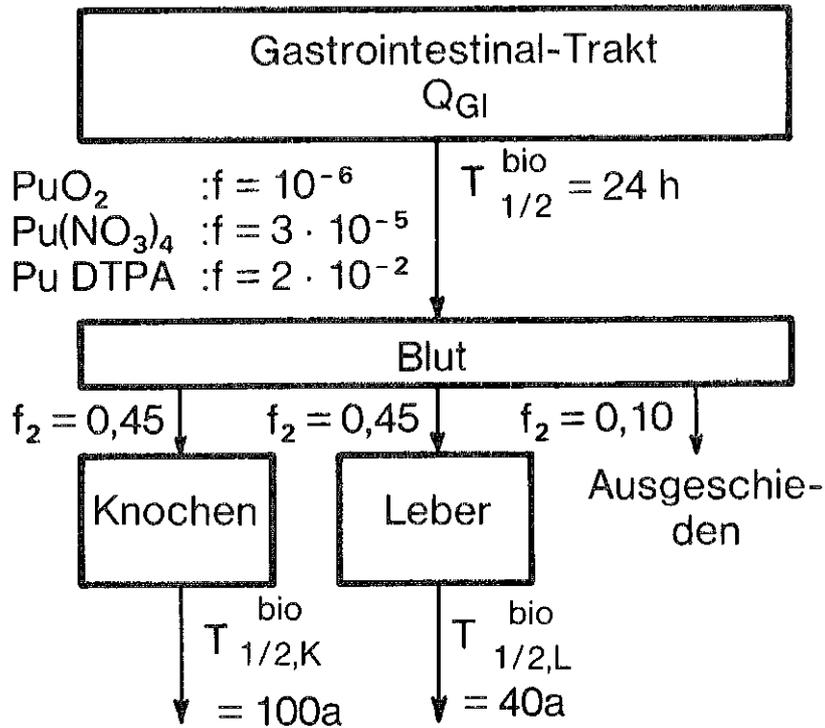


Abb. 1: Kompartimentmodell der Lunge

### 2.2.2 Die Ingestion

Die Aufnahme von Plutonium durch Trinkwasser und Lebensmittel wird Plutonium-Ingestion genannt. Das Kompartiment-Modell für die Ingestion wird in Abbildung 2 wiedergegeben.



**Abb. 2: Kompartimentmodell des Gastrointestinal-Traktes**

Aus dem Magen wird kein Pu ins Blut überführt. Im basischen Zwölffingerdarm und Dünndarm bildet sich auch aus löslichem Plutonium das schwerlösliche  $Pu(OH)_4$ . Der extrem niedrigen Löslichkeit entspricht der niedrige Transfer ins Blut mit einer Halbwertszeit von  $T_{1/2}^{bio} = 24 \text{ h}$ .  $f = 10^{-6}$  für  $PuO_2$ ,  $3 \cdot 10^{-5}$  für  $Pu(NO_3)_4$  und beträgt bis zu  $2 \cdot 10^{-2}$  für PuDTPA. Nach der neuesten Publikation der ICRP zu metabolischen Daten [115] wird für Oxyde und Hydroxyde des Plutoniums  $f = 10^{-5}$  und für alle anderen chemischen Verbindungen  $f = 10^{-4}$  empfohlen.

Das Blut lagert das Plutonium sehr rasch in den einzelnen Organen ab. 45% werden je in den Knochen und in der Leber deponiert. Etwa 10% werden ausgeschieden. Die biologische Halbwertszeit für Plutonium in den Knochen beträgt 100 a und in der Leber 40 a.

## 2.3 Die toxische Wirkung von Plutonium

### 2.3.1 Die Berechnung von Organdosen

Die Organdosen werden nach den Modellen von 2.2 berechnet. Der Aktivitätsgehalt  $Q(t)$  ändert sich als Funktion der Zeit  $t$ . Wegen der langen biologischen Halbwertszeit der Aktiniden in den Organen erfolgt der Aktivitäts- und der Dosisauf- und abbau über viele Jahre. Die durch eine einmalige

Aufnahme hervorgerufene Gesamtdosis erhält man durch Integration über die Zeit T. Bei beruflicher Strahlenexposition beträgt sie max. 50 a, bei der Umgebungsbevölkerung max. 70 a. Diese Dosis/Ci nennt man Dose-commitment. Hier soll an zwei wichtigen Beispielen die Berechnung der Organdosis beschrieben werden. Da nach jährlicher Aufnahme der Aktivität A im T.ten Jahr die gleiche Dosis absorbiert wird wie innerhalb von T Jahren bei einmaliger Aufnahme von A<sub>1</sub> am Anfang von T, werden in den beiden Beispielen einmalige kurzzeitige Aufnahmen der Rechnung zugrunde gelegt (Anhang 1).

Das Dose-commitment für die Lunge nach Inhalation von <sup>239</sup>PuO<sub>2</sub> [63,65]

Q<sub>I</sub> μCi eines <sup>239</sup>PuO<sub>2</sub>-Aerosols mit 0,3 μm Ø werden eingeatmet. Der Anteil D<sub>5</sub> = 0,36 [63 bis 68] wird in P abgelagert. Diese Aktivität verteilt sich nach f<sub>n</sub> mit n = e bis h auf die Unterkompartments der Pulmonalregion. Die Aktivität wird entsprechend T<sub>1/2,n</sub><sup>bio</sup> aus jedem Unterkompartment abtransportiert. Nach der Zeit t befindet sich im Unterkompartment n die Aktivität Q<sub>n</sub>(t):

$$Q_n(t) = f_n \cdot D_5 \cdot Q_I \cdot e^{-\lambda_n t} \quad \text{mit } \lambda_n = \frac{\ln 2}{T_{1/2,n}^{bio}} \quad (4)$$

Für die Aktivität in P, Q<sub>P</sub>(t) gilt:

$$Q_P(t) = Q_e(t) + Q_f(t) + Q_g(t) + Q_h(t) \quad (5)$$

Für die Integrationszeit T beträgt die mittlere Aktivität in P, Q̄<sub>P</sub>(T):

$$\bar{Q}_P(T) = \frac{\int_0^T Q_P(t) \cdot dt}{\int_0^T dt} \quad (6)$$

Für die Dosis D<sub>P</sub>(T) gilt dann:

$$D_P(T) = 51,2 \cdot \frac{E_{eff}}{M_P} \cdot \int_0^T Q_P(t) \cdot dt \quad (7)$$

E<sub>eff</sub> ist die effektive in der Lunge absorbierte Energie pro Kernzerfall, multipliziert mit dem Qualitätsfaktor Q = 10 für α-Strahlung in MeV·rem/rad. Für <sup>239</sup>Pu ist E<sub>eff</sub> = 53 [62], die Masse der Lunge M<sub>P</sub> = 1000 g. 51,2 ist der Umrechnungsfaktor rad·g/MeV·μCi·d. Für die Integrationszeit

T = 70 a gilt, daß

$$\frac{e^{-\lambda_n \cdot T}}{\lambda_n} \approx 0 \quad (8)$$

ist und daher erhält man für die Lungendosis über 70 a:

$$D_p(T) = 51,2 \frac{E_{\text{eff}} \cdot D_5 \cdot Q_I}{M_p} \cdot \left[ \frac{f_e}{\lambda_e} + \frac{f_f}{\lambda_f} + \frac{f_g}{\lambda_g} + \frac{f_h}{\lambda_h} \right] \quad (9)$$

Mit den  $T_{1/2,n}^{\text{bio}}$  aus Tabelle 2 für die Stoffklasse Y erhält man die Dosis  $D_p(T)$  in rem. Das Dose-commitment für die Lunge erhält man nach:

$$DC = \frac{D_p(T)}{Q_I} = 4,2 \cdot 10^2 \frac{\text{rem}}{\mu\text{Ci}} \quad (10)$$

Das Dose-commitment für die Knochen nach Ingestion von  $^{239}\text{PuO}_2$  [63,65]

Nach der einmaligen Ingestion von  $Q_{\text{GI}} \mu\text{Ci}$  wird der Bruchteil  $f = 10^{-6}$  mit der Halbwertszeit  $T_{1/2}^{\text{bio}} = 24 \text{ h}$  aus Abb. 2 ans Blut abgegeben. Für diesen Bruchteil gilt in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ :

$$\frac{dQ_{\text{GI}}(t)}{dt} = -\lambda_{\text{GI}}^{\text{bio}} \cdot f \cdot Q_{\text{GI}} \cdot e^{-\lambda_{\text{GI}}^{\text{bio}} \cdot t} \quad \text{mit} \quad \lambda_{\text{GI}}^{\text{bio}} = \frac{\ln 2}{T_{1/2}^{\text{bio}}} \quad (11)$$

Aus dem Blut gelangt der Bruchteil  $f_2 = 0,45$  in die Knochen. Aus den Knochen wird mit der Halbwertszeit  $T_{1/2,K}^{\text{bio}}$  die im Knochen abgelagerte Aktivität  $Q_K(t)$  abtransportiert. Es gilt daher:

$$\frac{dQ_K(t)}{dt} = f_2 \cdot f \cdot \lambda_{\text{GI}}^{\text{bio}} \cdot Q_{\text{GI}} \cdot e^{-\lambda_{\text{GI}}^{\text{bio}} \cdot t} - \lambda_K^{\text{bio}} \cdot Q_K(t) \quad \text{mit} \quad \lambda_K^{\text{bio}} = \frac{\ln 2}{T_{1/2,K}^{\text{bio}}} \quad (12)$$

Ist  $Q_K = 0$  zur Zeit  $t = 0$  erhält man:

$$Q_K(t) = f_2 \cdot f \cdot \lambda_{\text{GI}}^{\text{bio}} \cdot Q_{\text{GI}} \frac{1}{\lambda_{\text{GI}}^{\text{bio}} - \lambda_K^{\text{bio}}} \cdot \left[ e^{-\lambda_K^{\text{bio}} \cdot t} - e^{-\lambda_{\text{GI}}^{\text{bio}} \cdot t} \right] \quad (13)$$

Integriert man über T, so erhält man für die Knochenosis  $D_K(T)$ :

$$D_K(T) = 51,2 \cdot f_2 \cdot f \cdot \lambda_{GI}^{bio} \cdot Q_{GI} \cdot \frac{E_{eff}}{M_K} \cdot \frac{1}{\lambda_{GI}^{bio} - \lambda_K^{bio}} \cdot \left[ \frac{1 - e^{-\lambda_K^{bio} \cdot T}}{\lambda_K^{bio}} - \frac{1 - e^{-\lambda_{GI}^{bio} \cdot T}}{\lambda_{GI}^{bio}} \right] \quad (14)$$

$E_{eff}$  beträgt nach [62] 266 MeV·rem/rad für Knochen, die Masse des Skeletts  $M_K = 5000$  g. Mit der Integrationszeit  $T = 70$  a erhält man für das Dose-commitment DC:

$$DC = \frac{D_K(T)}{Q_{GI}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{rem}}{\mu\text{Ci}} \quad (15)$$

Bei dieser letzten Berechnung wurde ausschließlich die biologische Halbwertszeit berücksichtigt, weil die physikalische Halbwertszeit von  $^{239}\text{Pu}$  wesentlich größer ist und daher für die Integration über 70 a keine Bedeutung hat. Detaillierte Berechnungen für alle Organe des menschlichen Körpers findet man in [63, 64, 67]. Die Dose-commitments für verschiedene Plutonium-Isotope werden in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tab. 3: Dose-commitments DC in rem/ $\mu\text{Ci}$  bei einmaliger Aufnahme durch Inhalation und Ingestion.

Nuklid	Organ	Inhalation DC		Ingestion DC
		Klasse W	Klasse Y	
$^{238}\text{Pu}$	Lunge	$4,6 \cdot 10^1$	$4,5 \cdot 10^2$	—
	Lymphgewebe	3,8	$4,9 \cdot 10^2$	—
	Knochen	$2,5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
	Leber	$1,0 \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^2$	$8,7 \cdot 10^{-3}$
$^{239}\text{Pu}$	Lunge	$4,3 \cdot 10^1$	$4,2 \cdot 10^2$	—
	Lymphgewebe	3,5	$5,5 \cdot 10^2$	—
	Knochen	$3,0 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	Leber	$1,2 \cdot 10^3$	$6,6 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$^{240}\text{Pu}$	Lunge	$4,3 \cdot 10^1$	$4,2 \cdot 10^2$	—
	Lymphgewebe	3,5	$5,5 \cdot 10^2$	—
	Knochen	$3,0 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	Leber	$1,2 \cdot 10^3$	$6,6 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
$^{241}\text{Pu}$	Lunge	$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,3	—
	Lymphgewebe	$1,6 \cdot 10^{-3}$	1,6	—
	Knochen	$6,9 \cdot 10^1$	$3,0 \cdot 10^1$	$5,8 \cdot 10^{-4}$
	Leber	$2,6 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^1$	$2,2 \cdot 10^{-4}$
$^{242}\text{Pu}$	Lunge	$4,1 \cdot 10^1$	$4,1 \cdot 10^2$	—
	Lymphgewebe	3,4	$5,3 \cdot 10^2$	—
	Knochen	$2,8 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
	Leber	$1,1 \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^2$	$9,7 \cdot 10^{-3}$

### 2.3.2 Die maximal zulässige Konzentration von Pu-Isotopen in Luft und Wasser

Die höchsten Dose-commitments DC nach Inhalation oder Ingestion werden für Knochen berechnet. Die maximal zulässige Jahresdosis für Knochen und die Umgebungsbevölkerung beträgt nach [69] 0,180 rem/a. Soll diese Jahresdosis auch nach 70 a nicht überschritten werden, darf jährlich maximal  $0,180/DC \mu\text{Ci}$  eines Pu-Isotops durch Inhalation oder Ingestion aufgenommen werden.

Die so berechnete Jahresaufnahme dividiert durch die jährlich inhalede Luft von  $1,6 \cdot 10^4 \text{ m}^3$  [63] und das jährlich ingestierte Wasser von 880 l [1] ermöglicht die Berechnung der maximal zulässigen Luft- und Trinkwasserkonzentrationen. In Tabelle 4 sind diese für Plutonium-Isotope wiedergegeben.

**Tab. 4: Maximal zulässige Luft- und Wasserkonzentrationen von Plutoniumisotopen**

Nuklid	Stoff- klasse	Maximal zulässige Konzentration	
		Luft, in fCi/m <sup>3</sup>	Wasser, in nCi/l
<sup>238</sup> Pu	W	4,6	9,8
	Y	8,8	
<sup>239</sup> Pu	W	3,8	8,2
	Y	7,1	
<sup>240</sup> Pu	W	3,8	8,2
	Y	7,1	
<sup>241</sup> Pu	W	165	353
	Y	379	
<sup>242</sup> Pu	W	4,1	8,5
	Y	7,6	

### 2.3.3 Das Krebsrisiko

Durch relativ kleine Aktivitäten von Plutonium-Isotopen werden hohe Äquivalentdosen verursacht. Der Grund dafür ist die hohe Energie der  $\alpha$ -Strahlung, die wegen der hohen Ionisationsdichte von  $\alpha$ -Strahlung etwa 10 mal höhere biologische Wirksamkeit und die lange biologische Halbwertszeit der Plutonium-Isotope. Die hohe biologische Wirksamkeit wird durch den Qualitätsfaktor  $Q = 10$  berücksichtigt.

Im vergleichenden Tierexperiment wurde festgestellt, daß Plutonium in den Knochen eine 5 mal höhere Radiotoxizität wie  $^{226}\text{Ra}$  aufweist. Der Grund dafür ist, daß das Plutonium an der Knochenoberfläche verteilt ist, während  $^{226}\text{Ra}$  homogen im Knochengewebe vorliegt. Bei der Berechnung der Äquivalentdosis für Knochengewebe wird dieser Sachverhalt durch den Faktor 5 berücksichtigt [70]. In [115] wird auf den etwas willkürlichen Faktor 5 verzichtet und statt dessen der Tatsache Rechnung getragen, daß das Plutonium an den äußeren und inneren Knochenoberflächen abgelagert wird. Als Rechengrundlage dient die Verteilung von Plutonium in einer Knochenschicht von 10  $\mu\text{m}$  Dicke und 12  $\text{m}^2$  Fläche.

Durch die ionisierende Strahlung werden akute Schäden und Spätschäden im menschlichen Gewebe hervorgerufen. Beide Arten von Schäden wurden bis heute durch vom Menschen inkorporiertes Plutonium nicht beobachtet. Durch Tierexperimente konnte beide Arten von Strahlungsschäden studiert werden. Unter den Spätschäden ist der Strahlenkrebs der wichtigste. Da Tiere eine vom Menschen abweichende Empfindlichkeit auf ionisierende Strahlung aufweisen, können Tierexperimente keine befriedigende Information liefern für das Verständnis des Strahlenkrebses des Menschen [71, 63].

Zur Untersuchung von Strahlenkrebs werden Überlebende der amerikanischen Atombombenabwürfe, Patienten der Röntgenstrahlentherapie und Diagnostik, Arbeiter aus der Leuchtfarbenindustrie mit  $^{226}\text{Ra}$ -Inkorporationen, Thorotrastpatienten und Arbeiter aus dem Uranbergbau herangezogen. Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, daß auf die Dosisbelastung eine Latenzzeit folgt. Diese beträgt bis zu 2 Jahren bei Leukämie und bis zu 15 Jahren bei anderen Arten des Strahlenkrebses. Dann folgt ein Plateau mit konstanter Krebsrate. Dieses Plateau beträgt bei Leukämie 10 bis 25 Jahre und bei anderen Strahlenkrebsarten 10 Jahre.

Das Strahlenkrebsrisiko wird durch den Risikofaktor für einzelne Organe beschrieben. Der Risikofaktor ist definiert als die Zahl der Strahlenkrebsfälle mit tödlichem Ausgang/ $10^6$  Personen $\cdot$ rem $\cdot$ a. In [63] werden solche Risikofaktoren angegeben. Sie betragen für die für Plutonium besonders wichtigen Organe Lunge 1,3, Knochen 0,2 und Leber 1,0.

### 3. DER NACHWEIS VON PLUTONIUMSPUREN DURCH AKTIVITÄTSMESSUNG

#### 3.1 Die $\alpha$ -, $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlung der Plutonium-Isotope

In Tabelle 5 wird die Kernstrahlung der wichtigen Plutonium-Isotope angegeben. Wegen der geringen Emissionshäufigkeit der  $\gamma$ -Quanten ist die  $\gamma$ -Aktivitätsmessung für die Spurenanalyse ungeeignet. Die  $\alpha$ -Strahlung ist die wichtigste Kernstrahlung zum Nachweis von Plutoniumspuren.

Tab. 5: Kernstrahlung der Plutoniumisotope.

Strahlenart	Energie in MeV/Emissionshäufigkeit in %				
	<sup>238</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu	<sup>240</sup> Pu	<sup>241</sup> Pu	<sup>242</sup> Pu
$\alpha$	5,5 / 72,0 5,46 / 28	5,11 / 11 5,15 / 88	5,162 / 76 5,118 / 24	4,9 / $1,9 \cdot 10^{-3}$ 4,85 / $3 \cdot 10^{-4}$	4,9 / 76 4,86 / 24
$\beta$	—	—	—	0,021 / 99,997 <sup>1)</sup>	—
$\gamma$	0,099 / $8 \cdot 10^{-3}$ 0,150 / $10^{-3}$ 0,77 / $5 \cdot 10^{-5}$ — — — —	0,039 / 0,007 0,052 / 0,02 0,129 / 0,005 0,375 / 0,0012 0,414 / 0,0012 0,65 / $8 \cdot 10^{-5}$ 0,77 / $2 \cdot 10^{-5}$	0,044 / $10^{-2}$ 0,65 / $2 \cdot 10^{-5}$ — — — — —	0,145 / $2 \cdot 10^{-4}$ 0,1 / $10^{-3}$ — — — — —	0,045 / $10^{-2}$ — — — — — —

<sup>1)</sup> Maximale  $\beta$ -Energie

Die Gesamt- $\alpha$ -Strahlung wird in der Regel nur dann gemessen, wenn Plutonium von der Probenmatrix nicht abgetrennt wurde. Wegen der starken Absorption von  $\alpha$ -Strahlung ist für die  $\alpha$ -Spektrometrie jedoch Trägerfreiheit erforderlich. In Tabelle 6 werden die wichtigsten  $\alpha$ -Detektoren und die in 1000 min-Messungen erreichbaren Nachweisgrenzen mit absorptionsfreien Proben angegeben. In dieser Arbeit werden folgende zwei Methoden zur Gesamt- $\alpha$ -Aktivitätsmessung und eine Methode der  $\alpha$ -Spektrometrie angewandt.

#### 3.2 Die Messung der $\alpha$ -Aktivität und Auswertung durch Eichpräparate

Zur Messung der  $\alpha$ -Aktivität von pulverförmigen Proben wurde ein Methan-durchflußzähler ohne Fenster mit 20 cm  $\varnothing$  Präparatefläche benutzt (Münchener Apparatebau Kimmel, 8012 Ottobrunn). Der Zählerwirkungsgrad  $\eta_{ph}$  wurde

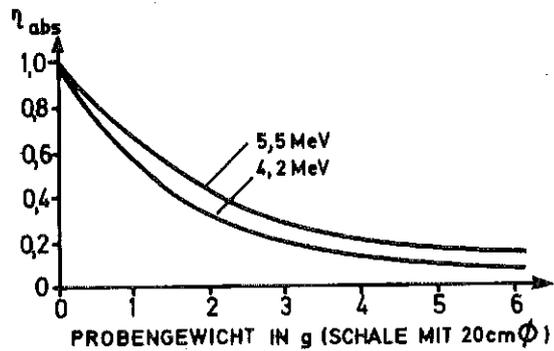
mit einer punktförmigen  $^{239}\text{Pu}$ -Aktivität an 15 verschiedenen Positionen der Präparatefläche zu 45-47% bestimmt. Die Präparation erfolgte durch Einsieben einer gleichdicken Schicht der pulverförmigen Proben. Die Gesamtprobenmenge von 1-2 g ergab im allgemeinen Präparatschichtdicken über der Sättigungsschichtdicke. Um die Selbstabsorption bei dieser Meßtechnik korrigieren zu können, wurden mit bekannter  $^{239}\text{Pu}$ - bzw.  $^{238}\text{Pu}$ -Aktivität kontaminierte Pulvermaterialien hergestellt. Der Selbstabsorptionskoeffizient  $\eta_{\text{abs}}$  wurde gegen das Probengewicht aufgetragen. Mit diesen Eichkurven konnten die Impulsraten korrigiert werden und die Auswertung erfolgte nach:

$$A_p = \frac{I_N}{2,22 \cdot t_M \cdot \eta_{\text{ph}} \cdot \eta_{\text{abs}}} \quad (16)$$

$A_p$  ... Probenaktivität in pCi

$I_N$  ... Nettoimpulse

$t_M$  ... Meßzeit in min



Tab. 6:  $\alpha$ -Detektoren und deren untere Nachweisgrenze für Alphastrahler

Detektor und Präparatgröße	Nulleffekt in $\text{min}^{-1}$	Zählerwirkungsgrad in %	Mittlere Nachweisgrenze in pCi
Methandurchflußzähler 5 cm $\varnothing$	0,02	25	0,02
20 cm $\varnothing$	1-2	45	0,1
Impulsionskammer zur Spektrometrie 5 cm $\varnothing$	0,01-0,02	45	0,01
20 cm $\varnothing$	0,02-0,05	45	0,02
Siliziumsperrschicht-Detektor 1-2 cm $\varnothing$	0,001-0,01	25	0,01
ZnS(Ag)-Szintillator 10 cm $\varnothing$	0,1-0,2	45-90	0,02
Flüssigszintillations-spektrometrie 10 ml Probe	3-15	15-100	0,2

### 3.3 Die Messung der $\alpha$ -Aktivität mit Korrektur der Selbstabsorption durch Doppelmessung

Die Messung von Plutonium-Isotopen in Lösungen erfolgte durch Eindampfen dieser Lösungen in Edelstahlschalen. Enthielten die Lösungen für Edelstahl korrosive Substanzen, wurden sie vorher mehrfach mit  $\text{HNO}_3$  abgeraucht. Beim Eindampfen muß das Fließen der Lösungen zum Rand vermieden werden, die Proben müssen vollständig getrocknet sein und, falls die Proben ausgasen, muß ein Al-Fenster im benutzten Zähler eingesetzt werden.

Als Meßgerät wurde der bereits beschriebene Großflächendurchflußzähler verwendet. Außerdem wurde der automatische Low-Level-Probenwechsler BF100 L2 von der Firma Laboratorium Prof. Dr. Berthold, D-7547 Wildbad 1, benutzt. Dieser Methandurchflußzähler hat 5 cm  $\varnothing$  und 24 Probenschalen werden automatisch gewechselt. Neben dem Meßzähler ist ein Antikoinzidenzschirm und eine verstärkte Abschirmung installiert. Die Messung des Plutoniumgehaltes der Lösungen und die Korrektur der Selbstabsorption der meist salzhaltigen Lösungen wurde wie folgt durchgeführt: Vom Gesamtvolumen der Lösungen  $V_G$  wird das Teilvolumen  $V_X$  entnommen. Das Volumen  $V_X$  wird einmal mit und einmal ohne zugesetzte  $^{239}\text{Pu}$ -Standardaktivität  $A_Z$  auf Edelstahl eingedampft und die  $\alpha$ -Impulsraten  $R_X$  und  $R_Z$  gemessen. Die Plutoniumaktivität  $A_X$  in der Gesamtlösung soll bestimmt werden. Es gilt:

$$\frac{A_X \cdot V_X}{V_G} = \frac{R_X}{2,22 \cdot \eta_{\text{ph}} \cdot \eta_{\text{abs}}} \quad \text{in pCi} \quad (17)$$

$$\frac{A_X \cdot V_X}{V_G} + A_Z = \frac{R_Z}{2,22 \cdot \eta_{\text{ph}} \cdot \eta_{\text{abs}}} \quad \text{in pCi} \quad (18)$$

Da  $\eta_{\text{ph}}$  und  $\eta_{\text{abs}}$  in beiden Messungen gleich groß sind, gilt für  $A_X$ :

$$A_X = \frac{A_Z \cdot R_X \cdot V_G}{(R_Z - R_X) \cdot V_X} \quad \text{in pCi} \quad (19)$$

Vergleicht man die Aktivität  $A_X$  mit der Gesamtaktivität, die bei der Untersuchung verwendet wurde, erhält man den Anteil, der in der ausgemessenen Lösung enthalten war.

Bei Mehrfachmessungen wurden mit dieser Meßtechnik bei salzarmen Proben Fehler im Prozentbereich gemessen. Zur Messung der Standardabweichung bei hohen Salzgehalten wurden 5 mal 25 ml HNO<sub>3</sub>-saure gesättigte Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Lösung eingedampft, die vorher mit <sup>239</sup>Pu versetzt worden war. Die Standardabweichung betrug ±15 %.

### 3.4 Spektroskopische Messung der α-Aktivität

Zur α-Spektrometrie wurden 4 bis 6 Silizium-Oberflächensperrschicht-Detektoren der Firma Canberra Electronics GmbH, 6000 Frankfurt/M. 70, und eine rechnergesteuerte Vielkanalanalysatoranlage ND-6620 der Firma Nuclear Data, 6000 Frankfurt/M. verwendet. Die Nulleffekte lagen zwischen 1 und 5 Impulsen/1000 min; der Zählerwirkungsgrad der Detektoren lag zwischen 20 und 30 %. Die Präparate waren auf Edelstahl elektroplattiertes Plutonium; selten wurden eingedampfte Aktivitäten spektrometriert.

Die Ausbeutenbestimmung erfolgte nach dem Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse mit <sup>236</sup>Pu (Halbwertszeit 2,85 a). Eine <sup>236</sup>Pu-Lösung wurde geeicht durch mehrfaches gemeinsames Elektroplattieren mit einer <sup>239</sup>Pu-Eichlösung der Firma Amersham, 3300 Braunschweig. Jeder Analyse wurde 1 ml Lösung des Ausbeuteindikators zugesetzt. Im Untersuchungszeitraum enthielt dieser 1,1 bis 1,4 pCi <sup>236</sup>Pu. Die benützte <sup>236</sup>Pu-Lösung wurde bei einer IAEA-Vergleichsmessung 1978 eingesetzt. Statt 3,2 bzw. 47,0 pCi <sup>239</sup>Pu/l wurden 3,4 und 47,5 pCi/l bestimmt.

Die Auswertung der α-Spektren erfolgt nach der Formel:

$$A(^{239+240}\text{Pu}, ^{238}\text{Pu}) = A(^{236}\text{Pu}) \cdot \frac{\sum I(^{239+240}\text{Pu}, ^{238}\text{Pu})}{\sum I(^{236}\text{Pu})} \quad (20)$$

A ... Aktivität in pCi

∑I ... die Gesamtzahl der Impulse in einem Peak

Zur Peakintegration wurde eine Halbhöhenbreite in Richtung höherer Energie und zwei Halbhöhenbreiten in Richtung niedrigerer Energie als Integrationsraum gewählt. Die chemische Ausbeute wurde bestimmt nach:

$$\eta_{\text{ch}} = \frac{\sum I(^{236}\text{Pu})}{2,22 \cdot t_M \cdot \eta_{\text{ph}} \cdot A(^{236}\text{Pu})} \cdot 100 \text{ in \%} \quad (21)$$

### 3.5 Anforderungen an die Plutonium-Spurenanalytik

In Tabelle 6 wurde die Leistungsfähigkeit der  $\alpha$ -Detektoren angegeben. Die benötigte Leistung wird in Tabelle 7 an einigen Anwendungsbeispielen erläutert. Die Plutoniumgehalte des Urin und der Fäkalien wurden nach [67] berechnet.

Tab. 7:  $^{239}\text{Pu}$ -Konzentrationen, die durch die Plutoniumspurenanalyse erfaßt werden müssen

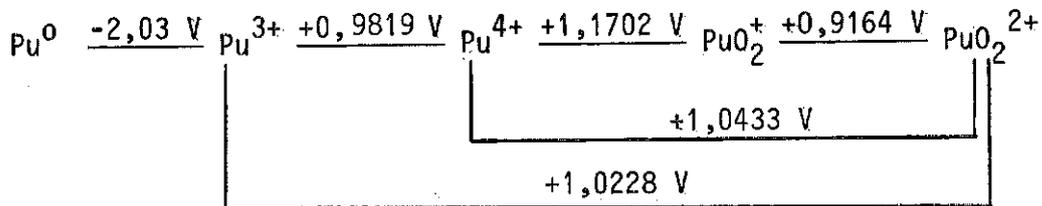
Bedingungen	Probematerial	$^{239}\text{Pu}$ -Aktivität
10 Tage nach Ablagerung von 16 nCi $^{239}\text{Pu}$ in der Lunge (= 15 rem/a)	Urin Fäkalien	6,2 pCi/d 8,2 pCi/d
Maximal zulässige Konzentration von $^{239}\text{Pu}$ für die Umgebungsbevölkerung	Luft Wasser	3,8-7,1 fCi/m <sup>3</sup> 8,2 nCi/l
Falloutkonzentrationen	Luft Wasser Boden	10-100 aCi/m <sup>3</sup> 0,3-3,0 fCi/l 10-100 fCi/g
Radioökologische Forschung mit Fallout-Plutonium	Aktivitäten sind Bruchteile der Fallout-Konzentrationen	

#### 4. DIE ANALYTISCHE CHEMIE DES PLUTONIUMS

In diesem Kapitel wird ein kurzer Überblick über die Chemie des Plutoniums in wässriger Lösung gegeben werden. Dabei werden die Oxydationsstufen, das Hydrolyseverhalten, die Bildung von Niederschlägen, die Komplexbildung, der Ionenaustausch und die Extraktion von Plutonium beschrieben.

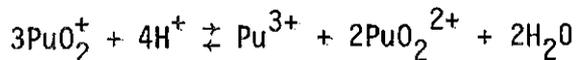
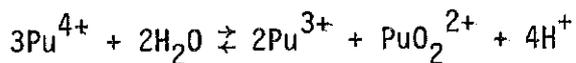
##### 4.1 Die Oxydationsstufen

Plutonium kommt in wässriger Lösung in den Oxydationsstufen Pu(III), Pu(IV), Pu(V) und Pu(VI) vor. Die Normalredoxpotentiale in 1 M HClO<sub>4</sub> lauten:



Wegen der geringen Unterschiede der Normalredoxpotentiale können alle vier Oxydationsstufen des Plutoniums nebeneinander in wässriger Lösung existieren. In Tabelle 8 sind die wichtigsten Reduktions- und Oxydationsmittel dargestellt. Der Übergang zwischen III und IV bzw. V und VI ist rasch; muß eine Pu-O-Bindung aufgebaut oder gebrochen werden, verlaufen die Prozesse langsamer. Eine Beschleunigung wird durch Temperaturerhöhung erreicht [73].

In schwachsauren Lösungen disproportionieren Pu<sup>4+</sup> und PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> nach:



Die Erhöhung der Säurekonzentration verhindert die Disproportionierung von Pu<sup>4+</sup> und führt dazu, daß die von PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> rasch beendet wird. Temperaturerhöhung erhöht die Neigung zum Disproportionieren; bei extrem niedrigen Pu-Konzentrationen ist die Disproportionierung von untergeordneter Bedeutung.

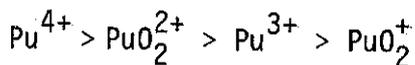
Bei vielen analytischen Arbeiten ist es notwendig, eine Oxydationsstufe fixieren zu können. Die stabilste Oxydationsstufe von Plutonium ist  $\text{Pu}^{4+}$ .  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{PuO}_2^+$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  lassen sich durch Behandeln mit  $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$  und durch saure  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung in  $\text{Pu}^{4+}$  umwandeln.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stabilisieren dabei das gebildete  $\text{Pu}^{4+}$  durch Komplexbildung [73].

Tab. 8: Reduktion und Oxidation von Plutonium in wässrigen Lösungen.

Redox-Prozess	Reagenzien
$\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$ $\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	$\text{BrO}_3^-$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{JO}_3^-$ , $\text{HNO}_2$ , $\text{MnO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Ascorbinsäure, $\text{H}_2 + \text{Pt}$ , Semicarbazid, $\text{NH}_2\text{OH}$ , $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , $\text{J}^-$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{U}^{4+}$ , $\text{Ti}^{3+}$ , $\text{V}^{3+}$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{Zn}$ , $\text{Sn}^{2+}$ ;
$\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{PuO}_2^{2+}$ $\text{PuO}_2^{2+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$	$\text{NaBiO}_3$ , $\text{BrO}_3^-$ , $\text{Br}_2$ , $\text{Ce}^{4+}$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{KClO}$ , $\text{HClO}_4$ , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{NO}_3^-$ ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{H}_2 + \text{Pt}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{HNO}_2$ , $\text{Zn}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{J}^-$ , $\text{HCOOH}$ , $\text{Ti}^{3+}$ ;
$\text{PuO}_2^{2+} \rightarrow \text{PuO}_2^+$	$\text{J}^-$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{V}^{3+}$ , $\text{U}^{4+}$ , $\text{HNO}_2$ , $\text{NH}_2\text{OH}$ , $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
$\text{PuO}_2^+ \rightarrow \text{Pu}^{4+}$	$\text{HNO}_2$ , $\text{NH}_2\text{NH}_2$ , $\text{NH}_2\text{OH}$ , $\text{J}^-$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{SO}_2$ , $\text{Ti}^{3+}$ , $\text{V}^{3+}$ , $\text{U}^{4+}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
$\text{Pu}^{3+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$ und $\text{PuO}_2^+ \rightarrow \text{Pu}^{4+}$ und $\text{PuO}_2^{2+} \rightarrow \text{Pu}^{4+}$	$\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+$ ;

#### 4.2 Das Hydrolyseverhalten

Unter der Hydrolyse versteht man eine Komplexierung der Plutoniumionen mit  $\text{OH}^-$ . Die Neigung zur Hydrolyse nimmt wie folgt ab:



Die Werte für die Hydrolysekonstante für den Einbau des ersten  $\text{OH}^-$  betragen 0,054,  $4,7 \cdot 10^{-4}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-8}$  und  $2 \cdot 10^{-10}$ . Endprodukte des Hydrolyse sind die Hydroxyde der verschiedenen Oxydationsstufen. Die Löslichkeitsprodukte betragen  $7 \cdot 10^{-56}$ ,  $7 \cdot 10^{-25}$  und  $2 \cdot 10^{-20}$  für  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$  und  $\text{Pu}^{3+}$ .

In schwachsauren Lösungen neigt Plutonium zur Bildung polymerer Hydroxyde. Die Wahrscheinlichkeit ihrer Bildung ist umso größer, desto niedriger das Verhältnis  $H^+/Pu$  ist. Wurden sie bei hoher Temperatur hergestellt oder sind sie gealtert ist ihre Depolymerisation äußerst schwierig. Wegen der niedrigen Pu-Konzentrationen in der Umweltanalytik ist ihre Bildung sehr unwahrscheinlich. Da diese Kolloide aber praktisch alle analytischen Vorgänge nennenswert stören, muß ihre Bildung durch Einhaltung hoher  $H^+$ -Konzentrationen während des gesamten Analysenganges vermieden werden [73].

**Tab. 9: Mitfällung von Plutoniumspuren mit verschiedenen Niederschlägen in Abhängigkeit vom Valenzzustand des Plutoniums**

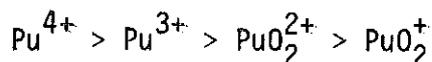
Träger	$Pu^{3+}$	$Pu^{4+}$	$PuO_2^{2+}$
Hydroxide, Oxide:			
Al, Fe, La, Mn, .....	+	+	+
Fluoride:			
Ca, Y, La, .....	+	+	—
Sulfate:			
K, K + La, Ba, .....	+	+	—
Phosphate:			
Th, Zr, .....	—	+	—
Bi, Ca, .....	+	+	—
Oxalate:			
Th, Bi, La, Ca, .....	+	+	—
Jodate:			
Zr, Th, Ce, Pb, .....		+	—

#### 4.3 Fällung und Mitfällung

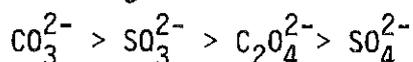
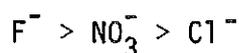
In Umweltproben erreicht Plutonium selten die Konzentrationen, daß durch Überschreitung der Löslichkeitsprodukte Niederschläge gebildet werden. Eine Ausnahme bilden die Hydroxyde. In der Analytik wird häufig die Mitfällung von Plutonium mit Trägerfällungen zur Abtrennung aus Lösungen benutzt. Die Mitfällung erfolgt dabei entweder durch Einbau in die Kristalle des Trägers, Cokristallisation, oder durch Adsorption an der großen Oberfläche der Trägerfällung. In Tabelle 9 sind Substanzen mit Mitfällungseigenschaften für Plutonium angegeben. Der Unterschied im Mitfällungsverhalten zwischen  $Pu^{3+}$  und  $Pu^{4+}$  bzw.  $PuO_2^{2+}$  wird häufig in Analytik und präparativer Chemie zur Abtrennung bzw. Reinigung von Plutonium angewandt [74].

#### 4.4 Die Komplexbildung

Die Stärke der Komplexe nimmt im allgemeinen mit folgender Reihenfolge ab:



Die Stärke der Komplexe mit den wichtigsten ein- und zweiwertigen Anionen nimmt ab nach:



In Tabelle 10 sind die wichtigsten Komplexe von  $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  mit anorganischen Säuren und mit organischen Säuren wiedergegeben. Die Komplexbildungskonstanten für die organischen Komplexe sind angegeben. Wegen der großen Bedeutung der Komplexe von  $\text{Pu}^{4+}$  mit  $\text{NO}_3^-$  sind die Existenzbereiche der einzelnen Kat- und Anionen in Tabelle 11 wiedergegeben. In HCl und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verhält sich  $\text{Pu}^{4+}$  in vergleichbarer Weise [73].

Tab. 10: Komplexe des Plutoniums

Komplexe / Komplexbildungskonstante		
$\text{Pu}^{3+}$	$\text{Pu}^{4+}$	$\text{PuO}_2^+$
Komplexe / Komplexbildungskonstante		
$\text{Pu}^{3+}$	$\text{Pu}^{4+}$	$\text{PuO}_2^+$
$\text{PuCl}_2^+$ / $\geq 8 \text{ M HCl}$ $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3$ / $5 \text{ M HNO}_3$ $\text{Pu}(\text{SO}_4)^+$ / $\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PuF}_3^+$ / HF $\text{PuCl}_6^{2-}$ / $12 \text{ M HCl}$ $\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$ / $8 \text{ M HNO}_3$ $\text{Pu}(\text{SO}_4)_4^{2-}$ / $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$	$\text{PuO}_2\text{Cl}_4^{2-}$ / $10 \text{ M HCl}$ $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_3^-$ / $\geq 11 \text{ M HNO}_3$ —
$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{5-}$ / $4,2 \cdot 10^{11}$ $\text{Pu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2^{2-}$ / $3,0 \cdot 10^7$ $\text{PuAeDTA}^-$ / $1,3 \cdot 10^{18}$	$\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ / $3 \cdot 10^{27}$ $\text{Pu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_8^{8-}$ / $2 \cdot 10^{31}$ $\text{PuAeDTA}$ / $1,3 \cdot 10^{26}$	$\text{PuO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ / $2,9 \cdot 10^{11}$ — $\text{PuO}_2\text{AeDTA}^{2-}$ / $2,5 \cdot 10^{16}$

Tab. 11: Die HNO<sub>3</sub>-Komplexe von Plutonium.

Chemische Form des Pu	Konzentrationsbereich der HNO <sub>3</sub> , M
Pu <sup>4+</sup>	≤ 0,2
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sup>3+</sup>	0,2 — 1,5
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,5 — 2,1
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	2,1 — 3,8
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	3,8 — 5,6
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> <sup>-</sup>	5,6 — 7,1
Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	≥ 7,1
H[Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	
H <sub>2</sub> [Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]	≥ 7,7, HNO <sub>3</sub> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

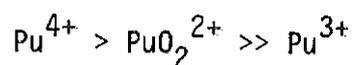
#### 4.5 Der Ionenaustausch

In der analytischen Chemie des Plutoniums finden Kationen- und Anionenaustauscher Anwendung. Die verschiedenen Oxydationsstufen des Plutoniums werden in der gleichen Reihenfolge abnehmend stark gebunden wie sie Komplexe bilden. Wegen der Konkurrenz mit H<sup>+</sup> um die Plätze im Kationenaustauscher nimmt der Verteilungskoeffizient mit steigender Säurekonzentration ab. Der Verteilungskoeffizient ist definiert als Ci/g Kationenaustauscher / Ci/ml Lösung. Die Adsorption erfolgt bei niedrigen Säurekonzentrationen, die Elution bei hohen Säurekonzentrationen.

Vor allem Pu<sup>4+</sup> bildet mit vielen Anionen negativ geladene Komplexionen. Daher können diese an Anionenaustauschern adsorbiert werden. In der analytischen Chemie des Plutoniums sind die wichtigsten Komplexe die mit HNO<sub>3</sub> und HCl. Der Verteilungskoeffizient ist ≥ 1000 für ≥ 7 M HCl und zwischen 6 M und 8 M HNO<sub>3</sub>. Die Adsorption erfolgt daher aus konzentrierten Säuren, die Elution entweder mit verdünnter Säure unter Zusatz von HF zur Bildung von PuF<sub>3</sub><sup>+</sup> oder durch Reduktion zu Pu<sup>3+</sup>; letzteres bildet keine anionischen Komplexe mit den wichtigsten anorganischen Säuren.

#### 4.6 Die Extraktion

Mit vielen organischen Substanzen ist es möglich Plutonium aus wässriger Lösung zu extrahieren. Für die Extrahierbarkeit gilt:



In Tabelle 12 sind die wichtigsten Verbindungsgruppen, mit denen Plutonium extrahiert werden kann und deren Extraktionskoeffizienten angegeben. Die Extraktionskoeffizienten sind definiert als Ci/ml organisch / Ci/ml wässrig. Die Rückextraktion erfolgt häufig durch Veränderung der  $\text{H}^+$ -Konzentration, durch Anwendung von Komplexbildnern in wässriger Lösung oder durch Reduktion des Plutoniums zu  $\text{Pu}^{3+}$ .

Tab. 12: Verteilungskoeffizienten für die Extraktion von  $\text{Pu}^{4+}$  aus  $\geq 2\text{M HNO}_3$  [73]

Extraktionsmittelgruppe	Verteilungskoeffizient
Sauerstoffverbindungen	
Ketone	1,6 — 25
Äther	2,8 — 60
Phosphorverbindungen	
Trialkylphosphate	0,2 — 20
Alkylphosphonate	0,8 — 329
Alkylphosphinate	19,6 — 574
Alkylphosphinoxide	22,6 — 567
Stickstoffverbindungen	
Quartenäre Ammoniumverbindungen	0,0 — 13000
Tertiäre Amine	0,0 — 362
Sekundäre Amine	0,3 — 2,9

## 5. DER AUFSCHLUSS VON UMWELTPROBEN

Der Aufschluß von Umweltproben soll erfolgen durch Auskochen mit Säure. Die Säure soll eine quantitative Lösung des Plutoniums aus fallout-kontaminierten Proben, aus Probematerialien mit hohen Sorptionsvermögen und aus mit hochgeglühtem  $\text{PuO}_2$  kontaminierten Probematerialien ermöglichen.

### 5.1 Der Säureaufschluß von Fallout-Plutonium

#### 5.1.1 Das Probematerial

Während der Entwicklung der Analysenmethode für Plutonium wurden verschiedene Probematerialien verwendet; die wichtigsten waren ein Sediment aus dem Hirschkanal, eine Bodenprobe aus der Umgebung der WAK und eine Bodenprobe aus dem Südschwarzwald. Der Hirschkanal verläuft parallel zum Ostzaun des Kernforschungszentrums Karlsruhe (KfK); die Probenahme erfolgte an der Südostecke des KfK. Eine Bodenprobe wurde in 500 m vom Abluftkamin der WAK in Hauptwindrichtung genommen, die Bodenprobe vom Südschwarzwald im Menzenschwander Tal. Jede Probe wog in getrocknetem Zustand ca. 30 kg.

Die Staatliche Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Augustenberg, Durlach, untersuchte die Zusammensetzung dieser Probematerialien. Die Ergebnisse werden in Tabelle 13 angegeben. Jede Probe wurde bei  $100^\circ \text{C}$  über Nacht getrocknet und durch Sieben wurden Steine und pflanzliche Reste beseitigt. Die Veraschung erfolgte bei  $550^\circ \text{C}$ . Es wurde sorgfältig gemischt. In 5.1 wird vor allem die Asche des Sediments vom Hirschkanal verwendet.

Fünfmal je 5 g der Sedimentasche vom Hirschkanal wurden nach [21] auf Plutonium analysiert. Nach vollständiger Lösung der Probe erfolgte die Abtrennung des Plutoniums durch eine  $\text{LaF}_3$ -Mitfällung, eine TTA-Extraktion und einen Anionenaustausch. Das elektroplattierte Plutonium wurde 24 h  $\alpha$ -spektrometriert, die Auswertung erfolgte nach 3.4. Die Ergebnisse werden in Tabelle 14 wiedergegeben.

Tab. 13: Zusammensetzung der für die Entwicklung der Plutoniumanalytik verwendeten Probematerialien

Gemessene Eigenschaften	des Sedimentes aus dem Hirschkanal	Untersuchungsergebnisse der Erde aus der Umgebung der WAK	der Erde des Südschwarzwaldes
Lufttrockener Boden:			
Organische Substanz in %	10,8	4,0	14,8
Korngrößenverteilung in %			
Mittel- und Grobsand	10,0	57,6	44,5
Feinsand	29,1	23,3	16,5
20-60 $\mu$	40,1	7,2	14,6
6-20 $\mu$	12,5	6,3	10,9
2- 6 $\mu$	3,4	2,2	5,1
< 2 $\mu$	4,9	3,4	8,4
Gehalte in mg/ 100 g			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58	3	14
K <sub>2</sub> O	18	4	25
Mg	15	3	8
NH <sub>3</sub> -N	14,4	0,0	7,5
NO <sub>3</sub> -N	0,5	0,5	7,4
Austauschkapazität in mval/ 100 g	22,0	13,8	26,1
pH-Wert	6,4	5,6	3,8
Naturfeuchter Boden:			
H <sub>2</sub> O-Gehalt in %	59,6	12,2	55,2
Königswasserauszug in %			
Fe	1,77	0,56	0,56
Al	1,60	0,77	1,35
Ca	3,45	0,26	0,10

Tab. 14: Der <sup>239+240</sup>Pu-Gehalt in den 5 g-Proben

Probennummer	<sup>239+240</sup> Pu-Gehalt und Standardabweichung in fCi/g
1	39,3 ± 3,5
2	38,3 ± 3,5
3	21,4 ± 2,8
4	19,9 ± 2,4
5	21,7 ± 2,8
Mittelwert:	31,2 ± 4,4 <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Der Mittelwert wurde errechnet durch Wichtung der Einzelmeßwerte mit den reziproken Quadraten der relativen Standardabweichung

Da für diesen Teil der Untersuchung sichergestellt sein mußte, daß die Sedimentprobe ausschließlich durch Kernwaffen-Fallout kontaminiert worden ist, wurde das Aktivitätsverhältnis  $^{239+240}\text{Pu}/^{238}\text{Pu}$  in der Sedimentprobe bestimmt. Die  $\text{HNO}_3$ -sauren Extrakte von 24 50 g-Proben wurden nach [21] analysiert und  $13 \pm 1$  für das Aktivitätsverhältnis als Mittelwert und mittlerer Fehler des Mittelwertes erhalten. Nach 2.1.2 entspricht dieses Verhältnis dem Fallout-Plutonium. Nach 7.1 müßte das Verhältnis bei einer Beteiligung der WAK an der Kontamination wesentlich niedriger sein.

### 5.1.2 Die Lösung von Plutonium in Säuren

50 g-Proben der Sedimenttasche wurden mit 400 ml Säure 1 h gekocht, die Lösung vom Rückstand durch Zentrifugieren getrennt und diese mit 1 ml  $^{236}\text{Pu}$ -Lösung versetzt. Mit 5 g festem  $\text{NaNO}_2$ , zugesetzt in der Siedehitze, wurde alles Pu in  $\text{Pu}^{4+}$  umgewandelt. Diese Lösung wurde über 20 g Dowex 1x8, 50-100 mesh,  $\text{NO}_3^-$ -Form, Säulendurchmesser 2 cm geleitet. Es wurde mit 8 M  $\text{HNO}_3$  und 9 M  $\text{HCl}$  gewaschen. Mit 0,36 M  $\text{HCl}/0,01$  M  $\text{HF}$  wurde das  $\text{Pu}^{4+}$  eluiert. Der Eindampfrückstand des Eluates wurde nach [21] analysiert und nach 3.4  $\alpha$ -spektrometriert.

Um den Einfluß der Säureart auf die Löslichkeit von Plutonium zu bestimmen, wurden je 2 Proben mit 10 M  $\text{HCl}$ , 8 M  $\text{HNO}_3$  und 5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgekocht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 wiedergegeben. Die angegebenen Standardabweichungen  $\sigma$  errechnet man nach  $\sigma = \sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 / (n-1)}$  wobei  $\bar{x}$  den Mittelwert,  $x_i$  die Einzelmeßwerte und n ihre Zahl darstellen. Das durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HCl}$  in Lösung gebrachte Plutonium lag wesentlich unter der mittleren Konzentration von  $31,2 \pm 4,4$  fCi/g.  $\text{HNO}_3$  hat das Plutonium quantitativ in Lösung gebracht. Die weiteren Untersuchungen erfolgen daher mit  $\text{HNO}_3$ .

Tab. 15: Durch Auskochen mit Säuren erhaltenes Plutonium

Proben- Nummer	$^{239+240}\text{Pu}$ -Konzentration in fCi/g Ausgekocht mit:		
	8 M $\text{HNO}_3$	10 M $\text{HCl}$	5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$
1	32,8	15,9	12,7
2	35,5	14,1	20,2
Mittel- wert	$34,2 \pm 1,3$	$15,0 \pm 0,9$	$16,5 \pm 3,7$

Da die Korngröße des Probematerials Einfluß auf seine Löslichkeit hat, wurde der Einfluß des Pulverisierens der Probe auf das Auskochen von Plutonium untersucht. Je 2 Proben wurden nicht pulverisiert, in einer Reibschale von Hand pulverisiert und mit einer Kugelmühle 10 min zerkleinert. Die Proben wurden mit 8 M HNO<sub>3</sub> wie oben angegeben behandelt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 16 wiedergegeben. Die unterschiedlichen Arten der Zerkleinerung haben keinen Einfluß auf das Auskochen des Plutoniums. Da die benutzte Probe auch ohne Behandlung sehr feinkörnig war, wurde, um Unterschiede in der Korngröße anderer Probematerialien auszugleichen, das Pulverisieren in der Kugelmühle über 10 min bei allen folgenden Untersuchungen angewandt.

Tab. 16: Einfluß des Pulverisierens der Probe auf die durch Auskochen erhaltene <sup>239+240</sup>Pu-Aktivität

Proben- Nummer	<sup>239+240</sup> Pu-Konzentration in fCi/g		
	Nicht pul- verisiert	In der Reibschale pulverisiert	In Kugelmühle zerkleinert
1	37,0	32,8	33,9
2	34,5	35,5	45,8
Mittel- wert	35,8 ± 1,3	34,2 ± 1,4	39,9 ± 6,0

Da mit 8 M HNO<sub>3</sub> das Plutonium quantitativ aus der Probe abgetrennt zu werden scheint, dürfte bei einer zweiten Auskochung kein Plutonium mehr in der Lösung gefunden werden. Dies wurde mit 2 Proben geprüft. Die Ergebnisse werden in Tabelle 17 wiedergegeben. Bei der zweiten Auskochung wurden in beiden Proben 4% des Plutoniums gefunden, wenn man die Summe beider Auskochungen als 100% setzt. Nach dem ersten Auskochen verbleiben im nassen Rückstand 4,6% der HNO<sub>3</sub>. Es wird daher angenommen, daß in 8 M HNO<sub>3</sub> alles Plutonium in Lösung geht und bei der zweiten Auskochung der im Rückstand verbleibende Lösungsrest ausgewaschen wird.

Tab. 17: Die durch zweifaches Auskochen von je 50 g Probe gefundenen <sup>239+240</sup>Pu-Konzentrationen

Auskochen	<sup>239+240</sup> Pu-Konzentration in fCi/g	
	Probe 1	Probe 2
1	33,9	45,8
2	1,4	1,9
Summe	35,3	47,7

Der Einfluß der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration auf das Auskochen von Plutonium wurde geprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3 wiedergegeben. Im Bereich, in dem positive Nitratokomplexe des Plutoniums vorliegen, ist ein geringerer Anteil in Lösung gebracht worden als im Konzentrationsbereich, in dem Plutonium anionisch vorliegt. In diesem Bereich ist die Lösung von Plutonium quantitativ.

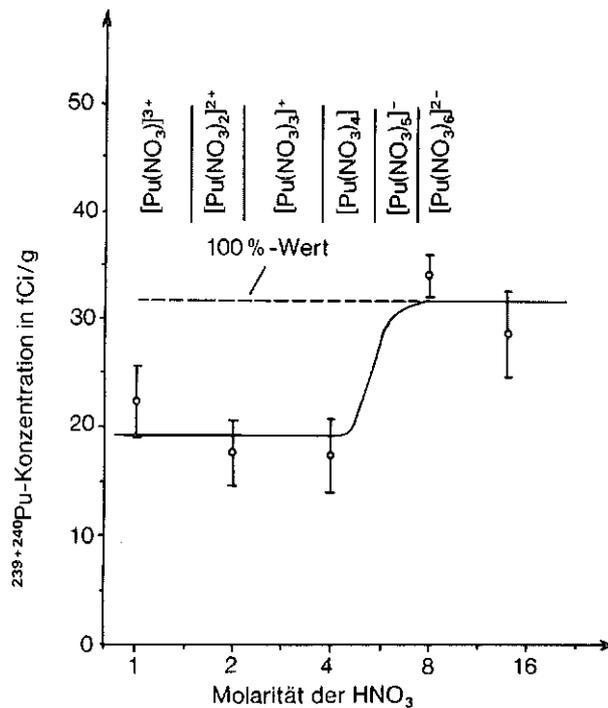


Abb. 3: Messungen der Aktivität des  $^{239+240}\text{Pu}$ , welche durch Auskochen mit  $\text{HNO}_3$  verschiedener Konzentration aus 50g-Proben gelöst wurde, Fehler der Zählstatistik

Der Einfluß der Kochzeit auf das Auskochen von Plutonium wurde geprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4 wiedergegeben. Das Ausmaß der Plutoniumauskochen ist unabhängig von der Kochdauer. 30 Minuten Kochzeit wird bei den folgenden Experimenten angewandt.

Der Einfluß des  $\text{HNO}_3$ -Volumens auf das Auskochen von Plutonium wurde untersucht. Die Ergebnisse werden in Abbildung 5 wiedergegeben. Bei 100 und 200 ml ist der Anteil der Lösung, und damit der Anteil des Plutoniums, der im abzentrifugierten, nassen Rückstand bleibt, relativ groß. Korrigiert man um diesen Anteil, so wird Plutonium, unabhängig vom  $\text{HNO}_3$ -Volumen, quantitativ ausgekocht.

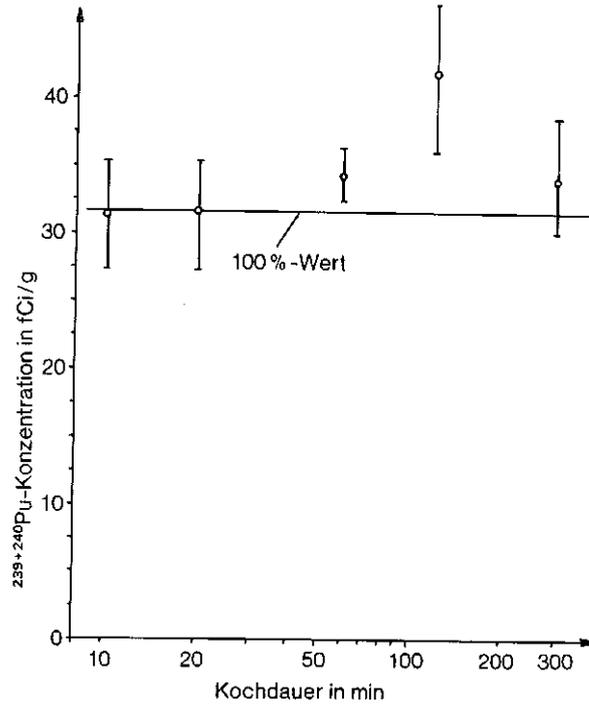


Abb. 4: Abhängigkeit des Ausmaßes der Pu-Auskochung von der Kochdauer. Die 50g-Proben wurden mit 400ml 8 M  $\text{HNO}_3$  gekocht. Fehlerbalken wie bei Abb. 3.

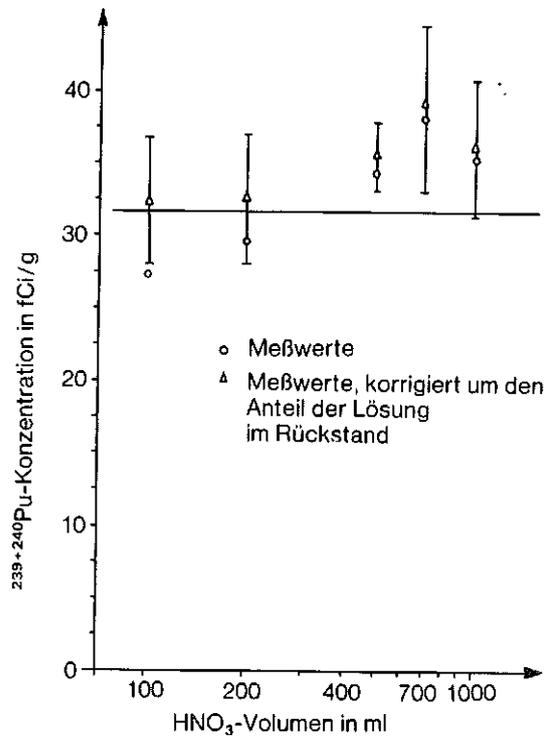


Abb. 5: Abhängigkeit des Ausmaßes der Pu-Auskochung vom  $\text{HNO}_3$ -Volumen. 50g-Proben wurden mit verschiedenen Volumina 8M  $\text{HNO}_3$  je 1 h gekocht. Fehlerbalken wie bei Abb. 3.

Bis zu welchem Probengewicht die Auskochung mit 8 M  $\text{HNO}_3$  durchführbar ist, wurde geprüft. 50 g Sedimentasche wurden mit 200 ml, 100 g mit 400 ml, 200 g mit 800 ml, 500 g mit 2000 ml und 1 kg mit 2000 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  ausgekocht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6 wiedergegeben. Ein wesentlicher Teil des  $^{239+240}\text{Pu}$  blieb ungelöst, wenn mehr als 50 g Probe eingesetzt wurden. Die Ursache dürfte sein, daß sich  $\text{HNO}_3$  und Probe mit wachsendem Probengewicht während des Kochprozesses immer schlechter mischen.

Daher wurde dieses Experiment wiederholt. Beim zweiten Experiment wurde eine Bodenprobe aus der Umgebung der WAK verwendet. Zwei Proben aus der sorgfältig gemischten Gesamtprobe wurden, wie oben beschrieben, auf Plutonium analysiert. Der  $^{239+240}\text{Pu}$ -Gehalt dieser Proben betrug 11,1 und 12,0 fCi  $^{239+240}\text{Pu}$ /g Asche. Probe und  $\text{HNO}_3$  wurden mit einem Rührmotor der Firma Janke & Kunkel KG, Staufen i. Br., gerührt. Während des Kochens waren Probe und  $\text{HNO}_3$  eine homogen gemischte Suspension. Die Ergebnisse des zweiten Experiments sind ebenfalls in Abbildung 6 wiedergegeben. Sie zeigen, daß eine quantitative Erfassung des Probenplutoniums bis zu 1 kg Probengewicht möglich ist.

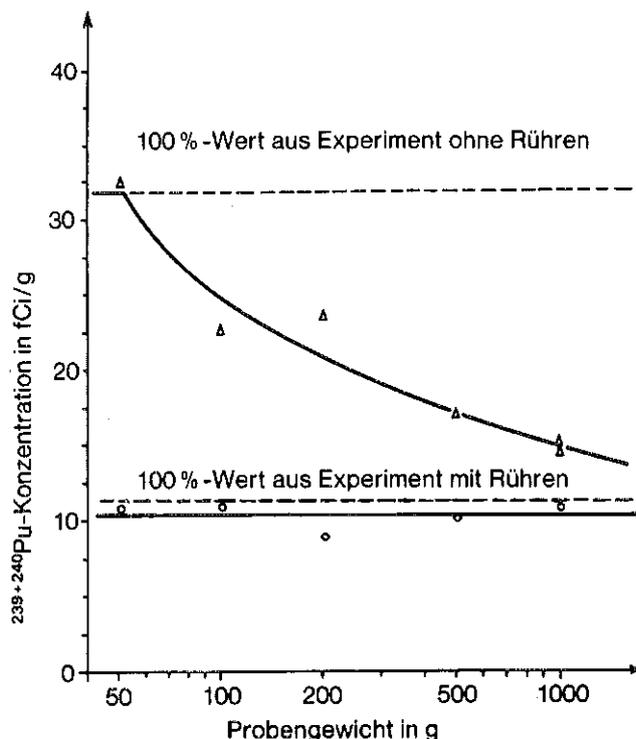


Abb. 6: Aktivität des durch Auskochen mit 8M  $\text{HNO}_3$  gelösten  $^{239+240}\text{Pu}$  aus verschiedenen Probenmengen

Bei den bisher bearbeiteten Proben wurde  $^{236}\text{Pu}$  nach Trennung vom Rückstand der Lösung zugesetzt. Da der ausgekochte Anteil des Plutoniums interessierte, war dies sinnvoll. Um auch den Plutoniumanteil, der gelöst im Rückstand verbleibt, zu erfassen, muß das  $^{236}\text{Pu}$  zur Probe zugesetzt werden. Nach den bisherigen Ergebnissen müssen beide Methoden in falloutkontaminierten Proben das Plutonium quantitativ erfassen. Dies wurde geprüft. Zu 2 Proben der Sedimenttasche wurde  $^{236}\text{Pu}$  direkt zugesetzt und zu 2 Auskochlösungen gleicher Proben nach der Trennung vom Rückstand. Die Ergebnisse der wie angegeben behandelten Proben werden in Tabelle 18 wiedergegeben. Sie stimmen im Rahmen der natürlichen Streuung der Pu-Kontamination durch den Kernwaffen-Fallout überein.

**Tab. 18: Der Einfluß der Art des  $^{236}\text{Pu}$ -Zusatzes auf die  $^{239+240}\text{Pu}$ -Konzentrationsmessung durch Auskochen von 50 g-Proben mit 8 M  $\text{HNO}_3$**

Proben- Nummer	$^{239+240}\text{Pu}$ -Konzentration in fCi/g	
	$^{236}\text{Pu}$ -Zusatz zur Probe	$^{236}\text{Pu}$ -Zusatz zur Lösung
1	31,4	32,9
2	22,9	28,9
Mittelwert	$26,5 \pm 4,5$	$31,0 \pm 2,0$

### 5.1.3 Das Auskochverfahren für Fallout-Plutonium

Für die Lösung von Fallout-Plutonium wird folgendes Auskochverfahren als geeignet angesehen: Alle Proben werden in einer Kugelmühle pulverisiert.

100 g Ascheproben, versetzt mit  $^{236}\text{Pu}$  werden mit 8 M  $\text{HNO}_3$  zweimal je 30 min ausgekocht; das Gesamtvolumen der Lösung soll nach dem Auskochen max. 500 ml betragen. Um eine gute Mischung von Probe und  $\text{HNO}_3$  sicherzustellen, muß intensiv gerührt werden. Bei Doppelauskochungen erhält man die höchste chemische Ausbeute, wenn beide Volumina gleich groß sind. Da in 100 g-Proben etwa 40 ml  $\text{HNO}_3$  nach der ersten Auskochung im nassen Rückstand zurückgehalten werden, sollen bei der ersten Auskochung 290 ml und bei der zweiten Auskochung 250 ml eingesetzt werden. Die Umwandlung allen Plutoniums in  $\text{Pu}^{4+}$  erfolgt durch Zusatz von je 2,5 g  $\text{NaNO}_2$  am Ende der beiden Kochvorgänge.

## 5.2 Der Säureaufschluß bei Proben mit hohem Sorptionsvermögen für Plutonium

Die Sorption von Plutonium im Probematerial kann erfolgen, wenn Umweltproben Substanzen enthalten, die natürliche Ionenaustauscher sind oder starke Mitfällungseigenschaften für Plutonium haben. Zu diesen Substanzen gehören die Tonminerale,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  und einige andere schwerlösliche Substanzen.

### 5.2.1 Die Lösung von Plutonium aus Tonmineralien

Der Kationenaustausch in veraschten Umweltproben erfolgt vor allem in Tonmineralien wie Montmorillonit, Vermiculit, Kaolinit, Illit und Chlorit. Er wird durch die im Silikatgitter eingebauten, überschüssigen, negativen permanenten Ladungen verursacht. Diese überschüssigen Ladungen entstehen durch Fehler in der Besetzung der Zentralatomplätze in den Tetraeder- und den Oktaederschichten. Sind die Tetraederzentren vollständig mit  $Si^{4+}$  besetzt und die Oktaederzentren bei dioctaedriscen Tonmineralien mit  $Al^{3+}$ , bei trioktaedriscen Mineralien mit  $Mg^{2+}$ , so sind die Ladungen innerhalb der Elementarschichten ausgeglichen.

Wurden aber in die Tetraederzentren  $Al^{3+}$  bzw. in die Oktaederzentren dioctaedriscer Mineralien  $Fe^{2+}$  bzw.  $Mg^{2+}$  eingebaut, so entsteht ein Überschuß an negativer Ladung. Dieser wird in den Mineralien durch Kationen als Zwischenschichtionen abgesättigt. Kationen, welche an den äußeren Basisschichten der Tonminerale sitzen, sind austauschbar. Die Zwischenschichten sind nur dann für einen Austausch zugänglich, wenn die Elementarschichten durch  $H_2O$ -Einlagerungen auseinandergedrängt werden können. Dies ist bei Vermiculit und Montmorillonit der Fall.

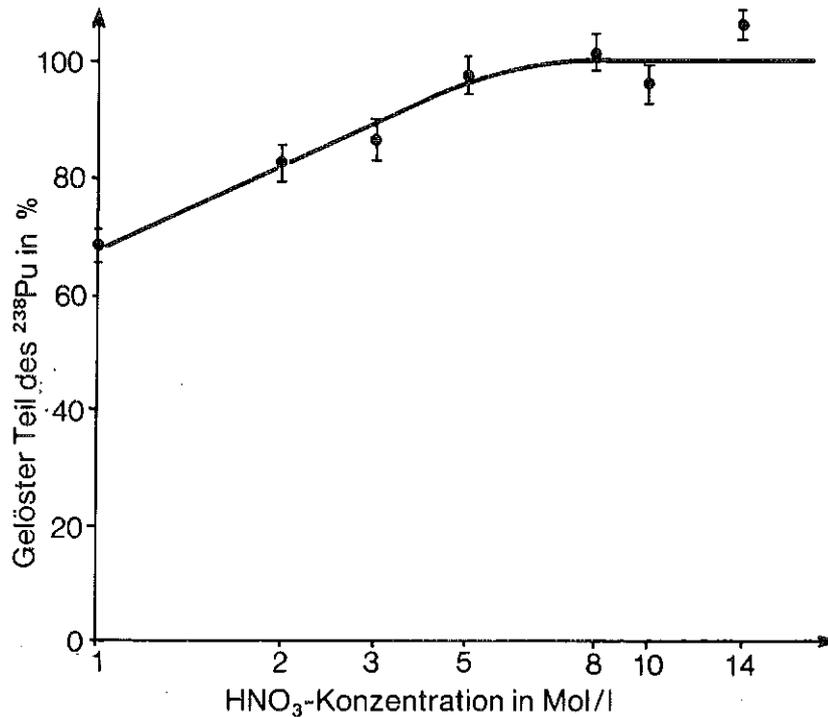
Zur Messung des Einflusses von Tonmineralien auf die Auskochung von Plutonium nach 5.1.3 sollte dasjenige verwendet werden, das den Lösungsprozeß am wirksamsten stört. Da die Bindungsenergien des Plutoniums in Tonmineralien nicht bekannt sind, wurde nach der Ionenaustauschkapazität entschieden. Die größten Austauschkapazitäten haben die Vermiculite (100 - 150 mval/100 g) und die Montmorillonite (80 - 120 mval/100 g) [75, Seite 122].

Von den beiden Mineralien ist Montmorillonit häufig in Böden vertreten, Vermiculit ist von untergeordneter Bedeutung [75, Seite 66]. Daher wurde für dieses Experiment Montmorillonit verwendet.

Ton, von der Fa. Südchemie AG, 8000 München 2, mit ca. 95% Montmorillonit wurde getrocknet und bei 550°C verascht. Zwei 100 g-Ascheproben wurden mit  $^{236}\text{Pu}$  versetzt und nach 5.1.3 und 5.1.1 auf Plutonium analysiert. Die erhaltenen chemischen Ausbeuten von 45% und 57% waren hoch genug, um eine wesentliche Adsorption am Montmorillonit ausschließen zu können. Zwei 100 g-Proben wurden ohne  $^{236}\text{Pu}$  wie oben analysiert, um sicher zu stellen, daß im 5,75 MeV-Bereich des  $^{236}\text{Pu}$  kein anderer  $\alpha$ -Strahler dieses vortäuscht. Es konnte kein störender  $\alpha$ -Strahler gemessen werden.

Tonminerale als Kationenaustauscher werden Plutonium nach Tabelle 11 vor allem in  $<5,6 \text{ M HNO}_3$  adsorbieren können. In der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration  $\geq 5,6 \text{ M}$  ist Plutonium anionisch. Das Ausmaß der Störung durch diesen Kationenaustausch war mit dem Montmorillonit bei verschiedenen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen zu messen. Je 100 g des veraschten Montmorillonits wurden mit 1,23 nCi  $^{238}\text{Pu}$  - als Masse identisch 4 pCi  $^{239}\text{Pu}$  und damit im Bereich der Umweltkontamination - versetzt und nach 5.1.3 mit  $\text{HNO}_3$  ausgekocht. Die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration lag zwischen 1 M und 14 M. Der Rückstand wurde mit Faltenfiltern abfiltriert. Die erhaltenen 500 ml Lösung wurden eingedampft und nach 3.2 in einem Methan-Durchflußzähler 10 min gemessen. Viermal je 100 g des Tones wurden ebenso, aber ohne  $^{238}\text{Pu}$ -Zusatz, ausgekocht. Die Lösungen wurden mit 1,23 nCi  $^{238}\text{Pu}$  versetzt und eingedampft. Die Impulsraten dieser Proben stellten die 100%-Werte dar.

Die Ergebnisse der von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration abhängigen Sorption werden in Abbildung 7 und die Impulsraten der 100%-Proben in Tabelle 19 wiedergegeben. Aus Abbildung 7 geht hervor, daß bei der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration 1 M bis 5 M -Existenzbereich von kationischen Pu-Komplexen- eine teilweise Rückhaltung des Plutoniums im Montmorillonit erfolgt. In  $\text{HNO}_3 \geq 6 \text{ M}$ , wird im Einklang mit der theoretischen Erwartung kein Plutonium adsorbiert -Existenzbereich der anionischen Pu-Komplexe. Aus dem Experiment darf geschlossen werden, daß bei Verwendung einer  $\text{HNO}_3 \geq 6 \text{ M}$  keine Störung der Löslichkeit von Plutonium aus Umweltproben durch Montmorillonit und sehr wahrscheinlich auch durch andere Tonminerale erfolgt.



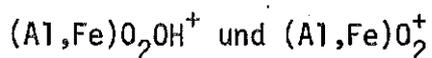
**Abb. 7: Gelöster Teil des Plutoniums in Abhängigkeit von der Konzentration der HNO<sub>3</sub>, mit der der Montmorillonit ausgekocht wurde**

**Tab. 19: Impulsraten der eingedampften 100% -Proben mit 1,23 nCi <sup>238</sup>Pu versetzt**

Proben-Nr.	Impulsrate, korrigiert in min <sup>-1</sup>	Eindampfrückstand in g
1	260,2	7,20
2	235,6	7,08
3	238,2	7,44
4	254,4	6,65
Mittelwert	247,1 ± 4,7	

### 5.2.2 Die Lösung von Plutonium von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind in vielen veraschten Umweltproben enthalten. In stark sauren Lösungen sind diese Stoffe Anionenaustauscher. Aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht mit H<sup>+</sup>



Diese positiven Ladungen werden mit Anionen abgesättigt und diese können gegen andere Anionen ausgetauscht werden. Die reaktionsfähigen Gruppen befinden sich an der Oberfläche der Oxide.

Um das Ausmaß der Adsorption von Plutonium an der Oberfläche der genannten Oxide zu prüfen, wurde folgendes Experiment durchgeführt: 10 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  90 aktiv sauer, Aktivitätsstufe I, Fa. Merck, Darmstadt, bzw. 10 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zur Analyse, Fa. Merck, Darmstadt, wurden mit je 61,2 nCi  $^{239}\text{Pu}$  versetzt und mit 1/10 der Volumina nach 5.1.3 und verschiedenen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen ausgekocht. Der unlösliche Rückstand wurde abzentrifugiert. Der gelöste Anteil des  $^{239}\text{Pu}$  wurde durch Doppelmessung nach 3.3 bestimmt. Bei einigen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen wurde das gelöste Plutonium mehrfach bestimmt. Die Ergebnisse werden in Abbildung 8 wiedergegeben. Die Löslichkeit von Plutonium hat mit 70% im Bereich von 3 M bis 13 M  $\text{HNO}_3$  ein Minimum bei 8 M  $\text{HNO}_3$ .

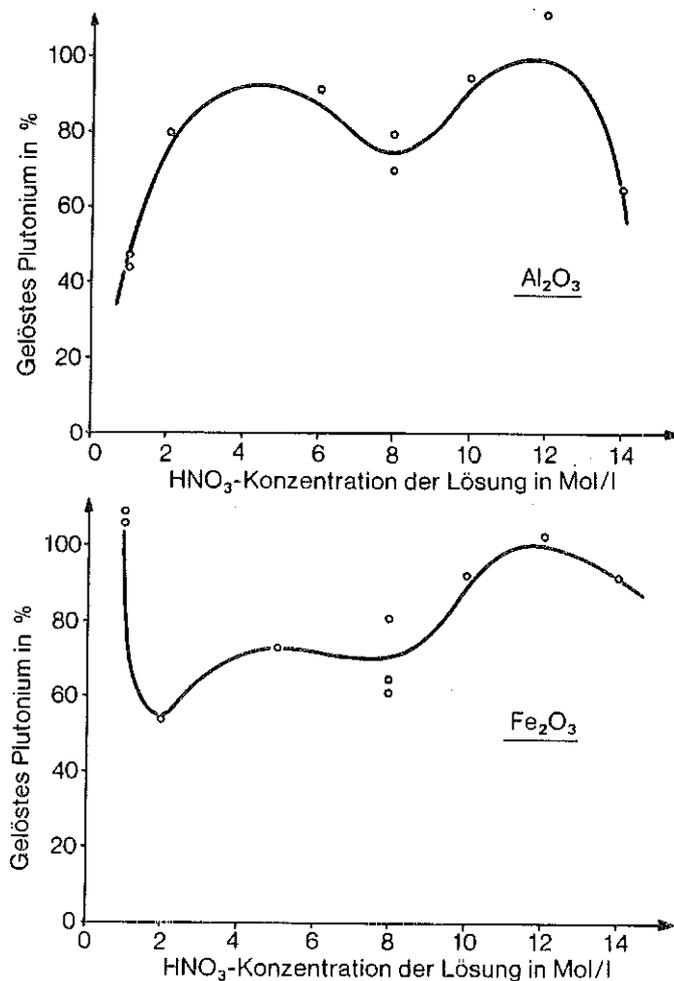


Abb. 8: Abhängigkeit des gelösten Pu-Anteils von der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration beim Auskochen von 10g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit  $\text{HNO}_3$

Normale Bodenproben enthalten 1 - 6 % Al und 0,7 - 4,2% Fe [75, Seite 39,42]. Ein Teil dieser Metalle ist an Silikate gebunden, ein Teil in Säuren löslich. Nur ein geringer Teil liegt als aktives Oxid vor. Rechnet man mit den oberen Gehalten an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dann werden bei 100 g Bodenproben und der Auskochtechnik nach 5.1.3 ca. 5% des Plutoniums durch Sorption verloren. Die chemische Ausbeute wird in diesen Fällen also in einem noch in der Fehlergrenze des Verfahrens liegenden Maße reduziert.

Da in 5.3  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Lösungen eingesetzt werden, wurde das letzte Experiment wiederholt. Wie vorher, wurden je 10 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit 8 M  $\text{HNO}_3$ /0,9 M HF und dann mit 1 M  $\text{HNO}_3$ /2,3 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung ausgekocht. Die Messung und Auswertung erfolgte nach 3.3. Aus je 4 Messungen wurden  $91 \pm 8\%$  gelöstes Plutonium über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $87 \pm 4\%$  über  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gefunden. Diese Werte sind höher als die mit 8 M  $\text{HNO}_3$  gefundenen Werte. Es gelten bei Anwendung von HF die oben gezogenen Schlußfolgerungen in erhöhtem Maße.

Wenn auch die Löslichkeit von Plutonium nach den beiden Experimenten kaum reduziert wird, ist eine Verfälschung der Ergebnisse möglich, wenn das zuerst in der Probe vorhandene Plutonium mit dem später zur Ausbeutenbestimmung zugesetzten  $^{236}\text{Pu}$  nicht ins Gleichgewicht gelangt. Dann wird die chemische Ausbeute als zu hoch beurteilt und der Pu-Gehalt der Probe als zu niedrig. Ob sich zwischen an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  adsorbiertem Plutonium und einem zugesetzten Plutonium ein Gleichgewicht einstellt, wurde wie folgt geprüft: Je 100 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurden mit 61,2 nCi  $^{239}\text{Pu}$  versetzt und später wurden ca. 70 nCi  $^{238}\text{Pu}$  zugesetzt. Das Auskochen erfolgte mit den Lösungen vom vorherigen Experiment nach 5.1.3. Je 50 ml der Lösungen wurden nach 5.1.1 analysiert und  $\alpha$ -spektrometriert. Zum Vergleich wurde zweimal das zugesetzte  $^{239}\text{Pu}$  +  $^{238}\text{Pu}$  elektroplattiert und  $\alpha$ -spektrometriert. Die Aktivitätsverhältnisse der Proben wurden berechnet.

Das Aktivitätsverhältnis  $^{239}\text{Pu}/^{238}\text{Pu}$  der Vergleichsproben betrug  $0,858 \pm 0,008$ . Bleiben am  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10% des  $^{239}\text{Pu}$  adsorbiert und machen diese, im ungünstigsten Fall, keinen Isotopenaustausch mit dem später zugesetzten  $^{238}\text{Pu}$ , müßte das Aktivitätsverhältnis auf 0,770 sinken. Tatsächlich wurden mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $0,849 \pm 0,011$  und mit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $0,849 \pm 0,008$  gemessen. Daher ist auch bei dem adsorbierten Pu-Anteil ein Isotopenaustausch erfolgt. Die durchgeführte Ausbeutenbestimmung müßte in jedem Fall richtig sein.

### 5.2.3 Die Lösung von Plutonium aus Proben mit $\text{CaF}_2$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ und $\text{BaSO}_4$

Neben Tonmineralien,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  können in Aschen von Umweltproben auch andere Substanzen mit Sorptionseigenschaften für Plutonium enthalten sein. Diese können eine Reduzierung der chemischen Ausbeute oder bei unterschiedlicher Verteilung von  $^{236}\text{Pu}$  und Probenplutonium eine Fehlmessung der chemischen Ausbeute zur Folge haben. Ob ein solcher Einfluß vorliegt, wird geprüft.

Eine Störung der Auskochung von Plutonium aus Umweltproben mit  $\text{HNO}_3$  kann erfolgen, wenn adsorbierende Substanzen in genügend hoher Konzentration vorkommen, in 8 M  $\text{HNO}_3$  unlöslich sind, in siedender  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NaNO}_2$  nicht oxidiert werden und  $\text{Pu}^{4+}$  mitfällern. Die niedrigen Konzentrationen in Umweltproben schließen Lanthaniden-, Bi- und Th-Verbindungen, Jodate und viele organische Stoffe aus. In 8 M  $\text{HNO}_3$  sind löslich die Hydroxide, Oxalate, viele organische Verbindungen und fast alle Phosphate. Wichtige Verbindungen, welche die oben angegebenen Bedingungen erfüllen, sind:  $\text{CaF}_2$  (und  $\text{BaF}_2$ ),  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$  und  $\text{MnO}_2$  (siehe Tabelle 9).

Der Einfluß dieser Verbindungen auf die Löslichkeit von Plutonium in  $\text{HNO}_3$  wurde wie folgt untersucht: Zwei 100 g-Proben einer mit Fallout-Plutonium kontaminierten Bodenprobe aus dem Südschwarzwald wurde auf Plutonium nach 5.1.3 und 5.1.1 analysiert. Die Auswertung erfolgte nach 3.4  $\alpha$ -spektrometrisch. Der natürliche Gehalt des Bodens an Mn, Zr und Ba war vernachlässigbar niedrig. Der Ca-Gehalt betrug 0,1 g/100 g Boden. Je zweimal 100 g vom gleichen Probematerial wurden mit je 1% Ca, Mn, Zr und Ba in der chemischen Form von  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$  und  $\text{BaSO}_4$  versetzt. Diese Proben wurden nach 5.1.3 ausgekocht, nach 5.1.1 analysiert und nach 3.4 erfolgte die  $\alpha$ -spektrometrische Auswertung. Die Ergebnisse aller Analysen werden in Tabelle 20 angegeben.

Tab. 20:  $^{239+240}\text{Pu}$ -Gehalte der Proben, welchen Mitfällungssubstanzen zur Adsorption von Plutonium zugesetzt wurden.

Zugesetzte Mitfällungssubstanz	$^{239+240}\text{Pu}$ in fCi/g Asche		
	1. Analyse	2. Analyse	Mittelwert
keine	15,4 ± 0,8	17,6 ± 1,1	16,3 ± 1,1
$\text{CaF}_2$	17,0 ± 1,0	16,5 ± 1,0	16,8 ± 0,3
$\text{MnO}_2$	13,2 ± 1,1	15,7 ± 1,3	14,4 ± 0,9
$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$	16,0 ± 1,1	14,9 ± 0,9	15,4 ± 0,6
$\text{BaSO}_4$	15,6 ± 1,3	16,8 ± 1,0	16,2 ± 0,2

Die  $^{239+240}\text{Pu}$ -Gehalte stimmen bei  $\text{CaF}_2$ - und  $\text{BaSO}_4$ -Zusatz mit dem ohne Zusatz gemessenen  $^{239+240}\text{Pu}$ -Gehalt überein. Die Ergebnisse bei  $\text{MnO}_2$ - und  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ -Zusatz stimmen innerhalb der  $2\sigma$ -Fehler überein.

Die chemischen Ausbeuten der Analysen sind in Tabelle 21 wiedergegeben. Diese chemischen Ausbeuten resultieren aus dem gesamten Analysengang. Wegen der großen Zahl von chemischen Schritten ist die Streuung groß. Es darf daher nicht mit Sicherheit angenommen werden, daß die mitfällenden Substanzen eine Reduktion der chemischen Ausbeute verursachen. Evtl. liegt eine Abnahme der chemischen Ausbeute bei  $\text{MnO}_2$ - und  $\text{BaSO}_4$ -Zusatz vor.

Tab. 21: Chemische Ausbeuten der Pu-Analysen mit und ohne adsorbierende Zusätze

Art der mitfällenden Substanz	Chemische Ausbeuten in %		
	1. Analyse	2. Analyse	Mittelwert
keine	64	102	$83 \pm 19$
$\text{CaF}_2$	65	79	$72 \pm 7$
$\text{MnO}_2$	40	51	$46 \pm 6$
$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$	54	82	$68 \pm 14$
$\text{BaSO}_4$	58	62	$60 \pm 2$

Um den Einfluß höherer Gehalte an adsorbierender Substanz zu messen, wurde die Abhängigkeit der Löslichkeit von Plutonium vom  $\text{BaSO}_4$ -Gehalt einer Probe untersucht. In zweimal je 100 g einer Bodenprobe aus dem Südschwarzwald wurde der Plutoniumgehalt bestimmt. Es wurden 9,6 und 9,9 fCi  $^{239+240}\text{Pu}$ /g Asche gemessen. Mit der gleichen Bodenprobe wurden 100 g-Proben hergestellt, indem verschiedene Mengen  $\text{BaSO}_4$  mit den auf 100 g verbleibenden Resten an Erde vermengt wurden. Zu den Proben mit 5 - 50 g  $\text{BaSO}_4$  wurden 42,5 pCi  $^{239}\text{Pu}$  und zu 100 g  $\text{BaSO}_4$  84,9 pCi  $^{239}\text{Pu}$  zugesetzt. Die so erhaltenen Proben wurden nach 5.1.3 ausgekocht, die Lösung nach 5.1.1 analysiert und die Auswertung erfolgte  $\alpha$ -spektrometrisch nach 3.4. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9 wiedergegeben.

Daraus geht hervor, daß durch die Auskochungen mit 8 M  $\text{HNO}_3$ , unabhängig vom Gehalt an  $\text{BaSO}_4$ , der richtige Plutoniumgehalt der Proben bestimmt wird. Die chemischen Ausbeuten liegen für 2 g  $\text{BaSO}_4$ -Zusatz bei  $60 \pm 2\%$ ; bei den Proben

von 10 - 100 g BaSO<sub>4</sub>-Zusatz wurde ein Mittelwert von 35 ± 12% gemessen. Diese chemischen Ausbeuten sind wesentlich niedriger. Es wird angenommen, daß die aus dem BaSO<sub>4</sub> in die 8 M HNO<sub>3</sub>-Lösung gelangten SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen den die Analyse einleitenden Ionenaustauschschritt durch Komplexierung von Plutonium stören und dadurch die chemische Ausbeute erniedrigt wird bei hohem BaSO<sub>4</sub>-Anteil der Probe. Da das in den Proben enthaltene Plutonium richtig gemessen wurde, ist die Gleichgewichtseinstellung zwischen Plutonium und <sup>236</sup>Pu sichergestellt.

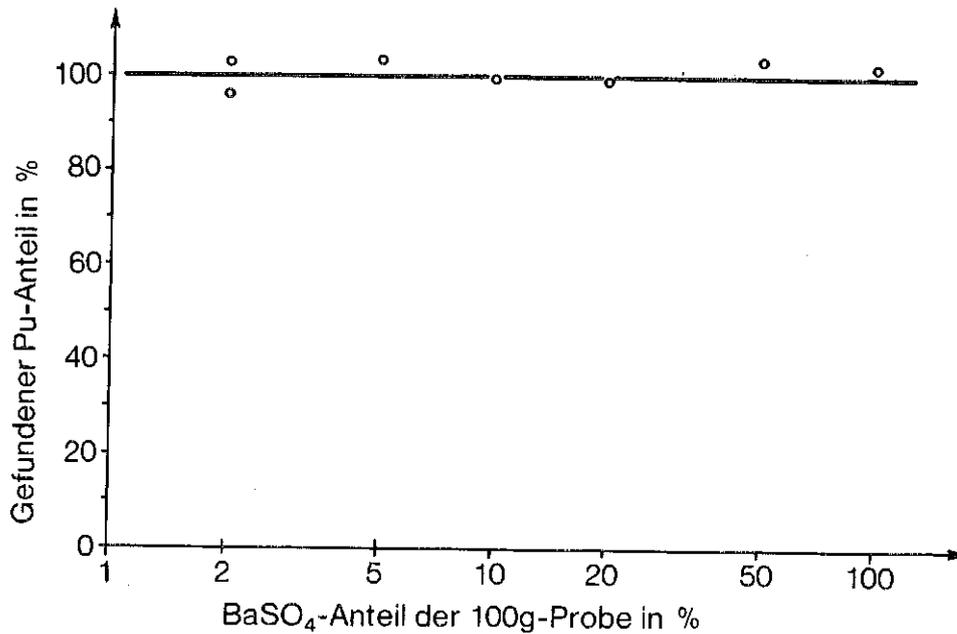


Abb. 9: Nach dem Auskochen mit 8M HNO<sub>3</sub> wiedergefundener Pu-Anteil als Funktion des BaSO<sub>4</sub>-Gehaltes einer Erdprobe

#### 5.2.4 Die Bedeutung des hohen Sorptionsvermögens von Proben für die Löslichkeit von Plutonium in HNO<sub>3</sub>

Die Tonminerale - untersucht an Montmorillonit - adsorbieren in <6 M HNO<sub>3</sub> kationisches Plutonium; in >6 M HNO<sub>3</sub> findet keine Adsorption des anionischen Plutoniums statt. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbieren vor allem in 8 M HNO<sub>3</sub>; nur 70% des Plutoniums gehen in Lösung, 30% sind an den Oxiden adsorbiert. Da Umweltproben nur sehr geringe Mengen von aktivem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten, ist nur eine geringe Reduktion der chemischen Ausbeute zu erwarten. Verwendet man HF-hältige Lösungen zum Auskochen von Plutonium, dann wird die Reduktion der chemischen Ausbeute vernachlässigbar klein.

Aus den Plutoniumbestimmungen in Proben, welche  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$  und  $\text{MnO}_2$  enthielten, wird erschlossen, daß die hier untersuchten und darüber hinaus auch andere Substanzen mit Adsorptionseigenschaften für Plutonium keinen Einfluß auf die Bestimmung des Plutonium-Gehaltes von Umweltproben haben, wenn 8 M  $\text{HNO}_3$  zum Auskochen verwendet wird. Eine geringfügige aber akzeptable Reduktion der chemischen Ausbeute kann nicht ausgeschlossen werden.

### 5.3 Der Säureaufschluß bei Proben, die hochgeglühtes $\text{PuO}_2$ enthalten

#### 5.3.1 Die Bildung und Lösung von hochgeglühtem Plutonium

Nicht immer werden Umweltproben kontaminiert sein durch lösliche Plutoniumverbindungen wie  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_{4-x}(\text{OH})_x$  aus Wiederaufarbeitungsanlagen oder anderen radiochemischen Fabriken und durch das extrem feinkörnige und daher gut lösliche  $\text{PuO}_2$  der Kernwaffenexperimente. Beim Erhitzen von Plutoniumverbindungen werden außer den Phosphaten  $\text{PuPO}_4$  und  $\text{PuP}_2\text{O}_7$  alle in  $\text{PuO}_2$  umgewandelt. Die Phosphate sind bis  $1000^\circ\text{C}$  stabil [73].

Beim Veraschen von Umweltproben wird ebenfalls  $\text{PuO}_2$  gebildet. Bildet sich  $\text{PuO}_2$  bei diesen niedrigen Temperaturen, so sind im Röntgenspektrum die einzelnen Linien schwach und diffus ausgebildet. Bei  $1000^\circ\text{C}$  gebildetes  $\text{PuO}_2$  hat scharfe Röntgenlinien [73, Seite 302]. Parallel mit dieser Annäherung an das definierte  $\text{PuO}_2$ -Gitter erhöht sich die Resistenz von  $\text{PuO}_2$  gegenüber  $\text{HNO}_3$  und anderen Lösungsmitteln. Plutonium das zwischen  $700$  und  $1000^\circ\text{C}$  geblüht wurde, ist eine extrem schwer lösliche Verbindung. Umgebungskontaminationen mit schwer löslichem hochgeglühtem  $\text{PuO}_2$  sind zu erwarten durch die Emissionen von Brennstoffabriken und von Verbrennungsanlagen für radioaktive, brennbare Abfälle.

Da in Umweltproben auch das hochgeglühte  $\text{PuO}_2$  erfaßt werden muß, wird hier die Auskochung mit  $\text{HNO}_3$  und mit  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  untersucht.

#### 5.3.2 Die Lösung von Plutonium aus der Abluft der WAK und der FERAB in $\text{HNO}_3$

Es wurde angenommen, daß Plutonium aus der Abluft einer Wiederaufarbeitungs-

anlage das bestlösliche Plutonium sein müßte, das aus einer kerntechnischen Anlage emittiert wird. Um dies zu überprüfen, wurde an Abluftfiltern gemessen, wieviel vom Plutonium aus der WAK-Abluft in  $\text{HNO}_3$  löslich ist. Die Proben wurden im April 1977 und im Juni 1978 durch Bestauben von Glasfaserfiltern genommen. Die Glasfaserfilter wurden eine Stunde mit 200 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  ausgekocht. Rückstand und eingedampfte Lösung wurden nach 5.1.1 auf Plutonium analysiert. Parallel dazu wurden die Lösung und die Lösung des Rückstandes zur  $\gamma$ -Spektrometrie gebracht. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 22 und 23 angegeben.

Insgesamt wurden in der Probe April 1977 182 nCi und in der Probe Juni 1978 10 nCi Plutonium gefunden. Aus den Tabellen 22 und 23 ist zu entnehmen, daß von dem als gut löslich bekannten Cäsium und dem Plutonium nur sehr geringe Anteile nach dem Auskochen mit  $\text{HNO}_3$  im Glasfaserfilter verblieben.

Tab. 22: Im Abluftfilter verbliebenes Plutonium nach einstündigem Auskochen mit 200 ml 8 M  $\text{HNO}_3$

Probenahme	Pu im Rückstand in %	
	$^{239+240}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}$
April 1977	0,33	0,42
Juni 1978	0,14	0,19

Tab. 23: Im Abluftfilter verbliebener Rest verschiedener  $\gamma$ -Strahler

Radionuklid	Im Filter verbliebener Rest in %
Co-60	13
Ru/Rh-106	4,8
Cs-134	0,4
Cs-137	0,4
Ce-144	3,6
Eu-154	4,7

Um den Einfluß von hohen Temperaturen auf die Löslichkeit von Fallout-Plutonium zu messen, wurde eine größere Menge der Hirschkanal-Sedimente sorgfältig gemischt und sechs 100 g-Proben nach 5.1.3, 5.1.1 und 3.4 auf Plutonium untersucht. Ein anderer Teil dieser Probe wurde 7 Tage bei 900°C geglüht, pulverisiert und zweimal je 100 g Asche, wie oben beschrieben, auf Plutonium untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengestellt. Aus diesen geht hervor, daß nur etwa die Hälfte des Fallout-Plutoniums nach dem Glühen in HNO<sub>3</sub> noch löslich ist. Berücksichtigt man, daß Fallout-Plutonium extrem feinkörnig ist, ist bei hochgeglühtem PuO<sub>2</sub> aus kerntechnischen Anlagen noch eine niedrigere Löslichkeit zu erwarten.

Tab. 24: Bestimmung von <sup>239+240</sup>Pu in einer Sedimentprobe, kontaminiert mit Fallout-Plutonium. Analysen-Nummer 7 und 8 mit dem Probenmaterial, das 7 Tage bei 900°C geglüht wurde.

Analysen-Nr.	Lösung des Plutoniums	<sup>239+240</sup> Pu-Gehalt in fCi/g/ in %
1	zweimal mit je 200 ml 8 M HNO <sub>3</sub> ausgekocht	14,3
2		15,2
3		19,0
4		14,8
5	8 M HNO <sub>3</sub> /0,5 M HF + 2 M HNO <sub>3</sub> /2 M Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	17,8
6		17,5
Mittelwert		16,4 ± 0,8/100
7	zweimal mit je 200 ml 8 M HNO <sub>3</sub> ausgekocht	6,3/ 38
8		8,7/ 53
Mittelwert		/ 46 ± 8

Im KfK wird eine Verbrennungsanlage für brennbare radioaktive Abfälle (FERAB) betrieben. Die Betriebstemperatur liegt bei 1100°C und die Abluft wird durch zwei keramische Filter, betrieben bei 900°C und bei 600°C, gereinigt. Um einerseits hochgeglühtes PuO<sub>2</sub> und andererseits, um realistische Korngrößen wie sie in Abluftsystemen auftreten, zu erhalten, wurden im April und Mai 1977 Luftstaubproben in der Abluft der FERAB genommen. Die Glasfaserfilter wurden 3 x je 1 Stunde mit 400 ml 8 M HNO<sub>3</sub> ausgekocht, der Rückstand mit HF in Lösung gebracht und alle Lösungen nach 5.1.1 auf Plutonium analysiert.

In den Proben waren insgesamt 66 pCi und 40 pCi Plutonium enthalten. Die Anteile des Plutoniums, welche in den einzelnen Lösungen und im Rückstand gefunden wurden, werden in Tabelle 25 angegeben. Daraus geht hervor, daß durch die einfache 1-stündige  $\text{HNO}_3$ -Auskochung von hochgeglühtem  $\text{PuO}_2$  nur ein Teil in Lösung gebracht werden kann. Die zweite und die dritte Auskochung führen zu einer Verbesserung, wenn auch nicht zur quantitativen Lösung des Plutoniums.  $^{238}\text{Pu}$ -reiches  $\text{PuO}_2$  scheint leichter löslich zu sein als das  $^{239+240}\text{Pu}$ . Da in 3 Stunden keine vollständige Lösung erreicht wurde, wurde die Kochzeit verlängert.

Tab. 25: Verteilung des durch Auskochen mit je 400 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  gelösten und im Rückstand verbliebenen Plutoniums in %.  
 Probematerial: Abluftfilter der Veraschungsanlage für brennbare radioaktive Abfälle (FERAB).

Pu gemessen in:	Pu-Gehalt in %			
	April 1977		Mai 1977	
	$^{238}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}$
1. Auskochung	66	18	31	38
2. Auskochung	9,5	13	22	8,6
3. Auskochung	< 1,8	5,3	22	11
Rückstand	22	64	26	43

Die im September und Oktober 1977 in der FERAB-Abluft bestaubten Glasfaserfilter wurden nach 5.1.3 mit 8 M  $\text{HNO}_3$  über Nacht ausgekocht und Lösung wie Rückstand nach 5.1.1 auf Plutonium analysiert. Die Proben enthielten 0,24 nCi und 1,4 nCi Plutonium. Die im Rückstand verbliebenen Anteile des hochgeglühten  $\text{PuO}_2$  werden in Tabelle 26 angegeben. Trotz verlängerter Kochzeit bleiben im Rückstand 4 - 8% des Plutoniums. Dies konnte wegen des großen Zeitaufwandes nicht als befriedigend angesehen werden. Daher wurde das Experiment mit Glasfaserfiltern, bestaubt im Juli und August 1977, wiederholt; statt 8 M  $\text{HNO}_3$  wurde 2 M  $\text{HNO}_3$ /2 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  verwendet, um eine höhere Siedetemperatur zu erreichen. In der Probe vom Juli 1977 wurden 2,9 nCi und in der vom August 1977 0,23 nCi Plutonium gemessen. Die Anteile des Plutoniums, die im Glasfaserfilter verblieben, lagen zwischen 0,6 und 4,8%. Eine begrenzte Verbesserung konnte durch die 2 M  $\text{HNO}_3$ /2 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  erreicht werden. Der Zeitaufwand von 15 - 18 Stunden ist allerdings hoch und die Verwendung von Rückflußkühlern bei der gleichzeitigen Analyse von mehreren Proben sehr umständlich.

Tab. 26: Im FERAB-Abluftfilter verbliebenes Plutonium. September, Oktober: 290 ml 8 M HNO<sub>3</sub> über Nacht gekocht; Juli, August: 290 ml 2 M HNO<sub>3</sub>/2 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> über Nacht gekocht.

Probenahme	Pu im Rückstand in %	
	<sup>238+240</sup> Pu	<sup>238</sup> Pu
September	1977 4,4	7,9
Oktober	1977 3,7	3,6
Juli	1977 0,64	1,6
August	1977 4,8	3,4

### 5.3.3 Die Lösung von hochgeglühtem PuO<sub>2</sub> in HNO<sub>3</sub>/HF

Zwischen November 1977 und Juli 1978 wurden weitere Luftstaubproben in der Abluft der FERAB genommen. Diese Proben wurden nach 5.1.3 ausgekocht; statt 8 M HNO<sub>3</sub> wurde mit HNO<sub>3</sub>/HF und HNO<sub>3</sub>/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> je 30 min gekocht. Von der HF wurde eine ausreichende Lösung des hochgeglühten PuO<sub>2</sub> erwartet. Da bei Berührung der Probematerialien mit HF schwerlösliche Fluoride gebildet werden, wurde die zweite Auskochung mit HNO<sub>3</sub>/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> durchgeführt. Das Al<sup>3+</sup> bringt durch Bildung von AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup> die schwerlöslichen Fluoride in Lösung. Lösung und Rückstand wurden nach 5.1.1 analysiert und α-spektrometrisch nach 3.4 ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 27 enthalten.

Unabhängig vom HF- und vom Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gehalt enthielten die verbliebenen Rückstände nicht mehr Plutonium, als beim Kochen über Nacht mit HNO<sub>3</sub> bzw. HNO<sub>3</sub>/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> in den Rückständen verblieben waren. Eine praktisch quantitative Löslichkeit des Plutoniums wurde erreicht, wenn die organischen Bestandteile der Filter durch Abrauchen der Proben mit HNO<sub>3</sub> und HClO<sub>4</sub> vor der Analyse oxidiert worden waren. Dies wurde bei den Proben vom März, Juni und Juli 1978 durchgeführt.

Die Anwendbarkeit der HNO<sub>3</sub>/HF/Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Methode für hochgeglühtes PuO<sub>2</sub> in Erdproben wurde geprüft. Zwei 100 g-Erdproben wurden mit 61,2 nCi <sup>239</sup>Pu versetzt, getrocknet und sorgfältig gemischt. Es wurde 8 Stunden bei 900°C geglüht. Mit 8 M HNO<sub>3</sub>/0,9 M HF und 1 M HNO<sub>3</sub>/2,3 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurde ausgekocht. Die Bestimmungen des gelösten Plutoniums erfolgte durch Doppelmessung nach 3.3. Die Ergebnisse werden in Tabelle 28 wiedergegeben. Daraus ist zu entnehmen, daß 100 ± 5% des zugesetzten Plutoniums durch die angegebene Methode in Lösung gebracht wurde.

Tab. 27: Im FERAB-Abluftfilter verbliebenes Plutonium nach dem Auskochen mit  $\text{HNO}_3/\text{HF}$  und  $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Die Lösung erfolgte durch 1/2 Stunde Kochen

Probenahme	Verwendete Lösung	Pu im Rückstand in %	
		$^{239+240}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}$
November 1977	8 M $\text{HNO}_3$ /0,1 M HF 8 M $\text{HNO}_3$ /0,06 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	6,7	5,2
Dezember 1977	8 M $\text{HNO}_3$ /0,17 M HF 6,8 M $\text{HNO}_3$ /0,4 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	3,6	—
Januar 1978	8 M $\text{HNO}_3$ /0,9 M HF 1 M $\text{HNO}_3$ /2,3 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	—	3,2
Februar 1978	8 M $\text{HNO}_3$ /0,9 M HF 1 M $\text{HNO}_3$ /2,3 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	3,4	2,4
März 1978	8 M $\text{HNO}_3$ /0,9 M HF 1 M $\text{HNO}_3$ /2,3 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,59	0,50
Juni 1978	8 M $\text{HNO}_3$ /0,9 M HF 5 M $\text{HNO}_3$ /1,0 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,24	0,06
Juli 1978	8 M $\text{HNO}_3$ /0,17 M HF 6,8 M $\text{HNO}_3$ /0,4 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	1,2	0,06

Tab. 28: Durch je 1/2-stündiges Auskochen mit 290 ml 8 M  $\text{HNO}_3$ /0,9 M HF und 250 ml 1 M  $\text{HNO}_3$ /2,3 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  aus hochgeglühter Erde gelöstes Plutonium

Proben-Nr.	Ausbeute an Pu in %
1	95
2	104

Mittelwert:  $100 \pm 5$

#### 5.4 Die Lösung von Plutonium aus Umweltproben

Aus den Ergebnissen der Experimente im Kapitel 5 darf geschlossen werden, daß die unten angegebene Methode der Lösung von Plutonium aus Umweltproben Plutonium quantitativ erfaßt. Dies gilt bei Fallout-Plutonium, Plutonium emittiert von einer Wiederaufarbeitungsanlage, bei Proben, die Tonmineralien enthalten, bei Proben, die Stoffe enthalten mit starken Sorptionseigenschaften für Plutonium und bei solchen, welche mit hochgeglühtem  $\text{PuO}_2$  kontaminiert sind.

Arbeitsvorschrift für die Lösung von Plutonium aus Umweltproben:

1. 100 g quantitativ veraschter Probe werden in einem 1 l-Becherglas mit 290 ml 8 M  $\text{HNO}_3$ /0,9 M HF versetzt. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt. Die Lösung wird unter Rühren mit einem Magnetrührer rasch zur Siedehitze gebracht und dann 30 min gekocht. Zur noch siedenden Lösung werden in kleinen Portionen 2,5 g  $\text{NaNO}_2$  zugesetzt und die Lösung vom Rückstand durch Zentrifugieren getrennt. Die Lösung wird in einen 1 l-Erlenmeyerkolben gebracht.
2. Der Rückstand wird in das 1 l-Becherglas zurückgebracht und mit 250 ml 1 M  $\text{HNO}_3$ /2,3 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  versetzt. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt. Es wird rasch unter Rühren mit dem Magnetrührer zur Siedehitze gebracht und 30 min bei Siedehitze gehalten. Zur noch siedenden Lösung werden in kleinen Portionen 2,5 g  $\text{NaNO}_2$  zugesetzt. Lösung und Rückstand werden abermals durch Zentrifugieren getrennt. Die Lösungen werden im Erlenmeyerkolben vereint.

## 6. DIE ENTWICKLUNG DES ANALYSENVERFAHRENS

Die Abtrennung der Matrixelemente, die radiochemische Reinigung, die Elektroplattierung, die gegenseitige Anpassung der einzelnen Analysenschritte, die Bestimmung der Dekontaminationsfaktoren und die Bestimmung der Leistungsfähigkeit der erarbeiteten Analysenmethode für Plutonium sind Bestandteile dieses Kapitels.

### 6.1 Die Abtrennung der Matrix

Nach 5.4 wird 500 ml Lösung erhalten, die das Plutonium einer Umweltprobe enthält. Sie besteht entweder aus 8 M  $\text{HNO}_3$  oder aus einer Mischung von  $\text{HNO}_3/\text{Al}(\text{NO}_3)_3/\text{HF}$ . Beim Auskochen von Umweltproben ist ein Teil der Matrixelemente gelöst worden. Bei Pflanzenaschen gehen zum Beispiel fast 100%, bei Sediment- und Bodenproben nur einige Prozent in Lösung. Die gelösten Matrixelemente sind vor allem  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ . Für die  $\alpha$ -Spektrometrie des Plutoniums ist es notwendig, alle Matrixelemente abzutrennen und das Plutonium von störenden  $\alpha$ -Strahlern zu befreien. In 6.1 wird die Abtrennung der gelösten Matrix untersucht.

Solche analytischen Aufgaben werden durch Mitfällung, Ionenaustausch oder Extraktion gelöst. Die Anwendung der adsorptiven Mitfällung von Plutonium dürfte wenig effektiv bis unmöglich sein, wegen des großen Probenvolumens und der hohen  $\text{HNO}_3$ -Konzentration. Plutonium liegt in der Lösung als Anionenkomplex vor. Eine Ionenaustauschmethode wurde geprüft und in Kapitel 5 beschrieben und angewendet. Die chemische Ausbeute wurde mit  $^{239}\text{Pu}$  zu 91 - 101% bestimmt. Die Menge der Matrixelemente konnte auf  $\leq 100$  mg reduziert werden. Der Zeitaufwand betrug 600 bis 800 min und ist für einen von mehreren notwendigen chemischen Schritten zu groß.

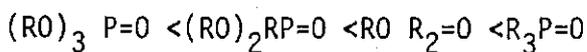
Für die Extraktion gilt: Das Extraktionsmittel muß mit Plutonium hohe Verteilungskoeffizienten erreichen, um aus 500 ml unter Volumen-Reduktion eine weitgehend quantitative Extraktion sicherzustellen. Obwohl hohen Verteilungskoeffizienten mit Plutonium häufig auch hohe Verteilungskoeffizienten mit anderen Elementen entsprechen, erscheint eine Abtrennung des Plutoniums mit hoher chemischer Ausbeute von Matrixelementen möglich, da  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  nicht und  $\text{Fe}^{3+}$  kaum aus  $\text{HNO}_3$  zu extrahieren sind.

Die Extraktionsmittel, die in der Aktinidenchemie Einsatz finden, kann man in vier Gruppen einteilen:

sauerstoffhaltige Verbindungen wie Alkohol, Äther, Ketone und Ester, organische Säuren und Komplexmierungsmittel, stickstoffhaltige Verbindungen und phosphorhaltige Extraktionsmittel (siehe Tabelle 12).

Ungeeignet für die hier gestellte Aufgabe sind sauerstoffhaltige Verbindungen als schwache Extraktionsmittel. Die organischen Säuren und Komplexmierungsmittel sind in 8 M  $\text{HNO}_3$  nicht dissoziiert. Die Amine bilden mit  $\text{HNO}_3$  und die quaternären Ammoniumverbindungen sind flüssige Ionenaustauscher. Daher ist zu erwarten, daß sie trotz ihrer guten Anwendbarkeit [ 76] das  $\text{AlF}_6^{3-}$  mitextrahieren. Dies hätte eine schlechte Abtrennung von Aluminium und durch die teilweise Sättigung des Extraktionsmittels eine Abnahme der Plutoniumextraktion zur Folge. Daher wurde entschieden, ein phosphorhaltiges Extraktionsmittel für Plutonium zu verwenden.

In [77] wird angegeben, daß Phosphorverbindungen für Uran, Plutonium, Thorium und Spaltprodukte in ihrer Extraktionsleistung abnehmen nach (siehe auch Tabelle 12):



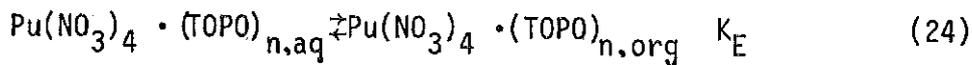
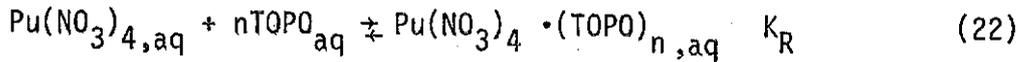
Verwendet werden soll hier ein Trialkylphosphinoxid; sie haben die höchsten Verteilungskoeffizienten. In [78] werden die Verteilungskoeffizienten für Lösungen von Trialkylphosphinoxiden und verdünnter  $\text{HNO}_3$  für Uran untersucht. Von 17 untersuchten Trialkylphosphinoxiden haben Trioctyl- und Tridecylphosphinoxid die höchsten Verteilungskoeffizienten. (Ausnahme: die käuflich nicht zugängliche Substanz Tricyclohexylphosphinoxid). Es wurde entschieden, Trioctylphosphinoxid (TOPO) für die Abtrennung von Plutonium zu verwenden [30, 79, 80].

### 6.1.1 Die Plutoniumextraktion mit Trioctylphosphinoxid

$\text{Pu}^{4+}$  und  $\text{PuO}_2^{2+}$  werden aus  $\text{HNO}_3$  mit TOPO extrahiert [79, 80].  $\text{Pu}^{3+}$  wird nicht extrahiert. Der Verteilungskoeffizient für  $\text{Pu}^{4+}$  in  $\text{HNO}_3$  und TOPO in organischer Lösung hat ein Maximum zwischen 5 M und 8 M  $\text{HNO}_3$ . Nach [80] ist die extrahierbare chemische Form  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ ; diese Form des Plutoniums hat die höchste Konzentration im Bereich von 4 M bis 8 M  $\text{HNO}_3$ . Bei niedri-

geren und höheren  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen überragen die niedrigeren oder höheren Nitratokomplexe des Plutoniums. Die Abnahme des Verteilungskoeffizienten über  $8 \text{ M}$  wird auch verursacht durch den Verbrauch von TOPO durch die  $\text{HNO}_3$ -Extraktion.

Allgemein gilt:



Der Index aq gibt die wäßrige Phase an, der Index org die organische Phase. Aus diesen drei Gleichgewichten errechnet man:

$$\frac{K_R \cdot K_E}{K_T^n} = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot (\text{TOPO})_{n,\text{org}}]}{[\text{TOPO}_{\text{org}}]^n \cdot [\text{Pu}(\text{NO}_3)_{4,\text{aq}}]} \quad (25)$$

Die eckigen Klammern bedeuten dabei die Konzentrationen in Mol/l. Da bei einer Extraktion nur die Gesamtkonzentration  $C_G$  des Plutoniums, nicht aber  $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_{4,\text{aq}}]$  bekannt ist, muß letztere aus  $C_G$  berechnet werden. Dazu werden die Komplexbildungskonstanten  $K_1$ - $K_8$  für die Bildung der Komplexe  $\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}$  bis  $\text{H}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$  aus dem nächstniedrigeren Komplex benötigt. Aus den entsprechenden Gleichgewichten errechnet man (Anhang 2):

$$C_{G,\text{aq}} = [\text{Pu}(\text{NO}_3)_4]_{\text{aq}} \cdot B \quad \text{mit} \quad (26)$$

$$B = f([\text{H}^+], [\text{NO}_3^-], K_1^*) \quad (27)$$

$$B = \frac{1}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot [\text{NO}_3^-]^4} + \frac{1}{K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot [\text{NO}_3^-]^3} + \frac{1}{K_3 \cdot K_4 \cdot [\text{NO}_3^-]^2} +$$

$$+ \frac{1}{K_4 [\text{NO}_3^-]} + 1 + K_5 \cdot [\text{NO}_3^-] + K_5 \cdot K_6 \cdot [\text{NO}_3^-]^2 +$$

$$+ K_5 \cdot K_6 \cdot K_7 \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+] + K_5 \cdot K_6 \cdot K_7 \cdot K_8 \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^2 \quad (28)$$

Bezeichnet man mit  $A_{\text{org}}$  und  $A_{\text{aq}}$  die Plutoniumaktivität in der organischen und in der wäßrigen Phase und mit  $V_{\text{org}}$  und  $V_{\text{aq}}$  die Volumina der organischen und der wäßrigen Phase und berücksichtigt man, daß der TOPO-Komplex des Plutoniums praktisch quantitativ in der organischen Phase und der Nitrate-Komplex des Plutoniums praktisch quantitativ in der wäßrigen Phase vorliegen, dann berechnet man mit (25) und (26)

$$K_G = \frac{K_R \cdot K_E}{K_T^n \cdot B} = \frac{1}{[\text{TOPO}_{\text{org}}]^n} \cdot \frac{A_{\text{org}}}{A_{\text{aq}}} \cdot \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \quad (29)$$

$K_G$  ist die Gleichgewichtskonstante des Gesamtprozesses. Die gesamte Plutoniumaktivität  $A_G$  ist die Summe von  $A_{\text{org}}$  und  $A_{\text{aq}}$ . Damit erhält man für den Bruchteil des Plutoniums, der nach der Extraktion in der wäßrigen Phase verblieben ist:

$$\frac{A_{\text{aq}}}{A_G} = \frac{1}{1 + K_G [\text{TOPO}_{\text{org}}]^n \cdot \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}} \quad (30)$$

In 7 M  $\text{HNO}_3$  wurde nach [80]  $K_G = 1,26 \cdot 10^5$  und  $n = 2$  bestimmt. Ist  $V_{\text{org}} = 50$  ml,  $V_{\text{aq}} = 500$  ml und  $[\text{TOPO}_{\text{org}}] = 0,1$  Mol/l, dann wird nach der Extraktion in der wäßrigen Phase 0,8% des Plutoniums verbleiben. Dieser Rest wird mit wachsender  $[\text{TOPO}_{\text{org}}]$  und  $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$  abnehmen; ohne Kenntnis der Konstanten  $K_1 - K_8$  ist eine Vorhersage des Einflusses von  $[\text{NO}_3^-]$  und  $[\text{H}^+]$  nicht mit Sicherheit möglich. Es ist zu erwarten, daß bei  $\leq 5$  M und  $\geq 8$  M  $\text{HNO}_3$  B zunimmt und daher  $K_G$  kleiner wird. Dies hätte ein Anwachsen des Anteiles von Plutonium in der wäßrigen Phase zur Folge.

### 6.1.2 Die Extraktion von Plutonium aus $\text{HNO}_3$

In Vorversuchen wurde TOPO als Extraktionsmittel geprüft. Nach [30] kann Plutonium aus 30 ml 2 M  $\text{HNO}_3$  mit 10 ml 0,1 M TOPO/n-Heptan quantitativ extrahiert werden. Das TOPO/n-Heptan wird zweimal mit 10 ml 2 M  $\text{HNO}_3$  gewaschen. Bei Experimenten mit  $^{239}\text{Pu}$  in 2 M  $\text{HNO}_3$  wurde nach der Extraktion in den 30 ml 2 M  $\text{HNO}_3$   $\leq 1\%$  des Plutoniums gefunden; in den 10 ml 2 M  $\text{HNO}_3$ -Waschlösungen war  $\leq 0,1\%$ . Diese hohen Ausbeuten der Extraktion mußten mit 500 ml Lösung noch untersucht werden.

Nach [30] wird die Konzentration der Matrixelemente durch die angegebene TOPO-Extraktion um 2 bis 4 Größenordnungen reduziert. Dies wurde mit Eisen geprüft. Es wurden 4 Analysen mit je 100 mg  $\text{Fe}^{3+}$  durchgeführt. Ein Dekontaminationsfaktor von  $60 \pm 12$  wurde gemessen. Dieser Wert entspricht der Erwartung, da  $\text{Fe}^{3+}$  das am besten extrahierbare Ion ist.

Zur Prüfung der Eignung von TOPO für die Extraktion von Plutonium aus der nach 5.1.3 erhaltenen  $\text{HNO}_3$ -Auskochlösung, wurde bei den folgenden Experimenten ausgegangen von

500 ml 8 N  $\text{NO}_3^-$ -Lösung

50 ml 0,1 M TOPO/n-Heptan

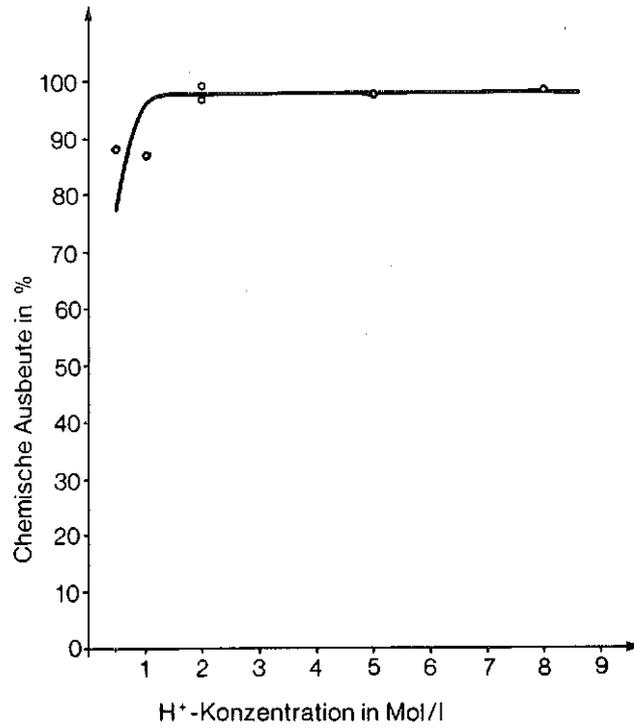
61 nCi  $^{239}\text{Pu}^{4+}$  erhalten durch Reaktion mit  $\text{NaNO}_2 + \text{HNO}_3$  als  
Leit isotop und

15 min Extraktionszeit.

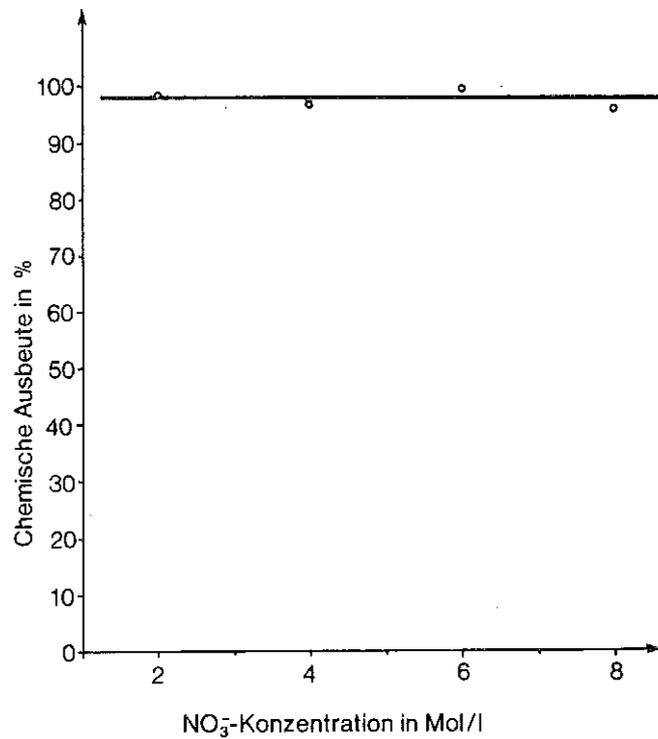
Von der wäßrigen Lösung wurden zwischen 20 und 100 ml durch Doppelmessung mit und ohne Zusatz von 6,1 nCi nach 3.3 zur Bestimmung des im Rückstand verbliebenen Plutoniums verwendet.

Um zu prüfen, ob eine Neutralisation der Auskochung vor der Extraktion notwendig ist, wurde der Einfluß der  $\text{HNO}_3$ -Konzentration auf die Extraktion von Plutonium untersucht. Die 8 N  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration resultierte aus der Konzentration der  $\text{HNO}_3$  und der zugesetzten  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Die  $\text{HNO}_3$ -Konzentration betrug 0,5, 1, 2, 5 und 8 M. Die Ergebnisse in Abb. 10 zeigen, daß zwischen 1,0 und 8 M  $\text{HNO}_3$  bei konstanter 8 N  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration die Extraktionsausbeute fast quantitativ ist. Eine Neutralisation der Auskochlösung vor der Extraktion ist nicht notwendig.

Wegen der oben angeführten evtl. Notwendigkeit der Neutralisation wurde die Extraktionsausbeute als Funktion der  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration untersucht. Die 500 ml-Lösung bestand aus 2 M  $\text{HNO}_3$  und einer variablen Menge von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Die Gesamt- $\text{NO}_3^-$ -Konzentration war 2, 4, 6 und 8 N. Die Ergebnisse in Abb. 11 zeigen, daß die  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration im untersuchten Bereich keinen Einfluß auf die chemische Ausbeute hat. Die mittlere Extraktionsausbeute beträgt 98%.



**Abb. 10: Chemische Ausbeute der Extraktion mit 50ml 0,1M TOPO/n-Heptan in Abhängigkeit von der H<sup>+</sup>-Konzentration von 500ml Lösung**



**Abb. 11: Chemische Ausbeute der Extraktion mit 50ml 0,1M TOPO/n-Heptan aus 500ml 2M HNO<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration**

Um eine möglichst große Volumen-Reduktion zu ermöglichen, wurde die Extraktionsausbeute als Funktion des Volumenverhältnisses  $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}}$  gemessen. Die Lösung bestand aus 500 ml 6 M  $\text{HNO}_3$ / $\frac{2}{3}$  M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Die Volumina der organischen Phase betragen 10, 20, 30, 50 und 100 ml. Die Ergebnisse in Abb. 12 zeigen, daß zwischen 20 und 100 ml organischer Phase die Extraktionsausbeute bei ca. 98% liegt. Mit 10 ml streuen die Werte. Dies wird verursacht durch die Schwierigkeiten bei der Abtrennung von 10 ml organischer von 500 ml wäßriger Phase. Für die weiteren Untersuchungen werden 50 ml organische Phase eingesetzt.

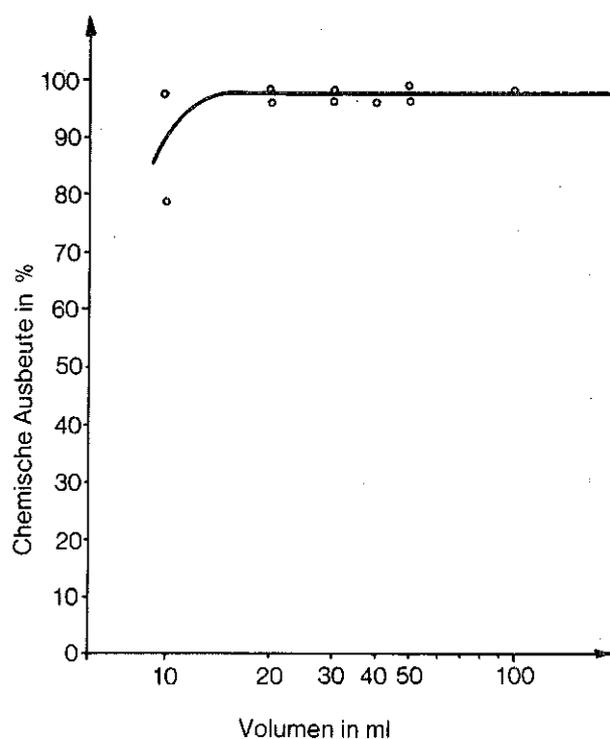


Abb. 12: Chemische Ausbeute der Extraktion in Abhängigkeit vom Volumen der organischen Phase

In [79] wird Cyclohexan als Lösungsmittel verwendet wegen der höheren Löslichkeit von TOPO in Cyclohexan als in n-Heptan. Je 4 Extraktionen wurden mit n-Heptan und Cyclohexan und mit 500 ml 6 M  $\text{HNO}_3$ / $\frac{2}{3}$  M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  durchgeführt. Die Ergebnisse in Tab. 29 zeigen, daß mit Cyclohexan bessere chemische Ausbeuten erreicht werden als mit n-Heptan. Alle weiteren Experimente werden mit TOPO/Cyclohexan durchgeführt.

Tab. 29: Nicht extrahiertes Pu der  $^{239}\text{Pu}$ -Extraktion mit 50 ml 0,1 M TOPO in n-Heptan und in Cyclohexan

Chemische Ausbeute in %	
n-Heptan	Cyclohexan
<2,43	<1,42
<2,14	<1,16
4,34	2,77
4,27	2,81

Der Einfluß der TOPO-Konzentration auf die Extraktionsausbeute wurde mit  $6 \text{ M HNO}_3 / \frac{2}{3} \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3$  untersucht. Die Konzentrationen des TOPO waren 0,01, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 und 0,5 M. Aus Abb. 13 ist zu entnehmen, daß mit einer TOPO-Konzentration  $\geq 0,1 \text{ M}$  eine konstant hohe chemische Ausbeute der Extraktion erreicht wird. Die folgenden Experimente werden daher mit 0,1 M TOPO/ Cyclohexan durchgeführt.

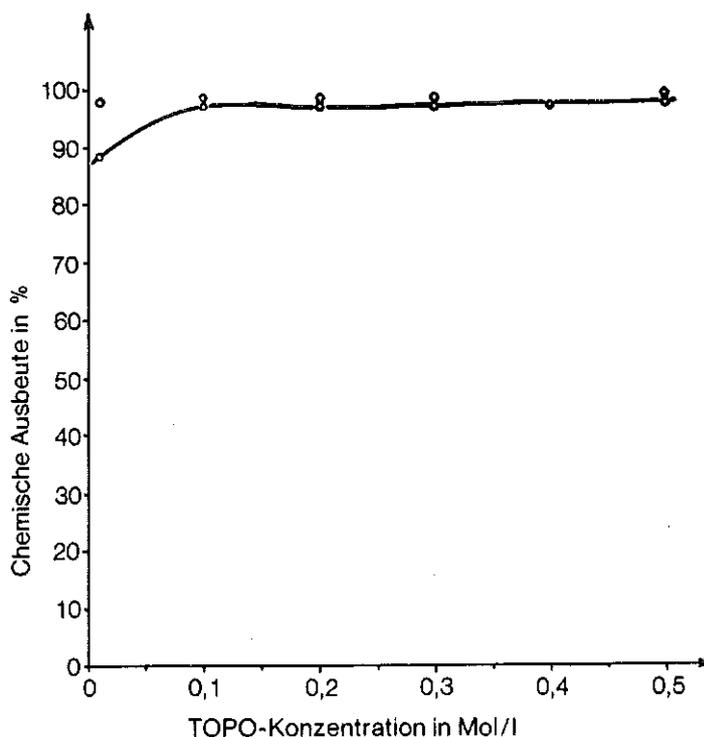


Abb. 13: Chemische Ausbeute der Pu-Extraktion in Abhängigkeit von der TOPO-Konzentration

Da bei Komplexbildung und Extraktion der Zeitbedarf für die Reaktion oft höher ist als bei einfachen ionischen Reaktionen, wurde die Extraktionsausbeute als Funktion der Extraktionszeit gemessen. 500 ml von 6 M  $\text{HNO}_3$  /  $\frac{2}{3}$  M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  wurden eingesetzt. Die Extraktionsdauer betrug 1, 2, 5, 10, 15, 20 und 50 min. Wie aus Abb. 14 hervorgeht, ist die Gleichgewichtseinstellung nach ca. 5 min beendet. Um evtl. Störungen durch andere Salze in der Lösung vorzubeugen, werden die folgenden Untersuchungen mit Extraktionszeiten von 15 min durchgeführt.

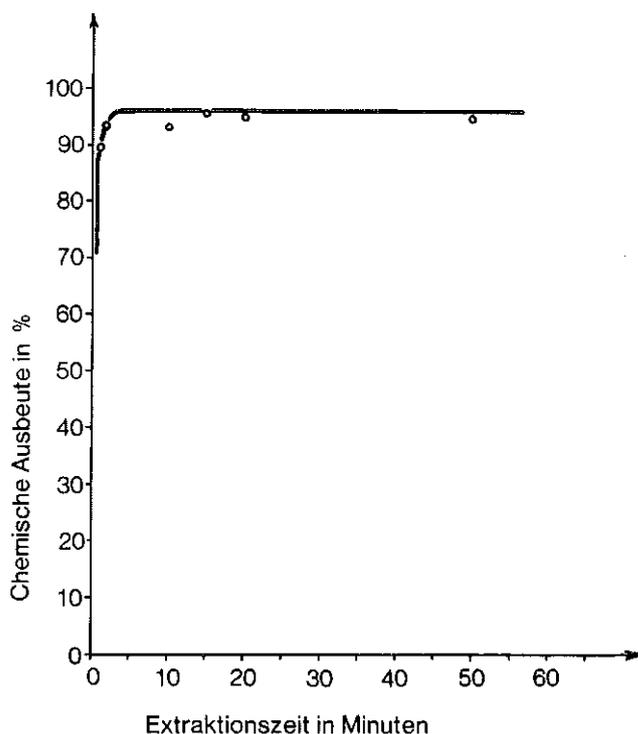


Abb. 14: Chemische Ausbeute der Extraktion von Plutonium mit 50ml 0,1M TOPO/Cyclohexan in Abhängigkeit von der Extraktionszeit

50 ml der 0,1 M TOPO/Cyclohexan-Lösung wurden bei allen bisherigen Experimenten mit je 50 ml 5%-iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, 50 ml 3 M  $\text{HCl}$  und 50 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  gewaschen. Die Messung des in 500 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  verbliebenen Plutoniums ergab bei gewaschenem TOPO 2,4 und 1,5% und bei nicht gewaschenem TOPO 2,8 und 2,6%. Da auch bei der Rückextraktion in 6.1.4 keine Unterschiede festgestellt wurden, wurde auf das Waschen der TOPO-Lösung verzichtet.

Die ausschließliche Existenz von  $\text{Pu}^{4+}$  in der wäßrigen Phase vor der Extraktion wurde durch Behandlung mit  $\text{NaNO}_2$  erreicht. In zwei Experimenten wurde  $\text{H}_2\text{O}_2$  angewandt. Es wurden die 500 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  zur Siedehitze gebracht und sechs Chargen von 5 ml 30%-igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 5 min Abstand zugesetzt. Bei der nachfolgenden Extraktion mit 50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan verblieben 10,7 und 11,4% des Plutonium in der wäßrigen Phase. Bei allen folgenden Experimenten wurde  $\text{NaNO}_2$  verwendet.

Um den Aussalzeffekt auf die Extraktion von Plutonium mit 0,1 M TOPO/Cyclohexan zu messen, wurden je 500 ml Lösung hergestellt, die 8 M  $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$  waren. Das  $\text{NO}_3^-$  stammte von der zugesetzten  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Li}(\text{NO}_3)$ . Wie aus Tab. 30 hervorgeht, ist eine unwesentlich höhere Extraktionsausbeute erreichbar durch Zusatz der genannten Salze.

Tab. 30: Bestimmung des  $^{239}\text{Pu}$  nach der Extraktion mit 50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan von 500 ml 2 M  $\text{HNO}_3$  mit Nitratsalzen verschiedener Elemente

Zusammensetzung der Lösung <sup>1)</sup>	In der wäßrigen Phase verbliebenes $^{239}\text{Pu}$ in %
2 M $\text{HNO}_3$ /2 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0,8
2 M $\text{HNO}_3$ /3 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,6
2 M $\text{HNO}_3$ /6 M $\text{LiNO}_3$	1,2
8 M $\text{HNO}_3$	2,8

<sup>1)</sup>Die  $\text{NO}_3^-$ -Konzentration war 8 M

### 6.1.3 Die Extraktion von Plutonium aus $\text{HNO}_3/\text{HF}$

Da einerseits HF viele chemische Reaktionen der Aktiniden stört und andererseits zur Auflösung von hochgeglühtem  $\text{PuO}_2$  HF/ $\text{HNO}_3$ -Lösungen notwendig sind, wird die Bedeutung der HF für die TOPO-Extraktion untersucht.

Der Einfluß der HF-Konzentration auf die Extraktionsausbeute wurde gemessen. 500 ml 8 M  $\text{HNO}_3$ -Lösungen enthielten verschiedene Konzentrationen von HF. Mit 50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan wurde extrahiert. Aus Tab. 31 ist zu ent-

nehmen, daß auch niedrigere Konzentrationen die Extraktionsausbeute senken. Um auch höhere HF-Konzentrationen verwenden zu können, wurde das vorhandene  $F^-$  durch  $Al^{3+}$ -Zusätze komplexiert.

Tab. 31: Bestimmung des in der wäßrigen Phase verbliebenen Restes von  $^{239}Pu$  nach der Extraktion aus 500 ml 8 M  $HNO_3$  mit verschiedenen HF-Konzentrationen mit 50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan

HF-Konzentration in Mol/l	Zahl der Messungen	in der wäßrigen Phase verbliebenes $^{239}Pu$ in %
0,03	2	2,3 ± 0,0
0,1	3	4,2 ± 1,4
0,2	2	4,3 ± 1,0
1,0	2	48 ± 14

Je 500 ml Lösung mit verschiedenen HF/ $HNO_3$ / $Al(NO_3)_3$ -Konzentrationen wurden wie oben angegeben extrahiert. Nach den Ergebnissen in Tab. 32 findet keine Verschlechterung der Extraktionsausbeute bis zu 0,5 M HF statt. Die Maskierung durch  $Al^{3+}$  ist daher eine effektive Methode zur Vermeidung der Störung der TOPO-Extraktion durch HF.

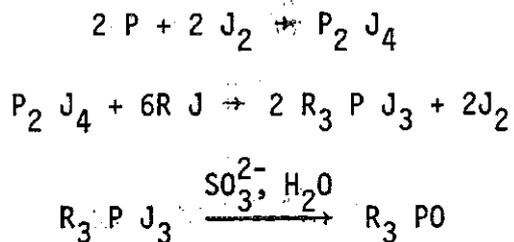
Tab. 32: Extraktion von  $^{239}Pu$  mit 50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan aus 500 ml Lösung verschiedener HF/ $HNO_3$ / $Al(NO_3)_3$ -Konzentrationen

Extraktionslösung	In der wäßrigen Phase verbliebenes $^{239}Pu$ in %
0,5 M HF/6 M $HNO_3$ /0,5 M $Al(NO_3)_3$ <sup>1)</sup>	2,1 2,9
0,5 M HF/5 M $HNO_3$ /1 M $Al(NO_3)_3$	1,4 0,9 1,5
0,2 M HF/8 M $HNO_3$ /0,4 M $Al(NO_3)_3$	3,0
0,1 M HF/8 M $HNO_3$ /0,2 M $Al(NO_3)_3$	1,8
0,05 M HF/8 M $HNO_3$ /0,1 M $Al(NO_3)_3$	1,7
0,02 M HF/8 M $HNO_3$ /0,1 M $Al(NO_3)_3$	1,4 2,0

<sup>1)</sup>Mischung aus 250 ml 1,0 M HF/8 M  $HNO_3$  und 250 ml 4 M  $HNO_3$ /1 M  $Al(NO_3)_3$

Eine Doppelsextraktion aus 500 ml 8 M HNO<sub>3</sub>/0,02 M HF/0,1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurde mit je 25 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan erprobt. Die Ergebnisse von 3 Experimenten in Tab. 33 zeigen, daß 25 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan nahezu zur gleichen Extraktionsausbeute wie 50 ml führen, und daß eine zweite Extraktion nur noch einen sehr geringen Teil des vorhandenen <sup>239</sup>Pu erfaßt. Es wird angenommen, daß der verbleibende <sup>239</sup>Pu-Rest nicht als Pu<sup>4+</sup>, sondern evtl. als schlechter extrahierbares PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> vorliegt. In [78] wird für die Extraktionen von Uran aus HNO<sub>3</sub> als wirkungsvollstes Alkylphosphinoxid Tricyclohexylphosphinoxid angegeben. Diese Substanz wurde nach [81, 82] synthetisiert.

Cyclohexyljodid wurde mit rotem Phosphor und Jod in einen Tricyclohexylphosphorjodid-Jodkomplex umgewandelt. Reduktive Hydrolyse mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> führte zum Tricyclohexylphosphinoxid nach:



Aus 500 ml 0,5 M HF/5 M HNO<sub>3</sub>/1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurde mit 50 ml 0,1 M Tricyclohexylphosphinoxid/Cyclohexan extrahiert. In der wäßrigen Phase verblieben bei zwei Experimenten 5,4 und 8,7% des Plutoniums. Die Substanz Tricyclohexylphosphinoxid bringt also für die Plutoniumextraktion keine Vorteile gegenüber TOPO.

Tab. 33: Bestimmung des <sup>239</sup>Pu nach Doppelsextraktion von 500 ml 8 M HNO<sub>3</sub>/0,02 M HF/0,1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> mit je 25 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan.

Experiment Nr.	In der wäßrigen Phase verbleibendes <sup>239</sup> Pu in %	
	1. Extraktion	2. Extraktion
1	2,2	2,0
2	2,4	1,5
3 <sup>1)</sup>	2,7	1,6

<sup>1)</sup>Die HF war 0,05 M

#### 6.1.4 Die Rückextraktion von Plutonium

Bei der Rückextraktion von Plutonium wird einerseits versucht Plutonium möglichst quantitativ aus dem TOPO/Cyclohexan zurückzugewinnen und andererseits Lösungen zu finden, mit denen Plutonium nicht rückextrahiert wird, wohl aber Reste der Matrixelemente durch Waschen entfernt werden können. Die Rückextraktion mit Säuren, Komplexbildungs- und Reduktionsmitteln wurde untersucht.

Für die Rückextraktionsexperimente wurden TOPO-Lösungen benötigt mit bekannten Aktivitäten von  $^{239}\text{Pu}$ . Sie wurden wie folgt hergestellt: 30 ml 2 M  $\text{HNO}_3$  wurden mit 6,1 nCi  $^{239}\text{Pu}$  versetzt, 50 mg Ascorbinsäure zugegeben und nach einigen Minuten des Umrührens wurden 50 mg  $\text{NaNO}_2$  zugesetzt. Es wurde mit 50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit je 50 ml 3 M  $\text{HCl}$  gewaschen. Die  $^{239}\text{Pu}$ -Verluste bei der Präparation der  $^{239}\text{Pu}$ /TOPO/Cyclohexan-Lösung wurden nach 3.3 gemessen; verloren wurde in:

- 2 M  $\text{HNO}_3$  : 2,2%, 2,8%, 2,5%,  
1. Waschlösung 3 M  $\text{HCl}$  : 0,12%, 0,14%, 0,25%, 0,36%,  
2. Waschlösung 3 M  $\text{HCl}$  : 0,03%, 0,06%, 0,31%, 0,37%.

Daher waren im Durchschnitt 97% des Plutoniums im TOPO/Cyclohexan enthalten.

Mit diesen 50 ml TOPO/Cyclohexan-Lösungen wurden Rückextraktionsexperimente durchgeführt. Die Rückextraktion mit Säuren wurde untersucht. Es wurden je 50 ml 0,1, 0,3, 1, 3 und 10 M  $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$  bzw. N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet. Die Messung der Rückextraktion erfolgte mit der wäßrigen Lösung nach 3.3 und mit 6,1 nCi  $^{239}\text{Pu}$ -Zusatz. Die Ergebnisse in Abb. 15 und 16 zeigen, daß  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$  im untersuchten Konzentrationsbereich kleine Bruchteile des Plutoniums rückextrahieren. Beide Säuren sind daher vorzüglich als Waschlösungen des TOPO/Cyclohexan geeignet. Zum Waschen des TOPO/Cyclohexan ist  $\text{H}_2\text{SO}_4$  weniger geeignet als  $\text{HCl}$  und  $\text{HNO}_3$ . Zur Rückextraktion ist  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ebenfalls ungeeignet, da bei 10 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erst 36% rückextrahiert werden und bei höheren  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen die Weiterverarbeitung außergewöhnlich schwierig wäre.

Zur Untersuchung mit Komplexbildungsmitteln wurden 50 ml 1 M AeDTA-, Ammoniumcarbonat-, Ammoniumoxalat- und Ammoniumtartrat-Lösungen benützt. Der pH 10 wurde mit  $\text{NH}_3$  eingestellt. Die Rückextraktion dauerte 15 min.

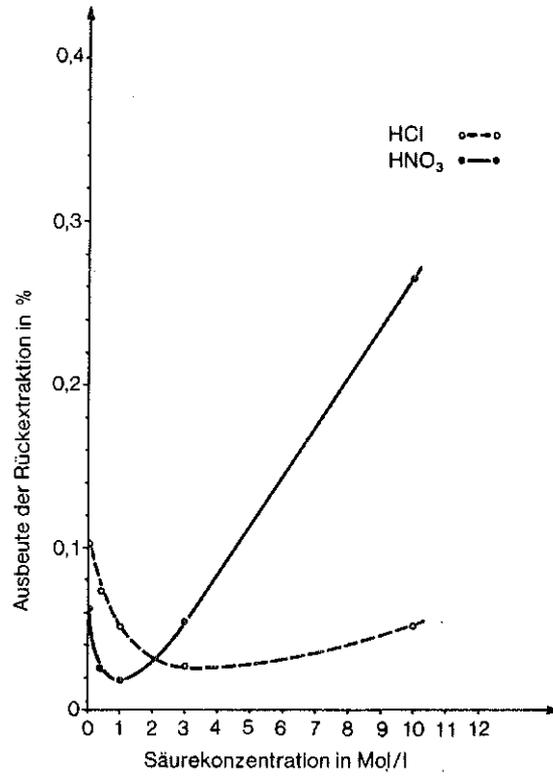


Abb. 15: Abhängigkeit des rückextrahierten Anteiles von <sup>239</sup>Pu von der Säurekonzentration

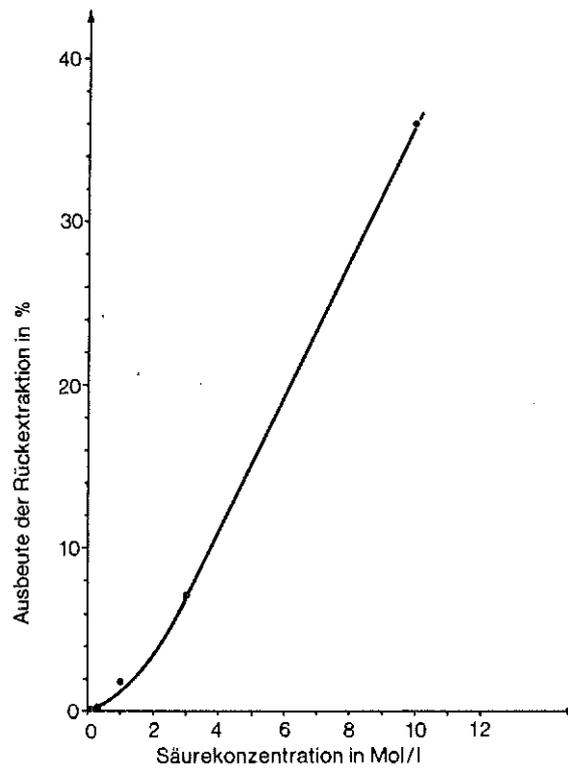


Abb. 16: Abhängigkeit des rückextrahierten Anteiles von <sup>239</sup>Pu von der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration

Wie aus Tab. 34 hervorgeht, wurde eine sehr hohe Rückextraktionsausbeute nur mit Ammoniumcarbonat erreicht. Weitere Versuche zeigten, daß die Rückextraktion mit Ammoniumcarbonat nicht reproduzierbare und stark streuende Ergebnisse bringt. Die Weiterverarbeitung der konzentrierten Ammoniumcarbonatlösung ist schwierig und zeitraubend.

**Tab. 34: Die Rückextraktion von  $^{239}\text{Pu}$  aus 50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan mit verschiedenen Komplexierungsmitteln. Das Komplexierungsmittel wurde mit  $\text{NH}_3$  auf pH 10 gebracht und war jeweils 1 M. Zur Rückextraktion wurden je 50 ml Lösung verwendet. Die Rückextraktionszeit betrug je 15 Minuten.**

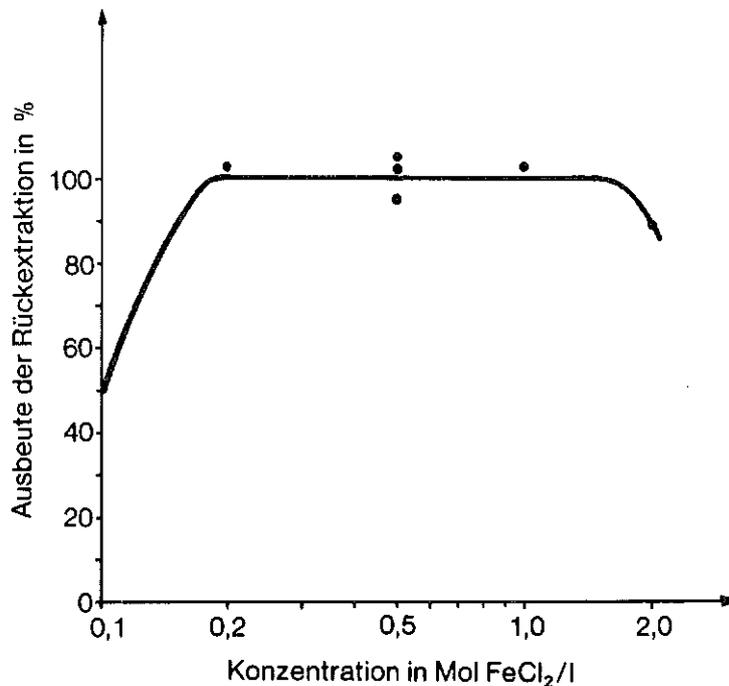
Art des Komplexierungsmittels	Zahl der Experimente	Chemische Ausbeute der Rückextraktion von $^{239}\text{Pu}$ in %
AeDTA/Komplexon	2	34 ± 7
$(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ /Karbonat	3	99 ± 14
$(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4$ /Oxalat	3	58 ± 4
$(\text{NH}_4)_2 \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ /Tartrat	2	20 ± 1

Die Rückextraktion mit Reduktionsmitteln wurde geprüft, da  $\text{Pu}^{3+}$  wesentlich schlechter zu extrahieren ist als  $\text{Pu}^{4+}$ . Als Reduktionsmittel wurden je 50 ml 0,2 M Ascorbinsäure, Semicarbazid, Hydrazin,  $\text{FeCl}_2$  und  $\text{TiCl}_3$  verwendet. Die Kontaktzeit betrug 15 min. Aus Tab. 35 geht hervor, daß Semicarbazid, Hydrazin und  $\text{TiCl}_3$  extrem geringe Rückextraktionsausbeuten bringen. Ascorbinsäure und  $\text{FeCl}_2$  wurden daher weiter untersucht. Experimente mit  $\text{NH}_4\text{J}$  als Reduktionsmittel führten zur Bildung von drei Phasen und Schwierigkeiten bei der Trennung und Weiterverarbeitung.

**Tab. 35: Die Rückextraktion von  $^{239}\text{Pu}$  aus 50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan mit verschiedenen Reduktionsmitteln. Das Reduktionsmittel war jeweils 0,2 M. Es wurden 50 ml Lösung zur Rückextraktion verwendet. Die Kontaktzeit betrug je 15 Minuten.**

Art des Reduktionsmittels	Chemische Ausbeute der Rückextraktion von $^{239}\text{Pu}$ in %
Ascorbinsäure/0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	70
Semicarbazid/1 M HCl	0,7
Hydrazin/1 M HCl	0,7
$\text{FeCl}_2$ /1 M HCl	70
$\text{TiCl}_3$ /1 M $\text{HClO}_4$	2,1

Zur Rückextraktion mit verschiedenen  $\text{FeCl}_2$ -Konzentrationen wurde mit je 50 ml 0,1, 0,2, 0,5, 1 und 2 M  $\text{FeCl}_2/\text{HCl}$  gearbeitet. Die Kontaktzeit betrug 15 min. Wie aus den Ergebnissen in Abb. 17 hervorgeht, ist die Rückextraktion mit  $\text{FeCl}_2$  im Konzentrationsbereich 0,2 bis 1 M quantitativ.



**Abb. 17: Rückextraktion von  $^{239}\text{Pu}$  aus 50ml 0,1M TOPO/Cyclohexan mit  $\text{FeCl}_2/1\text{M HCl}$  verschiedener Konzentrationen**

Zur Rückextraktion mit verschiedenen Ascorbinsäure-Konzentrationen wurden je 50 ml von 0,1, 0,2, 0,5 und 1,0 M Ascorbinsäure (AS)/0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet. Die Kontaktzeit betrug 15 min. Wie aus den Ergebnissen in Abb. 18 hervorgeht, ist die Rückextraktion bei  $\geq 0,2$  M AS/0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  quantitativ. Da geringere Schwierigkeiten bei der radiochemischen Reinigung erwartet wurden als mit  $\text{FeCl}_2$ , wurde die AS weiter untersucht.

In je vier Experimenten mit 50 ml 0,2 M AS in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in 1 M HCl wurde die Rückextraktion untersucht. Die Kontaktzeit betrug 15 min. Nach Tab. 36 wurde mit 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein höherer Plutoniumverlust beobachtet als mit 1 M HCl. 1 M HCl ist daher die geeignetere Säure als Lösungsmittel für AS.

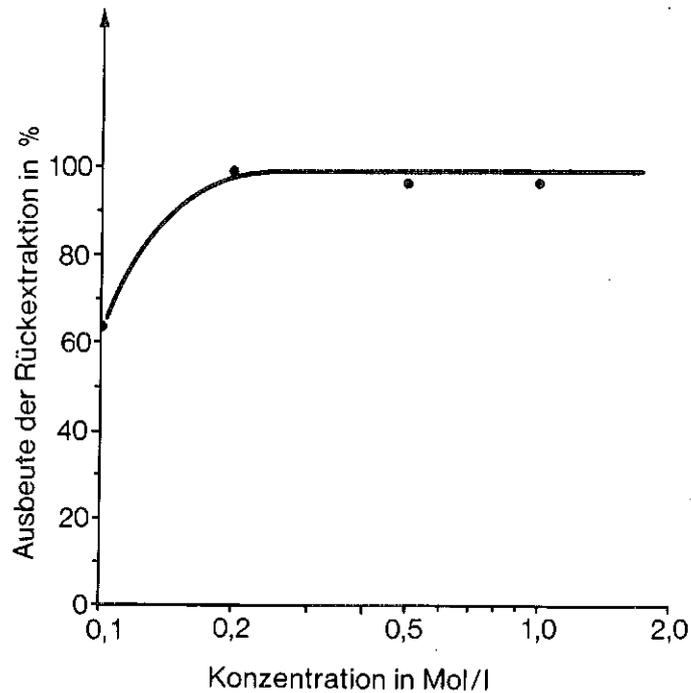
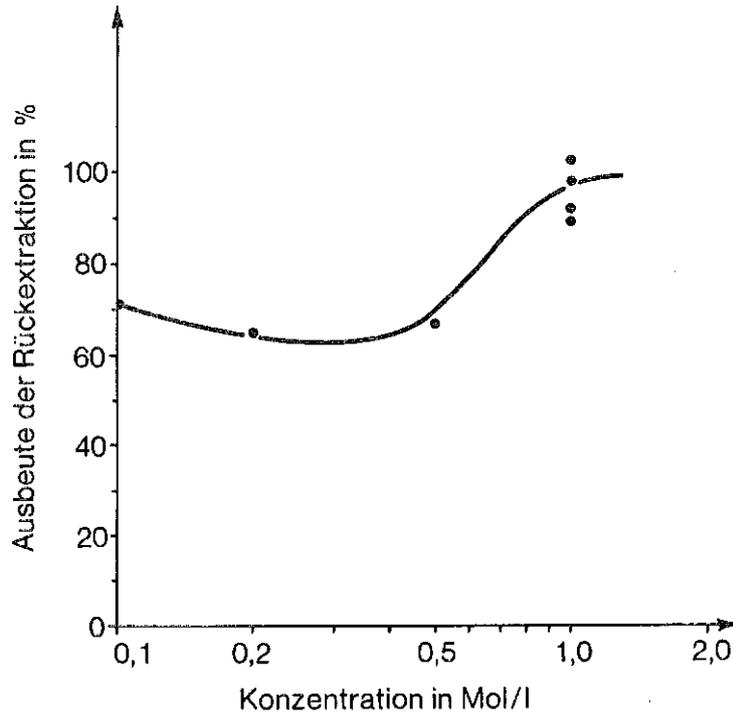


Abb. 18: Rückextraktion von  $^{239}\text{Pu}$  aus 50ml 0,1M TOPO/Cyclohexan mit verschiedenen Konzentrationen von Ascorbinsäure in 0,5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Tab. 36: Ausbeute der Rückextraktion von  $^{239}\text{Pu}$  aus 50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan mit 50 ml 0,2 M Ascorbinsäure in verschiedenen Säuren.

Experiment Nr.	Chemische Ausbeute in %	
	0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	1 M HCl
1	86	98
2	85	101
3	70	92
4	99	89
Mittelwert	$85 \pm 6$	$95 \pm 3$

Zur Rückextraktion mit AS in verschiedenen HCl-Konzentrationen wurden 50 ml 0,2 M AS in 0,1, 0,2, 0,5 und 1 M HCl verwendet. Die Kontaktzeit betrug 15 min. Wie aus Abb. 19 hervorgeht, wird die chemische Ausbeute der Rückextraktion bei  $\geq 1$  M HCl quantitativ. Bei allen folgenden Messungen wurde 0,2 M AS/1 M HCl verwendet.



**Abb. 19: Rückextraktion von  $^{239}\text{Pu}$  aus 50ml 0,1M TOPO/Cyclohexan mit 0,2M Ascorbinsäure in verschiedener HCl-Konzentration**

Die Abhängigkeit der Rückextraktion von der Kontaktzeit wurde mit 50 ml 0,2 M Ascorbinsäure/1 M HCl gemessen. Die Kontaktzeit wurde von 2 bis 15 min variiert. Wie aus Abb. 20 hervorgeht, ist bereits nach wenigen Minuten die Rückextraktion auf 80% angestiegen. Der weitere Anstieg ist allerdings sehr langsam und die Rückextraktion wird erst nach etwa 15 min quantitativ.

Mehrfachrückextraktionen wurden mit je 25 ml 0,2 M AS/1 M HCl ausgeführt. Drei Experimente wurden durchgeführt. Nach jeder der drei Rückextraktionen wurde das in der AS enthaltene Plutonium bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 37 wiedergegeben. Mit einer Doppelextraktion wurden in jedem Fall 92-95% des Plutoniums rückextrahiert. Diese Ergebnisse weisen bereits auf eine in 6.4.3 untersuchte schlechte Reproduzierbarkeit dieses Schrittes der Analysenmethode hin.

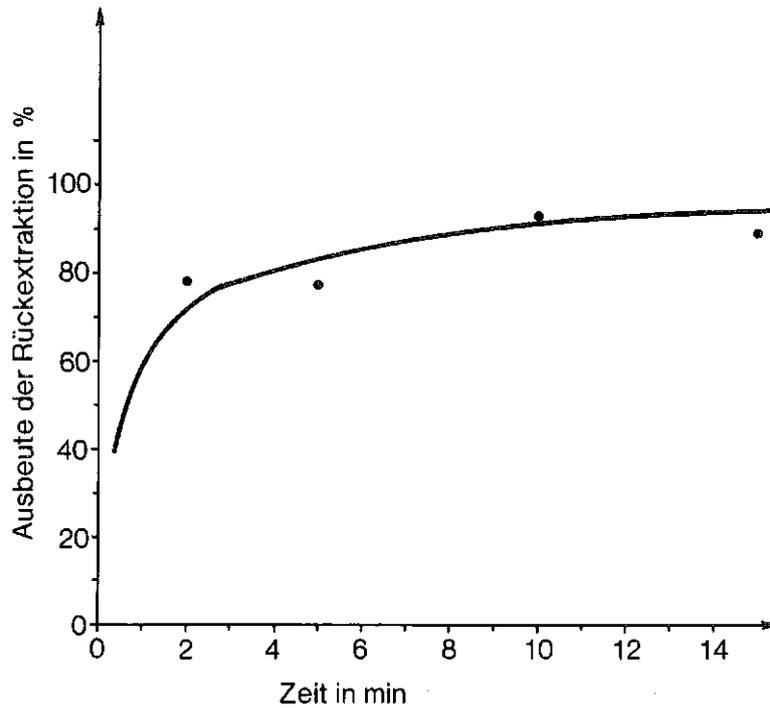


Abb. 20: Rückextraktion von  $^{239}\text{Pu}$  aus 50ml 0,1M TOPO/Cyclohexan mit 50ml 0,2M Ascorbinsäure/ 1M HCl bei unterschiedlicher Rückextraktionszeit

Tab. 37: Mehrfachrückextraktionen von  $^{239}\text{Pu}$  mit je 25 ml 0,2 M Ascorbinsäure/ 1 M HCl aus 50 ml 0,1 M TOPO/ Cyclohexan

Rückextraktion Nr.	Chemische Ausbeute in % bei Experiment Nr.		
	1	2	3
1	73,8	72,0	73,9
2	18,4	23,4	21,3
3	5,0	1,9	1,9

### 6.1.5 Die Methode der Matrixabtrennung

Mit den in 5.4 erhaltenen 500 ml Lösung wird wie folgt verfahren:

- 1) Mit 50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan wird 15 min durch Schütteln im Scheidetrichter extrahiert. Es wird zwei- bis dreimal mit 50 ml 3 M HCl 5 min durch Schütteln im Scheidetrichter gewaschen. Die HCl-Waschlösungen werden verworfen.
- 2) Mit 50 ml 0,2 M Ascorbinsäure/1 M HCl wird 15 min durch Schütteln im Scheidetrichter rückextrahiert. Diese Lösung gelangt zur radiochemischen Reinigung des Plutoniums.

Das Waschen beseitigt die Reste der Matrixelemente und den Rest des  $\text{Fe}^{3+}$ . HCl verdrängt die  $\text{HNO}_3$ , welche Ascorbinsäure verbraucht und wahrscheinlich die beobachteten Schwankungen der chemischen Ausbeute der Rückextraktion verursachen.

## 6.2 Die radiochemische Reinigung von Plutonium

Die radiochemische Reinigung ist der Teil der Plutoniumanalyse, in welchem, nachdem der größte Teil der mitgelösten Substanzen der Probenmatrix abgetrennt worden ist, die Beseitigung des Restes der inaktiven Verunreinigungen und die anderer  $\alpha$ -Strahler erfolgt. Auf die radiochemische Reinigung folgt die Herstellung des Meßpräparates. Zur radiochemischen Reinigung wurde die früher ausgearbeitete und bereits beschriebene Methode [21], bestehend aus einer  $\text{LaF}_3$ -Mitfällung, einer TTA-Extraktion und einem Anionenaustausch, verwendet. Der Zeitaufwand liegt bei nur 3 h. Hohe Dekontaminationsfaktoren für  $\alpha$ -Strahler, außer für Thorium werden erreicht und Erfahrungen mit 2000 durchgeführten Analysen sprechen für diese Methode.

### 6.2.1 Die Verluste bei der radiochemischen Reinigung

Um die Verluste von Plutonium bei den einzelnen chemischen Schritten zu messen, wurde zweimal mit 61 nCi  $^{239}\text{Pu}$ /1 M  $\text{HClO}_4$  nach [21] analysiert. Der  $^{239}\text{Pu}$ -Gehalt aller Abfallösungen wurde nach 3.3 ausgewertet. In Abb. 21 wird der Ablauf der Analyse schematisch dargestellt. Die mit den einzelnen Abfallösungen verlorenen Plutoniumanteile werden angegeben. Die Ergebnisse zeigen, daß die radiochemische Reinigung des Plutoniums, mit Ausnahme der  $\text{LaF}_3$ -Fällung, weitgehend quantitativ verläuft. Die in Abb. 21 mit \* bezeichneten Schritte der radiochemischen Reinigung wurden nicht in die endgültige Analysenmethode aufgenommen.

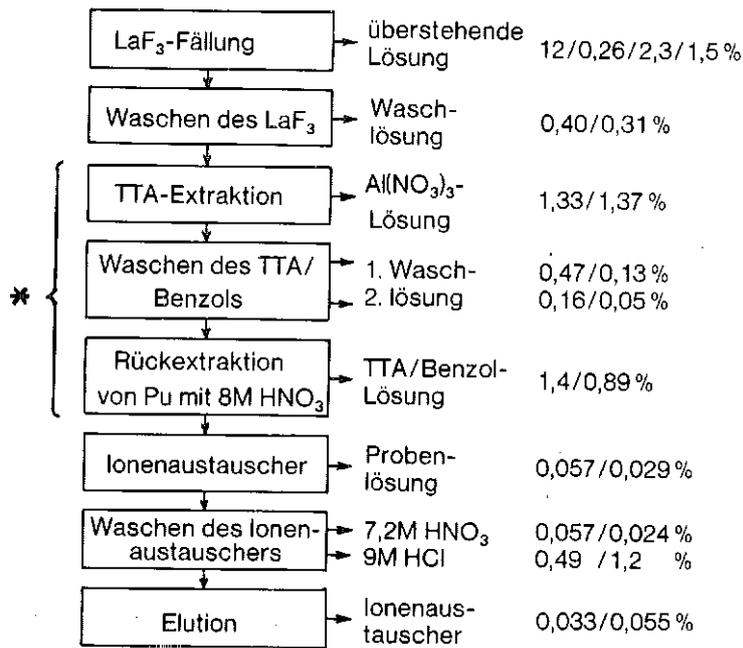
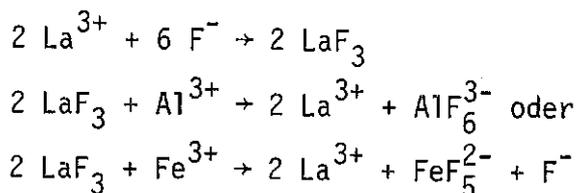


Abb. 21: Schematische Darstellung der radiochemischen Reinigung des Plutoniums und Angabe der mit den Abfallösungen verlorenen Plutoniumanteile in %. Verwendet wurde trägerfreies Plutonium in HClO<sub>4</sub>-saurer Lösung

Bei der Mitfällung mit LaF<sub>3</sub> werden zwischen 0,26 und 12% des Plutoniums verloren. Die Verluste bei der LaF<sub>3</sub>-Mitfällung können noch wesentlich höher werden, wenn man mit Probematerialien arbeitet und nicht mit trägerfreiem Plutonium und damit Aluminium, Eisen und andere Substanzen in die Lösung einbringt. So wurde mit trägerfreier Plutoniumlösung 90 ± 6% und beim Einsatz von 2 g Sedimentprobe 80 ± 3% als chemische Ausbeute der Gesamtanalyse beobachtet [21]. Erhöht man die Menge des Probematerials, sinkt die chemische Ausbeute weiter und bei Mengen über 10 g wird das Plutonium quantitativ verloren.

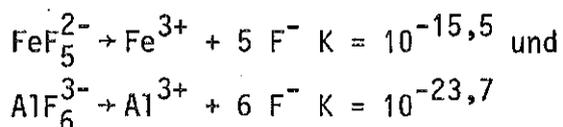
Die wichtigsten Matrixelemente in gelösten Umweltproben sind Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> und Fe<sup>3+</sup>. Von diesen können nur Al<sup>3+</sup> und Fe<sup>3+</sup> die Fällung des LaF<sub>3</sub> stören:



Für die Anwendung der  $\text{LaF}_3$ -Fällung in der hier zu entwickelnden Analyse-  
methode war es wichtig zu wissen, welche Mengen  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  die  $\text{LaF}_3$ -Fäl-  
lung bereits stören, da auch nach der TOPO-Extraktion ein Rest von  $\text{Al}^{3+}$   
und  $\text{Fe}^{3+}$  in der erhaltenen Lösung verbleibt.

### 6.2.2 Die Verbesserung der $\text{LaF}_3$ -Mitfällung

Die chemische Ausbeute der Plutoniummitfällung mit  $\text{LaF}_3$  wurde wie folgt  
in 6.2.2 untersucht. 50 ml 1 M  $\text{HClO}_4$  + 6,1 nCi  $^{239}\text{Pu}$  wurden mit 2 ml  $\text{TiCl}_3$   
15%ig, 20 mg  $\text{La}^{3+}$  und 10 ml 12 M  $\text{HF}$  versetzt. Nach dem Zentrifugieren wird  
die Lösung mit  $\text{HNO}_3$  eingedampft und nach 3.3 mit 6,1 nCi  $^{239}\text{Pu}$ -Zusatz aus-  
gewertet. Je 50 ml der oben angegebenen Lösung wurden 1, 3, 10, 30, 100 mg  
 $\text{Al}^{3+}$  bzw.  $\text{Fe}^{3+}$  zugesetzt. Die Anteile des in der Lösung verbliebenen Pluto-  
niums sind in Abb. 22 wiedergegeben. Aus den Verlusten bei der Mitfällung  
von Plutonium mit  $\text{LaF}_3$  für alle  $\text{Fe}^{3+}$ -haltigen Lösungen von  $2,2 \pm 0,2\%$  darf  
geschlossen werden, daß keine Beeinflussung der  $\text{LaF}_3$ -Mitfällung durch  $\text{Fe}^{3+}$   
im untersuchten Bereich von bis zu 100 mg  $\text{Fe}^{3+}$  erfolgt. Der Zusatz von mehr  
als 1 mg  $\text{Al}^{3+}$  reduziert die chemische Ausbeute der Mitfällung von Plutonium  
mit  $\text{LaF}_3$ . Die Störung steigt langsam bis zu 15 % Verlust bei 30 mg an. Bei  
höheren  $\text{Al}^{3+}$ -Zusätzen steigt der Plutoniumverlust schneller an. Dieses ist  
im Einklang mit der Dissoziationskonstanten K für:



Da man bei der Aufarbeitung von großen Probenmengen nicht sicher sein kann,  
daß man in der vorgereinigten Plutoniumfraktion nur  $\leq 1$  mg  $\text{Al}^{3+}$  hat und bei  
z.B. 30 mg  $\text{Al}^{3+}$  der Verlust von 15% des Plutoniums bei einem chemischen  
Schritt untragbar ist, mußte eine Verbesserung der chemischen Ausbeute der  
 $\text{LaF}_3$ -Mitfällung bei gegebenem  $\text{Al}^{3+}$ -Gehalt erreicht werden. Dazu wurden Ver-  
suche mit erhöhter  $\text{HF}$ -Zugabe und mit  $\text{LaF}_3$ -Mehrfachfällungen durchgeführt.

Mit je 100 mg  $\text{Al}^{3+}$  und einem  $\text{HF}$ -Zusatz von 0,12 Molen (entsprechend 10 ml  
12 M  $\text{HF}$ ) 0,24 und 0,36 Molen  $\text{HF}$  wurden  $\text{LaF}_3$ -Fällungen mit  $^{239}\text{Pu}$  durch-  
geführt. Nach den Ergebnissen in Tab. 38 führt die Erhöhung des  $\text{HF}$ -Zusatzes  
auf 0,24 Mole (entsprechend 10 ml  $\text{HF}$  40%ig) zu einer Reduzierung der  $^{239}\text{Pu}$ -  
Verluste. Eine weitere Erhöhung des  $\text{HF}$ -Zusatzes hat keinen Einfluß. Bei  
allen folgenden Experimenten werden 10 ml  $\text{HF}$  40%ig zugesetzt.

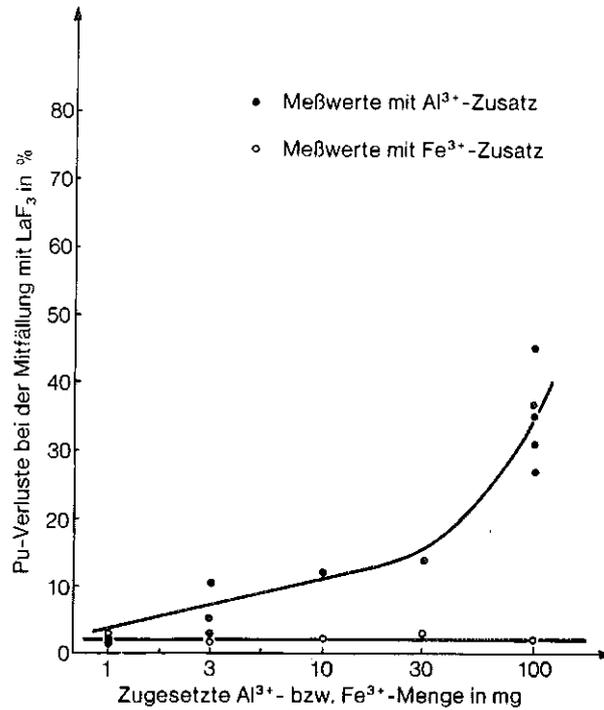


Abb. 22: Pu-Verluste bei der Mitfällung mit LaF<sub>3</sub> bei der radiochemischen Reinigung in Abhängigkeit von der Menge des zugesetzten Fe<sup>3+</sup> und Al<sup>3+</sup>.

Tab. 38: Verluste an Plutonium bei der Mitfällung mit LaF<sub>3</sub> mit 100 mg Al<sup>3+</sup> in der Lösung in Abhängigkeit von der zugesetzten HF-Menge

Experiment Nr.	Verluste an Plutonium in % in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge HF in Molen		
	0,12	0,24	0,36
1	45	17	16
2	35	20	23
3	31	23	32
4	27	—	20
5	36	—	—
Mittelwert und Standardabweichung	35 ± 7	20 ± 3	23 ± 7

Unter sonst gleichen Bedingungen wurde versucht den Verlust von 20% Plutonium durch Mehrfachfällungen von  $\text{LaF}_3$  zu reduzieren. Der Zusatz von 100 mg  $\text{Al}^{3+}$  und 10 ml HF, 40 %-ig, wurde beibehalten. Bei Zweifachfällungen wurden weitere 20 mg  $\text{La}^{3+}$  zugesetzt, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln und zentrifugiert. Zur Dreifachfällung wurde der Vorgang wiederholt. Die Ergebnisse von Einfach-, Zweifach- und Dreifachfällungen werden in Tab. 39 wiedergegeben. Die Reduzierung der Plutoniumverluste auf 3,9% mit einer Dreifachfällung wurde erreicht. Mit 10 mg  $\text{Al}^{3+}$  wurde die Dreifachfällung dreimal wiederholt. Die Ergebnisse in Tab. 40 zeigen, daß mit der Dreifachfällung von  $\text{LaF}_3$  eine chemische Ausbeute von >99,9% erreichbar ist, wenn es gelingt den  $\text{Al}^{3+}$ -Gehalt  $\leq 10$  mg zu halten.

Tab. 39: Die Plutoniumverluste mit der überstehenden Lösung bei Einfach-, Zweifach- und Dreifachfällungen von Plutonium mit  $\text{LaF}_3$  und 100 mg  $\text{Al}^{3+}$

Experiment Nr.	Einfachfällung	Verlorenes Plutonium in % Zweifachfällung	Dreifachfällung
1	17	16	4,3
2	20	16	4,5
3	23	10	2,9
Mittelwerte und Standardabweichung	$20 \pm 3$	$14 \pm 4$	$3,9 \pm 0,9$

Tab. 40: Die Plutoniumverluste mit der überstehenden Lösung bei Dreifachmitfällung von Plutonium mit  $\text{LaF}_3$  und 10 mg  $\text{Al}^{3+}$

Experiment Nr.	Plutoniumverlust in %
1	0,095
2	0,040
3	0,076
Mittelwert und Standardabweichung	$0,07 \pm 0,03$

Als Ergebnis der Abtrennung der Matrixelemente erhält man 50 ml 0,2 M Ascorbinsäure. Eine Störung der Mitfällung von Plutonium mit  $\text{LaF}_3$  durch Komplexbildung mit AS ist nicht vollständig auszuschließen. Dies und der Einfluß verschiedener anorganischer Säuren als Lösungsmittel der Ascorbinsäure auf die  $\text{LaF}_3$ -Fällung wurde mit 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 M  $\text{HClO}_4$  und 1 M  $\text{HCl}$  untersucht. Die 50 ml 0,2 M AS in jeweils einer der angegebenen Säuren wurden versetzt mit 61 nCi  $^{239}\text{Pu}$ . Der Gehalt an Plutonium wurde in der überstehenden Lösung der Dreifachfällung bestimmt. Aus den Ergebnissen in Tabelle 41 ist zu ersehen, daß  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Plutoniummitfällung an  $\text{LaF}_3$  stört.  $\text{HCl}$  ist am besten geeignet und wird, wie bereits in 6.1.4 entschieden, als Lösungsmittel der AS verwendet.

Tab. 41: Die Verluste von  $^{239}\text{Pu}$  bei der dreifachen  $\text{LaF}_3$ -Fällung aus 0,2 M Ascorbinsäure, gelöst in verschiedenen Säuren

Säure	Zahl der Experimente	Verluste an $^{239}\text{Pu}$ in %
0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	2	$10,7 \pm 1,6$
1 M $\text{HClO}_4$	1	0,27
1 M $\text{HCl}$	1	0,11

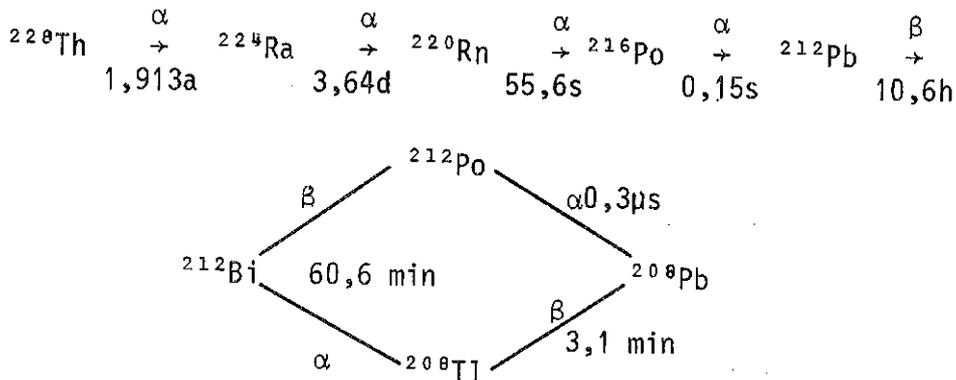
### 6.2.3 Die Verbesserung der Thorium-Dekontamination

Die in [21] beschriebene Methode hat einen Dekontaminationsfaktor für Thorium von  $37 \pm 2$ . Die natürlich vorkommenden  $\alpha$ -Strahler unter den Thoriumisotopen stören die  $\alpha$ -Spektrometrie des Plutoniums und in Umgebungsproben können Thoriumkonzentrationen vorkommen, die mehr als 100 mal so groß sind wie die des Plutoniums. Der Dekontaminationsfaktor gegenüber Thorium mußte daher verbessert werden.

Thorium bildet wie Plutonium in 8 M  $\text{HNO}_3$  einen Anionenkomplex. In konzentrierter  $\text{HCl}$  bildet zwar Plutonium Anionenkomplexe wie  $\text{PuCl}_6^{2-}$ , nicht aber Thorium. Daher erfolgte die Dekontamination von Thorium durch eine Waschung des Anionenaustauschers mit 50 ml 9 M  $\text{HCl}$ . Dabei wurde  $0,8 \pm 0,3$  % des am Anfang zur Analyse zugesetzten Plutoniums verloren. Der Zeitaufwand

betrug bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml/min 50 min. Um den Zeitaufwand und den Verlust zu reduzieren, wurde die notwendige Menge 9 M HCl bestimmt durch Aufnahme einer Elutionskurve. Als Leitisotop wurde  $^{228}\text{Th}$  verwendet.

Für  $^{228}\text{Th}$  gilt:



10 ml 7,2 M  $\text{HNO}_3$  mit 67 nCi  $^{228}\text{Th}$  im Gleichgewicht mit den Folgeprodukten wurden über 1 g Dowex 1x2, 50-100 mesh,  $\text{NO}_3^-$ -Form geleitet. Der Anionenaustauscher wurde mit 20 ml 7,2 M  $\text{HNO}_3$  gewaschen. Dies entspricht der in [21] beschriebenen Methode und dient hier zur Beseitigung der Folgeprodukte von  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{224}\text{Ra}$  und  $^{220}\text{Rn}$ .  $^{212}\text{Pb}$  und  $^{208}\text{Th}$  werden als Kationen vollständig aus dem Anionenaustauscher verdrängt,  $^{212}\text{Bi}$  und  $^{212}\text{Po}$  teilweise,  $^{216}\text{Po}$  zerfällt. Während der Elution von  $^{228}\text{Th}$  mit 9 M HCl wurde  $^{212}\text{Bi}$  nur teilweise gebunden. Das eluierte  $^{212}\text{Bi}$  würde wegen seines Folgeproduktes  $^{212}\text{Po}$  die  $\alpha$ -Aktivitätsmessung stören. Man läßt daher das restliche  $^{212}\text{Bi}$  vor der Elution über Nacht zerfallen und wäscht mit 7,2 M  $\text{HNO}_3$  das nachgebildete  $^{224}\text{Ra}$  und Folgeprodukte aus dem Ionenaustauscher [83 - 86]. Mit 20 ml 9 M HCl wurde  $^{228}\text{Th}$  eluiert und die Lösung in 1 ml-Portionen aufgefangen, mit  $\text{HNO}_3$  abgehäucht, aufgenommen und eingedampft. Ebenso wurde mit weiteren sechs 5 ml-Portionen verfahren. Die  $\alpha$ -Aktivität wurde gemessen. Die Proben des 2. bis 7. ml wurden  $\alpha$ -spektrometriert. Es wurde der  $\alpha$ -Peak des  $^{228}\text{Th}$  bei 5,42 MeV gemessen und ein Peak im %-Bereich der Gesamt- $\alpha$ -Aktivität bei 5,68 MeV. Dieser entspricht wahrscheinlich dem zwischen Elution und Messung nachgebildeten  $^{224}\text{Ra}$ . Aus den Ergebnissen in Abb. 23 ist zu erkennen, daß nach 10 ml praktisch alles Thorium eluiert ist.

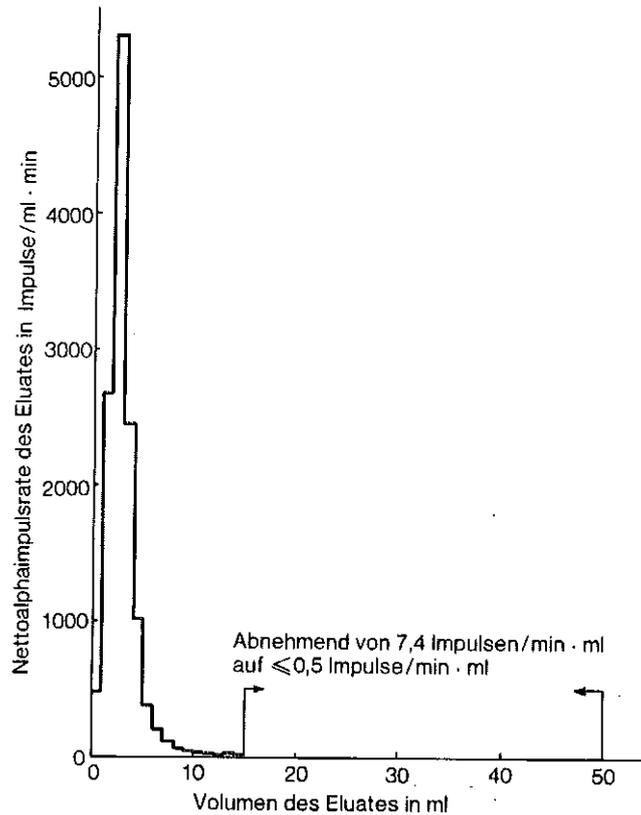


Abb. 23: Elution von  $^{228}\text{Th}$  aus 1g Dowex 1x2 mit 9M HCl. Durchfluß: 1ml/min.  $\alpha$ -Aktivitätsmessung in einem Methandurchflußzähler mit Antikoinzidenzabschirmung und Al-Fenster

#### 6.2.4 Die vereinfachte radiochemische Reinigung

Die hier beschriebene radiochemische Reinigung hat als Ziel die Abtrennung aller  $\alpha$ -Strahler vom Plutonium. Da die Extraktion mit Trioctylphosphinoxid bereits eine Dekontamination von einigen  $\alpha$ -Strahlern erreicht, kann die radiochemische Reinigung vereinfacht werden. Die wichtigsten störenden  $\alpha$ -Strahler sind Isotope der Elemente Po, Ra, Th, U, Am und Cm. Po, Ra, Am und Cm werden bereits in hohem Maße durch die TOPO-Extraktion abgetrennt (6.5).

Mit dem  $\text{LaF}_3$  fällt Pu, Np und Th mit, während U in der Lösung verbleibt. Beim Ionenaustausch wird Th sehr effektiv von Pu abgetrennt. Daher war die radiochemische Reinigung mit TTA-Extraktion nicht mehr notwendig.

Eine Kopplung des  $\text{LaF}_3$ - und des Ionenaustauschschrittes war notwendig. Zwei Möglichkeiten wurden geprüft: erstens, ob  $\text{LaF}_3$  sich mit NaOH in  $\text{La}(\text{OH})_3$  um-

wandeln läßt und dieses  $\text{La}(\text{OH})_3$  mit  $\text{HNO}_3$  in eine für den Anionenaustausch geeignete Lösung gebracht werden kann und zweitens, ob Borsäure  $\text{LaF}_3$  in genügend kleinem Volumen löst und mit der so erhaltenen Lösung ein Anionenaustausch möglich ist. Bei der Dreifachfällung erhaltene  $\text{LaF}_3$ -Mengen mit  $^{239}\text{Pu}$  wurden je zweimal mit je 5 ml, 10 ml und 20 ml 6 M NaOH am siedenden Wasserbad 10 min gerührt. Dann wurde zentrifugiert und die überstehende Lösung abgossen. Nach 3.3 wurde der  $^{239}\text{Pu}$ -Gehalt dieser Lösung bestimmt. In Tab. 42 sind die Plutoniumanteile wiedergegeben, die die bei der ersten und zweiten Behandlung mit NaOH anfallenden Lösungen enthielten.

Tab. 42: Die Verluste von  $^{239}\text{Pu}$  bei der Umwandlung von  $\text{LaF}_3$  in  $\text{La}(\text{OH})_3$  mit 6 M NaOH

Umwandlung Nr	Pu-Verluste in % bei einem NaOH-Volumen von		
	5 ml	10 ml	20 ml
1	0,14	0,26	0,19
2	0,10	0,21	0,27

Die erhaltenen Niederschläge wurden mit  $\text{HNO}_3$  versetzt, um eine für den Anionenaustausch geeignete 7 bis 8 M  $\text{HNO}_3$  zu erhalten. Bei der 5 ml-Probe blieb in der Lösung eine starke Trübung. Die anderen zwei Proben wurden in je 10 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  gelöst, mit  $\text{NaNO}_2$  behandelt und, trotz der verbliebenen leichten Trübung, über den Anionenaustauscher geleitet. In den Probenlösungen, die durch den Ionenaustauscher gelaufen waren, wurden 6,8% und im zweiten Fall 6,6% des ursprünglich zugesetzten Plutoniums gefunden. Die Umwandlung von  $\text{LaF}_3$  in  $\text{La}(\text{OH})_3$  ist wahrscheinlich nicht quantitativ verlaufen. Die hohen Verluste während des Anionenaustausches dürften zurückzuführen sein auf die Störung des Anionenaustausches durch Fluorokomplexe des Plutoniums. Es muß entweder der Zeitaufwand für eine Dreifachbehandlung des  $\text{LaF}_3$  mit NaOH oder ein nennenswerter Verlust an Plutonium in Kauf genommen werden.

$\text{LaF}_3$  ist in den gesättigten Lösungen von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$  löslich. Mit  $\text{Al}^{3+}$  erfolgt die Komplexierung zu  $\text{AlF}_5^{2-}$  und  $\text{AlF}_6^{3-}$ . Da durch diese zwei- und dreifach negativ geladenen Anionenkomplexe eine Störung des Anionenaustausches

erwartet wurde, zogen wir  $H_3BO_3$  vor. Diese bildet mit  $F^-$  einen Komplex der Form  $HBF_4$ . In der dissoziierten Form ist er einfach negativ geladen. Zu dem bei Dreifachfällungen erhaltenen  $LaF_3$  - kontaminiert mit 61 nCi  $^{239}Pu$  - wurden 5 ml gesättigter  $H_3BO_3$  zugesetzt und der Niederschlag in der Wärme gelöst. 6 ml  $HNO_3$ , 65%ig, und 120 mg  $NaNO_2$  werden hinzugefügt, das Ganze in der Wärme stengelassen und nach 15 Minuten über die Anionenaustauschersäule geleitet. Mit 20 ml 7,2 M  $HNO_3$  wurde gewaschen. Der  $^{239}Pu$ -Gehalt der Lösungen wurde nach 3.3 bestimmt.

Wie aus den Ergebnissen in Tab. 43 zu entnehmen ist, sind die Verluste sehr niedrig. Der Zeitaufwand zwischen  $LaF_3$ -Fällung und Anionenaustausch beträgt ca. 15 min. Bei Anwendung dieser Methode auf echte Umweltproben ist es in einigen Fällen notwendig, statt 5 ml gesättigter Borsäure 10 ml und entsprechend erhöhte Zusätze an  $HNO_3$  und  $NaNO_2$  zu verwenden. Die nach den hier beschriebenen Experimenten modifizierte, radiochemische Reinigungsvorschrift ist in 6.6.1, S. 108, als Teil der Gesamtvorschrift beschrieben.

Tab. 43: Verluste von  $^{239}Pu$  beim Anionenaustausch mit  $H_3BO_3/HNO_3$ -Lösung.

Lösung	Verluste in %:	
	Probe 1	Probe 2
Probenlösung	0,59	0,72
$HNO_3$ -Waschlösung	0,12	0,12

### 6.3 Die Elektrodeposition von Plutonium

Für die  $\alpha$ -Spektrometrie sind trägerfreie kleine Präparate notwendig. Von der Präparateherstellung wird gefordert, daß sie quantitativ abläuft und daß sie einfach und schnell durchzuführen ist. Methoden zur Präparation von  $\alpha$ -Strahlern sind die Vakuum-Sublimation, das Eindampfen und die Elektrodeposition. Die Vakuum-Sublimation ist apparativ aufwendig und wegen der Ablagerung auf Oberflächen, die nicht zur Probe gehören, wird Plutonium verloren. Das Eindampfen der Proben ist einfach, das Herstellen kleiner Präparate durch Eindampfen von Volumina im ml-Bereich ist aber zeitraubend. Die Plutoniumverteilung ist nicht homogen, und daher sind die  $\alpha$ -Spektren

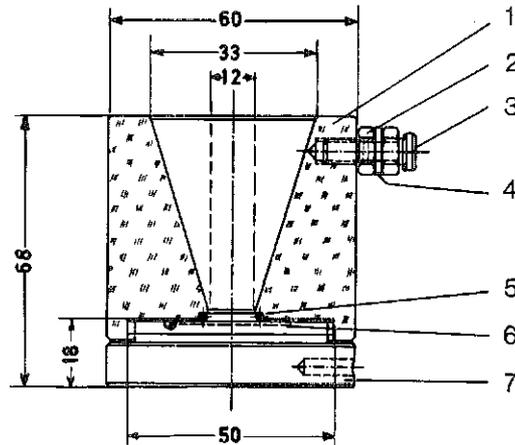
von geringer Qualität. Die Vorteile der Elektrodeposition sind die hohe chemische Ausbeute, die einfache Durchführung und der geringe Zeitaufwand zur Herstellung kleiner homogener Präparate für die  $\alpha$ -Spektrometrie.

Unter der Elektrodeposition von Plutonium versteht man die Abscheidung von Plutonium an einer Kathode, im allgemeinen bestehend aus Platin oder Edelstahl, während einer Wasserelektrolyse. Während dieser Wasserelektrolyse entsteht an der Kathode aus  $H^+$   $H_2$ -Gas und es verbleiben an der Kathode die  $OH^-$ -Ionen in wesentlich höherer Konzentration als in anderen Teilen der Lösung. Ist der pH der Ausgangslösung im Bereich von 2, dann entstehen an der Kathode so hohe  $OH^-$ -Konzentrationen, daß  $Pu^{4+}$  als  $Pu(OH)_4$  gefällt wird.

Die publizierten Methoden der Elektrodeposition von Aktiniden unterscheiden sich in der Zusammensetzung des Elektrolyten, in der Stromdichte, der Elektrolysendauer, dem Elektrolysenvolumen und vielen anderen Parametern. Es wird mit  $NH_4Cl/HCl$  als Elektrolyt gearbeitet [10, 19, 35, 38, 44, 87, 88] oder  $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$  angewendet [89, 90, 91]. Auch Methoden mit  $(NH_4)_2C_2O_4/HCl$  als Elektrolyten werden verwendet [21, 24, 28, 39, 92]. Die Elektrodeposition von Aktiniden aus organischen Lösungsmitteln wurde ebenfalls beschrieben [94, 95, 96, 97]. Auch andere Elektrolytlösungen wurden untersucht [12, 30, 98]. A.G. Samartseva publizierte eine grundlegende Arbeit zur Elektrodeposition von Aktiniden aus verschiedenen sauren Lösungen [99].

Mit der Elektrolysezelle von Abb. 24 wurden folgende Elektrolyten geprüft:

$NH_4Cl/HCl$ ,  $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4/NaHSO_4$ ,  $HCOONH_4/HCOOH$ ,  $NH_4NO_3/HCOONH_4$ ,  $(NH_4)_2C_2O_4/HCl$  und Dimethylsulfoxid (DMSO)/ $HNO_3$ . Mit  $NH_4Cl/HCl$  wird Edelstahl als Kathode durch  $Cl_2$  angegriffen, die Qualität der  $\alpha$ -Spektren ist gering, die Verwendung von Platinplättchen ist zu teuer. Bei vielen Methoden war der Zeitaufwand zu hoch und die chemische Ausbeute erreichte nicht 100%. Da keine befriedigende Methode gefunden wurde, wurde die  $(NH_4)_2C_2O_4/HCl$ -Methode nach [21], die  $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ -Methode nach [89] und die außergewöhnlich schnelle Deposition aus Dimethylsulfoxid nach [95] näher untersucht. Als Leitisotop diente  $^{239}Pu$ . Die radiochemische Reinheit des verwendeten  $^{239}Pu$  wurde durch  $\alpha$ -Spektrometrie gemessen. Bezogen auf 100%  $^{239}Pu$  waren  $1,31 \pm 0,02\%$   $^{241}Am$ ,  $0,50 \pm 0,05\%$   $^{237}Np$  und  $0,025 \pm 0,003\%$   $^{244}Cm$  enthalten.



- 1 Zellen-Körper aus Plexiglas
- 2 Sechskantmutter
- 3 Gewindebolzen
- 4 Scheibe 6,4  $\phi$
- 5 Rundschnurring R12-2
- 6 Plättchen aus V4A
- 7 Bodenplatte aus V4A

**Abb. 24: Schematische Darstellung der Elektrolysezelle, welche zur Elektrodeposition von Plutonium verwendet wurde. Maße in mm**

### 6.3.1 Die $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{HCl}$ -Methode [21]

Das eingedampfte Eluat wird dreimal mit je 1 ml HCl, 32%ig, aufgenommen und abgeraucht. Man läßt abkühlen und nimmt mit 0,4 ml 4 M HCl auf und überführt mit dreimal je 1 ml  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 4%ig, und 0,6 ml  $\text{H}_2\text{O}$  in die Elektrolysenzelle. Es wird 2 Stunden bei 180 mA elektrolysiert. Am Ende der Elektrolysenzzeit wird 1 ml  $\text{NH}_3$ , 20%ig, zugegeben, um eine Wiederauflösung des Plutoniums zu vermeiden. Zur Elektroplattierung werden polierte Edelstahlplättchen mit 2,5 cm  $\phi$  und 1,3 cm  $\phi$  Depositionsfläche verwendet. Alle folgenden Versuche werden mit 6,1 nCi  $^{239}\text{Pu}$  in  $\text{HNO}_3$ -Lösung durchgeführt. Als 100%-Proben wurden in der Mitte von 10 Edelstahlplättchen je 0,1 ml mit einer Eppendorfpipette und einer Pipettenspitze mit der angegebenen  $^{239}\text{Pu}$ -Aktivität aufgetropft. Diese Lösungen wurden an der Luft und dann über Nacht in einem Trockenschrank bei 120°C getrocknet. Die 10 min-Messung der  $\alpha$ -Aktivität erfolgte in einem Methandurchflußzähler. Um die Festigkeit des Pluto-

niumbelages zu erhöhen, wurden die Elektrolyseplättchen 30 s auf 500 bis 700°C erhitzt und das  $\text{Pu}(\text{OH})_4$  in  $\text{PuO}_2$  umgewandelt. Die derart geflammten Plättchen wurden abermals gemessen. Um die Streuung der Pipettenspitzen mit zu erfassen, wurden 11 weitere Präparate mit 11 verschiedenen Pipettenspitzen wie oben beschrieben hergestellt und gemessen. Die Ergebnisse in Tab. 44 zeigen beim ersten Experiment tatsächlich eine systematische Abweichung von ca. +3,6%. Die mittlere Nettoimpulsrate der Plättchen, bei denen 11 verschiedene Pipettenspitzen verwendet wurden, wird als 100%-Probe verwendet. Alle anfallenden Elektrolyseplättchen werden wie oben beschrieben geflammt.

Tab. 44: Nettoimpulsraten von 6,1 nCi  $^{239}\text{Pu}$ , aufgetropft und eingedampft

Probe Nr.	mit einer Pipettenspitze aufgetropft und eingedampft	Impulsrate in $\text{min}^{-1}$ mit einer Pipettenspitze aufgetropft, eingedampft und einglüht	mit 11 verschiedenen Pipettenspitzen aufgetropft und eingedampft
1	6819,2	6852,7	6351,3
2	6818,1	6342,7 <sup>1)</sup>	6734,4
3	6752,7	6796,7	6629,7
4	6802,3	6750,7	6356,1
5	6782,9	6746,2	6389,9
6	6706,8	6705,7	6584,2
7	6862,9	6745,3	6388,0
8	6751,4	6820,5	6712,6
9	6735,4	6694,4	6442,4
10	6716,0	6767,0	6661,2
11	—	—	6679,6
Mittelwert in $\text{min}^{-1}$ in %	6775 ± 51 103,6 ± 0,8	6764 ± 45 103,4 ± 0,7	6539 ± 154 100,0 ± 2,4

<sup>1)</sup>von Mittelwertbildung ausgeschlossen

Zur Reinigung der Elektrolysezellen wurden die neuen Elektrolysezellen mit reinen Chemikalien versetzt und Elektroplattierungen durchgeführt. Eine dunkle Schicht wurde auf der Oberfläche des polierten Edelstahls abgeschieden. Mit jeder weiteren Elektroplattierung wurde die Ablagerung geringer und nach vier bis fünf Elektrolysen war sie kaum noch zu erkennen. Diese Zellen wurden für die folgenden Experimente eingesetzt.

Die polierten Edelstahlplättchen sind wegen verschiedener Verunreinigungen nicht geeignet für Elektroplattierungen. Reinigungsmethoden, wie die in [90] beschriebene Ätzung mit Zitronensäure/ $H_2SO_4$  und einfaches Einlegen in Chromschwefelsäure, wurden verglichen. Von 200 g Zitronensäure in 200 ml  $H_2O$  gelöst und 57,5 ml  $H_2SO_4$  wurden 4 ml in der Elektrolysezelle bei 180 mA und umgekehrter Polung 10 min geätzt. Die Plättchen wurden für Elektroplattierungen benutzt. Fünf Elektroplattierungen auf Edelstahlplättchen, die kurze Zeit in Chromschwefelsäure gelagert waren und dann mit destilliertem Wasser, Alkohol und Azeton gespült worden sind, kamen ebenfalls zur Erprobung. Die Ergebnisse in Tab. 45 zeigen, daß mit der aufwendigeren Zitronensäuremethode eine schlechtere chemische Ausbeute als mit der einfachen Lagerung in Chromschwefelsäure erhalten wurde. Nach [102] werden Edelstahlplättchen mit Azeton und Filterpapier abgerieben, 1/2 h in siedender 10%iger KOH gelagert, mit  $H_2O$  gespült und in 0,5 M  $H_2SO_4$  gelegt. Es wurden mit dieser Technik ebenfalls hohe chemische Ausbeuten erreicht. Sie ist aufwendiger als die Chromschwefelsäure-Methode. Bei allen folgenden Elektrolysen wurden die Plättchen nach der Chromschwefelsäure-Methode gereinigt.

Tab. 45: Ausbeuten der Pu-Deposition nach unterschiedlicher Reinigung der Elektrolyseplättchen 180 mA, 4 ml Lösung, 2 h Elektrolysendauer, 6,1 nCi  $^{239}Pu$

Probe Nr.	Ausbeute der Pu-Deposition in %	
	Ätzen der Plättchen mit Zitronensäure	Reinigen mit Chromschwefelsäure
1	88,2	94,7
2	89,5	96,5
3	87,2	95,6
4	84,8	100,9
5	84,9	98,2
Mittelwert	86,9 ± 2,1	97,4 ± 2,2

Es wurden zehn Elektroplattierungen mit 6,1 nCi  $^{239}Pu$  in 4 ml Elektrolysenlösung durchgeführt. Dann wurden zehnmal 10 ml Eluat des Anionenaustauschers mit 6,1 nCi  $^{239}Pu$  versetzt. Es wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand elektroplattiert. Die Elektrolysergebnisse in Tab. 46 zeigen, daß bei Verwendung einer reinen  $^{239}Pu$ -Lösung eine hohe Ausbeute von  $98,3 \pm 3,5\%$  erreicht werden kann. Die chemische Ausbeute bei Verwendung

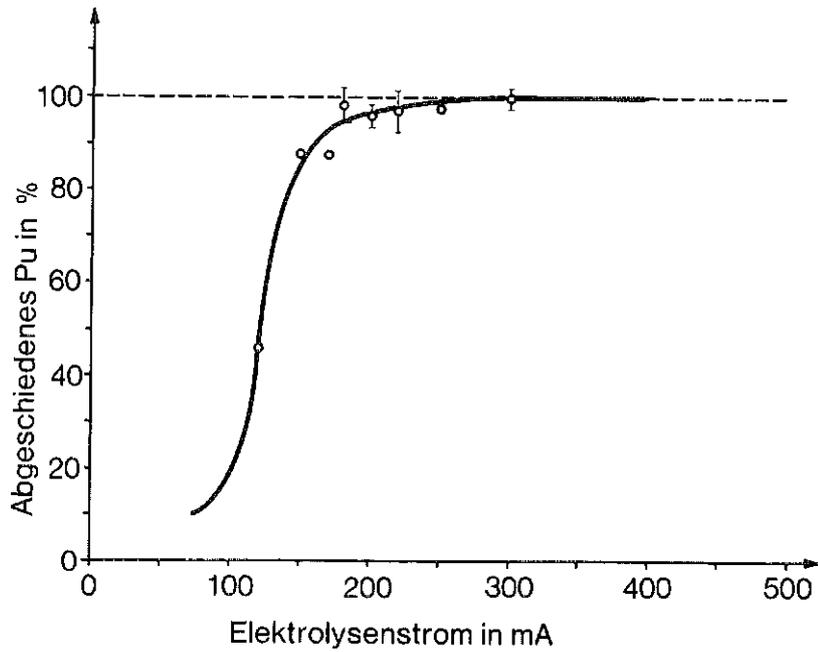
einer realen Elutionslösung ist kleiner. Es konnte gezeigt werden, daß wegen der vorsichtigen Eindampfung keine Spritzverluste aufgetreten sind und daß in den Kristallisierschälchen kein Plutonium zurückgeblieben war. Daher muß angenommen werden, daß die bei 180 mA durchgeführte Elektroplattierung außergewöhnlich empfindlich auf unvermeidbare Gehalte an Verunreinigungen der zu verwendenden Chemikalien ist. Es wurde untersucht, ob die chemische Ausbeute durch Erhöhung der Stromdichte bzw. der Elektrolysenzeit verbessert werden kann.

Tab. 46: Chemische Ausbeuten der Deposition von Plutonium nach der Oxalat/HCl-Methode. 180 mA, 2 h Elektrolysendauer, 4 ml Lösung, 6,1 nCi <sup>238</sup>Pu

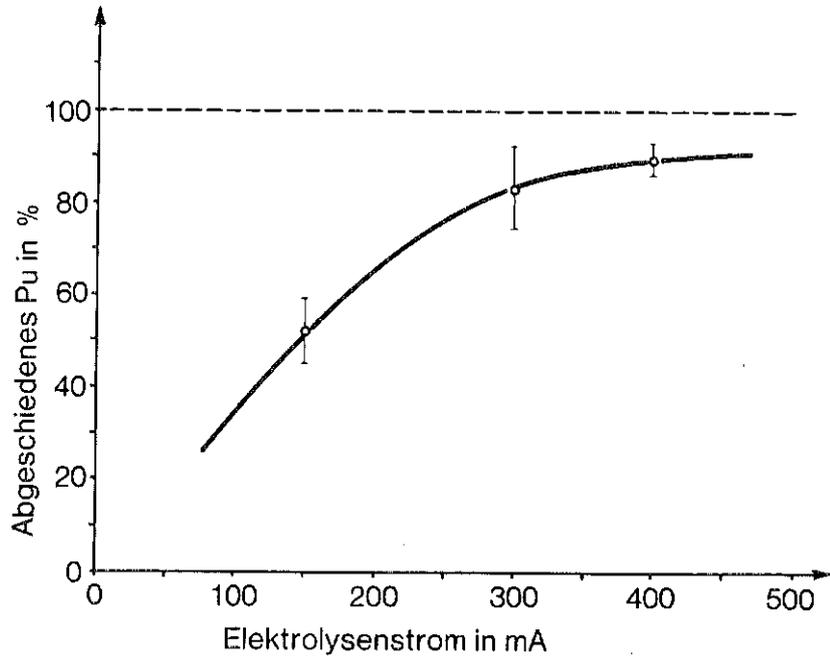
Probe Nr.	Chemische Ausbeute der Deposition in %, Pu zugesetzt zu	
	Elektrolysen- lösung	Eluat
1	101,5	88,9
2	98,7	94,9
3	97,4	91,6
4	98,2	93,6
5	101,0	93,4
6	100,2	92,6
7	92,4	98,4
8	92,1	95,3
9	100,7	98,6
10	100,9	98,7
Mittelwert	98,3 ± 3,5	94,6 ± 3,3

Es wurden Elektroplattierungen mit Oxalat/HCl durchgeführt. Bei 120 mA, 150 mA, 170 mA und 250 mA wurde je eine, bei 180 mA wurden 17, bei 200 mA sechs, bei 220 mA fünf und bei 300 mA zehn Elektroplattierungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind als Mittelwerte in Abb. 25 wiedergegeben. Die Elektroplattierung nach [21] wird bei 300 mA quantitativ.

Um die Korrosion durch Cl<sub>2</sub> zu reduzieren, wurde die HCl durch die gleiche molare Menge und das gleiche Volumen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ersetzt. Bei 150 mA wurden zehn, bei 300 mA 15 und bei 400 mA fünf Elektroplattierungen durchgeführt. Aus den Ergebnissen in Abb. 26 ist zu entnehmen, daß die chemische Ausbeute der Elektrodeposition bei Verwendung von Oxalat/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> statt Oxalat/HCl wesentlich verschlechtert wird. Eine quantitative Ausbeute wurde auch bei 400 mA nicht erreicht.

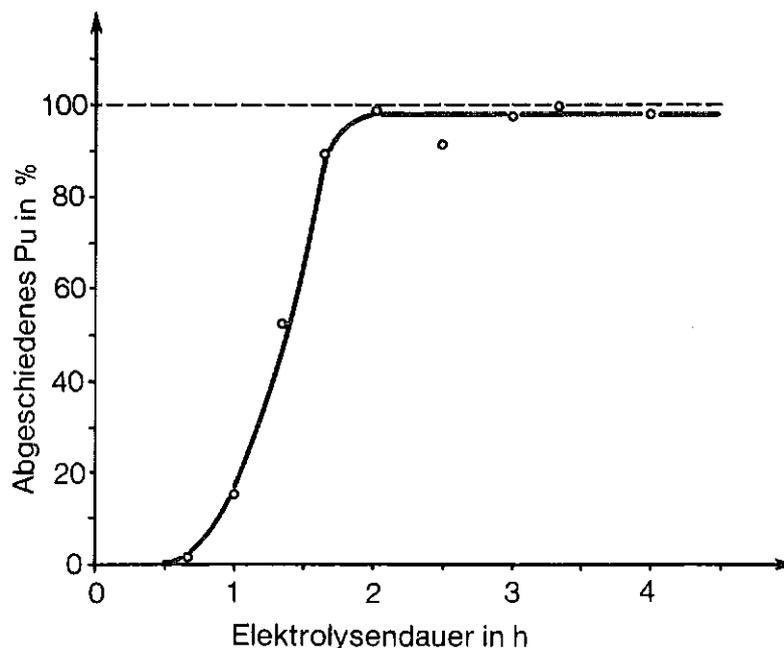


**Abb. 25:** Abgeschiedener Anteil des Plutoniums in % als Funktion des jeweils konstantgehaltenen Elektrolysenstroms. 2 h Elektrolysendauer, 4 ml Lösungsvolumen, 6,1 nCi  $^{239}\text{Pu}$ , Oxalat/HCl-Medium, Kathodenfläche 1,3 cm<sup>2</sup>



**Abb. 26:** Abgeschiedener Anteil des Plutoniums in % als Funktion des jeweils konstantgehaltenen Elektrolysenstroms. 2 h Elektrolysendauer, 4 ml Lösungsvolumen, 6,1 nCi  $^{239}\text{Pu}$ , Oxalat/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Medium, Kathodenfläche 1,3 cm<sup>2</sup>

Die Abhängigkeit der Plutoniumdeposition von der Elektrolysendauer wurde gemessen. Je eine Oxalat/HCl-Elektroplattierung wurde bei 40, 50, 80, 100, 150 und 200 min Elektrolysendauer ausgeführt. Bei 120 min wurden zwölf, bei 180 min sieben und bei 240 min fünf Elektrodepositionen durchgeführt. Aus den Ergebnissen in Abb. 27 ergibt sich, daß die Elektrolysendauer mindestens zwei Stunden betragen muß, wenn eine weitgehend quantitative Elektrodeposition von Plutonium erreicht werden soll.



**Abb. 27: Abgeschiedener Anteil des Plutoniums in % als Funktion der Elektrolysendauer, 180 mA, 4ml Lösung, 6,1nCi  $^{239}\text{Pu}$ , Oxalat/HCl-Medium**

Aus den Experimenten in 6.3.1 ergibt sich: Die Elektrolysendauer muß mindestens 2 h betragen und die Stromstärke mindestens 180 mA bei einer Kathodenflächen von 1,3 cm<sup>2</sup>, um eine weitgehend quantitative Deposition des Plutoniums zu erreichen. Da eine Reduktion der chemischen Ausbeute durch Verunreinigungen der Chemikalien und durch Anwendung auf echte Analysenmaterialien erfolgt, soll von dieser Mindestbedingung abgewichen werden. Da 2 h bereits sehr lange ist, wurde entschieden, die Elektroplattierung unter Beibehaltung von 2 h Elektrolysendauer bei 300 mA durchzuführen. Unter diesen Bedingungen wurden zehn Elektrolysen ausgeführt. Nach den Ergebnissen in Tab. 47 verläuft die Elektrodeposition unter den beschriebenen Bedingungen quantitativ.

Tab. 47: Abgeschiedene Anteile des Plutoniums aus Oxalat/HCl-Medium. 300 mA, 4 ml Lösung, 2 h Elektrolysendauer, 6,1 nCi <sup>239</sup>Pu.

Probe Nr.	Abgeschiedenes Pu in %	Probe Nr.	Abgeschiedenes Pu in %
1	100,0	6	102,0
2	100,6	7	100,9
3	99,8	8	99,8
4	100,5	9	99,6
5	100,8	10	102,6
Mittelwert und mittlerer Fehler des Einzelmeßwertes			100,7 ± 1,0

### 6.3.2 Die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Methode

Das Eluat vom Ionenaustausch wird eingedampft und mit 2 ml  $\text{HNO}_3$ , 65%ig, und 0,5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 98%ig, aufgenommen. Man dampft ein bis zur Bildung weißer Nebel. 3 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 4 Tropfen 0,02%iges Natriumthymolblau werden zugesetzt. Man stellt den pH 2 ein mit  $\text{NH}_3$  und mit insgesamt 6 ml 1:99  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird in die Elektrolysenzelle überführt. Auf den pH 2,0 - 2,3 mit  $\text{NH}_3$  einstellen und die strohgelbe Lösung mit einigen Tropfen 1:9  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ansäuern. Die Elektrolyse erfolgt bei 1,1 - 1,2 A und dauert 120 min. Vor Beendigung der Elektrolyse wird  $\text{NH}_3$  zugesetzt [89].

Bei ersten Versuchen mit dieser Methode wurden Plutoniumpräparate höchster Qualität hergestellt. Die durch die Deposition des Plutoniums beaufschlagte Fläche war spiegelglatt. Da bei Stromstärken von 1,1 - 1,2 A Kühlung notwendig ist, war zuerst die Stromstärke festzustellen, bei der auf Kühlung gerade noch verzichtet werden konnte.

Die Abhängigkeit der Plutoniumdeposition von der Stromstärke wurde untersucht. Die Elektrolysendauer betrug 90 min. Die Stromstärke variierte zwischen 0,25 und 1,5 A. Die chemische Ausbeute der Elektrodeposition nimmt nach Abb. 28 zwischen 0 und 1 A linear zu. Chemische Ausbeuten über 90% wurden erst im Bereich von 1,25 und 1,50 A erreicht. Bei allen Experimenten wurde der Sockel der Elektrolysenzellen gekühlt und mit einem wasserdurchströmten Rundkolben auf der Zelle wurde unter Rückfluß gearbeitet. Um die

maximale Stromstärke zu bestimmen, wurden ohne Sockelkühlung und ohne Rückfluß zwei Elektrolysen durchgeführt. Die Stromstärke betrug 0,5 A und 0,75 A. Im ersten Experiment wurde das Volumen der Lösung reduziert. Im zweiten Experiment wurde 1 ml/5 Minuten verdampft. Während der Elektrolyse mußte destilliertes Wasser nachgefüllt werden, um das vollständige Eintrocknen der Lösung zu verhindern. Die folgenden Experimente wurden bei 0,5 A durchgeführt.

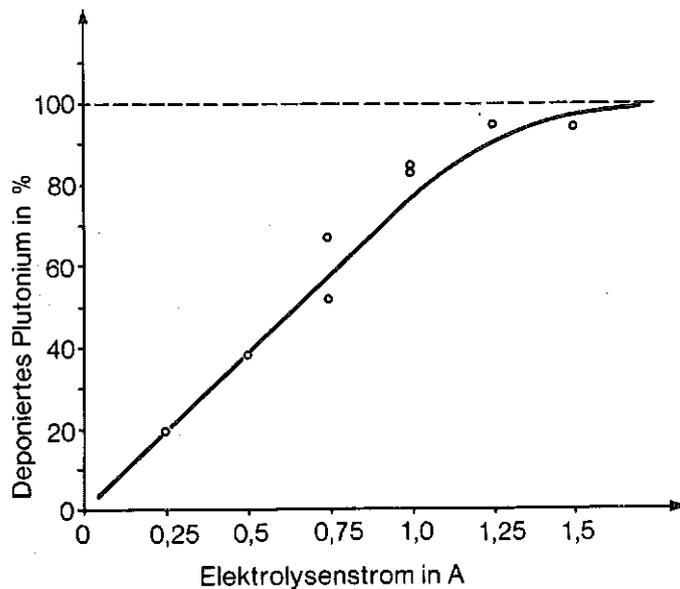


Abb. 28: Chemische Ausbeute der  $^{239}\text{Pu}$ -Elektrodeposition als Funktion der Stromstärke. Depositionszeit 90 min, 6,1 nCi  $^{239}\text{Pu}$ , 10-11 ml Lösungsvolumen,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Medium

Die Abhängigkeit der Plutoniumdeposition vom Lösungsvolumen wurde untersucht, weil mit geringeren Volumen eine bessere Abscheidung erfolgen müßte. Das Elektrolytvolumen lag zwischen 3 und 10 ml. Aus den Ergebnissen in Abb. 29 ist zu entnehmen, daß mit 0,5 A erst bei einem Volumen zwischen 3 und 4 ml, chemische Ausbeuten über 90% erreicht werden. Bei den folgenden Experimenten wird 3-4 ml Lösungsvolumen eingesetzt.

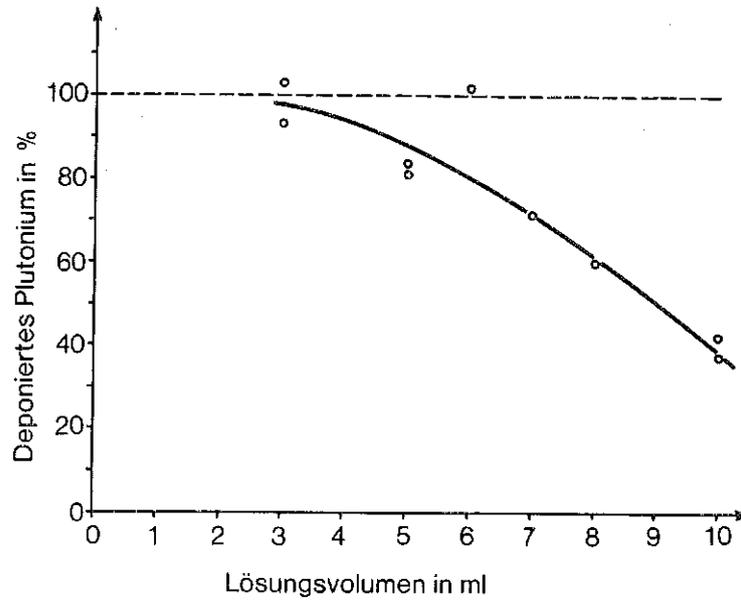


Abb. 29: Chemische Ausbeute der  $^{239}\text{Pu}$ -Elektrodeposition als Funktion des Lösungsvolumens. Depositionszeit 90 min,  $6,1\text{nCi } ^{239}\text{Pu}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Medium, Stromstärke 0,5 A

Die Abhängigkeit der Plutoniumdeposition von der Elektrolysendauer wurde gemessen für Elektrolysenzeiten zwischen 30 und 90 min. Aus den Ergebnissen in Abb. 30 ergibt sich, daß nach einer starken Zunahme der Deposition bis 50 min eine relativ langsame bis 100% erfolgt. 90% werden erst nach 80 bis 90 min erreicht.

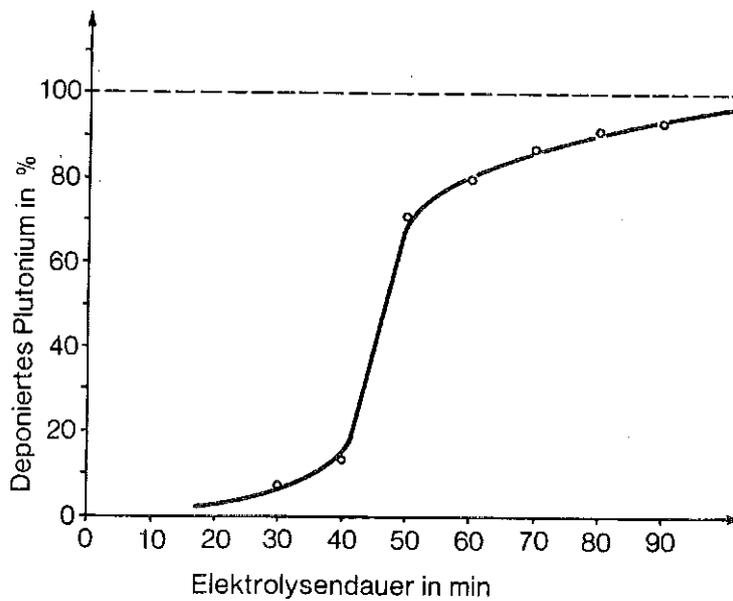


Abb. 30: Chemische Ausbeute der  $^{239}\text{Pu}$ -Elektrodeposition als Funktion der Elektrolysendauer. Stromstärke 0,5 A,  $6,1\text{nCi } ^{239}\text{Pu}$ , 3-4 ml Lösungsvolumen,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Medium

Da die Lösung bei 0,5 A relativ warm ist, wurde versucht die Stromstärke weiter zu senken. Bei 0,2 A, 3-4 ml Lösungsvolumen und 60 Minuten Elektrolysendauer wurden für das abgeschiedene Plutonium Werte zwischen 63% und quantitativer Deposition gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 48 angegeben. Der Mittelwert von 87% ist zwar hoch, aber die Streuung von  $\pm 15\%$  für den Einzelmeßwert nicht akzeptabel.

Tab. 48: Chemische Ausbeute der Pu-Deposition. Bedingungen: Elektrolysenstrom 0,2 A, Elektrolysenzeit 60 min und 3-4 ml Lösungsvolumen. Eingesetzt wurden 6,1 nCi  $^{239}\text{Pu}$  und das  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Medium

Abgeschiedenes Pu in %	
	62,6
	80,2
	103,2
	85,0
	102,2
	87,2
Mittelwert und mittl. Fehler	87 $\pm$ 15

Mit der  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Methode werden chemische Ausbeuten von über 90% erreicht. Höchste Qualität der Edelstahlplättchen und eine Elektrolysendauer von 1 1/2 h sind wichtige Vorteile. Verzichtet man auf die Naßveraschung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ , treten starke Schwankungen der chemischen Ausbeuten auf. Der Naßveraschungsschritt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  dauert etwa eine halbe Stunde. Verwendet man Eluate aus Anionenaustauschern, dann wird beim Naßveraschen Kohlenstoff gebildet. Die Verbrennung dieses Kohlenstoffes durch  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  kann viele Stunden in Anspruch nehmen.

### 6.3.3 Die Dimethylsulfoxid/HNO<sub>3</sub>-Methode

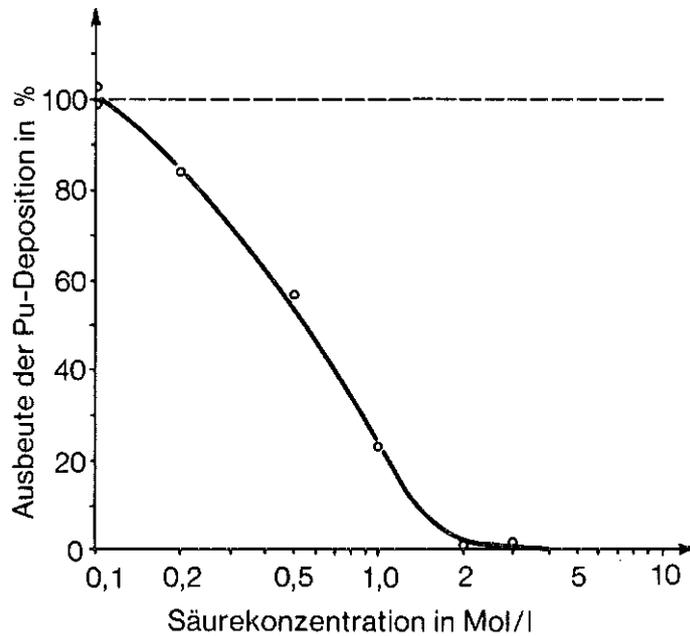
Nach [95] können Am und Cm quantitativ elektroplattiert werden aus Dimethylsulfoxid (DMSO). 4 ml DMSO werden in einer Elektrolysezelle mit wenig aktinidenhaltiger Lösung vermischt, und es wird bei  $15 \text{ mA/cm}^2$  10 min elektroplattiert. Nach [95] ist das Verfahren quantitativ und die Qualität der Präparate vorzüglich.

Die extrem kurze Elektrolysendauer war Grund für eine sorgfältigere Untersuchung. Der Plexiglasblock der Elektrolysezelle wurde ersetzt durch einen Teflonblock; Plexiglas wird durch DMSO angegriffen. Um  $15 \text{ mA/cm}^2$  zu erreichen, sind Spannungen von 300 V notwendig. Daher wurden Plastikschläuche über die Elektroden gezogen und eine Glocke über die Elektrolysezelle gestülpt, um eine versehentliche Berührung der Elektroden zu vermeiden. Das DMSO, Fa. Merck, Darmstadt, mit  $189^\circ\text{C}$  Siedepunkt und einer Leitfähigkeit bei  $20^\circ\text{C}$  von  $3 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , ist eine farblose Flüssigkeit und ist mischbar mit wäßrigen Lösungen.

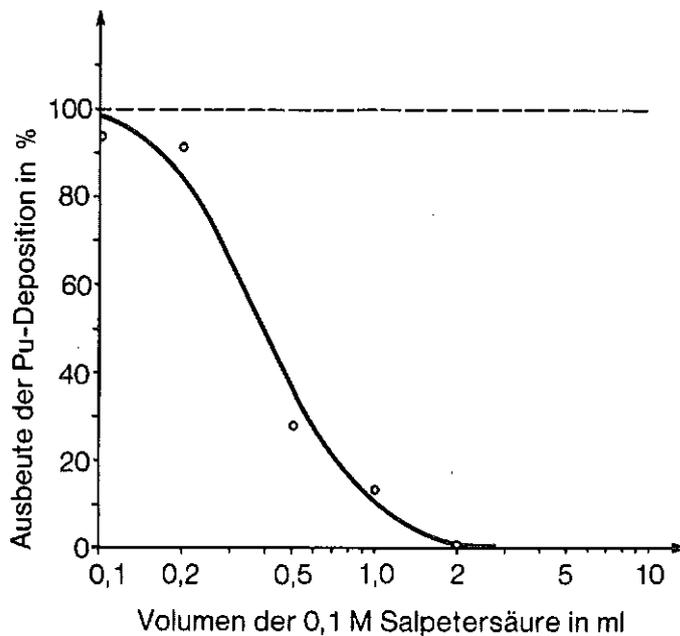
Bei der Plutoniumanalytik fallen immer saure Lösungen an. Daher wurde zuerst überprüft, wie sich die Plutoniumdeposition ändert mit der Konzentration der zum DMSO zugesetzten Säure. Da HNO<sub>3</sub> nach [95] empfohlen wird, wurde auch hier HNO<sub>3</sub> verwendet. 6,1 nCi <sup>239</sup>Pu wurde als Leitisotop eingesetzt. 0,1 ml einer 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 und 3 M HNO<sub>3</sub> je mit 6,1 nCi <sup>239</sup>Pu wurden mit 3,9 ml DMSO in die Elektrolysezelle überführt. Die Elektrodeposition erfolgte wie oben angegeben. Während der Elektrolyse wird die DMSO-Lösung heiß, die für die Aufrechterhaltung von 15 mA notwendige Spannung sinkt langsam ab. Am Ende der Elektrolyse wurde die Spannung abgeschaltet und das DMSO mit Alkohol und Azeton aus der Zelle gewaschen. Die so erhaltenen Plättchen wurden getrocknet, geflammt und im Methandurchflußzähler gemessen. Wie aus Abb. 31 hervorgeht, ist die chemische Ausbeute der Elektrodeposition nur im Bereich von 0,1 M HNO<sub>3</sub> befriedigend hoch.

0,1 M HNO<sub>3</sub> ist als Lösungsmittel für Pu<sup>4+</sup>-Salze durchaus geeignet. Das Volumen von 0,1 ml ist aber auch bei Verwendung kleinster Gefäße problematisch. Daher wurde die Verwendbarkeit größerer Volumina 0,1 M HNO<sub>3</sub> untersucht. 0,1, 0,2, 0,5, 1 und 2 ml HNO<sub>3</sub> wurden mit DMSO auf 4 ml verdünnt und wie oben wurde elektroplattiert. Wie aus Abb. 32 hervorgeht, liegt die maximale

Menge 0,1 M  $\text{HNO}_3$  bei 0,2 ml, wenn man chemische Ausbeuten über 90% erreichen möchte. Für die weiteren Untersuchungen wurde 0,1 ml 0,1 M  $\text{HNO}_3$  verwendet.

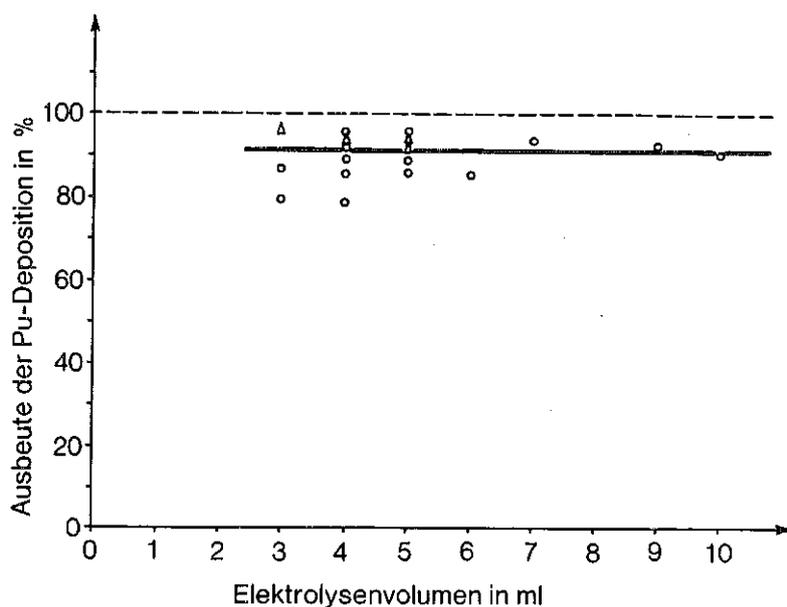


**Abb. 31:** Ausbeute der Pu-Elektrodeposition mit 3,9ml Dimethylsulfoxid und 0,1ml  $\text{HNO}_3$  in Abhängigkeit von der Salpetersäurekonzentration, 6,1nCi  $^{239}\text{Pu}$ , 10 min Elektrolysendauer, 15mA



**Abb. 32:** Ausbeute der Elektrodeposition des Plutoniums mit Dimethylsulfoxid in Abhängigkeit von Volumen der 0,1M Salpetersäure,  $\text{DMSO} + \text{HNO}_3 = 4\text{ml}$ , 10min Elektrolysendauer, 15mA, 6,1nCi  $^{239}\text{Pu}$

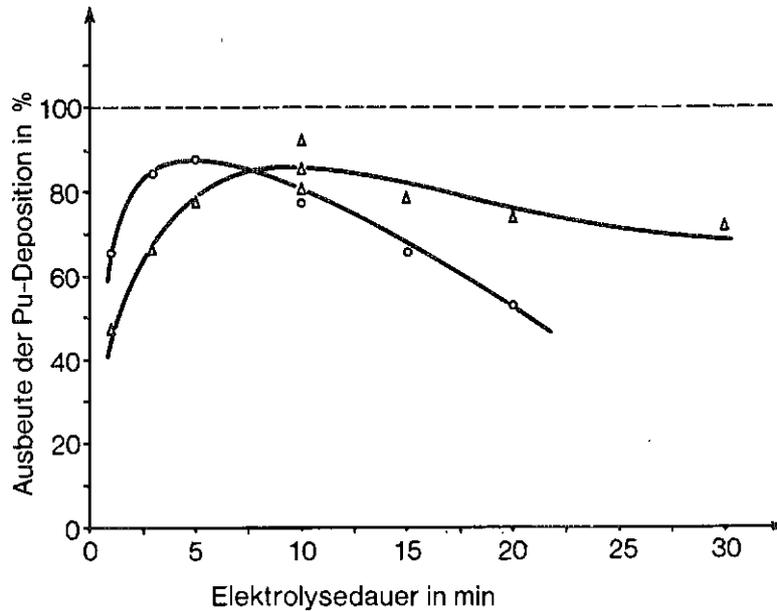
Die Abhängigkeit der Plutoniumdeposition vom Lösungsvolumen wurde gemessen, da 0,1 ml  $\text{HNO}_3$  ein sehr kleines Volumen für die Auflösung von z.B. eingedampften Eluaten darstellt und ein größeres DMSO-Volumen Mehrfachspülungen der Gefäße möglich macht. Volumina zwischen 3 und 10 ml DMSO wurden verwendet. Die Elektroplattierungen wurden wie oben beschrieben durchgeführt. Um eine teilweise Wiederauflösung von Plutonium nach Abschalten des Stromes zu vermeiden, wurde knapp vor dem Ende der Elektroplattierung 1 ml  $\text{NH}_3$ , 20%ig, zugesetzt. Experimente mit und ohne  $\text{NH}_3$ -Zusatz sind in den Abb.33,34 u.35 unterschiedlich gekennzeichnet. Aus Abb.33 geht hervor, daß die chemische Ausbeute im Durchschnitt über 90% bleibt. Bei Mehrfachelektrolysen streuen die Ergebnisse.



**Abb. 33:** Ausbeute der Elektrodeposition des  $^{239}\text{Pu}$  mit Dimethylsulfoxid in Abhängigkeit vom Lösungsvolumen. 10min Elektrolysendauer, 15mA, 7,5mm Elektrodenabstand, 6, 1nCi  $^{239}\text{Pu}$ ,  $\Delta$  mit und  $\circ$  ohne Zusatz von 1ml  $\text{NH}_3$ , 20% -ig, bei Elektrolysenende, 0,1ml M  $\text{HNO}_3$

In [95] wird angegeben, daß die Elektroplattierung von Americium nach 5 min quantitativ ist. Um die Verhältnisse bei Plutonium zu überprüfen, wurden bei verschiedenen Elektrolysenzeiten elektroplattiert. Die in Abb. 34 erhaltenen zwei Kurven zeigen, daß eine quantitative Ausbeute weder mit noch ohne  $\text{NH}_3$ -Zusatz erreicht wird. Ursache für die Abnahme der Plutoniumdeposition nach

5 bzw. 10 min dürfte die hohe Temperatur des DMSO ab 5 min Elektrolysedauer sein. Bei Elektrolysezeiten über 10 min erreicht die Temperatur der Lösung den Zersetzungspunkt. Unter diesen Umständen ist mit einer quantitativen Deposition nicht zu rechnen.



**Abb. 34:** Ausbeute der Elektrodeposition des  $^{239}\text{Pu}$  mit Dimethylsulfoxid in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit. 5ml = 4,9ml DMSO + 0,1ml 0,1 M  $\text{HNO}_3$ , 15mA, Δ mit und O ohne Zusatz von 1ml  $\text{NH}_3$ , 20% ig, vor Ende der Elektrolyse, 6,1nCl  $^{239}\text{Pu}$

Ist der Elektrodenabstand klein, liegt zwar ein hohes elektrisches Feld vor, aber das außerhalb des elektrischen Feldes liegende Lösungsvolumen ist groß. Ist der Elektrodenabstand groß, ist zwar die gesamte Lösung innerhalb des elektrischen Feldes, aber dieses ist klein. Daher wird ein optimaler Punkt des Elektrodenabstandes erwartet. Es wurden Elektroplattierungen mit Elektrodenabständen zwischen 1 und 10 mm durchgeführt. Nach Abb. 35 steigt die chemische Ausbeute der Plutoniumdeposition bis zu einem Elektrodenabstand von 7 mm an und sinkt über 8 mm Elektrodenabstand wieder ab. Alle folgenden Experimente werden mit einem Elektrodenabstand zwischen 7 und 8 mm durchgeführt. Die Pt-Elektrode ist rechteckig mit  $20 \times 10 \text{ mm}^2$ . Da keine eindeutige Aussage aus den Ergebnissen der Experimente mit  $\text{NH}_3$ -Zusatz erhalten wird, wird bei allen folgenden Experimenten auf einen  $\text{NH}_3$ -Zusatz verzichtet.

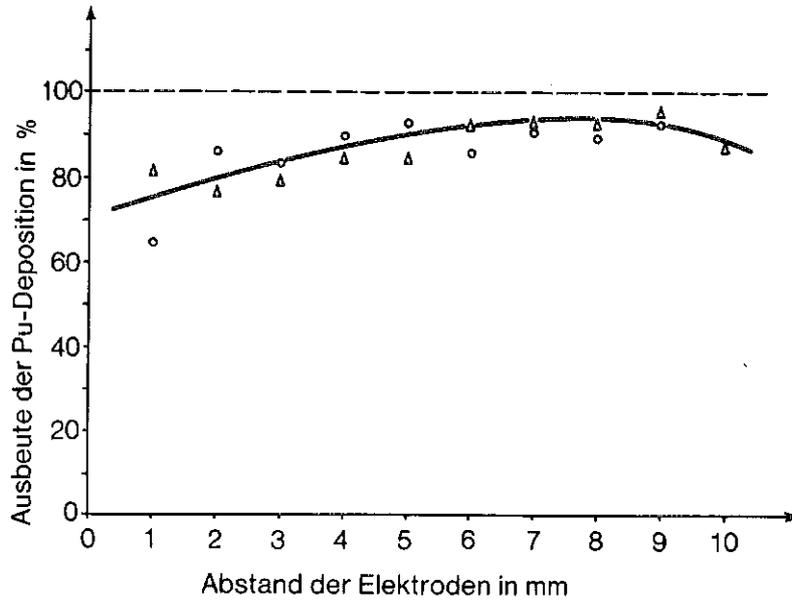
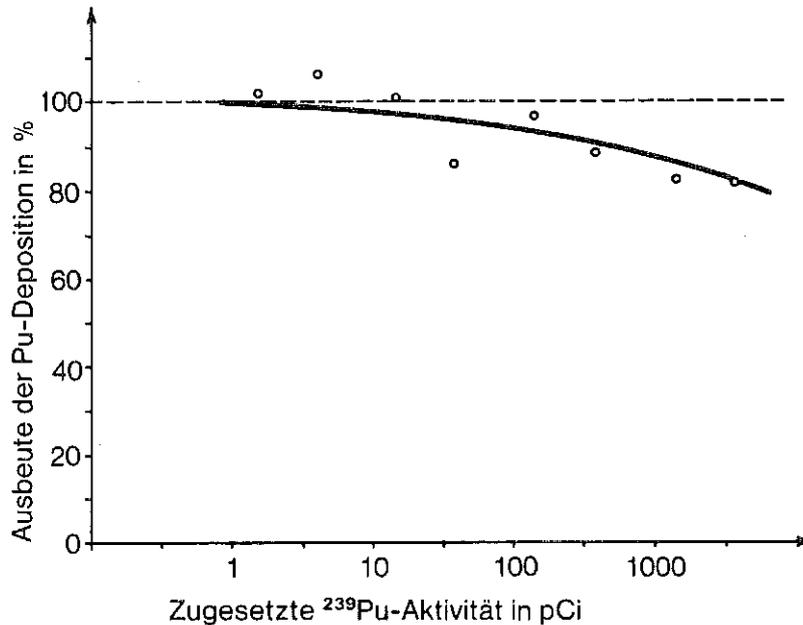


Abb. 35: Ausbeute der Elektrodeposition des  $^{239}\text{Pu}$  mit Dimethylsulfoxid in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. 10 min Elektrolysendauer, DMSO + 0,1 ml 0,1 M  $\text{HNO}_3$  = 5,0 ml, 15 mA,  $\Delta$  mit und O ohne Zusatz von 1 ml  $\text{NH}_3$ , 20 % ig, vor Ende der Elektrolyse, 6,1 nCi  $^{239}\text{Pu}$

Alle Experimente in 6.3.3 wurden mit 6,1 nCi  $^{239}\text{Pu}$  durchgeführt. Bei den Umweltanalysen werden aber um Größenordnungen kleinere Plutoniumaktivitäten erwartet. Daher wurde überprüft, wie sich die chemische Ausbeute der Plutoniumdeposition verändert mit abnehmender Plutoniummenge. Elektroplattierungen mit 0,1 ml 0,1 M  $\text{HNO}_3$  mit 1,8, 6,1 und 18 pCi wurden je zweimal, mit 61, 180, 610 und 1800 pCi je viermal und mit 6100 pCi 11 mal durchgeführt. Als 100%-Werte wurden die gleichen Volumina je zweimal auf Edelstahlplättchen eingedampft und in einem Methandurchflußzähler 100 min gemessen. Trotz der langen Zählzeiten werden die statistischen Fehler bei den niedrigsten Konzentrationen recht groß. Die Mittelwerte der Ergebnisse sind in Abb. 36 wiedergegeben. Die chemische Ausbeute steigt mit abnehmender Plutoniumkonzentration und wird im Bereich von 10 pCi  $^{239}\text{Pu}$  quantitativ.

Der Einfluß anderer Parameter auf die Plutoniumdeposition nach der DMSO/ $\text{HNO}_3$ -Methode wurde untersucht mit folgenden Ergebnissen:



**Abb. 36: Ausbeute der Elektrodeposition des <sup>239</sup>Pu mit Dimethylsulfoxid bei unterschiedlicher Aktivitätszugabe. 10 min Elektrolysendauer, 15mA, 3,9ml DMSO + 0,1ml 0,1 M HNO<sub>3</sub>, 7-8mm Elektrodenabstand**

Es wurden folgende chemische Ausbeuten gemessen:

- Mit 0,05 M HNO<sub>3</sub>, Mittelwert von drei, 84 ± 5%;
- mit 0,3 ml und 0,5 ml 0,01 M HNO<sub>3</sub>, je 92%;
- mit 1 M HNO<sub>3</sub>/0,01 M HF, Mittelwert von drei, 92 ± 4%;
- 12x40 mm<sup>2</sup> Pt-Elektrode in 7-8 mm Abstand, 31,2%;
- 12x40 mm<sup>2</sup> Pt-Elektrode in 4 mm Abstand, 86,5%;
- mit 10 mA, 81,4%;
- mit 5 mA, 60,4%;
- mit 0,1 ml 1 M Ascorbinsäure, 0,1%;
- mit 0,1 ml 1 M Oxalsäure, 1,1%;
- mit 0,1 ml 1 M Hydroxylaminhydrochlorid, 69,5%.

In Tab. 49 sind die Ergebnisse von 18 Plutoniumdepositionen wiedergegeben. Die Elektrodepositionen wurden durchgeführt bei 15 mA, 10 min Elektrolysendauer, 7-8 mm Elektrodenabstand und unter Verwendung von 0,1 ml 0,1 M HNO<sub>3</sub> und 3,9 ml DMSO. 6,1 nCi <sup>239</sup>Pu wurden zugesetzt und die Elektrolysen wurden mit 1 ml NH<sub>3</sub>, 20%ig, vor Elektrolysenende gestoppt. Der Mittelwert der chemischen Ausbeute beträgt 92,8 ± 5,2%. Trotz der Variation aller wesentlichen Parameter, die bei Elektrodepositionen Einfluß haben, konnte eine quantitative Elektrodeposition nicht erreicht werden.

Tab. 49: Chemische Ausbeute der Elektrodeposition von Pu unter optimalen Bedingungen. 15 mA, 10 min, 8 mm Elektrodenabstand, 3,0 ml DMSO, 0,1 ml 0,1 M HNO<sub>3</sub> und 6,1 nCi <sup>239</sup>Pu, 1 ml NH<sub>3</sub> 20 % zum Elektrolysenende

Probe Nr.	Chemische Ausbeute in %	Probe Nr.	Chemische Ausbeute in %
1	85,7	10	89,7
2	87,7	11	97,1
3	96,7	12	94,3
4	91,8	13	102,5
5	88,2	14	95,2
6	84,0	15	94,6
7	86,0	16	96,8
8	91,1	17	93,9
9	100,1	18	95,7
Mittelwert und mittlerer Fehler des Einzelmeßwertes			92,8 ± 5,2

#### 6.3.4 Vergleich der Methoden der Elektrodeposition von Plutonium

Ein Vergleich der drei Methoden erfolgt in Tab. 50. Die Vorbereitungsdauer der Oxalat/HCl- und der DMSO/HNO<sub>3</sub>-Methode liegt bei ca. 10 min, bei der (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Methode bei 0,5 bis 5 h. Die Elektrolysendauer ist bei der DMSO-Methode mit 10 min extrem kurz. Die chemische Ausbeute der Oxalat/HCl-Methode liegt bei 100%, die der beiden anderen Methoden über 90%. Dabei soll erinnert werden, daß die DMSO/HNO<sub>3</sub>-Methode bei niedrigen Plutoniumgehalten der Proben praktisch quantitativ wird. Die Empfindlichkeit der Elektrolyselösungen auf Veränderungen oder Verunreinigungen dieser Lösungen ist bei der Oxalat/HCl-Methode gering, bei den anderen beiden Methoden hoch. Eine Belästigung bzw. Gefährdung geht aus von der Cl<sub>2</sub>-Bildung bei der Oxalat/HCl-Methode und vom verdampfenden DMSO bei der DMSO/HNO<sub>3</sub>-Methode. Die hohe Spannung, die bei der DMSO/HNO<sub>3</sub>-Methode angelegt wird, stellt ebenfalls ein Gefährdungspotential dar.

Das Auflösungsvermögen wurde bei allen drei Methoden mit je 5 Präparaten geprüft. Dampft man Plutoniumlösungen auf Edelstahl ein und trocknet sie bei 110°C, so erhält man ein mittleres Auflösungsvermögen von 67 ± 11 keV bei Verwendung von <sup>239</sup>Pu. Werden die gleichen Proben geglüht, erhält man 61 ± 6 keV, also eine nennenswerte Verbesserung. Von den drei Elektrolysen-

methoden gibt die Oxalat-Methode mit  $68 \pm 3$  keV ein relativ schlechtes Auflösungsvermögen, während die DMSO/ $\text{HNO}_3$ - und die  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Methode gute Auflösungsvermögen von  $51 \pm 9$  keV und  $46 \pm 5$  keV erbringen.

Tab. 50: Vergleich der Oxalat / HCl-, der  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ - und der DMSO /  $\text{HNO}_3$ -Methode

Verglichene Eigenschaft	Oxalat / HCl	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$	DMSO / $\text{HNO}_3$
Vorbereitung der Elektrolyse	Abrauchen von 1 ml HCl, 10 min	Abrauchen von $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,5-5 h	Abrauchen von 1 ml HCl, 10 min
Elektrolysendauer	120 min	90 min	10 min
Chemische Ausbeute	100 %	90-100 %	90-95 %
Standardabweichung der chemischen Ausbeute	$\pm 1$ %	$\pm 10$ %	$\pm 5$ %
Empfindlichkeit auf Veränderungen der Elektrolysenlösung	gering	hoch	hoch
Arbeitsplatz	Abzug/ $\text{Cl}_2$	Arbeitstisch	Abzug/verdampfendes DMSO
Angelegte Spannung	15-20 V	15-20 V	300 V
Auflösungsvermögen im $\alpha$ -Spektrometer	$58 \pm 3$ keV	$46 \pm 5$ keV	$51 \pm 9$ keV

#### 6.4 Die gegenseitige Anpassung der Analysenschritte auf Umweltproben

Wird eine Reihe analytischer Schritte entwickelt mit dem Ziel, daß jeder einzelne Schritt eine größtmögliche chemische Ausbeute erreicht, dann können die Einzelschritte zu einem Analysenverfahren kombiniert werden. Wird mit diesem Analysenverfahren eine Blind- oder eine Realprobe analysiert, beobachtet man eine wesentlich schlechtere chemische Ausbeute als entsprechend den Einzelschritten erwartet wurde. Dafür sind im wesentlichen zwei Ursachen verantwortlich. Einerseits werden Chemikalien der Anfangsschritte in spätere Teile der Analyse verschleppt und beeinflussen den Analysenablauf. Andererseits bestehen Probenmaterialien nicht nur aus Na, K, Ca, Mg, Al und Fe, sondern außerdem noch aus vielen Nebenbestandteilen und Spuren. Diese bewegen sich entsprechend ihren chemischen Eigenschaften durch das Analysenverfahren. Sie besetzen Oberflächen von Niederschlägen, reagieren mit Extraktionsmitteln und besetzen Ionenaustauscherplätze. Durch diese Reaktionen werden die Plutoniumisotope verdrängt und ihre chemische Ausbeute im allgemeinen reduziert.

Analysen wurden durchgeführt mit 20 bis 100 g Probenasche. Die Mittelwerte der mit  $^{236}\text{Pu}$  gemessenen chemischen Ausbeuten und deren Standardabweichung für den Einzelmeßwert sind in Tab. 51 angegeben. Obwohl eine Gesamtausbeute von ca. 90% erwartet wurde, lagen die Mittelwerte der gemessenen Ausbeuten zwischen 31 und 49%. Da probenspezifisch die chemische Ausbeute bestimmt wird, sind niedrige chemische Ausbeuten akzeptabel. Nicht aber die großen Standardabweichungen; sie bedeuten häufige Mehrfachanalysen wegen zu niedriger chemischer Ausbeuten. Daher werden die Ursachen der niedrigen Ausbeuten und der Ausbeutenschwankungen im folgenden untersucht und beseitigt.

**Tab. 51: Mittelwerte der chemischen Ausbeuten der Pu-Analysen, gemessen durch Zusatz einer bekannten Aktivität von  $^{236}\text{Pu}$  oder  $^{239}\text{Pu}$  zu Pflanzen-, Boden- und Sedimentproben**

Matrixabtrennung durch Probengewicht in g / Zahl der Analysen	Chemische Ausbeute und Standardabweichung in %
Anionenaustausch 50/32 100/17 > 100/ 4	36 ± 18 49 ± 13 40 ± 17
Extraktion mit 0,1 M TOPO/Cyclohexan 20-100/12	31 ± 17

#### 6.4.1 Erhöhung der chemischen Ausbeute des Auskochens

Es wurden ca. 20 Analysen mit je 50-100 g Erdasche oder 20 g Pflanzenasche durchgeführt. Zu jeder Probe wurden 61 nCi  $^{239}\text{Pu}$  gegeben. Alle Abfallösungen und Rückstände der Analysen nach der beschriebenen Methode wurden nach 3.2 und 3.3 auf Plutonium untersucht. Es wurden geeignete Änderungen der Analysenmethode vorgenommen, um die bei den vorher durchgeführten Analysen beobachteten Verluste zu reduzieren.

Die Plutoniumanteile in den Auskochrückständen der Proben werden in Tab. 52 angegeben. Die Verluste nach Trockenveraschung bei 550°C und Naßveraschung mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  sind hoch. Es ist bekannt, daß anoxidierter Kohlenstoff in Probematerialien Plutoniumspuren stark adsorbiert. Da in einzelnen Proben visuell Kohlenstoff festgestellt wurde und da die Pflanzenproben nicht vollständig löslich waren, wurde angenommen, daß die Trockenveraschung

bei 550°C und die Naßveraschung mit  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  die notwendige Kohlenstofffreiheit der Proben nicht sicherstellt. Daher wurde 4 - 5 Stunden bei 650°C verascht; die abgekühlte Asche wurde mit  $\text{HNO}_3$ , 65%-ig, angefeuchtet und die Probe ein zweites Mal 4 - 5 Stunden bei 650°C verascht.

**Tab. 52: Im Rückstand verbliebener Pu-Anteil in Abhängigkeit von der Veraschungstechnik, der verwendeten Lösung und der Probenart. Verwendet wurden je 100 g Erd- bzw. 20 g Pflanzenasche. Zugesezte  $^{239}\text{Pu}$ -Aktivität: 61 nCi**

Veraschungstechnik	Lösung	Im Rückstand verbliebenes Pu in %	
		Erde	Pflanze
mehrere h bei 550°C verascht	2 x mit 200 ml 8 M $\text{HNO}_3$ je 1/2 h gekocht	16,4	—
mehrere h bei 550°C verascht	290 ml 0,9 M HF/ 8 M $\text{HNO}_3$ 250 ml 1 M $\text{HNO}_3$ / 2,3 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ je 1/2 h gekocht	8,8	2,0
		10,9	7,2
mehrere h bei 550°C verascht mit 100 g $\text{HNO}_3$ / 10 g $\text{H}_2\text{SO}_4$ abgeraucht	290 ml 0,9 M HF/ 8 M $\text{HNO}_3$ 250 ml 5 M $\text{HNO}_3$ / 1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ je 1/2 h gekocht	9,7	28,0
		5,3	12,6
4-5 h bei 650°C verascht, Anfeuchten mit $\text{HNO}_3$ conc. 4-5 h bei 650°C verascht	290 ml 0,9 M HF/ 8 M $\text{HNO}_3$ 250 ml 5 M $\text{HNO}_3$ 1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ je 1/2 h gekocht	4,1	0,04
		5,4	0,55
		4,1	0,07
		4,3	0,11

Bei Erdproben wurden nach dieser Veraschung im ausgekochten Rückstand 4,1 bis 5,4%, bei Pflanzenproben 0,04 bis 0,55% des zugesetzten Plutoniums gefunden. Da Plutonium vollständig gelöst wird, verbleibt im Rückstand nur soviel Plutonium, wie in dem aufgesaugten Lösungsmittel enthalten ist. Dieser Anteil liegt bei 100 g Erdproben bei ca. 2% und bei Pflanzenproben bei 0%. Die in den Rückständen der Erdproben gemessenen Plutoniumanteile entsprechen daher bei 500 ml Lösung einem zusätzlichen Verlust von 10-15 ml Lösung. Dieser Verlust ist verständlich, da Auskochen, eine Filtration und das Zentrifugieren erfolgen. Diese Verluste bei Erd- und Sedimentproben während dieses chemischen Schrittes sind akzeptabel.

Als zweite Auskochlösung wird nach 5.4 1 M  $\text{HNO}_3$ /2,3 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  verwendet, um vorhandene Fluoride durch das Aluminium zu komplexieren. Dies ist eine gesättigte Lösung von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Wurden Realproben bearbeitet, kristallisierte  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  aus und dies behinderte die analytische Arbeit. Daher wird die Lösung 5 M  $\text{HNO}_3$ /1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  in Zukunft verwendet.

#### 6.4.2 Erhöhung der chemischen Ausbeute der Extraktion

Bei Extraktion von Plutonium nach 6.1.5 werden 1-3% der zugesetzten Plutoniumaktivität verloren. Bei zwei Blindanalysen wurden 3,7 und 4,9% des zugesetzten Plutoniums in 500 ml Lösung gefunden. Es darf daher angenommen werden, daß die Chemikalien der Analyse bis zur Extraktion keinen nennenswerten Einfluß auf das Ergebnis haben. In 500 ml Lösung von je 50 bzw. 100 g Erdprobenasche bleiben 6,3 - 29,3% des zugesetzten Plutoniums; in den Lösungen von je 20 g Pflanzenasche 32,0 - 37,2%. Die höheren Werte bei den Pflanzenproben sind wahrscheinlich durch die bessere Löslichkeit von Pflanzenaschen verursacht. Während bei Bodenproben einige g in Lösung gehen, erfolgt bei sorgfältig veraschten Pflanzenproben eine quantitative Lösung. Die Ergebnisse sind in Tab. 53 dargestellt.

Tab. 53: Anteil des zugesetzten Plutoniums, welcher nach der Extraktion mit TOPO in der 500 ml Lösung verblieb. Verwendet wurden: 100 g Erd- und 20 g Pflanzenasche. Zugewetztes  $^{239}\text{Pu}$ : 61 nCi

Extraktion mit	Nichtextrahierter Anteil des Pu in %	
	Erde	Pflanze
50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan	19,5	37,2
	6,3	32,0
	29,3	—
	28,5	—
Zweimal je 25 ml 0,2 M TOPO/Cyclohexan	8,9	2,6
	4,5	5,0
	7,5	2,8
	8,6	19,5
	4,2	5,7
	8,3	0,5
	8,1	—

Die in der Probenlösung vorhandenen Nebenbestandteile besetzen einen Teil des vorhandenen TOPO. Um eine höhere chemische Ausbeute zu erhalten, wurde die TOPO-Konzentration auf 0,2 M erhöht und eine Doppelextraktion mit je 25 ml 0,2 M TOPO/Cyclohexan eingeführt. In den wäßrigen Lösungen von 100 g Erdproben wurden Werte von 4,2 - 8,9% des zugesetzten Plutoniums gemessen; bei 20 g Pflanzenproben Werte von 0,5 - 5,7%. In einem Fall wurden 19,5% des zugesetzten Plutoniums in den 500 ml Lösung wiedergefunden. In diesem Fall konnten "Fettaugen" auf der Lösung gesehen werden, und die Ursache der hohen Plutoniumkonzentration dürfte eine nicht quantitative Trennung der organischen und wäßrigen Phase gewesen sein.

Bei der Extraktion nach 6.1.5 bilden sich sehr leicht Emulsionen, wenn die wäßrige Phase zu kalt ist oder wenn bei zu hoher Frequenz geschüttelt wird. Als geeignet erwies sich das Kühlen unter fließendem Leitungswasser und 3 bis 4 Hz als Schüttelfrequenz. Entstehen an der Grenze zwischen organischer und wäßriger Phase Mischungen, die sich schlecht trennen, läßt man den größten Teil der wäßrigen Phase abfließen und rotiert den 1 l-Schütteltrichter mehrfach. Dabei trennt sich die Mischung sofort.

#### 6.4.3 Erhöhung der chemischen Ausbeute der Rückextraktion

Nach 6.1.4 sollte die Rückextraktion mit 50 ml 0,2 M Ascorbinsäure/1 M HCl aus 50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan quantitativ sein. Bei einer Blindanalyse wurden 41,2% des zugesetzten  $^{239}\text{Pu}$  im TOPO/Cyclohexan gefunden. Ein massiver Einfluß der Chemikalien auf die Analyse wurde erwartet. Bei zwei Erd- und zwei Pflanzenproben wurden allerdings sehr niedrige Verluste gemessen, wie aus Tab. 54 zu entnehmen ist. Nach 6.4.2 war es notwendig, auf eine Doppelextraktion mit je 25 ml 0,2 M TOPO/Cyclohexan überzugehen. Bei Rückextraktion mit 50 ml 0,5 M Ascorbinsäure/1 M HCl wurde ein wesentlich größerer Anteil des zugesetzten Plutoniums in der organischen Phase belassen.

Die Verdoppelung der Rückextraktion mit je 25 ml 0,5 M Ascorbinsäure/1 M HCl führte bei Erdproben zu einer Normalisierung. Bei Pflanzenproben wird angenommen, daß bestimmte Nitrate - trotz mehrfacher HCl-Waschungen - in der organischen Phase verbleiben und die Ascorbinsäure oxidieren. Eine Vergrößerung des Ascorbinsäure/HCl-Volumens führt zu einer Verschlechterung der Mitfällung von Plutonium mit  $\text{LaF}_3$  und 0,5 M Ascorbinsäure liegt nahe der Sättigung der HCl-Lösung.

Tab. 54: Nach der Rückextraktion mit Ascorbinsäure/HCl im TOPO/Cyclohexan verbliebener Anteil des zugesetzten Plutoniums. Verwendet wurden je 100 g Erd- und je 20 g Pflanzenasche. Zugewetztes <sup>239</sup>Pu: 61 nCi.

Extraktion/ Rückextraktion	Im TOPO/Cyclohexan verbliebenes Pu in %	
	Erde	Pflanzen
50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan 50 ml 0,2 M Ascorbinsäure/1 M HCl	1,2	0,04
	2,5	0,02
2 x 25 ml 0,2 M TOPO/Cyclohexan 50 ml 0,5 M Ascorbinsäure/1 M HCl	9,9	1,7
	6,6	1,8
2 x 25 ml 0,2 M TOPO/Cyclohexan 2 x 25 ml 0,5 M Ascorbinsäure/ 1 M HCl	1,2	1,4
	2,1	9,4
	2,0	5,5
	1,2	1,5
	2,4	—

#### 6.4.4 Erhöhung der chemischen Ausbeute der LaF<sub>3</sub>-Mitfällung

Bei Verwendung von 0,1 M TOPO/Cyclohexan und 0,2 M Ascorbinsäure/1 M HCl wurden mit zwei Blindproben 0,48% und 0,94% in der Lösung über dem LaF<sub>3</sub>-Niederschlag gemessen; mit Erdproben wurden bessere und mit Pflanzenproben schlechtere Ergebnisse erhalten. Wie aus Tab. 55 hervorgeht, sind aber bei beiden Probenarten höhere Verluste mit 0,2 M TOPO/Cyclohexan und 0,5 M Ascorbinsäure/1 M HCl zu erwarten.

Zwei Ursachen für diese Verschlechterung sind möglich:

Die 0,5 M Ascorbinsäure/1 M HCl behindert die Mitfällung mit LaF<sub>3</sub>, oder die höhere TOPO-Konzentration im Cyclohexan führt zu einer höheren Konzentration in der Ascorbinsäure, komplexiert Plutonium und verhindert so die Mitfällung mit LaF<sub>3</sub>.

Mit 0,5 M Ascorbinsäure/1 M HCl wurde bei der Dreifachmitfällung von Plutonium mit LaF<sub>3</sub> die gleich hohe Ausbeute wie mit 0,2 M Ascorbinsäure/1 M HCl gemessen. Daher wurde die Rückextraktionslösung vor der Mitfällung mit Cyclohexan oder mit CCl<sub>4</sub> gewaschen, um für die Abtrennung des gelösten TOPO zu sorgen. Die Verluste von Plutonium nahmen bei beiden Probenarten ab. Das spezifisch schwerere CCl<sub>4</sub> ermöglicht eine Mehrfachwaschung, ohne mehrere Schütteltrichter zu benutzen.

Tab. 55: Mit LaF<sub>3</sub> nicht mitgefällter Anteil des zugesetzten Plutoniums. Je 100 g Erd- und je 20 g Pflanzenasche wurden verwendet. Zugesetztes <sup>239</sup>Pu: 61 nCi

Extraktion Rückextraktion	Nicht mitgefälltes Plutonium in %	
	Erde	Pflanze
50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan 50 ml 0,2 M Ascorbinsäure/1 M HCl	0,02 0,25	11,7 6,2
2 x 25 ml 0,2 M TOPO/Cyclohexan 50 ml 0,5 M Ascorbinsäure/ 1 M HCl	12,2 15,5	3,9 9,2
2 x 25 ml 0,2 M TOPO/Cyclohexan 2 x 25 ml 0,5 M Ascorbinsäure/ 1 M HCl Waschen mit 50 ml Cyclohexan	0,11 3,8 5,0	0,64 — —
2 x 25 ml 0,2 M TOPO/Cyclohexan 2 x 25 ml 0,5 M Ascorbinsäure/ 1 M HCl Waschen mit 50 ml CCl <sub>4</sub>	2,7 — —	3,5 0,70 2,8

Blindprobe 0,48/0,94/1-3 x Waschen mit HCl 3 M

#### 6.4.5 Erhöhung der chemischen Ausbeute der Elektroplattierung

Bei reinen <sup>239</sup>Pu-Lösungen ist die Oxalat/HCl-Methode quantitativ. Bei Vollanalysen wurden aus der Elektrolysenlösung  $7,4 \pm 5,7\%$  des anfangs zugesetzten <sup>239</sup>Pu nicht abgeschieden. Es wurde angenommen, daß für diese Verluste die komplexierenden Eigenschaften des TOPO verantwortlich sind. Das einmalige Waschen der Ascorbinsäure/HCl mit Cyclohexan brachte keine wesentliche Verbesserung. Wurde dreimal mit je 50 ml Cyclohexan oder CCl<sub>4</sub> gewaschen, wurden die Verluste während des Elektroplattierens auf  $2,7 \pm 1,8\%$  reduziert (Tab. 56).

Zum Vergleich der Oxalat/HCl- mit der DMSO/HNO<sub>3</sub>-Methode bei Realproben wurden zwei Blindproben, zweimal 20 g Pflanzenasche und zweimal 100 g Erdasche mit 61 nCi <sup>239</sup>Pu versetzt und analysiert. Die Eluate wurden geteilt und eingedampft. Die Rückstände wurden nach der Oxalat/HCl- und der DMSO/HNO<sub>3</sub>-Methode verarbeitet. Der Anteil des Plutoniums auf dem Elektrolysenplättchen, in der Elektrolysenlösung und der Rückstand in den zum Eindampfen verwendeten Kristallisierschalen wurden bestimmt. Nach Tab. 57 wird bei der Oxalat/HCl-Methode zwischen 97,3 und 99,6% des <sup>239</sup>Pu am Elektrolysenplättchen abgeschieden. Die DMSO/HNO<sub>3</sub>-Methode ist für Realproben nicht anwendbar.

Tab. 56: Verluste bei der Elektroplattierung des Plutoniums. 2 Blindproben, 6 Pflanzen- und 7 Erdproben wurden verarbeitet. Zugewetztes <sup>239</sup>Pu: 61 nCi

Waschen der Ascorbinsäure/HCl	Zahl der Experimente	Pu-Verlust bei der Elektrolyse in %
Kein Waschen	6	7,4 ± 5,7
Waschen mit 50 ml Cyclohexan	3	7,6 ± 2,1
Waschen mit 3 x je 50 ml Cyclohexan und CCl <sub>4</sub>	6	2,7 ± 1,8

Tab. 57: Vergleich der Oxalat/HCl- und der DMSO/HNO<sub>3</sub>-Methode

Probenart	Probenteil	Anteil des zugeetzten Plutoniums in % Oxalat/HCl		Anteil des zugeetzten Plutoniums in % DMSO/HNO <sub>3</sub>	
		1	2	1	2
Blindprobe	Elektrolyse-Plättchen	99,2	99,6	0,76	0,82
	Elektrolyse-Lösung	0,66	0,11	96,5	97,4
	Kristallisierschale	0,15	0,25	2,74	1,75
Pflanze	Elektrolyse-Plättchen	99,6	99,2	0,62	1,03
	Elektrolyse-Lösung	0,36	0,72	96,7	97,6
	Kristallisierschale	0,09	0,12	2,60	1,40
Erde	Elektrolyse-Plättchen	99,0	97,3	5,42	2,90
	Elektrolyse-Lösung	0,88	2,62	94,3	96,5
	Kristallisierschale	0,09	0,10	0,26	0,57

#### 6.4.6 Notwendige Veränderungen an der Analysenmethode

Die Verluste bei den anderen chemischen Schritten wurden in maximal zehn Vollanalysen bestimmt. Wie aus Tab. 58 hervorgeht, treten keine nennenswerten Verluste auf.

Notwendige Veränderungen der Analysenmethode bei Anwendung auf Realproben waren die wirksamere Veraschung, die Erhöhung der TOPO-Konzentration auf 0,2 M TOPO/Cyclohexan und die Einführung der Doppelextraktion. Zur quantitativen Rückextraktion mußten zweimal 25 ml 0,5 M Ascorbinsäure/1 M HCl verwendet werden. Diese Lösung muß mehrfach mit 50 ml  $CCl_4$  gewaschen werden, um das TOPO zu beseitigen. Die Oxalat/HCl-Methode wird grundsätzlich verwendet.

Tab. 58: Verluste bei anderen chemischen Schritten der Pu-Analyse. Zugeseztes  $^{239}Pu$ : 61 nCi

Chemischer Schritt	Verluste des zugesezten Plutoniums in % / Zahl der Experimente
1. HCl-Waschung von TOPO	0,04 — 0,33 / 10
2. HCl-Waschung von TOPO	0,02 — 1,3 / 10
$HNO_3 + H_3BO_3$ -Lösung	0,06 — 0,93 / 6
$Al(NO_3)_3$ -Lösung	$\leq 0,10$ — 1,8 / 6
TTA-Benzol	0,07 — 0,26 / 4
8 M $HNO_3$ -Lösung	0,07 — 0,42 / 6
$HNO_3$ -Waschlösung	0,02 — 0,71 / 10
HCl-Waschlösung	0,02 — 0,31 / 10
Ionenaustauscher	0,02 — 3,5 / 10

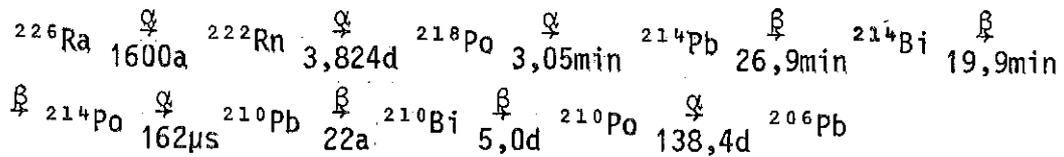
#### 6.5 Bestimmung der Dekontaminationsfaktoren des Trennungsganges gegenüber störenden künstlichen und natürlichen $\alpha$ -Strahlern

Die Extraktion mit TOPO/Cyclohexan wird durchgeführt, um das Plutonium von den Matrixelementen abzutrennen. Gleichzeitig interessiert, welche natürlichen bzw. künstlichen  $\alpha$ -Strahler von TOPO extrahiert werden und welche in der salpetersauren Lösung zurückbleiben. Die interessierenden natürlichen  $\alpha$ -Strahler gehören zu den Elementen Po, Ra, Th, Pa und U, die künstlichen zu den Elementen Np, Am, Cm und Cf. Das Ausmaß der Extraktion wurde mit 500 ml 8 M  $HNO_3$  nach 6.1.2 bestimmt. Aktivitäten einzelner Radionuklide dieser Elemente wurden zugesezt, ihre Aktivitäten in der wäßrigen Phase mit und ohne Aktivitätszusatz nach 3.3 bestimmt.

### 6.5.1 Die Reinigung der Leitisotope

$^{233}\text{Pa}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{242}\text{Cm}$  und  $^{252}\text{Cf}$  lagen in reiner Form vor; eine Lösung von  $^{210}\text{Pb}$  im Gleichgewicht mit  $^{210}\text{Bi}$  und  $^{210}\text{Po}$  war vorhanden. Von  $^{233}\text{Pa}$  und  $^{210}\text{Bi}$  wurde die  $\beta$ -Aktivität, bei den anderen Nukliden die  $\alpha$ -Aktivität der wäßrigen Phase gemessen. Zur Abschirmung der  $^{210}\text{Pb}$ - $\beta$ -Strahlung wurde eine Al-Folie verwendet.

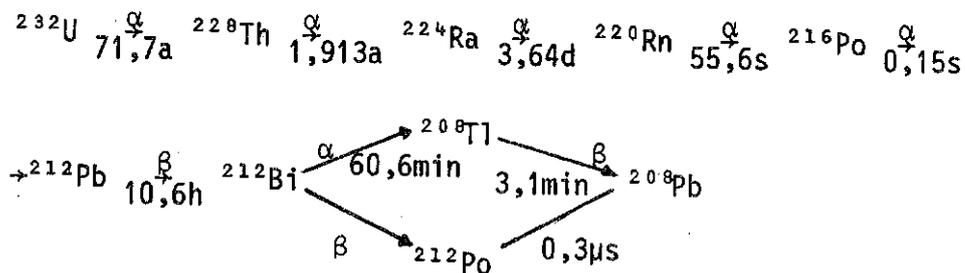
In einer  $^{226}\text{Ra}$ -Lösung war dieses im Gleichgewicht mit seinen kurzlebigen Folgeprodukten:



Das  $^{222}\text{Rn}$  wurde durch Durchperlen von  $\text{N}_2$  über Nacht ausgeblasen. In dieser Zeit zerfallen auch alle Folgeprodukte, bis auf das  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$  und  $^{210}\text{Po}$ . Aus dieser  $^{226}\text{Ra}$ -Lösung wird mit 0,25 M TTA/Benzol bei pH 2  $^{210}\text{Bi}$  und  $^{210}\text{Po}$  extrahiert und bei pH 5,5 bis 6,0  $^{210}\text{Pb}$  abgetrennt. Die TTA-Lösungen werden verworfen. In der wäßrigen Lösung wurde  $\alpha$ -spektrometrisch nur  $^{226}\text{Ra}$  gemessen.

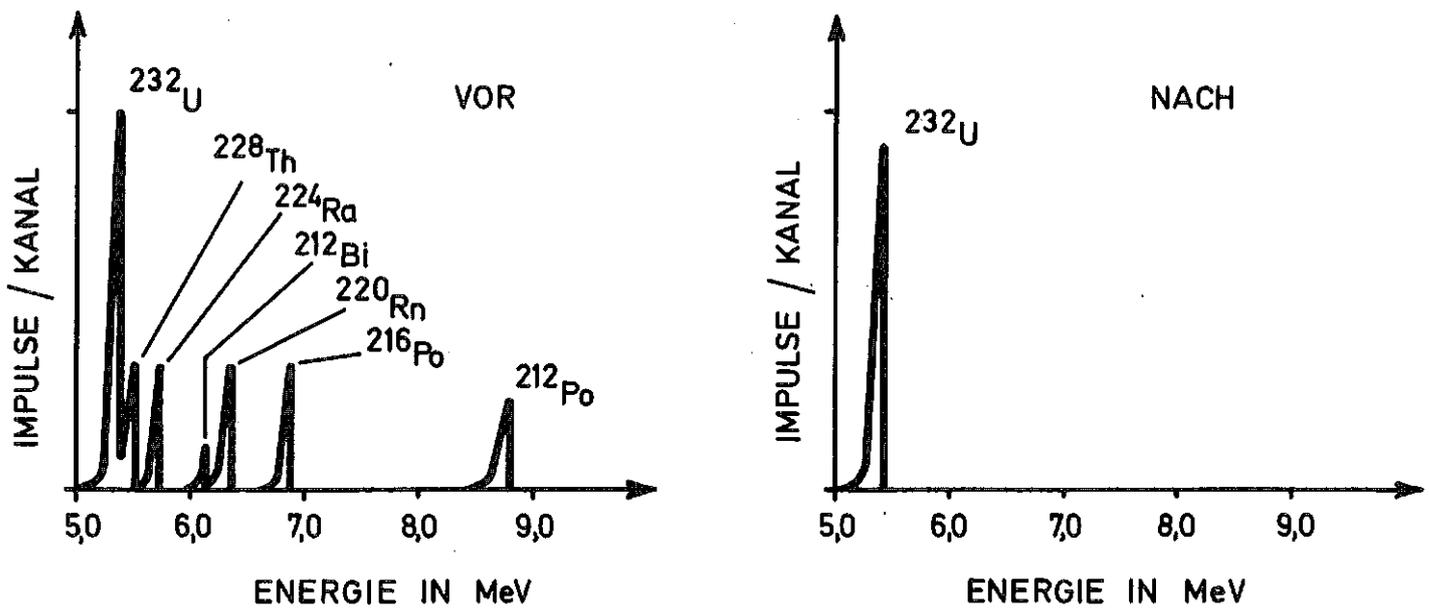
Eine  $^{228}\text{Th}$ -Lösung mit Folgeprodukten wurde wie in 6.2.3 gereinigt. Die gereinigte Lösung wurde sofort zu den Extraktionsexperimenten benützt.

$^{232}\text{U}$  in HCl, 32%ig, war zu ca. 30% im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten:



Die Lösung wurde über eine 5 cm lange Austauschersäule mit Dowex 1x2, 50-100 mesh,  $\text{Cl}^-$ -Form geleitet. Mit 50 ml HCl, 32%ig, wurde gewaschen. Das anionische  $^{232}\text{U}$  und teilweise  $^{212}\text{Bi} + ^{212}\text{Po}$  werden adsorbiert;  $^{216}\text{Po}$  zerfällt am Anionenaustauscher. Die restlichen Radionuklide der Zerfallsreihe werden

nicht adsorbiert. Die Säule wurde unter HCl über Nacht stehengelassen, bis  $^{212}\text{Bi}$  praktisch vollständig zerfallen war. Am nächsten Tag wurde der schwach gebundene Nitratokomplex von  $^{232}\text{U}$  mit 100 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  eluiert. Bei der  $\alpha$ -Spektrometrie wurde ausschließlich die 5,32 MeV-Linie des  $^{232}\text{U}$  gefunden.  $\alpha$ -Spektren vor und nach der Reinigung in schematischer Darstellung sind:



Für die angegebenen radiochemischen Trennungen wurden die Arbeiten [77, 83-85, 103-107] zu Rate gezogen.

### 6.5.2 Die Extraktion der $\alpha$ -Strahler

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 59 angegeben. In Tab. 60 wurden zwei Gruppen gebildet: Bi, Po, Ra, Am, Cm und Cf sind praktisch nicht extrahierbar, Th, Pa, U, Np und Pu sind mit hohen Ausbeuten extrahierbar.

Tab. 59: Extraktion von wichtigen natürlichen und künstlichen  $\alpha$ -Strahlern mit 50 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan aus 500 ml 8 M  $\text{HNO}_3$

Element	Leit isotop und Aktivität in nCi	Zahl der Experimente	Extrahierte Aktivität in %
Wismut	$^{210}\text{Bi}/83$	2	3,5
Polonium	$^{210}\text{Po}/83$	2	2
Radium	$^{226}\text{Ra}/247$	2	2
Thorium	$^{228}\text{Th}/220$	2	86
Protaktinium	$^{233}\text{Pa}/140$	2	$\geq 99,7$
Uran	$^{232}\text{U}/400$	4	90,2
Neptunium	$^{237}\text{Np}/103$	3	74
Plutonium	$^{239}\text{Pu}/61$	2	97,8
Americium	$^{241}\text{Am}/102$	2	2
Curium	$^{242}\text{Cm}/152$	1	5
Californium	$^{252}\text{Cf}/540$	2	$\leq 0,6$

Tab. 60: Einteilung der untersuchten Elemente nach ihrem Verhalten bei der Extraktion mit TOPO aus 8 M  $\text{HNO}_3$

Extrahierbar in %	Elemente
0- 5	Bi, Po, Ra, Am, Cm, Cf (Ac)
70-100	Th, Pa, U, Np, Pu

### 6.5.3 Die Dekontaminationsfaktoren für wichtige $\alpha$ -Strahler

Natürliche und künstliche  $\alpha$ -Strahler können die  $\alpha$ -Spektrometrie des Plutoniums stören. Die  $\alpha$ -Strahler sind Isotope der natürlichen Elemente Po, Ra, Th und U oder der künstlich hergestellten Elemente Np, Am, Cm und Cf. Diese Elemente müssen während der Plutoniumanalyse abgetrennt werden.

Die notwendigen Dekontaminationsfaktoren können wie folgt abgeschätzt werden. In Bodenproben haben natürliche  $\alpha$ -Strahler selten höhere Konzentrationen als 10 pCi/g. Die Fallout-Konzentrationen des Plutoniums liegen bei ca. 10 fCi/g. Soll am Präparat für die  $\alpha$ -Spektrometrie ein Störisotop nur mit ca. 10% der Aktivität des  $^{239}\text{Pu}$  vorhanden sein, muß daher ein Dekontaminationsfaktor gegenüber natürlichen  $\alpha$ -Strahlern die Größenordnung  $10^4$  haben.

Selbst bei hochabgebranntem Kernbrennstoff hat nur  $^{242}\text{Cm}$  eine höhere spezifische Aktivität als Plutonium. Die  $^{242}\text{Cm}$ -Aktivität ist ungefähr um den Faktor 10 höher als die Summe der Plutonium- $\alpha$ -Aktivitäten. Mit der Forderung nach 10% Störstrahleraktivität muß der Dekontaminationsfaktor für die Isotope der künstlich hergestellten Elemente bei  $10^2$  liegen.

Mit je 500 ml 0,5 M HF/5 M  $\text{HNO}_3$ /1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  wurden je 2 Blindanalysen mit den in Tab. 61 angegebenen Leit isotopen nach 6.6.1 durchgeführt. Durch Division der zugesetzten Aktivität durch die am Elektrolyseplättchen wiedergefundene Aktivität eines verwendeten Isotops wurden die Dekontaminationsfaktoren berechnet.

Die Ergebnisse in Tab. 61 zeigen, daß, mit Ausnahme der Dekontaminationsfaktoren für Neptunium, alle Werte wesentlich höher als die oben abgeschätzten Mindestwerte liegen. Selbst bei hohen Abbränden enthält eine Tonne Brennstoff nur ungefähr 0,5 Ci  $^{237}\text{Np}$ . Dieses Isotop ist der einzig wichtige  $\alpha$ -Strahler des Elements Np. Da dieser  $^{237}\text{Np}$ -Aktivität fast 4000 Ci Plutonium- $\alpha$ -Aktivität gegenüberstehen, ist für eine Kontamination der Umgebung durch abgebrannten Brennstoff der schlechte Dekontaminationsfaktor für Neptunium bedeutungslos.

Tab. 61: Dekontaminationsfaktoren gegenüber natürlichen und künstlichen  $\alpha$ -Strahlern erreicht mit dem Analysenverfahren für Plutonium

Element	Nuklid/Aktivität in nCi	Dekontaminationsfaktor bei Analyse	
		1	2
Po	$^{210}\text{Po}/84$	$\geq 1,2 \cdot 10^4$	$\geq 1,2 \cdot 10^4$
Ra	$^{224}\text{Ra}/340$	$2,9 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^6$
Th	$^{228}\text{Th}/340$	$\geq 5,5 \cdot 10^4$	$\geq 1,3 \cdot 10^5$
U	$^{232}\text{U}/200$	$\geq 5,2 \cdot 10^6$	$\geq 2,9 \cdot 10^6$
Np	$^{237}\text{Np}/260$	2,9	1,3
Am	$^{241}\text{Am}/102$	$\geq 3,4 \cdot 10^6$	$\geq 3,6 \cdot 10^6$
Cm	$^{242}\text{Cm}/570$	$\geq 3,8 \cdot 10^6$	$\geq 2,7 \cdot 10^6$
Cf	$^{252}\text{Cf}/108$	$2,2 \cdot 10^6$	$2,3 \cdot 10^6$

## 6.6 Das optimierte Analysenverfahren

### 6.6.1 Die Analysenvorschrift

#### Probenvorbereitung

Boden, Sedimente und Gestein:

Etwa 2 kg Probematerial wird über Nacht bei 120°C getrocknet. Das Trockengewicht wird bestimmt. Das Probematerial wird zermahlen und gesiebt ( $\phi$  0,8 mm) und in einer Porzellanschale bei 650°C 4 bis 5 h verascht. Die Schale wird abkühlen lassen und mit  $\text{HNO}_3$ , 65%ig, angefeuchtet. Die getrocknete Probe wird nochmals bei 650°C 4 bis 5 h verascht und das Aschegewicht bestimmt. 100 g Asche werden eingewogen und mit 1 ml  $^{236}\text{Pu}$ -Lösung, 1-2 pCi/ml, und mit 290 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  versetzt und 30 min in einem 1 l-Erlenmeyerkolben gekocht. Der kochenden Probe werden vorsichtig 2,5 g  $\text{NaNO}_2$  zugesetzt. Abzentrifugieren. Die Lösung in einem 600 ml-Becherglas aufbewahren und die Asche mit 250 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  nochmals 30 min kochen. 2,5 g  $\text{NaNO}_2$ , fest, zugeben und abzentrifugieren. Die Lösungen vereinigen und nach der Analysenvorschrift weiterarbeiten.

#### Pflanzen und pflanzliche Nahrungsmittel:

Die Pflanzen zerkleinern und im Trockenschrank bei 120°C 48 h trocknen. Trockengewicht bestimmen und 4-5 h bei 650°C veraschen. Mit HNO<sub>3</sub> anfeuchten und die getrocknete Probe nochmals bei 650°C 4-5 h veraschen. Das Aschegewicht bestimmen. Probe, wenn nötig, im Mörser zerkleinern. 20 g Asche werden eingewogen. Die Probe mit 1 ml <sup>236</sup>Pu-Lösung und 290 ml 8 M HNO<sub>3</sub> versetzen und 30 min in einem 1 l-Erlenmeyerkolben kochen. Der kochenden Probe vorsichtig 2,5 g NaNO<sub>2</sub> zusetzen und anschließend abzentrifugieren. Die Lösung in einem 600 ml-Becherglas aufbewahren und die Asche mit 250 ml 8 M HNO<sub>3</sub> nochmals 30 min kochen, wiederum 2,5 g NaNO<sub>2</sub> zugeben und abzentrifugieren. Die Lösungen vereinigen und nach der Analysenvorschrift weiterarbeiten.

#### Fische und Fleisch:

Frisch wiegen, mit HNO<sub>3</sub>, 65%ig, bedecken und vorsichtig zur Trockene eindampfen. Danach 4 h bei 650°C veraschen. Abkühlen lassen, mit dem Mörser zerkleinern und das Aschegewicht bestimmen. 20 g Asche einwiegen, mit 1 ml <sup>236</sup>Pu-Lösung und 290 ml 8 M HNO<sub>3</sub> versetzen und 30 min in einem 1 l-Erlenmeyerkolben kochen. Der kochenden Probe vorsichtig 2,5 g NaNO<sub>2</sub> zusetzen und anschließend abzentrifugieren. Die Lösung in einem 600 ml-Becherglas aufbewahren und die Asche mit 250 ml 8 M HNO<sub>3</sub> nochmals 30 min kochen lassen, wiederum 2,5 g NaNO<sub>2</sub> zugeben und abzentrifugieren. Die Lösungen vereinigen und nach der Analysenvorschrift weiterarbeiten.

#### Oberflächen-, Grund-, Trink- und Niederschlagswasser:

50 l Wasser werden filtriert und 350 ml HNO<sub>3</sub>, 65%ig, zugesetzt. Die Probe wird auf 200 ml eingedampft. 1 ml <sup>236</sup>Pu-Lösung und 200 ml HNO<sub>3</sub>, 65%ig, werden zugesetzt und 30 min gekocht. Dann werden 5 g NaNO<sub>2</sub> vorsichtig zugegeben und die Probe nach der Analysenvorschrift weiterbearbeitet. Sind Schwebstoffe vorhanden, wird das Filter und die Schwebstoffe wie Sedimente weiterbehandelt.

#### Glasfaserfilter:

Filter kleinschneiden und mit 15 ml HF, 40%ig, und 1 ml <sup>236</sup>Pu-Lösung bedecken. Am Wasserbad bei 60-70°C zur Trockene abrauchen. Evtl. wiederholen. Der Rückstand wird mit 25 ml HNO<sub>3</sub>, 65%ig, und 3 ml HClO<sub>4</sub>, 70%ig, bedeckt. Am

Sandbad wird bis zur Trockene abgeraucht. Wenn schwarze Rußflocken im Rückstand verbleiben, werden weitere 3 ml  $\text{HClO}_4$ , 70%ig, auf den Rückstand gebracht. Mit einem Uhrglas bedecken und am Sandbad erhitzen. Nach Verschwinden des Kohlenstoffes wird das Uhrglas entfernt und bis zur Trockene abgeraucht.

Den Rückstand mit 100 - 150 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  aufnehmen, 30 min kochen und 1 g  $\text{NaNO}_2$  zusetzen. Die Lösung aufbewahren und den Rückstand mit 100 - 150 ml 8 M  $\text{HNO}_3$  nochmals 30 min kochen, wiederum 1 g  $\text{NaNO}_2$  zugeben und abzentrifugieren. Die Lösungen vereinigen und nach der Analysenvorschrift weiterarbeiten.

Besteht der Verdacht, daß hochgeglühtes Plutonium in einer Probe ist, werden 290 ml 0,9 M HF/8 M  $\text{HNO}_3$  und 250 ml 5 M  $\text{HNO}_3$ /1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  zum Auskochen verwendet.

#### Analysenvorschrift

- 1) Probelösung in einen 1000 ml-Scheidetrichter überführen und mit 25 ml 0,2 M TOPO/Cyclohexan 15 min schütteln.
- 2) Das TOPO wird in einen 250 ml-Scheidetrichter gebracht und die wäßrige Phase nochmals mit 25 ml 0,2 M TOPO/Cyclohexan 15 min geschüttelt.
- 3) Die beiden organischen Phasen vereinigen, die wäßrige Phase verwerfen.
- 4) Das TOPO dreimal mit je 50 ml 3 M HCl jeweils 5 min waschen, die wäßrigen Phasen verwerfen.
- 5) Mit zweimal 25 ml 0,5 M Ascorbinsäure/1 M HCl (immer neu herstellen) je 15 min rückextrahieren. Die organische Phase verwerfen.
- 6) Die Ascorbinsäure/HCl-Volumina werden in einem 250 ml-Scheidetrichter vereinigt und dreimal mit je 50 ml  $\text{CCl}_4$  je 1 bis 2 min geschüttelt. Die organischen Phasen werden verworfen.
- 7) Die wäßrige Phase wird in einen Zentrifugenbecher aus Polyäthylen überführt.
- 8) 10 ml HF, 40%ig, und 2 ml  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung, 10 mg/ml, werden der Ascorbinsäure/HCl zugesetzt, und nach kurzem Umrühren wird 10 min bei 3000 U/min zentrifugiert.
- 9) Es werden noch zweimal 2 ml  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung zugegeben und abermals zentrifugiert. Dekantieren und die überstehende Lösung verwerfen.

- 10) Der Niederschlag wird mit 15 ml 1,5 M HF verrührt und 10 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Dekantieren und die überstehende Lösung verwerfen.
- 11) Der Niederschlag wird mit 10 ml heißer, gesättigter Borsäure und 10 ml HNO<sub>3</sub>, 65%ig, in Lösung gebracht.
- 12) 0,25 ml NaNO<sub>2</sub>-Lösung (immer neu herstellen) zugeben und die Probe 15 min stehen lassen.
- 13) Säulenvorbereitung:  
1 g Dowex 1x2, 50-100 mesh, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Form, wird mit 10 ml 7,2 M HNO<sub>3</sub> in eine Glassäule überführt, welche mit wenig Glaswolle verschlossen ist,  $\phi$ ; 8 mm. Mit 40 ml 7,2 M HNO<sub>3</sub> wird bei einer Flußgeschwindigkeit von 1 ml/min gewaschen. Der Ionenaustauscher darf nicht trockenlaufen.
- 14) Die Probe wird über den vorbereiteten Ionenaustauscher geleitet; Flußgeschwindigkeit 1 ml/min.
- 15) Bevor der Ionenaustauscher trockenläuft, wird mit 50 ml 7,2 M HNO<sub>3</sub> und anschließend mit 10 ml 9 M HCl gewaschen. Die Waschlösungen werden verworfen.
- 16) Mit 10 ml 0,36 M HCl/0,01 M HF-Lösung wird mit 1 ml/min eluiert. Das Eluat wird in einer Kristallisierschale mit 1 ml HCl, 32%ig, zur Trockene eingedampft.
- 17) Die kalte Kristallisierschale wird mit 0,4 ml 4 M HCl sorgfältig gespült und die HCl in eine Elektrolysezelle überführt.
- 18) Es wird dreimal mit 1 ml (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 4%ig, gespült und die Lösungen in die Zelle gebracht.
- 19) Mit 0,6 ml H<sub>2</sub>O wird gespült und in die Elektrolysezelle überführt.
- 20) Es wird 2 h bei 300 mA elektrolysiert, dann 1 ml NH<sub>3</sub>, 25%ig, zugesetzt und 1 min weiter elektrolysiert. Die Lösung wird verworfen, die Zelle mit H<sub>2</sub>O gespült und dann der Strom abgestellt.
- 21) Das Edelstahlplättchen spült man mit H<sub>2</sub>O und Athanol und hält es 30 s in die Flamme eines Bunsenbrenners.
- 22) Die Messung und Auswertung erfolgt nach 3.4.

#### 6.6.2 Die chemische Ausbeute

Zweimal 20 g Pflanzenasche und zweimal 100 g Erdasche wurden mit 61 nCi <sup>239</sup>Pu versetzt. Nach 6.6.1 wurde analysiert. Die gemessenen chemischen Ausbeuten

sind in Tab. 62 angegeben. In 6.4 wurde für die erste Anwendung der Plutoniumanalyse eine chemische Ausbeute von  $31 \pm 17\%$  gemessen. Die in Tab. 62 angegebenen 76% sind wesentlich höher und die Streuung mit  $\pm 1,7\%$  ist sehr klein.

**Tab. 62: Chemische Ausbeuten des Analysenverfahrens für Plutonium. Zugewetztes  $^{239}\text{Pu}$ : 61 nCi.**

Art der Probe	Chemische Ausbeute in %
20 g Pflanzenasche	74,8
20 g Pflanzenasche	76,8
100 g Erdasche	75,2
100 g Erdasche	78,5
Mittelwert und mittlerer Fehler	$76,3 \pm 1,7$

### 6.6.3 Der Zeitaufwand

Um zu überprüfen, ob die gewünschten acht Analysen/Tag-Techniker durchgeführt werden können, wurden folgende Vorbereitungen getroffen: Eine ausreichende Zahl von Sedimentproben wurde verascht. Im Laboratorium wurde eine ausreichende Zahl von Heizern, Schüttelmaschinen, Ionenaustauschersäulen, Zentrifugen und Stromkonstanthaltern installiert. Für die Untersuchung standen sechs  $\alpha$ -Spektrometer zur Verfügung, mit denen Tages- und Nachtmessungen durchgeführt wurden.

Wurde von veraschten 100 g-Sedimentproben ausgegangen und erfolgte die Elektroplattierung jeweils verschoben am nächsten Tag, war es für einen Techniker möglich, innerhalb von drei Tagen 24 Sedimentproben auf Plutonium zu analysieren.

#### 6.6.4 Die Nachweisgrenze

Es wurden Nulleffekte mit den  $\alpha$ -Spektrometern gemessen. Die Nullraten lagen zwischen 2,6 und 5,1 Impulsen pro 1000 min Meßzeit. Mit 5,1 Impulsen/1000 min, mit 30% Zählerwirkungsgrad des Oberflächen-Sperrschichtdetektors und 1000 min Meßzeit wurde eine  $2\sigma$ -Nachweisgrenze/Probe von 10 fCi berechnet. Da 100 g Erdproben bzw. 20 g Pflanzenproben verwendet werden, lag die Nachweisgrenze bei Erdproben bei 0,1 fCi/g Asche und bei Pflanzenproben bei 0,5 fCi/g Asche. Da  $^{236}\text{Pu}$ , welches zur Bestimmung der chemischen Ausbeute verwendet wird, im allgemeinen einen geringen  $^{238}\text{Pu}$ -Gehalt aufweist, ist die Nachweisgrenze für  $^{238}\text{Pu}$  um ca. den Faktor 2 höher.

## 7. ANWENDUNGEN AUF UMWELTPROBEN UND AUF RADIOÖKOLOGISCHE FRAGEN DES PLUTONIUMS

Ein empfindliches Plutoniumanalysenverfahren wurde entwickelt, um das Verhalten von Plutonium in der Biosphäre anhand der existierenden extrem niedrigen Kontaminationen durch Kernwaffenexperimente bzw. den Betrieb kerntechnischer Anlagen in der Bundesrepublik Deutschland zu studieren. Dieses Kapitel beschreibt die Anwendung der entwickelten Analysenmethodik. Die Messung der Langzeitausbreitungsfaktoren mit Plutoniumaerosolen, die Ablagerung von Plutonium auf Pflanzen, die Tiefenverteilung von Plutonium in verschiedenen Böden, die Verteilung von Plutonium in Wildtieren und die Plutoniumkonzentration im Altrhein werden beschrieben.

### 7.1 Bestimmung des Langzeitausbreitungsfaktors für Plutonium-Aerosole

Nach dem Modell der turbulenten Diffusion der atmosphärischen Ausbreitung errechnet man die Luftkonzentration  $C$  eines Schadstoffes bei punktförmiger Quelle bei konstanter Emissionsrate  $Q$  und der effektiven Kaminhöhe  $H$  am Punkte  $(x,y,z)$  entsprechend [108]:

$$C(x,y,z) = \frac{Q}{2\pi \cdot \sigma_y \cdot \sigma_z \cdot u} e^{-y^2/2\sigma_y^2} \left\{ e^{-\frac{(H-z)^2}{2\sigma_z^2}} + e^{-\frac{(H+z)^2}{2\sigma_z^2}} \right\} \quad (31)$$

$(x,y,z)$  sind kartesische Koordinaten, wobei  $x$  die Ausbreitungsrichtung darstellt,  $y$  die azimutale und  $z$  die vertikale Koordinate angeben.  $u$  ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit;  $\sigma_y$  und  $\sigma_z$  sind die horizontalen bzw. vertikalen, von  $x$  abhängigen Ausbreitungsparameter. Bei der Emission radioaktiver Schadstoffe ist vor allem die Kontamination der Luft in Bodennähe von Interesse. Mit  $z = 0$  erhält man

$$\chi = \frac{C(x,y,0)}{Q} = \frac{1}{\pi \sigma_y \cdot \sigma_z \cdot u} \cdot e^{-y^2/2\sigma_y^2} \cdot e^{-H^2/2\sigma_z^2} \quad (32)$$

Für einen gegebenen Punkt der Umgebung gilt bei kurzzeitig gegebener Wittersituation, daß  $u$ ,  $\sigma_y$  und  $\sigma_z$  und damit  $\chi$  als konstant angesehen werden können. Der Ausbreitungsfaktor  $\chi$  wird durch Messung der Luftkonzentration  $C$  und der Emissionsrate  $Q$  des betrachteten Schadstoffes bestimmt.

Dauert die Emission des Schadstoffes längere Zeit an, so ist  $\chi$  nicht mehr konstant. Den für diesen Zeitraum geltenden mittleren Ausbreitungsfaktor erhält man, indem statt  $C(x,y,0)$  ein Mittelwert,  $\bar{C}(x,y,0)$ , über den betrachteten Zeitraum gemessen wird. Ist die Emissionsrate  $Q$  im betrachteten Zeitraum ebenfalls nicht konstant, so gilt die Formel (32) zur Bestimmung des mittleren Ausbreitungsfaktors nicht mehr exakt. Je länger der betrachtete Zeitraum, desto wahrscheinlicher ist es, daß der mittlere Ausbreitungsfaktor nach (32) in den exakten mittleren Ausbreitungsfaktor übergeht.

Um den Langzeitausbreitungsfaktor  $\chi$  mit Hilfe der Emission von  $^{238}\text{Pu}$  und  $^{239+240}\text{Pu}$  aus der WAK zu messen, wurde die Emission im Abluftkamin der WAK gemessen und die Immission beim in Hauptwindrichtung nächstgelegenen bewohnten Haus, dem Forsthaus, bestimmt. Vom Abluftkamin der WAK aus gesehen, ist das Haus 280 m in Richtung Ost und 550 m in Richtung Nord. Die Messung der Emission und der Immission der Plutoniumisotope erfolgte monatlich einmal. Eine Voraussetzung war aber auch die Kenntnis des Pu-Untergrundes. Deshalb wurde neben einem geographisch klimatologischen Vergleichswert eine eigene Untergrundbestimmung in der Atmosphäre des Südschwarzwaldes durchgeführt.

In der WAK wurde aus dem Abgasstrom am Kaminfuß ein Teilstrom von  $13 \text{ m}^3/\text{h}$  über 20 cm  $\phi$  Glasfaserfilter No. 5 der Fa. Schleicher und Schüll geleitet. Der Abscheidegrad für Schwebstoffe liegt bei 99,9%. Der Abgasstrom betrug im Mittel 1977  $460 \text{ m}^3/\text{h}$  und 1978 bis 1979  $630 \text{ m}^3/\text{h}$ . Die Glasfaserfilter wurden im Untersuchungszeitraum zwischen 27 und 123 mal pro Monat gewechselt; im Mittel fielen monatlich 40 Glasfaserfilter an. Die Filter wurden auf Plutonium analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 63 wiedergegeben. Aus dem Abgasdurchfluß  $D$  und der in Tabelle 63 angegebenen Filteraktivität  $A_F$  wurde die monatlich emittierte Aktivität  $A_E$  berechnet nach:

$$A_E = 10^{-3} \cdot A_F \cdot \frac{D}{13} \text{ in } \mu\text{Ci/Monat} \quad (33)$$

$A_F$  ... Pu-Aktivität auf den 20 cm  $\phi$  Glasfaserfiltern  
in nCi/Monat

$D$  ... Abgasdurchsatz in  $\text{m}^3/\text{h}$

$10^{-3}$  ... Umrechnungsfaktor  $\frac{\mu\text{Ci}}{\text{nCi}}$

Die monatlichen Emissionen werden in Tab. 64 wiedergegeben.

Tab. 63:  $^{238}\text{Pu}$ - und  $^{239+240}\text{Pu}$ -Aktivitäten auf den 20 cm  $\varnothing$ -Filtern der WAK-Abgasüberwachung in der Zeit zwischen April 1977 und September 1979

Probenahme		Pu-Aktivität in nCi	
		$^{238}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}$
April	1977	13700	4500
Mai	1977	121	44
Juni	1977	5740	2020
Juli	1977	213	86
August	1977	855	344
September	1977	540	470
Oktober	1977	290	130
November	1977	3270	1290
Dezember	1977	5500	2020
Januar	1978	573	250
Februar	1978	847	337
März	1978	704	1170
April	1978	2440	6650
Mai	1978	1080	4000
Juni	1978	267	734
Juli	1978	681	2370
August	1978	111	217
September	1978	119	127
Oktober	1978	76	90
November	1978	104	172
Dezember	1978	77	65
Januar	1979	36	56
Februar	1979	75	82
März	1979	43	44
April	1979	291	750
Mai	1979	327	722
Juni	1979	1100	2540
Juli	1979	167	396
August	1979	224	182
September	1979	646	928

In der Umgebungsluft der WAK wurde Luftstaub auf 20 cm  $\varnothing$  Glasfaserfiltern No.5, Fa.Schleicher und Schüll, beim Forsthaus kontinuierlich gesammelt. Zwischen Juni 1977 und August 1978 lagen die monatlich gesammelten Volumina zwischen 2300 und 7000 m<sup>3</sup>, zwischen September 1978 und September 1979 lagen nach Einbau eines stärkeren Gebläses, Stephan-Gebläse Type P 132 S, die gesammelten Volumina zwischen 14000 und 27000 m<sup>3</sup>. Der Sammelzeitraum betrug ca. 14 Tage. Die monatlich gesammelten Glasfaserfilter wurden, wie oben beschrieben, analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 65 zusammengestellt.

Tab. 64: Plutoniumemissionen mit dem Abgas der WAK zwischen April 1977 und September 1979

Probenahme		Plutoniumemissionen mit dem Abgas der WAK in $\mu\text{Ci}/\text{Monat}$	
		$^{238}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}$
April	1977	486	160
Mai	1977	4,10	1,49
Juni	1977	168	59,3
Juli	1977	6,23	2,51
August	1977	29,1	11,7
September	1977	16,4	14,3
Oktober	1977	10,6	4,76
November	1977	132	52,2
Dezember	1977	255	93,6
Januar	1978	26,1	11,4
Februar	1978	42,7	17,0
März	1978	33,6	55,9
April	1978	114	311
Mai	1978	49,5	184
Juni	1978	11,6	31,8
Juli	1978	29,7	103
August	1978	5,51	10,8
September	1978	5,91	6,31
Oktober	1978	3,93	4,66
November	1978	5,09	8,41
Dezember	1978	3,90	3,30
Januar	1979	1,79	2,75
Februar	1979	3,68	4,03
März	1979	2,12	2,16
April	1979	14,3	36,9
Mai	1979	16,1	35,5
Juni	1979	53,9	125
Juli	1979	8,23	19,5
August	1979	11,0	8,95
September	1979	31,8	45,7

Die Verwendung der in Tab. 65 wiedergegebenen Konzentrationen von  $^{238}\text{Pu}$  und  $^{239+240}\text{Pu}$  zur Berechnung von  $\chi$  ist nur dann möglich, wenn der allgemeine, falloutbedingte Untergrund dieser Plutoniumisotope verglichen mit diesen, vernachlässigbar klein ist. Luftproben von 20000 bis 30000  $\text{m}^3$  wurden im Südschwarzwald, Menzenschwand, in der Zeit von Juni bis Oktober 1978 gesammelt und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 66 wiedergegeben. Die Mittelwerte betragen  $25 \pm 10 \text{ aCi } ^{239+240}\text{Pu}/\text{m}^3$  und  $5,7 \pm 2,8 \text{ aCi } ^{238}\text{Pu}/\text{m}^3$ .



Wie in 2.1.2 beschrieben sind Luftkonzentrationen der Falloutnuklide vergleichbar an Orten gleicher geographischer Breite und gleicher Seehöhe. Die neuesten in [57] publizierte Daten für Moonsonsee, Kanada - ein mit Karlsruhe vergleichbarer Ort nach geographischer Breite und Seehöhe - liegen nach Abb. 37 bei 5-22 aCi  $^{239+240}\text{Pu}/\text{m}^3$  und bei 2-3 aCi  $^{238}\text{Pu}/\text{m}^3$ . Diese Werte entsprechen dem Seehöhenunterschied von Karlsruhe  $\approx$  Moonsonsee und den 700-800 m des Südschwarzwaldes. Da die  $^{238}\text{Pu}$ -Aktivität in den letzten Jahren weiter abgenommen hat (siehe 2.1.2) dürfen die am Forsthaus gemessenen  $^{238}\text{Pu}$ -Konzentrationen zur Berechnung von Ausbreitungsfaktoren ohne Korrekturen benutzt werden. Wegen der hohen Untergrundwerte können die  $^{239+240}\text{Pu}$ -Konzentrationen nicht herangezogen werden.

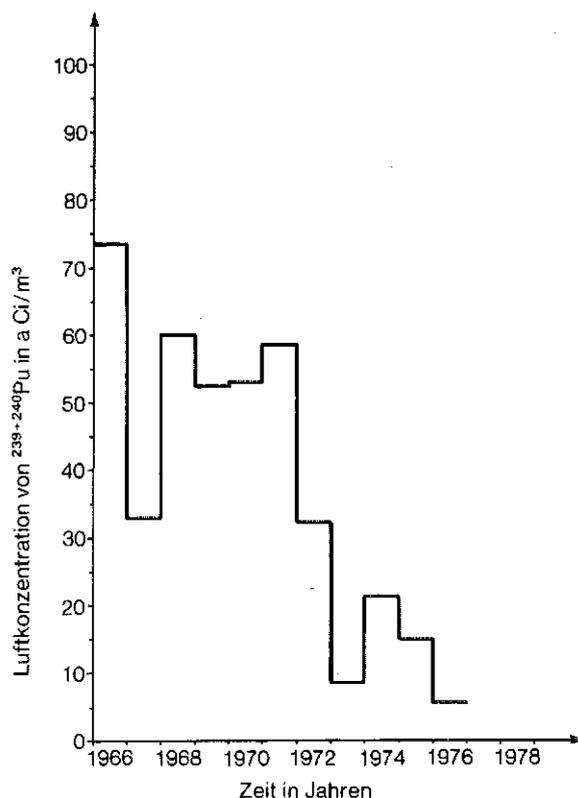


Abb. 37: Mittlere jährliche Luftkonzentrationen von  $^{239-240}\text{Pu}$ , gemessen in Moonsonsee, Ontario, Kanada, 51°16'N, 80°30'W, 10m [57]

Die  $^{238}\text{Pu}$ -Emissionsraten aus Tab. 64 und die  $^{238}\text{Pu}$ -Konzentrationen in der Umgebungsluft des Forsthauses aus Tabelle 65 wurden zur Berechnung der Langzeitausbreitungsfaktoren verwendet. Die Emissionsmessungen erfolgten jeweils über einen vollen Monat. Bei den Immissionsmessungen deckt sich Monatsanfang

und -ende nicht immer mit Probenahmeanfang und -ende. In diesem Fall wurde ein nach den Tagen gewichteter Mittelwert aus den jeweils benachbarten Luftkonzentrationen und der Hauptmonatsmessung erstellt.

In Tab. 67 sind die monatlichen Emissionsraten, die Konzentrationen in der Umgebungsluft und die berechneten Ausbreitungsfaktoren wiedergegeben. Der mittlere Ausbreitungsfaktor, berechnet durch Mittelung und Wichtung der Einzelwerte entsprechend den reziproken Quadraten der relativen Fehler, beträgt  $(4,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ s/m}^3$ . Dieser Wert ist etwa um den Faktor 5 höher, als sich nach den in [110] angegebenen Daten für die Koordinaten des Forst-

Tab. 67: Die Emissionsraten von  $^{238}\text{Pu}$  und die  $^{238}\text{Pu}$ -Konzentrationen in der Umgebungsluft des Forsthauses, welche verwendet wurden zur Berechnung des Ausbreitungsfaktors.

Probenahme	Emissionsrate in $\mu\text{Ci}/\text{Monat}$	Konzentration in $\text{aCi}/\text{m}^3$	Ausbreitungsfaktor in $\text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 10^6$
1977			
Juni	168	$117 \pm 35$	$1,81 \pm 0,54$
Juli	6,23	$22,0 \pm 5,5$	$9,47 \pm 2,37$
August	29,1	$45,4 \pm 2,2$	$4,16 \pm 0,22$
September	1,64	$16,3 \pm 3,4$	$2,58 \pm 0,54$
Oktober	10,6	$24,8 \pm 1,4$	$6,24 \pm 0,36$
November	132	$16,1 \pm 7,0$	$0,32 \pm 0,13$
Dezember	255	$9,7 \pm 5,4$	$0,10 \pm 0,06$
1978			
Januar	26,1	$10,1 \pm 2,4$	$1,08 \pm 0,22$
Februar	42,7	$13,1 \pm 2,4$	$0,76 \pm 0,29$
März	33,6	$43 \pm 19$	$3,44 \pm 1,51$
April	114	$48 \pm 12$	$1,08 \pm 0,27$
Mai	49,5	$12,7 \pm 9,4$	$0,69 \pm 0,51$
Juni	11,6	—	—
Juli	29,7	$23,6 \pm 9,0$	$2,15 \pm 0,79$
August	5,51	$17,9 \pm 7,9$	$8,69 \pm 3,87$
September	5,91	$11,6 \pm 1,2$	$5,11 \pm 0,54$
Oktober	3,93	$5,9 \pm 1,5$	$4,02 \pm 1,00$
November	5,09	$3,9 \pm 3,9$	$1,75 \pm 1,75$
Dezember	3,90	$3,9 \pm 2,9$	$2,65 \pm 1,97$
1979			
Januar	1,79	$7,1 \pm 2,2$	$10,62 \pm 3,22$
Februar	3,68	$1,8 \pm 1,4$	$1,18 \pm 0,93$
März	2,12	$4,3 \pm 3,6$	$5,45 \pm 4,58$
April	14,3	$4,4 \pm 1,1$	$0,81 \pm 0,20$
Mai	16,1	$2,0 \pm 2,0$	$0,33 \pm 0,33$
Juni	53,9	$12,3 \pm 4,4$	$0,59 \pm 0,21$
Juli	8,23	$22,8 \pm 21,3$	$7,46 \pm 6,97$
August	11,0	$39,4 \pm 8,6$	$9,61 \pm 2,10$
September	31,8	$12,4 \pm 5,0$	$1,01 \pm 0,41$

hauses ergibt. Diese Daten basieren auf den Ergebnissen einer großen Zahl von Ausbreitungsexperimenten, bei denen  $\sigma_y$  und  $\sigma_z$  in Abhängigkeit vom Abstand vom Emittenten und von der jeweiligen Wetterkategorie bestimmt wurde. Außerdem wurde zur Berechnung dieser Daten die durch den 200 m hohen meteorologischen Mast des Kernforschungszentrums Karlsruhe gesammelten statistischen Daten verwendet. Zur Erklärung der Abweichung sollen die monatlichen meteorologischen Daten mit den hier gemessenen Werten für  $\chi$  verglichen werden. Diese meteorologische Aufgabe konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

## 7.2 Die Bestimmung der Deposition der Plutonium-Aerosole auf Pflanzen

Im Juni 1978 wurden im Südschwarzwald, Menzenschwand, eine Reihe von Pflanzenproben genommen. Die  $^{239+240}\text{Pu}$ -Gehalte sind in Tab. 68 wiedergegeben. Von den verschiedenen Teilen einer Fichte ragt vor allem die Rinde mit 12,6 fCi/g Trockensubstanz heraus. Es ist anzunehmen, daß die rauhe Oberfläche der Fichtenrinde zu einer erhöhten Verweilzeit der plutoniumhaltigen Aerosole führt. Hufblattich ist wesentlich höher kontaminiert als andere Pflanzen. Die Ursache dürfte hier die Behaarung der Pflanze und die damit verbundene längere Verweilzeit der Aerosole an der Pflanze sein.

Von den Flechten war bekannt [111], daß sie Plutonium wie auch andere Aerosolaktivitäten nennenswert anreichern. Die im Südschwarzwald gesammelte Baumflechte entspricht dieser Erfahrung. Bisher nicht bekannt war, daß Moos mindestens im gleichen Maße Plutonium konzentriert. In Flechten und Moos dürfen zwei typische Bioindikatoren für Plutonium gesehen werden. Da Baumflechten aber nicht überall vorkommen und Steinflechten bei der Probenahme nennenswerte Schwierigkeiten bereiten, empfiehlt es sich, das Moos als einen vorzüglichen, überall anzutreffenden und leicht zu sammelnden Bioindikator für Plutonium zu verwenden.

In wenigen Fällen lag die  $^{238}\text{Pu}$ -Aktivität der Pflanzen über der Nachweisgrenze. Die gemessenen  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ -Verhältnisse in diesen Pflanzen werden in Tab. 69 wiedergegeben. Im Vergleich mit dem  $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ -Verhältnis des gesamten neueren Fallouts müssen das Harz der Fichte, das Moos und die Baumflechte als Langzeitsammler, Fichtennadeln und Fichtenrinde als aktuelle Kontaminationssammler angesehen werden.

Tab. 68:  $^{239+240}\text{Pu}$ -Kontamination von Wildpflanzen aus dem Südschwarzwald. Probenahme: Juni 1978

Pflanzenart	$^{239+240}\text{Pu}$ -Kontamination in fCi/g Trockensubstanz
Fichte: Nadeln	2,5 ± 0,5
Rinde	12,6 ± 1,1
Holz	2,0 ± 0,3
Harz	0,90 ± 0,05
Junge Fichte, Nadeln	7,5 ± 0,7
Tanne, Nadeln	2,3 ± 0,5
Tanne, Nadeln	1,7 ± 0,2
Buche, Blätter	9,9 ± 1,1
Brunnenkresse	3,3 ± 0,3
Huflattich	29,6 ± 2,4
Lupine	1,9 ± 0,3
Gras	2,1 ± 0,4
Heu <sup>1)</sup>	1,7 ± 0,3
Farn	4,3 ± 0,5
Schachtelhalm	8,9 ± 1,2
Moos auf Buche	144 ± 14
Moos auf Stein	500 ± 25
Baumflechte	110 ± 9

<sup>1)</sup> Probenahme Dezember 1977

Tab. 69: Das Aktivitätsverhältnis  $^{238}\text{Pu} / ^{239+240}\text{Pu}$  in verschiedenen Pflanzenarten

Pflanzenart	Verhältnis $^{238}\text{Pu} / ^{239+240}\text{Pu}$
Junge Fichte, Nadeln	0,17 ± 0,05
Fichte, Rinde	0,15 ± 0,06
Fichte, Harz	0,03 ± 0,01
Moos auf Stein	0,034 ± 0,007
Baumflechte	0,058 ± 0,014
Umgebungsluft, Juli bis Oktober 1978	0,24 ± 0,14
Kernwaffenfallout	0,028



$$\frac{dD_F(t) \left[ \frac{\text{Ci}}{\text{m}^2} \right]}{dt \left[ \text{s} \right]} = v_G \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}} \right] \cdot C_L \left[ \frac{\text{Ci}}{\text{m}^3} \right] \quad (34)$$

$$\frac{dD_F(t) \left[ \frac{\text{Ci}}{\text{m}^2} \right]}{dt \left[ \text{s} \right]} = -\lambda_{\text{eff}} \left[ \text{s}^{-1} \right] \cdot D_F(t) \left[ \frac{\text{Ci}}{\text{m}^2} \right] \quad (35)$$

Dabei versteht man unter  $\lambda_{\text{eff}} = \ln 2 / t_{1/2\text{eff}}$ . Die Zeit  $t_{1/2\text{eff}}$  wird als effektive Halbwertszeit der Aktivität auf der Pflanze bezeichnet. Die Summe der beiden Gleichungen gibt den Gesamtprozeß wieder. Integriert man, erhält man mit  $D_F(0) = 0$  folgenden Zusammenhang:

$$D_F(t) = \frac{v_G \cdot C_L}{\lambda_{\text{eff}}} \left( 1 - e^{-\lambda_{\text{eff}} \cdot t} \right) \quad (36)$$

Dividiert man beide Seiten durch den Bewuchs  $F$  in kg Gras/m<sup>2</sup> Boden, dann erhält man für die Deposition bezogen auf kg Gras  $D_M(t)$ :

$$D_M(t) = \frac{v_G \cdot C_L}{\lambda_{\text{eff}} \cdot F} \left( 1 - e^{-\lambda_{\text{eff}} \cdot t} \right) \text{ in } \frac{\text{Ci}}{\text{kg}} \quad (37)$$

Im Gleichgewichtszustand, d.h. wenn Deposition und Dekontamination pro Zeiteinheit gleich groß sind, erhält man:

$$D_{M,G} = \frac{v_G \cdot C_L}{\lambda_{\text{eff}} \cdot F} \quad (38)$$

In den Sommern 1977 und 1978 wurden beim Forsthaus an der gleichen Stelle, an der auch die Luftkonzentration von Plutonium gemessen wurde, 6 Grasproben genommen. Eine weitere Grasprobe wurde im Juni 1978 im Südschwarzwald, Menzenschwand, genommen. Alle Grasproben wurden auf Plutonium analysiert. Die Ergebnisse und die zur gleichen Zeit gemessenen Luftkonzentrationen wurden getrennt für die Isotope <sup>238</sup>Pu und <sup>239+240</sup>Pu in der Tabelle 70 gegenübergestellt.

Tab. 70: Luft- und Graskontamination mit  $^{238}\text{Pu}$  und  $^{239+240}\text{Pu}$  in der Umgebung der WAK

Probenahme	$^{238}\text{Pu}$ -Kontamination		$^{239+240}\text{Pu}$ -Kontamination	
	Luft in aCi/m <sup>3</sup>	Gras in fCi/g tr	Luft in aCi/m <sup>3</sup>	Gras in fCi/m <sup>3</sup> tr
Juni 1977	127 ± 39	3,5 ± 0,5	≤ 57	2,5 ± 0,3
September 1977	16,3 ± 3,4	3,8 ± 0,4	42,8 ± 5,6	2,6 ± 0,3
Oktober 1977	24,8 ± 1,4	2,1 ± 0,1	98 ± 13	5,7 ± 0,2
Mai 1978	≤ 20	1,0 ± 0,4	27,1 ± 5,4	2,6 ± 0,7
Juni 1978	23,6 ± 9,0	2,5 ± 0,8	50,2 ± 5,5	5,6 ± 1,1
September 1978	11,8 ± 1,4	3,5 ± 1,2	15,9 ± 1,6	8,0 ± 1,6
Juni 1978 <sup>1)</sup>	5,7 ± 2,8 <sup>2)</sup>	1,7 ± 0,3	58,1 ± 4,7	2,2 ± 0,4

<sup>1)</sup> Probenahme im Südschwarzwald

<sup>2)</sup> Mittelwert Juni — Oktober 1978

Tab. 71: Die Depositionsgeschwindigkeit von Plutonium-Aerosolen auf Gras

Probenahme	Depositionsgeschwindigkeit in cm/s	
	$^{238}\text{Pu}$	$^{239+240}\text{Pu}$
Juni 1977	0,27	≥ 0,43
September 1977	2,3	0,60
Oktober 1977	0,84	0,57
Mai 1978	≥ 0,49	0,95
Juni 1978	1,05	1,07
September 1978	2,9	5,0
Juni 1978 <sup>1)</sup>	2,9	0,37
Mittelwert <sup>2)</sup>	1,7 ± 0,5	1,4 ± 0,7

<sup>1)</sup> Probenahme im Südschwarzwald

<sup>2)</sup> Die ≥-Werte wurden nicht berücksichtigt

Unter Verwendung der Formel (38) und der in [1] angegebenen Daten für  $F = 0,85 \text{ kg Gras/m}^2$ ,  $t_{1/2\text{eff}} = 14\text{d}$  und dem Naßgewicht /Trockengewicht-Verhältnis für Gras = 5, wurden die Depositionsgeschwindigkeiten der Plutonium-Aerosole auf Gras berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 71 wiedergegeben. Die Mittelwerte der Depositionsgeschwindigkeit liegen bei 1,7 oder 1,4 cm/s wenn  $^{238}\text{Pu}$  oder  $^{239+240}\text{Pu}$  zur Auswertung herangezogen wurde. Diese Mittelwerte stimmen lediglich überein, sind aber im Durchschnitt um etwa den Faktor 15 höher als der zur Zeit in [1] empfohlene Wert von

0,1 cm/s und damit ist die zu erwartende Plutonium-Kontamination einer Weide ebenfalls um den gleichen Faktor höher als nach [1] berechnet werden kann. Die Streuung der Einzeldaten erstreckt sich über mehr als eine Größenordnung. Eine Verfeinerung des Modells des Mechanismus der Deposition von Aerosolen ist daher notwendig.

### 7.3 Vertikalverteilungen von Plutonium in ausgewählten Böden

Auf einer Wiese im Südschwarzwald, die immer als Weide benutzt und niemals für andere landwirtschaftliche Zwecke herangezogen worden ist, wurde eine Bodenprobe genommen. Dabei wurden mit einem zylindrischen Rohr von 30 cm Länge und 10 cm  $\phi$  zwei Einstiche bis zu 30 cm Tiefe vorgenommen. Die Erdzylinder wurden in Schichten von 3-4 cm aus dem Gerät entfernt, die Schichten der beiden Einstiche vereinigt und die Proben zur Untersuchung der Vertikalverteilung von Plutonium des Kernwaffen-Fallouts im Boden nach 6.6.1 untersucht. Die Ergebnisse der Analysen sind in Abb. 39 dargestellt. Die Tiefenverteilung des Plutoniums im Boden dieser Weide entspricht der Verteilung im ungestörten Boden [112].  $^{238}\text{Pu}$  konnte nur in der obersten Schicht signifikant gemessen werden. Seine Konzentration lag um den Faktor 17 unter der  $^{239+240}\text{Pu}$ -Konzentration und entspricht damit dem Kernwaffen-Fallout (siehe 2.4.2). Die Flächenbelegung von  $^{239+240}\text{Pu}$  beträgt 2,3 nCi/m<sup>2</sup> Boden. In [112] wird max. 2,7 nCi/m<sup>2</sup> für ungestörten Boden und mittlere nördliche Breite angegeben. Der hier gefundene etwas kleinere Wert läßt sich erklären durch die Verwendung der Probenahmestelle als Weide.

In der Umgebung des KFK wurden zwei Bodenproben zur Bestimmung von Vertikalprofilen genommen. Die erste Probe stammt vom bewaldeten Hauptbeaufschlagungsgebiet durch die Abluftfahne der WAK in 400 m NNO und dem Maximum der Häufigkeit der Windrichtungsverteilung und die zweite Probe stammt von einer Wiese vom Minimum der Häufigkeit der Windrichtungsverteilung im SW und in 10 km Entfernung vom WAK-Abluftkamin. Die Probenverarbeitung erfolgte wie oben beschrieben.

In beiden Positionen war eine Vermischung der obersten Bodenschichten erfolgt. Die 30 cm tiefe Probenahme erfaßte mit 1,3 nCi/m<sup>2</sup> nur noch die Hälfte des erwarteten Falloutwertes. Die Vermischung bei 400 m NNO dürfte früher erfolgt sein als die bei 10 km SW. In Abb. 40, 41 und 42 werden die Konzentrationen und Depositionen der Plutoniumisotope angegeben.

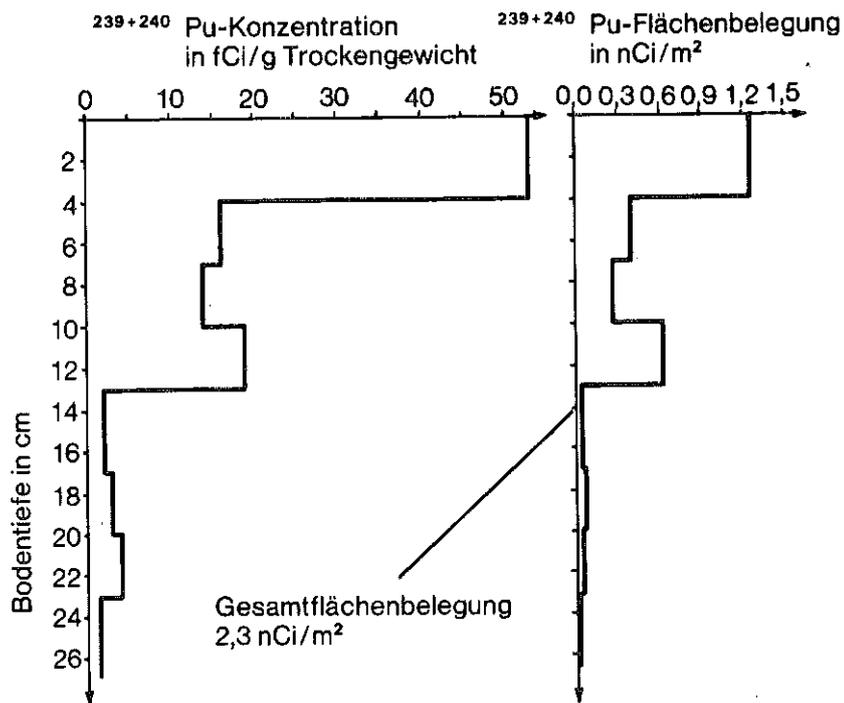


Abb. 39:  $^{239+240}\text{Pu}$ -Konzentration und Flächenbelegung in einer Bodenprobe aus dem Südschwarzwald-Menzenschwand

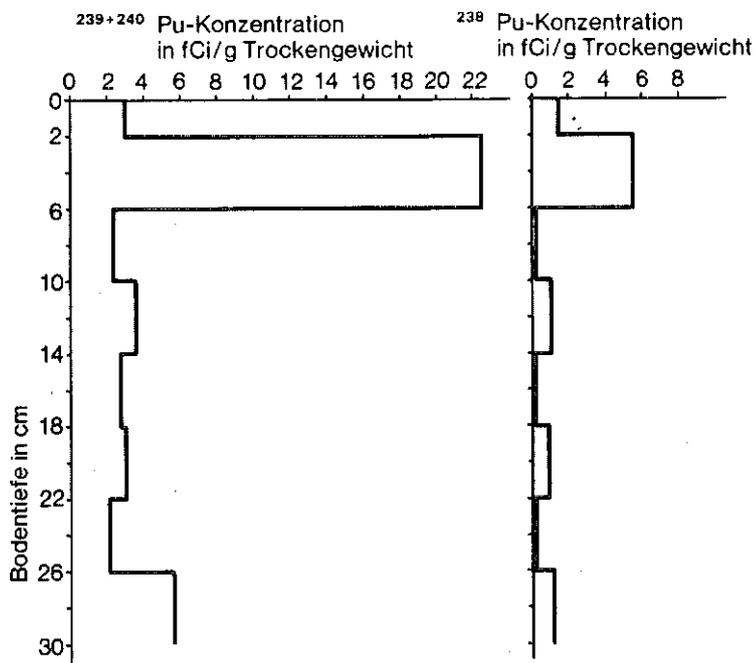


Abb. 40:  $^{239+240}\text{Pu}$ - und  $^{238}\text{Pu}$ -Konzentration in einer Bodenprobe vom Hauptbeaufschlagungsgebiet durch die Abluftfahne der WAK, 400m nach NNO vom WAK-Kamin

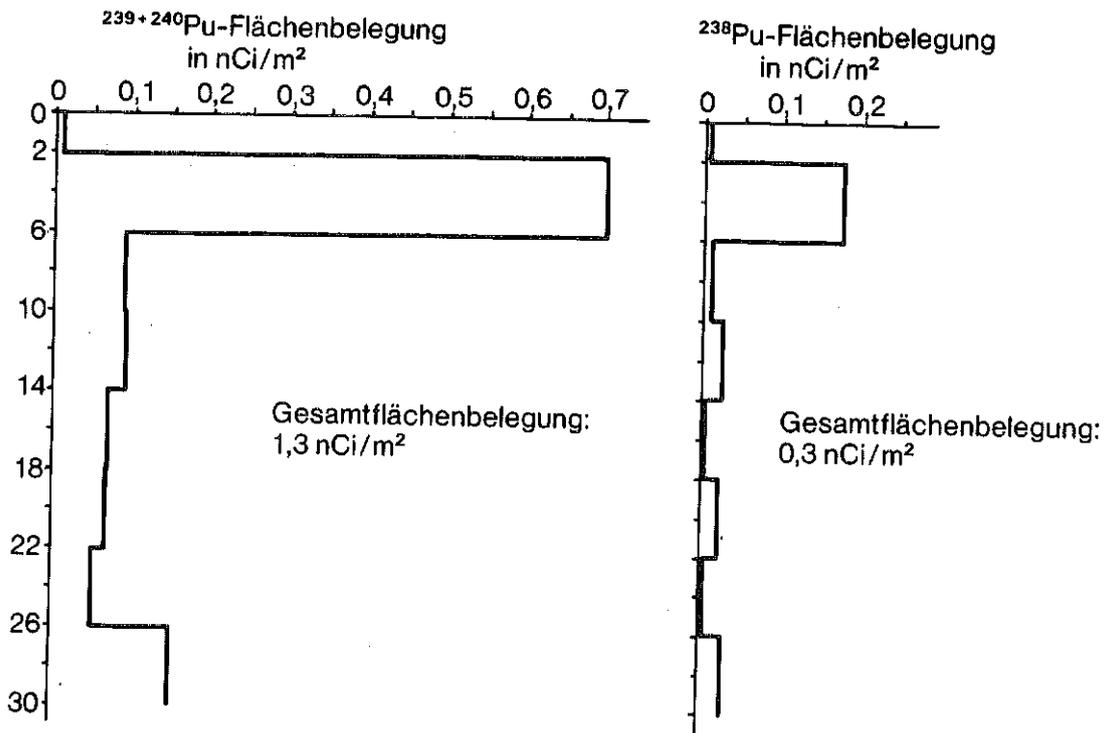


Abb. 41:  $^{239+240}\text{Pu}$ - und  $^{238}\text{Pu}$ -Flächenbelegung in einer Bodenprobe vom Hauptbeaufschlagungsgebiet durch die Abluftfahne der WAK, 400m nach NNO vom WAK-Kamin

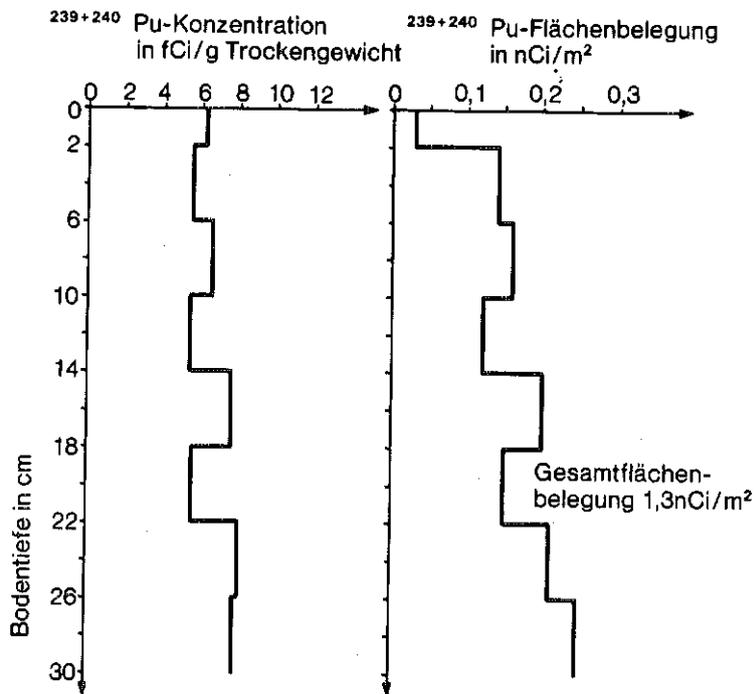


Abb. 42  $^{239+240}\text{Pu}$ -Konzentration und Flächenbelegung im Boden 10km südwestlich von der WAK (Minimum der Häufigkeit der Windrichtungsverteilung)

#### 7.4 Die Plutoniumkontamination von Wildtieren

Um das Ausmaß der Plutoniumkontamination von Tieren aus der Umgebung der WAK zu studieren, wurden Organe von Damwild und Organe von Kaninchen auf Plutonium analysiert. In der Umgebung des KFK ist Damwild heimisch. Bei Verkehrsunfällen werden einzelne Tiere getötet. Organe dieser Tiere wurden dem Verfasser vom für diesen Raum verantwortlichen Förster zur Verfügung gestellt. Die Organe wurden nach 6.6.1 analysiert. Die Ergebnisse werden in Tab. 72 wiedergegeben.

Die höchsten Werte wurden in der Leber und in den Nieren gefunden. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit [62], wonach Schwermetalle hauptsächlich in Leber, Nieren (und Knochen) abgelagert werden. Die Untersuchung der Gonaden wurde durchgeführt, da nach [111] Kontaminationen der Gonaden mit Plutonium, Americium und Uran gefunden wurden, die mit zu den höchsten Kontaminationen im Körper der Rinder gehörten. Diese Beobachtung konnte durch die Analyse der Gonaden eines Damhirsches nicht bestätigt werden.

Um die Verteilung von Plutonium in verschiedenen Organen von Kaninchen zu messen, wurden im Gelände des KFK 10 Kaninchen geschossen und die einzelnen Organe entnommen. Die erhaltenen Gesamtproben wurden nach 6.6.1 analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 73 wiedergegeben. Die höchsten Werte wurden in den Oberschenkelknochen und im Rückgrat gefunden. Die Leber- und Nierenwerte gehören zwar zu den hohen Ergebnissen, aber die Plutoniumkontamination in Herz und Milz ist noch höher. Überraschend ist der niedrige Lungenwert. Vergleichswerte für Plutoniumkonzentrationen im Gewebe von Hirschen und Kaninchen aus Gebieten, die ausschließlich durch den globalen Kernwaffen-Fallout kontaminiert sind, sind dem Verfasser nicht bekannt. Für die Plutoniumkontamination von Rentierleber wird in [116] ein Kontaminationsbereich von 2 - 20 fCi/g frisch angegeben.

Tab. 72: Die  $^{239+240}\text{Pu}$ -Konzentrationen in Organen von Damwild

Probe Geschlecht / Organ	Probengewicht in g		$^{239+240}\text{Pu}$ -Konzentration in fCi/g frisch
	verascht	frisch	
männlich / Nieren	1,7	132	2,3
männlich / Herz	3,6	352	0,22
männlich / Milz	2,2	398	0,29
männlich / Leber	1,5	121	15,8
männlich / Gonaden	1,3	119	0,16
weiblich / Nieren	1,3	113	0,62

**Tab. 73:**  $^{239+240}\text{Pu}$ -Konzentrationen in verschiedenen Organen von Kaninchen vom Gelände in und um das Kernforschungszentrum Karlsruhe.  
**Probenahme:** Herbst 1977, die Organe von 10 Tieren wurden gemeinsam analysiert

Organ	Probengewicht in g frisch	$^{239}\text{Pu}$ -Konzentration in fCi/g frisch
Herz	47	1,8
Lunge	95	≤0,4
Nieren	100	1,7
Milz	103	1,8
Leber	461	0,92
Fleisch	1279	0,40
Haut	1250	0,26
Oberschenkelknochen	198	4,2
Rückgrat	1150	3,8
Magen + Inhalt	711	0,44
Darm + Inhalt	2665	0,66

### 7.5 Die Plutoniumkonzentration in Sedimenten des Altrheins, in Flußmuscheln und im Rheinwasser

Das Abwasser des KfK und der WAK wird nach Dekontamination im Klärwerk in einen ehemaligen Seitenarm des Rheines, den sogenannten Altrhein, abgegeben. Nach etwa 22 km mündet er in den Rhein. Auf dieser Strecke lagern sich die Radionuklide in den Sedimenten des Altrheines ab. Monatliche Mischproben des Abwassers aus dem KfK werden auf Plutonium analysiert. Aus der Abwassermenge und der Plutoniumkonzentration wird die emittierte Plutoniumaktivität berechnet. In Abb. 43 sind die Plutoniumemissionsraten angegeben. Der jährliche Abwasserausstoß beträgt etwa  $5 \cdot 10^5 \text{ m}^3$  [54,100,101].

Sedimentproben wurden 10 m, 20 m, 50 m, 100 m, 200 m, 500 m, 1 km und 2 km unterhalb der Abwassereinleitung und eine Probe als Untergrundwert des Kernwaffen-Fallouts oberhalb der Einleitung entnommen. Die Sedimente wurden nach 6.6.1 auf Plutonium analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 44 wiedergegeben. 10 m unterhalb der Einleitung liegt die Plutoniumkontamination beim 10fachen Wert des Fallout-Untergrundes, das ist etwa 1/10 des Gehaltes dieser Sedimente an natürlichen  $^{226}\text{Ra}$ . 20 m nach der Einleitung ist sie wesentlich abgesunken, bleibt aber bis 2 km um den Faktor 2 bis 4 über dem Fallout-Untergrund.

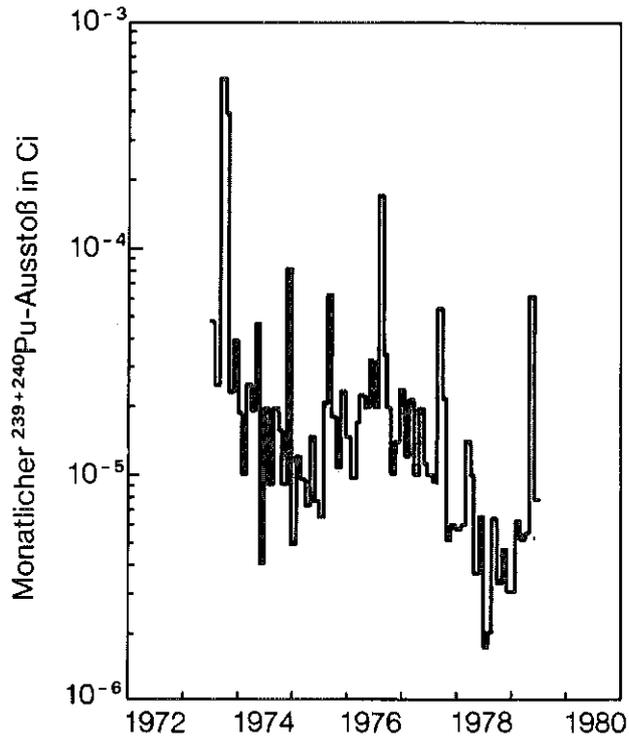


Abb. 43: Monatliche  $^{239+240}\text{Pu}$ -Emission mit Abwässern aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe

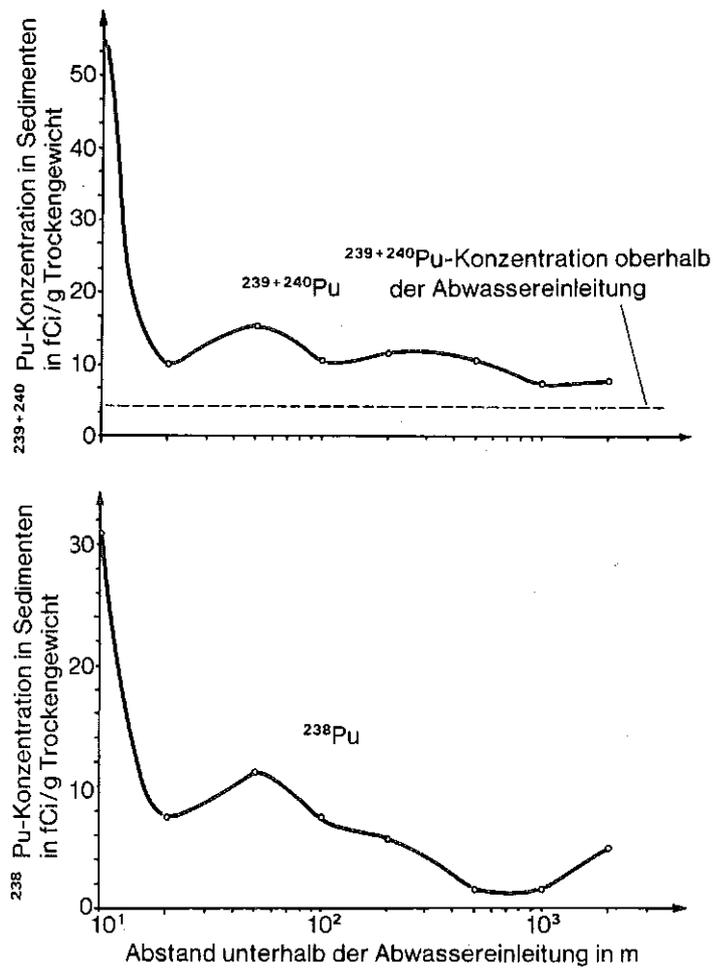


Abb. 44: Das Längsprofil der Plutoniumkontamination der Sedimente des Ahrhine

Unterhalb der Einleitung der Abwässer des KfK wurden über mehrere Jahre vierteljährlich Sedimentproben entommen. Sie wurden nach [21] und 6.6.1 auf Plutonium analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 45 wiedergegeben. Es kann festgestellt werden, daß an der Stelle der Probenahme keine monotone Zunahme der Plutoniumkontamination erfolgt, sondern die Werte nach oben und unten schwanken. Dies bedeutet, daß am Ort der Probenahme nicht nur Sedimentation, sondern auch Resuspension mit nachfolgendem Abtransport des Plutoniums von Bedeutung ist [54,100,101].

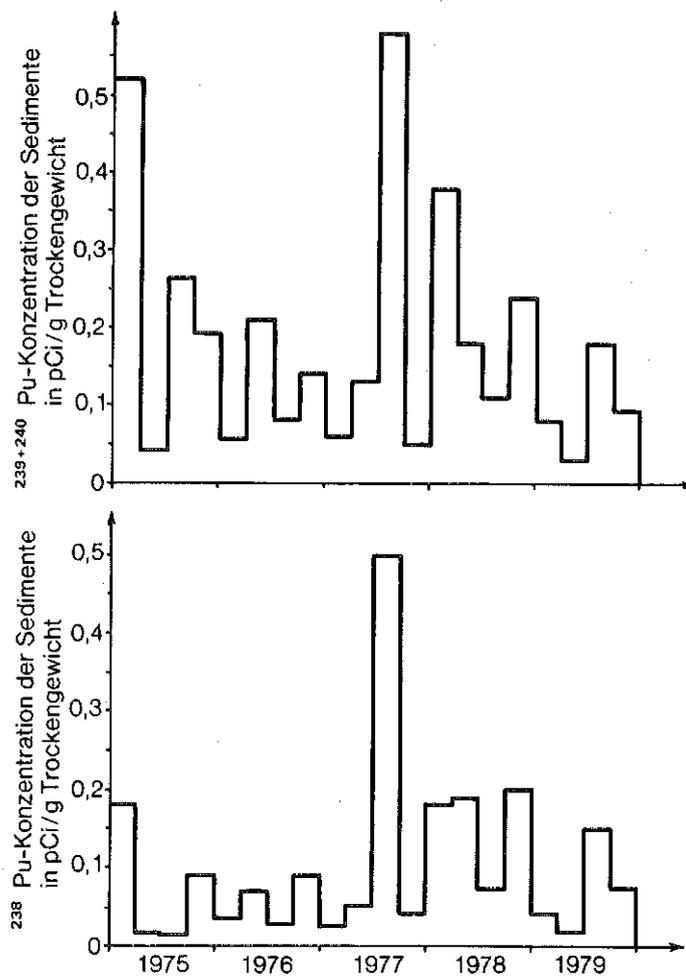


Abb. 45: Plutoniumkonzentration in Sedimenten des Altrheins unterhalb der Abwassereinleitung

In [114] wird angegeben, daß sowohl Muschelfleisch als auch Muschelschalen Plutonium aus dem Wasser konzentrieren. Werte für die biologischen Akkumulationsfaktoren von 300 bis 600 werden angegeben. Der biologische Akkumulationsfaktor ist definiert als pCi/kg Lebewesen zu pCi/kg Wasser. Daher sollte

geprüft werden, ob dies auch Flußmuscheln des Altrheines bewirken. An einer Stelle des Altrheins, die nicht mit den Abwässern des KfK in Berührung kommt, wurden eine Wasserprobe von 50 l und Muscheln gesammelt. Neben den lebendigen Muscheln wurden auch die Schalen toter Muscheln aus dem Altrhein entnommen. Alle Proben wurden auf Plutonium analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab.74 wiedergegeben. Aus den angegebenen Konzentrationen können 260 als biologischer Akkumulationsfaktor für Muschelfleisch und 15.000 und 25.000 für Muschelschalen von toten und lebendigen Tieren angegeben werden. Dies bedeutet, daß die untersuchten Muschelschalen die höchste biologische Akkumulation von Plutonium aufweisen, die bisher bekannt ist. Eigenschaften eines Bioindikators erfüllen die Muschelschalen in vorzüglicher Weise.

**Tab. 74:**  $^{239+240}\text{Pu}$  im Altrheinwasser und in verschiedenen Muschelproben

Probematerial	$^{239+240}\text{Pu}$ -Konzentration
Flußwasser	0,9 fCi/l
Muschelfleisch	0,23 pCi/kg frisch
Muschelschalen (von lebenden Muscheln)	$23 \pm 6$ pCi/kg frisch
Muschelschalen (von toten Muscheln)	$13 \pm 3$ pCi/kg frisch

## 8. LITERATUR

- [1] "Allgemeine Berechnungsgrundlagen für die Strahlenexposition bei radioaktiven Ableitungen mit der Abluft oder in Oberflächengewässern" Gemeinsames Ministerialblatt, G 3191AX, Ausgabe A, Seite 369, Der Bundesminister des Inneren, Bonn, den 15.8.1979
- [2] P.B. Dunaway, M.G. White (Ed), "The Dynamics of Plutonium in Desert Environments", USAEC, Nevada Operation Office, Las Vegas, Nevada, (USA), (1974)
- [3] W.A. Brooksbank, et al. "A preliminary survey of radioactive constituents in rainwater at ORNL" USAEC Report, Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, Tenn. (USA), ORNL-816 (1950)
- [4] K.Z. Morgan, "Health Physics division quarterly progress report for period ending January 20, 1951" USAEC Report, Oak Ridge National Laboratories, Oak Ridge, Tenn. (USA), ORNL-968 (1951)
- [5] A.O. Dodd, "A Survey of some Los Alamos County Canyons for Radioactive Contamination, Spring 1953 to Spring 1955", Los Alamos Scientific Laboratories, Los Alamos, New Mexico (USA), LAMS-2038 (1956)
- [6] J. Kooi, U. Hollstein, M. Schlechter, "An improved method for the determination of tracer quantities of plutonium in water" Peaceful Uses of Atomic Energy, A/CONF.15/P/550, 565-572 (1958)
- [7] E.L. Geiger, "Radioassay of uranium and plutonium in vegetation, soil and water", Health Phys. 1, 405-8 (1959)
- [8] A. Walton, R.E. Fried, "Studies of nuclear debris in precipitation (Summary Report)", New York Operations Office, US Energy, Research and Development Administration, New York (USA), NYO-9530 (1961)
- [9] F. Ludwig, "Nachweis und Bestimmung von Plutonium-239 in Pflanzen", Atompraxis, 8, 57-58, (1962)
- [10] J. Scheidhauer, et al., "Separation du plutonium et mesure de sa concentration dans les eaux naturelles", Commissariat à l'Énergie Atomique, Paris (Frankreich), CEA-2354 (1963)
- [11] V.F. Pomytkin et al., "A chromatographic method of determining uranium and plutonium in the air", Gigena i Sanit., No. 3, 65-6 (1965)
- [12] H. Levine, A. Lamanna, "Radiochemical determination of plutonium-239 in low-level environmental samples by electrodeposition", Health Physics, Vol. 11, 117-125 (1965)
- [13] W.B. Silker, "The radiochemical determination of plutonium in soil", Battelle-Northwest Lab., Richland, Washington (USA), BNWL-36, p.3.37 (1965)

- [14] J. Ballada, "Determination analytique du plutonium dans l'environnement", Commissariat a l'Energie Atomique, Paris (Frankreich), CEA-R 3220, (1967)
- [15] M.C. de Bortoli, "Radiochemical determination of plutonium in soil and other environmental samples", Anal. Chem., 39, No. 3, 375-7 (1967)
- [16] S. Suzuki, J. Shirahashi, K. Nagasawa, "Determination of picocurie amounts of plutonium", Quick Methods for Radiochemical Analysis, Technical Reports Series No. 95, 35-36, International Atomic Energy Agency, Wien (Österreich), IAEA (1969)
- [17] E.K. Markussen, "Radiochemical procedures for the determination of plutonium in environmental samples", Atomenergiekommissionen, Forogsinstitut, Risø (Dänemark), RISØ-M-1242, (1970)
- [18] B. Shleien, J.A. Cochran, P.J. Magno, "Strontium and plutonium isotopes in ground level air October 1963 - March 1969", Radiological Health Data and Reports, Ed. by Environmental Protection Agency, Washington D.C. (USA), March 1970, 129-134, (1970)
- [19] N.Y. Chu, "Plutonium determination in soil by leaching and ion-exchange separation", Anal. Chem., Vol. 43, No. 3, 449-452, (1971)
- [20] M. Sakanoue et al., "The determination of plutonium in environmental samples", International Atomic Energy Agency, Wien (Österreich), STI/PUB-289, CONF-710705, 171-81, (1971)
- [21] H. Schüttelkopf, "Determination of plutonium in environmental surveillance samples", International Atomic Energy Agency, Wien, (Österreich), STI/PUB-289, CONF-710705, 183-97, (1971)
- [22] K.M. Wong, "Radiochemical determination of plutonium in sea water, sediments, and marine organism", Anal. Chim. Acta, 56: No. 3, 355-64 (1971)
- [23] N.A. Talvitie, "Radiochemical determination of plutonium in environmental and biological samples by ion exchange", Anal. Chem.; 43: No. 13, 1827-30 (1971)
- [24] C.T. Bishop et al., "Comparison of a leaching method and a fusion method for the determination of plutonium-238 in soil", Los Alamos Scientific Laboratories, Los Alamos, New Mexico (USA), LA-4756, 63-71 (1971)
- [25] F.E. Butler et al., "Sampling and analysis of soils for plutonium", Los Alamos Scientific Laboratories, Los Alamos, New Mexico (USA), LA-4756, 47-50, (1971)
- [26] G.E. Bentley et al., "Separation and analysis of plutonium in soil", Los Alamos Scientific Laboratories, Los Alamos, New Mexico (USA), LA-4756, 59-61, (1971)
- [27] J.P. Ghysels, "Determination of plutonium in the environment by extraction and alpha counting with a liquid scintillation", Atomwirtschaft, Atomtech., 17: No. 2, 83-4 (1972)

- [28] N.W. Golchert, J. Sedlet, "Radiochemical determination of plutonium in environmental water samples". Radiochem. Radioanal. Lett.; 12: No. 4-5, 215-221 (1972)
- [29] L.I. Gedeonov et al., "Radiochemical method of determination of uranium, neptunium, plutonium, transplutonium, and rare earth elements in samples of aerosols, radioactive fallout, and soil", Atomic Energy Commission, Washington D.C. (USA), AEC-tr-7566 (1973)
- [30] B.L. Hampson, D. Tennant, "Simultaneous determination of actinide nuclides in environmental materials by solvent extraction and alpha spectrometry", Analyst., Vol. 98, 873-885 (1973)
- [31] W.J. Mc Dowell, D.T. Farrar, M.R. Billings, "Plutonium and uranium determination in environmental samples: Combined solvent extraction-liquid scintillation method", Talanta, Vol. 21, 1231-1245 (1974)
- [32] H.D. Livingstone, D.R. Mann, V.T. Bowen, "Analytical procedures for transuranic elements in sea water and marine sediments", Chicago Operations Office, Atomic Energy Commission, Chicago, Illinois (USA), COO-3563-27 (1974)
- [33] C.W. Thomas, "Procedure for measuring uranium, thorium, radium, plutonium, and americium in soil samples", Battelle Northwest Lab., Richland, Washington (USA), BNWL-1950, Pt2, 153-154 (1974)
- [34] C.W. Sill, K.W. Puphal, F.D. Hindmann, "Simultaneous determination of alpha-emitting nuclides of radium through californium in soil", Anal. Chem., Vol. 46, No. 12, 1725-1737 (1974)
- [35] Regulatory Guide 4.5 der USAEC, "Measurement of radionuclides in the environment. Sampling and analysis of plutonium in soil", New York Operations Office, US Energy, Research and Development Administration, New York (USA), (1974)
- [36] S.A. Reynolds, T.G. Scott, "Determination of plutonium in environmental samples. I. Development of methods. II. Procedures." Radiochem. Radioanal. Lett., 23: No. 4, 269-281 (1975)
- [37] R.A. Wessmann, K.D. Lee, B.U. Curry, L. Leventhal, "Sequential analysis of  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ , and  $^{244}\text{Cm}$  in environmental matrices", Trans. Am. Nucl. Soc., 22: 99-100 (1975)
- [38] H.R. Mc Lendon, "Soil monitoring for plutonium at the Savannah River Plant", Health Physics, Vol. 28, 347-354 (1975)
- [39] W.H. Adams, et al., "Studies of plutonium, americium, and uranium in environmental matrices", Los Alamos Scientific Laboratories, Los Alamos, New Mexico (USA), LA-5661, (1975)

- [40] J.W.T. Meadows et al., "Procedure for plutonium analysis of large (100 g) soil and sediment samples", Technical Reports Series No. 169, 89-90, International Atomic Energy Agency, Wien (Österreich), (1975)
- [41] A. Aarkrog, "Radiochemical determination of plutonium in marine samples by ion exchange and solvent extraction", Technical Reports Series No. 169, 91-96, International Atomic Energy Agency, Wien (Österreich), (1975)
- [42] D.C. Hoffman, F.O. Lawrence, "HDEHP separation of plutonium from soil debris", Los Alamos Scientific Laboratories, Los Alamos, New Mexico (USA), LA-1721 (1975)
- [43] R.A. Wood, et al., "The determination of  $^{238}\text{Pu}$  and  $^{242}\text{Cm}$  in aqueous soil extracts", University of California, Los Angeles, California (USA), UCLA-12-1047 (1976)
- [44] J.C. Veselsky, "The determination of plutonium in environmental samples by extraction with tridodecylamine", Int. J. Appl. Radiation and Isotopes, Vol. 27, 499-506, (1976)
- [45] C.W. Sill, "Some problems in measuring plutonium in the environment", Health Physics, Vol. 29, No. 4, 619-626 (1975)
- [46] C. Keller, I.B. de Alleluia, "Plutonium und andere schwere Radioelemente in der Natur", Chemiker-Zeitung, 103. Jahrgang Nr. 4, Seite 139, (1979)
- [47] J.H. Reynolds, "Isotopic Composition of Primordial Xenon", Phys.Rev.Letters 4, p. 351, (1960)
- [48] D.C. Hoffman, F.O. Lawrence, V.L. Mewherter, F.M. Rourke, "Detection of Plutonium-244 in Nature", Nature, 234, p.132 (1971)
- [49] C. Keller, "The Chemistry of the Transuranium Elements", Verlag Chemie, Weinheim (1971)
- [50] H.O. Haug, "Calculations and Compilations of Composition, Radioactivity, Thermal Power, Gamma and Neutron Release Rates of Fission Products and Actinides of Spent Power Reactor Fuels and their Reprocessing Wastes", Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-1945 (1974)
- [51] "Sources and Effects of Ionizing Radiation", United Nations Scientific Committee on Effects of Atomic Radiation, 1977 Report to the General Assembly, United Nations, New York (1977)
- [52] M.C. de Bortoli, P. Gaglione "SNAP Plutonium-238 Fallout at ISPRA, Italy", Health Physics, Vol. 16, pp. 197-204 (1969)

- [53] H. Hötzl, R. Winkler, "Überwachung der Emission von  $\alpha$ -Strahlern mit der Kaminabluft von Kernkraftwerken", 3. Fachgespräch: Überwachung der Umweltradioaktivität, Bundesforschungsanstalt für Ernährung, Karlsruhe 3.-4. April 1979
- [54] H.Kiefer, W.Koelzer, L.A.König (Redaktion), "Jahresbericht der Hauptabteilung Sicherheit", Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 2939 (1980)
- [55] M. Wilhelmi, "Literaturstudie über die Verbreitungsmechanismen von freigesetztem Plutonium", Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 1974 (1974)
- [56] E.P. Hardy, P.W. Krey, H.L. Volchok "Global Inventory and Distribution of Fallout Plutonium", Nature, Vol.241 (1973)
- [57] E.P. Hardy, "Health and Safety Laboratory, Environmental quarterly, October 1, 1977," Energy Research & Development Administration, New York, N.Y. 10014, HASL-328 and HASL-328, Appendix (1978)
- [58] B.G. Bennett, "Transuranic element pathways to man", pp. 367-381 in Transuranium Nuclides in the Environment. IAEA publication STI/PUB/410, Vienna (1976)
- [59] B.G. Bennett, "Environmental pathways of transuranic elements", pp. 131-154 in Plutonium and other transuranium elements, U.S. Atomic Energy Commission report WASH-1359 (1974)
- [60] B.G. Bennett, "Fallout  $^{239+240}\text{Pu}$  in diet. 1974 results", Health and Safety Laboratory environmental quarterly report, HASL-306, New York (1976)
- [61] B.G. Bennett, "Fallout  $^{239}\text{Pu}$  dose to man", p. I-42-I-63 in Health and Safety Laboratory fallout program quarterly summary report HASL-278, New York (1974)
- [62] "Report of Committee II on Permissible Dose for Internal Radiation", Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, ICRP Publication 2, Pergamon Press, Oxford-London-Edinburgh (1959)
- [63] D. Bachner, W. Müller "Strahlenexposition und Strahlenrisiko durch Inhalation oder Ingestion von Aktiniden", Gesellschaft für Reaktorsicherheit mbH, Glockengasse 2, 5000 Köln 1, GRS-1, (1977)
- [64] "Inhalation Risks from Radioactive Contaminants" Technical Report Series No. 142, International Atomic Energy Agency, Vienna (1973)
- [65] "The Metabolism of Compounds of Plutonium and other Actinides", A Report by a Task Group of Committee 2 of the International Commission on Radiological Protection, ICRP Publication 19, Pergamon Press, Oxford-New York-Toronto (1972)

- [66] "Deposition and Retention Models for Internal Dosimetry of the Human Respiratory Tract", Task Group on Lung Dynamics, Health Physics, Vol.12, pp. 173-207 (1966)
- [67] L.A. König, H. Schieferdecker, "Assessment of Uranium and Plutonium Body Burdens", Atomic Energy Review, Vol.12, No.2 pp. 343-417, International Atomic Energy Agency, Vienna (1974)
- [68] T.T. Mercer, "The Deposition Model of the Task Group on Lung Dynamics: A Comparison with Recent Experimental Data", Health Physics, Vol. 29, pp. 673-680 (1975)
- [69] "Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung), Bundesgesetzblatt Z 1997 A, Nr. 125, Seite 2905, Bonn am 20.10.1976
- [70] J.W. Healy, "The Origin of Current Standards", Health Physics, Vol. 29, pp. 489-494 (1975)
- [71] B.J. Stover, W.S.S. Jee, "Radiobiology of Plutonium", The J.W. Press, Department of Anatomy, University of Utah/Salt Lake City, Utah, USA, (1972)
- [72] "ICRP Publication 26", Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, Pergamon Press, Oxford-New York-Frankfurt (1977)
- [73] J.M. Cleveland; "The Chemistry of Plutonium", Gordon and Breach Science Publishers, New York, London, Paris, (1975)
- [74] M.S. Milyukowa, et al. "The Analytical Chemistry of Plutonium", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, Distributed by: Oldbourne Press, 1-5 Portpool Lane, London E.C.1 (1967)
- [75] F. Scheffer, P. Schachtschabel, "Lehrbuch der Bodenkunde", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1966)
- [76] F.L. Moore, "Liquid-Liquid Extraction with High-molecular Weight Amines", National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series, NAS-NS 3101, available from the Office of Technical Services, Department of Commerce, Washington 25, D.C. (Dec. 1960)
- [77] J.E. Grindler, "The Radiochemistry of Uranium", National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series, NAS-NS 3050, available as [76] (March 1962)
- [78] B.N. Laskorin et al., "Basic Principles in the Extraction of Uranium by Phosphine Oxide", Soviet Atomic Energy, Vol. 28, No. 1, p. 491 (Jan. 1970)
- [79] J.C. White and W.J. Ross, "Separations by Solvent Extraction with Tri-n-octylphosphine Oxide", National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series, NAS-NS 3102, available as [76] (Feb. 1961)

- [80] B. Martin, D.W. Ockenden, J.K. Foreman, "The Solvent Extraction of Plutonium and Americium by Tri-n-Octylphosphine Oxide", *J. Inorg.Nucl.Chem.*, Vol.21, pp.96-107 (1961)
- [81] E.S. Levchenko, Yu.V. Piven, A.V. Kirsanov, "Alkylation of Phosphorous Diiodide", *Zhurnal Obshchei Khimii*, Vol. 30, No. 6, 1976-1981 (June 1960)
- [82] N.G. Feshchenko, T.I. Alekseeva, "Metody polucheniya khimicheshikh reaktivov i preparatov", *Moskva* 19, 111-113, (1969)
- [83] H.W. Kirby, "The Radiochemistry of Radium", National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series, NAS-NS 3057, available as [76] (Dec. 1964)
- [84] P.E. Figgings, "The Radiochemistry of Polonium", National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series, NAS-NS 3037, available as [76] (Jan. 1961)
- [85] W.M. Gibson, "The Radiochemistry of Lead", National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series, NAS-NS 3040, available as [76] (August 1961)
- [86] P.C. Stevenson, W.E. Nervik, "The Radiochemistry of the Rare Earths, Scandium, Yttrium and Actinium", National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series, NAS-NS 3020, available as [76] (Feb. 1961)
- [87] R.F. Mitchell, "Electrodeposition of Actinide Elements at Tracer Concentrations", *Analytical Chemistry*, Vol. 32, No. 3, p. 326 (1960)
- [88] J.H. Harley (Ed.), "Manual of Standard Procedures", NYO-4700 (2nd Ed.), Health and Safety Laboratory, U.S. Atomic Energy Commission, 376 Hudson Street, New York, N.Y. 10014 (1967)
- [89] N.A. Talvitie, "Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometry Determination", *Anal. Chem.*; Vol. 44, No. 2, 280 (February 1977)
- [90] H. Schieferdecker, "Bestimmung von Radionukliden im biologischen Material", *KFK 810, Kernforschungszentrum Karlsruhe* (Nov. 1968)
- [91] I.K. Kressin, "Electrodeposition of Plutonium and Americium for High Resolution  $\alpha$ -Spectrometry", *Analytical Chemistry*, Vol. 49, No. 6, 842 (May 1977)
- [92] K.W. Puphal and D.R. Olsen, "Electrodeposition of Alpha-Emitting Nuclides from a Mixed Oxalate-Chloride Electrolyte", *Analytical Chemistry*, Vol. 44, No. 2, 284 (February 1972)
- [93] J.W. Morgan, "Electrodeposition of Thorium, Uranium and Neptunium from Ammonium Sulphate Solutions", *Radiochimica Acta*, Band 15, Heft 4, 190 (1971)
- [94] G.N. Yakovlev et al., "Production of Thin Layers of Plutonium, Americium, and Curium by Electrodeposition", *Soviet Research on the Lanthanide and Actinide Elements 1949 - 1957, Part II*

- [95] T.H. Handley, J.H. Cooper, "Quantitative Electrodeposition of Actinides from Dimethylsulfoxide", *Analytical Chemistry*, Vol. 41, No. 2, 381 (February 1969)
- [96] S. Prakash et al., "Preparation of Actinide Targets by Electrodeposition on Aluminium", *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 22, 128 (1971)
- [97] I. Reformatzkaya, "The Application of Layers of Th, U, Np, and Pu on Instrument Parts by the Method of Electrolytic Deposition", *Radiokhimiya*, Vol. 13, No. 1, 89 (January-February 1971)
- [98] T. Hashimoto, "Electrodeposition of Americium and Observation of the Surface by Means of Alpha Particle Tracks on a Cellulose Nitrate Film", *Journal of Radioanalytical Chemistry*, Vol. 9, 251 (1971)
- [99] A.G. Samartseva, "Electrolytic Isolation of Small Amounts of Uranium, Neptunium, Plutonium, and Americium", *Atomnaya Energiya*, Vol. 9, No. 4, 324 (April 1960)
- [100] H. Schüttelkopf, "Environmental Surveillance for Plutonium at the Karlsruhe Nuclear Research Center from 1973 to 1975", IAEA-SM-199/25, International Atomic Energy Agency, Vienna, 461 (1976)
- [101] H. Schüttelkopf, "Environmental Surveillance for Plutonium at the Karlsruhe Nuclear Research Center from 1969 until 1973", IAEA-SM-180/31, International Atomic Energy Agency, Vienna, 327 (1971)
- [102] O. Frindik, persönliche Mitteilung
- [103] I.M. Korenman, "Analytical Chemistry of Thallium", Oldbourne Press, 1-5 Portpool Lane, London, E.C.I. (1963)
- [104] E.K. Hyde, "The Radiochemistry of Thorium", National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series, NAS-NS 3004, available as [76] (Jan. 1960)
- [105] G. Friedlander, J.W. Kennedy, J.M. Miller, "Nuclear and Radiochemistry", 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York-London-Sydney (1964)
- [106] H.W. Kirby, "The Radiochemistry of Protactinium", National Academy of Sciences, National Research Council, Nuclear Science Series, NAS-NS 3016, available as [76] (Dec. 1959)
- [107] I.M. Kolthoff, P.J. Elving, "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 9, Interscience Publishers, London-New York (1963)

- [108] K. Vogt, "Atmosphärische Ausbreitung und Ablagerung radioaktiver Stoffe", Fachtagung Radioökologie, 2.-3. Oktober 1979, Bonn, Deutsches Atomforum e.V.
- [109] H. Kiefer, W. Koelzer (Herausgeber), Jahresbericht 1978 der Abteilung Sicherheit, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 2775 (April 1979)
- [110] P. Thomas, W. Hübschmann, L.A. König, H. Schüttelkopf, S. Vogt, M. Winter, "Experimental Determination of the Atmospheric Dispersion Parameters over Rough Terrain, Part 1, Measurements at the Karlsruhe Nuclear Research Centre", Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 2285 (Juli 1976)
- [111] E. Holm, R.B.R. Persson "Fallout Plutonium in Swedish Reindeer Lichens", Health Physics, Vol.29, pp.43-75 (1975)
- [112] E.P. Hardy, P.W. Krey, "Determining the Accumulated Deposit of Radionuclides by Soil Sampling and Analysis", LA-4756: Proc. of Environmental Plutonium Symposium, LASL 4.-5.8.1971, pp. 37-42
- [113] D.D. Smith, S.C. Black, "Actinide Concentrations in Tissues from Cattle Grazing near the Rocky Flats Plant", National Environmental Research Centre, USEPA Las Vegas, Nevada 89114, NERC-LV-539-36, (February 1975)
- [114] V.E. Noshkin "Ecological Aspects of Plutonium Dissemination in Aquatic Environments; What has Pu-Data to tell us about other Transuranics" NYO-2174-132, 11<sup>th</sup> Hanford Biology Symposium, 26-29 September 1971
- [115] "Limits for Intakes of Radionuclides by Workers", A report of Committee 2 of the International Commission on Radiological Protection, ICRP Publication 30, Part 1, Pergamon Press, Oxford-New York-Frankfurt (1979)
- [116] J.K. Miettinen, "Plutonium food chains", Proceedings of the 8. International Conference on Environmental Toxicology, Rochester, New York, USA (2 June 1975) M.W. Miller, J.N. Stannard (eds.) Ann Arbor Science Publishers Inc. (1976) p. 29-43

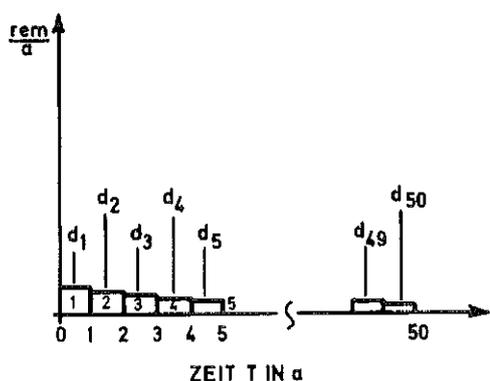
Anhang 1

Daß nach jährlicher Aufnahme der Aktivität A im T.ten Jahr die gleiche Dosis absorbiert wird wie innerhalb von T Jahren bei einmaliger Aufnahme von A am Anfang von T, wird anhand der unter angegebenen schematischen Abbildung erläutert.

Die einmalige Aufnahme von einer Aktivität A am Anfang der Zeit T führt in den folgenden T, z.B. T = 50 a, zu den Folgedosen  $d_i$  im i.ten Folgejahr. Die Gesamtdosis, die in T = 50 a absorbiert wird, ist die Summe der  $d_i$  von  $i = 1$  bis  $i = T = 50$  a.

Erfolgt in den nächsten Jahren jeweils die gleiche Aufnahme der Aktivität A, so wird jeweils um 1, 2 usw. Jahre verschoben, die Dosis  $d_i$  in den Folgejahren absorbiert. Nach Ablauf der T = 50 a sind die im 50.ten Jahr zu summierenden Dosisanteile gegeben als Summe der  $d_i$  für  $i = 1$  bis  $i = T = 50$ . Daraus ergibt sich, daß die in T = 50 a absorbierte Dosis bei einmaliger Aufnahme von A am Anfang von T gleich groß ist wie die im T.ten Jahr, dem 50.ten Jahr, absorbierte Dosis bei jährlicher Aufnahme von der Aktivität A.

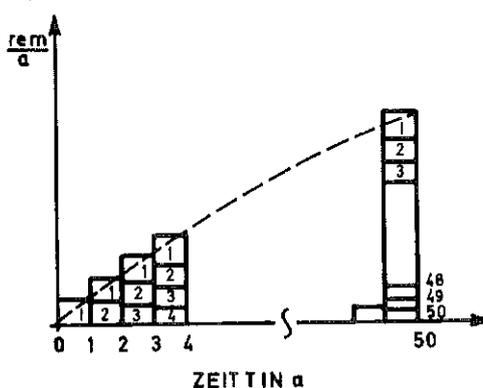
**EINMALIGE AUFNAHME**



ABSORBIERTE DOSIS NACH T = 50a NACH EINMALIGER AUFNAHME VON A  $C_i$  AM ANFANG VON T:

$$(DOSIS) 50. JAHR = \sum_{i=1}^{50} d_i$$

**KONTINUIERLICHE AUFNAHME**

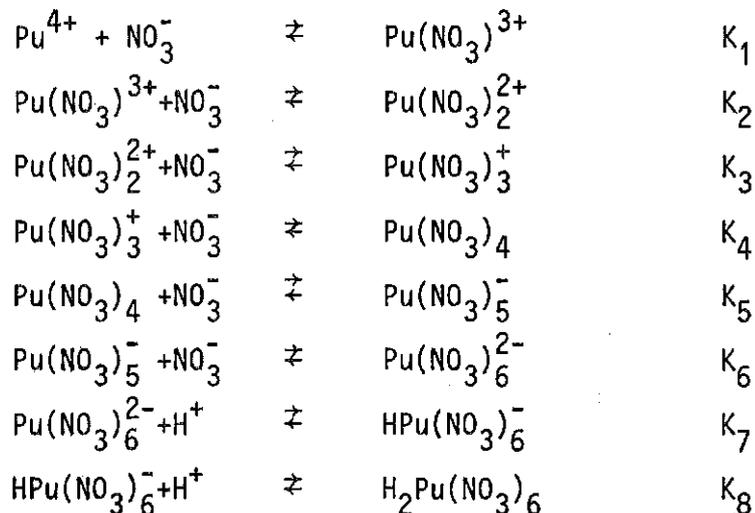


ABSORBIERTE DOSIS IM T.TEN BZW. 50. JAHR NACH JÄHRLICHER AUFNAHME VON A  $C_i$ :

$$(DOSIS) 50. JAHR = \sum_{i=1}^{50} d_i$$

Anhang 2

Erläuterung der Berechnung von  $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4]$  aus  $C_G$ , der Gesamtkonzentration von Plutonium in der wäßrigen Phase.



Für  $C_G$  gilt:

$$C_G = [\text{Pu}^{4+}] + [\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}] + \dots + [\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$$

Mit

$$[\text{Pu}^{4+}] = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}]}{[\text{NO}_3^-] \cdot K_1}$$

$$[\text{Pu}(\text{NO}_3)^{3+}] = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^{2+}]}{[\text{NO}_3^-] \cdot K_2}$$

$$[\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^{2+}] = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^+]}{[\text{NO}_3^-] \cdot K_3}$$

$$[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^+] = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4]}{[\text{NO}_3^-] \cdot K_4}$$

$$[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4] = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)_5^-]}{[\text{NO}_3^-] \cdot K_5}$$

$$[\text{Pu}(\text{NO}_3)_5^-] = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}]}{[\text{NO}_3^-] \cdot K_6}$$

$$[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}] = \frac{[\text{HPu}(\text{NO}_3)_6^-]}{[\text{H}^+] \cdot K_7}$$

$$[\text{HPu}(\text{NO}_3)_6^-] = \frac{[\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]}{[\text{H}^+] \cdot K_8}$$

wird errechnet:

$$[\text{Pu}^{4+}] = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4]}{[\text{NO}_3^-]^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

$$[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^{3+}] = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4]}{[\text{NO}_3^-]^3 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

$$[\text{Pu}(\text{NO}_3)_2^{2+}] = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4]}{[\text{NO}_3^-]^2 \cdot K_3 \cdot K_4}$$

$$[\text{Pu}(\text{NO}_3)_3^+] = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4]}{[\text{NO}_3^-] \cdot K_4}$$

$$[\text{Pu}(\text{NO}_3)_5^-] = [\text{NO}_3^-] \cdot K_5 \cdot [\text{Pu}(\text{NO}_3)_4]$$

$$[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}] = [\text{NO}_3^-]^2 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot [\text{Pu}(\text{NO}_3)_4]$$

$$[\text{HPu}(\text{NO}_3)_6^-] = [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+] \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot K_7 \cdot [\text{Pu}(\text{NO}_3)_4]$$

$$[\text{H}_2\text{Pu}(\text{NO}_3)_6] = [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot K_5 \cdot K_6 \cdot K_7 \cdot K_8 \cdot [\text{Pu}(\text{NO}_3)_4]$$

Damit erhält man  $C_G$ :

$$C_G = [Pu(NO_3)_4] \cdot \left\{ \frac{1}{[NO_3^-]^4 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} + \frac{1}{[NO_3^-]^3 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} + \right. \\ \left. + \frac{1}{[NO_3^-]^2 \cdot K_3 \cdot K_4} + \frac{1}{[NO_3^-] \cdot K_4} + 1 + K_5 [NO_3^-] + K_5 \cdot K_6 [NO_3^-]^2 + \right. \\ \left. + K_5 \cdot K_6 \cdot K_7 [NO_3^-]^2 \cdot [H^+] + K_5 \cdot K_6 \cdot K_7 \cdot K_8 \cdot [NO_3^-]^2 \cdot [H^+]^2 \right\}$$

Vereinfacht:

$$C_G = [Pu(NO_3)_4] \cdot B$$

Mit dieser Gleichung und Gleichung (25), Seite 51, gilt:

$$K_G = \frac{K_R \cdot K_E}{K_T^n \cdot B} = \frac{1}{[TOPO_{org}]^n} \cdot \frac{[Pu(NO_3)_4 \cdot (TOPO)_{n,org}]}{C_{G,aq}}$$

Dabei wurde  $[Pu(NO_3)_4]_{aq}$  ausgedrückt durch die Gesamtkonzentration von Plutonium in der wäßrigen Phase.

Mit der plausiblen Annahme, daß nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil von  $[Pu(NO_3)_4 \cdot (TOPO)_{n,org}]$  in der wäßrigen Phase verbleibt und ebenso nur ein kleiner Anteil der Nitratkomplexe in die organische Phase extrahiert wird, darf angesetzt werden, daß für die Plutoniumkonzentration in der organischen Phase,  $C_{org}$ , und in der wäßrigen Phase,  $C_{G,aq}$ , gilt mit der Masse M von Plutonium:

$$C_{org} = [Pu(NO_3)_4 \cdot (TOPO)_{n,org}] = \frac{M_{org}}{V_{org}}$$

$$C_{G,aq} = \frac{M_{G,aq}}{V_{aq}}$$

Da die Masse von Plutonium proportional zu seiner Aktivität A ist, gilt:

$$M_{\text{org}} = C \cdot A_{\text{org}}$$

$$M_{\text{G, aq}} = C \cdot A_{\text{aq}}$$

Damit erhält man für  $K_G$ :

$$K_G = \frac{1}{[\text{TOPO}_{\text{org}}]^n} \cdot \frac{A_{\text{org}}}{A_{\text{aq}}} \cdot \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}}$$

Für die gesamte Plutoniumaktivität  $A_G$  im Extraktionssystem gilt dann:

$$A_G = A_{\text{org}} + A_{\text{aq}}$$

Damit wird die Ergebnisgleichung (30), Seite 52, erhalten:

$$\frac{A_{\text{aq}}}{A_G} = \frac{1}{1 + K_G [\text{TOPO}_{\text{org}}]^n \cdot \frac{V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}}}}$$