

KfK 3502
Februar 1983
(1. Ex.)

**Entwicklung einer
Analysemethoden für die
Bestimmung von U-238, U-234,
Th-232, Th-230, Th-228,
Ra-228, Ra-226, Pb-210 und
Po-210 und ihre Anwendung auf
Umweltproben**

J. M. de Oliveira Godoy
Hauptabteilung Sicherheit

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Zentralbücherei

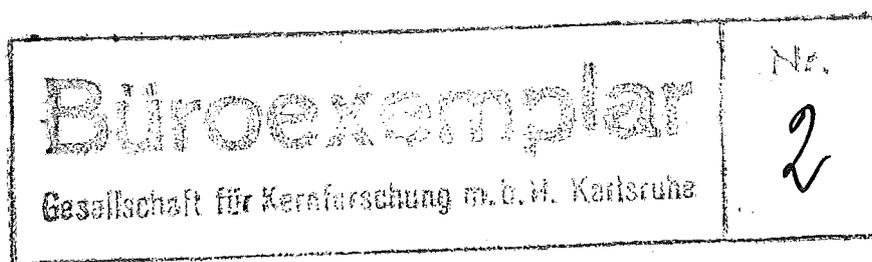
KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Hauptabteilung Sicherheit

KfK 3502

Entwicklung einer Analysenmethode für die Bestimmung
von U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228,
Ra-226, Pb-210 und Po-210 und ihre Anwendung auf
Umweltproben

José Marcus de Oliveira Godoy



Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Zentralbücherei

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Kurzfassung

Um einen Vergleich zwischen der Umweltbelastung durch kerntechnische Anlagen und der natürlichen Radioaktivität durchführen zu können, ist es notwendig, die langlebigen Radionuklide der U-238- und Th-232-Zerfallsreihe U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228, Ra-226, Pb-210 und Po-210 zu untersuchen. Mit den bisherigen Methoden war es notwendig, für jedes Element eine Probelösung herzustellen. In dieser Arbeit wird die Entwicklung einer schnellen Analysenmethode, die mit einer einzigen Probelösung die Abtrennung von U, Th, Ra, Pb und Po voneinander und gleichzeitig von der Matrix ermöglicht, beschrieben. Um ihre Anwendbarkeit zu überprüfen, wurde die Methode auf Boden-, Sediment-, Pflanzen-, Wasser-, Kohle- und Luftstaubfilterproben angewandt.

Die Nachweisgrenze mit der erreichten chemischen Ausbeute von ca. 70% lag bei 0,27 mBq/Probe für Th-232, Th-230, Th-228, U-238, U-234 und Po-210. Für das Pb-210 war die Nachweisgrenze 10 mBq/Probe. Wegen des Einflusses von Ra-226 bei der Ra-228-Messung und vice versa ist die Nachweisgrenze eine Funktion der Ra-226- bzw. Ra-228-Konzentration in der Probe. Die Nachweisgrenze für das reine Nuklid beträgt 0,9 mBq/Probe und 10 mBq/Probe für Ra-226 bzw. Ra-228.

Mit dieser Methode ist es möglich, 10 Proben/Woche zu analysieren. Da gleichzeitig 5 Elemente bestimmt werden, bedeutet das 50 Analysen/Woche.

Development of an Analytical Method for the Determination of U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228, Ra-226, Pb-210 and Po-210 and its Application on Environmental Samples.

Abstract

A comparison between the environmental impact by nuclear facilities with the burden suffered from natural radioactivity calls for studying the long-lived radionuclides of the U-238 and Th-232 decay series U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228, Ra-226, Pb-210 and Po-210. The methods previously used required preparation of a sample solution of every single element. This work describes the development of a fast method of analysis allowing to separate with one sample solution U, Th, Ra, Pb and Po both from each other and, at the same time, from the matrix. To test its applicability, the method was used with samples consisting of soil, sediments, plants, water, carbon and air dust filter.

The detection limit for the chemical yield attained of approx. 70% was 0.27 mBq per sample for Th-232, Th-230, Th-228, U-238, U-234 and Po-210. The detection limit for Pb-210 was 10 mBq per sample. On account of the influence by Ra-226 in the Ra-228 measurement and vice versa the detection limit is a function of the Ra-226 and Ra-228 concentrations, respectively, in the sample. The detection limits for the pure nuclides are 0.9 mBq per sample and 10 mBq per sample, respectively, for Ra-226 and Ra-228.

It is possible by this method to analyze 10 samples per week. Since five elements are assayed at the same time this means 50 analyses per week.

Zusammenfassung

Zu den natürlichen Radionukliden mit höchster Radiotoxizität gehören die langlebigen Radionuklide der Uran- und Thorium-Zerfallsreihe (U-238, U-234, Th-230, Ra-226, Pb-210, Po-210, Th-232, Ra-228 und Th-228). Diese Radionuklide sind in Spurenmengen fast überall zu finden; wobei die Durchschnittskonzentration im Boden ca. 37 mBq/g beträgt.

Die direkte Messung, wie durch γ -Spektrometrie oder Aktivierungsanalyse ist nur in manchen Fällen, z.B. mit Bodenproben, und für manche Radionuklide, z.B. für Ra-228, möglich. Daher ist die Abtrennung dieser Radionuklide von großen Probemengen für die folgende Messung in empfindlichen Meßanordnungen notwendig.

Die bisher publizierten Methoden waren entweder für die Analyse einzelner Elemente ausgedacht oder enthielten zeitaufwendige Analysenschritte. Die Entwicklung einer schnellen Analysenmethode, die die Abtrennung von U, Th, Pb, Po und Ra voneinander und gleichzeitig von der Matrix ermöglicht, wird in dieser Arbeit beschrieben.

Da die Konzentrationen in manchen Fällen unter dem Femtogramm/Gramm-Bereich liegen, ist eine quantitative Analyse ohne die Anwendung der Isotopenverdünnungsanalyse nicht möglich. Deshalb wurden U-232, Th-234 bzw. Th-228, stabiles Pb, Po-208 und stabiles Ba als Leit isotop für U, Th, Pb-210, Po-210 und Ra angewandt.

Wegen der Flüchtigkeit des Poloniums wurde für die Veraschung organischer Proben die Tieftemperaturveraschung mittels eines Veraschungsofens mit Sauerstoffplasma angewandt. Boden- und Sedimentproben wurden mit $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ und Königswasser aufgeschlossen. In beiden Fällen wurde die Temperatur unter 80°C gehalten.

Nach der Mineralisierung der Probe wird sie mit 0,75 M HBr ausgekocht. Da bei Boden- und Sedimentproben das Thorium im entstandenen unlöslichen CaF_2 eingeschlossen wird, wurde zur HBr-Lösung AlBr_3 zugesetzt. Durch Komplexbildung des vorhandenen F^- mit Al^{+3} wird eine Wiederauflösung der entstandenen unlöslichen Fluoride erreicht.

Zur Probenlösung wird Ascorbinsäure zugesetzt, um das Fe^{+3} zu reduzieren. Danach wird die Lösung über eine 10 cm Trioctylamin (TOA)/Kieselgur-Säule gebracht; die durchgelaufene Lösung wird auf eine 10 cm Tri-octylphosphinoxid (TOPO)/Di-äthylbenzol (DÄB)/Silicagel-Säule gegeben. Die TOA-Säule wird zweimal mit HBr+Ascorbinsäure gewaschen. Die Waschlösungen werden in der aufgefängenen Reihenfolge auf die TOPO-Säule gebracht. Diese wird zusätzlich mit 1 M HNO_3 gewaschen. Probe- und Waschlösungen werden in einem 1 l-Becherglas zusammen aufgefangen; das Ra wird mit $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{SO}_4$ mitgefällt. In der TOA-Säule sind Pb und Po und in der TOPO-Säule Th und U zu finden. Die wesentlichen Matrixelemente Na, K, Ca, Mg, Al und Fe und die Neben- bzw. Spurenelemente wie Mn, Ti, La oder Zr werden nicht oder kaum mitextrahiert.

Aus der TOA-Säule werden Pb mit 1 M HNO_3 und Po mit 10 M HNO_3 zurückextrahiert. Aus der TOPO-Säule werden Th mit 0,1 M H_2SO_4 und U mit 1 M NH_4F zurückgewonnen.

Das Pb-Meßpräparat wird durch Fällung von PbCrO_4 gewonnen; das Pb-210 wird durch das nachgebildete Bi-210 im Methan-Durchflußzähler gemessen.

Das Po-Eluat wird im Wasserbad eingedampft und das Po danach aus 0,5 M HCl-Lösung auf Ag-Plättchen abgeschieden. Auf diesem Plättchen wird das Po durch α -Spektrometrie gemessen.

Das Th wird nach Konzentrierung und Neutralisierung des Eluats mit 70 μg LaF_3 gefällt. Der unsichtbare Niederschlag wird mit

einem 0,1 μ -Membranfilter abfiltriert. Das Thorium wird alpha-spektrometrisch bestimmt.

Das Uran wird ähnlich wie das Thorium mit LaF_3 mitgefällt und für die Alphaspektrometrie montiert, nach der Verdampfung des NH_4F und Reduzierung von UO_2^{2+} zu U^{+4} .

Das $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{Ra})\text{SO}_4$ wird mit alkalischem AedTA aufgelöst und das $(\text{Ra}, \text{Ba})\text{SO}_4$ frei von möglichen Kontaminanten wie Ca oder Pb mit Essigsäure wiedergefällt. Wenn eine Ra-228-Messung gewünscht wird, wird eine zusätzliche Ba/Sr-Trennung, wegen des Sr-90 vom Kernwaffenfallout, mit BaCrO_4 gemacht. Für die Messung, die nach 3 Wochen erfolgt, wurde ein Methan-Durchflußzähler angewandt. In dieser Arbeit wurde demonstriert, daß die experimentelle Bestimmung von verschiedenen Konstanten für die richtige Auswertung von Ra-226 und Ra-228 notwendig ist. Diese Konstanten wurden für BaSO_4 - und BaCrO_4 -Meßpräparate ermittelt.

Die Dekontaminationsfaktoren gegenüber Ra, Pb, Po, U, Th, Bi, Sr und Cs wurden bestimmt. Mit Ausnahme von Th/U lagen alle Werte über 10^3 . Die Störung durch Th bei der Messung von U-238 und U-234 kann allerdings bei der Auswertung ohne großen Aufwand korrigiert werden.

Die Standardprobe IAEA S 13 wurde mehrfach auf U-238, U-234, Th-230, Ra-226, Pb-210 und Po-210 analysiert. Die ermittelten Werte stimmen mit dem Sollwert innerhalb der Meßfehler überein.

Die Nachweisgrenze mit der erreichten chemischen Ausbeute von ca. 70% lag bei 0,27 mBq/Probe für Th-232, Th-230, Th-228, U-238, U-234 und Po-210. Für das Pb-210 war die Nachweisgrenze 10 mBq/Probe. Wegen des Einflusses von Ra-226 in der Ra-228-Messung und vice versa ist die Nachweisgrenze eine Funktion der Ra-226- bzw. Ra-228-Konzentration in der Probe. Dieser Effekt ist allerdings beim Ra-228 viel intensiver als beim Ra-226. Die Nachweisgrenze für das reine

Nuklid beträgt 0,9 mBq/Probe und 10 mBq/Probe für Ra-226 bzw. Ra-228. Für Bodenproben können bis zu 3 g benutzt werden, während für Pflanzen ca. 50 g Trockensubstanz benutzt werden können.

Die hier entwickelte Methode wurde schließlich auf Boden-, Sediment-, Gras-, Kohle-, Feuerkammerasche-, Muschelfleisch-, Muschelschale-, Wasser- und Luftstaubfilterproben angewandt. Die Anwendbarkeit wurde demonstriert. Dabei wurde erkannt, daß für Proben mit hohem Schwefelgehalt, wie Kohle, eine getrennte Ra-Analyse notwendig ist, um die BaSO₄-Bildung zu vermeiden. Letzteres würde außer Ra auch das Th einschließen. Unterschiedlich hohe natürliche Aktivitätskonzentrationen wurden in Umweltproben gemessen. Sehr hohe Werte wurden teilweise gefunden in Proben aus dem Schwarzwald und dem Fichtelgebirge. Ein ausgefallen hoher Wert war der Uran-Gehalt im Muschelfleisch; das Essen von einem halben Pfund dieser Muscheln würde zu einer Verdoppelung der jährlichen Uranaufnahme führen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Aufgabenstellung	1
2. Übersicht über die langlebigen Radionuklide der Uran- und Thoriumreihe in der Umwelt und ihre Herkunft	4
2.1 Strahlungseigenschaften der langlebigen Radionuklide der Uran- und Thoriumreihe	4
2.2 Vorkommen der langlebigen Radionuklide der Uran- und Thoriumreihe	5
2.2.1 Uran	5
2.2.2 Thorium	5
2.2.3 Radium	7
2.2.4 Blei-210 und Polonium-210	8
2.3 Industrielle Freisetzungen von natürlicher Radioaktivität	10
2.3.1 Kohlekraftwerke	10
2.3.2 Phosphatindustrie	11
2.3.3 Uranindustrie	12
2.3.4 Weitere Quellen der Freisetzung natürlicher Radionuklide	13
3. Inkorporationsmodelle und Grundlagen der Berechnung der internen Strahlenbelastungen durch die langlebigen natürlichen Radionuklide sowie ihre maximal zulässigen Konzentrationen in Luft und Wasser	14
3.1 Inkorporation natürlicher Radionuklide	14
3.1.1 Inhalation	14
3.1.2 Ingestion	
3.2 Interne Exposition durch α - und β -Strahlung	20
3.2.1 Dosisberechnung	20
3.2.2 Beispiel der Berechnung der Folgeäquivalentdosis für die Lunge nach Inhalation von ^{226}RaO	23
3.2.3 Folgeäquivalentdosis für die Knochen nach Ingestion von ^{226}RaO	24
3.2.4 Maximal zulässige Konzentration in Luft und Wasser	24

	Seite
4. Meß- und Abtrennverfahren der einzelnen Nuklide	27
4.1 Einleitung	27
4.2 Chemische Eigenschaften	29
4.2.1 Radium	29
4.2.1.1 Fällung und Mitfällung	29
4.2.1.2 Komplexbildung	30
4.2.1.3 Ionenaustausch	30
4.2.1.4 Lösungsmittlextraktion	31
4.2.2 Blei	31
4.2.2.1 Fällung und Mitfällung	33
4.2.2.2 Komplexbildung	33
4.2.2.3 Ionenaustausch	34
4.2.2.4 Lösungsmittlextraktion	34
4.2.3 Polonium	35
4.2.3.1 Fällung und Mitfällung	37
4.2.3.2 Komplexbildung	37
4.2.3.3 Ionenaustausch	38
4.2.3.4 Lösungsmittlextraktion	38
4.2.4 Thorium	39
4.2.4.1 Fällung und Mitfällung	41
4.2.4.2 Komplexbildung	41
4.2.4.3 Ionenaustausch	41
4.2.4.4 Lösungsmittlextraktion	42
4.2.5 Uran	42
4.2.5.1 Fällung und Mitfällung	43
4.2.5.2 Komplexbildung	44
4.2.5.3 Ionenaustausch	44
4.2.5.2 Lösungsmittlextraktion	45
4.3 Trennungskonzept	48
4.4 Chemische Anpassungsexperimente	49
4.4.1 Bestimmung der Verteilungskoeffizienten	49

	Seite
4.4.2 Untersuchung wichtiger Parameter der Säulenextraktion	57
4.4.2.1 Auswahl des Trägermaterials für das Extraktionsmittel	57
4.4.2.2 Untersuchung des Einflusses von Trägermaterialien und des Massenverhältnisses TOA/Trägermaterial in der Extraktionschromatographie von Pb und Po aus 0,75 <u>M</u> HBr	59
4.4.2.3 Untersuchung der Einflusses von Trägermaterialien und des Massenverhältnisses von TOPO/Trägermaterialien in der Extraktionschromatographie Th und U aus 0,75 <u>M</u> HBr	64
4.4.3 Einfluß von Eisen auf die Rückhaltung von Thorium in der Säule	66
4.4.4 Anwendung der Methode auf Bodenproben	68
4.4.4.1 Probenvorbereitung	68
4.4.4.2 Bestimmung der maximal einsetzbaren Bodenprobemenge	69
- Blei und Polonium - TOA/Kieselgur Säule (1/2)	
- Thorium und Uran - TOPO/DÄB/Silicagel (1/2/4)	
- Thorium und Uran - HDEHP/Kieselgur (1/2)	
- Thorium und Uran - Weitere Experimente mit TOPO	
4.4.5 Vergleich der Extraktionschromatographie, des Ionenaustauschers und der Lösungsmittlextraktion	79
4.4.6 Radium-Abtrennung	81
4.5 Herstellung des Meßpräparates	82
4.5.1 Blei-210	82
4.5.2 Polonium	82
4.5.3 Uran und Thorium	85
4.5.3.1 Mitfällung mit LaF ₃ nach C.Sill	85
4.5.3.2 Elektrodeposition	90
4.5.4 Radium	90

	Seite
4.6 Meßtechnik	93
4.6.1 Blei-210	93
4.6.1.1 Einleitung	93
4.6.1.2 Messung	94
4.6.2 Polonium-210	94
4.6.2.1 Einleitung	94
4.6.2.2 Messung	95
4.6.3 Uran und Thorium	95
4.6.3.1 Einleitung	95
4.6.3.2 Messung	97
4.6.4 Radium	98
4.6.4.1 Einleitung	98
4.6.4.2 Messung	99
4.7 Auswertung	100
4.7.1 Blei-210	100
4.7.2 Polonium-210	101
4.7.3 Thorium	102
4.7.4 Uran	104
4.7.5 Radium	105
5. Analysenmethode	110
5.1 Einleitung	110
5.2 Arbeitsvorschrift	110
5.2.1 Präparation von Kieselgur mit TOA	
5.2.2 Präparation von Silicagel mit TOPO	110
5.2.3 Vorbereitung der Säulen	112
5.2.4 Abtrennung	112
5.2.5 Weiterverarbeitung der Fraktionen	113
5.2.5.1 Radium	113
5.2.5.2 Blei	114
5.2.5.3 Polonium	115
5.2.5.4 Thorium	115
5.2.5.5 Uran	117

	Seite
5.3 Bestimmung der Dekontaminationsfaktoren	117
5.4 Reproduzierbarkeit der Analysenmethode, untersucht mit einer Standardprobe bekannten Gehaltes	119
6. Anwendung der Analysenmethode auf verschiedene Probematerialien	121
6.1 Boden und Sedimente	121
6.1.1 Probenvorbereitung	121
6.1.2 Analysenergebnisse	121
6.2 Kohle-, Pflanzen- und Fischproben	125
6.2.1 Probenvorbereitung	125
6.2.2 Analysenergebnisse	126
6.3 Wasser	132
6.3.1 Probenvorbereitung	132
6.3.2 Analysenergebnis	133 a
6.4 Luftstaubfilter	134
6.4.1 Probenvorbereitung	134
6.4.2 Analysenergebnis	134
7. Nachweisgrenze	136
8. Literatur	141
Anhang I	151
Anhang II	153
Anhang III	163
Anhang IV	166
Anhang V	169 a

1) Aufgabenstellung

Mit der wachsenden Nutzung der Kernenergie für die Stromerzeugung ist das Interesse an der Untersuchung der Radionuklide in der Umwelt gewachsen. Nach der Kontrolle der Radioaktivitätsabgabe aus kerntechnischen Anlagen erhebt sich jetzt der Bedarf nach detaillierten Kenntnissen über die natürlichen Radionuklide in der Umwelt. Eine Reihe von Industriebetrieben setzen natürliche Radionuklide in größerem Maße frei. Die Messung dieser natürlichen Radionuklide ist besonders von Interesse beim Betrieb von Kohlekraftwerken und bei den Emissionen der Phosphatindustrie und der Kernbrennstoffherstellung [1-5]. In diesen Fällen müssen die langlebigen Radioisotope der Uran- und Thoriumreihe (Abb. 1 und 2) sowie K-40 gemessen werden.

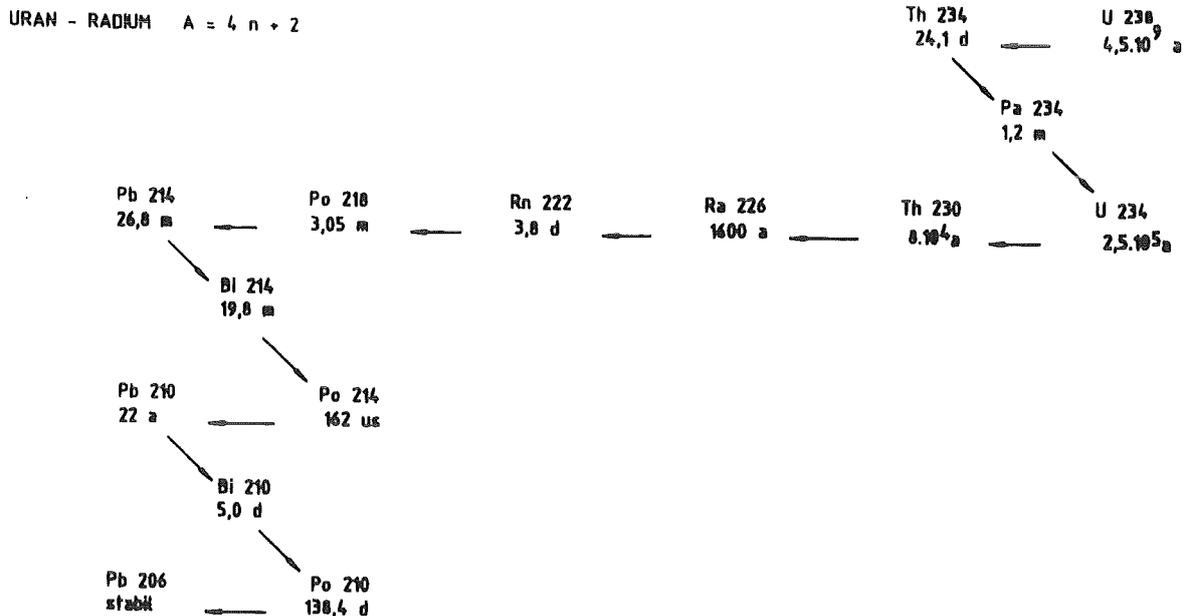


Abb. 1 : Uran-Zerfallsreihe [6].
Verzweigungen von geringerer Bedeutung sind nicht berücksichtigt.

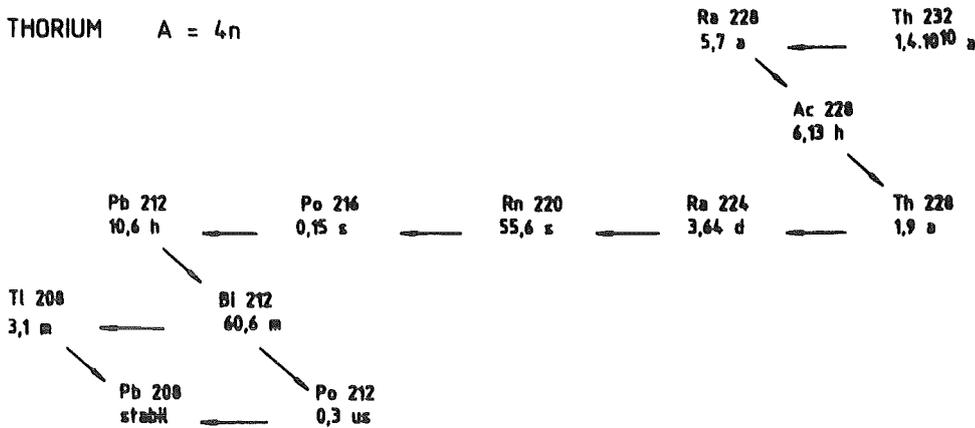


Abb. 2 : Thorium-Zerfallsreihe [6].
Verzweigungen von geringerer Bedeutung sind nicht berücksichtigt.

Das analytische Neuland dieser Arbeit sollte die Multinuklid-Analyse von U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228, Ra-226, Po-210 und Pb-210 in einem einzigen Trennungsgang sein.

Da es bisher keinen gemeinsamen Trennungsgang für alle diese Radionuklide gibt, mußte bisher für jedes dieser Radionuklide ein eigener Analysenvorgang angewandt werden. Die Bestimmung dieser Radionuklide in einzelnen Proben ist keine leichte radiochemische Aufgabe. Sie erforderte bisher im allgemeinen tagelange Laborarbeit. Dieser hohe Aufwand ist eine wesentliche Erschwernis der Untersuchung der Zusammenhänge über das Verhalten der Radionuklide einer natürlichen Zerfallsreihe in der Umwelt.

Dabei sind die Konzentrationen der natürlichen Radioisotope in der Umwelt sehr unterschiedlich. In der Luft, in Pflanzen und im Trinkwasser sind die Konzentrationen im allgemeinen sehr gering z.B. gilt für Pb-210 $3,7 \cdot 10^{-5} - 3,7 \cdot 10^{-4}$ Bq/m³ Luft, $3,7 \cdot 10^{-2} - 3,7$ Bq/kg frische Pflanzen und $3,7 \cdot 10^{-5} - 3,7 \cdot 10^{-4}$ Bq/l Trinkwasser [1]. Im Gegensatz dazu enthalten Bodenproben relativ hohe Aktivitäten, z.B. $1,9 \cdot 10^{-2}$ Bq Pb-210/g Durchschnittsboden.

Um diese niedrigen Konzentrationen von natürlichen Radionukli-
den überhaupt bestimmen zu können, müssen bei den z.Zt. mit
 α -Spektrometern und Durchflußzählern erreichbaren Nachweis-
grenzen häufig Probemengen im 100 g-Bereich aufgearbeitet
werden.

Die Analysenmethode soll schnell und einfach sein. Die Ausbeute
der Radionuklide beim chemischen Trennungsgang muß hoch sein,
und die Ausgangsmengen für die Analyse müssen ausreichend groß
sein, um die aus den Probematerialien abgetrennten natürlichen
Radionuklidaktivitäten in den Meßbereich der Strahlungsdetekto-
ren zu bringen.

2. Übersicht über die langlebigen Radionuklide der Uran- und Thoriumreihe in der Umwelt und ihre Herkunft

2.1 Strahlungseigenschaften der langlebigen Radionuklide der Uran- und Thoriumreihe

In Tabelle 1 werden die wichtigsten Strahlungseigenschaften der langlebigen Radionuklide der Uran- und Thoriumreihe dargestellt.

Tabelle 1: Eigenschaften der langlebigen Radionuklide der Uran- und Thoriumreihe (6)

Nuklid	Halbwertszeit in a	Zerfallsart	Zerfallsmenge und Häufigkeit MeV (%)	Spezifische Aktivität (Bq/g) *
U-238	$4,51 \cdot 10^9$	α	4,18 4,13 (23)	$1,24 \cdot 10^4$
U-234	$2,47 \cdot 10^5$	α γ	4,77 (72); 4,72 (26) 0,05 (28)	$2,32 \cdot 10^8$
Th-230	$8 \cdot 10^4$	α	4,48 (76) 4,62 (24)	$7,47 \cdot 10^9$
Ra-226	$1,62 \cdot 10^3$	α γ	4,78 (95); 4,59 (5) 0,19 (4)	$3,70 \cdot 10^{10}$
Pb-210	22	β γ	0,06 (17); 0,02 (83) 0,05 (9)	$2,90 \cdot 10^{12}$
Po-210	0,378	α	5,30 (100)	$1,68 \cdot 10^{14}$
=====				
Th-232	$1,41 \cdot 10^{10}$	α γ	4,01 (76); 3,95 (24) 0,06 (24)	$4,07 \cdot 10^3$
Ra-228	6,7	β	0,05 (100)	$1,01 \cdot 10^{13}$
Th-228	1,91	α γ	5,42 (72); 5,34 (28) 0,08 (2)	$3,03 \cdot 10^{13}$

* 1 Bq (Bequerel) = 1 Zerfall/sec

2.2 Vorkommen der langlebigen Radionuklide der Uran- und Thoriumreihe in der Umwelt

2.2.1 Uran

Die Urankonzentration in der Luft liegt im Durchschnitt bei $2,6 \cdot 10^{-6}$ Bq/m³. Im Trinkwasser liegt die Urankonzentration im allgemeinen zwischen $1,1 \cdot 10^{-3}$ Bq/l und $1,1 \cdot 10^{-2}$ Bq/l. Allerdings sind auch Trinkwasserproben mit Konzentrationen bis zu 185 Bq/l schon gefunden worden [1,9]. Die Konzentrationen von Uran in anderen Wässern werden in Abbildung 3 dargestellt. Die Urankonzentrationen und ihre Streuung in wichtigen Muttergesteinen für verschiedene Bodenarten werden in Abbildung 4 wiedergegeben [8].

Die Uranaufnahme mit der Nahrung des Menschen liegt bei ca. $1,9 \cdot 10^{-2}$ Bq/Tag. Im menschlichen Körper befinden sich im Gleichgewicht ungefähr 0,74 Bq Uran in den Knochen und 1,10 Bq im Gesamtkörper [1].

Obwohl eine Gleichgewichtseinstellung zwischen U-238 und U-234 in Umweltproben zu erwarten wäre, sind Abweichungen davon keine Seltenheit. Statt des U-234/U-238-Aktivitätsverhältnisses = 1 wurden in Wasser solche von 0,66 bis 9 publiziert [1,7,9]. Bei den angegebenen Konzentrationen gilt, daß 1 g Uran $1,22 \cdot 10^4$ Bq U-238 + $1,22 \cdot 10^4$ Bq Th-234 + $1,22 \cdot 10^4$ Bq Pa-234 + $1,22 \cdot 10^4$ Bq U-234 darstellen.

2.2.2 Thorium

Die Konzentration von Th-232 in Luft wird geschätzt aus der Luftstaub - Konzentration der Luft und der Thorium-Konzentration im Boden. Werte von 1 µg Luftstaub/m³ und $2,6 \cdot 10^{-2}$ Bq Th-232/g Boden sind dabei sinnvolle Angaben. Daraus errechnet man die Thorium-Konzentration in der bodennahen Luft zu $2,6 \cdot 10^{-6}$ Bq Th-232/m³. Da für die Thoriumkonzentrationen der Luft die Resuspension des Bodens die wichtigste Quelle darstellt, dürfen für Th-228 und Th-230 ähnliche Überlegungen wie für Th-232 angestellt werden.

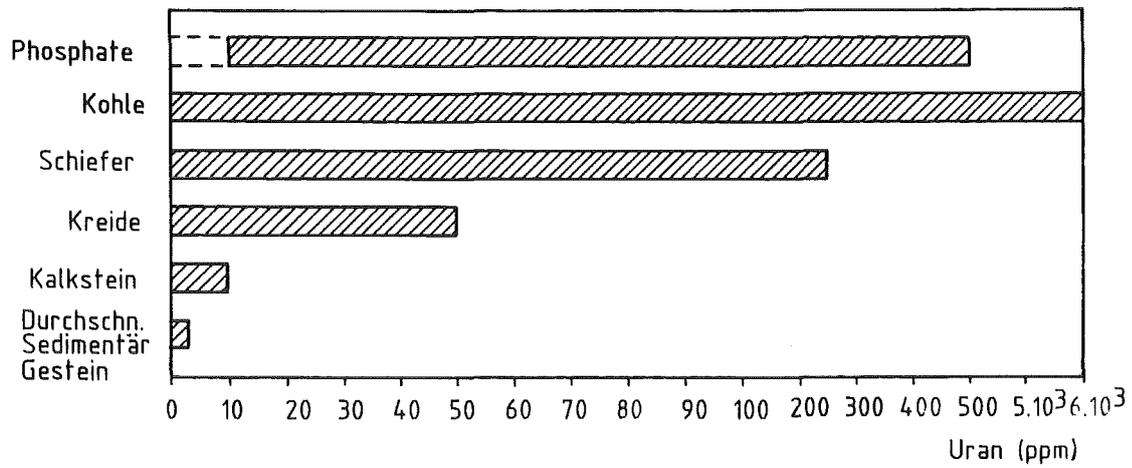


Abb. 4: Variation im Uran-Gehalt verschiedener sedimentärer Gesteine (8).

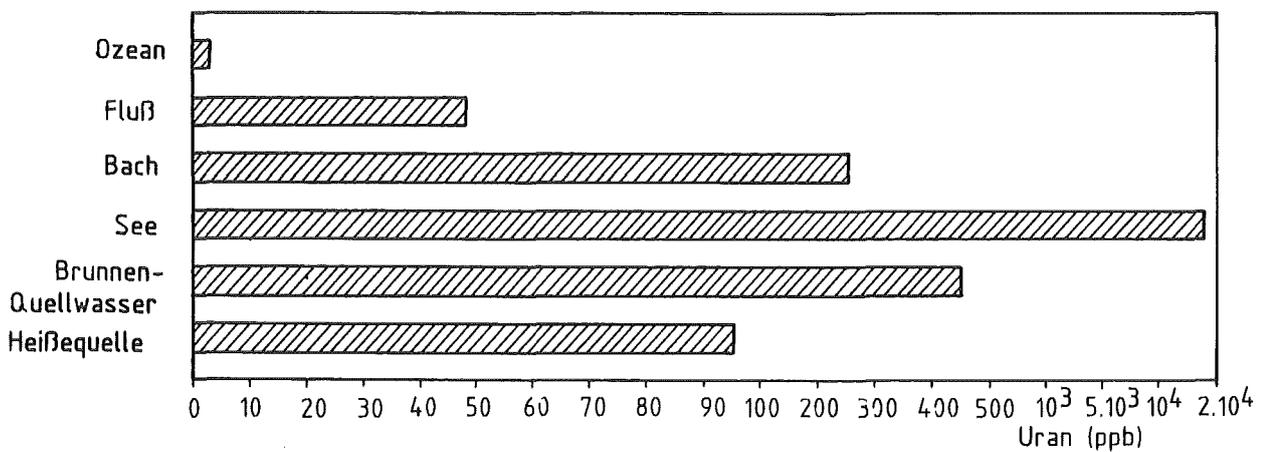


Abb. 3: Variation im Uran-Gehalt verschiedener Oberflächen- und Grundwässer (8).

In Wässern wurden Th-232-Konzentrationen, die über einen weiten Bereich streuen, gefunden. Im Mittel dürften die Werte zwischen $3,7 \cdot 10^{-5}$ - $3,7 \cdot 10^{-4}$ Bq/l im Trinkwasser und bei $3,7 \cdot 10^{-6}$ Bq/l im Meerwasser liegen. In Brasilien wurden in kommerziellen Mineralwässern bis zu 4,8 Bq Ra-228/l gefunden; es konnten aber auch keine höheren Konzentrationen als 0,1 Bq Th-228/l festgestellt werden [10].

Th-232-Messungen in Obst und Gemüse ergaben Konzentrationen von $5,4 \cdot 10^{-2}$ - $3,4 \cdot 10^{-1}$ Bq/kg Frischgemüse. Die höchsten Werte wurden in Spargelproben gefunden [11]: 3,6 Bq/kg Frischspargel. In Brasilien wurde eine große Anzahl von Nahrungsmitteln auf Th-228 hin analysiert; die Konzentrationen von Th-228 waren im allgemeinen wesentlich kleiner als die von Ra-228; dies unterstützt die heute akzeptierte Annahme, daß Th-228 erst im menschlichen Körper aus Ra-228 aufgebaut wird [12,13].

Aus der oben angegebenen Th-232-Konzentration in Luft errechnet sich eine Aufnahme von $3,7 \cdot 10^{-5}$ Bq/d durch Inhalation [1]. Es gibt keine Informationen über die tägliche Aufnahme von Th-232 durch die Nahrung. $3,7 \cdot 10^{-3}$ Bq/d wird als ungefährender Wert vorgeschlagen [1]. Die Konzentrationen von Th-232 in den Organen des menschlichen Körpers liegen bei $1,9 \cdot 10^{-3}$ Bq/kg Weichgewebe und $1,9 \cdot 10^{-2}$ Bq/kg Knochen bzw. pro kg Lunge [1].

2.2.3 Radium

Wie bei Thorium und Uran ist die Hauptquelle von Ra-226 und Ra-228 in der Luft die Resuspension von Bodenteilchen. Im Gleichgewichtsfall entspräche das einer Konzentration von $2,6 \cdot 10^{-6}$ Bq/m³.

Im Trinkwasser geht die Ra-226-Konzentration selten über $1,1 \cdot 10^{-2}$ Bq/l [1]. In Quell- und Mineralwässern wurden allerdings wesentlich höhere Werte gefunden [1,7,10,13].

Die vorhandenen Informationen über Ra-228 im Wasser sind zu gering um eine allgemeine Aussage machen zu können; es darf aber angenommen werden, daß die Konzentrationen im allgemeinen kleiner als die Ra-226-Konzentrationen sind [10,13]. In Nahrungsmitteln wurden Ra-226-Konzentrationen zwischen $3,2 \cdot 10^{-2}$ und $1,9 \cdot 10^{-1}$ Bq/kg Frischgewicht gemessen und derselbe Wert wurde für Ra-228 angenommen [1, 14, 15]. Um etwa den Faktor 10 höhere Konzentrationen wurden in [11] publiziert. In Gebieten mit hoher Untergrundstrahlung, wie z.B. in den entsprechenden brasilianischen Gebieten um den Morro do ferro, wurde festgestellt, daß Ra-228 in höherer Konzentration als Ra-226 vorhanden ist und daß deren Konzentrationen zwischen $1,9 \cdot 10^{-2}$ und $35,7$ Bq/kg frisch bzw. $3,7 \cdot 10^{-3}$ und $3,9$ Bq/kg Frischgewicht schwankten [11].

Die tägliche Aufnahme von Ra-226 durch Inhalation liegt bei ca. $3,7 \cdot 10^{-5}$ Bq/d, die tägliche Aufnahme von Ra-226, als auch von Ra-228 durch Ingestion liegt bei ca. $3,7 \cdot 10^{-2}$ Bq/d. Im menschlichen Körper befinden sich 80% des Ra-226 in den Knochen; der Mittelwert der Konzentration liegt bei $0,3$ Bq/kg Frischgewicht. Im Weichgewebe des menschlichen Körpers findet man $5 \cdot 10^{-3}$ Bq/kg. Wegen seiner kleineren Halbwertszeit liegt die Konzentration von Ra-228 in den Knochen bei nur ca. 30% von der des Ra-226. Obwohl keine Messungen für Ra-228 im Weichgewebe bekannt sind, wird das gleiche Verhältnis wie in den Knochen angenommen [1].

2.2.4 Blei-210 und Polonium 210

Pb-210 und Po-210 sind Zerfallsprodukte des Edelgases Rn-222. Wegen des Rn-222-Gehaltes in der Luft, exhaliert aus den oberen Erdschichten, liegt der Pb-210-Gehalt der Luft wesentlich höher als der von Ra-226 oder U-238. Er beträgt $3,7 \cdot 10^{-3}$ - $3,7 \cdot 10^{-4}$ Bq/m³ nach [16] und $5,6 \cdot 10^{-4}$ Bq/m³ nach [1]. Stäube verweilen in der Troposphäre im Mittel nur 10 - 20 d. Diese Zeitspanne ist für die quantitative Nach-

bildung von Po-210 zu kurz; deshalb ist die Konzentration von Po-210 um den Faktor 5 bis 10 niedriger als die von Pb-210 [1, 17].

Die logische Folge der höheren Pb-210-Konzentrationen in Luft sind auch hohe Konzentrationen von Pb-210 in Niederschlägen [16]. Auf der Nordhalbkugel liegt der durchschnittliche Wert bei $7,4 \cdot 10^{-2}$ Bq Pb-210/l Niederschlag [16]. Im Trinkwasser scheint die Konzentration nicht über $3,7 \cdot 10^{-3}$ Bq/l zu gehen. Ausnahmen sind auch hier Mineral- und Quellwässer; in allen Fällen findet man weniger Po-210 als Pb-210 [1, 16, 17].

Im Boden befindet sich Pb-210 und Po-210 im wesentlichen mit Ra-226 im Gleichgewicht. Ausnahmen beobachtet man in Erdschichten direkt an der Oberfläche, bedingt durch Verluste durch Exhalation von Rn-222 bzw. durch Ablagerung mit den Niederschlägen und durch Ablagerung von Luftstaub. Als mittlerer Wert in der Erde kann entsprechend mit den oben angeführten Annahmen ebenfalls $2,6 \cdot 10^{-2}$ Bq Pb-210 bzw. Po-210/g angesehen werden.

In vielen Nahrungsmitteln wurden die Konzentrationen von Po-210 und Pb-210 bestimmt. Die Streuung reicht in Abhängigkeit vom Ort der Gewinnung und von der Art des Nahrungsmittels über viele Größenordnungen. In der Nahrung ist das Verhältnis Po-210 zu Pb-210 abhängig von der Zeit, die zwischen Ernte und Verbrauch vergangen ist. Bei Lagerzeiten von mehr als einem Jahr stehen die beiden Radionuklide im wesentlichen im säkularen Gleichgewicht. In vielen Fischproben wurde allerdings ein wesentlicher Überschuß an Po-210 gemessen [17, 18].

Die tägliche Aufnahme von Pb-210 beträgt $1,1 \cdot 10^{-2}$ Bq durch Inhalation, und durch Ingestion 0,19 Bq [1, 16]. Für die tägliche Aufnahme von Po-210 durch die Nahrung kann der Wert von 0,19 Bq übernommen werden [1, 17]. Für Nichtraucher ist die Aufnahme von Po-210 durch Inhalation vernachlässigbar; ein Raucher, der pro Tag eine Schächtel Zigaretten raucht, inhaliert ca. 0,26 Bq/d [1, 17].

Die Verteilung von Pb-210 im menschlichen Körper beträgt nach [1] und nach [16] 70% Ablagerung im Skelett und 30% im Weichgewebe. Nach [1] beträgt die Konzentration im Skelett 14,8 Bq, während nach [16] dies als die Gesamtablagerung im Körper angesehen wird. Polonium ist das einzige Element von den bisher erwähnten, das nicht in den Knochen, sondern im Weichgewebe akkumuliert wird [1, 14 - 16]. Der größte Teil des Po-210 in den Knochen muß als aus Pb-210 nachgebildet angesehen werden [1, 14, 15]. Das im gesamten Körper befindliche Polonium-210 liegt bei 18,5 Bq, wovon 6,7 Bq im Weichgewebe und 11,8 Bq in den Knochen eingebaut sind [1, 17]. Für einen Raucher muß eine Erhöhung der Dosisexposition um 40 - 60% angenommen werden [1,17].

2.3 Industrielle Freisetzungen von natürlicher Radioaktivität

2.3.1 Kohlekraftwerke

In den letzten Jahren sind viele Zitate (z.B. 3, 19 - 24) über radioaktive Emissionen aus Kohlekraftwerken veröffentlicht worden. Die Ergebnisse sind aber sehr unterschiedlich und die Aussagen über die tatsächlichen Emissionen hängen von dem Standort der Anlage ab, dem Aschegehalt der Kohle, der Leistungsfähigkeit der Luftreinigungsanlagen, der Kaminhöhe, der Windrichtungsverteilung und vielem anderen. Zwei typische Beispiele für saarländische Kohlekraftwerke sind in Tabelle 2 angegeben [3].

Tabelle 2: Jahresemissionen aus zwei saarländischen Steinkohlekraftwerken mit unterschiedlichem Baujahr

Bezeichnung des Steinkohlekraftwerkes/ Inbetriebnahme	Emissionsrate in Bq/a. We			
	K-40	Ra-226	Th-228	Pb-210
W III / 1976	1,05	0,21	0,09	0,72
B II / 1958	18,5	2,4	0,8	5,1

2.3.2 Phosphatindustrie

Eine andere Quelle industrieller Freisetzung natürlicher Radionuklide, die häufig studiert wurde, ist der Phosphat-Bergbau und die Verarbeitungsindustrie, sowie die Nutzung der Phosphat-Erzeugnisse [25 - 33].

Phosphaterze können bis zu 4,8 Bq U-238/g oder Th-232/g enthalten [1]. Eine Erhöhung der Radioaktivität von Luft, Nahrungsmitteln und Wasser wurde schon 1962 im Phosphatgebiet von Florida nachgewiesen [25]. Phosphatbergbau und Verarbeitungsanlagen führen z.B. zu einer Verdoppelung der Ra-226-Konzentration in einem Fluß [32].

Beim nassen Aufschluß wird das Phosphaterzkonzentrat mit H_2SO_4 behandelt und so H_3PO_4 und Gips erzeugt. Bei diesem Vorgang bleibt das Uran quantitativ mit H_3PO_4 zusammen, während das Radium sich im Gips ablagert [26, 27]. Um Triplesuperphosphat zu bekommen, wird das Phosphaterzkonzentrat mit H_3PO_4 umgesetzt; das so erhaltene Produkt hat daher eine doppelt so hohe Urankonzentration, aber nur die Hälfte der Radiumkonzentration des Erzkonzentrates [26, 27]. Die Ammoniumphosphatdüngemittel werden aus Phosphorsäure und NH_3 hergestellt; sie enthalten kaum Radium aber häufig mehr Uran als das Erzkonzentrat [26, 27]. In einem in Deutschland hergestellten Triplesuperphosphat wurden Werte bis zu 0,8 Bq U-238/g nachgewiesen [1].

Neben dem Phosphat wird manchmal auch der Gips in der Landwirtschaft benutzt, speziell dann, wenn das zu rasche Auslaufen des Wassers aus alkalireichen Böden verhindert werden soll [28].

Eine weitere oft genutzte Verwendung des Gipses ist als Baumaterial (z.B. Gipswände). Auch hier trägt der Radiumgehalt durch Direktstrahlung und durch die Abgabe von Radon zur Erhöhung der Strahlenbelastung der Bevölkerung bei [1,26,27,31, 34].

2.3.3 Uranindustrie

Der Brennstoffkreislauf von Uran besteht aus dem bergmännischen Erzbau, der Uranerzaufbereitung, der Konversion des Uran zu UF_6 und der Anreicherung des $^{235}UF_6$, der Herstellung von Kernbrennstoff, dem Einsatz des Kernbrennstoffs in Reaktoren, der Wiederaufarbeitung und der Rückführung in den Brennstoffkreislauf. Natürliche Radionuklide aus der Uranfamilie werden hauptsächlich beim Erzabbau und bei der Uranerzaufarbeitung freigesetzt und in untergeordnetem Maße noch bei der Konversion. In allen anderen Schritten wird nur Uran freigesetzt. Da viele Uranerze, die heute gewonnen werden, sehr niedrigen Urangehalt haben, muß das Erz aus wirtschaftlichen Gründen häufig unmittelbar neben dem Bergwerk selbst weiter verarbeitet werden. Radon-Emanationen, aber auch die Freisetzung anderer natürlicher Radionuklide als Aerosole, sind die Folgen des Erzabbaues, der Uranerzaufbereitung, aber auch der Halden, auf denen die ausgelaugten Erze gelagert werden [35]. Neben diesen wichtigen Emissionsquellen in die Abluft ist eine weitere wesentliche Quelle natürlicher Radionuklide das Abwasser der Verarbeitungsanlage. Neben Resten von Ra-226 und Th-230 werden nachgebildetes Th-234 und Pa-234 und natürlich auch die Uranisotope selbst dabei freigesetzt.

Bis in die fünfziger Jahre war es allgemein üblich, die radioaktiven Stoffe, die beim Uranbergbau oder der Uranerzaufarbeitung anfielen, soweit diese in wäßriger Lösung vorlagen, in Flüsse einzuleiten [15]; heute erfolgt im allgemeinen eine sorgfältige Reinigung von Abluft und Abwasser. In einzelnen Publikationen wird aber weiterhin bestätigt, daß eine erhöhte natürliche Radioaktivität im Wasser, in Fischen und Sedimenten beobachtet wird. [29, 36 - 40].

Tabelle 3: Jährliche Freisetzung von radioaktiven Stoffen während des Uranbergbaus, der Urangewinnung, der Konvektion, der U-235-Anreicherung und der Brennstoffproduktion [35,37].

Freisetzung mit	Freisetzung in Bq/We			
	Bergbau und Gewinnung	Konversion	Anreicherung	Brennstoff- produktion
<u>Abluft</u>				
Rh-222	$2,7 \cdot 10^3$	---	---	---
Ra-226	0,74	---	---	---
Th-230	0,74	---	---	---
U	1,1	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
<u>Abwasser</u>				
U-234				
U-235	je 66,6	je 1,6	je 0,74	je 0,74
U-238				
Pb-210	3,4	---	---	---
Po-210	48,1	---	---	---
Th-230	92,5	$5,6 \cdot 10^{-2}$	---	---
Ra-226	81,4	0,13	---	---

2.3.4 Weitere Quellen der Freisetzung natürlicher Radionuklide

Neben den oben genannten Quellen scheinen noch die folgenden technischen Prozesse für die Strahlenbelastung der Umwelt von Bedeutung zu sein

- Gewinnung von Zirkon [41]
- Gewinnung von Thorium aus Monaziterden [30]
- Zementindustrie [34]
- Gewinnung von Niobium [42].

Da die genannten Industriezweige nicht Bestandteil der Nuklearindustrie sind, fehlt häufig die Kontrolle über die radioaktiven Emissionen dieser Anlagen; aus solchen Anlagen können deshalb im Einzelfall wesentlich höhere Konzentrationen speziell von Ra-226 und Ra-228 in die Umgebung abgeleitet werden [30, 41].

3. Inkorporationsmodelle und Grundlagen der Berechnung der internen Strahlenbelastungen durch die langlebigen natürlichen Radionuklide sowie ihre maximal zulässigen Konzentrationen in Luft und Wasser

3.1 Inkorporation natürlicher Radionuklide

3.1.1 Inhalation

Nach Einatmung der langlebigen natürlichen Radionuklide in Form von Aerosolen werden diese luftgetragenen Teilchen teilweise in der Lunge zurückgehalten. Nach dem "alten" Lungenmodell sollen, unabhängig von der Partikelgröße, 50% der Aerosole in den oberen Atmungsorganen und 25% in den unteren Atmungsorganen abgelagert werden, und 25% davon werden dementsprechend 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 davon 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 [14].

Das neue "Kompartimentmodell" der Lunge [43] ist in Abb. 5 dargestellt. Die Aktivität C_0 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. Diese jeweiligen Anteile können aus Funktionskurven, wie z.B. Abb. 6 eine zeigt, entnommen werden. Je nach chemischer Zusammensetzung unterscheidet man die Stoffklassen D (Tage), W (Wochen) und Y (Jahre), vgl. Tabelle 4. Diese Stoffklassen stehen in Beziehung zu den Transferfaktoren f_i , vgl. Tabelle 5, wodurch die jeweils in den verschiedenen Regionen abgelagerte Aktivität in Unterkompartments aufgeteilt wird. Daraus ergibt sich dann der anteilige Abtransport ins Blut, in den Magen-Darm-Trakt oder ins Lymphsystem entsprechend Exponentialfunktionen, die bestimmt sind durch die in der Tabelle 5 angegebenen biologischen Halbwertszeiten.

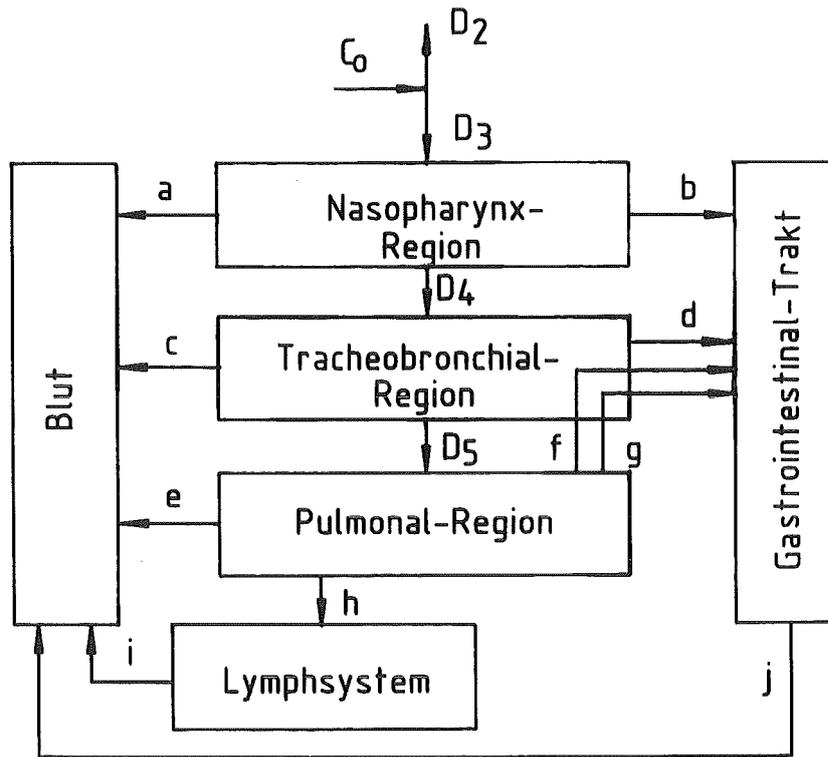


Abb. 5 : Kompartimentmodell der Lunge

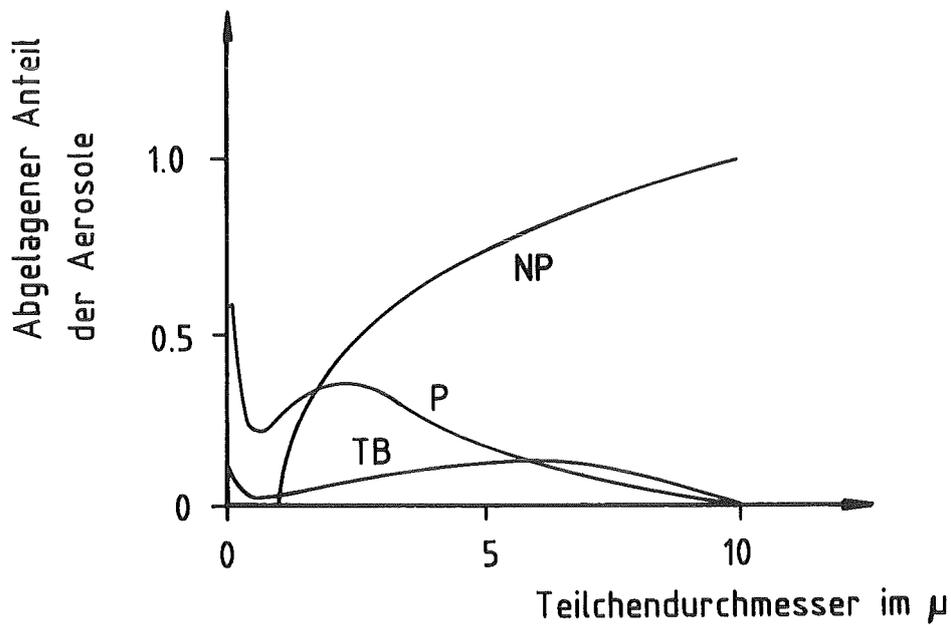


Abb. 6: Abhängigkeit der Verteilung der in den Atmungsorganen deponierten Teilchen vom der Teilchengröße (15 Einatmungen/min. und 750 cm^3 Lungen Volumen) (43).

Tabelle 4: Verhalten anorganischer Verbindungen bei der Lungendekontamination [43]

<p>Klasse Y - Starke Retention, langsame Dekontamination (Jahre)</p> <p>Karbide - Actiniden, Lanthaniden, Zr, Y, Mn Sulfide - keine Sulfate - keine Karbonate - keine Phosphate - keine Oxide und Hydroxide - Lanthaniden, Actiniden, Gruppen 8 (V und VI), 1b, 2b (IV und V), 3b außer Sc^{+3} und 6 b Halogenide - Lanthanide, Fluoride Nitrate - keine</p>
<p>Klasse W - Mäßige Retention, mäßige Dekontamination (Wochen)</p> <p>Karbide - Kationen der Klasse W Hydroxide außer denjenigen der Klasse Y Karbide Sulfide - Gruppen 2a (V und VI), 4a (IV-VI), 5a (IV-VI), 1b, 2b und 6b (V und VI) Sulfate - Gruppe 2a (IV-VII) und 5a (IV-VI) Karbonate - Lanthaniden, Bi^{+3} und Gruppe 2a (IV-VII) Phosphate - Zn^{+2}, Sn^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+3}, Bi^{+3}, Lanthaniden Oxide und Hydroxide - Gruppen 2a (II-VII), 3a (III-VI), 4a (III-VI), 5a (IV-VI), 6a (IV-VI), 8, 2b (VI), 4b, 5b, 7c, Sc^{+3} Halogenide - Lanthaniden (außer den Fluoriden), Gruppen 2a, 3a (III-VI), 4a (IV-VI), 5a (IV-VI), 8, 1b, 2b, 3b (IV und V), 4b, 5b, 6b und 7b Nitrate - Alle Kationen, deren Hydroxide zur Klasse Y oder W gehören.</p>
<p>Klasse D - Geringe Retention, rasche Dekontamination (Tage)</p> <p>Karbide - siehe Hydroxide Sulfide - alle außer Klasse W Sulfate - alle außer Klasse W Karbonate - alle außer Klasse W Phosphate - alle außer Klasse W Oxide und Hydroxide - Gruppe 1a, 3a (II), 4a (II), 5a (II,III) 6a (III) Halogeniden - Gruppen 1 a und a Nitrate - alle außer Klasse W Edelgase - Gruppe 0</p>

Bemerkung 1: Referenz zu einer anderen Verbindung heißt, daß eine Umwandlung In Vivo stattfindet, z.B. Hydrolyse

Tabelle 5: Biologische Halbwertszeit $T_{1/2}^{bio}$ und Transferfaktoren f für das Lungenmodell, in Abhängigkeit von der Stoffklasse [43]

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

" $T_{1/2}^{bio}$ in d

Für, z.B., ThO_2 oder U_3O_8 Aerosole gilt: Die im NP befindliche Aktivität wird 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 in das Blut abgegeben; 10% bleiben in den Lymphknoten abgelagert.

3.1.2 Ingestion

Die Aufnahme von Trinkwasser und Lebensmitteln in den Körper wird Ingestion genannt. Das Kompartiment-Modell für die Ingestion wird in Abbildung 7 dargestellt [14]. Die entsprechenden Transferfaktoren sind in Tabelle 6 angegeben.

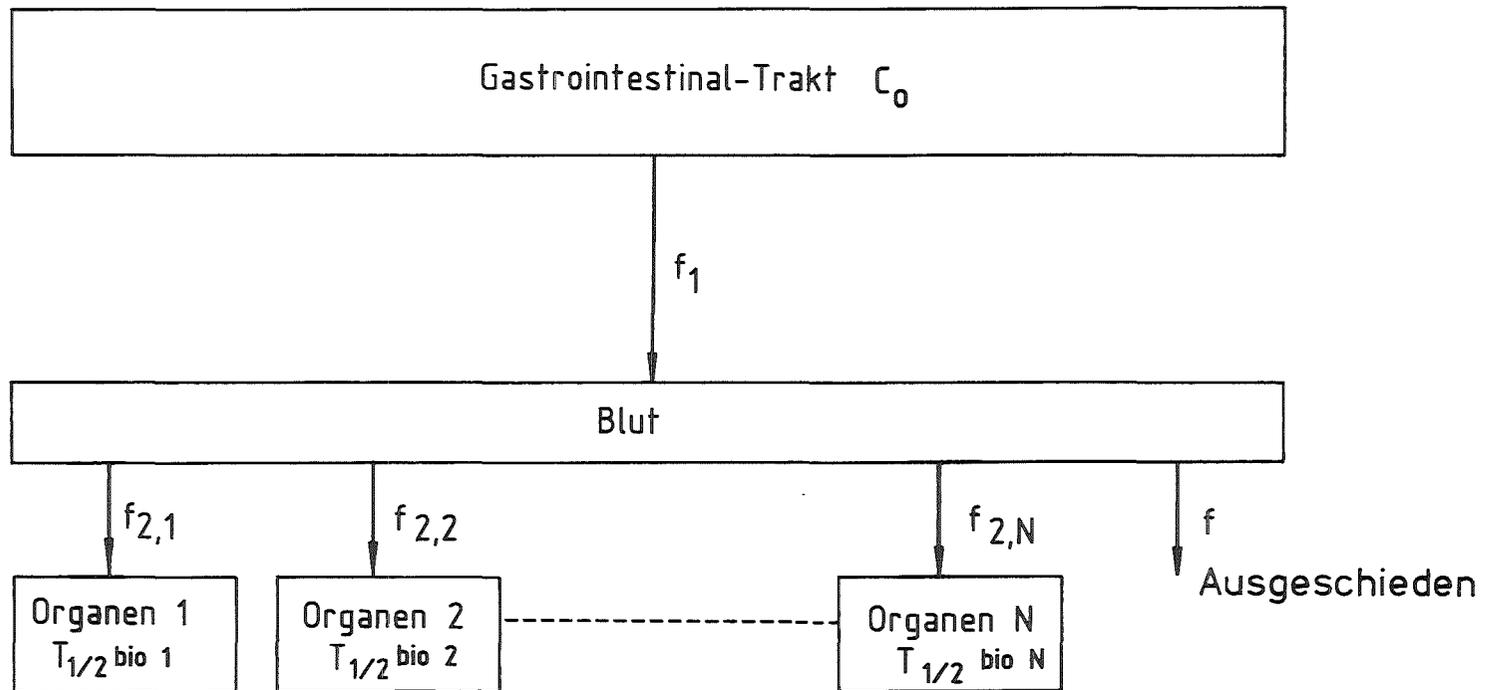


Abb 7: Kompartimentmodell des Gastrointestinal-Traktes.

Tabelle 6: Transferfaktoren für das Ingestionskompartiment-Modell [44, 45]

Elemente	f_1 , GI/Blut	f_2 , Blut/Knochen ($T_{1/2}$ in d)	f_2 , Blut/Leber ($T_{1/2}$ in d)	f_2 , Blut/Nieren ($T_{1/2}$ in d)	f_2 , Blut/Milz ($T_{1/2}$ in d)
Pb	0,08	0,28 (3650) 60% (12)	0,08 (1947) 60% (12)	0,14 (531) 80% (12)	---
	0,2	0,55 20% (180) 20% (10000)	0,25 20% (180) 20% (10000)	0,02 18% (180) 2% (10000)	---
Po	0,06	0,01 (24)	0,17 (41)	0,07 (70)	0,04 (60)
	0,1	---	0,1 (50)	0,1 (50)	0,1 (50)
Ra	0,3	0,1 (16400)	0,0004 (10)	0,0002 (10)	---
	0,2	---	---	---	---
Th	$<10^{-4}$	0,7 (79000)	0,05 (57000)	0,05 (22000)	---
	$2 \cdot 10^{-4}$	0,7 (8000)	0,05 (700)		
U	10^{-2}	0,11 (300)	---	0,11 (15)	---
	0,05 (wasserlös.)	0,2 (20) und	---	0,12 (6) und	---
	0,002 (wasserunlös.)	0,023 (5000)	---	0,00052 (1500)	---

3.2 Interne Exposition durch α - und β -Strahlung

3.2.1 Dosisberechnung

Da die Reichweite von α - und β -Strahlung im Gewebe sehr klein ist, kann man davon ausgehen, daß die gesamte emittierte α - und β -Energie im Ablagerungsorgan absorbiert wird. Es gilt dann:

$$E_{\text{abs}} = C(t) \cdot \bar{E} \quad (\text{MeV/s}) \quad (1)$$

E_{abs} = absorbierte Energie in MeV/s

$C(t)$ = Aktivität des Radionuklides in einem Organ in Bq

\bar{E} = durchschnittliche Energie emittiert per Zerfall,
MeV/Zerfall

Wenn M die Masse des Organs bedeutet, dann gilt mit dem Ansatz
1 Gray = 10^4 erg/g und $1,602 \cdot 10^{-6}$ erg/MeV

$$E_{\text{abs}}/M = 1,602 \cdot 10^{-6} \cdot C(t) \cdot \bar{E}/M \quad (\text{erg/s} \cdot \text{g}) \quad (2)$$

$$\dot{D}(\text{Gy/s}) = 1,602 \cdot 10^{-10} \cdot C(t) \cdot \bar{E}/M \quad (3)$$

oder

$$\dot{A}(\text{Sv/s}) = 1,602 \cdot 10^{-10} \cdot Q \cdot C(t) \cdot \bar{E}/M \quad (4)$$

Q = Qualitätsfaktor Gy/Sv (Tabelle 7)

Bemerkung: Gray = Gy

Sievert = Sv

Tabelle 7: Qualitätsfaktoren Q für verschiedene Typen von Strahlungen [44,45]

Strahlung	Q
Röntgen- und γ -Strahlung:	1
β -Strahlung, $E_{\max} > 0,03$ MeV	1
β -Strahlung, $E_{\max} < 0,03$ MeV	1,7 [44]
	1,0 [45]
α -Strahlung:	10
Schwere Rückstoßkerne:	20
Neutronen:	
<1 keV	2
1 - 10 keV	2,5
10 - 100 keV	7,5
100- 1000 keV	11
1000-2500 keV	9
Unbekannte Energie	10

Wenn bei einem Zerfall mehrere verschiedene Energien der emittierten Partikel auftreten, die Rückstoßkerne sowie Röntgen- und γ -Strahlung berücksichtigt werden, zumindest soweit die im betreffenden Organ absorbiert wurde, dann spricht man von E_{eff} (die effektiv absorbierte Energie/Zerfall multipliziert mit dem Qualitätsfaktor) statt \bar{E} .

$$E_{\text{eff}} = \sum f_i \cdot \bar{F}_i \cdot \bar{E}_i \cdot Q_i \quad (5)$$

f_i = Bruchteil der Strahlung mit der Energie \bar{E}_i

\bar{F}_i = Bruchteil der Energie \bar{E}_i , die vom betrachteten Organ absorbiert wird

Q_i = Qualitätsfaktor.

Die Gleichung (4) verändert sich dementsprechend in:

$$\dot{A} = 1,38 \cdot 10^{-5} \frac{C(t) \cdot E_{\text{eff}}}{M} \quad (\text{Sv/d}) \quad (6)$$

$C(t)$ kann im allgemeinen durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden, z.B.:

$$C(t) = C_0 \cdot R(t) \cdot e^{-\lambda t} \quad (7)$$

C_0 = Aktivität in Bq inhaliert oder ingestiert z.Zt. $t = 0$

$R(t)$ = Retentionsfunktion, gibt den noch im Körper befindlichen Anteil einer zugeführten Aktivität an (dimensionslos)

λ = physikalische Zerfallskonstante in d^{-1}

Wenn $R(t)$ nach einer einfachen Exponentialfunktion wiedergegeben werden kann, gilt

$$R(t) = q \cdot e^{-\lambda_{\text{bio}} \cdot t} \quad (8)$$

q = Transferfaktor bis zum interessierenden Organ

λ_{bio} = biologische Halbwertszeit des betrachteten Elements im interessierenden Organ in d^{-1}

dann erhält man für die Dosis

$$\dot{A} = 1,38 \cdot 10^{-5} \frac{C_0 \cdot E_{\text{eff}}}{M} q \cdot e^{-(\lambda + \lambda_{\text{bio}}) \cdot t} \quad (9)$$

Nach der Berechnungsgrundlage (46a) wird als Folgeäquivalentdosis die Gesamtdosis über 50 Jahre nach der Aufnahme definiert:

$$DC = \frac{\dot{A}}{C_0} = 1,38 \cdot 10^{-5} \frac{E_{\text{eff}} \cdot q}{M} \int_0^{50.365} e^{-(\lambda + \lambda_{\text{bio}}) \cdot t} dt \quad (10)$$

(Sv/Bq)

DC = Folgeäquivalentdosis (Sv/Bq)

3.2.2 Beispiel der Berechnung der Folgeäquivalentdosis für die Lunge nach Inhalation von ^{226}RaO

Bei Inhalation eines Aerosols mit dem angenommenen Teilchendurchmesser von $0,3 \mu\text{m}$ ist der Anteil der in der Pulmonalregion abgelagert wird = $0,36$ (Abb. 5). Entsprechend der chemischen Natur des RaO gehört es nach Tabelle 6 zu Klasse W. Die Retentionsfunktion, die für die Dosisberechnung benötigt wird, kann mit Hilfe von Abb. 5 und den Daten von Tabelle 4 abgeleitet werden:

$$R(t) = D_5 \sum f_n \cdot e^{-\lambda_{\text{bio}_n} \cdot t} \quad n = e, h$$

$$= 0,36 \left(0,60 e^{-\frac{0,693}{50} t} + 0,40 e^{-0,693 \cdot t} \right) \quad (11)$$

Für die Folgeäquivalentdosis erhält man nach Gleichung (10) und (11)

$$(DC)_p = 1,38 \cdot 10^{-5} \frac{E_{\text{eff}}}{M} 0,36 \int_0^{50.365} \left(0,60 e^{-0,693 \left(\frac{1}{50} / \right.} \right.$$

$$\left. \left. + \frac{1}{365 \cdot 1620} \right) t + 0,40 e^{-0,693 (1 + 1/365 \cdot 1620) t} \right) dt \quad (12)$$

Die Masse der Lunge ist 1000 g , die E_{eff} für Radium und der mit ihm im Gleichgewicht befindlichen kurzlebigen Tochterprodukte beträgt 110 MeV . Als Ergebnis erhält man, nach Ausführung der Integration: $DC_p = 2,391 \cdot 10^{-5} \text{ Sv/Bq}$.

3.2.3 Folgeäquivalentdosis für die Knochen nach Ingestion von ^{226}RaO

Wie oben, kann auch die Folgeäquivalentdosis für den Ingestionspfad berechnet werden. Mit Abb. 6 und Tabelle 5 kann für $q = 0,03$ errechnet werden, und man erhält eine biologische Halbwertszeit für Radium in Knochen von $t_{\text{bio}} = 16400$ d. Es gilt:

$$R(t) = 0,03 e^{\frac{0,693}{16400} \cdot t} \quad (13)$$

Für die Masse der Knochen werden 5000 g gesetzt und für Radium wird ein Gleichgewicht mit seinen kurzlebigen Tochterprodukten angenommen, dann gilt für $E_{\text{eff}} = 110$ MeV. Damit errechnet man $DC_k = 1,14 \cdot 10^{-4}$ Sv/Bq.

3.2.4 Maximal zulässige Konzentration in Luft und Wasser

Für die Berechnung der maximal zulässigen Konzentration von Radionukliden in Luft und Wasser wird eine tägliche Aufnahme der Radionuklide C_d in Bq/d und nicht eine einmalige Aufnahme C_0 in Bq, wie sie oben angenommen wurde, benötigt. Dementsprechend ändert sich die Gleichung (9):

$$\dot{A}(t) = 1,38 \cdot 10^{-5} \frac{E_{\text{eff}} \cdot q}{M} C_d \int_0^t e^{-(\lambda + \lambda_{\text{bio}}) \cdot t} dt \quad (14)$$

(Sv/d)

Mit Ausnahme von Polonium werden die zu berücksichtigenden Elemente in den Knochen akkumuliert. Für Polonium ist die Leber das kritische Organ.

Wenn man für $\dot{D}(t)$ die maximal zulässigen Dosisbelastungen der einzelnen kritischen Organe (Tabelle 8), aufgenommen über einen Zeitraum von 50 Jahren festlegt, so kann man die maximal zulässige Aufnahme eines Radionuklides berechnen.

Der so berechnete Wert wird nun unter der Annahme einer Aufnahme rate von 2,5 l H₂O/d oder von 40,04 m³ Luft/d zur Berechnung der maximal zulässigen Konzentration der Radionuklide in Luft und Wasser benutzt. Diese Werte sind in der Strahlenschutzverordnung aufgelistet (Tabelle 9) [46].

Tabelle 8: Grenzwerte der Körperdosen für Bereiche, die nicht Strahlenschutzbereiche sind (§ 45 der Strahlenschutzverordnung) [46]

Körperbereich	Jährliche Grenzwerte
1. Ganzkörper, Knochenmark, Gonaden, Uterus	0,30 mSv
2. Hände, Unterarme, Füße, Unterschenkel, Knöchel, einschließlich der dazugehörigen Haut	3,60 mSv
3. Haut, falls nur diese der Strahlenexposition unterliegt, ausgenommen die Haut der Hände, Unterarme, Füße, Unterschenkel und Knöchel	1,80 mSv
4. Knochen	1,80 mSv
5. Schilddrüse	0,90 mSv
6. Andere Organe	0,90 mSv

Tabelle 9: Maximal zulässige Konzentrationen in Wasser und Luft [46]

Radionuklide	Maximal zulässige Konzentrationen	
	Wasser, Bq/l	Luft, mBq/m ³
U- 238	1,3	5,6
U- 238	9,3	9,3
Th-230	3,9	0,17
Ra-226	0,03	2,2
Pb-210	0,27	9,6
Po-210	1,6	15,2
Th-232	3,33	2,4
Ra-228	$5,9 \cdot 10^{-2}$	2,9
Th-228	16,3	0,44

4. Meß- und Abtrennverfahren der einzelnen Nuklide

4.1 Einleitung

Im Vergleich mit Luft-, Wasser-, Pflanzen- und Nahrungsmittelproben gilt eine unbekannte Erdprobe als kompliziertestes Probenmaterial, weil sie praktisch alle Elemente enthalten kann und die Konzentrationen um mehrere Größenordnungen höher sind. Daher wurde als Modellsubstanz für die Entwicklung der analytischen Methode eine Erdprobe genommen [47].

Tabelle 10: Zusammensetzung einer typischen Bodenprobe nach Kolthoff [47]

Bestandteil	Gehalt in %	Bestandteil	Gehalt in %
SiO ₂	59,14	P ₂ O ₅	0,30
Al ₂ O ₂	15,34	Cr ₂ O ₃	0,03
Fe ₂ O ₃	3,08	V ₂ O ₃	0,02
FeO	3,80	MnO	0,124
MgO	3,49	NiO	0,01
CaO	5,08	BaO	0,03
Na ₂ O	3,84	SrO	0,03
K ₂ O	3,13	Li ₂ O	0,013
TiO ₂	1,05	Cu	0,007
ZrO ₂	0,03	Zn	0,008
Cl	0,02	Pb	0,0015

Weil hier die Isotopenverdünnungsanalyse verwendet werden kann, besteht keine Notwendigkeit einer quantitativen Gewinnung von Ra, Po, Pb, U und Th aus einer Probe. Deshalb ist es sinnvoll, das klassische qualitative Trennungsschema in Betracht zu ziehen. Als stellvertretend für Ra und Po können Ba und Te angenommen werden. Nach diesem Schema sind:

- Po und Pb in der Sulfid-Gruppe zu finden,
- U und Th in der Hydroxyd-Gruppe zu finden,
- Ra in der Erdkalimetall-Gruppe zu finden.

Zusammen mit Po und Pb sind in der S^{2-} -Fraktion Bi (Bi-210) und Cu. Mit U und Th findet man die seltenen Erden Fe, Al, Cr, Mn, Zr, Ti und V. Schließlich sind mit Ra Mg, Ca, Sr und Ba zu finden. Daraus ist zu schließen, daß ein zweites Trennungsschema notwendig ist, um:

- den Matrix-Ballast abzubauen,
- eine gegenseitige Meßstörung wegen Strahlungsüberlappung zu vermeiden.

Wünschenswert ist deshalb, ein Trennverfahren zu entwickeln, das gleichzeitig den Matrix-Ballast abbaut und eine radiochemische Reinigung gewährleistet. Wegen ihrer großen Selektivität wurde die Priorität der Extraktionschromatographie und Ionenaustauscherchromatographie gegeben.

4.2 Chemische Eigenschaften

4.2.1 Radium

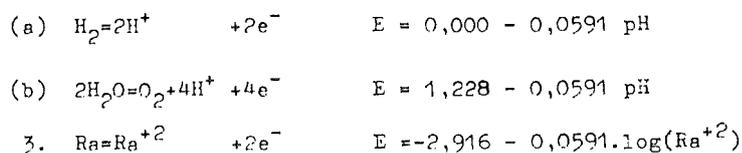
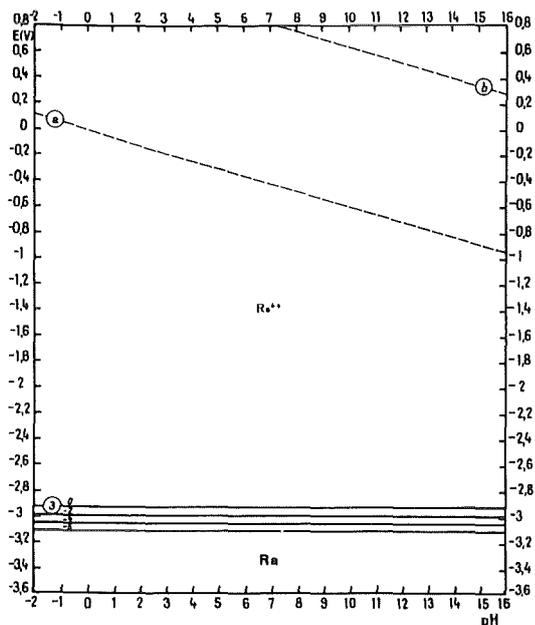


Abb. 8: Potential-pH Gleichgewichts-Diagramm für das System Radium-Wasser, 25°C (48)

4.2.1.1 Fällung und Mitfällung [49 - 51]

Für die Fällung des Radiums gibt es nur den Weg der Mitfällung, weil wegen der nur gering vorhandenen Gleichgewichtskonzentration, in Folge der relativ kurzen Halbwertszeit, die Löslichkeitsprodukte der schwerlöslichen Radiumsalze nicht überschritten werden. Am häufigsten wird Barium als Trägerelement verwendet. Weitere Möglichkeiten hat man mit Blei und Strontium. Die wichtigsten in der Literatur beschriebenen Mitfällungsreaktionen

sind die typischen Fällungsreaktionen der Erdkalielemente mit CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} und SO_4^{2-} .

4.2.1.2 Komplexbildung [49, 50]

Das Radium ist unter den Erdalkalielelementen dasjenige mit der geringsten Neigung zur Komplexbildung. In Tabelle 9 sind die Komplexbildungskonstanten (K) einer Reihe wichtiger Radiumkomplexe angegeben und mit den Komplexbildungskonstanten von Barium verglichen. Alle Komplexe des Radiums, die in Tabelle 11 angegeben werden, haben ein Metall-Liganden Verhältnis von 1:1.

Tabelle 11: Radium-Komplexe mit verschiedenen Komplexmitteln [50]

Komplexmittel	Log K	
	Radium	Barium
ÄDTA	7,12	7,69
Nitrilotriessigsäure	5,75	6,17
Zitronensäure	2,36	2,54
Weinsäure	1,24	1,67
Apfelsäure	0,95	1,36

4.2.1.3 Ionenaustausch [49 - 51]

Zur Trennung des Radiums von anderen Erdalkalien werden praktisch ausschließlich Kationenaustauscher verwendet. In der Literatur sind vor allem Trennungsmethoden für Ba von Ra zu finden; ein großer Teil dieser Methoden benutzt die Abhängigkeit der Kom-

plexbildung des Ba und Ra vom pH und der Konzentration von schwachen organischen Säuren, wie z.B. Zitronensäure, Milchsäure und ÄDTA. Eine interessante Methode scheint die von Nelson und Michelson zu sein [52], nach der die Trennung in 12 M HBr stattfindet.

4.2.1.4 Lösungsmittlextraktion [49 - 51]

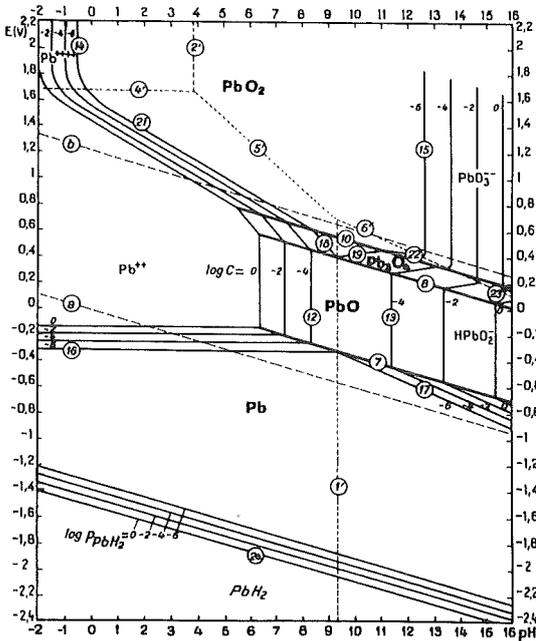
Radium gehört zu den Elementen, die praktisch mit keinem der bekannten Extraktionsmittel extrahierbar sind. TTA wird bei verschiedenen pH-Werten häufig dazu benützt, andere Radioelemente von Radium abzutrennen. Dies ist für alle zwei- und mehrwertigen Radioelemente in TTA-Lösungen verschiedenen pH-Wertes möglich. Eine Ausnahme der Nichtextrahierbarkeit von Radium stellt die Verwendung einer Kombination von TTA und TBP ¹⁾ als Extraktionsmittel dar. In diesem Fall wird Radium bei einem pH >7 in die organische Phase extrahiert [50].

4.2.2 Blei

Die einzige in Betracht zu ziehende Oxidationsstufe des Bleis in wäßriger Lösung ist +2. Verbindungen in der +4-Stufe sind gut bekannt, aber sie sind entweder unlöslich oder in wäßriger Lösung nicht stabil.

¹⁾ TTA = 2-Theonyl-Trifluoraceton

TBP = Tri-Butylphosphat



- | | |
|---|----------------------------|
| 1' . $Pb^{+2}/HPbO_2^-$ | pH= 9,34 |
| 2' . Pb^{+4}/PbO_3^{-2} | pH= 3,84 |
| 4' . Pb^{+2}/Pb^{+4} | E= 1,694 |
| 5' . Pb^{+2}/PbO_3^{-2} | E= 2,375-0,1773pH |
| 6' . $HPbO_2^-/PbO_3^{-2}$ | E= 1,547-0,0886pH |
| 7 . $Pb + H_2O = PbO + 2H^+ + 2e^-$ | E= 0,248-0,0591pH |
| 8 . $3PbO + H_2O = Pb_3O_4 + 2H^+ + 2e^-$ | E= 0,972-0,0591pH |
| 10 . $Pb_3O_4 + 2H_2O = 3PbO_2 + 4H^+ + 4e^-$ | E= 1,127-0,0591pH |
| 12 . $Pb^{+2} + H_2O = PbO + 2H^+$ | $\log(Pb^{+2})=12,65-2pH$ |
| 13 . $PbO + H_2O = HPbO_2^- + H^+$ | $\log(HPbO_2^-)=-15,36+pH$ |

- | | |
|---|---|
| 14 . $Pb^{+4} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+$ | $\log(Pb^{+4})=-8,26-4pH$ |
| 15 . $PbO_2 + H_2O = PbO_3^{-2} + 2H^+$ | $\log(PbO_3^{-2})=-31,32+2pH$ |
| 16 . $Pb = Pb^{+2} + 2e^-$ | E=-0,126 + $\log(Pb^{+2})$ |
| 17 . $Pb + 2H_2O = HPbO_2^- + 3H^+ + 2e^-$ | E= 2,094-0,2363pH-0,088611log(Pb ⁺²) |
| 18 . $3Pb^{+2} + 4H_2O = Pb_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$ | E= 0,702-0,0886pH+0,02951log(HPbO ₂ ⁻) |
| 19 . $3HPbO_2^- + H^+ = Pb_3O_4 + 2H_2O + 2e^-$ | E=-0,390+0,0295pH-0,08861log(HPbO ₂ ⁻) |
| 21 . $Pb^{+2} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$ | E= 1,449-0,1182pH-0,02951log(Pb ⁺²) |
| 22 . $HPbO_2^- = PbO_2 + H^+ + 2e^-$ | E= 0,621-0,0295pH-0,02951log(HPbO ₂ ⁻) |
| 23 . $Pb_3O_4 + 5H_2O = 3PbO_3^{-2} + 10H^+ + 4e^-$ | E= 2,515-0,1477pH+0,04431log(PbO ₃ ⁻²) |
| 24 . $PbH_2 = Pb + 2H^+ + 2e^-$ | E=-1,507-0,0591pH-0,02951log P _{PbH₂} |

Abb. 9: Potential-pH Gleichgewichts-Diagramm für das System Blei-Wasser, 25°C (48)

4.2.2.1 Fällung und Mitfällung [53, 54]

Da stabiles Blei als Träger für Pb-210 benutzt wird, stellt sich hier nur die Frage der Blei-Fällung.

Die unlöslichen Verbindungen des Bleis und ihre Löslichkeit werden in Tabelle 12 angegeben [53].

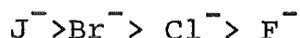
Tabelle 12: Unlösliche Salze von Blei [53]

Salz	Formel	Löslichkeit in Wasser in g/100 ml H ₂ O
Bromid	PbBr ₂	0,844 (20° C)
Karbonat	PbCO ₃	1,1 · 10 ⁻⁴ (20° C)
Chlorid	PbCl ₂	0,99 (20° C)
Fluorid	PbF ₂	0,064 (20° C)
Chromat	PbCrO ₄	5,8 · 10 ⁻⁶ (20° C)
Hydroxid	Pb(OH) ₂	0,016 (20° C)
Molybdat	PbMoO ₄	unlöslich
Oxalat	PbC ₂ O ₄	1,6 · 10 ⁻⁴ (20° C)
Orthophosphat	Pb ₃ (PO ₄) ₂	1,4 · 10 ⁻⁵ (20° C)
Sulfat	PbSO ₄	4,3 · 10 ⁻³ (25° C)
Sulfid	PbS	8,6 · 10 ⁻⁵

4.2.2.2 Komplexbildung [53 - 55]

Die Komplexe des Bleis sind besonders wichtig für die Abtrennung und Bestimmung dieses Elements. Unter den Komplexen spielen die mit den Halogenen eine besondere Rolle. Die Erhöhung

der Löslichkeit von PbCl_2 durch Erhöhung der Chlorid-Konzentration ist allgemein bekannt; diese Erhöhung der Löslichkeit resultiert aus der Bildung von anionischen Bleikomplexen mit Cl^- . Die anionischen Komplexe haben die Formel PbX_4^{2-} , oder auch PbX_3^- . Die Stabilität nimmt ab in der Reihe



wie entsprechend der abnehmenden Polarisierbarkeit der Anionen zu erwarten ist. Blei bildet mit vielen organischen Verbindungen Komplexe. Einer der stabilsten ist der mit ÄDTA; seine Komplexbildungskonstante ist $>10^{18}$.

4.2.2.3 Ionenaustausch [53,54]

Die Br^- -Komplexe von Blei werden wesentlich stärker auf Anionenaustauschern absorbiert als die Cl^- -Komplexe. Trotzdem ist die Anwendung der Chlorid-Lösungen wichtiger. In Bromid-Lösungen kann auch mit Kationenaustauschern gearbeitet werden; aber die Anionenaustauscher sind für Trennungen von Bleispuren in Anwesenheit großer Mengen von Matrixelementen, wie Al und Fe, geeigneter als die Kationenaustauscher.

4.2.2.4 Lösungsmittelextraktion [54,56]

Die Extraktion von Blei in Verbindung mit Chelatbildnern, wie Dithizon, Diäthylthiocarbamat oder TTA ist seit langem bekannt. Die Extraktion mit Dithizon wird seit 40 Jahren angewandt. Die Häufigkeit ihrer Anwendung beruht auf der einfachen Koppelung mit einer quantitativen colorimetrischen Bestimmung von Blei. In basischer zyanidhaltiger Lösung ist die Bleiextraktion mit Dithizon sehr selektiv. Das einzige Metall, das auf diese Weise von Blei nicht getrennt werden kann ist Thallium. Bei radiochemischen Arbeiten wird TTA sehr häufig als Extraktionsmittel angewandt. Bei einer zuverlässigen Kontrolle des pH-Wertes und bei Zugabe des Reduktionsmittels Hydroxylamin-

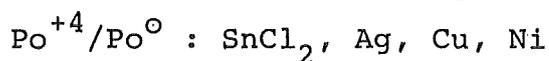
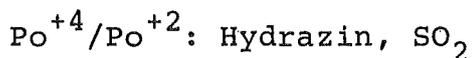
Hydrochlorid kann Blei von U, Th, Po, Bi, Ra, Ac und Tl getrennt werden.

4.2.3 Polonium [53,57 - 59]

Bevor man mit Polonium zu arbeiten beginnt, muß man mit einigen Besonderheiten des Elements vertraut sein. Eine besondere Schwierigkeit bei der Arbeit mit Polonium entsteht aus den relativ kurzen Halbwertszeiten seiner Isotope. Die Intensität der Strahlung von einigen mg Po-210 (138 Tage) ändert beispielsweise die Kristallstruktur von Festverbindungen oder zersetzt organische Verbindungen. Außerdem ist beim Arbeiten mit Polonium seine Flüchtigkeit, besonders die der Polonium-Halogenide, zu berücksichtigen. Für Aktivitäten über $3,7 \cdot 10^4$ Bq ($2,17 \cdot 10^{-10}$ g) empfiehlt sich daher die Anwendung einer Glovebox [58].

Polonium gehört zur VI B-Gruppe des periodischen Systems, und man erwartet daher die Oxydationsstufen -2, +2, +4 und +6. Obwohl die Stufen -2, +2 und +6 im festen Zustand bestätigt werden konnten, ist in Lösung die stabilste Form die +4-Stufe, falls keine Reduktions- oder Oxydationsmittel anwesend sind.

Wichtig für die analytische Chemie des Poloniums ist die spontane Abscheidung auf Metallen, wie Ag, Cu und Ni. Die Abscheidung auf Ag erlaubt manchmal die Trennung des Poloniums von jedem anderen natürlichen Radionuklid. Die dabei erhaltenen Präparate sind für die α -Spektrometrie ohne vorhergehende chemische Trennungsgänge geeignet. Wichtige Oxydations- und Reduktionsmittel für die +4-Stufe sind:



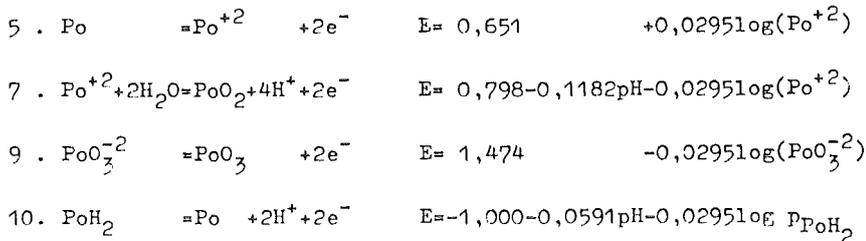
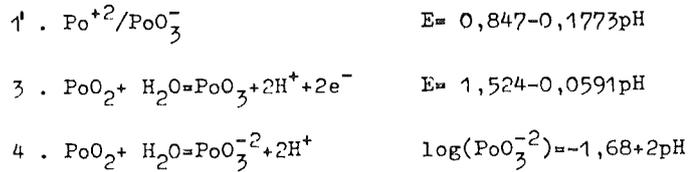
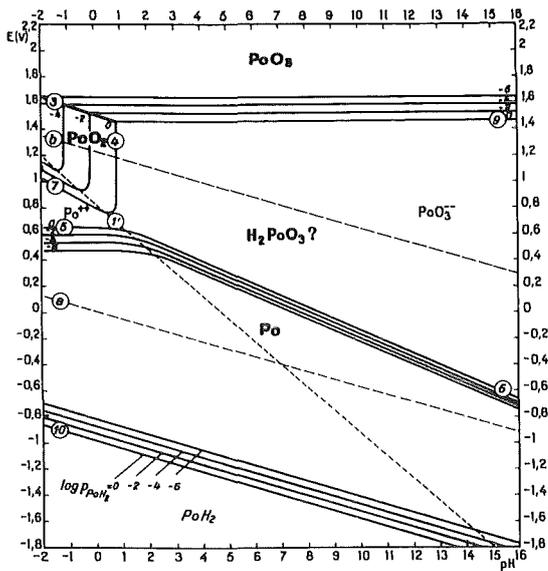


Abb. 10: Potential-pH Gleichgewichts-Diagramm für das System Polonium-Wasser, 25°C (48)

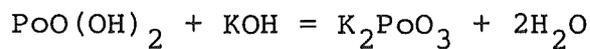
Spuren von Polonium werden in verdünnter, saurer Lösung an Gläsern stark adsorbiert und die Desorption mit Säuren ist schwierig. Die Desorption ist leichter mit Wasser oder 0,1 N NaOH durchführbar. Die Adsorption ist in 0,1 M Säure am stärksten und hat ihr Minimum bei pH 7.

In neutraler, schwach saurer oder schwach alkalischer Lösung scheint Polonium Kolloide zu bilden. Da die Natur dieser Kolloide nicht genügend genau bekannt ist, verwendet man für diese die Bezeichnung Radiokolloide. Um Verluste von Polonium zu vermeiden, wird empfohlen, die Lösungen auf mindestens 1 N an Säure zu halten. Eine Verminderung der Poloniumverluste ist auch durch die Verwendung von Polyäthylenflaschen möglich.

4.2.3.1 Fällung und Mitfällung [51,53, 57 - 59]

Genauso wie für das Radium stellt sich für das Polonium die Frage der Fällung nicht. Polonium wird mitgefällt durch Sulfide, wie z.B. CuS aus verdünnten, sauren Lösungen. Als Verbindung fällt PoS aus; PoS₂ ist unbekannt.

Aus ammoniakalischer Lösung werden Fe³⁺, La³⁺, Bi³⁺ oder Al³⁺ als Mitfällungsreagenzien benutzt. Wurde KOH anstatt NH₄OH zur Fällung der Hydroxyde benutzt, kann ein Teil des Poloniums unter Bildung von Polonit verloren gehen:



$$K = \frac{(\text{K}_2\text{PoO}_3)}{(\text{KOH})} = (8,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$$

Interessant ist die Mitfällung mit metallischem Tellur. Aus saurer, wässriger Lösung wird das Polonium durch die Zugabe von SnCl₂ mit Te⁰ ausgefällt. Wird das Reduktionsmittel SO₂ oder Hydrazin benutzt, fällt nur das Tellur aus, und das Polonium bleibt als Po²⁺ in Lösung [57 - 59].

4.2.3.2 Komplexbildung [53, 57 - 59]

In verdünnter HCl-Lösung wandert der größte Teil des vorhandenen Poloniums im elektrischen Feld in Richtung Kathode; überschreitet die HCl-Konzentration 0,2 N, dann überwiegt die Migration in die Gegenrichtung. Die Neigung des Poloniums, anionische Komplexe zu bilden, ist ganz allgemein ausgebildet. In Gegenwart von NO₃⁻ und CH₃COO⁻ bei Konzentrationen >3 N liegt Polonium ebenfalls anionisch vor. Das gleiche gilt für Lösungen von PO₄³⁻ und C₂O₄²⁻.

4.2.3.3 Tonenaustausch [51,53, 57 - 59]

Wie bereits erwähnt, hat Polonium eine starke Neigung zur Bildung anionischer Komplexe. Deshalb ist auch eine starke Adsorption an Anionenaustauschern zu erwarten. Aus 0,05-12 M HCl ist Po sehr stark im Anionenaustauscher adsorbierbar. Der Verteilungskoeffizient reicht von $1,2 \cdot 10^5$ in 0,05 M HCl bis zu $2 \cdot 10^4$ in konzentrierter HCl. Auch aus salpetersaurer Lösung wird Polonium im Anionenaustauscher adsorbiert; allerdings ist die Adsorption schwächer als aus HCl-saurer Lösung und eine Elution ist mit 7-8 M HNO₃ möglich [60].

Da Polonium in HCl-sauren Lösungen anionische Verbindungen bildet, ist die Adsorption im Kationenaustauscher sehr schwach. Der Verteilungskoeffizient beträgt in 0,05 M HCl 150 und in 0,2 M HCl nur noch 1. Aus HNO₃-Lösungen wird Polonium stärker im Kationenaustauscher adsorbiert; der Verteilungskoeffizient beträgt 10^3 in 0,1 M HNO₃ und immerhin noch 4 in 5 M HNO₃.

4.2.3.4 Lösungsmittlextraktion [51,53, 57 - 59,61]

Obwohl Polonium bereits 1898 entdeckt worden ist, erschien erst 1930 der erste Artikel über die Extraktion von Polonium. Bis 1971 sind insgesamt 60 Artikel publiziert worden. Nach Schulz lassen sich die Extraktionsmittel für Polonium in vier Klassen einteilen:

- sauerstoffhaltige Verbindungen
- phosphorhaltige Verbindungen
- Amine
- Chelate

Unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen ist Dibutylcarbitol (DBC) die wichtigste. Für die Reinigung bzw. Darstellung von Po-210 nach der Neutronenaktivierung von Bi wurde eine Methode mit DBC vorgeschlagen; sie ermöglicht die Trennung von Po und Bi aus salpetersaurer Lösung mit einem Dekontaminationsfaktor von 1500 [61].

Auch Tributylphosphat (TBP) wurde für die Reinigung von Po-210 untersucht. Die Extraktion von Polonium mit einer Lösung von 15% TBP in Dekalin hat ihre maximale Ausbeute in 6-8 M HCl (Verteilungskoeffizient = 60), und für die Rückextraktion kann 6-7 M HNO₃ verwendet werden.

Die Extraktion von Polonium mit Aminen nimmt wie folgt ab:

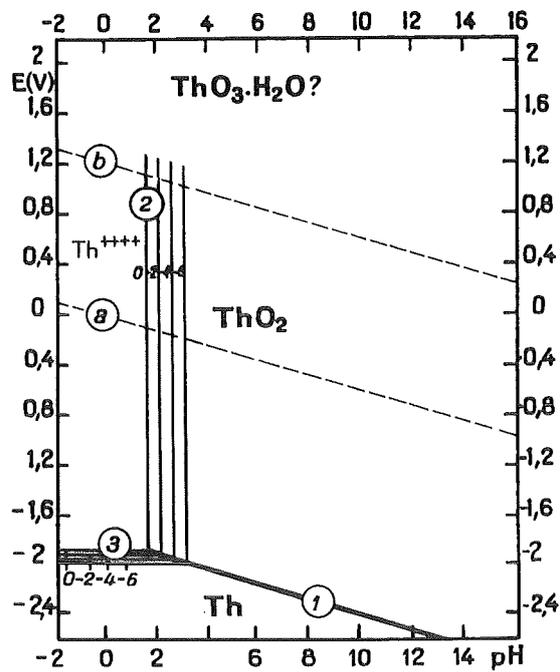
Quaternäre > Tertiäre >> Sekundäre > Primäre.

Wie zu erwarten, ist die Extraktion von Polonium mit quartäreren Ammoniumsalzen und tertiären Aminen und die Adsorption von Polonium auf Anionenaustauschern weitgehend ähnlich; dies bedeutet, daß die Extraktion aus HCl effektiver ist als aus HNO₃, und daß die Effektivität mit wachsender Säurekonzentration abnimmt.

Mit TTA wird Polonium ab pH 2,4 quantitativ extrahiert. Die Trennung von Bi und Th ist allerdings schlecht. Eine effektive Trennung kann erreicht werden durch die Extraktion von Polonium mit Dithizon/CCl₄ aus HNO₃-saurer Lösung. Ab 2 M HNO₃ ist die Extraktion quantitativ und die Extraktion von Bi beginnt erst bei pH 0,5.

4.2.4 Thorium

Eine Vereinfachung der analytischen Chemie des Thoriums, verglichen mit anderen Aktiniden bringt die Tatsache, daß Thorium in wässrigen Lösungen nur in der Oxydationsstufe +4 vorkommt. Andererseits ist Th(IV) ein sehr kleines Kation mit hoher Ladungsdichte; der Ionenradius liegt bei 0,46 ^pÅ. Dieser kleine Ionenradius und die hohe Ladungsdichte sind Ursache für eine starke Wechselwirkung mit den Wassermolekülen und mit den in Lösung vorhandenen Anionen.



1. $\text{Th} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ThO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $E = -1,789 - 0,0591\text{pH}$
2. $\text{Th}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ThO}_2 + 4\text{H}^+$ $\log(\text{Th}^{+4}) = 7,47 - 4\text{pH}$
3. $\text{Th} = \text{Th}^{+4} + 4\text{e}^-$ $E = -1,899 + 0,0148\log(\text{Th}^{+4})$

Abb. 11: Potential-pH Gleichgewichts-Diagramm für das System Thorium-Wasser, 25° C (48)

4.2.4.1 Fällung und Mitfällung [51, 62 - 65]

Die wichtigsten unlöslichen Verbindungen von Thorium und ihre Eigenschaften sind in der Referenz 72 zu finden. Spuren von Th^{+4} können mitgefällt werden mit allen schwerlöslichen Fluoriden, Phosphaten, Jodaten und Oxalaten. Die Entscheidung, welche Mitfällungsmethode benutzt wird, hängt vom analytischen Problem ab.

4.2.4.2 Komplexbildung [62-64]

Von besonderer Bedeutung für die Radiochemie des Thoriums ist die Bildung negativ geladener Nitratkomplexe in salpetersauren Lösungen bei Konzentrationen $>3 \text{ M HNO}_3$. Eine andere wichtige Komplexbildung ist die mit ÄDTA; dieser Komplex ist die Basis der titrimetrischen Bestimmung von Thorium. Eng verbunden mit der Komplexbildung ist die Hydrolyse von Th^{+4} in wässriger Lösung. Bei $\text{pH} < 3$ findet aber noch keine Hydrolyse von Th^{+4} statt. Dies zeigt die große Stabilität des Kations Th^{+4} in wässriger Lösung, verglichen mit den ebenfalls vierwertigen Kationen Ti^{+4} , Zr^{+4} und Pu^{+4} .

Tabellen mit Komplexbildungskonstanten für die wichtigsten Verbindungen sind in [62 - 64] zu finden.

4.2.4.3 Ionenaustausch [51, 62 - 68]

Da, wie bereits erwähnt, Th^{+4} anionische Nitratkomplexe bildet, wird die Adsorption dieser Komplexe auf Anionenaustauschern sehr häufig angewandt. Das Adsorptionsmaximum wird in 7 M HNO_3 beobachtet, und der Verteilungskoeffizient für Dowex 1x8, 50-100 mesh, beträgt 300. Diese Methode ist heute eine der wichtigsten Methoden zur Abtrennung des Thoriums.

Obwohl Th^{+4} in salzsaurer Lösung nicht auf Anionenaustauschern adsorbiert wird, ist die Verwendung von HCl-Medium sehr üblich

zur Abtrennung von Th-234 aus Uran und für ähnliche Trennprozesse.

Auf Kationenaustauschern wird das Th(IV) stark adsorbiert (siehe Tabelle 13); die Elution von Kationenaustauschern ist problematisch. Als ideal wird 6 N H_2SO_4 empfohlen. Ebenso wie in HNO_3 -saurer Lösung ist es in HCl-saurer Lösung möglich, sehr selektive Trennungsgänge für Thorium zu erarbeiten.

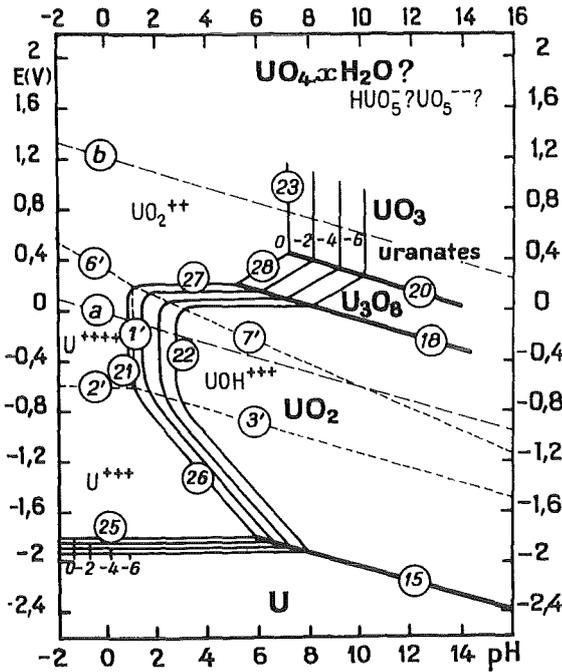
4.2.4.4 Lösungsmittlextraktion [51, 62 - 67]

Die Löslichkeit der Th^{+4} -Chelat-Komplexe in organischen Lösungsmitteln ist eine wichtige Eigenschaft für die Abtrennung des Th. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Komplex mit TTA.

Vielseitig anwendbar bei der Extraktion von Th^{+4} sind die organischen Phosphorverbindungen, wie z.B. Tributylphosphat (TBP), Tri-n-Octylphosphinoxid (TOPO) oder Di-(2-Äthylhexyl)-Phosphorsäure (HDEHP). Besonders im salpetersauren Medium ermöglichen diese Verbindungen eine nahezu quantitative Abtrennung von fast allen Matrixkomponenten in Umweltproben (Al^{+3} , $\text{Fe}^{+2/+3}$, Ca^{+2} , Na^{+} usw.). Durch den Zusatz von Komplexmitteln und Reduktionsmitteln zu wässrigen Lösungen von Aktiniden ist in vielen Fällen eine Trennung der einzelnen Aktiniden voneinander möglich.

4.2.5 Uran [69 - 71]

Außer dem metallischen Zustand hat das Uran die Oxidationsstufen III, IV, V und VI. Die Ionen mit der Ladung +5 und +6 sind in wässriger Lösung nicht existent, sondern nur die Ionen UO_2^{+} und UO_2^{2+} . Die Normalredoxpotentiale für die verschiedenen Oxidationsstufen des Urans werden in Abb. 12 wiedergegeben.



- 1'. U^{+4} / UOH^{+3} pH=1,16
- 2'. U^{+3} / U^{+4} E=-0,607
- 3'. U^{+3} / UOH^{+3} E=-0,538-0,0591pH
- 6'. U^{+4} / UO_2^{+2} E= 0,333-0,1182pH
- 7'. UOH^{+3} / UO_2^{+2} E= 0,299-0,0886pH
- 15. $U^{+4} + 2H_2O = UO_2 + 4H^+ + 4e^-$ E=-1,444-0,0591pH
- 18. $3UO_2 + 2H_2O = U_3O_8 + 4H^+ + 4e^-$ E= 0,533-0,0591pH
- 20. $U_3O_8 + H_2O = 3UO_3 + 2H^+ + 2e^-$ E= 0,038-0,0591pH
- 21. $U^{+4} + 2H_2O = UO_2 + 4H^+$ $\log(U^{+4}) = 3,80-4pH$
- 22. $UOH^{+3} + H_2O = UO_2 + 3H^+$ $\log(UOH^{+3}) = 2,63-3pH$
- 23. $UO_2^{+2} + H_2O = UO_3 + 2H^+$ $\log(UO_2^{+2}) = 4,97-2pH$

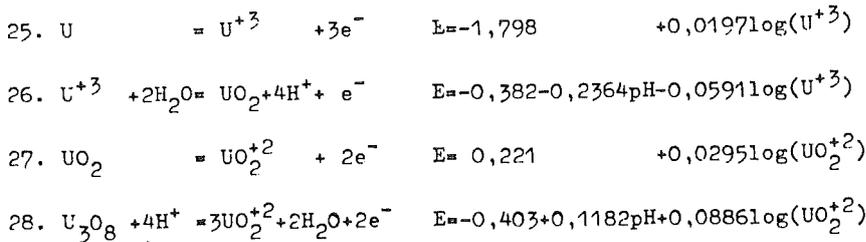


Abb.12: Potential-pH Gleichgewichts-Diagramm für das System Uran-Wasser, 25°C. [48]

Die stabilste Form ist UO_2^{2+} in wässriger Lösung. Der +3-Zustand ist in wässriger Lösung sogar in Abwesenheit von O_2 nicht stabil und es erfolgt eine Oxidation zum U^{+4} . Das U^{+4} kann durch Reduktion der Uranylionen gewonnen werden; wegen seiner starken Neigung zur Hydrolyse kann die Aufbewahrung nur in saurer Lösung erfolgen. UO_2^{+} disproportioniert in U^{+4} und UO_2^{2+} . Der optimale pH-Bereich für die fünfwertige Uranylform ist 2 - 4.

4.2.5.1 Fällung und Mitfällung [51, 65, 69 - 71]

Fällungsreaktionen von Uran sind besonders gut geeignet für die quantitative Bestimmung von Uran in uranreichen Stoffen, wie

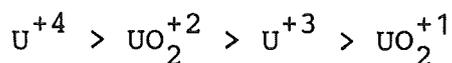
U_3O_8 oder UO_2 . Eine der möglichen Methoden ist die Verwendung von H_2O_2 . Alternative Methoden bieten sich unter Benützung von PO_4^{-3} an.

Eine interessante Trennungsmethode für Uran von den Matrixelementen der Umweltproben, wie z.B. Fe, Al, Ca oder Mg ist die Carbonatfällung. Der größte Teil des Urans bleibt als löslicher Komplex $UO_2(CO_3)_3^{-4}$ in Lösung, während eine große Zahl von Elementen als Carbonate und Hydroxide ausfallen. Danach kann das Uran z.B. als Phosphat abgetrennt werden.

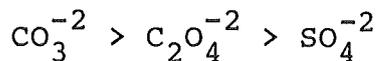
Die wichtigsten Mitfällungsreagenzien für Uran(VI) sind $Fe(OH)_3$ und $Ca_3(PO_4)_2$. Uran(IV) kann außerdem mit Fluoriden mitgefällt werden.

4.2.5.2 Komplexbildung [69 - 71]

Die Stabilität der Urankomplexe nimmt in folgender Reihe ab:



Daß das Uranylion stärkere Komplexe bildet als U^{+3} wird durch die höhere Ladung des Urans im UO_2^{+2} erklärt. In Abhängigkeit von der Art der Liganden von Komplexen nimmt die Stabilität wie folgt ab:



4.2.5.3 Ionenaustausch [51, 65, 67 - 71]

Die bereits erwähnten Komplexe sind für die Trennung mit Anionenaustauscher brauchbar. Manche davon finden eine industrielle Anwendung bei der Gewinnung von Uran; ganz besonders wichtig sind dabei der Einsatz von CO_3^{-2} und SO_4^{-2} . Die gleichen Methoden werden in der analytischen Chemie kaum benützt. Die verbreitetste Methode in der analytischen Chemie ist die Abtrennung von Uran

aus HCl-saurer Lösung. Aus der Literatur [51] kann entnommen werden, daß, obwohl keine spezifische Trennung zu erwarten ist, man bei Reduktion des Eisens zu Fe^{+2} einen großen Teil der Matrixelemente aus Umweltproben beseitigen kann.

Bei Anwendung einer nitrathaltigen Lösung muß der Nitratsalzgehalt sehr hoch sein und die HNO_3 -Konzentration niedrig. Dann wird ein Verteilungskoeffizient von ungefähr 10^3 für Uran erreicht. Um eine selektive Abtrennung des Urans zu erreichen, sind aber Waschvorgänge mit Nitratlösungen und HCl-sauren Lösungen erforderlich.

Die Anwendung von Kationenaustauschern in der analytischen Chemie des Urans ist weniger üblich als von Anionenaustauschern. Die Ursachen dafür können aus Tabelle 13 entnommen werden. Eine höhere Selektivität ist erreichbar, wenn man Carbonate oder organische Komplexmierungsmittel der UO_2^{+2} -Lösung zusetzt.

4.2.5.4 Lösungsmittelsextraktion [51, 65, 66 - 71] _____]

Uranylнитрат kann mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln extrahiert werden. Manche davon sind sehr bekannt, wie Diäthyläther, Di-butylcarbinol, Äthylacetat und Tributylphosphat. Wenn aber kein mehrstufiger Prozeß konzipiert wird, ist die Zugabe von Nitratsalz zur Aussalzung des Urans bei fast jedem der Systeme notwendig, um dem Verteilungskoeffizienten die nötige Größe zu verleihen.

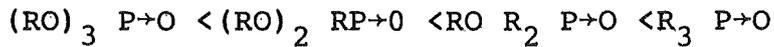
Wegen der Notwendigkeit Uran aus Erzen mit weniger als 1% U_3O_8 zu gewinnen und wegen der Wiederaufarbeitung von abgebrannten Kernbrennstoffen, wurde die Lösungsmittelsextraktion von Uran sehr intensiv studiert. In der großen Anzahl der entsprechenden Publikationen spiegelt sich der Umfang der durchgeführten Arbeiten. Die organischen Phosphorverbindungen haben sich für die Extraktion von Uran als besonders geeignet gezeigt. Unter den neutra-

Tabelle 13: Verteilungskoeffizienten von Uran und anderen Kationen zwischen Bio Rad AG 50 W, X8 und reinen Säure-Lösungen [68]

Ionen	Säure-Konzentration in N														
	0·1			0·5			1·0			2·0			4·0		
	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄
UO ₂ (II)	5460	659	596	102	69	29·2	19·2	24·4	9·6	7·3	10·7	3·2	3·3	6·6	1·8
Th(IV)	> 10 ⁵	> 10 ⁴	> 10 ⁴	~ 10 ⁵	> 10 ⁴	263	> 10 ³	~ 10 ³	52	239	123	9·0	67	20·8	1·8
Ca(II)	3200	> 10 ³	*	151	113	*	42·3	35·3	*	12·2	9·7	*	5·0	1·8	*
Mg(II)	1720	794	1300	88	71	124	21	23	41	6·2	9·1	13·0	3·5	4·1	3·4
Fe(III)	9000	> 10 ⁴	> 10 ⁴	225	362	255	35·4	74	58	5·2	14·3	13·5	2·0	3·1	1·8
Al(III)	8200	> 10 ⁴	> 10 ⁴	318	392	540	61	79	126	12·5	16·5	27·9	2·8	5·4	4·7
Co(II)	1650	1260	1170	72	91	126	21·3	28·8	43	6·7	10·1	14·2	3·0	4·7	5·4
Ni(II)	1600	1140	1390	70	91	140	21·8	28·1	46	7·2	10·3	16·5	3·1	7·3	2·8
Zn(II)	1850	1020	1570	64	83	135	16·0	25·2	43·2	3·7	7·5	12·2	1·6	3·6	4·0
Cd(II)	510	1500	1420	6·5	91	144	1·5	32·8	45·6	1·0	10·8	14·8	—	3·4	4·3
Cu(II)	1510	1080	1310	65	84	128	17·5	26·8	41·5	4·3	8·6	13·2	1·8	3·1	3·7
Mn(II)	2230	1240	1590	84	89	165	20·2	28·4	59	6·0	11·4	17·4	2·5	3·0	5·5
Ce(III)	> 10 ⁵	> 10 ⁴	> 10 ⁴	> 10 ³	> 10 ³	> 10 ³	265	246	318	48	44·2	66	10·5	8·2	11·8
Cr(III)	1130	5100	198	73	418	126	26·7	112	55	7·9	27·8	18·7	2·7	10·9	0·2
Bi(III)	*	893	> 10 ⁴	< 1	79	> 10 ³	1·0	25·0	235	1·0	7·9	32·3	1·0	3·0	6·4
Pb(II)	—	> 10 ⁴	*	—	183	*	—	35·6	*	—	9·8	*	—	4·5	*

*Fällung

len organischen Phosphorverbindungen nimmt die Extraktionsleistung wie folgt zu:



Der Verteilungskoeffizient von Uran zwischen 0,1 M Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO)/Cyclohexan und 1,0 M HNO₃ ist ca. 550.

Unter den sauren organischen Phosphorverbindungen ist der stärkste Komplexbildner die Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure mit einem Verteilungskoeffizient von $>10^3$.

Wichtig besonders in der Urangewinnungsindustrie sind die Amine, deren Extraktionsleistung wie folgt zunimmt.

Primäre Amine < Sekundäre Amine << Tertiäre Amine < Quaternäre Ammonium Salze

4.3 Trennungskonzept

Auf der Basis der beschriebenen chemischen Eigenschaften und zusätzlicher Literaturrecherchen über Extraktionschromatographie [72-83] wurde die unten angegebene Analysenmethode konzipiert. Da die Bleibromid-Komplexe auf Anionenaustauschern sehr stark adsorbiert werden (siehe Seite 34), wurde das HBr-Medium gegenüber anderen Möglichkeiten bevorzugt.

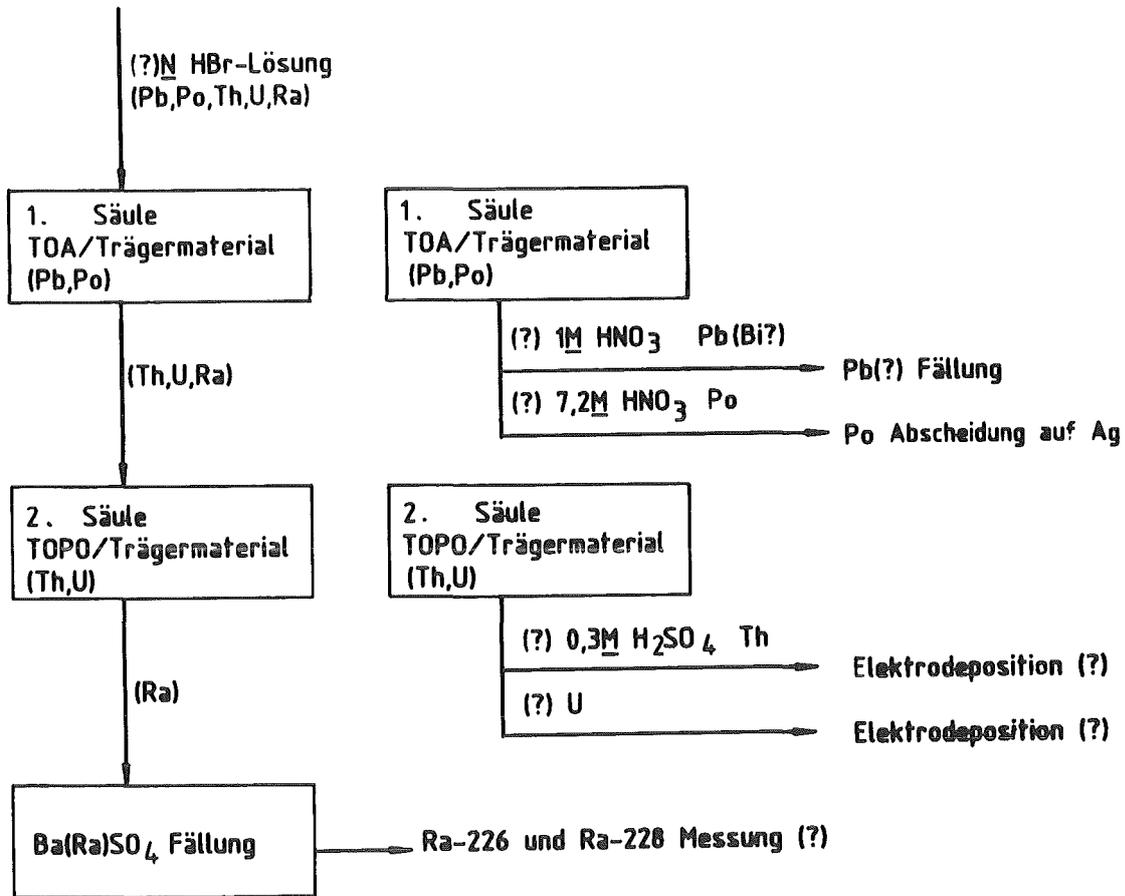


Abb 13: Schema der konzipierten Analysen-Methode

Bei dieser Vorgehensweise war zu erwarten, daß die Matrix-Hauptbestandteile beseitigt und gleichzeitig ohne zusätzliche Trennungsoperationen die Nuklide von Interesse voneinander abgetrennt werden können. Allerdings blieben noch viele offene Fragen:

- Wie groß ist die optimale HBr-Konzentration?
- Welche Trägermaterialien für die Extraktionsmittel können verwendet werden?
- Welchen Einfluß haben Kationen, wie Fe^{+3} ?
- Wie hoch ist die Effektivität der Trennung, und wie groß sind die Dekontaminationsfaktoren?
- Welche Probemengen können bewältigt werden?
- Mit welchen Nachbehandlungen der einzelnen Fraktionen muß gerechnet werden oder welche Meßtechnik wird am besten verwendet?

4.4 Chemische Anpassungsexperimente

4.4.1 Bestimmung der Verteilungskoeffizienten

Die extraktive Trennung von Uran, Thorium, Blei und Polonium aus wässrigen Lösungen setzt die Kenntnis der Verteilungskoeffizienten dieser Elemente zwischen wässriger Lösung und den Lösungen von TOA und TOPO voraus. Wichtig sind auch die Elemente, die in der Matrix als Hauptbestandteil zu erwarten sind.

Entsprechend Tabelle 10 sind Aluminium, Eisen, Erdalkali-Elemente (Ba als Stellvertreter), Alkali-Elemente (K als Stellvertreter), Mangan und Titan zu berücksichtigen. Da in vielen industriell interessanten Erzen Lanthaniden, aber auch Zirkon in hohen Konzentrationen vorkommen, wurde La und Zr in die Untersuchung eingeschlossen.

Die quantitative Messung der einzelnen Elemente, einschließlich der Matrix-Elemente wurde soweit als möglich mit Radiotracern ausgeführt.

Die angewandten Nuklide und die jeweils benützten Meßarten sind in Tabelle 14 wiedergegeben.

In den Abbildungen 14 - 21 sind die Meßergebnisse dargestellt, in Tabelle 15a bis f die Meßwerte zusammengestellt. Daraus erkennt man, daß man die Hauptmatrixelemente, wie Alkalimetalle, die Erdalkalimetalle und Aluminium weder mit TOA noch mit TOPO im untersuchten Konzentrationsbereich mit HBr extrahiert werden können. Die Extraktion von Eisen kann durch Zugabe von Ascorbinsäure verhindert werden. Nebenbestandteile und Spuren der Umweltproben, wie Mn, La, Nb und Ti werden wenig oder gar nicht extrahiert. Zirkon wird sowohl mit TOPO als auch mit TOA extrahiert.

Tabelle 14: Zu analysierende Elemente und ausgewählte Matrixelemente und die angewandte Meßtechnik

Radionuklide und Elemente	Meßart
Pb-210	β, durch das Bi-210
Po-210	α
Th-234	β, durch das Pa-234
U _{nat}	Fluorimetrisch, mit NaF - LiF
Ba-140	γ-Spektrometrie
La-140	γ-Spektrometrie
Mn-54	γ, NaJ(Tl)
Fe-59	γ, NaJ(Tl)
Zr-95	γ-Spektrometrie
Nb-95	γ-Spektrometrie
K	Flammenphotometrie
Al	Gravimetrisch mit 8-Hydroxychinolin
Ti	Spektralphotometrisch mit H ₂ O ₂

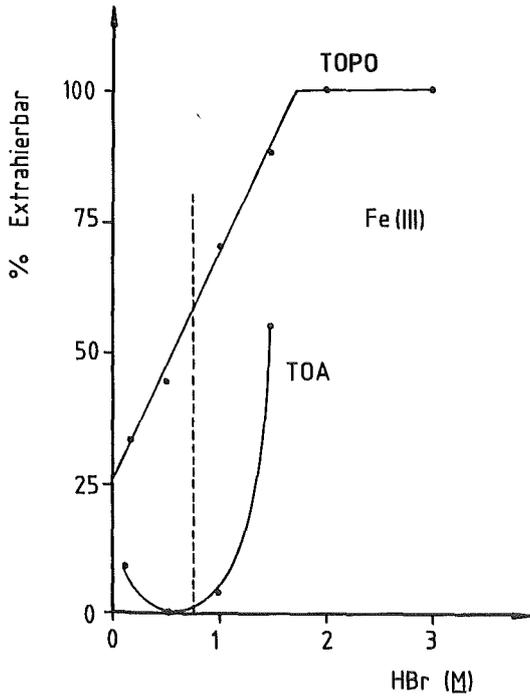


Abb. 14: Extrahierbarkeit von Fe aus HBr Lösungen mit TOA und TOPO.

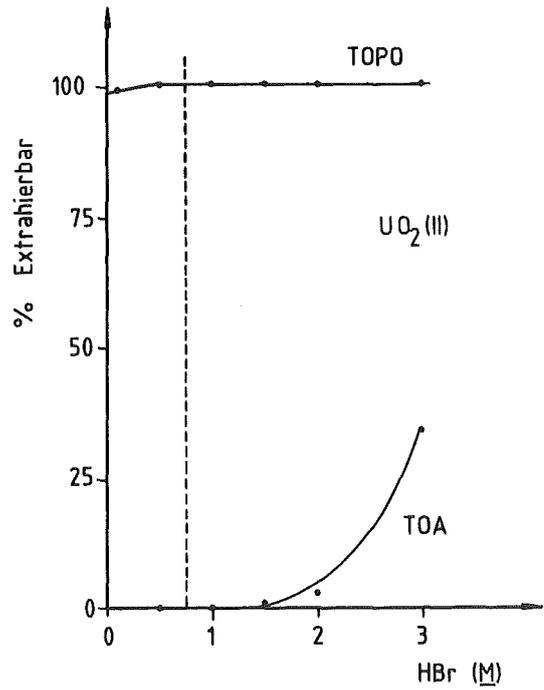


Abb. 15: Extrahierbarkeit von UO_2 aus HBr Lösungen mit TOA und TOPO.

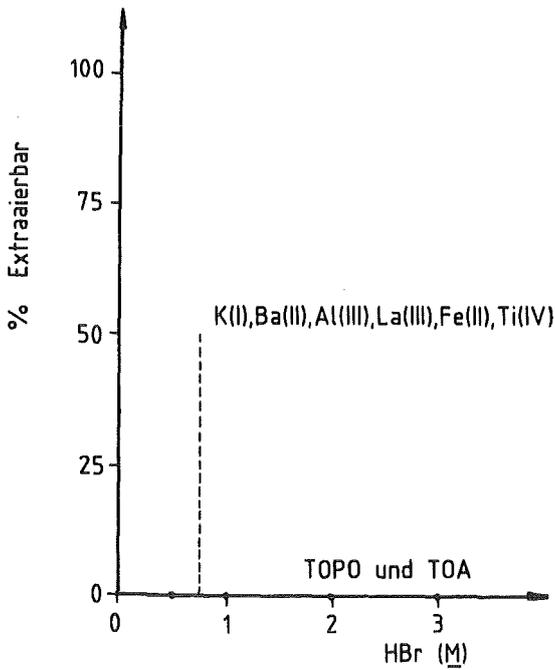


Abb. 16: Extrahierbarkeit von K, Ba, Al, La, Fe u. Ti aus HBr Lösungen mit TOA und TOPO.

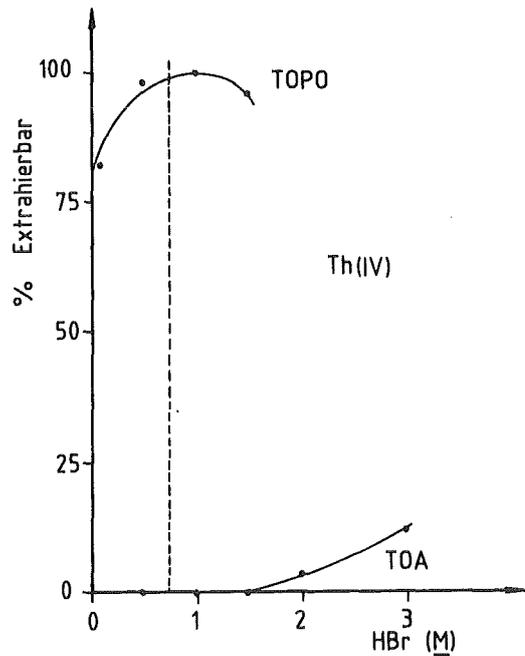


Abb. 17: Extrahierbarkeit von Th aus HBr Lösungen mit TOPO und TOA.

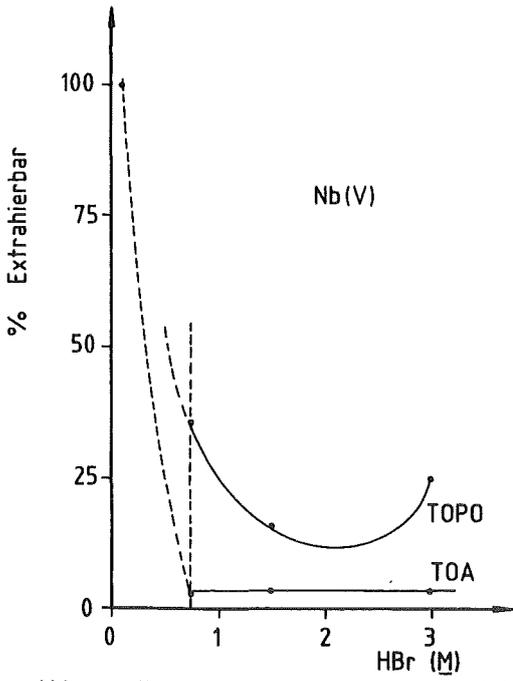


Abb. 18: Extrahierbarkeit vom Nb aus HBr Lösungen mit TOA und TOPO.

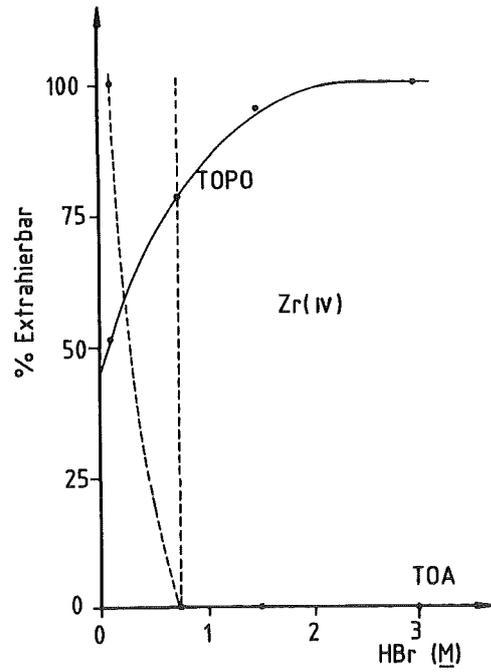


Abb. 19: Extrahierbarkeit vom Zr aus HBr Lösungen mit TOA und TOPO.

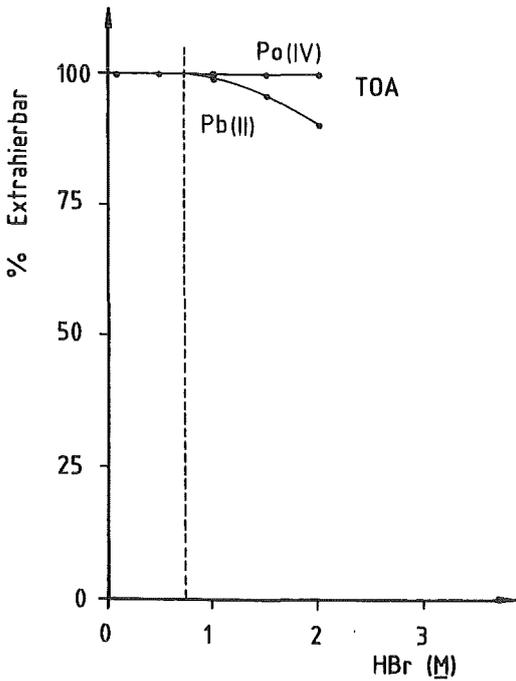


Abb. 20: Extrahierbarkeit vom Po und Pb aus HBr Lösungen mit TOA.

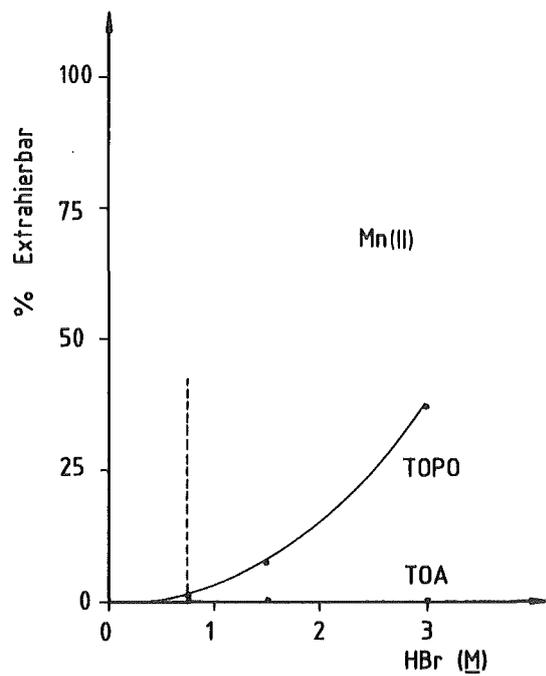


Abb. 21: Extrahierbarkeit vom Mn aus HBr Lösungen mit TOA und TOPO.

Tabelle 15/a: Extrahierbarkeit von Th und U aus HBr-Lösungen mit TOPO und TOA

HBr, <u>M</u>	Verteilungskoeffizienten			
	U/TOPO	U/TOA	Th/TOPO	Th/TOA
0,1	(96±7)	$\leq 3 \cdot 10^{-3}$	(5,6±0,2)	$\leq 10^{-2}$
0,5	$\geq 2,4 \cdot 10^3$	$\leq 3 \cdot 10^{-3}$	$\geq 2,2 \cdot 10^2$	$\leq 10^{-2}$
1,0	$\geq 2,4 \cdot 10^3$	$\leq 3 \cdot 10^{-3}$	$\geq 2,2 \cdot 10^2$	$\leq 10^{-2}$
1,5	$\geq 2,4 \cdot 10^3$	$(8 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	(22,3±0,7)	$\leq 10^{-2}$
2,0	---	$(3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	---	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-2}$
3,0	---	$(5 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	---	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$

Tabelle 15/b: Extrahierbarkeit von Pb und Po aus HBr-Lösungen mit TOA

HBr, <u>M</u>	Verteilungskoeffizienten	
	Pb/TOA	Po/TOA
0,1	$\geq 1,3 \cdot 10^2$	$\geq 3,3 \cdot 10^3$
0,5	$\geq 1,3 \cdot 10^2$	$\geq 3,3 \cdot 10^3$
1,0	40±20	$\geq 3,3 \cdot 10^3$
1,5	23 ± 3	$\geq 3,3 \cdot 10^3$

Tabelle 15/c: Extrahierbarkeit von Eisen aus HBr-Lösungen mit TOA und TOPO

HBr in <u>M</u>	Verteilungskoeffizienten			
	Fe ⁺³ /TOA	Fe ⁺³ /TOPO	Fe ⁺² /TOA	Fe ⁺² /TOPO *)
0,1	$(9,2 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$	$(0,61 \pm 0,006)$	$(0,35 \pm 0,003)$	$\leq 5,7 \cdot 10^{-3}$
0,5	$\leq 5,7 \cdot 10^{-3}$	$(0,79 \pm 0,003)$	$\leq 5,7 \cdot 10^{-3}$	$\leq 5,7 \cdot 10^{-3}$
1,0	$(4,4 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(2,30 \pm 0,03)$	$\leq 5,7 \cdot 10^{-3}$	$\leq 5,7 \cdot 10^{-3}$
1,5	$(1,20 \pm 0,01)$	$(7,9 \pm 0,1)$	$\leq 5,7 \cdot 10^{-3}$	$\leq 5,7 \cdot 10^{-3}$

*) Zusatz von Ascorbinsäure

Tabelle 15/d: Extrahierbarkeit von Ba⁺², La⁺³, Ti aus HBr mit TOA und TOPO

HBr in <u>M</u>	Verteilungskoeffizienten					
	K/TOA	K/TOPO	A1/TOA	A1/TOPO	Mn ⁺² /TOA	Mn ⁺² /TOPO
0,5	$\leq 6 \cdot 10^{-3}$	$\leq 6 \cdot 10^{-3}$	$(1,56 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(9,73 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$\leq 3 \cdot 10^{-3}$	$\leq 3 \cdot 10^{-3}$
0,75	$\leq 6 \cdot 10^{-3}$	$\leq 6 \cdot 10^{-3}$	$(2,67 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(1,54 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$\leq 3 \cdot 10^{-3}$	$(1,39 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$
1,50	$\leq 6 \cdot 10^{-3}$	$\leq 6 \cdot 10^{-3}$	$(3,49 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(2,43 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$\leq 3 \cdot 10^{-3}$	$(7,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$

Tabelle 15/e: Extrahierbarkeit von Ba⁺², La⁺³, Ti aus HBr mit TOA und TOPO

HBr in <u>M</u>	Verteilungskoeffizienten					
	Ba/TOA	Ba/TOPO	La/TOA	La/TOPO	Ti/TOA	Ti/TOPO
0,5	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$
0,75	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$
1,50	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	$\leq 10^{-2}$	$\leq 10^{-2}$

Tabelle 15/f: Extrahierbarkeit von Zr und Nb aus HBr mit TOA und TOPO

HBr in <u>M</u>	Verteilungskoeffizienten			
	Zr/TOA	Zr/TOPO	Nb/TOA	Nb/TOPO
0,1	$\geq 4 \cdot 10^2$	(1,1±0,1)	$\geq \cdot 10^2$	(0,16±0,002)
0,75	$\leq 10^{-3}$	(3,5±0,3)	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	(0,56±0,01)
1,50	$\leq 10^{-3}$	(19±4)	$(4,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	(0,18±0,002)
3,0	$\leq 10^{-3}$	$\geq 4 \cdot 10^2$	$(3,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	(0,33±0,01)

Die Grenzen der HBr-Konzentration für die Extraktion von Pb, U und Th mit TOA, sowie die Extraktion von Th und U mit TOPO können aus den Abbildungen 20, 15 und 17 entnommen werden. Ab ca. 1 M HBr fängt die Extraktion von Th und U mit TOA an. Auch ab 1 M HBr wird die Extrahierbarkeit von Pb mit TOA kleiner. Die Extraktion von Th aus HBr-Lösung mit TOPO zeigt ein Maximum bei 1 M HBr. Gleichzeitig ist ab 0,5 M HBr die Extraktion von U mit TOPO/ Cyclohexan 100 %ig, bei einer einzelnen Extraktion. Als optimale HBr-Konzentration wurde daher 0,75 M HBr festgelegt.

Für die Rückextraktion von Pb und Po wurde 1,0 M bzw. 7,2 M HNO₃ ausgewählt. Aus Tabelle 16 ist zu entnehmen, daß der Verteilungskoeffizient von Po mit 7,2 M HNO₃ noch einigermaßen hoch ist. Um bei der Elution einen schmalen Peak zu bekommen, wäre es grundsätzlich sinnvoller 10 M HNO₃ zu verwenden; da aber in der Anfangsphase nicht klar war, ob die benutzten Säulen gegen Salpetersäure dieser hohen Konzentration beständig sind, wurde zumindest bei den ersten Untersuchungen für 7,2 M HNO₃ entschieden.

In der Literatur wird 0,5 M HCl als Elutionsmittel für Th aus TOPO empfohlen. Der gefundene Verteilungskoeffizient von 30 konnte das nicht bestätigen. Verdünnte Schwefelsäure 0,3 und 0,1 M [82]

erwies sich dagegen als geeignetes Elutionsmedium. Für die Elution des Urans scheinen nach dem Verteilungskoeffizienten H_3PO_4 -Lösung bzw. 1 M NH_4F -Lösung vorteilhafter zu sein als 1 M HF (Tabelle 17) [83].

Tabelle 16: Verteilungskoeffizienten von Pb und Po aus Salpetersäurelösungen

	1 <u>M</u> HNO_3	7,2 <u>M</u> HNO_3	10 <u>M</u> HNO_3
Pb	0,4	0,09	0,02
Po	6,8	0,83	0,50

Tabelle 17: Verteilungskoeffizienten für die Rückextraktionsmittel für U und Th aus TOPO

Lösung	D_U	D_{Th}
1 <u>M</u> $H_3 PO_4$	0,27	-
2 <u>M</u> $H_3 PO_4$	0,18	-
3 <u>M</u> $H_3 PO_4$	$6 \cdot 10^{-2}$	-
4 <u>M</u> $H_3 PO_4$	$3 \cdot 10^{-2}$	-
1 <u>M</u> HF	0,70	-
1 <u>M</u> NH_4F	$4 \cdot 10^{-2}$	-
0,3 <u>M</u> H_2SO_4	1,8	0,34
0,1 <u>M</u> H_2SO_4	2,0	0,37
0,5 <u>M</u> HCl	-	30

4.4.2 Untersuchung wichtiger Parameter der Säulenextraktion

Für alle folgenden Experimente wurden Säulen mit 1 cm Durchmesser benützt. Variiert wurde die Durchflußgeschwindigkeit und die Länge der Säule, wenn dazu die Notwendigkeit bestand.

4.4.2.1 Auswahl des Trägermaterials für das Extraktionsmittel

Um eine möglichst hohe Probemenge mit der Säule verarbeiten zu können, war das wichtigste Kriterium für die Auswahl des Trägermaterials eine höhere Beladbarkeit mit dem Extraktionsmittel. Im Vergleich mit anderen Trägermaterialien [83] wurde festgestellt, daß Kieselgur (Kieselgur silanisiert für Gas-Chromatographie, 0,3 - 0,2 mm Durchmesser, Fa. Roth, Best.-Nr. 2-6743) und Silicagel (Silicagel 60, 0,2 - 0,063 mm Durchmesser, silanisiert für die Säulenchromatographie, Fa. Merck, Best.-Nr. 7719) die bestmögliche Beladbarkeit bieten.

Die andere Forderung an das Trägermaterial ist, daß keine Wechselwirkung des Trägermaterials mit den in den Proben zu erwartenden Elementen auftritt. Dies ist im Prinzip mit allen Trägermaterialien erreichbar, die relativ inaktive Oberflächen haben; dazu gehört auch Silicagel und Kieselgur. Die an der Oberfläche dieser und anderer Materialien auftretenden OH-Gruppen können jedoch unter gegebenen Bedingungen einen zusätzlichen Ionenaustausch mit Komponenten der Lösung ausüben. Um einen solchen Ionenaustausch soweit als möglich zurückzudrängen, waren die in den folgenden Untersuchungen benützten Trägermaterialien silanisiert und wurden teilweise vor ihrem Einsatz resilanisiert.

Ionenaustauschersäulen, gefüllt mit den genannten Trägermaterialien bis zu einer Füllhöhe von 5 cm, wurden mit jeweils 20 ml 0,75 M HBr und den Leitisotopen Pb-210 + Po-210, U_{nat} + Th-234 oder Ba-133 in Kontakt gebracht. Dann wurde mit 0,75 M HBr gewaschen und entweder mit 1,0 M HNO₃ und 7,2 M HNO₃ für Pb-210 und Po-210 gewaschen oder mit 0,1 M H₂SO₄ und 1,0 M NH₄F für Uran und Thorium gewaschen. Das Barium fand sich, wie erwartet, vollständig in der 0,75 M HBr wieder.

Zwischen Thorium und Uran und den ausgewählten Trägermaterialien gab es praktisch keine Wechselwirkung (Tabelle 19). Das Polonium wurde in bescheidenem Maße aus Kieselgur absorbiert und ebenso wurde Blei und Polonium auf Silicagel absorbiert. Mit 7,2 M HNO₃ als Elutionsmittel für Polonium war es allerdings möglich mit wenigen ml eine quantitative Desorption durchzuführen (Tabelle 18). Eine Verbesserung der Trägermaterialien durch wiederholtes Silanisieren konnte nicht erreicht werden.

Tabelle 18: Pb und Po Absorption an und Elution von silanisiertem Silicalgel und Kieselgur

Trägermaterial	0,75 M HBr Probe und Waschlösung	1,0 M HNO ₃ (20 ml)	7 M HNO ₃
Silicagel	95,3 % Po 94,3 % Pb	1,7 % Po 2,7 % Pb	3% Po nach 50 ml 3% Pb nach 20 ml
Kieselgur	88,6 % Po 100 % Pb	2,2 % Po	8,3 % nach 40 ml

Tabelle 19: Th und U Absorption an und Elution von silanisiertem Silicalgel und Kieselgur

Trägermaterial	0,75 M HBr Probe und Waschlösung	0,1 M H ₂ SO ₄ (20 ml)	1,0 M NH ₄ F (20 ml)
Silicagel	100 % Th und U	0	0
Kieselgur	98,9 % U 95 % Th	0,7 % U 2 % Th	0,4 % U 3 % Th

4.4.2.2 Untersuchung des Einflusses von Trägermaterialien und des Massenverhältnisses TOA/Trägermaterial in der Extraktionschromatographie von Pb und Po aus 0,75 M HBr

Um den Einfluß des Verhältnisses von TOA zum Trägermaterial zu untersuchen, wurde das Kieselgur als Trägermaterial bevorzugt, weil es eine sehr hohe Beladung ermöglicht. Die Verhältnisse TOA/Kieselgur 1:4, 1:2 und 1:1 wurden untersucht (Präparation siehe Seite 112). Da bei zukünftigen Analysen von Umweltproben größere Probenvolumina zu erwarten waren, wurde als Standardvolumen 50 ml Probenlösung festgelegt; das gleiche Volumen als 0,75 M HBr wurde als Waschvolumen bei allen folgenden Experimenten verwendet. Die Füllhöhe der Säule wurde bei den ersten Experimenten auf 2,5 cm festgelegt. Diese Höhe war ausreichend um Verluste von Pb und Po beim Durchfluß der Probelösung und der Waschlösung zu vermeiden. Nach der Probenzugabe und dem Waschen wurde das Blei mit 1,0 M HNO₃ und das Polonium mit 7,2 M HNO₃ eluiert.

Die Elutionskurven für Blei sind in den Abbildungen 22 - 24 wiedergegeben. Beim TOA/Trägermaterialverhältnis 1:1 wird ein deutliches Tailing bei der Elution von Blei beobachtet. Bei der Elution von Polonium mit 100 ml 7,2 M HNO₃ im gleichen Verhältnis wurde ein starker Extraktionsmittelauslauf aus der Säule beobachtet. Bei dem TOA/Trägermaterialverhältnis 1:2 und 1:4 waren sowohl die Elutionskurven des Blei als auch des Poloniums vergleichbar.

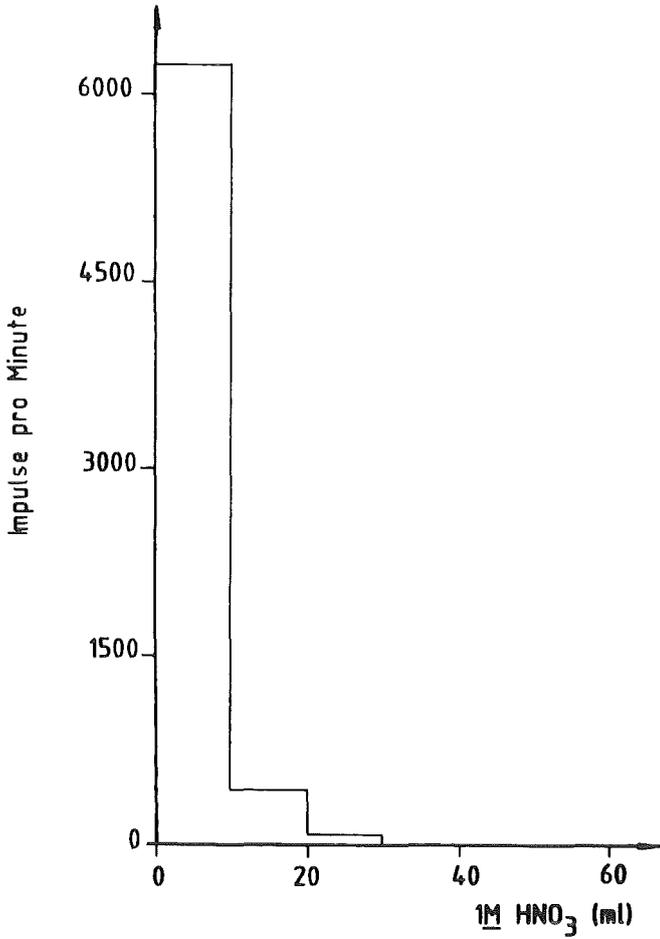


Abb. 22: Elution von Pb-210 aus einer 2,5cm TOA/Kieselgur (1/4) Säule. $\phi=1\text{ml}/\text{min}$ (Messung nach 2 Wochen) ϕ =Durchfluß.

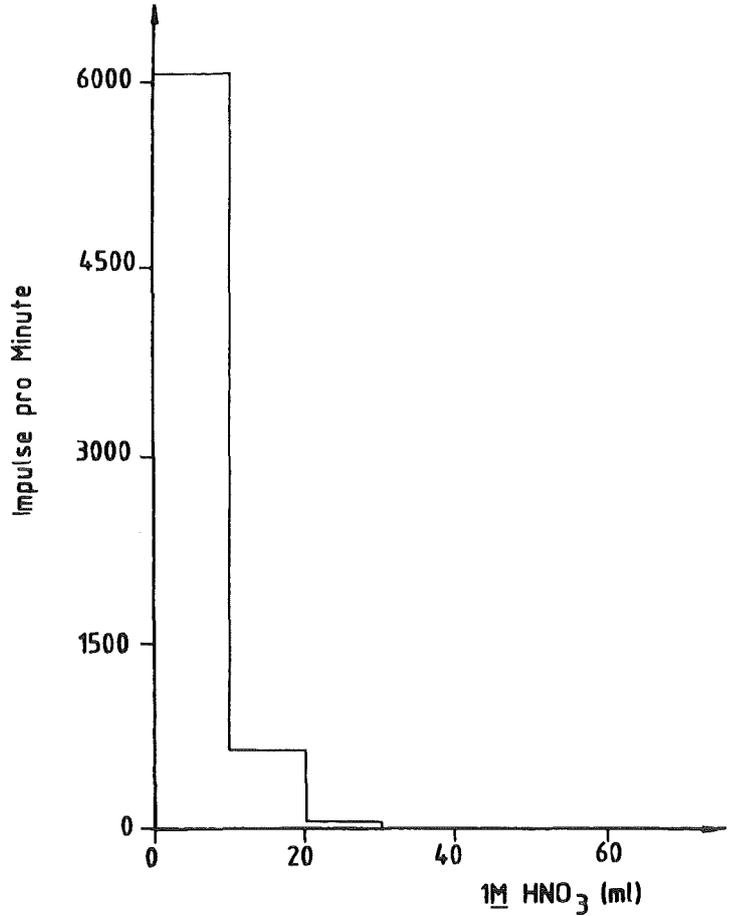


Abb. 23: Elution von Pb-210 aus einer 2,5cm TOA/Kieselgur (1/2) Säule. $\phi=1\text{ml}/\text{min}$ (Messung nach 2 Wochen)

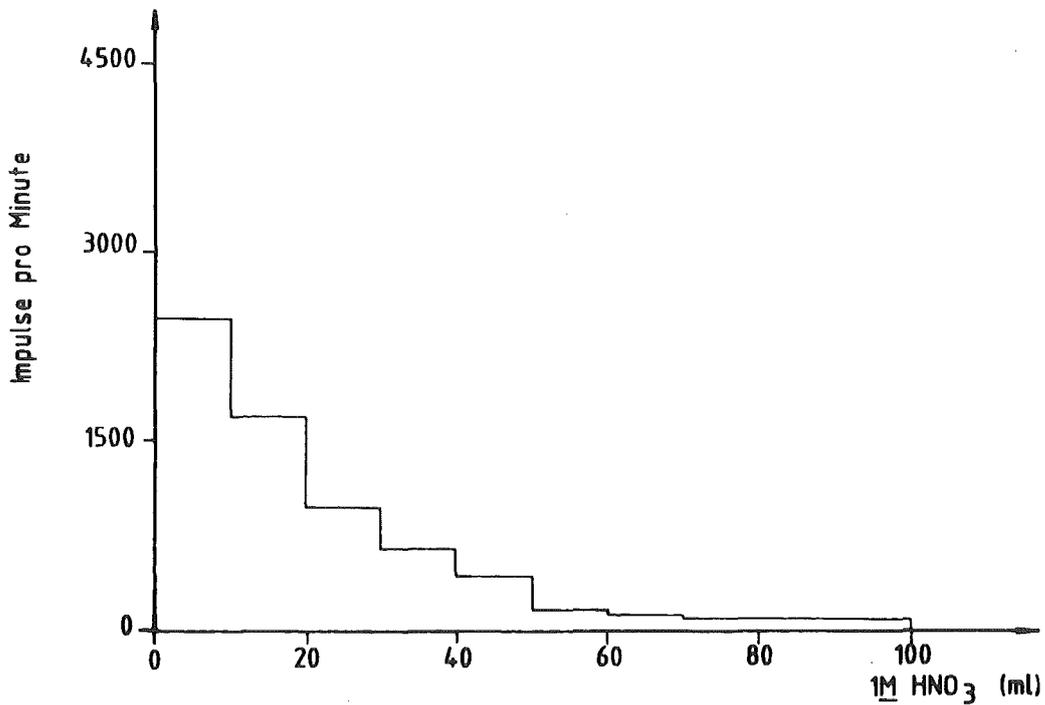


Abb. 24: Elution von Pb-210 aus einer 2,5 cm TOA/Kieselgur (1/1) Säule $\phi=1\text{ml}/\text{min}$ (Messung nach 2 Wochen)

Die Elutionskurve von Polonium im Verhältnis 1:2 wird in Abbildung 25 dargestellt. Um Silicagel und Kieselgur miteinander vergleichen zu können, wurden beim Verhältnis 1:3, der höchstmöglichen Beladung von Silicagel, weitere Elutionskurven aufgenommen. Wegen der chemischen Ähnlichkeit zwischen TOA im sauren Medium und dem Anionenaustauscher Dowex 1 x 8, 50 - 100 mesh wurde auch das Verhalten des genannten Anionenaustauschers in analoger Weise untersucht. Die Ergebnisse mit Silicagel waren für Blei und Polonium praktisch identisch mit Kieselgur. Für Dowex 1 x 8, 50 - 100 mesh war die Säulenfüllhöhe von 2,5 cm nicht ausreichend. Ein Verlust von 6% Blei und 2,5% Polonium während der Probenahme wurde beobachtet. Deshalb wurde die Füllhöhe der Säule auf 5 cm erhöht. Die Elutionskurven aus dem Anionenaustauscher werden in den Abbildungen 26 und 27 wiedergegeben. Die Elutionskurven für Blei und Polonium mit 5 cm Füllhöhe von TOA/Kieselgur werden ebenfalls in den Abbildungen 26 und 27 dargestellt. Daraus ist deutlich zu erkennen, daß TOA/Kieselgur wesentlich schmalere Peaks hervorbringt, als der Einsatz von Dowex 1 x 8.

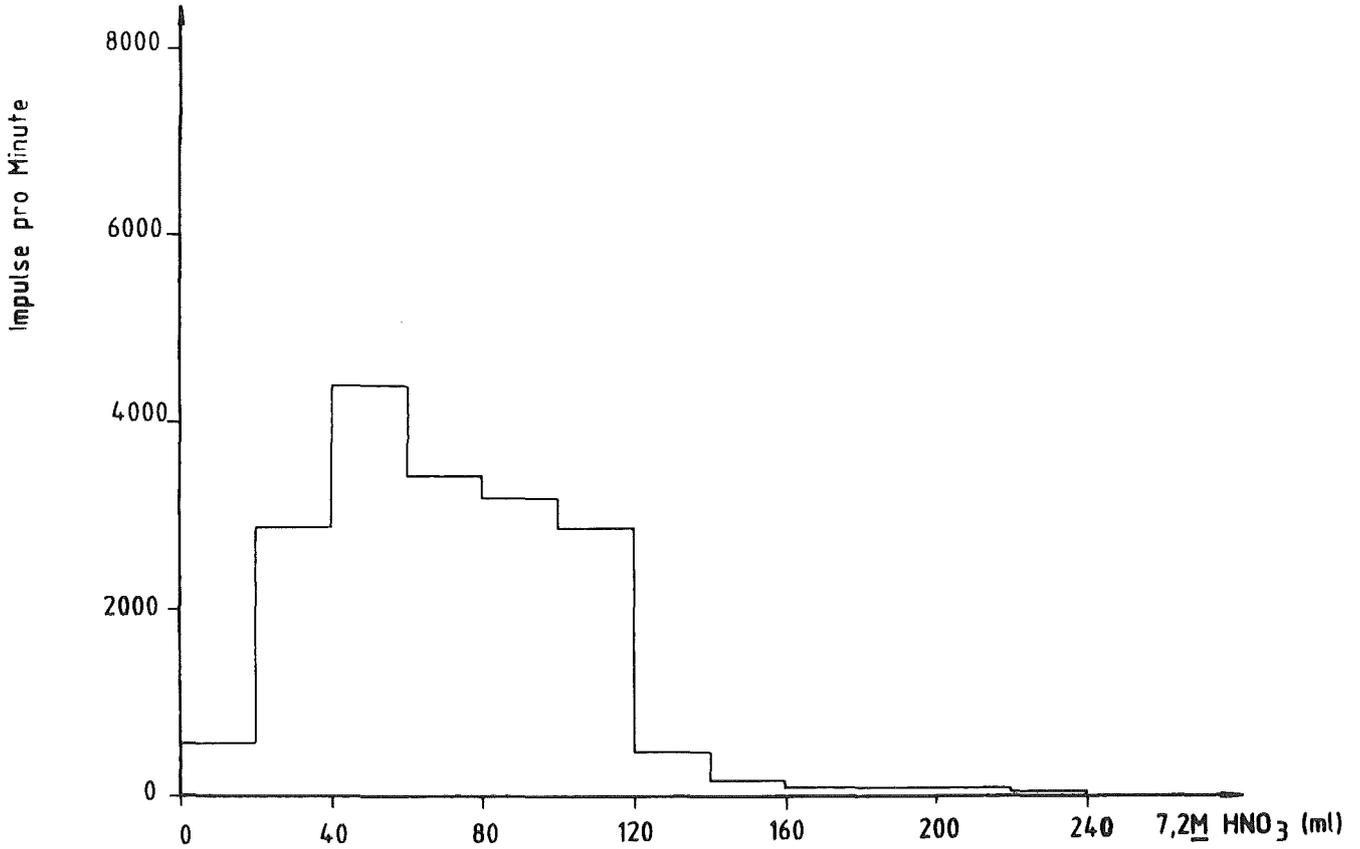


Abb. 25: Elution von Po-210 aus einer 2,5cm TOA/Kieselgur (1/2) Säule. $\phi=1\text{ml}/\text{min}$

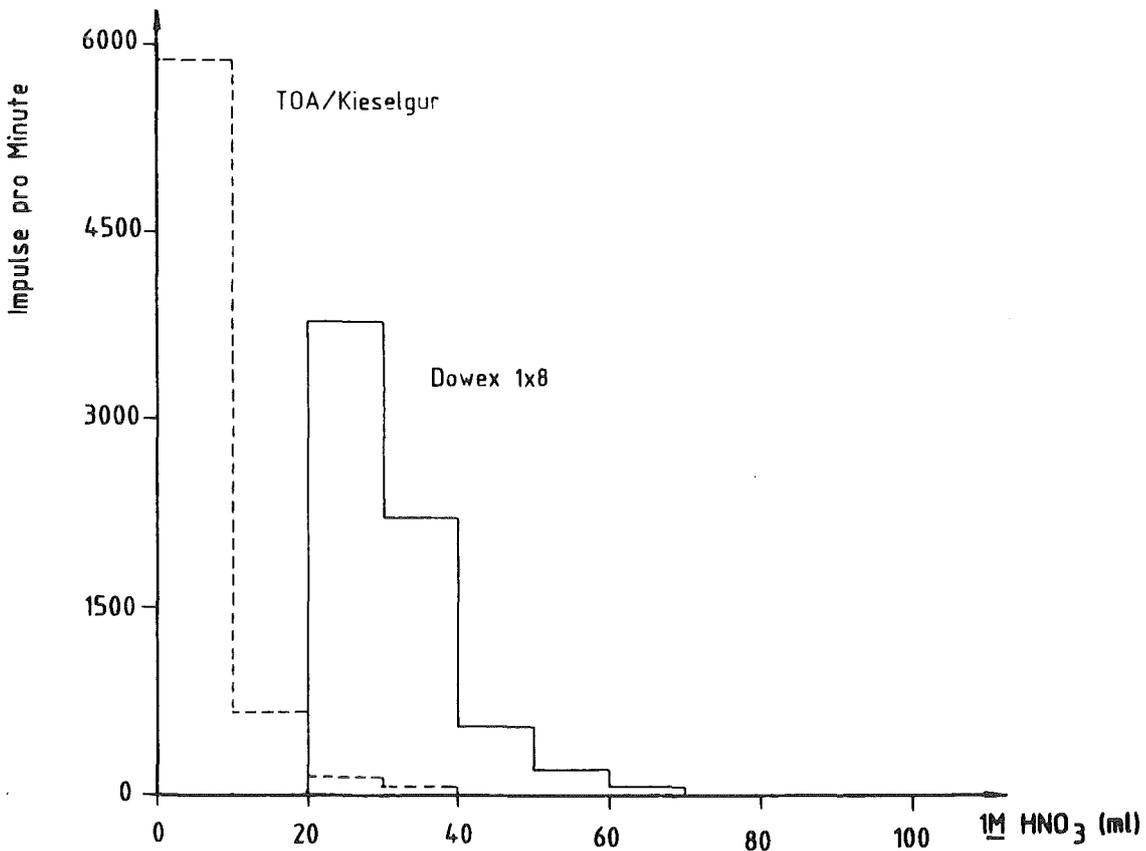


Abb. 26: Elution von Pb-210 aus einer 5cm Dowex 1x8 50-100 mesh und aus einer 5cm TOA/Kieselgur (1/2) Säule. $\phi=1\text{ml}/\text{min}$ (Messung nach 2 Wochen).

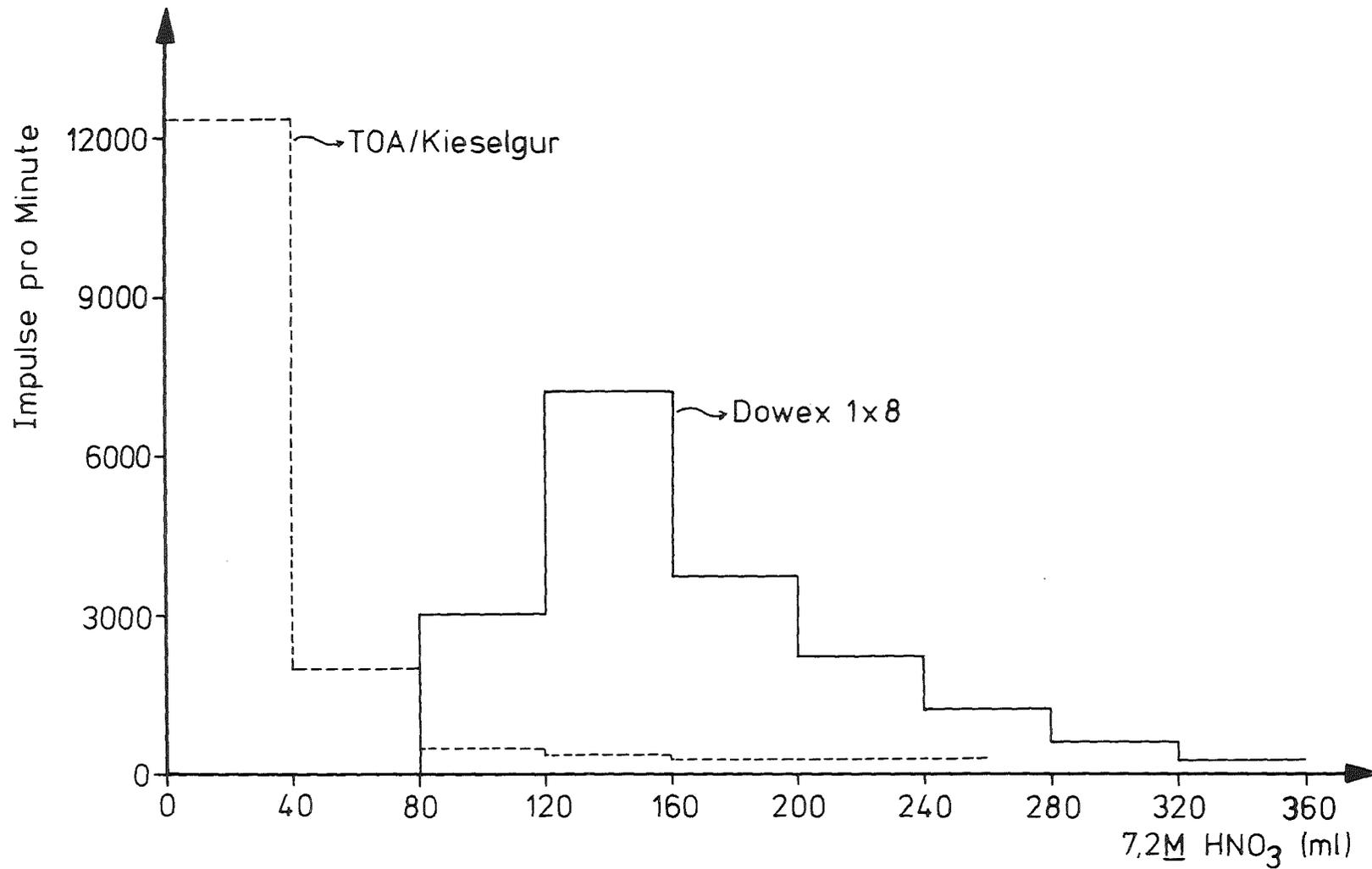


Abb. 27: Elution von Po-210 aus einer 5cm Dowex 1x8 50-100 mesh und aus einer 5cm TOA/Kieselgur (1/2) Säule. $\phi=1\text{ml}/\text{min}$.

4.4.2.3 Untersuchung des Einflusses von Trägermaterialien und des Massenverhältnisses von TOPO/Trägermaterial in der Extraktionschromatographie von Th und U aus 0,75 M HBr

Es wurden folgende Verhältnisse TOPO/Di-Äthylbenzol (DÄB)/Kieselgur untersucht: 1:2:2, 1:4:4 und 1:2:4. Die Füllhöhe von 2,5 cm reichte nicht aus, um einen Verlust von 35% des Thoriums zu vermeiden, wenn 50 ml 0,75 M HBr Probelösung und 50 ml 0,75 M HBr Waschlösung verwandt wurden. Mit 5 cm Füllhöhe wurde während der Probenzugabe und beim Waschen kein Verlust von Thorium beobachtet. Die Elution von Thorium erfolgte mit 0,1 M H_2SO_4 , und die damit aufgenommenen Elutionskurven werden in den Abbildungen, 28, 29 und 30 dargestellt. In dem studierten Bereich schien die Veränderung der Zusammensetzung des Extraktionsmaterials keinen großen Einfluß auf die Form des Peaks zu haben, obwohl der erste Teil der Kurven in Abb. 28 und 29 etwas breiter als der in Kurve 30 war.

Mit TOPO/DÄB/Silicagel 1:2:4 wurde bereits bei 2,5 cm Füllhöhe kein Verlust von Thorium festgestellt (Elutionskurve Abb.31). Als Ursache wird folgendes angenommen: Das Schüttgewicht von TOPO/DÄB/Silicagel ist doppelt so groß als das von TOPO/DÄB/Kieselgur. Daher befinden sich im gleichen Säulenvolumen doppelt soviel g Silicagel-Adsorber als Kieselgur-Adsorber. Befinden sich auf beiden Materialien gleiche Gewichtsprozent TOPO, so ist die Menge TOPO in der Silicagelsäule trotz gleicher Füllhöhe doppelt so hoch.

Aus dem extrem kleinen Verteilungskoeffizienten für Uran zwischen 0,2 M TOPO/Cyclohexan und 1,0 M NH_4F von $D = 0,04$ war bereits ein sehr schmaler Elutionspeak vorauszusehen. Tatsächlich wurde mit 2,5 cm Füllhöhe und dem Verhältnis 1:2:4 das Uran in ca. 20 ml Lösung quantitativ eluiert. Wegen der stärkeren Rückhaltung von Thorium auf Silicagel wurde es bei den weiteren Untersuchungen dem Kieselgur als Träger vorgezogen.

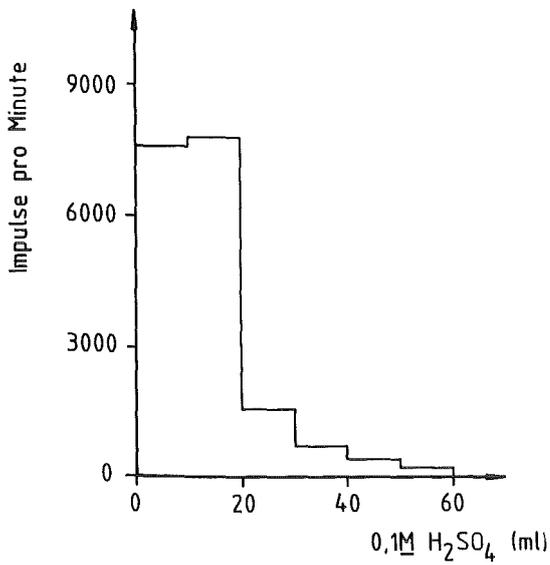


Abb. 28: Elution von Th aus einer 5cm TOPO/DÄB/Kieselgur (1/2/2) Säule. $\phi=1\text{ml/min}$.

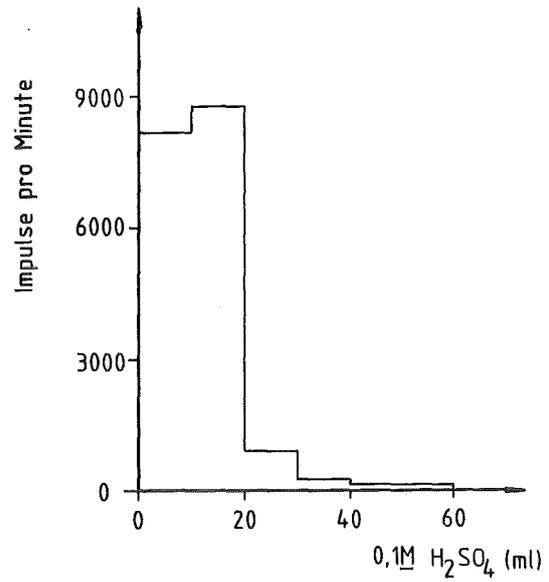


Abb. 29: Elution von Th aus einer 5cm TOPO/DÄB/Kieselgur (1/4/4) Säule. $\phi=1\text{ml/min}$.

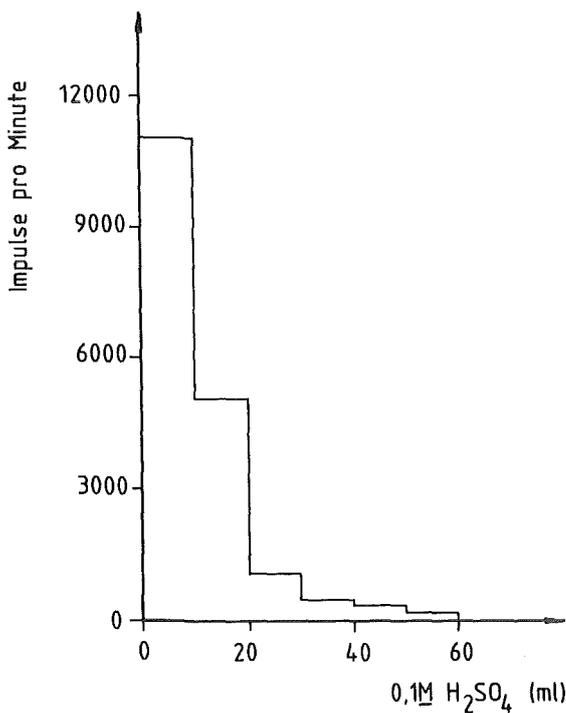


Abb. 30: Elution von Th aus einer 5cm TOPO/DÄB/Kieselgur (1/2/4) Säule. $\phi=1\text{ml/min}$.

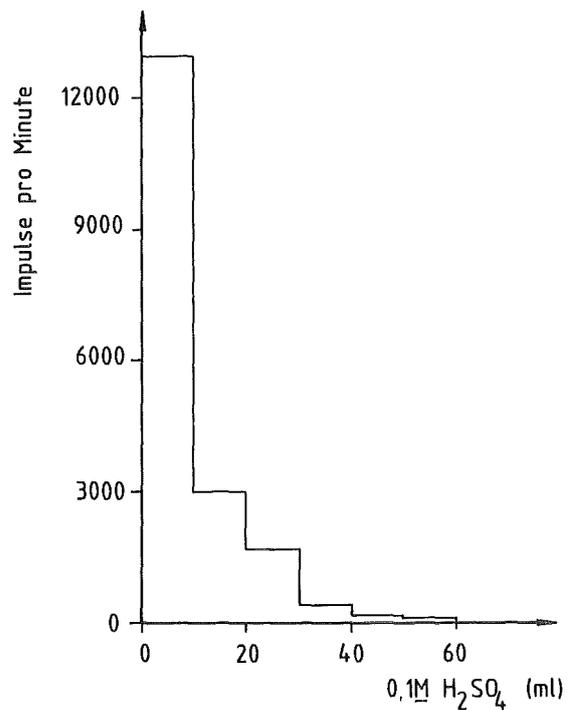


Abb. 31: Elution von Th aus einer 2,5cm TOPO/DÄB/Silicagel (1/2/4) Säule. $\phi=1\text{ml/min}$.

4.4.3 Einfluß von Eisen auf die Rückhaltung von Thorium in der Säule

Bei der Bestimmung des Verteilungskoeffizienten von Thorium und Fe^{+3} zwischen TOPO und HBr-Lösungen war zu erkennen, daß Fe^{+3} mit großer Wahrscheinlichkeit einen starken Einfluß auf die Extraktion von Thorium in der Säule haben würde. Unter den üblichen Umweltproben hat Boden den höchsten Eisengehalt. Wenn man von 5% Eisen ausgeht (Tab. 10) und eine Probemenge von 1 g als kleinstmögliche Menge ansieht, erhält man mindestens 50 mg Fe^{+3} in der Probenlösung. Daher wurde zu 50 ml 0,75 M HBr 50 mg Fe^{+3} zugegeben. Die Lösung wurde über eine Säule mit 2,5 cm Füllhöhe und dem Verhältnis 1:2:4 gegeben und mit 50 ml 0,75 M HBr gewaschen; das Thorium wurde dann mit 50 ml 0,1 M H_2SO_4 eluiert. Das Thorium wurde quantitativ in der Proben- und Waschlösung wiedergefunden.

Wie in Abschnitt 4.4.1 demonstriert wurde, vermeidet die Reduktion von Fe^{+3} durch Zugabe von Ascorbinsäure zu Fe^{+2} die Extraktion von Eisen mit TOPO und TOA. Die Ascorbinsäurezugabe zu 0,75 M HBr hatte außerdem keinen meßbaren Einfluß auf die Verteilungskoeffizienten von Th und U mit TOPO und TOA, sowie von Pb und Po mit TOA.

Obwohl die Zugabe von Ascorbinsäure (1 bzw. 0,5 g) zur Probe- und Waschlösung (je 50 ml 0,75 M HBr) eine Verbesserung der Ergebnisse brachte, wurde zusammen in diesen Lösungen 50% des Thorium wiedergefunden. Bei einer Füllhöhe von 5 cm konnte der Verlust vollständig beseitigt werden.

Die Elutionskurve ist in Abb. 32 dargestellt. Das Tailing der erhaltenen Elutionskurve ist ausgeprägt. Ab 100 ml 0,1 M H_2SO_4 fängt langsam der Durchbruch von Uran an (Abb. 33). Deshalb ist es bei 5 cm Füllhöhe ratsam, ab 120 ml 0,1 M H_2SO_4 die Elution des Thoriums abzubrechen. Die eluierte Thoriummenge beträgt dann

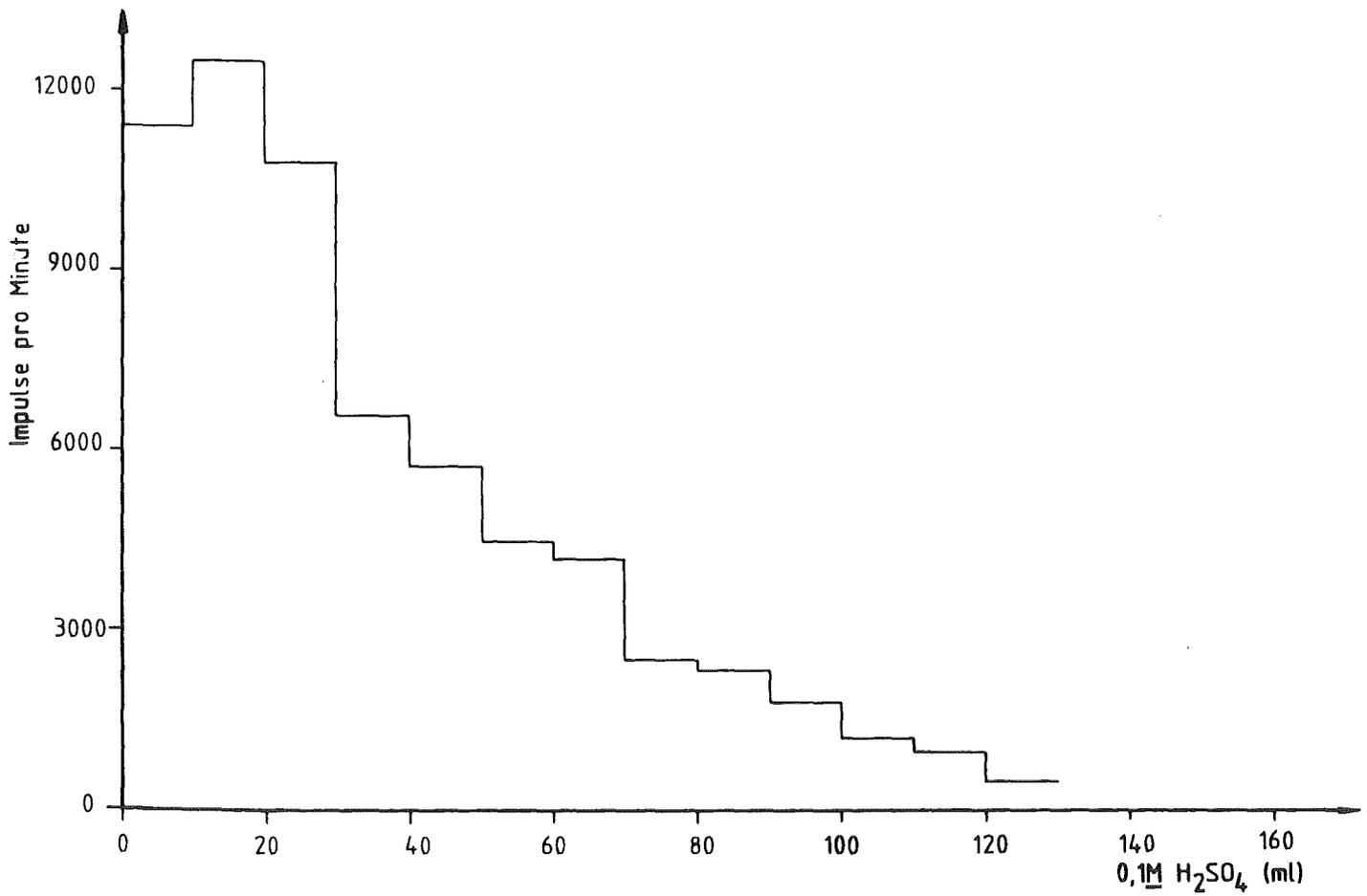


Abb. 32: Elution von Th aus einer 5cm TOPO/DÄB/Silicagel (1/2/4) Säule. $\phi=1\text{ml/min}$.

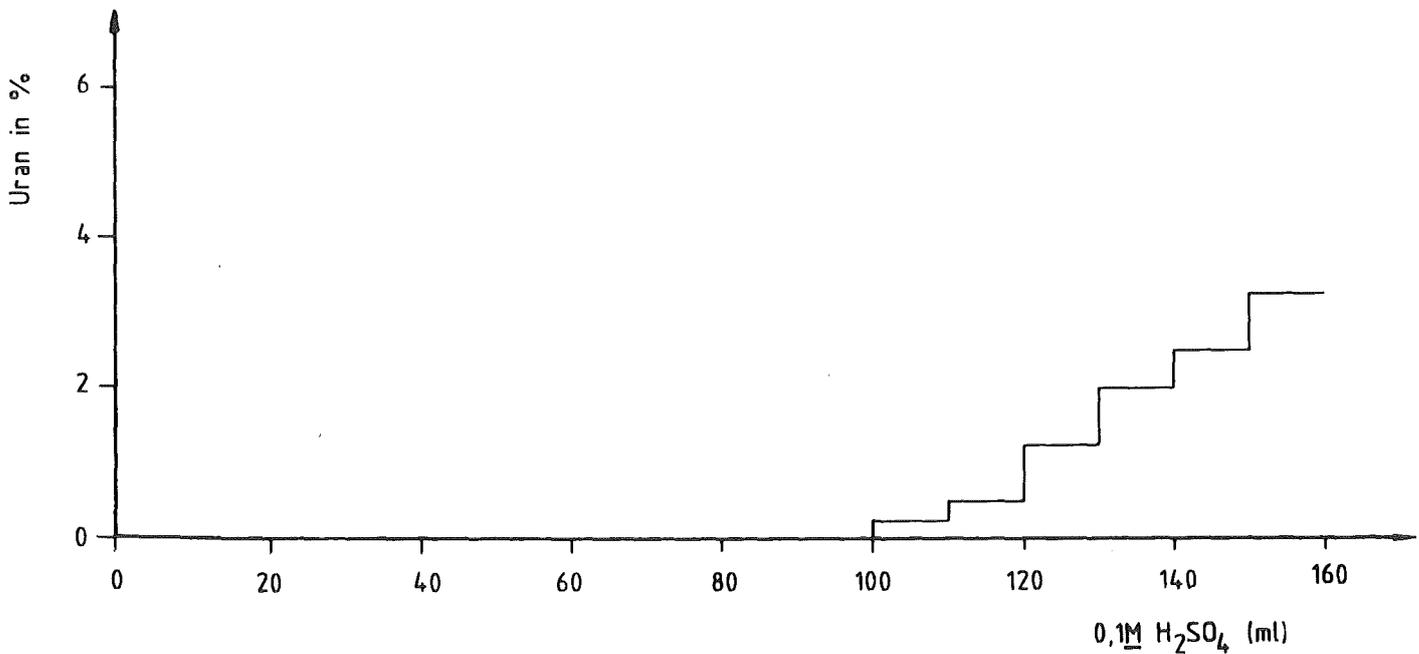


Abb. 33: Elution von Uran aus einer 5cm TOPO/DÄB/Silicagel (1/2/4) Säule mit 0,1M H₂SO₄. $\phi = 1\text{ml/min}$.

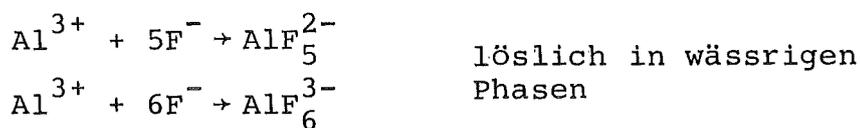
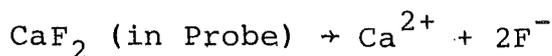
85% und das mitteluierte Uran weniger als 1%. Zusammen mit dem Uran wird dann das zurückgebliebene Thorium aus der Säule mit 40 ml 1,0 M NH_4F eluiert. Das im Thorium enthaltene 1% Uran ist kleiner als der zu erwartende Meßfehler, sodaß der Urangehalt der Thoriumfraktion keinen Einfluß auf die Thoriumergebnisse haben wird. Andererseits kann der Thoriumgehalt der Uranfraktion, speziell das Th-230 die U-234-Meßwerte, wie auch die Th-228 die U-232-Meßwerte verfälschen. Diese Störung kann allerdings durch die Berücksichtigung des Isotopenverhältnisses Th-232/Th-228 in der Probe oder unter Berücksichtigung der Folgeprodukte des Th-228 oder durch Verwendung von Th-229 als Leitisotop korrigiert werden.

4.4.4 Anwendung der Methode auf Bodenproben

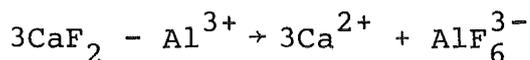
4.4.4.1 Probenvorbereitung

Entsprechend den Erfahrungen, die in [84] gesammelt worden sind, wurde folgende Probenvorbereitung durchgeführt: zweimaliges Abrauchen mit HF/HNO_3 , einmal Abrauchen mit Koenigswasser und abweichend von [84] erfolgte das Auflösen des Rückstandes in 5 ml konzentrierter HBr und abrauchen. Dann wird zweimal mit je 25 ml 0,75 M HBr ausgekocht. Nach jedem Auskochen wird zentrifugiert und abfiltriert.

Für Pb und Po hat diese Methode mit Proben bis zu 10 g vorzüglich funktioniert. Mit U und Th war dies nicht der Fall; z.B. bei der Behandlung von 3 g Bodenproben wurden im Rückstand 90% des Th und 15% des U wiedergefunden. Diese Verluste konnten durch Zugabe von 500 mg AlBr_3 bei der ersten Auskochen beseitigt werden. Ursache ist die Adsorption von Th und U an dem in allen Proben gebildeten CaF_2 . Durch Zusatz von Al^{+3} wird F^- komplexiert und das Lösungsgleichgewicht von $\text{CaF}_2/\text{Lösung}$ bis zur vollständigen Auflösung verschoben.



daher z.B.



4.4.4.2 Bestimmung der maximal einsetzbaren Bodenprobenmenge

Blei und Polonium - TOA/Kieselgur Säule (1/2)

Um die maximal einsetzbare Bodenprobenmenge zu bestimmen, wurde von 1 g Probe und einer Füllhöhe von 5 cm ausgegangen. Zur Probelösung 50 ml 0,75 M HBr wurde 1 g Ascorbinsäure gegeben und über die Säule mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml/min geleitet. Die Säule wurde mit 50 ml 0,75 M HBr + 0,5 g Ascorbinsäure gewaschen. Danach wurden Pb und Po in den Probelösungen sowie in der Waschlösung bestimmt. In der Probelösung wurden 12% des Pb und in der Waschlösung wurden 40% des Pb gefunden. Po wurde in keiner der beiden Lösungen festgestellt. Mit einer Füllhöhe von 10 cm und mit 1, 3, 5 und 10 g Probe wurde der oben geschilderte Versuch wiederholt. Die Ergebnisse mit dieser Füllhöhe werden in Tabelle 20 wiedergegeben.

Tabelle 20: Rückhaltung von Pb in einer 10 cm TOA/Kieselgur-(1/2) Säule in Abhängigkeit der Bodenprobenmenge

Probenmenge in g	% des Pb Probelösung	% des Pb Waschlösung
1	0	0
3	0	0
5	0	31
10	10	37

Ein Verlust von Polonium konnte in keinem der Fälle festgestellt werden. Daher wurde als erstes Ergebnis der Untersuchung eine Probemenge von 3 g festgelegt. Die Elutionskurve von Pb und Po aus einer 10 cm Füllhöhe TOA/Kieselgur 1:2-Säule sind in den Abbildungen 34 und 35 dargestellt. Die Elutionskurve von Po mit und ohne Bodenprobe sind in beiden Fällen sehr breit; setzt man eine Bodenprobe von 3 g ein, erhält man eine Verschiebung der Elutionskurve gegen kleinere Volumina. Für das Pb ist der Effekt weniger stark ausgeprägt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 36 und 37 wiedergegeben. Aufgrund dieser Beobachtungen könnte eine Verringerung des Elutionsvolumens für Po ins Auge gefaßt werden. Die Anwendung von 10 M HNO₃ für die Elution von Polonium brachte eine wesentlich schmalere Elutionskurve. Für die quantitative Elution von Polonium sind 150 ml 10 M HNO₃ ausreichend (Abbildung 38).

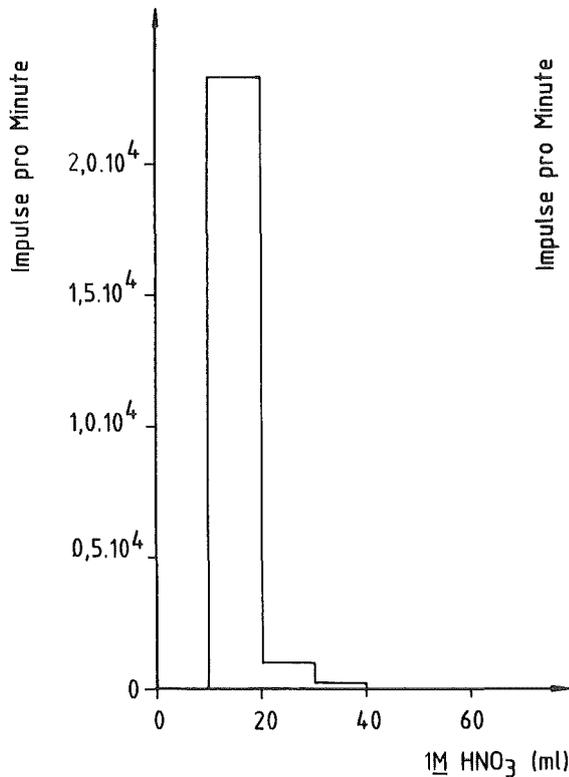


Abb. 34: Elution von Pb-210 aus einer 10cm TOA/Kieselgur (1/2) Säule (Messung nach 1 Woche). $\phi=1\text{ml}/\text{min}$.

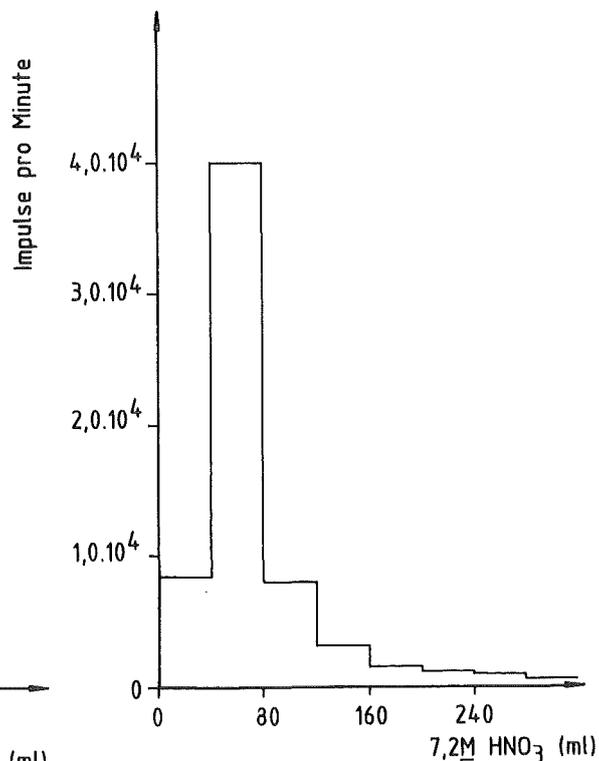


Abb. 35: Elution von Po-210 aus einer 10cm TOA/Kieselgur (1/2) Säule. $\phi=1\text{ml}/\text{min}$.

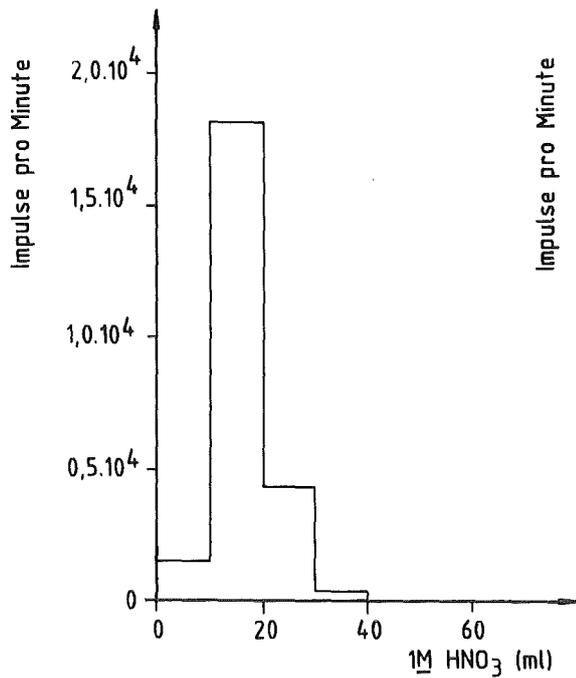


Abb. 36: Verschiebung der Pb-Elutionskurve nach einer 3g Bodenprobe. Säule=10cm TOA/Kieselgur (1/2). $\phi=1\text{ml/min}$.

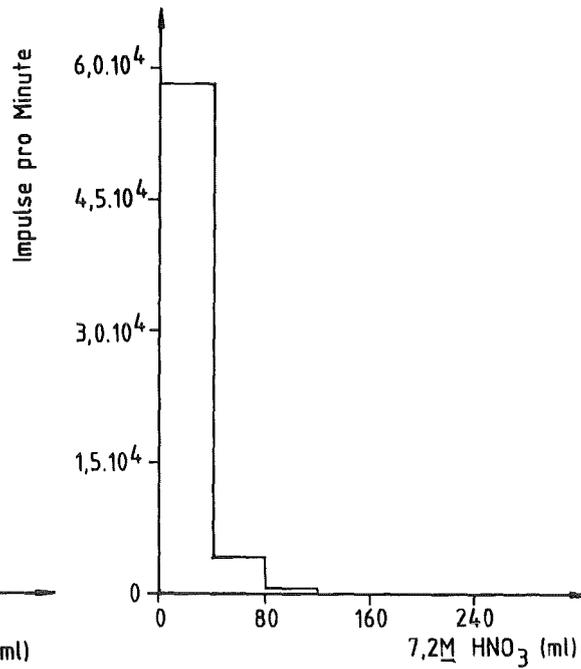


Abb. 37: Verschiebung der Po-Elutionskurve nach einer 3g Bodenprobe. Säule=10cm TOA/Kieselgur (1/2). $\phi=1\text{ml/min}$.

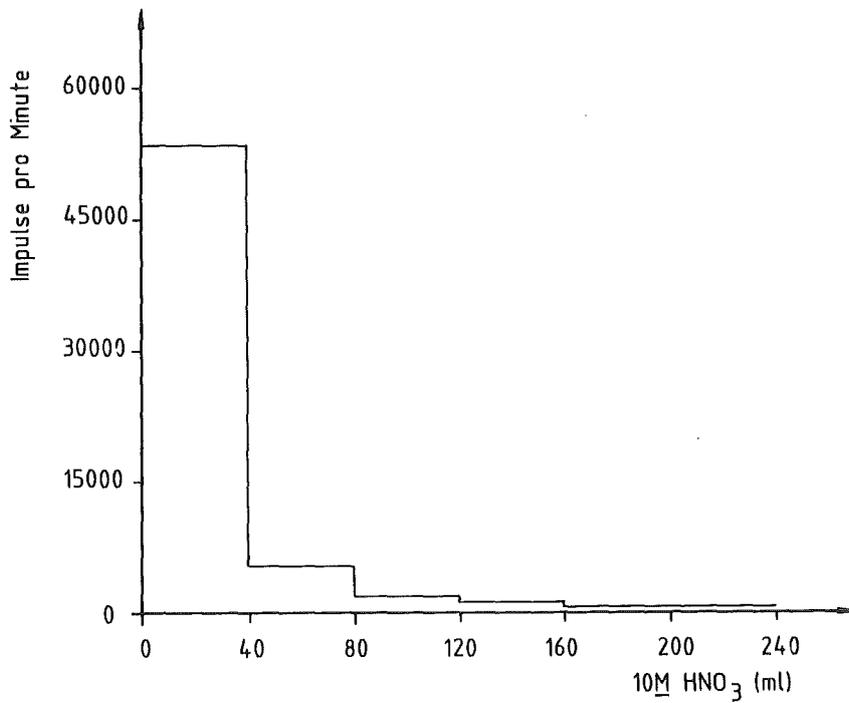


Abb. 38: Elution von Po aus einer 10cm TOA/Kieselgur (1/2) Säule mit 10M HNO₃. $\phi=1\text{ml/min}$.

Thorium und Uran - TOPO/DÄB/Silicagel (1/2/4)

Bei diesem Experiment wurde ähnlich wie im vorigen vorgegangen. Mit 1 g Probemenge und 5 cm Füllhöhe wurde das Thorium in der Säule überhaupt nicht festgehalten. Die Erhöhung der Füllhöhe auf 10 cm hat die Ergebnisse nicht wesentlich verbessert. Mit der Reduzierung des Probevolumens von 50 ml auf 20 ml und des Waschvolumens von 50 ml auf 30 ml - dies ist das kleinstmögliche Waschvolumen zur vollständigen Entfernung von Uran und Thorium aus der ersten Säule, bestehend aus 10 cm TOA/Kieselgur - betrug der Thoriumverlust über 50%.

Thorium und Uran: Di-(2-Äthylhexyl)-Phosphorsäure (HDEHP) / Kieselgur (1/2)

Wie bereits oben angegeben, werden die Aktiniden im allgemeinen sehr stark durch Alkylphosphorsäure extrahiert. Deshalb wurde versucht den großen Verlust von Thorium, wie im vorigen Absatz angegeben wurde, durch Anwendung von HDEHP zu reduzieren. Da das handelsübliche HDEHP (Firma Fluka, Best.Nr. 14500) 10% der Mono-2-Äthylhexyl-Phosphorsäure enthält, wurde das HDEHP nach [84] gereinigt.

Das Uran kann aus HDEHP mit HCl zurückextrahiert werden (Abb. 39). Für die Rückextraktion von Th wurde zuerst 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ausgewählt. Der Verteilungskoeffizient für Th beträgt 0,3, der für Uran $4 \cdot 10^{-3}$.

Bei den Adsorptionsversuchen für Uran und Thorium auf HDEHP/Kieselgursäulen (1/2), die mit Bodenproben durchgeführt wurden, erhielt man die Ergebnisse von Tabelle 21.

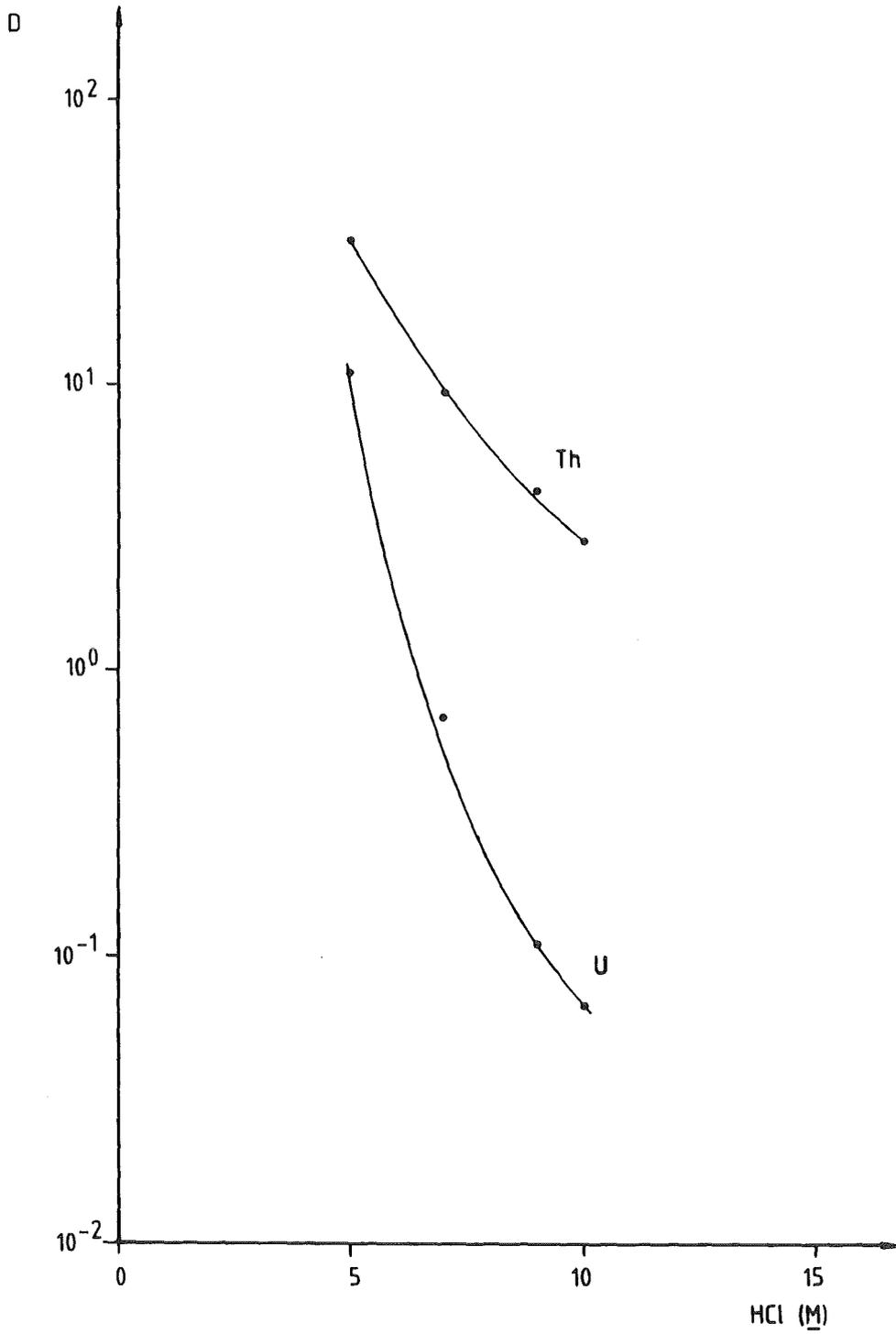


Abb. 39: Verteilungskoeffizient von Th und U zwischen 0,2M HDEHP/Cyclohexan und HCl-Lösung.

Tabelle 21: Rückhaltung von U und Th in einer HDEHP/Kieselgur (1/2)-Säule in Abhängigkeit von der Bodenprobenmenge und der Füllhöhe

Probemenge (g)	Füllhöhe in cm	Verlust in der Probelösung in %	Verlust in der Waschlösung in %
1	3	0	0
3	5	23 Th 5 U	35 Th 8 U
3	10	3 Th	4 Th

Wie aus Tabelle 21 hervorgeht, ist die Benützung von 3 g Probenmenge und 10 cm Füllhöhe mit nur geringen Verlusten möglich.

Die Elutionskurven von U und Th sind in den Abbildungen 40 und 41 dargestellt. Da Uran mit HCl eluiert wird und Thorium mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, muß das HCl quantitativ aus der Säule verdrängt sein, bevor $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ zugeführt wird. Ist dies nicht erfolgt, entsteht CO_2 und die Gasblasen stören die Analyse. Um HCl sicher zu entfernen wurde mit verdünntem NH_4OH gewaschen. Der pH der Waschlösung nimmt dabei zu, steigt aber nicht über 5. Erreicht die Waschlösung den pH 5, dann wird die Lösung gleichzeitig milchig. Die Ursache ist die Hydrolyse des HDEHP; die milchige Lösung ist für die Präparation des Th zur α -Spektrometrie ungeeignet. Daher wurde nach einem anderen Elutionsmittel als $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gesucht. Alternativen, wie gesättigte $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($D_{\text{Th}} = 0,4$) oder 7 M NH_4F ($D_{\text{Th}} = 0,2$), waren grundsätzlich verwendbar, hatten aber auch den Nachteil, daß die HDEHP-Säule während der Thorium-Elution und während der Regeneration zu bluten begann.

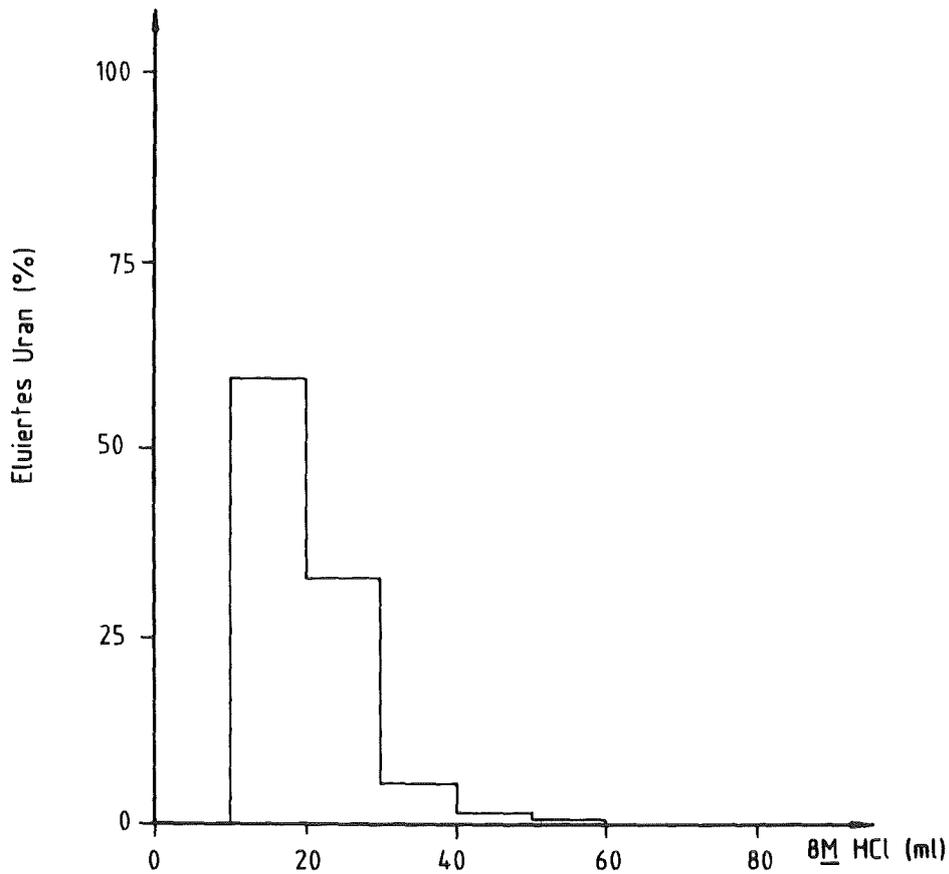


Abb. 40: Elution von Uran aus einer 10cm HDEHP/Kieselgur (1/2) Säule nach einer 3g Bodenprobenlösung. $\phi=1\text{ml}/\text{min}$.

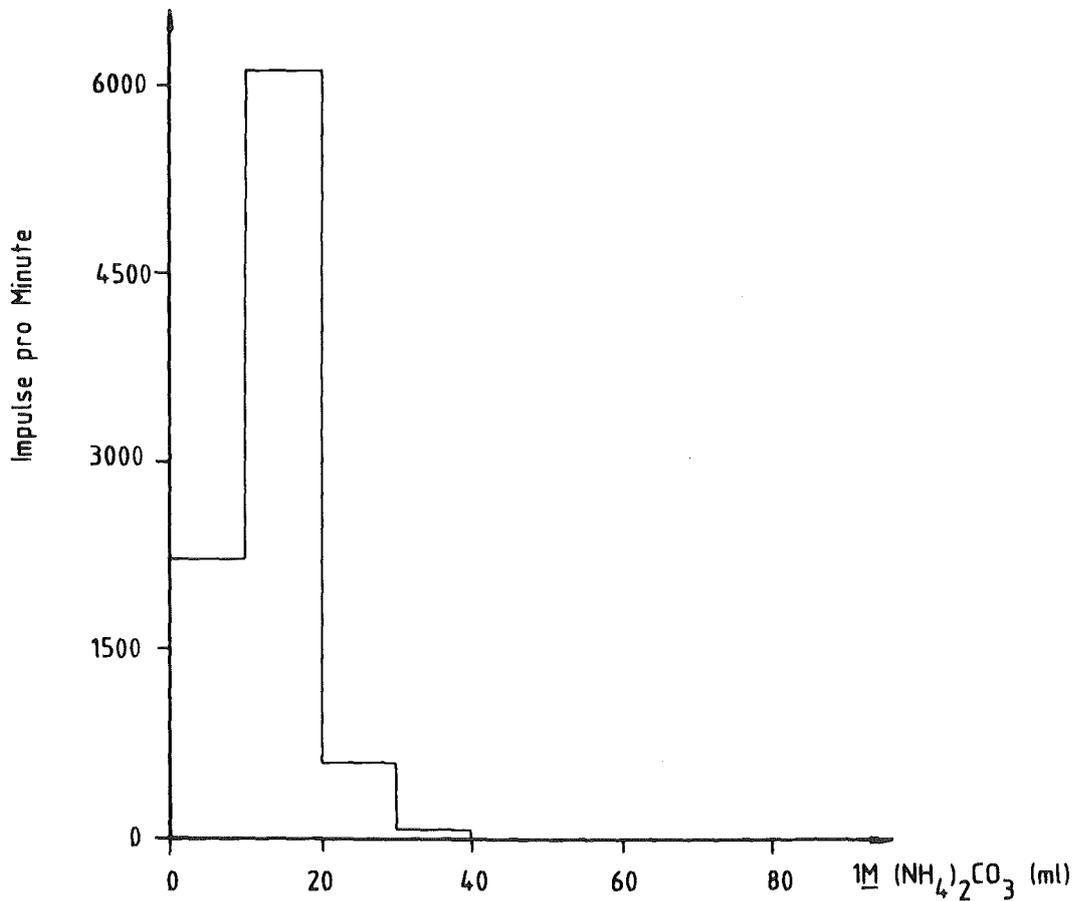


Abb. 41: Elution von Thorium aus einer 10cm HDEHP/Kieselgur (1/2) Säule nach einer 3g Bodenprobenlösung. $\phi=1\text{ml}/\text{min}$.

Thorium und Uran - Weitere Experimente mit TOPO

Wegen der Schwierigkeiten mit HDEHP wurde erneut versucht mit TOPO zu arbeiten. 3 g Bodenprobe wurden wie bereits beschrieben behandelt. Die Probenlösung wurde zuerst über eine TOA/Kieselgur-Säule mit 10 cm Füllhöhe gegeben und die Säule zweimal mit 15 ml 0,75 M HBr + 0,15 g Ascorbinsäure gewaschen. Die Probenlösung und die zwei Waschlösungen wurden in der gleichen Reihenfolge über eine TOPO/DÄB/Silicagel-Säule (1/2/4) mit 10 cm Füllhöhe gegeben. Die Durchflußgeschwindigkeit wurde auf 0,5 ml/min reduziert. Der gesamte Verlust von Th in der Probenlösung und in der Waschlösung betrug 40%.

Auch ein Versuch mit Kieselgur, das besonders hoch mit TOPO belegt worden war, wurde durchgeführt. Mit 10 cm Füllhöhe in einer Säule von TOPO/DÄB/Kieselgur (1/1/2), unter Benützung von 3 g Bodenprobe und 0,5 ml/min Durchflußgeschwindigkeit, wurde kein Thorium in der Waschlösung nach Passieren der Säule gefunden. Allerdings wurde beim Eluieren mit 0,1 M H₂SO₄ nur die Hälfte des Th wiedergefunden. Das zurückgehaltene Th wurde dann mit 1,0 M NH₄F eluiert. Damit ist gezeigt, daß zwar eine quantitative Rückhaltung des Th möglich ist, nicht aber die Trennung von Th und U.

Deswegen wurde entschieden, bei künftigen Analysen den Verlust von 40 % Th in Kauf zu nehmen und mit der Säule, gefüllt mit TOPO/DÄB/Silicagel, zu arbeiten. In den später durchgeführten Analysen wurden chemische Ausbeuten mit 3 g Bodenprobe zwischen 20 und 100 % erreicht.

Die Elutionskurve von Th bei einer Füllhöhe von 10 cm in einer Säule von TOPO/DÄB/Silicagel wird in Abb. 42 dargestellt. Ab 140 ml 0,1 M H₂SO₄ fing die Elution des Urans an, so daß ein Volumen von 150 ml als maximal verwendbar angesehen wurde. Die Elutionskurve von U mit 1,0 M NH₄F wird in Abb. 43 wiedergegeben.

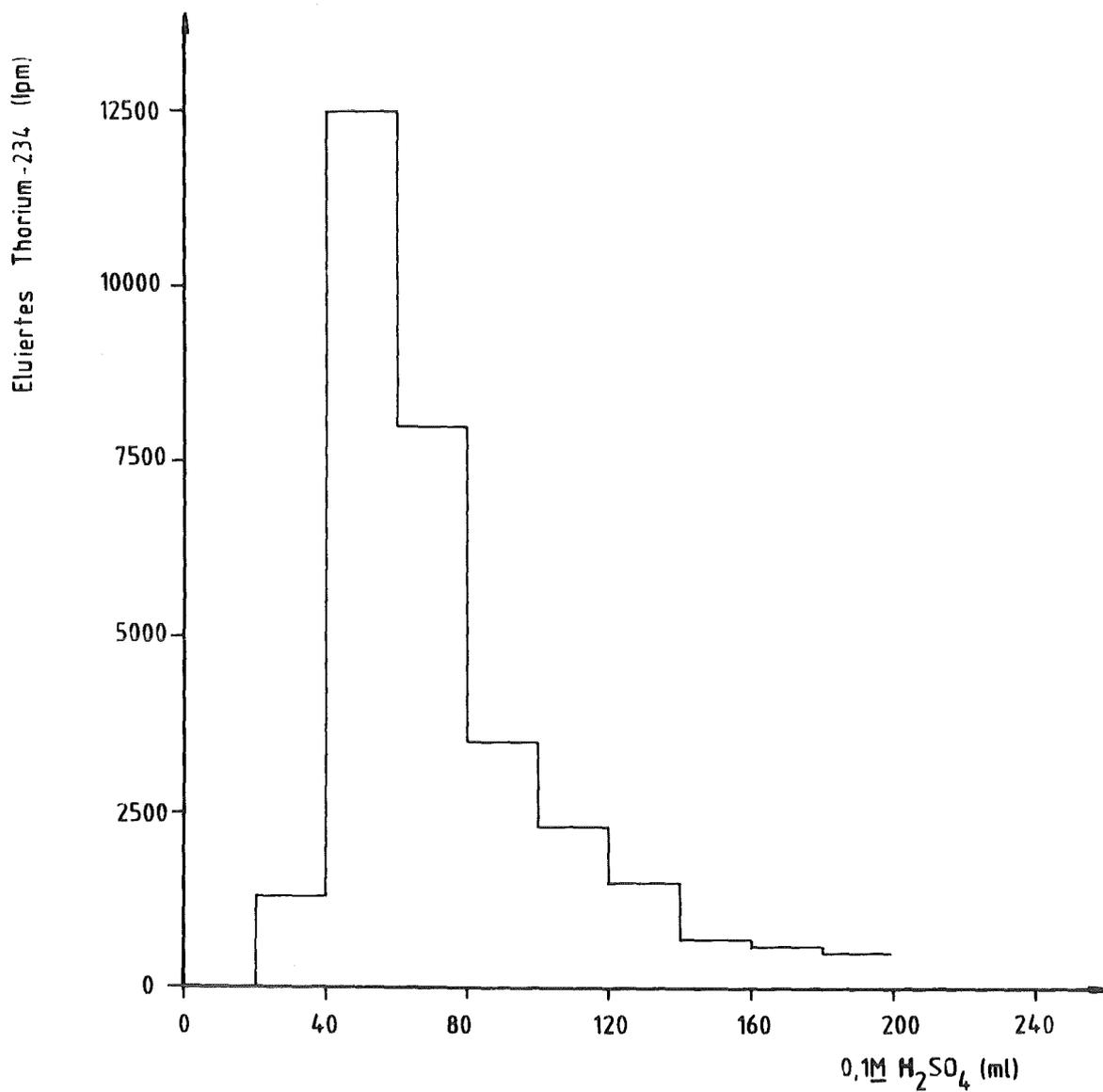


Abb. 42: Elution vom Thorium aus einer 10cm TOPO/DÄB/Silicagel Säule mit 0,1M H₂SO₄ (ϕ=1 ml/min).

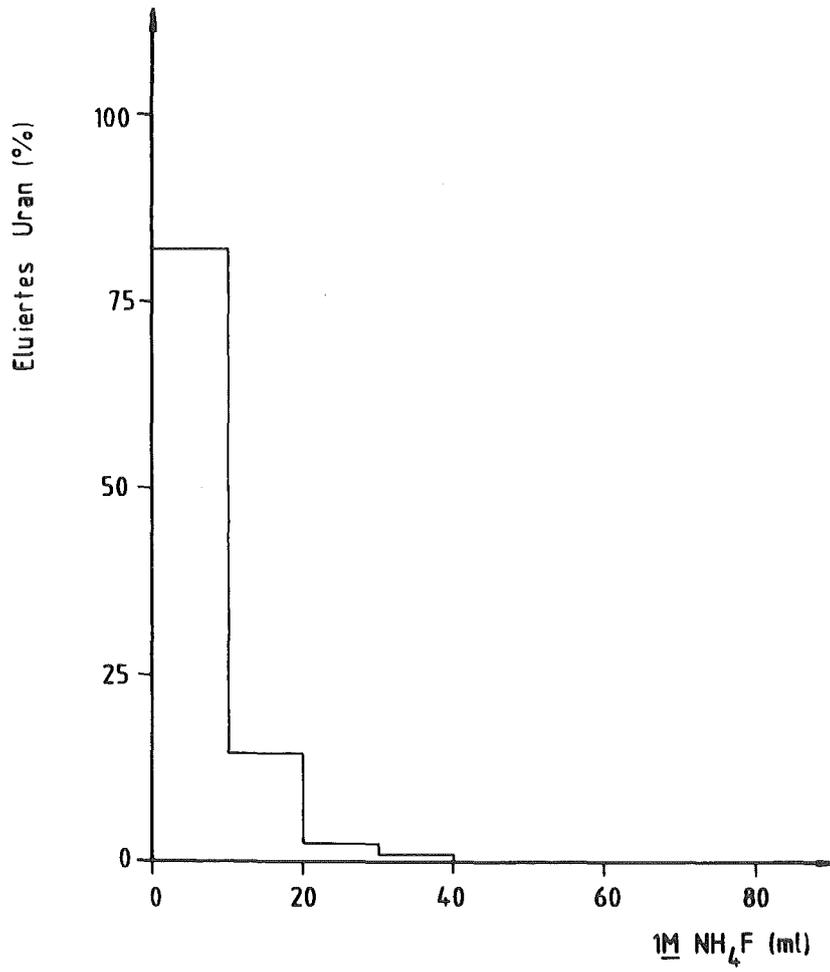


Abb. 43: Elution von Uran aus einer 10cm TOPO/DÄB/Silicagel (1/2/4) Säule mit 1M NH₄F ($\phi=1$ ml/min).

4.4.5 Vergleich der Extraktionschromatographie, des Ionenaustauschers und der Lösungsmittlextraktion

Um einen Vergleich zwischen den beschriebenen Methoden zu erhalten, wurden vier 3 g-Bodenproben (nach Seite 68) behandelt. Vor dieser Behandlung wurden zwei mit U (10 mg U als $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) und zwei mit 740 Bq Pb-210 und Po-210 versetzt.

Für die Versuche mit Ionenaustauschern wurde eine Säule mit 1 cm Durchmesser auf eine Füllhöhe von 10 cm mit Dowex 50 x 8, 50 - 100 mesh, gefüllt. Eine andere wurde ebenso mit Dowex 1 x 8, 50-100 mesh, Br^- -Form, gefüllt. Die Probenlösung mit U (und Th-234 im Gleichgewicht mit U-238) wurde über die Dowex 50 x 8-Säule und die von Pb und Po über die Dowex 1 x 8-Säule gegeben. Nach der Probenlösung wurden die beiden Säulen mit zweimal 15 ml 0,75 M HBr + 0,15 g M Ascorbinsäure gewaschen. Danach wurde Pb mit 1,0 M HNO_3 und Po mit 7,2 M HNO_3 eluiert, und aus der anderen Säule wurde U mit 2,0 M HCl und das Th mit 1,0 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ eluiert. Vor der Elution des Thorium, wurde die Säule mit Wasser und 1 M NH_3 gewaschen. Dadurch wird eine Gasbildung während der Elution des Th vermieden.

Mit keiner der beiden Säulen wurde ein Verlust, weder in der Probenlösung noch in der Waschlösung, festgestellt. Allerdings wurde Eisen in der Uranlösung gefunden, und die Elutionskurve für Blei aus Dowex 1 x 8 war nennenswert verbreitert (Abb. 44).

Die Anwesenheit von Eisen und wahrscheinlich auch anderen Kationen in der Uranlösung, macht eine zweite Trennungsstufe des Urans erforderlich, falls ein Kationenaustausch angewandt wird.

Die Benützung eines Anionenaustauschers ist jedoch eine sinnvolle Alternative für TOA/Kieselgur (1/2), wenn ein größeres Elutionsvolumen in Kauf genommen wird.

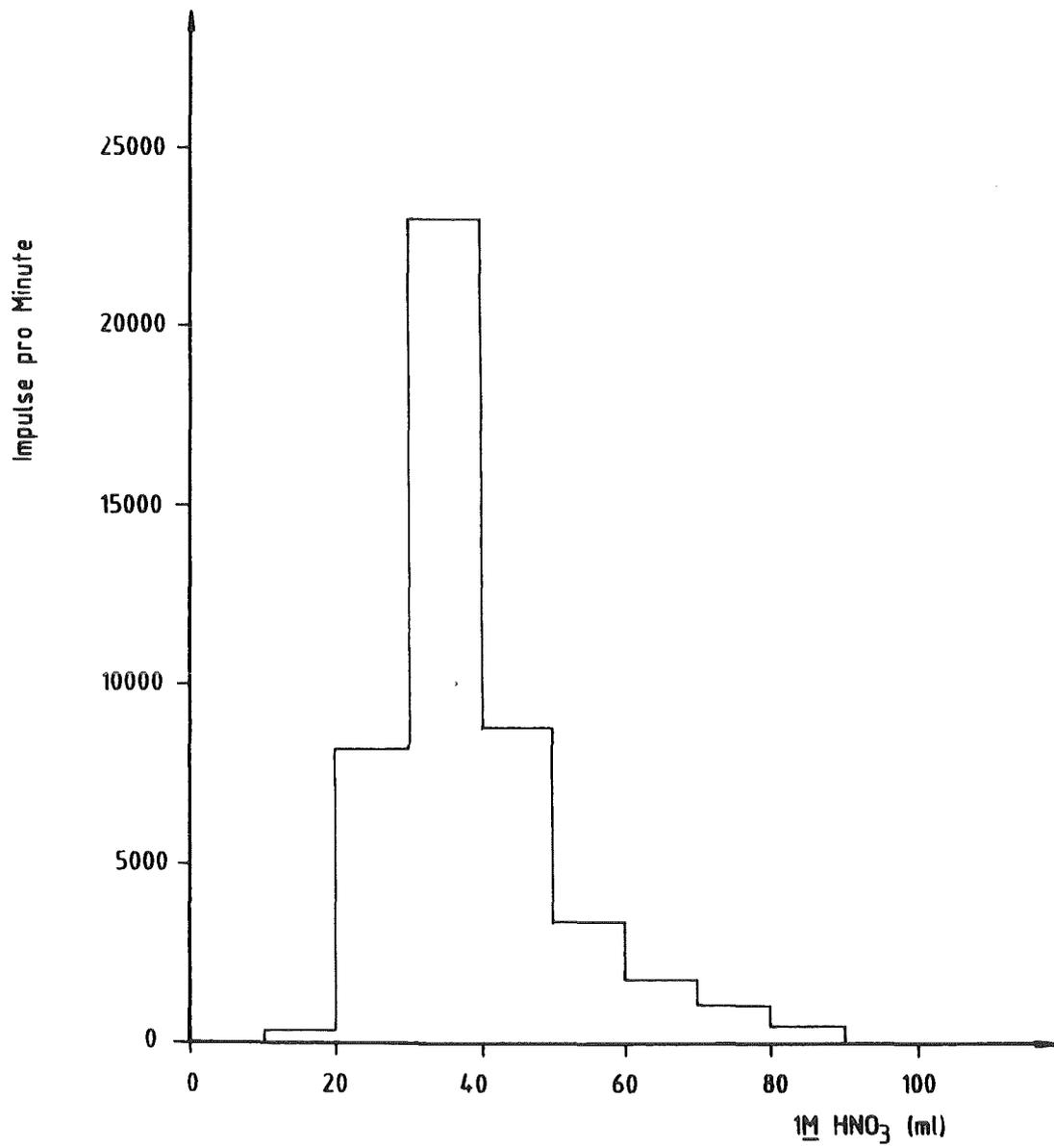


Abb. 44: Elution von Pb-210 aus einer 10cm hoch Dowex 1x8 50-100 mesh Säule, Messung nach 2 Wochen ($\phi=1$ ml/min).

Für die Lösungsmittlextraktion wurde die Probelösung mit Pb und Po zweimal mit 10 ml 10% W/V-TOA/Xylol extrahiert und die mit Th und U zweimal mit 10 ml 0,1 M TOPO/Cyclohexan 15 min extrahiert. Danach wurden beide Extraktionslösungen mit 20 ml 0,75 M HBr + 0,2 g Ascorbinsäure gewaschen. Das Pb, das Po und das U wurden vollständig extrahiert, während 9% des Th in der Probenlösung verblieben. Das Pb wurde vollständig mit 4 mal 10 ml 1,0 M HNO₃, das Po ebenso mit je 4 mal 20 ml 7,2 M HNO₃, rückextrahiert. Außerdem wurde kein Po in der Pb-Lösung gefunden und umgekehrt. Das Th konnte nicht vollständig mit 3 mal 20 ml 0,1 M H₂SO₄ rückextrahiert werden. 10% des Th blieben in der organischen Phase. In diesen 3 Lösungen wurden ca. 50% des Urans gefunden. Das verbliebene Uran und Thorium wurden dann mit 10 ml 1,0 M NH₄F rückextrahiert.

Deshalb ist bei der Lösungsmittlextraktion mit TOPO ein Mehrstufenverfahren für eine effektive Abtrennung U - Th erforderlich, was durch die Anwendung der Extraktionschromatographie gewährleistet wird.

4.4.6 Radium-Abtrennung

Nach dem Analysen-Schema (Abb. 13) wird das Radium mit BaSO₄ nach der Abtrennung von Pb, Po, Th und U aus den vereinigten Probe- und Waschlösungen gefällt. Vor dieser Fällung wird außerdem Pb⁺² zur Lösung gegeben. Das PbSO₄ dient als zweiter Träger für das Radium. Der gewonnene Niederschlag kann außer (Pb, Ba, Ra)SO₄ auch CaSO₄, MgSO₄, Th und Po Spuren enthalten. Alle diese möglichen Verunreinigungen und auch das Blei werden mit einer Umfällung abgetrennt (Arbeitsvorschrift, Seite 113). Weil die Stabilitätskonstanten der Pb⁺², Mg⁺², Ca⁺², Th⁺⁴ und Po⁺⁴ mit AEDTA mehrere Größenordnungen größer als die von Ba⁺² und Ra⁺² sind, bleiben sie bei pH 4,5 in der Lösung, während Ba⁺² und Ra⁺² wieder als SO₄⁼ ausfallen.

4.5 Herstellung des Meßpräparates

4.5.1 Blei-210

Da das Pb-210 durch das Folgeprodukt Bi-210 (5,01 d) gemessen wird und inaktives Blei zur Ausbeuten-Bestimmung benutzt wird, ist die Herstellung des Meßpräparates durch eine einfache Fällung eines unlöslichen Blei-Salzes zu erreichen. Von der Löslichkeit her sind PbMoO_4 und PbCrO_4 zu empfehlen (Tabelle 12). Weil das Elutionsmittel 1 M HNO_3 ist und beide Salze löslich in Mineralsäuren sind, wird NH_4 -Acetat bis pH 4,5-5,0 zum Pb-Eluat zugegeben. Nach der Fällung erhält man durch die Filtration mittels einer Hahn'schen Nutsche (Firma Sartorius, Best.-Nr. 16307, 3400 Göttingen) das Meßpräparat. Die Anwendung der Molybdat-Fällung ist wegen der möglichen Entstehung von $\text{MoO}(\text{OH})_2$ "Molybdan-Blau oder Blau-Oxid" oder "Molybdän-Säure" ($\text{MoO}_3\text{H}_2\text{O}$) weniger vorteilhaft als die Chromat-Fällung. Die Fällung muß nicht sofort nach der Elution gemacht werden, weil das aufgebaute Bi-210 mit PbMoO_4 und PbCrO_4 mitgefällt wird.

4.5.2 Polonium

Zur Herstellung der Meßpräparate für Polonium erfolgte eine Abscheidung des Poloniums auf Silberplättchen. Die Abscheidung fand in 0,5 M HCl statt, sodaß das 10 M HNO_3 Po-Eluat eingedampft werden mußte. Um jede Spur von TOA zu beseitigen, das die Abscheidung beeinflussen könnte, wurde das Eluat mit CCl_4 gewaschen. Der Verteilungskoeffizient von Po zwischen CCl_4 und 10 M HNO_3 ist kleiner als 10^{-3} , sodaß kein Einfluß auf die chemische Ausbeute des Po zu erwarten war.

Die angewandte Depositionszelle wird in Abb. 45 dargestellt.

Die Depositionsgeschwindigkeit des Po steigt mit der Lösungstemperatur (Abb. 46). Daher wurde für die Routineherstellung der Meßpräparate eine Depositionstemperatur von 90-95° C festgelegt.

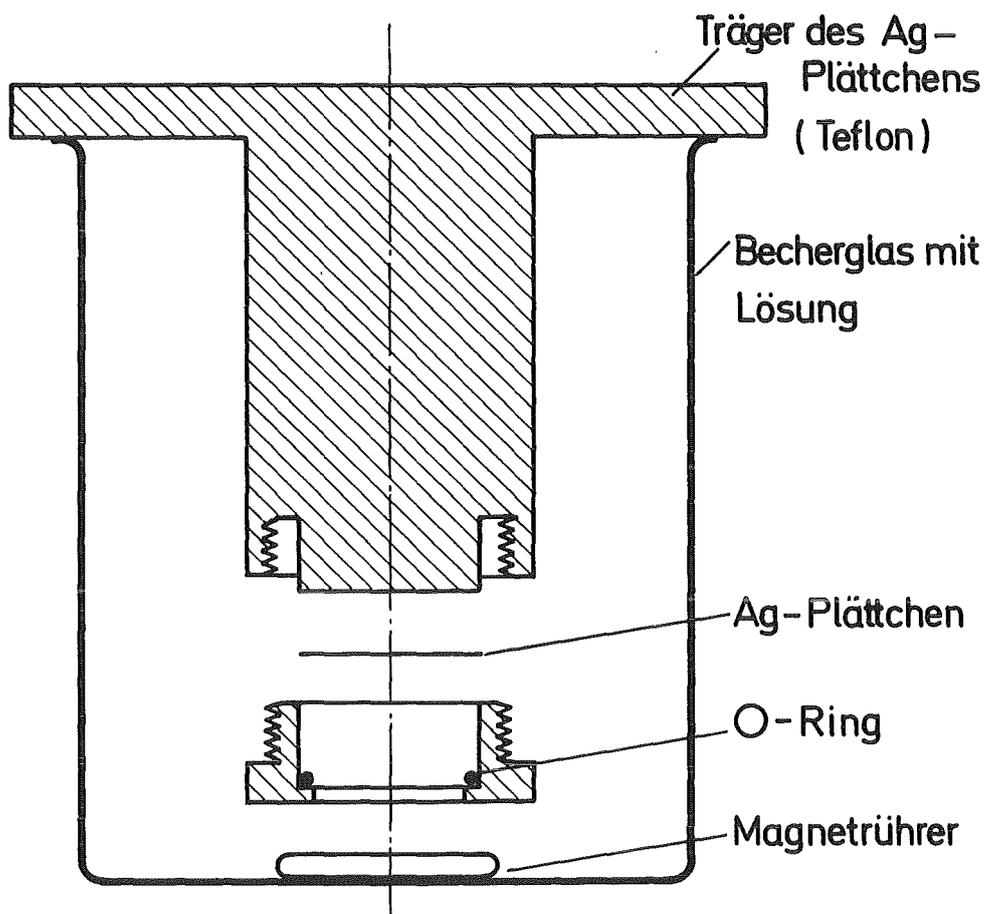


Abb.45 : Polonium Depositionszelle
(Maßstab 1:1)

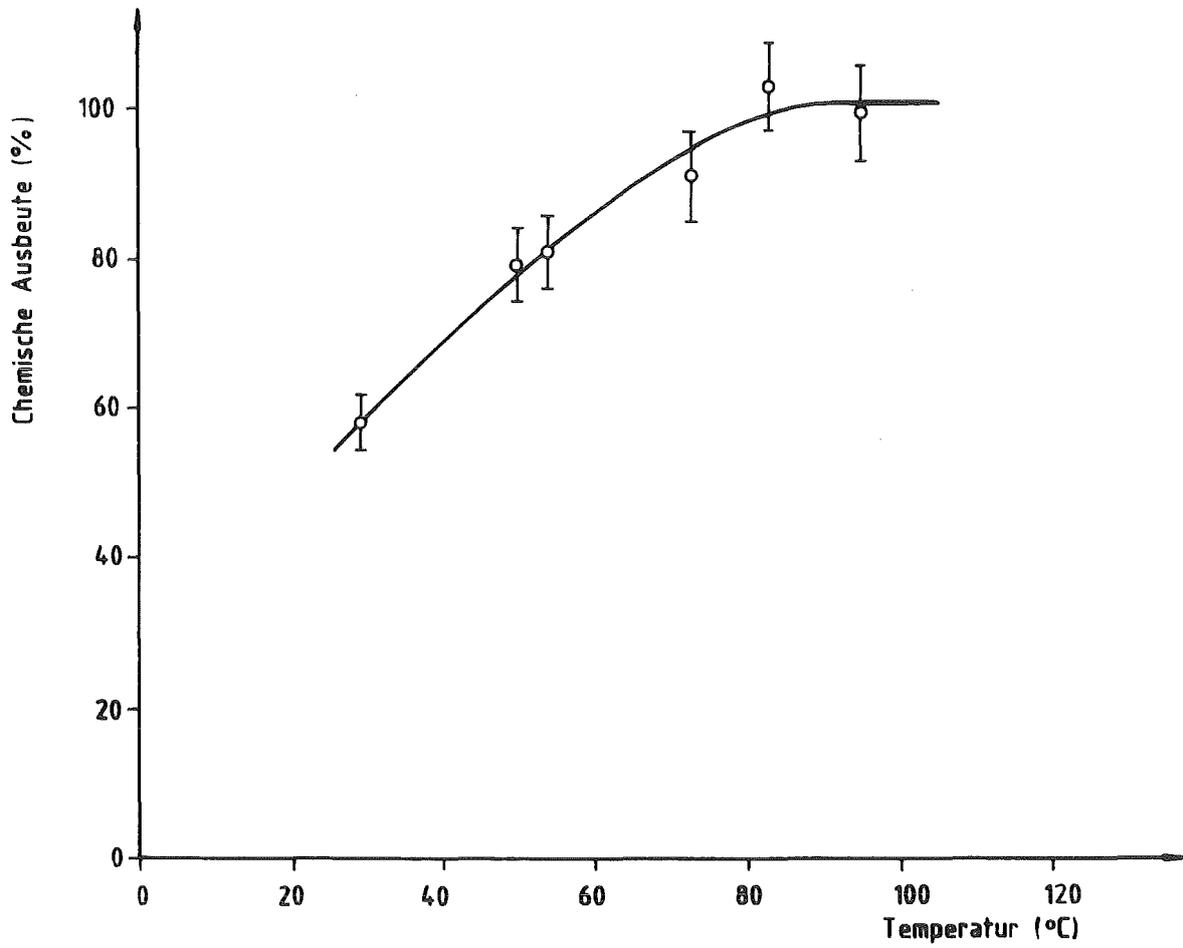


Abb.46: Temperaturabhängigkeit der Po-Deposition auf Ag-Plättchen. Depositionsdauer 1 h.
50 ml 0,5M HCl und 1g $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ (84).

Um jeden Verlust von Po zu vermeiden, wird die Deposition im gleichen 250 ml Becherglas gemacht, in dem das Eluat eingedampft wurde. Das zugegebene Volumen von 0,5 M HCl mußte ca. 120-130 ml betragen. Die Abhängigkeit der chemischen Ausbeute der Deposition vom Probenvolumen bei 1 h Depositionszeit wird in Abb. 47 wiedergegeben. Die Abhängigkeit der Po-Deposition aus 150 ml 0,5 M HCl von der Dauer der Deposition wird in Abb. 48 dargestellt. Eine Depositionszeit von 4 h bei 150 ml Lösungsvolumen wurde entsprechend den Ergebnissen von Abbildung 48 festgelegt.

Obwohl das Eisen während der chemischen Analyse abgetrennt wird, wird die Zugabe von Hydroxylaminhydrochlorid beibehalten. Das Bi-210 wird gemeinsam mit dem Po-210 eluiert. Um eine Abscheidung des Bi-210 auf dem Silberplättchen zu vermeiden, wird stabiles Wismut als Rückhalteträger für Bi-210 in die HCl-Lösung zugegeben [84].

4.5.3 Uran und Thorium

4.5.3.1 Mitfällung mit LaF₃ nach C. Sill [85]

Die Herstellung von Meßpräparaten für die α -Spektrometrie durch Mitfällung mit Mikroquantitäten eines Trägers stellt keine neue Technik dar [86, 87]. Neu an der Arbeit von Sill ist lediglich die Vorbehandlung der benutzten Membranfilter mit einem Substrat, um später jedes Eindringen in den Filter mit 0,1 μ Durchmesser Porengröße zu vermeiden. In der Originalarbeit wird für Th, Pu, Am und Cm als Substrat eine kolloidale Lösung von Ce(OH)₄ und für Uran eine kolloidale Lösung von CeF₃ verwendet.

Wir verwendeten sowohl bei Th als auch bei U eine LaF₃ Mitfällung. Das angewandte La(NO₃)₃ war suprapur von der Fa. Roth, 7500 Karlsruhe, Best.Nr. 8358; eine Erhöhung des Nulleffekts konnte nicht beobachtet werden.

Weil nur das U⁺³ und U⁺⁴ mit LaF₃ mitgefällt wird, wird TiCl₃

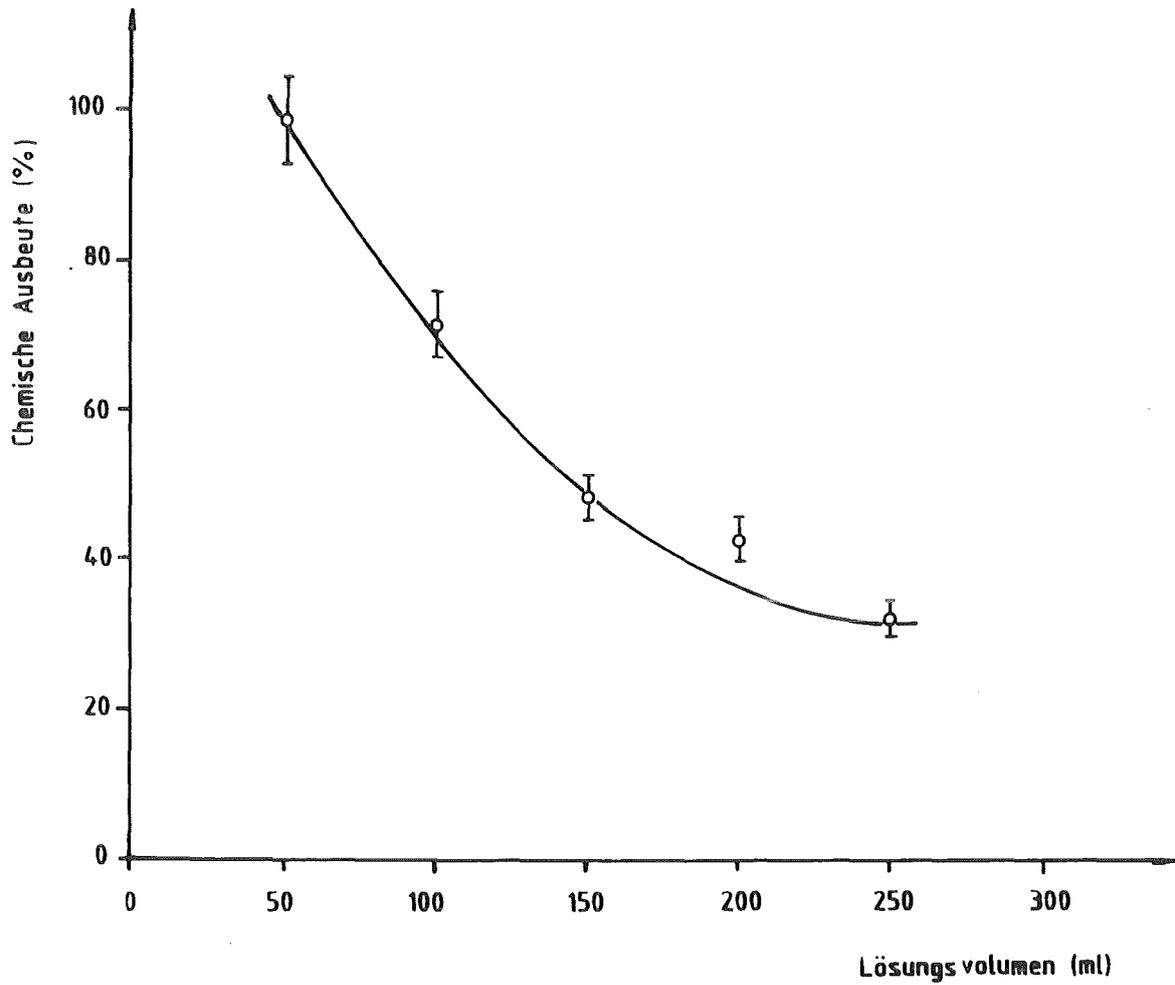


Abb. 47: Abhängigkeit der Po-Deposition vom Volumen 0,5M HCl (+1g NH₂OH.HCl).
Depositionsdauer 1h, 90-95 °C (84).

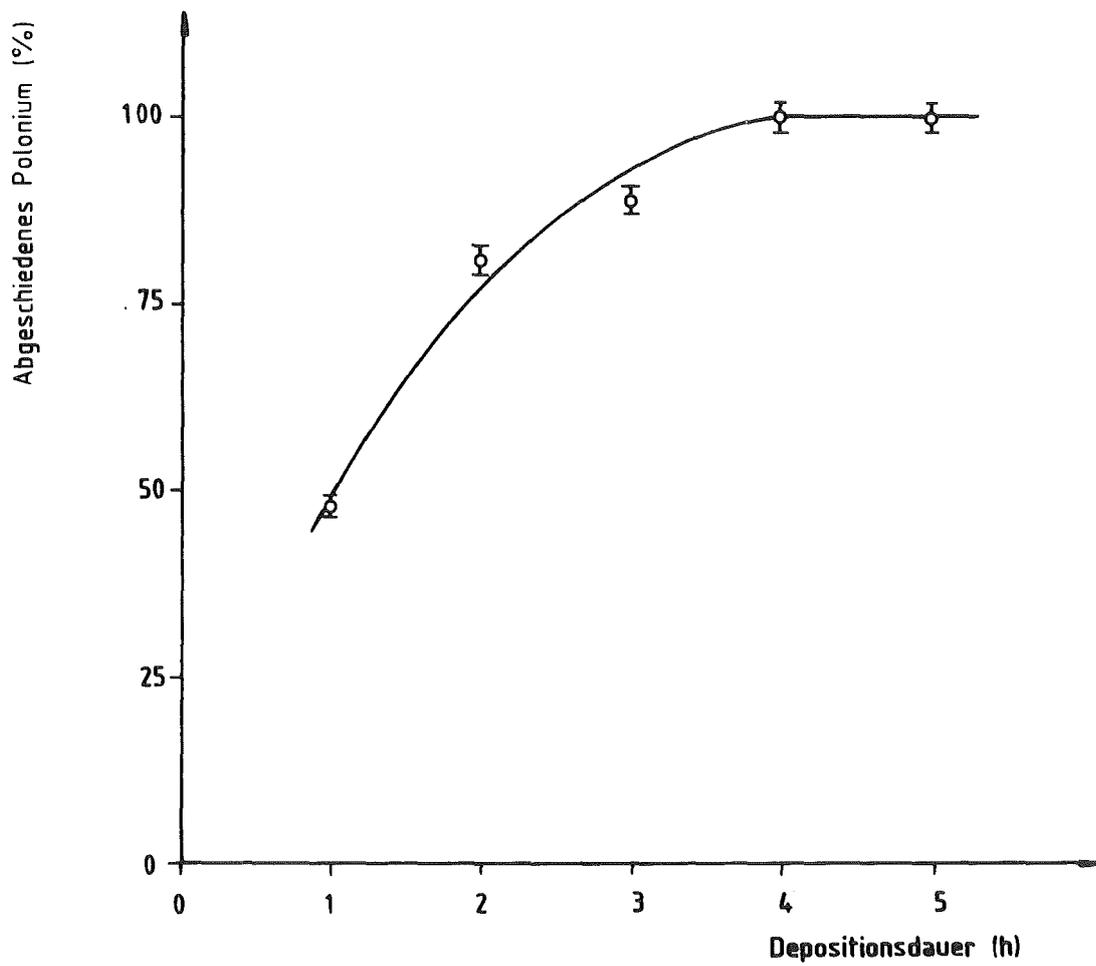


Abb. 48: Abgeschiedener Anteil des Poloniums in % als Funktion der Depositionsdauer. Volumen 150 ml, Temperatur 90-95 °C.

als Reduktionsmittel zugesetzt. Das setzt allerdings die Verdampfung des NH_4F vor der TiCl_3 -Zugabe voraus, wegen der Bildung von $(\text{TiOF}_4)^{2-}$.

Für das Thorium war es anfänglich notwendig, die Fällungsbedingungen zu optimieren um eine quantitative Mitfällung des Th zu erreichen. Zuerst wurde die Volumenabhängigkeit der Fällung mit Mikromengen von LaF_3 untersucht. Dafür wurde zu 0,8 ml H_2SO_4 konz. (Äquivalent zu 150 ml 0,1 M H_2SO_4) 5, 10 und 15 ml destilliertes H_2O gegeben. Das Thorium wurde mit 0,2 ml HF 40 %ig und 0,1 ml La^{+3} -Lösung 0,5 mg La^{+3} /ml gefällt. Nach 30 min wurde dann die Lösung durch ein Membran-Filter filtriert.

Die Th-Ausbeute war um so höher je größer das Volumen der Lösung war, was vor allem auf eine Abhängigkeit von der H_2SO_4 -Konzentration hinwies. Um den H_2SO_4 -Einfluß zu vermeiden, wurde die H_2SO_4 mit NH_3 neutralisiert. Um einen Konzentrationsniederschlag von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu vermeiden, war es notwendig, weitere 10 ml destilliertes H_2O zuzusetzen. Nach Einführung dieser zusätzlichen Maßnahmen war es möglich, das Th quantitativ mit LaF_3 zu fällen.

Die Qualität des Spektrums mittels der LaF_3 -Methode wird in Abb. 49 gezeigt. Seine Vorteile gegenüber der Elektrodeposition sind:

- Schnelligkeit
- Die Mitfällung ist wesentlich billiger
- Der Dekontaminationsfaktor für Uran in der Th-Fraktion wird erhöht
- Die Empfindlichkeit auf Veränderungen in den Th- und U-Eluaten ist geringer.

In manchen Proben wurde eine Verschlechterung des Auflösungsvermögens beobachtet, wenn ein sehr hoher U-Gehalt vorhanden war. Die Qualität des α -Spektrums gewisser Uranproben war dabei aber unabhängig davon, ob LaF_3 zugesetzt wurde oder nicht, da die vorhandene Uranmenge die verwendete La^{+3} -Menge übertraf.

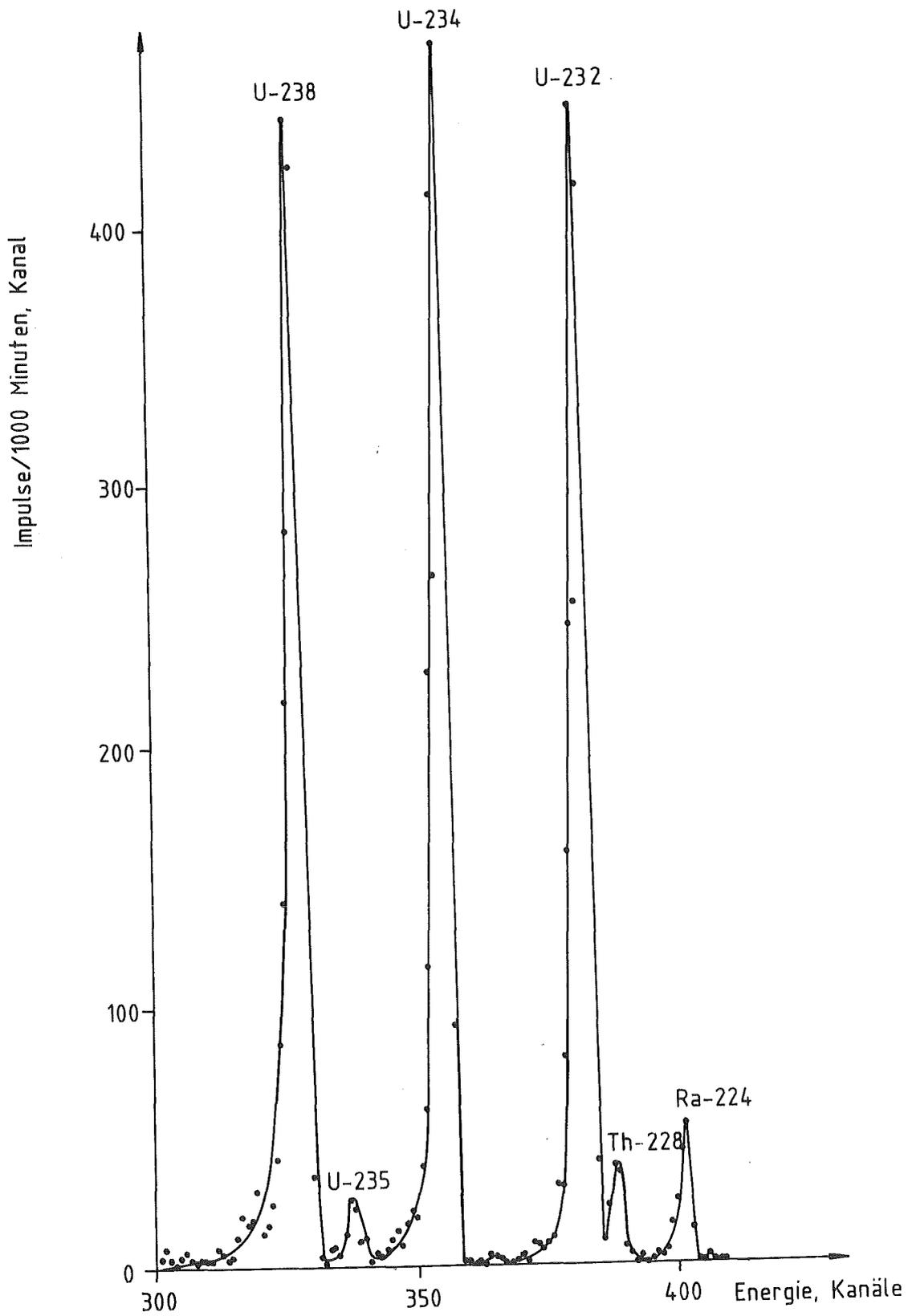


Abb. 49: Alpha-Spektrum der Uran-Fraktion einer Bodenprobe (Siehe Seite 123a)

4.5.3.2 Elektrodeposition

Unter Elektrodeposition von Aktiniden versteht man ihre kathodische Abscheidung aus einer wässrigen Lösung. Als Kathode dient im allgemeinen Platin oder Edelstahl. Während der Elektrodeposition entsteht an der Kathode H_2 -Gas, in der Regel verbleiben an der Kathode OH^- -Ionen, die zum Niederschlag auf die Kathode führen. Da das Thorium mit H_2SO_4 eluiert wird, war es naheliegend als Medium der Elektrodeposition $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ zu verwenden. Der Einfluß der Elektrolysendauer und der Stromstärke auf die Abscheidung von Thorium wird in Abb. 50 und 51 dargestellt. Die Arbeitsvorschrift wurde von Schieferdecker [88] übernommen. Die Depositionszelle wird in Abb. 52 wiedergegeben.

Für die Elektrodeposition von Uran wurde das $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ -Medium nach [88] und die $(NH_4)_2C_2O_4/HCl$ -Methode nach [89] ausprobiert.

Die $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ -Methode wurde mit 0,5 ml H_2SO_4 konz. und bei 500 mA ausgeführt. Die Depositionszeit betrug 2 h. Die chemische Ausbeute lag in beiden Fällen bei ca. $87 \pm 2\%$, aber das Auflösungsvermögen war bei der $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ -Methode 45 keV, während bei Verwendung der $(NH_4)_2C_2O_4/HCl$ -Methode 60 keV erreicht wurden.

4.5.4 Radium

Die Herstellung der Radium-Meßpräparate besteht aus der Filtration des $Ba(Ra)SO_4$ -Niederschlags nach der $BaSO_4$ -Umfällung (siehe Seite 81). Die Filtration wird mittels einer Hahn'schen Nutsche durchgeführt.

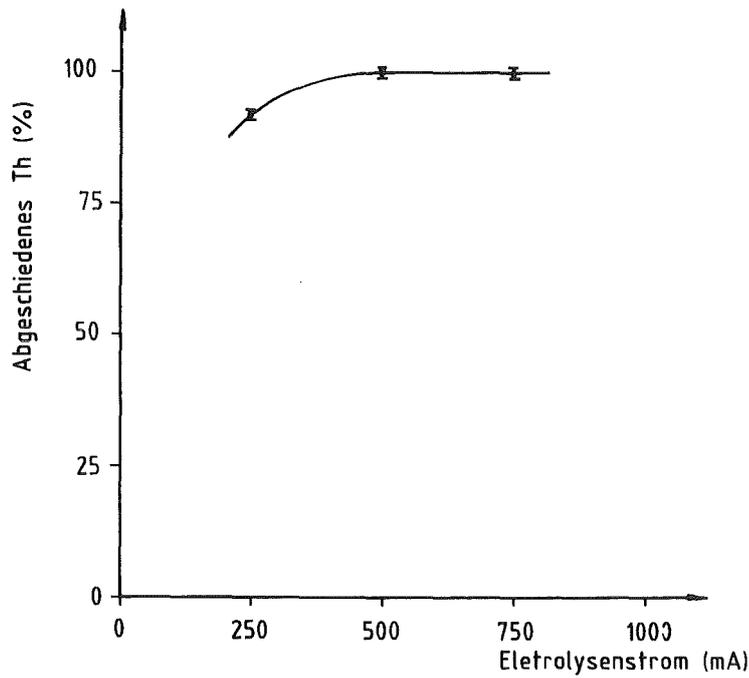


Abb. 50: Abgeschiedener Anteil des Thoriums in % als Funktion des jeweils konstantgehaltenen Elektrolysenstroms. (2h Elektrolysendauer, Kathodenfläche = 1,3cm²).

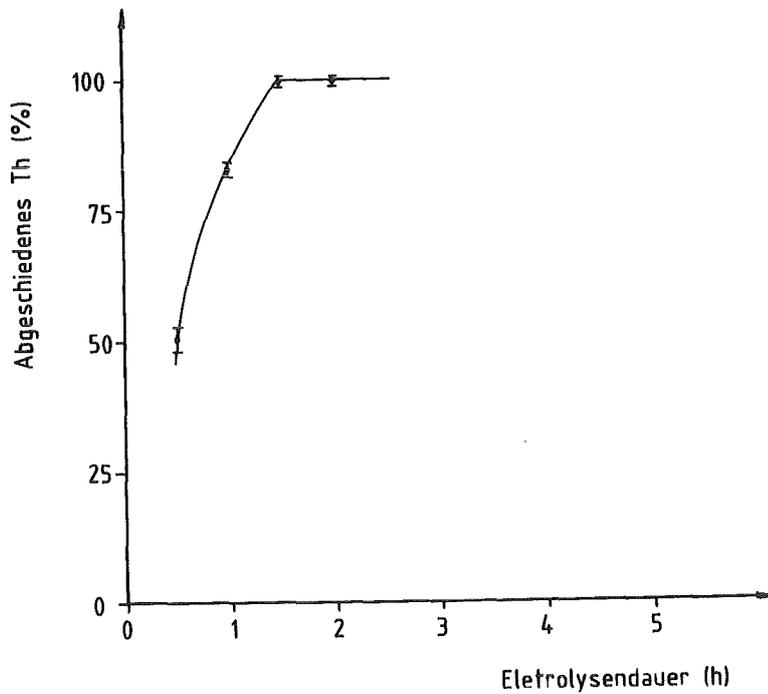
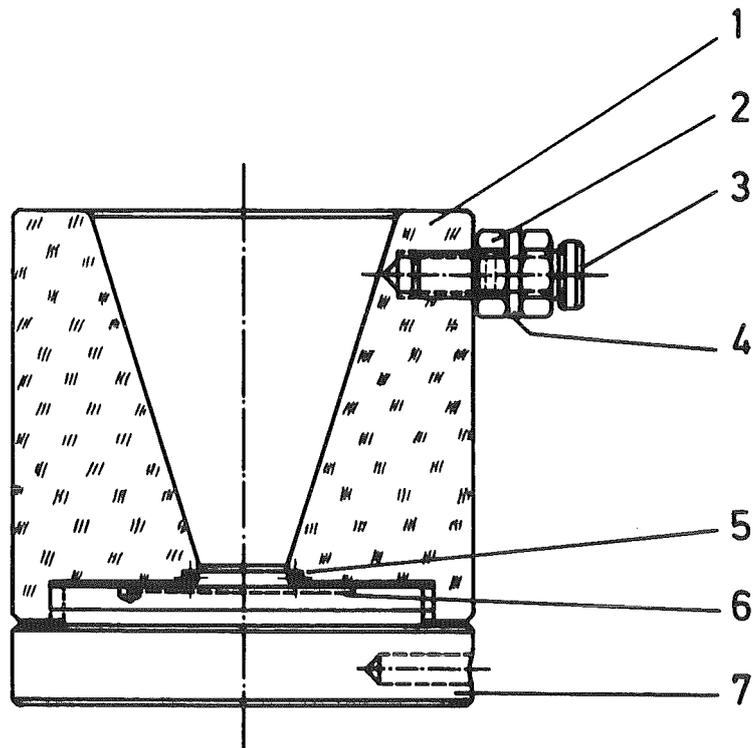


Abb. 51: Abgeschiedener Anteil des Thoriums in % als Funktion der Elektrolysendauer (750mA).



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

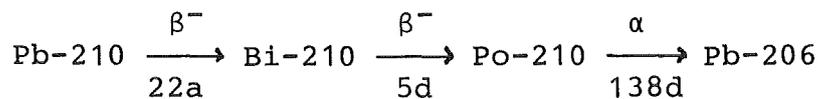
Abb. 52: Schematische Darstellung der Elektrolyse-
zelle, welche zur Elektrodeposition von
Uran und Thorium verwendet wurde.
(Maßstab 1:1)

4.6 Meßtechnik

4.6.1 Blei-210

4.6.1.1 Einleitung

Die radioaktive Zerfallskette, ausgehend von Pb-210, ist folgendermaßen zu beschreiben:



Pb-210 ist schwierig direkt zu messen, da sowohl seine β - als auch die γ -Energien mit 17 keV bzw. 47 keV sehr niedrig liegen [53]. Daher wird Pb-210 häufig über das Folgeprodukt Bi-210 mit einer β -Strahlung von 1,15 MeV Maximalenergie bestimmt [53, 90, 91].

Nach ca. 1 Monat existiert praktisch Gleichgewicht zwischen Pb-210 und Bi-210; erfolgt die Messung des Bi-210 früher, muß eine entsprechende Zeitkorrektur durchgeführt werden. In wenigen Publikationen wird jedoch die Abtrennung und Messung von Po-210 zur Bestimmung von Pb-210 herangezogen [92]. Dies ist deshalb eine interessante Methode, weil die Abscheidung von Po-210 auf Metall sehr einfach und die Empfindlichkeit der α -Spektrometrie sehr hoch ist. Der Nachteil der Methode liegt bei den langen Wartezeiten, die bis zur Nachbildung von Po-210 in Kauf genommen werden müssen.

Da heute meist Germanium-Detektoren genügender Größe und hoher Qualität zur Verfügung stehen, wird immer häufiger die 47 keV γ -Strahlung des Pb-210 zur Messung von Pb-210 benützt [93 - 95]. Die erreichbare Nachweisgrenze liegt bei ca. 0,26 Bq/Probe (19 cm² Detektorfläche, 1000 min Meßzeit, Wirkungsgrad = 4,5%, Nulleffekt 0,47 Impulse/min). Die so erreichte Nachweisgrenze liegt etwa um den Faktor 30 unter der Nachweisgrenze, die man bei Bi-210 Messungen erreichen kann [93].

4.6.1.2 Messung

Unter den bereits besprochenen Meßverfahren wurde die Messung von Bi-210 mit Hilfe eines Proportional-Zählers ausgewählt. Der Hauptgrund für diese Entscheidung war die einfache Herstellung des Meßpräparates und die Nachweisgrenze von ca. $7 \cdot 10^{-3}$ Bq/Probe. Für die Messung des Bi-210 wurde ein 5 cm Durchmesser Argon-Methan-Durchflußzähler mit Probenwechsler benutzt. Seine wichtigsten Eigenschaften sind im Anhang I wiedergegeben.

Um die gleichzeitige Messung des nachgebildeten Po-210 zu meiden, wird auf das Meßpräparat ein Filterpapier oder eine Aluminium-Folie mit ca. 7 mg/cm^2 gelegt. Mit dieser Maßnahme wird gleichzeitig die β -Strahlung des Pb-210 abgeschirmt, ohne allerdings den Wirkungsgrad für die β -Strahlung von Bi-210 nennenswert zu verändern.

Die Messung erfolgt nach ca. 7 Tagen nach der Pb-210/Bi-210 Abtrennung.

4.6.2 Polonium-210

4.6.2.1 Einleitung

Po-210 ist ein reiner α -Strahler mit einer α -Energie von 5,3 MeV ohne nennenswerte γ -Strahlung [6]. Zur Messung der α -Strahlung wurden früher Proportionalzähler und ZnS (Ag)-Scintillatoren benutzt; heute werden Frischgitter-Ionisationskammer und Oberflächensperrschichtdetektoren benützt. Dadurch wird es möglich, die Isotopenverdünnungsanalyse mit Po-208 als Leitisotope für die Bestimmung der chemischen Ausbeute heranzuziehen.

4.6.2.2 Messung

Die Messung des Poloniums erfolgt α -spektrometrisch. Zur α -Spektrometrie werden Silicium-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 im Peak-Bereich lagen zwischen 1 und 5 Impulsen/1000 min; der Zählerwirkungsgrad der benutzten Detektoren lag zwischen 20% und 25%.

Die Ausbeutenbestimmung erfolgte nach dem Prinzip der Isotopenverdünnungsanalyse mit Po-208 (Halbwertszeit 2,898 a). Der Standard wurde bei der Fa. Amersham, 3300 Braunschweig, gekauft. Kalibriert wurde durch Eindampfen eines bekannten Volumens unter der Infrarotlampe und die α -Aktivität mit einem geeichten Zählrohr gemessen. Die verwendete Lösung enthielt am 1.1.1981 0,53 Bq/ml. Jeder Analyse wurde 0,5 ml zur Ausbeutenbestimmung zugesetzt.

4.6.3 Uran und Thorium

4.6.3.1 Einleitung

Wegen der Ähnlichkeit der analytischen Methoden werden beide Elemente in diesem Kapitel zusammen besprochen. Th-232 und U-238 haben eine sehr geringe spezifische Aktivität (2,96 mBq/ μ g Th bzw. 13,3 mBq/ μ g U), wodurch die konventionellen, instrumentellen Methoden, wie z.B. für die Spektralphotometrie, empfindlicher sind als die Aktivitätsmessung.

Für die spektrophotometrische Bestimmung, sowohl von Thorium als auch von Uran, werden am häufigsten die Komplexbildner Arsenazo I, Arsenazo III und Thorin verwendet. Die Bestimmungsgrenze liegt bei ca. 0,1 μ g/Probe [65]. Auch die Fluorimetrie kann als Nachweisverfahren angewandt werden. Besonders bei Uran

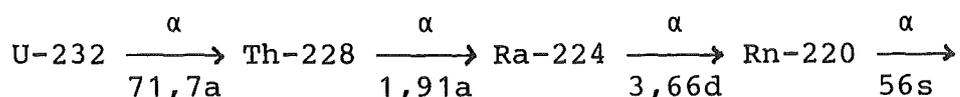
ist die Fluorimetrie häufig die Methode der Wahl. Dabei wird im allgemeinen eine kleine Menge Probe mit NaF/LiF-Schmelze erhitzt und das Fluoreszenzlicht der erkalteten Schmelze gemessen. In vielen Fällen ist eine chemische Abtrennung nicht notwendig [65, 71, 96]. Die Fluorimetrie erlaubt eine Bestimmung bis in den 10^{-9} Gramm-Bereich.

Abschließend seien noch zwei zerstörungsfreie Methoden für die Bestimmung der beiden Elemente beschrieben. Mit der γ -Spektrometrie wird der Urangehalt vieler Erze bestimmt [95]. Die γ -Strahlung stammt dabei von einem oder mehreren Folgeprodukten der Uranreihe (Bi-214 oder Pb-214). Die andere Methode ist die Neutronenaktivierung, die zur Bestimmung von Thorium und Uran eingesetzt wird. Die Messung der verzögerten Neutronen ist für die Uranbestimmung das wichtigste Verfahren. Die Messung von Np-239 und U-233 (oder Pa-233) als Folgeprodukte der Neutronenaktivierung von U-238 bzw. Th-232 sind von Bedeutung. Für Uran erreicht man eine Nachweisgrenze von 0,1 μg durch Messung der verzögerten Neutronen in weniger als 1/2 h [65]. Bei Thorium wird eine Nachweisgrenze von 0,02 ppb über die Messung von Pa-233 erreicht [97].

Manchmal genügt die einfache Analyse des Elements zur Bestimmung von Uran und Thorium nicht ; wenn die Isotopenzusammensetzung benötigt wird, kann entweder die γ -Spektrometrie oder die Neutronenaktivierungsanalyse erste Informationen vermitteln [56, 93, 95, 98]. Dies gilt jedoch nur für Uran; für Thorium ist dieser Weg nicht möglich. Hier bleibt neben der Massenspektrometrie nur die α -Spektrometrie. Sie setzt allerdings die chemische Reinigung der genannten Elemente vor der Anwendung der α -Spektrometrie voraus. Mit einem Oberflächensperrschichtdetektor können als Nachweisgrenze 0,37 mBq erreicht werden, entsprechend 0,03 μg U-238 oder 0,12 μg Th-232.

4.6.3.2 Messung

Die Grundlage des Meßverfahrens von Uran und Thoriumisotopen ist, wie für Po-210, die α -Spektrometrie. Der einzige Unterschied ist die Verwendung anderer Ausbeutenindikatoren. Für das Uran wird U-232 als Indikator angewandt. Das U-232 zerfällt, wie in den folgenden Zeilen gezeigt, mit einer Halbwertszeit von 71,7 a in eine Reihe von mehr oder weniger kurzlebigen Tochterprodukten:



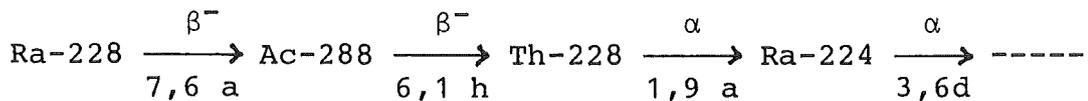
Daraus kann geschlossen werden, daß eine Reinigung des U-232 immer dann notwendig ist, wenn eine Bestimmung von Th-228 oder Ra-224 gleichzeitig in der Probe erwünscht ist. Außerdem ist eine Nachreinigung des einmal hergestellten Ausbeuten-tracers alle maximal 2 Monate nötig, weil nach 2 Monaten ca. 6 % des Th-228 nachgebildet werden. Die Reinigung erfolgt mit einem Anionenaustauscher und konzentrierter HCl; dabei wird nur Uran-232 im Ionenaustauscher gebunden, während die anderen Radionuklide entweder wegen ihrer Kurzlebigkeit zerfallen, oder aus dem Anionenaustauscher verdrängt werden [89].

Für das Thorium wurden sowohl Th-234 als auch Th-228 als Ausbeutenindikator verwendet. Weil das Th-234 eine relativ kurze Halbwertszeit von 24 d hat, ist es notwendig, es öfters neu wieder herzustellen. In der Literatur werden eine große Zahl von Abtrenn- und Reinigungsmethoden von Th-234 beschrieben [z.B. 99, 100]. Allerdings ist Th-234 ein β -Strahler, während Th-232, Th-230 und Th-228 α -Strahler sind; dies macht eine Doppelmessung notwendig. Das Th-234 wurde als Ausbeutenindikator in den Proben benutzt, in denen ein sehr kleiner Th-Gehalt zu erwarten war, wie z.B. in Pflanzen oder Luftstaubfilter. Das Th-228 wurde in Bodenproben angewandt. Dies machte jedoch eine zweite Analyse notwendig, um das Isotopenverhältnis Th-228 zu Th-230 oder Th-228 zu Th-232 zu bestimmen.

4.6.4 Radium

4.6.4.1 Einleitung

Ra-228 ist als einziges natürliches Radiumisotop ein β -Strahler [49, 50]. Die extrem niedrige β -Energie von 50 keV verursacht jedoch die gleichen Probleme, wie sie bereits bei der Messung von Pb-210 genannt wurden. Wie aus dem Zerfallsschema ersichtlich:



sind die Methoden zur Messung von Ra-228 sehr ähnlich den Methoden für die Bestimmung von Pb-210. Die Abtrennung des Th-228 wäre wegen der Möglichkeit der α -Messung attraktiv, ist aber nicht üblich, weil die Halbwertszeit von Th-228 mit 1,91 a zu groß ist. Man benutzt deshalb zur Bestimmung von Ra-228 die harte β -Strahlung des Ac-228 mit den nötigen Zeitkorrekturen [49,50, 91, 101]. Eine andere Möglichkeit der Messung stellt die Anwendung der γ -Spektrometrie dar. Ac-228 emittiert mehrere γ -Linien; die wichtigsten sind die bei 338, 911 und 969 keV [95]. Die Nachweisgrenze der γ -Spektrometrie liegt bei ca. 370 mBq/Probe, während die der β -Messung bei ca. 7,4 mBq/Probe liegt.

Für die Ra-226-Bestimmung gibt es prinzipiell die Möglichkeit der Anwendung der α -Spektrometrie oder der γ -Spektrometrie [46,56,97 98]. Bei Umweltproben werden jedoch zwei verschiedene Methoden häufiger angewandt:

- Abtrennung des Radiums mit BaSO_4 und der α -Aktivitätsmessung z.B. in einem Low-Level-Durchflußzähler oder mit einem ZnS(Ag)-Szintillator. Durch die Messung solcher Proben zu verschiedenen Zeiten ist die Unterscheidung zwischen Ra-226 (1600 a; U-Ra-Reihe), Ra-223 (11,4 d; Ac-Reihe) und Ra-224 (3,64 d; Th-Reihe) wenigstens grundsätzlich möglich [49,50,90,91,101-103].

- Abtrennung des gasförmigen Folgeproduktes Rn-222 aus einer Lösung von Ra-226. Das Rn-222 wird in einer Lucaszelle, ein Glaskörper der innen mit ZnS(Ag)-Szintillator bedeckt ist, gemessen. Die dabei entstehenden Lichtblitze werden durch den Photomultiplier verstärkt und gemessen [49,50,90,91,104].

Beide Methoden sind sehr empfindlich und bringen Nachweisgrenzen im Bereich von 3,7 mBq/Probe [49,50,90,91,104].

4.6.4.2 Messung

In dieser Arbeit werden sowohl das Ra-226 als auch das Ra-228 durch die Aktivitätsmessung eines BaSO₄-Präparates bestimmt. Die Messung erfolgt 3 Wochen nach der Ba(Ra)SO₄-Fällung. Dabei werden beide α - und β -Aktivitäten gemessen. Angewandt wird ein Low-Level-Durchflußzähler (siehe Anhang I) und vor der β -Messung wird auf das Meßpräparat eine Aluminiumfolie (7 mg/cm²) gelegt, um die α -Strahlungen abzuschirmen.

Die Bodenproben werden zusätzlich durch γ -Spektrometrie gemessen.

4.7 Auswertung

4.7.1 Blei-210

Die Pb-210-Aktivität wird mittels Gleichung (15) ausgewertet:

$$A(\text{Pb-210}) = \frac{I(\beta) - I(\beta)_{\text{NE}}}{\eta_{\text{abs}} \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\beta) \cdot T_{\text{M}} (1 - e^{-\lambda_{\text{Bi-210}} \cdot t})}; (\text{Bq}) \quad (15)$$

$A(\text{Pb-210})$ = Pb-210-Aktivität in Bq

$I(\beta)$ = Impulszahl im $(\alpha+\beta)$ -Plateau

$I(\beta)_{\text{NE}}$ = Nulleffekt Impulszahl des Zählers
(gleiche Meßzahl wie bei der Probe)

η_{abs} = Absorptionskoeffizient

η_{ch} = Chemische Ausbeute

$\eta_{\text{ph}}(\beta)$ = Zählerwirkungsgrad für Bi-210 β -Strahlung = 0,30

T_{M} = Meßzeit in Sekunden

t = Zeit zwischen der Pb-210/Bi-210-Abtrennung
und der Messung in Tagen

$\lambda_{\text{Bi-210}}$ = 0,138 d⁻¹

Die chemische Ausbeute wird durch das Wiegen des Meßpräparates ermittelt. Für PbCrO₄ gilt:

$$\text{Pb(mg)} = 0,6375 \text{ PbCrO}_4(\text{mg}) \quad (100\% \text{ sind } 20 \text{ mg Pb})$$

Für den Aufbau des Bi-210 gilt die Zeit $t = 0$ in der Mitte des Pb-Elutionsprozesses.

Der Absorptionskoeffizient von 1,15 MeV β -Strahlung für die angewandte Meßbedingung kann durch (16) berechnet werden [105]:

$$\eta_{\text{abs}} = e^{-0,023 \cdot \eta_{\text{ch}}} \quad (16)$$

4.7.2 Polonium-210

Die Auswertung der α -Spektren von Polonium erfolgte nach der Formel:

$$A(\text{Po-210}) = \frac{e^{-\lambda_{\text{Po-208}} \cdot t_0}}{e^{-\lambda_{\text{Po-210}} \cdot t_1}} \cdot A^{\circ}(\text{Po-208}) \frac{I(\text{Po-210})}{I(\text{Po-208})}; (\text{Bq}) \quad (17)$$

$A(\text{Po-210})$ = Po-210-Aktivität in Bq

$\lambda_{\text{Po-208}}$ = $6,55 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$

$\lambda_{\text{Po-210}}$ = $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$

t_0 = Zeit zwischen der Eichung der Po-208-Lösung und der Messung in d

t_1 = Zeit zwischen der Trennung Po-210/Pb-210 und der Messung in d

$A^{\circ}(\text{Po-208})$ = Po-208-Aktivität am Tag der Eichung in Bq

$I(\text{Po-210})$ = Impulszahl im Po-210-Peak

$I(\text{Po-208})$ = Impulszahl im Po-208-Peak

Zur Peakintegration wurde eine Halbhöhenbreite in Richtung höhere Energie und zwei Halbhöhenbreiten in Richtung niedriger Energie als Integrationsgrenzen gewählt. Die chemische Ausbeute (η_{ch}) kann berechnet werden nach:

$$\eta_{\text{ch}} = \frac{I(\text{Po-208})}{T_M \cdot A^{\circ}(\text{Po-208}) \cdot \eta_{\text{ph}} \cdot e^{-\lambda_{\text{Po-208}} \cdot t_0}} \quad (18)$$

T_M = Meßzeit in Sekunden

η_{ph} = Zählerwirkungsgrad

4.7.3 Thorium

Die Auswertung der Thoriummessung hängt von dem verwendeten Tracer zur Ausbeutenbestimmung ab. Wenn Th-234 als Tracer angewandt wird, dann gilt:

$$\eta_{\text{ch}} = \frac{I(\beta) - I(\beta)_{\text{NE}}}{T_{\text{M}} \cdot \eta_{\text{Ph}(\beta)} \cdot A^{\circ}(\text{Th-234}) \cdot e^{-\lambda_{\text{Th-234}} \cdot t}} \quad (19)$$

$A^{\circ}(\text{Th-234})$ = Th-234 in der Zeit der Kalibrierung in Bq

$\lambda_{\text{Th-234}}$ = 0,029 d⁻¹

t = Zeit zwischen der Kalibrierung und der Messung in d

und $A(\text{Th-230}) = \frac{I(\text{Th-230})}{T_{\text{M}} \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}} \quad (\text{Bq}) \quad (20)$

$$A(\text{Th-228}) = \frac{I(\text{Th-228})}{T_{\text{M}} \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}} \quad (\text{Bq}) \quad (21)$$

$$A(\text{Th-232}) = \frac{I(\text{Th-232})}{T_{\text{M}} \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}} \quad (\text{Bq}) \quad (22)$$

Wenn Th-228 als Tracer benutzt wird:

$$A(\text{Th-230})_{\text{Probe}} = \frac{A^{\circ}(\text{Th-228})_{\text{S}} \cdot e^{-\lambda_{\text{Th-228}} \cdot t}}{(V_{8,0})_{\text{pS}} - (V_{8,0})_{\text{P}}} ; (\text{Bq}) \quad (23)$$

$A(\text{Th-230})_{\text{Probe}}$ = Aktivität von Th-230 in der Probe in Bq

$A^{\circ}(\text{Th-228})_{\text{S}}$ = Aktivität des Th-228-Standard am Tage der Kalibrierung in Bq

$\lambda_{\text{Th-228}}$ = 9,94 · 10⁻⁴ d⁻¹

t = Zeit zwischen der Kalibrierung des Standards und der Messung in d⁻¹

$$(V_{8,O})_{PS} = \frac{I(\text{Th-228})_{PS}}{I(\text{Th-230})_{PS}} \quad (24)$$

$I(\text{Th-228})_{PS}$ = Impulsezahl Th-228 mit Th-228 Standard
Zugabe

$I(\text{Th-230})_{PS}$ = Impulsezahl Th-230 mit Th-228 Standard
Zugabe

$$(V_{8,O})_p = \frac{I(\text{Th-228})_p}{I(\text{Th-230})_p} \quad (25)$$

$I(\text{Th-228})_p$ = Impulsezahl Th-228 ohne Th-228 Zugabe

$I(\text{Th-230})_p$ = Impulsezahl Th-230 ohne Th-228 Zugabe

$$A(\text{Th-228})_p = A(\text{Th-230})_p \cdot (V_{8,O})_p \quad (\text{Bq}) \quad (26)$$

$$A(\text{Th-232})_p = A(\text{Th-230})_p \frac{I(\text{Th-232})_p}{I(\text{Th-230})_p} \quad (\text{Bq}) \quad (27)$$

4.7.4 Uran

Für die Auswertung von U-238 und U-234 gilt:

$$A(\text{U-238}) = A(\text{U-232}) \frac{I(\text{U-238})}{I(\text{U-232})} \quad (\text{Bq}) \quad (28)$$

$$A(\text{U-234}) = A(\text{U-232}) \frac{I(\text{U-234})}{I(\text{U-232})} \quad (\text{Bq}) \quad (29)$$

$A(\text{U-232})$ = Aktivität des U-232-Standards in Bq

$$\eta_{\text{ch}} = I(\text{U-232}) / T_M \cdot \eta_{\text{ph}} \cdot A(\text{U-232})$$

Wenn die Anwesenheit von Thorium im Uran-Meßpräparat festgestellt wird (z.B. durch das Th-234, Th-228 oder Ra-224), müssen die Uranisotopen-Aktivitäten entsprechend korrigiert werden. Die Korrektur ist von dem ausgewählten Tracer zur Ausbeutenbestimmung der Th-Isotopenverhältnisse in der Probe und der Zeit zwischen Th/U-Abtrennung und der Messung abhängig. Dabei werden die Beiträge von Th-228 zur U-232-Impulszahl und von Th-230 zur U-234 Impulszahl berücksichtigt.

4.7.5 Radium

Die Auswertung der Ra-226- und Ra-228-Aktivität kann in drei verschiedene Fälle eingeteilt werden, deren Grundlage und Ableitungen in Anhang II zu finden sind:

a) Die Probe enthält Uran aber kein Thorium

$$A(\text{Ra-226}) = \frac{I(\alpha) - I(\alpha)_{\text{NE}}}{T_M \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{ph}}(\alpha) \cdot \eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226}) \cdot (1 + K(1 - e^{-\lambda_{\text{Rn-222}} \cdot t}))} ; \text{ (Bq) } \quad (30)$$

$A(\text{Ra-226})$ = Ra-226-Aktivität in Bq

$I(\alpha)$ = Alpha-Impulszahl

$I(\alpha)_{\text{NE}}$ = Nulleffekt-Impulszahl in gleicher Meßzeit

T_M = Meßzeit in Sekunden

η_{ch} = Chemische Ausbeute

$\eta_{\text{ph}}(\alpha)$ = Zählerwirkungsgrad für α -Teilchen = 0,25

$\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226})$ = Selbstabsorptionskoeffizient für Ra-226- α -Teilchen = 0,36

$$K = \frac{\eta_{\text{abs}}(\text{Rn-222}) + \eta_{\text{abs}}(\text{Po-218}) + \eta_{\text{abs}}(\text{Po-214})}{\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226})} = 5,7$$

$\lambda_{\text{Rn-222}}$ = 0,181 d⁻¹

T = Zeit zwischen der BaSO₄-Umfällung und der Messung in d

Die chemische Ausbeute wird durch das Wiegen des Meßpräparates ermittelt (42,5 mg BaSO₄ = 100 %).

Sowohl K als auch η_{abs} sind im untersuchten Bereich unabhängig vom BaSO₄-Gewicht (Tab. 22). Berücksichtigt man die Standardab-

weichungen, die für K und η_{abs} erhalten werden, kann man eine mittlere Standardabweichung für A(Ra-226) von 15% erwarten, ohne den Fehler der Zählstatistik zu berücksichtigen.

Tabelle 22: Ermittelte Werte für η_{abs} (Ra-226) und K in Abhängigkeit von dem BaSO₄-Gewicht auf einem 5 cm Ø-Filter

BaSO ₄ in mg	η_{abs}	K
42,0	0,377	5,47
42,0	0,385	5,72
42,0	0,363	5,66
31,5	0,399	5,49
31,5	0,329	5,67
21,0	0,319	5,83
21,0	0,326	5,73
21,0	0,366	5,85
10,5	0,314	5,76
10,5	0,424	5,55
Mittelwert	0,35 ± 0,04	5,7 ± 0,1

b) Die Probe enthält Thorium aber kein Uran

Ab 3 Wochen nach der BaSO₄-Umfällung gilt:

$$A(\text{Ra-228}) = \frac{I(\beta) - I(\beta)_{NE}}{T_M \cdot \eta_{ch} \cdot \eta_{Ph}(\beta) \cdot (1 + 2,792(e^{-\lambda_{\text{Ra-228}} \cdot t} - e^{-\lambda_{\text{Th-228}} \cdot t}))} ; \text{ (Bq)} \quad (31)$$

$\eta_{ph}(\beta)$ = Wirkungsgrad des Zählers für β -Teilchen = 0,30

$\lambda_{\text{Ra-228}}$ = $2,84 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1}$

$\lambda_{\text{Th-228}}$ = $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ d}^{-1}$

t = Zeit zwischen der BaSO₄-Umfällung und der Messung in d

c) Die Probe enthält Thorium und Uran

In diesem Fall müssen die Messungen erst nach 3 Wochen durchgeführt werden.

$$A(\text{Ra-226}) = \frac{(I(\alpha)_N - 1,396 \cdot \sum \eta_{abs} \cdot \eta_{Ph}(\alpha) \cdot I(\beta)_N \cdot C / \eta_{Ph}(\beta) \cdot D)}{T_M \cdot \eta_{Ph}(\alpha) \cdot \eta_{ch} (B \cdot \eta_{abs}(\text{Ra-226}) - 2,792 \cdot \sum \eta_{abs} \cdot C \cdot E / D)} ; \text{ (Bq)} \quad (32)$$

$$I(\alpha)_N = I(\alpha) - I(\alpha)_{NE}$$

$$I(\beta)_N = I(\beta) - I(\beta)_{NE}, \text{ alle Meßzeiten gleich groß}$$

$$\eta_{abs} = \eta_{abs}(\text{Th-228}) + \eta_{abs}(\text{Ra-224}) + \eta_{abs}(\text{Rn-220}) + \eta_{abs}(\text{Po-216}) + \eta_{abs}(\text{Po-212}) = 4,90$$

$$B = 1 + K(1 - e^{-\lambda_{\text{Rn-222}} t_1})$$

$$C = e^{-\lambda_{\text{Ra-228}} t_1} - e^{-\lambda_{\text{Th-228}} t_1}$$

$$D = 1 + 2,792(e^{-\lambda_{\text{Ra-228}} t_2} - e^{-\lambda_{\text{Th-228}} t_2})$$

$$E = 1 - e^{-\lambda_{\text{Rn-222}} t_2}$$

t_1 = Zeit zwischen der $BaSO_4$ -Umfällung und der α -Messung in d

t_2 = Zeit zwischen der $BaSO_4$ -Umfällung und der β -Messung in d

und

$$A(\text{Ra-228}) = \frac{((I(\beta)_N / T_M \cdot \eta_{ch} \cdot \eta_{Ph}(\beta)) - 2 \cdot E \cdot A(\text{Ra-226}))}{D}; \quad (33)$$

(Bq)

Aus metallischem Thorium (Fa. Fluka, Best.-Nr. 89130) wurde eine Ra-228-Lösung hergestellt. Durch eine γ -spektrometrische Messung wurde die Lösung kalibriert. Entsprechend dieser Messung enthielt die Lösung 85,5 Bq Ra-228/ml \pm 3% und 6,7 Bq Ra-226/ml \pm 8%. Dreimal wurden 0,25 ml dieser Lösung nach der beschriebenen Methode analysiert und gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 angegeben. Die Resultate zeigen die Richtigkeit der erläuterten Auswertungsmethode.

Tabelle 23: Meßergebnisse einer Ra-228 und Ra-226-Standardlösung

Probe	Ra-228 (Bq)	Ra-226 (Bq)
1	21,3	1,5
2	19,5	1,8
3	21,5	1,8
Mittelwert	21 \pm 1	1,7 \pm 0,2
Sollwert	20,8 \pm 0,6	1,74 \pm 0,15

Da man in der Natur mit allen drei Fällen, d.h. Ra-226 oder Ra-228 allein und Ra-226 gemeinsam mit Ra-288 rechnen muß, muß man prinzipiell von einer Mischung von Ra-226 und Ra-228 in einer Probe ausgehen. Ist die Zusammensetzung der Bodenproben eines gegebenen Gebietes bekannt, so wird man aus der tatsächlich vorhandenen Ra-226- und Ra-228-Konzentration Entscheidungen treffen müssen, über die Art der Auswertung.

5. Analysenmethode

5.1 Einleitung

Zu diesem Zeitpunkt ist es möglich die Abbildung 13 zu ergänzen (Abbildung 53). In ihren Einzelheiten wird die entwickelte Analysenmethode nachfolgend beschrieben.

Die Anwendbarkeit dieser Methode muß allerdings durch Analysen von echten Proben erst bewiesen werden. Ergänzend zu der Untersuchung der Analysenmethode müssen die Dekontaminationsfaktoren gegenüber wichtigen Radioelementen bestimmt werden, und es müssen Mehrfachanalysen von Standardproben mit bekanntem Gehalt durchgeführt werden.

5.2 Arbeitsvorschrift

5.2.1 Präparation von Kieselgur mit TOA

10 ml TOA werden mit 100 ml Aceton verdünnt. Dazu werden 20 g Kieselgur gegeben und danach gerührt (Rührer: Janke und Kunkel, Typ RM 14) bis der wesentliche Teil des Acetons eingedampft ist. Der Rest des noch verbliebenen Acetons wird in einem Exsikkator unter Vakuum abgesaugt. Das so beladene Kieselgur wird mit 100 ml 1 M HNO_3 eine Stunde lang gekocht, mit destilliertem Wasser gewaschen und mit 100 ml destilliertem Wasser wieder eine Stunde lang gekocht. Nach der Abtrennung des Wassers wird das Kieselgur bei $70^\circ - 80^\circ \text{C}$ im Trockenschrank getrocknet.

5.2.2 Präparation von Silicagel mit TOPO

Für die Präparation von Silicagel mit TOPO werden 10 g TOPO, 20 ml DÄB (Fa. Fluka, Best.Nr. 32011) und 200 ml Aceton gemischt, bis das TOPO vollständig gelöst ist. Danach werden 40 g Silicagel zugegeben und die Behandlung wie oben fortgesetzt.

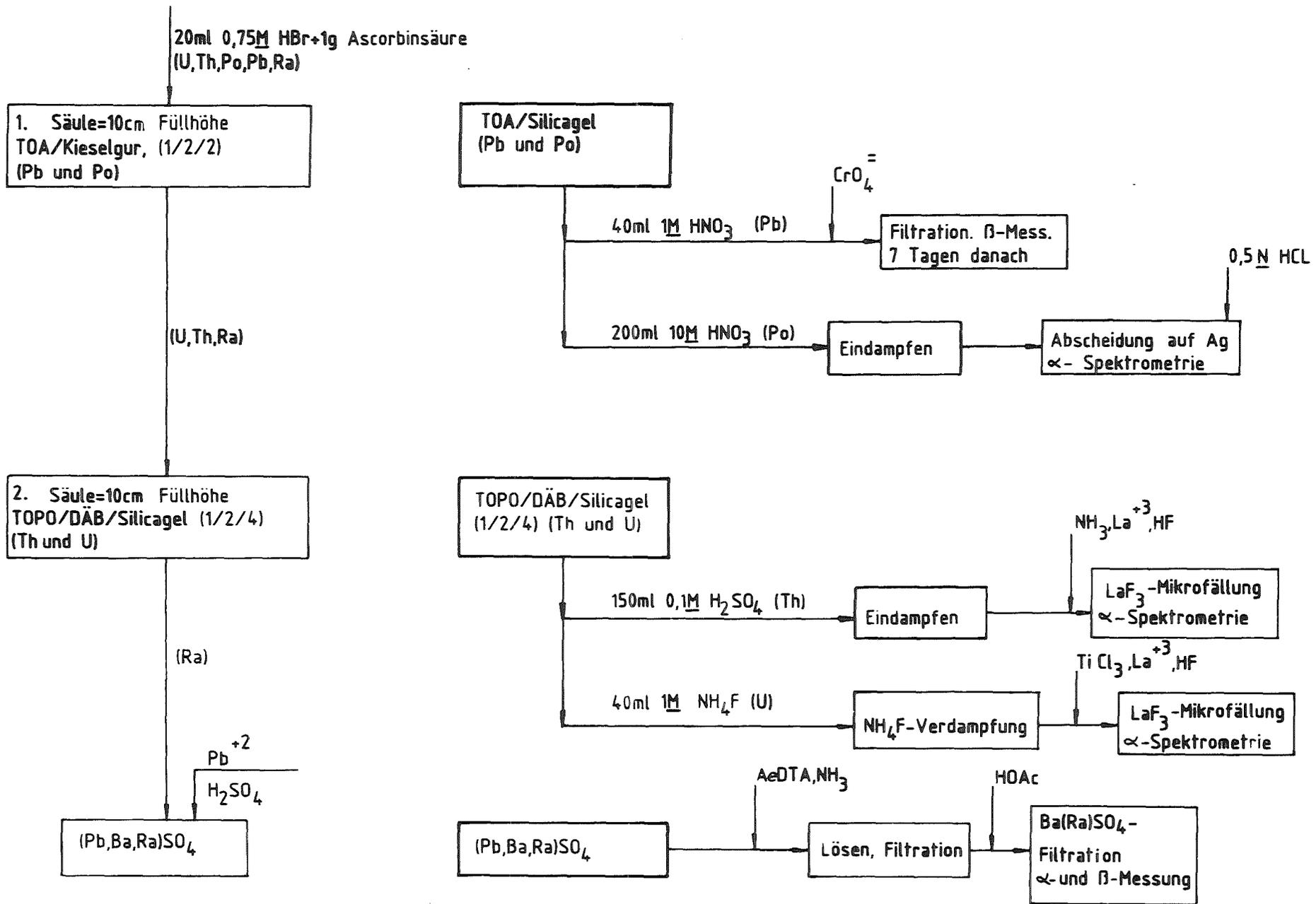


Abb. 53: Die Analyse-Methode

5.2.3 Vorbereitung der Säulen

Die Säulen werden immer mit nassem Material gefüllt. Die Füllhöhe sollte 10 cm betragen. Die Säulen werden oben mit Glaswolle verschlossen und diese mit einem Glasstäbchen festgepreßt. Sie werden dann mit 30 ml H₂O dest. und 50 ml 0,75 M HBr + 0,5 g Ascorbinsäure gewaschen. Die Säulen können 5 mal wiederverwendet werden.

5.2.4 Abtrennung

- 1) Die Probenlösung wird auf die erste Säule (Kieselgur/TOA) gegeben (Durchflußgeschwindigkeit <1 ml/min). Die durchlaufende Lösung wird im Becherglas I aufgefangen.
- 2) Die Säule wird nun zweimal mit 15 ml frischer 0,75 M HBr + 0,15g Ascorbinsäure gewaschen. Die Waschlösungen werden in Becherglas II und III einzeln aufgefangen.
- 3) Diese drei Lösungen werden in der Reihenfolge I, II und III auf die zweite Säule (TOPO/DÄB/Silicagel) gegeben. Danach wird die Säule 1 mal mit 20 ml 1 M HNO₃ gewaschen (Durchflußgeschwindigkeit = 0,5 ml/min). Die durchgelaufenen Lösungen werden in einem 1 l-Becherglas aufgefangen (Ra-Fraktion).
- 4) Aus der ersten Säule wird das Pb mit 40 ml 1,0 M HNO₃ eluiert. Das Eluat wird in einem 250 ml-Becherglas aufgefangen (Zeit bei ca. 20 ml notieren, Durchflußgeschwindigkeit = 1 ml/min), (Pb-Fraktion).
- 5) Nach dem Pb wird das Po mit 200 ml 10 M HNO₃ eluiert. Das Eluat wird in einem 250 ml-Becherglas aufgefangen (Zeit bei ca. 100 ml notieren, Durchflußgeschwindigkeit = 1 ml/min), (Po-Fraktion).
- 6) Aus der zweiten Säule wird das Th mit 150 ml 0,1 M H₂SO₄ eluiert. Das Eluat wird in einer 250 ml-Teflonschale aufgefangen (Durchflußgeschwindigkeit = 1 ml/min), (Th-Fraktion).
- 7) Nach der Th-Elution wird die Säule mit 20 ml H₂O gewaschen. Die durchlaufende Lösung wird verworfen.

- 8) Das Uran wird dann mit 40 ml 1 M NH_4F eluiert (Durchflußgeschwindigkeit 1 ml/min). Das Eluat wird in einer Pt- oder Teflonschale aufgefangen (U-Fraktion).

5.2.5 Weiterverarbeitung der Fraktionen

5.2.5.1 Radium (vgl. Abtrennung 3)

- 1) Die Ra-Fraktion wird mit H_2O auf 500 ml verdünnt. Es wird 1 ml Pb^{2+} -Träger (200 mg Pb^{2+} /ml) zugesetzt. Das Becherglas wird zugedeckt und die Lösung zum Kochen gebracht.
- 2) Nach dem Kochen werden langsam 50 ml 3 M H_2SO_4 unter Rühren zugegeben. Der Niederschlag wird dann über Nacht stehen gelassen.
- 3) Die Lösung wird dekantiert und der Niederschlag in ein Zentrifugenglas mit H_2O übergeführt, zentrifugiert und die überstehende Lösung verworfen. Der Niederschlag wird einmal mit 20 ml H_2O gewaschen.
- 4) Der Niederschlag wird mit 40 ml H_2O , 1,5 g ÄDTA und 1 ml NH_3 , 25 %ig, im kochenden Wasserbad unter Rühren aufgelöst.
- 5) Die heiße Lösung wird mit einem Weißbandfilter in ein Zentrifugenglas filtriert.
- 6) Zu der Lösung wird Essigsäure zugesetzt bis der pH 4,5 erreicht ist. Dieser Zeitpunkt wird notiert, wenn nur die Ra-226-Analyse von Interesse ist. Die Lösung bleibt dann über Nacht stehen.
- 7) Wenn auch Ra-228 von Interesse ist, wird das BaSO_4 in BaCO_3 umgewandelt mit 20 ml 1,5M Na_2CO_3 und 1 ml 6 M NaOH unter Rühren im kochenden Wasserbad (Dauer ca. 15 min). Anschließend zentrifugieren und die Lösung verwerfen. Der Niederschlag wird mit 20 ml 0,1 M Na_2CO_3 gewaschen.
- 8) Das BaCO_3 wird mit 1 ml 2 M HCl aufgelöst. Dazu werden 10 ml H_2O und einige Tropfen Methylrot gegeben. Die Lösung wird in ein Zentrifugenglas filtriert (Weißband). Das Filter wird mit Wasser gewaschen.

- 9) Das Filtrat wird mit NH_3 , 25%ig, tropfenweise neutralisiert. Danach werden 10 ml 25%iges NH_4 -Acetat, 1 ml 6 M Essigsäure, 1 ml Sr^{+2} -Träger (25 mg/ml) und 0,5 ml Na_2CrO_4 , 30%ig, zugesetzt. Über Nacht stehen lassen.
- 10) Am nächsten Tag wird nach dem Zentrifugieren die Lösung abgetrennt. Der BaCrO_4 -Niederschlag wird mit 1 ml 2 M HCl gelöst. Zur Lösung werden 10 ml H_2O , 10 ml NH_4 -Acetat, 25%ig und 0,5 ml, 30%iges Na_2CrO_4 zugesetzt. Zeitpunkt notieren. Über Nacht stehen lassen.
- 11) Der Niederschlag wird auf ein mit H_2O , Äthanol und Aceton auf diese Weise vorbehandeltes und vorgewogenes Blaubandfilter gebracht. Mit 20 ml H_2O , 20 ml Äthanol und 20 ml Aceton wird gewaschen. Das Filter wird 20 min bei 110° getrocknet.
- 12) Nach Abkühlung wird die chemische Ausbeute des Ba durch Wägung bestimmt (100% = 42,5 mg BaSO_4 oder 46,1 mg BaCrO_4).
- 13) Die α -Aktivität wird erst nach 20 Tagen 100 min lang gemessen. Danach wird das Meßpräparat mit einer Alu-Folie oder einem Filter abgedeckt und die β -Aktivität 100 min lang gemessen.

5.2.5.2 Blei (vgl. Abtrennung 4)

- 1) Das Pb-Eluat wird zugedeckt und zum Kochen gebracht. Kochen lassen bis die Lösung frei von Br_2 ist; nicht eintrocknen lassen!
 - 2a) Chromat-Fällung: Die Lösung wird mit H_2O verdünnt und 5 g NH_4 -Acetat werden zugegeben. 1 ml 30%iger Na_2CrO_4 zugeben und 10 min kochen lassen, dann abkühlen.
 - 2b) Molybdat-Fällung: Die Lösung wird mit H_2O auf 100 ml verdünnt, 5 g NH_4 -Acetat und 2 g NH_4Cl werden zugegeben. 1 g NH_4 -Molybdat zugeben und kochen lassen, dann abkühlen lassen.
- Bemerkung: Nach der Fällung darf die Lösung nicht über Nacht stehen bleiben, sonst findet die Fällung von $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ statt.

- 3) Der Niederschlag wird auf ein mit H_2O , Äthanol und Aceton, auf diese Weise vorbehandeltes und vorgewogenes Blaubandfilter gebracht. Mit 20 ml H_2O , 20 ml Äthanol und 20 ml Aceton wird gewaschen. Das Filter wird 20 min bei 110°C getrocknet (100% = 35,8 mg PbMoO_4 oder 31,4 mg PbCrO_4).
- 4) Nach Abkühlung wird die chemische Ausbeute des Pb durch Wägung bestimmt.
- 5) Die β -Aktivität wird nach 10 Tagen maximal 1000 min gemessen. Das Meßpräparat wird vor der Messung mit einer Alufolie oder einem Papierfilter abgedeckt.

5.2.5.3 Polonium (vgl. Abtrennung 5)

- 1) Das Po-Eluat wird in einen 250 ml-Schütteltrichter gebracht. 50 ml CCl_4 werden zugesetzt und es wird 30 Sekunden lang geschüttelt. Die organische Phase (unten) wird verworfen. Das Waschen einmal wiederholen.
- 2) Die wässrige Phase wird bei 80°C im Wasserbad eingedampft.
- 3) Zum Rückstand werden 1 ml Bi-Träger (10 mg Bi/ml), 120 ml 0,5 M HCl und 1 g Hydroxylaminhydrochlorid oder Hydraziniumsulfat (bei Bodenproben) zugegeben.
- 4) Das Becherglas wird auf einer Heizplatte mit Magnetrührer auf 85° - 90° erhitzt.
- 5) Der Träger des Silberplättchens wird entsprechend Abb. 45 in das Becherglas gebracht, wobei darauf geachtet werden muß, daß keine Luft im Hohlraum an der Silberplatte eingeschlossen wird.
- 6) Mit Magnetrührer 3 1/2 - 4 Stunden rühren. Das Plättchen entnehmen, dann mit entsalztem H_2O und Äthanol waschen. Bei Raumtemperatur trocknen. Die Probe wird α -spektrometriert.

5.2.5.4 Thorium (vgl. Abtrennung 6)

- 1) Das Th-Eluat wird in einen 250 ml-Schütteltrichter gebracht, 50 ml CHCl_3 zugegeben und 30 Sekunden geschüttelt. Die organische Phase (unten) verwerfen. Diesen Vorgang der Wäsche noch einmal wiederholen.

- 2) Die wässrige Phase wird in die Schale zurückgegeben. 10 ml HNO_3 , 65%ig und 3 - 4 Tropfen HF, 40%ig, zugeben. Eindampfen lassen bis zur Entstehung von SO_3 -Nebeln.
- 3) 5 ml H_2O zugeben. Die Lösung in einen Polyäthylen-Zentrifugenbecher bringen. Die Schale einmal mit 5 ml H_2O waschen. Die Lösungen vereinigen.
- 4) 2-3 Tropfen Methylrotindikator zugeben. Mit NH_3 -Lösung, 25%ig, neutralisieren. 0,20 ml HF, 40%ig und 0,1 ml La^{+3} -Lösung (0,50 mg La^{+3}/ml) zugeben. 30 Minuten unter gelegentlichem Rühren stehen lassen.
- 5) Das nasse Membranfilter von 2,5 cm Durchmesser (Firma Sartorius, Typ 5 M 11, 3558 N) wird in das Filtrationsgerät (Firma Sartorius, Typ SM 16306), eingelegt. 5 ml des gut durchgeschüttelten LaF_3 -Substrats, bestehend aus 5 mg $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ in 500 ml 1 M HCl und versetzt mit 40 ml HF, 40%ig, werden filtriert. 15 Sekunden nach der Filtration wird dieser Vorgang wiederholt.
- 6) Nach dieser Vorbereitung wird die Probe abfiltriert. Die Filtrationsgeschwindigkeit darf nicht größer als 1 Tropfen/s sein. Der Zentrifugenbecher und das Filter werden einmal mit 5 ml H_2O und zweimal mit 80%iger wässriger Äthanol-Lösung gewaschen.
- 7) 15 Sekunden nach der zweiten Äthanol-Wäsche wird das Filter auf ein 2,5 cm Durchmesser Edelstahlplättchen geklebt. Bis zu diesem Zeitpunkt darf die Vakuumpumpe, die für die Filtration eingesetzt wird, nicht abgeschaltet werden.

Bemerkung: Die La^{+3} -Lösung (0,5 mg La^{+3}/ml), das 80%ige Äthanol und das destillierte H_2O müssen durch 0,1 μ - Membranfilter vorfiltriert und in Polypropylen-Flaschen aufbewahrt werden, um Verunreinigungen aller Art zu vermeiden.

5.2.5.5 Uran (vgl. Abtrennung 8)

- 1) Das U-Eluat wird in einen 100 ml-Schütteltrichter gebracht, 20 ml CHCl_3 zugegeben und 30 Sekunden geschüttelt. Die organische Phase (unten) verwerfen. Diesen Vorgang der Wäsche noch einmal wiederholen.
- 2) Die wässrige Phase wird in die Schale zurückgegeben. Die Schale im Sandbad erhitzen bis das NH_4F verdampft wurde.
- 3) Der Rückstand wird einmal mit 4-5 ml HCl , 32%ig, abgeraucht.
- 4) Der Rückstand wird mit 3 ml 1 M HCl gelöst und in einen Polyäthylen-Zentrifugenbecher gebracht. Die Schale wird einmal mit 3 ml 1 M HCl gewaschen. Beide Lösungen werden vereinigt.
- 5) TiCl_3 -Lösung, 15%ig, tropfenweise zugeben bis in der Lösung eine lila Farbe bleibt. 5 Minuten stehen lassen.
- 6) 0,2 ml HF , 40%ig und 0,1 ml La^{+3} -Lösung (0,5 mg La^{+3} /ml) unter Rühren zugeben. 30 Minuten mit gelegentlichem Rühren stehen lassen.
- 7) Die Analyse wird wie bei Th 5) beschrieben fortgesetzt.

5.3 Bestimmung der Dekontaminationsfaktoren

Zu den störenden Radionukliden gehören die langlebigen Mitglieder der U-238- und Th-232-Zerfallsreihe und die künstlichen Radioelemente vom Kernwaffen-Fallout. Die langlebigen Radionuklide der Uran- und der Thoriumreihe mit einer Halbwertszeit >1 d sind die Th-Isotope, U-Isotope, Ra-Isotope dieser zwei Reihen und Pb-210, Po-210 und Bi-210.

Unter den künstlichen Radionukliden des Kernwaffen-Fallouts sind Sr-90 und Cs-137 die einzigen, die in einer Konzentration in der Umwelt vorkommen, daß eine Störung der Analysenmethode grundsätzlich möglich ist. So findet man im Boden, der eine Akkumulation der Fallout-Nuklide durchführt, Konzentrationen

von Cs-137 und Sr-90 im Bereich von 3,7 - 7,4 mBq. Andere Elemente, wie z.B. Plutonium, haben Werte von ca. 0,37 mBq/g und stellen damit nur etwa 1% der durchschnittlichen U- bzw. Th-Bodenkonzentration dar.

Da Sr-90 mit dem BaSO₄ mitgefällt wird, wurde eine Trennung von Sr und Ba eingeführt. Das bei der Fällung erhaltene BaSO₄ wird durch Kochen mit Sodalösung und NaOH in BaCO₃ umgewandelt. Dieses wird aufgelöst und bei sehr exakt pH 5,7 aus essigsaurer Lösung als BaCrO₄ gefällt; auf diese Art ist ein Sr/Ba-Dekontaminationsfaktor von $4,5 \cdot 10^2$ erreichbar. Die Konstanten η_{abs} (Ra-226) K und $\Sigma \eta_{\text{abs}}$ betragen für BaCrO₄ $0,44 \pm 0,04$, $4,6 \pm 0,3$ und $3,9 \pm 0,2$.

Bei der Bestimmung der Dekontaminationsfaktoren wurde zur Probelösung (20 ml 0,75 M HBr + 1 g Ascorbinsäure) ca. 740 Bq eines Störelementes (z.B. Th als Th-234) und die Ausbeutenindikatoren der anderen Elemente (z.B. für diesen Fall Pb⁺², Ba⁺², U-232 und Po-208) gegeben. Die Arbeitsvorschrift wird in ihrer Einzelheit auf Seite 112 - 117 beschrieben. Die Meßwerte werden ausführlich in Anhang IV wiedergegeben.

Dekontaminationsfaktoren wurden nur bestimmt, wenn eine Störung bei der Messung grundsätzlich möglich ist; ist eine Störung durch unterschiedliche Meßmethoden grundsätzlich ausgeschlossen, wurden keine Dekontaminationsfaktoren gemessen. Die gefundenen Ergebnisse werden in Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 24: Dekontaminationsfaktoren der chemischen Fraktionen Pb, Po, Th, U und Ra.

Nuklid Element	Pb-210	Po-210	Th-234	U-233	Ba-133	Sr-90	Cs-137	Bi-210
Pb	--	$\geq 2 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$\geq 10^4$	$\geq 10^5$	$\geq 10^5$	$\geq 10^5$
Po	--	--	$5,5 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^5$	$\geq 10^4$	--	--	--
Th	--	$3,1 \cdot 10^4$	--	$5,8 \cdot 10^3$	$\geq 10^4$	--	--	--
U	--	$3,1 \cdot 10^3$	20	--	$\geq 10^4$	--	--	--
Ra	$3,6 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^4$	--	$4,5 \cdot 10^2$	$\geq 10^5$	$\geq 10^5$

Der einzige Dekontaminationsfaktor unter $<10^2$ ist der von Thorium in der Uranfraktion. Dieser kleine Dekontaminationsfaktor wurde bereits wegen des in Abschnitt 4.4.3 erwähnten Tailings bei der Thoriumelution erwartet. Eine Störung von Th und U im α -Spektrum kann erfolgen durch:

U-232, 5,32 MeV stört Th-228, 5,34 MeV

U-234, 4,72 MeV stört Th-230, 4,68 MeV.

Um die Störung des Uranwertes zu korrigieren, kann entweder der Th-232-Peak bei 3,95 - 4,01 MeV oder der Th-228-Peak bei 5,42 MeV benutzt werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, Ra-224 als kurzlebige Folgeprodukt (3,64 d) des Th-228 (1,9 a) nach Einstellung des Gleichgewichtes zur Berechnung des Th-228-Peaks heranzuziehen.

5.4 Reproduzierbarkeit der Analysenmethode, untersucht mit einer Standardprobe bekannten Gehaltes

Bevor eine Analysenmethode auf Umweltproben angewandt werden kann, muß eine Prüfung an Proben mit bekanntem Gehalt erfolgen. Außerdem muß die Reproduzierbarkeit zur Beurteilung der Qualität der Analyseergebnisse bestimmt werden. Aus diesem Grund wurden viermal je 250 mg des IAEA-Standards S 13* analysiert. Sein angegebener Gehalt betrug 0,039 % U_3O_8 . Als Analysenmethode wurde die benützt, die auf den Seiten 112 - 117 ausführlich beschrieben wird. Die Ergebnisse der Analyse, umgerechnet auf die damit im Gleichgewicht stehende Menge U_3O_8 , werden in Tabelle 25 wiedergegeben.

Die Meßwerte werden in ihrer Einzelheit in Anhang V dargestellt.

Die Übereinstimmung der einzelnen Analyseergebnisse für die Elemente U, Th, Po, Pb und Ra ist akzeptabel und die Standardabweichung liegt trotz der geringen Konzentration zwischen 5 und 7 %.

*(Low grade Uranium ore)

Tabelle 25: Ergebnisse der mehrfachen Analyse einer Standardprobe

Elemente Probe	U in % U_3O_8	Th-230 in % U_3O_8	Po-210 in % U_3O_8	Pb-210 in % U_3O_8	Ra-226 in % U_3O_8
1	0,038	0,042	0,038	0,040	0,040
2	0,039	0,040	0,038	0,042	0,040
3	0,036	0,048	0,038	0,042	0,038
4	0,037	0,042	0,034	0,041	0,043
Mittelwert	0,038±0,002	0,043±0,003	0,037±0,002	0,041±0,001	0,040±0,002

Mittelwert = $(0,040 \pm 0,002) \% U_3O_8$

Sollwert = $0,039 \% U_3O_8$

Der Radium-Wert zeigt, daß Radium ebenfalls im Gleichgewicht mit den anderen Radionukliden steht. Diese Übereinstimmung der Radiumkonzentration mit der Konzentration der anderen Radionuklide der Uranserie muß als Zeichen für die Richtigkeit der Bestimmung von η_{abs} und von K, wie sie für die Auswertung der Ra-226-Messungen benötigt werden, angesehen werden.

6. Anwendung der Analysenmethode auf verschiedene Probematerialien

6.1 Boden und Sedimente

Die Boden- und Sediment-Proben, die analysiert wurden, stammen aus Großschloppen (Fichtelgebirge), wo eine Uranversuchsgrube zu finden ist.

6.1.1 Probenvorbereitung

3 g Trockensubstanz werden in einer Platinschale eingewogen. 0,5 ml Po-208-Standard, 1 ml U-232-Standard, 1 ml Th-228-Standard, 1 ml Ba^{+2} -Träger (25 mg Ba^{+2} /ml) und 1 ml Pb^{+2} -Träger (20 mg Pb^{+2} /ml) werden zugesetzt. Es wird zweimal mit 10 ml HNO_3 , 65 %ig und mit 10 ml HF, 40 %ig, bei 80°C zur Trockene eingedampft. Die trockene Substanz wird mit 5 ml HNO_3 , 65%ig in ein 250 ml-Becherglas überführt. 15 ml HCl, 32 %ig werden zugegeben. Nach ca. 2 Stunden wird die Lösung wieder bei 80°C zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit HBr 47%ig angefeuchtet und wieder getrocknet.

Der Rückstand wird dann mit 10 ml 0,75 M HBr und 1 ml AlBr_3 -Lösung (50 mg Al^{+3} /ml) versetzt, zugedeckt und zum Kochen gebracht. Abkühlen lassen, zentrifugieren und abfiltrieren. Der Vorgang wird mit 10 ml 0,75 M HBr einmal wiederholt und die Filtrate werden vereinigt. Zum Filtrat wird 1 g Ascorbinsäure zugesetzt. Die Analyse wird, wie auf Seite 112 beschrieben, fortgesetzt.

6.1.2 Analysenergebnisse

Die zwei Bodenproben, die analysiert werden, werden für die Landwirtschaft benutzt, was eine mögliche Erklärung für das Ungleichgewicht ist. In einer davon besteht das Ungleichgewicht sogar zwischen Pb-210/Po-210, obwohl das Po-210 die kleinste Halbwertszeit (138 d) von allen hat.

U-238 und U-234

U-238: 1548 Imp/1000 min U-234: 1559 Imp/1000 min U-232: 2155 Imp/1000 min
Th-228: nicht feststellbar U-232-0,24 Th-228: 2155 Imp/1000 min U-234-(Th-230/Th-228) Th-228: 1559 Imp/1000 min
U-238-Aktivität: (47±3) mBq/g Tr. U-234-Aktivität: (47±3)mBq/g Tr. U-232-Zugabe: 198 mBq
Zählerwirkungsgrade: 22 % Chemische Ausbeute: 82 %

Ra-226 und Ra-228

Fällung: 17.12.81, 10⁵⁰ Chemische Ausbeute: 70 %
Messung: Alpha = 5.1.82, 755 Beta = 5.1.82, 11³⁰
Impulse: Alpha = 502/196 min Beta = 1504/196 min
Nulleffekt: Alpha = 12/196 min Beta = 242/98 min
Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25 % Beta = 30 %
Selbstabsorptions-Faktor = 0,44 K-Faktor = 4,6 $\Sigma \eta_{abs} = 3,9$
Ra-226-Aktivität = (53±7) mBq/g Tr. Ra-228-Aktivität = (37±8) mBq/g Tr.

-
122
b
-

U-238 und U-234

U-238: 1630 Imp/1000 min U-234: 1707 Imp/1000 min U-232: 1708 Imp/1000 min
Th-228: 161 Imp/1000 min U-232-0,24 Th-228: 40 Imp/min¹⁰⁰⁰ U-234-(Th-230/Th-228)Th-228: 43 Imp/
U-238-Aktivität: (65 ± 4) mBq/g Tr. U-234-Aktivität: (66 ± 4) mBq/g Tr. U-232-Zugabe: 198 mBq 1000 min
Zählerwirkungsgrad: 21 % Chemische Ausbeute: 67 %

Ra-226 und Ra-228

Fällung: 10.11.81 10.05 Chemische Ausbeute: 74 %
Messung: Alpha = 7.12.81, 17.10 Beta = 8.12.81, 8.30
Impulse: Alpha = 606/98 min Beta = 1235/98 min
Nulleffekt: Alpha = 5/98 min Beta = 242/98 min
Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25 % Beta = 30 %
Selbstabsorptions-Faktor = 0,44 K-Faktor = 4,6 $\Sigma \eta_{abs} = 3,9$
Ra-226-Aktivität = (74 ± 7) mBq/g Tr. Ra-228-Aktivität = (104 ± 19) mBq/g Tr.

Probeart: Sediment Probenahme Datum: 4.6.81 Kreis: Weissenstadt
Herkunft: Fischteich Langkammer Naßgewicht: 2,7 kg Trockengewicht: 1,280 kg
Aschegewicht: Einwaage: 3 g Trocken

Pb-210

Trennung: 9.11.81, 10.30 Messung: 19.11.81, 8.45 Chemische Ausbeute: 100 %
Zählerwirkungsgrad: 34 % Impulse: 482/98 min Nulleffekt: 242/98 min
Pb-210-Aktivität: (53 ± 6) mBq/g Tr.

Po-210

Trennung: 9.11.81, 15.00 Messung 11./12.11.81 Zählerwirkungsgrad: 18 %
Po-208-Zugabe: 0,5 ml von 525,4 mBq/ml, 1.1.81 Po-210: 1952 Imp/1000 min Po-208: 1530 Imp/1000 min
Po-210-Aktivität: (89 ± 5) mBq/g Tr. Chemische Ausbeute: 68 %

Th-232 , Th-230 und Th-228

Probe mit Th-228-Zugabe

Th-232: 993 Imp/1000 min
Th-230: 996 Imp/1000 min
Th-228: 3362 Imp/1000 min
Ra-224: 1052 Imp/1000 min
Th-228-0,05 Ra-224: 3309 Imp/1000 min
Th-228-Zugabe: 198 mBq

Probe ohne Th-228-Zugabe

Th-232: 799 Imp/1000 min
Th-230: 798 Imp/1000 min
Th-228: 903 Imp/1000 min
Ra-224: 323 Imp/1000 min
Th-228-0,05 Ra-224: 887/imp/1000 min

Zählerwirkungsgrad: 23 % Chemische Ausbeute: 81 %
Th-232-Aktivität: (33 ± 3) mBq/g Tr. Th-230-Aktivität: (33 ± 3) mBq/g Tr. Th-228-Aktivität: (37 ± 4) mBq/g Tr.

U-238 und U-234

U-238: 2185 Imp/1000 min U-234: 2365 Imp/1000 min U-232: 2390 Imp/1000 min
Th-228: nicht festgestellt U-232-0,24 Th-228: 2365 $\frac{\text{Imp}}{1000 \text{ min}}$ U-234-(Th-230/Th-228)Th-228: 2390 $\frac{\text{Imp}}{1000 \text{ min}}$
U-238-Aktivität: (60 ± 4) mBq/g Tr. U-234-Aktivität: (65 ± 4) mBq/g Tr. U-232-Zugabe: 198 mBq
Zählerwirkungsgrad: 22 % Chemische Ausbeute: 91 %

Ra-226 und Ra-228

Fällung: 11.11.81, 10.45 Chemische Ausbeute: 49 %
Messung: Alpha = 23.11.81, 9.50 Beta = 2.12.81, 9.30
Impulse: Alpha = 227/98 min Beta = 472/98 min
Nulleffekt: Alpha = 6/98 min Beta = 242/98 min
Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25 % Beta = 30 %
Selbstabsorptions-Faktor = 0,44 K-Faktor = 4,6 $\Sigma \eta_{\text{abs}} = 3,9$
Ra-226-Aktivität = (52 ± 7) mBq/g Tr. Ra-228-Aktivität = (37 ± 11) mBq/g Tr.

6.2 Kohle-, Pflanzen- und Fischproben

Im Rahmen von Vorversuchen wurde Po-210 in verschiedenen Kohleproben bestimmt. Wegen der Flüchtigkeit des Poloniums war die trockene Veraschung bei höherer Temperatur ausgeschlossen. Bei der Veraschung mit Königswasser oder mit HNO_3 konz. + H_2O_2 30%ig wurde keine vollständige Veraschung in annehmbaren Oxidationszeiten erreicht. Daher wurde eine Tieftemperaturveraschung mit einem Sauerstoff-Plasma-Veraschungsofen (Plasma-Prozessor 500, Firma Technics GmbH Europa, 8000 München 40) gewählt.

Bei Kohleproben, Pflanzenproben und Fischproben führte der hohe Schwefelgehalt dieser Proben zu einem hohen Gehalt von Sulfat in der Asche. Nach Zugabe von Ba^{2+} als Träger für die Ra-Bestimmung entstand ein Niederschlag, der einerseits das vorhandene Radium, aber auch das Thorium einschloß. Um diese Proben zu analysieren, wurde die Probe in zwei Teile geteilt und der eine Teil ohne Zusatz von Ba^{2+} -Träger auf Th, U, Po und Pb analysiert, während der andere Teil für die Ra-226-Analysen benützt wurde.

Die Muscheln- und Grasproben wurden dem Verfasser aus einem anderen Forschungsprogramm überlassen; sie waren zu dieser Zeit bereits trocken verascht. Da bei dieser Art der Veraschung Po-210 quantitativ verloren geht, wurde in solchen Fällen auf die Bestimmung von Po-210 verzichtet.

Die Feuerkammerasche und die Kohleprobe stammen aus einem Kohlekraftwerk in Figueira/Brasilien.

6.2.1 Probenvorbereitung

50 g Trockensubstanz werden in einer 15 cm \emptyset Petrischale eingewogen. Dazu werden 0,5 ml Po-208-Standard, 1 ml U-232-Standard, 1 ml Th-234 oder Th-228-Standard und 1 ml Pb^{+2} -Träger (20 mg Pb^{+2} /ml) gegeben.

Bei 60° - 70°C wird im Trockenschrank getrocknet. Die Probe wird in einem Sauerstoff-Plasma-Veraschungsofen bei maximal 90°C ca. 48 Stunden verascht, mit einer Durchmischung nach 24 Stunden.

Die Probe wird dann mit HNO_3 , 65%ig angefeuchtet und bei 80°C getrocknet. Nach dem Trocknen wird die Probe nochmals 24 Stunden im Plasma-Prozessor verascht. Die Probe wird mit HBr konz. angefeuchtet und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 30 ml warmer 0,75 M HBr versetzt, zentrifugiert und abfiltriert. Zum Filtrat wird 0,5 g Ascorbinsäure zugesetzt.

Nach der Veraschung wurden die Kohle- und Ascheproben zusätzlich mit $\text{HF}+\text{HNO}_3$ behandelt.

6.2.2 Analysenergebnisse

Vor allem interessant war die Muschelnprobe; während Pb-210 , Ra-226 und Ra-228 gleich groß in Fleisch und Schale waren, fand im Fleisch eine Uran-Anreicherung und in der Schale eine Thorium-Anreicherung statt. Die Th -Anreicherung in der Schale entsprach der Plutonium-Anreicherung, wie in [89] publiziert wurde. Beim Essen von 250 Gramm dieser Muscheln erreicht man eine Verdoppelung der normalen jährlichen Uran-Aufnahme (Seite 5).

Der Uran-Gehalt der Kohleprobe entsprach dem Uran-Gehalt des Bodens (ca. 37 mBq/g). Während in der Kohleprobe ein Gleichgewicht bestand, ergab sich in der Feuerkammerasche eine Verarmung des leicht flüchtigen Pb und Po gegenüber dem Uran.

U-238 und U-234

U-238: 10158 Imp/1000 min U-234: 11663 Imp/1000 min U-232: 2273 Imp/1000 min
Th-228: nicht festgestellt U-232-0,24 Th-228: 11663 $\frac{\text{Imp}}{1000 \text{ min}}$ U-234-(Th-230/Th-228) Th-228: 2273 $\frac{\text{Imp}}{1000 \text{ min}}$
U-238-Aktivität: (26 ± 1) mBq/g Tr. U-234-Aktivität: (30 ± 1) mBq/g Tr. U-232-Zugabe: 198 mBq
Zählerwirkungsgrad: 21 % Chemische Ausbeute: 91 %

Ra-226 und Ra-228

Einwaage: 10 g Asche Fällung: 4.2.82, 11.10 Chemische Ausbeute: 35 %
Messung: Alpha = 19.2.82, 3.03 Beta = 25.2.82, 8.45
Impulse: Alpha = 259/80 min Beta = 878/196 min
Nulleffekt: Alpha = 4/100 min Beta = 253/98 min
Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25 % Beta = 30 %
Selbstabsorptions-Faktor = 0,44 K-Faktor = 4,6 $\Sigma \eta_{\text{abs}} = 3,9$
Ra-226-Aktivität = $(3,7 \pm 0,4)$ mBq/g Trocken Ra-228-Aktivität = $\leq 2,2$ mBq/g Trocken

Probeart: Feuerkammer Asche Probenahme Datum: --- Ortschaft: Parana/Brasilien
Herkunft: Kohlekraftwerk Figueira Naßgewicht: Trockengewicht:
Aschegewicht: Einwaage: 2 g

Pb-210

Trennung: 15.2.82, 10.30 Messung: 1.3.82, 8.30 Chemische Ausbeute: 62 %
Zählerwirkungsgrad: 34 % Impulse: 694/196' Nulleffekt: 253/98'
Pb-210-Aktivität: (44 ± 8) mBq/g Asche

Po-210

Trennung: 15.2.82, 15.00 Messung 22./23.2.82 Zählerwirkungsgrad: 21 %
Po-208-Zugabe: 0,5 ml von 525,4 mBq/ml 1.1.81 Po-210: 1065/1000 min Po-208: 204/1000 min
Po-210-Aktivität: (52 ± 3) mBq/g Asche Chemische Ausbeute: 81 %

Th-232 , Th-230 und Th-228

Probe mit Th-228-Zugabe

Th-232: 578 Imp/1000 min
Th-230: 1203 Imp/1000 min
Th-228: 909 Imp/1000 min
Ra-224: 249 Imp/1000 min
Th-228-0,05 Ra-224: 897 Imp/1000 min
Th-228-Zugabe: 63 mBq

Probe ohne Th-228-Zugabe

Th-232: 652 Imp/1000 min
Th-230: 1360 Imp/1000 min
Th-228: 669 Imp/1000 min
Ra-224: 215 Imp/1000 min
Th-228-0,05 Ra-224: 658 Imp/1000 min

Zählerwirkungsgrad: 22 % Chemische Ausbeute: 40 %
Th-232-Aktivität: (55 ± 5) mBq/g Asche Th-230-Aktivität: (115 ± 12) mBq/g Asche Th-228-Aktivität: (55 ± 5) mBq/g Asche

U-238 und U-234

U-238: 937 Imp/1000 min U-234: 917 Imp/1000 min U-232: 473 Imp/1000 min
Th-228: nicht festgestellt U-232-0,24 Th-228: 917 Imp/1000 min U-234-(Th-230/Th-228)Th-228: $\frac{473 \text{ Imp/1000 min}}{1000 \text{ min}}$
U-238-Aktivität: (88 ± 6) mBq/g Asche U-234-Aktivität: (86 ± 6) mBq/g Asche U-232-Zugabe: 88,6 mBq
Zählerwirkungsgrad: 22 % Chemische Ausbeute: 40 %

Ra-226 und Ra-228

Einwaage: 2 g Asche Fällung: 12.3.82, 10.30 Chemische Ausbeute: 81 %
Messung: Alpha = 26.3.82, 22.10 Beta = 29.3.82, 24.00
Impulse: Alpha = 813/196 min Beta = 1694/196 min
Nulleffekt: Alpha = 4/98 min Beta = 496/196 min
Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25 % Beta = 30 %
Selbstabsorptions-Faktor = 0,44 K-Faktor = 4,6 $\Sigma \eta_{\text{abs}} = 3,9$
Ra-226-Aktivität = (77 ± 9) mBq/g Ra-228-Aktivität = (56 ± 11) mBq/g

U-238 und U-234

U-238: 1165 Imp/1000 min	U-234: 1258 Imp/1000 min	U-232: 226 Imp/1000 min
Th-228: nicht festgestellt	U-232-0,24 Th-228: $\frac{1258 \text{ Imp/}}{1000 \text{ min}}$	U-234-(Th-230/Th-228) Th-228: $\frac{226 \text{ Imp/}}{1000 \text{ min}}$
U-238-Aktivität: (45 ± 4) mBq/g	U-234-Aktivität: (49 ± 4) mBq/g	U-232-Zugabe: 88,6 mBq
Zählerwirkungsgrad: 19 %	Chemische Ausbeute: 22 %	

Ra-226 und Ra-228

Einwaage: 10 g Asche	Fällung: 12.3.82, 10.30	Chemische Ausbeute: 75 %
Messung: Alpha = 27.3.82, 4.42	Beta = 5.4.82, 21.34	
Impulse: Alpha = 2617/196 min	Beta = 4437/196 min	
Nulleffekt: Alpha = 12/196 min	Beta = 504/196 min	
Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25 %	Beta = 30 %	
Selbstabsorptions-Faktor = 0,44	K-Faktor = 4,5	$\Sigma \eta_{\text{abs}} = 3,9$
Ra-226-Aktivität = (50 ± 6) mBq/g	Ra-228-Aktivität = (50 ± 10) mBq/g	

Probeart: Muscheln Fleisch	Probenahme Datum: 9.5.81	Kreis: Weissenstadt
Herkunft: Fischteich Durchlauf Krebsbach	Naßgewicht: 1.254 kg	Trockengewicht: -----
Aschegewicht: 0,016 kg	Einwaage: 2 g Asche	

Pb-210

Trennung: 21.12.81, 12.15	Messung: 29.12.81, 11.31	Chemische Ausbeute: 100%
Zählerwirkungsgrad: 34%	Impulse: 1268/98 min	Nulleffekt: 238/98 min
Pb-210-Aktivität: (4,9 ± 0,2) Bq/kg Frisch		

Po-210

Trennung:	Messung	Zählerwirkungsgrad:
Po-208-Zugabe:	Po-210:	Po-208:
Po-210-Aktivität:	Chemische Ausbeute:	

Th-232 , Th-230 und Th-228

Probe mit Th-228-Zugabe	Probe ohne Th-228-Zugabe
Th-232: 413 Imp/1000 min	Th-232: 132 Imp/1000 min
Th-230: 1694 Imp/1000 min	Th-230: 427 Imp/1000 min
Th-228: 5539 Imp/1000 min	Th-228: 773 Imp/1000 min
Ra-224: 570 Imp/1000 min	Ra-224: 268 Imp/1000 min
Th-228-0,05 Ra-224: 5510 Imp/1000 min	Th-228-0,05 Ra-224: 760 Imp/1000 min
Th-228-Zugabe: 198 mBq	

Zählerwirkungsgrad: 22 %	Chemische Ausbeute: 95%
Th-232-Aktivität: (0,26 ± 0,03) Bq/kg Fr.	Th-230-Aktivität: (0,83 ± 0,05) Bq/kg Fr.
	Th-228-Aktivität: (1,55 ± 0,08) Bq/kg Fr.

U-238 und U-234

U-238: 17811 Imp/1000 min U-234: 19720 Imp/1000 min U-232: 2093 Imp/1000 min
Th-228: 67 Imp/1000 min U-232-0,24 Th-228: 2077 Imp/1000 min U-234-(Th-230/Th-228)Th-228: 19715 Imp/1000 min
U-238-Aktivität: (10,8±0,5)Bq/kg Fr. U-234-Aktivität: (12,0±0,5)Bq/kg Fr. U-232-Zugabe: 198 Bq
Zählerwirkungsgrad: 22 % Chemische Ausbeute: 80 %

Ra-226 und Ra-228

Einwaage: 1 g Asche Fällung: 27.4.82, 11.30 Chemische Ausbeute: 83 %
Messung: Alpha = 27.5.82, 5.24 Beta = 28.5.82, 0.55
Impulse: Alpha = 4032/196 min Beta = 4572/196 min
Nulleffekt: Alpha = 8/196 min Beta = 496/196 min
Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25% Beta = 30 %
Selbstabsorptions-Faktor = 0,44 K-Faktor = 4,6 $\Sigma \eta_{abs} = 3,9$
Ra-226-Aktivität = (9±1) Bq/kg frisch Ra-228-Aktivität = (10±2) Bq/kg Frisch

Probeart: Muscheln Schale Probenahme Datum: 9.5.81 Keis: Weißenstadt
 Herkunft: Fischteich Durchlauf Naßgewicht: 0,600 kg Trockengewicht:
 Aschegewicht: 0,540 kg Krebsbach Einwaage: 10 g Asche (Pb 50 g Asche)

Pb-210

Trennung: 24.2.82, 10.50 Messung: 4.3.82, 15.45 Chemische Ausbeute: 28 %
 Zählerwirkungsgrad: 34 % Impulse: 940/294 min Nulleffekt: 201/98 min
 Pb-210-Aktivität: (5,3 ± 0,7) Bq/kg Frisch

Po-210

Trennung:	Messung	Zählerwirkungsgrad
Po-208-Zugabe:	Po-210:	Po-208:
Po-210-Aktivität:	Chemische Ausbeute:	

Th-232 , Th-230 und Th-228

Probe mit Th-228-Zugabe	Probe ohne Th-228-Zugabe
Th-232: 28 Imp/1000 min	Th-232: 36 Imp/1000 min
Th-230: 87 Imp/1000 min	Th-230: 100 Imp/1000 min
Th-228: 884 Imp/1000 min	Th-228: 177 Imp/1000 min
Ra-224: 120 Imp/1000 min	Ra-224: 26 Imp/1000 min
Th-228-0,05 Ra-224: 878 Imp/1000 min	Th-228-0,05 Ra-224: 176 Imp/1000 min
Th-228-Zugabe: 198 mBq	

Zählerwirkungsgrad: 21 %	Chemische Ausbeute: 32 %
Th-232-Aktivität: (0,8 ± 0,2) Bq/kg Frisch	Th-230-Aktivität: (2,2 ± 0,4) Bq/kg Frisch
	Th-228-Aktivität: (3,9 ± 0,4) Bq/g Frisch

U-238 und U-234

U-238: 200 Imp/1000 min U-234: 210 Imp/1000 min U-232: 1762 Imp/1000 min
Th-228: nicht festgestellt U-232-0,24 Th-228: $\frac{210 \text{ Imp/}}{1000 \text{ min}}$ U-234-(Th-230/Th-228)Th-228: $\frac{1762 \text{ Imp/}}{1000 \text{ min}}$
U-238-Aktivität: $(2,0 \pm 0,2) \text{ Bq/kg Fr.}$ U-234-Aktivität: $(2,0 \pm 0,2) \text{ Bq/kg Fr.}$ U-232-Zugabe: 198 mBq
Zählerwirkungsgrad: 22 % Chemische Ausbeute: 67 %

Ra-226 und Ra-228

Einwaage: 10 g Asche Fällung: 27.4.82, 17.30 Chemische Ausbeute: 97 %
Messung: Alpha = 27.5.82, 2.08 Beta = 27.5.82, 21.39
Impulse: Alpha = 676/196 min Beta = 1579/196 min
Nulleffekt: Alpha = 8/196 min Beta = 496/196 min
Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25 % Beta = 30 %
Selbstabsorptions-Faktor = 0,44 K-Faktor = 4,6 $\Sigma \eta_{\text{abs}} = 3,9$
Ra-226-Aktivität = $(9 \pm 1) \text{ Bq/kg Frsich}$ Ra-228-Aktivität = $(12 \pm 3) \text{ Bq/kg Frisch}$

6.3 Wasser

6.3.1 Probenvorbereitung

Zu 1,1 l Wasserprobe *) werden 0,5 ml Po-208-Standard, 1 ml U-232-Standard, 1 ml Th-234-Standard, 1 ml Pb^{+2} -Träger (20 mg Pb/ml) und 1 ml Ba^{+2} -Träger (25 mg Ba/ml) gegeben. Die Probe wird bei 80°C im Wasserbad bis ca. 20 ml eingedampft. Die restliche Lösung wird in eine Platinschale gebracht. Das Becherglas wird zweimal mit 10 ml HNO_3 , 65%ig gewaschen und die Lösungen in der Platinschale vereinigt. Zur Schale wird 10 ml HF, 40%ig gegeben und es wird bei 80° im Wasserbad zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 10 ml 0,75 M HBr und 1 ml $AlBr_3$ -Lösung (50 mg Al^{+3} /ml) versetzt, zugedeckt und zum Kochen gebracht; abkühlen lassen, zentrifugieren und abfiltrieren. Der Vorgang wird einmal mit 10 ml 0,75 M HBr wiederholt und die Filtrate werden vereinigt. Zur Lösung wird 0,5 g Ascorbinsäure zugesetzt.

*) Bemerkung: Bei der Probenahme wird zu jedem Liter Wasser 100 ml HNO_3 , 65%ig, zugesetzt.

Probeart: Wasser	Probenahme Datum: 18.2.82	Ortschaft: Eggenstein
Herkunft: Nähe Klärwerk	Naßgewicht: -----	Trockengewicht: ---
Aschegewicht:	Einwaage: 1 l	

Pb-210

Trennung: 1.3.82, 10.30	Messung: 10.3.82, 0.12	Chemische Ausbeute: 77 %
Zählerwirkungsgrad: 34 %	Impulse: 524/196 min	Nulleffekt: 225/98 min
Pb-210-Aktivität: (33 ± 18) mBq/l		

Po-210

Trennung: 1.3.82, 15.00	Messung 8./9.3.82	Zählerwirkungsgrad: 18 %
Po-208-Zugabe: 0,5 ml von 525,4 mBq/ml, 1.1.81	Po-210: 138 Impulse/1000 min	Po-208: 1847 Imp/1000 min
Po-210-Aktivität: (15 ± 2) mBq/l	Chemische Ausbeute: 86 %	

Th-232 , Th-230 und Th-228

Probe mit Th-228-Zugabe

Th-232:	73 Imp/1000 min
Th-230:	99 Imp/1000 min
Th-228:	80 Imp/1000 min
Ra-224:	34 Imp/1000 min
Th-228-0,05 Ra-224:	78 Imp/1000 min
Th-228-Zugabe:	---

Probe ohne Th-228-Zugabe

Th-232:	
Th-230:	
Th-228:	
Ra-224:	
Th-228-0,05 Ra-224:	

Zählerwirkungsgrad: 21 %

Th-232-Aktivität: (7 ± 1) mBq/l

Chemische Ausbeute: 83 %, Th-234

Th-230-Aktivität: (9 ± 1) mBq/l Th-228-Aktivität: (8 ± 1) mBq/l

U-238 und U-234

U-238: 129 Imp/1000 min

Th-228: nicht festgestellt

U-238-Aktivität: (19 ± 2) mBq/l

Zählerwirkungsgrad: 21 %

U-234: 109 Imp/1000 min

U-232-0,24 Th-228: $\frac{109 \text{ Imp/}}{1000 \text{ min}}$

U-234-Aktivität: (16 ± 2) mBq/l

Chemische Ausbeute: 54 %

U-232: 602 Imp/1000 min

U-234-(Th-230/Th-228) Th-228: $\frac{602 \text{ Imp/}}{1000 \text{ min}}$

U-232-Zugabe: 88,6 mBq

Ra-226 und Ra-228

Fällung: 2.3.82, 11.30

Chemische Ausbeute: 68 %

Messung: Alpha = 16.3.82, 12.30 Beta = 23.3.82, 8.30

Impulse: Alpha = 32/196 min Beta = 523/196 min

Nulleffekt: Alpha = 8/196 min Beta = 503/196 min

Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25 % Beta = 30 %

Selbstabsorptions-Faktor = 0,44 K-Faktor = 4,6 $\Sigma \eta_{\text{abs}} = 3,9$

Ra-226-Aktivität = (6 ± 2) mBq/l Ra-228-Aktivität = ≤ 30 mBq/l

6.4 Luftstaubfilter

6.4.1 Probenvorbereitung (Mikrosorban oder Zellulose)

Das Filter wird mit einer Schere zerkleinert und in eine 15 cm Ø Petrischale gebracht. 0,5 ml Po-208-Standard, 1 ml U-232-Standard, 1 ml Th-234-Standard, 1 ml Pb⁺²-Träger (20 mg Pb⁺²/ml) und 1 ml Ba⁺²-Träger (25 mg Ba⁺²/ml) werden zugegeben. 40 ml Königswasser werden zugegeben und mit einem Glasstäbchen so verrührt, daß alle Stückchen mit Königswasser angefeuchtet werden. Die Schale zudecken und 48 Stunden stehen lassen. Bei 80°C im Wasserbad zur Trockene eindampfen. Die Probe wird, wie auf Seite 125 beschrieben, verascht. Dem Rückstand wird zweimal 10 ml HNO₃, 65%ig, zugesetzt und in ein 250 ml Becherglas gebracht. Bei 80°C im Wasserbad eindampfen lassen. Der Rückstand wird mit 25 ml 0,75 M HBr versetzt, zugedeckt und zum Kochen gebracht. Abfiltrieren. Das Becherglas mit 5 ml 0,75 M HBr waschen und filtrieren. Zum Filtrat wird 0,5 g Ascorbinsäure zugesetzt.

6.4.2 Analysenergebnis

Die gemessenen Konzentrationen waren mit Ausnahme von Po-210 in der zu erwartenden Größe (Seite 8 u.9). Das Verhältnis Po-210/Pb-210 von 0,38 ist auf die 3 Monate Zeit zwischen Probenahme und Messung zurückzuführen.

6.4.2 Analyseergebnis

Probeart: Luftstaubfilter Mikro- Probenahme Datum: 5.4.-13.4.82 Ortschaft: Leopoldshafen
Herkunft: Forsthaus sorban Naßgewicht: Trockengewicht:
Aschegewicht: Luftdurchsatz: 10 156,8 m³

Pb-210

Trennung: 8.7.82, 10.30 Messung: 16.7.82, 12.50 Chemische Ausbeute: 94%
Zählerwirkungsgrad: 34 % Impulse: 5098/100 min Nulleffekt: 253/100 min
Pb-210-Aktivität: (0,37 ±0,01) mBq/m³

Po-210

Trennung: 8.7.82, 14.30 Messung 15./16.7.82 Zählerwirkungsgrad: 20 %
Po-208-Zugabe: 0,5 ml von 525,4 mBq/ml 1.1.81 Po-210: 13980 Imp/1000 min Po-208: 1771 Imp/1000 min
Po-210-Aktivität: (0,14 ±0,01) mBq/m³ Chemische Ausbeute: 81 %

Th-232 , Th-230 und Th-228

Probe mit Th-228-Zugabe

Th-232: 42 Imp/1000 min
Th-230: 43 Imp/1000 min
Th-228: 45 Imp/1000 min
Ra-224: 24 Imp/1000 min
Th-228-0,05 Ra-224: 44 Imp/1000 min
Th-228-Zugabe: ---

Probe ohne Th-228-Zugabe

Th-232:
Th-230:
Th-228:
Ra-224:
Th-228-0,05 Ra-224:

Zählerwirkungsgrad: 21 %

Chemische Ausbeute: 56 % durch Th-234

Th-232-Aktivität: (0,6±0,1) µBq/m³

Th-230-Aktivität: (0,6±0,1) µBq/m³ Th-228-Aktivität: (0,6±0,1) µBq/m³

U-238 und U-234

U-238: 86 Imp/1000 min	U-234: 108 Imp/1000 min	U-232: 977 Imp/1000 min
Th-228: nicht festgestellt	U-232-0,24 Th-228: $\frac{108 \text{ Imp/}}{1000 \text{ min}}$	U-234-(Th-230/Th-228)Th-228: $\frac{977 \text{ Imp/}}{1000 \text{ min}}$
U-238-Aktivität: $(0,8 \pm 0,1) \mu\text{Bq/m}^3$	U-234-Aktivität: $(3,0 \pm 0,1) \mu\text{Bq/m}^3$	U-232-Zugabe: 88,6 mBq
Zählerwirkungsgrad: 22 %	Chemische Ausbeute: 85 %	

Ra-226 und Ra-228

	Fällung: 9.7.82, 9.30	Chemische Ausbeute: 90 %
Messung:	Alpha = 5.8.82, 19.25	Beta = 7.8.82, 22.40
Impulse:	Alpha = 188/200 min	Beta = 1500/400 min
Nulleffekt:	Alpha = 24/400 min	Beta = 250/100 min
Zählerwirkungsgrad:	Alpha = 25 %	Beta = 30 %
Selbstabsorptions-Faktor = 0,44	K-Faktor = 4,6	$\Sigma \eta_{\text{abs}} = 3,9$
Ra-226-Aktivität = $(2,8 \pm 0,4) \mu\text{Bq/m}^3$		Ra-228-Aktivität = $(2,0 \pm 0,8) \mu\text{Bq/m}^3$

7. Nachweisgrenze

Es wurden Blindanalysen durchgeführt und dabei für keines der interessierenden Isotope eine Erhöhung des Nulleffekts der Meßgeräte festgestellt. Daher ist die Nachweisgrenze für U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Pb-210 und Po-210 nur eine Funktion der Eigenschaft des Zählers, der Meßzeit und der chemischen Ausbeute.

Die chemische Ausbeute, wie sie in der Anwendung der Methode gesehen wurde, kann je nach Probeart und Element sehr unterschiedlich sein. Ein Mittelwert von 70% kann jedoch angenommen werden.

Als Nachweisgrenze wird eine 3σ -Nachweisgrenze empfohlen [105]. Die Nachweisgrenze von Th-232, Th-230, Th-228, U-238, U-234 und Po-210 wird nach (34) berechnet:

$$\text{Nachweisgrenze} = \frac{3 \cdot (\text{NE})^{1/2}}{T_M \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}} \quad (\text{Bq}) \quad (34)$$

NE = Nulleffekt: Impulsezahl

T_M = Meßzeit in Sekunden

η_{ch} = Chemische Ausbeute

η_{Ph} = Zählerwirkungsgrad

Mit 5 Impulsen/1000 min, 20 % Zählerwirkungsgrad, 70 % chemischer Ausbeute und 1000 Minuten Meßzeit wurde eine 3σ -Nachweisgrenze von 0,27 mBq/Probe berechnet. Wenn für das Thorium das Th-234 als Leitisiotope benutzt wird, muß der Aufbau von Th-228 in der U-232-Lösung in Kauf genommen werden. Angenommen, daß die Reinigung der U-232-Lösung monatlich erfolgt und ca. 74 mBq

U-232 benutzt wird, bedeutet das eine Th-228-Aktivität von 2,2 mBq nach 1 Monat. Die damit verbundene Nachweisgrenze beträgt 1,0 mBq, was eine Erhöhung der Nachweisgrenze um den Faktor 3 bedeutet.

Für das Pb-210 muß die Gleichung (34) zusätzlich durch den Sättigungsfaktor $(1 - e^{-\lambda_{\text{Bi-210}}t})$ dividiert werden. Der Durchflußzähler, der für die Pb-210-Messung benutzt wurde, hatte eine Nullrate von 2,5 Ipm und einen Wirkungsgrad von 34%. Die dem entsprechende 3σ -Nachweisgrenze ist 10 mBq/Probe für 1000 Minuten Meßzeit und einen Sättigungsfaktor 1.

Da Ra-226 und Ra-228 normalerweise gleichzeitig in einer Probe anwesend sind und beide zur α - und β -Impulsrate beitragen, muß das in der Berechnung der Nachweisgrenze berücksichtigt werden. Für das Ra-226 bedeutet das eine Erhöhung der α -Nullrate gleich $1,396 \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot \eta_{\text{Ch}} \cdot A(\text{Ra-228}) (e^{-\lambda_{\text{Ra-228}}t} - e^{-\lambda_{\text{Th-228}}t}) \Sigma \eta_{\text{abs}}$ (siehe Anhang II). Andererseits bedeutet die Anwesenheit von Ra-226 eine Erhöhung der β -Nullrate gleich $2\eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot \eta_{\text{Ch}} (1 - e^{-\lambda_{\text{Rn-222}}t}) A(\text{Ra-226})$ (siehe Anhang II). Diese Abhängigkeit der Nachweisgrenze wird graphisch in den Abb. 54 und 55 dargestellt.

Da der Aufbau der α -strahlenden Tochterprodukte von Ra-228 sehr langsam ist und auch die α -Nullrate eines Durchflußzählers sehr klein ist, ist die Nachweisgrenze von Ra-226 genügend niedrig (Abb. 54) um die gewöhnlichen Konzentrationen in Umweltproben zu messen, auch in Anwesenheit von hoher Ra-228-Aktivität. Andererseits ist für das Ra-228 die Antwort auf die Frage, ob die Nachweisgrenze ausreichend ist oder nicht, abhängig von dem Th/U-Verhältnis im Boden einer Region. Ab 370 mBq Ra-228

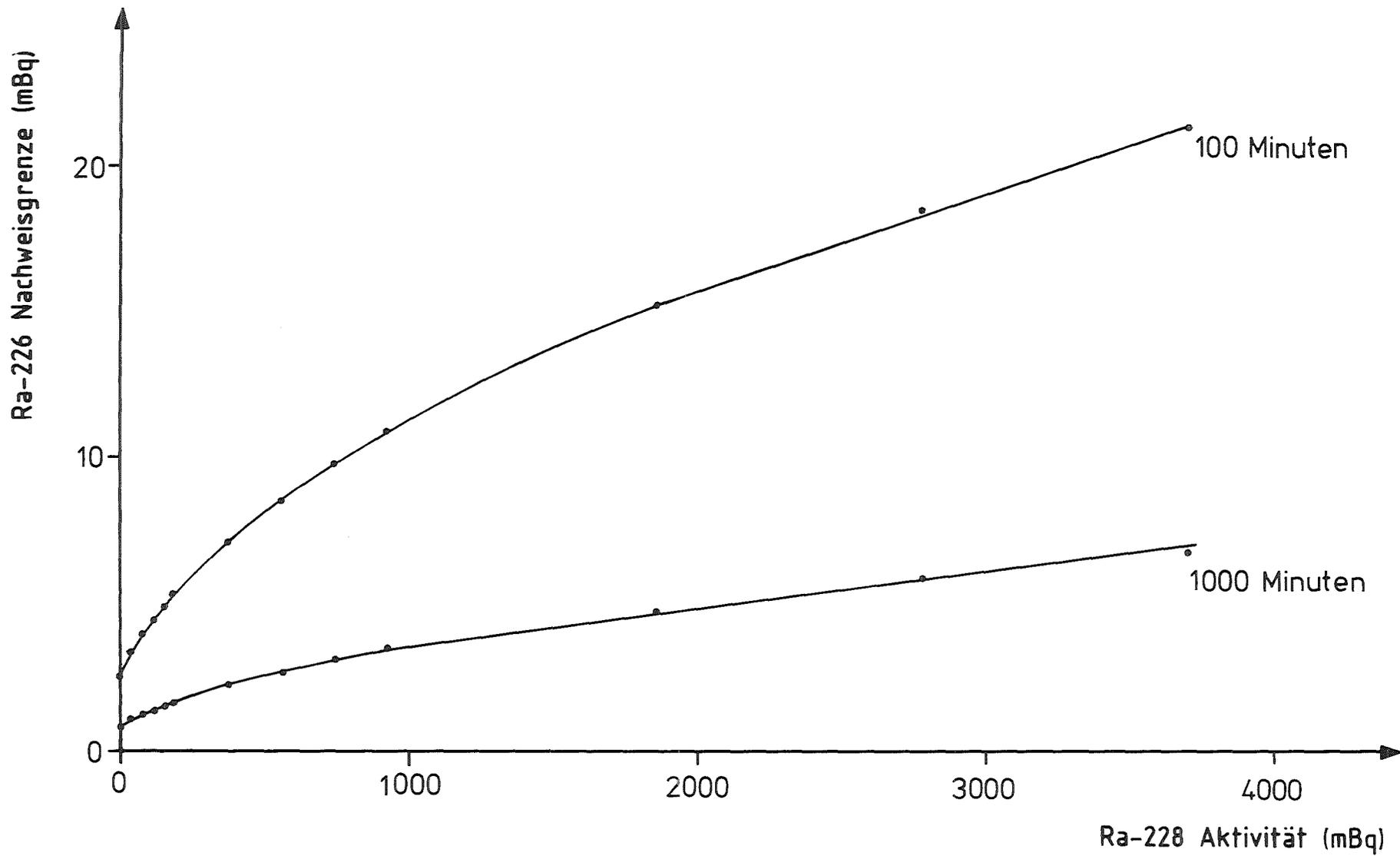
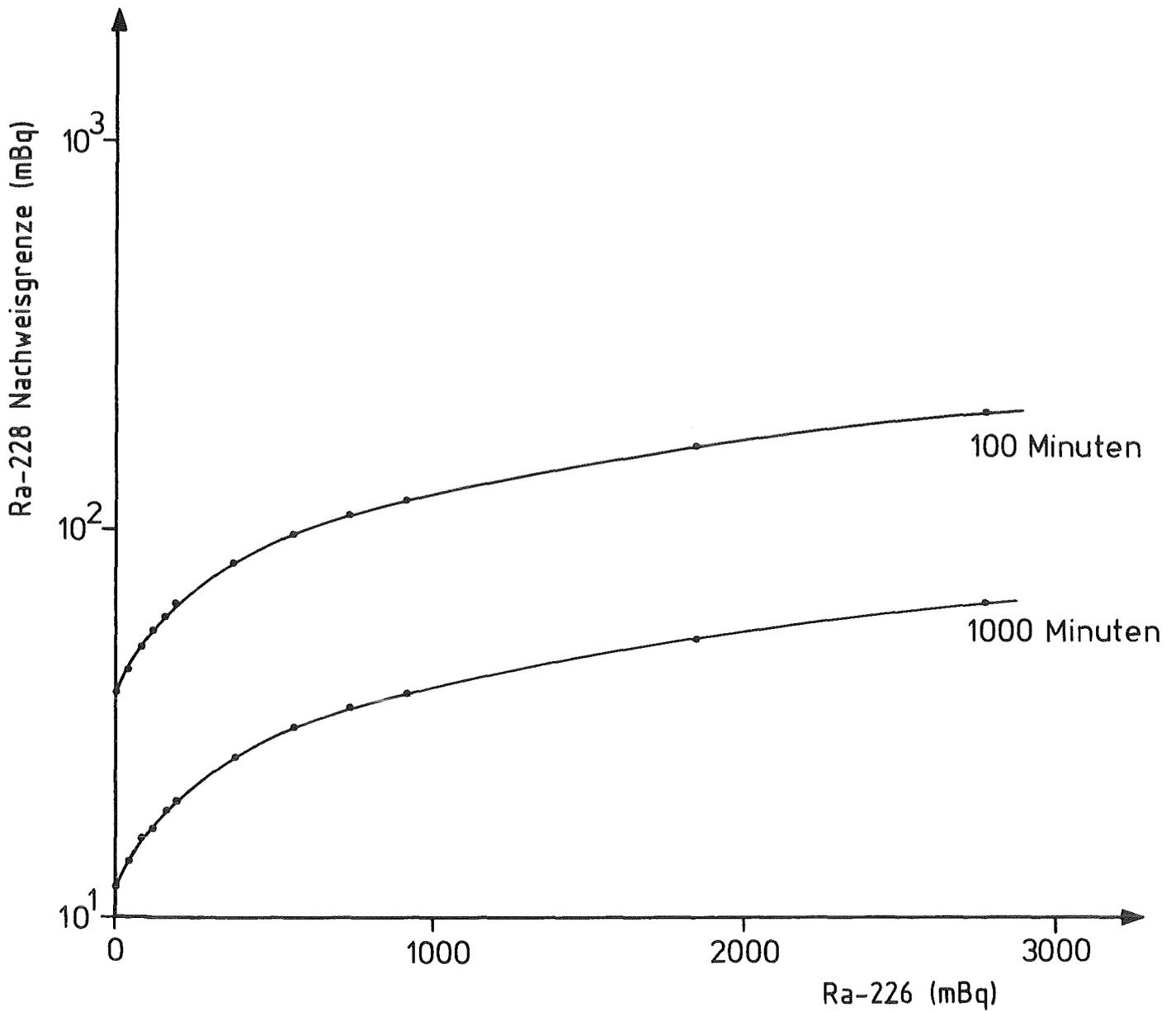


Abb. 54: Abhängigkeit der Nachweisgrenze des Ra-226 von der Anwesenheit von Ra-228 in einem Meßpräparat. Messung 20 Tagen nach der Fällung.



Abb, 55 : Abhängigkeit der Nachweisgrenze des Ra-228 von der Anwesenheit von Ra-226 in einem Meßpräparat. Messung 20 Tagen nach der Fällung,

ist es außerdem möglich, das Ra-228 durch die γ -Linien des Ra-228 mittels eines Germanium-Detektors zu messen.

Mit 3 g Boden- oder Sedimentprobe oder 10.000 m³ Luftdurchsatz (Seite 135a) ist es möglich, mit diesen Nachweisgrenzen die normalerweise vorhandenen Konzentrationen zu erfassen, mit Ausnahme in manchen Fällen von Ra-228.

Mehr als 1 l Wasser in einem Wasserbad einzudampfen ist sehr zeitraubend. Mit einer Nachweisgrenze von 10 mBq Pb-210 wird aber die gewöhnliche Pb-210-Konzentration in Trinkwasser nicht erfaßt. In diesen Fällen ist es ratsam, die Po-210-Abscheidung direkt aus einem 250 ml.-Aliquot zu machen und ca. 20 l in einem Umlaufverdampfer auf 200 ml einzudampfen. Diese werden dann nach Seite 132 weiter analysiert. Damit erreicht man eine Nachweisgrenze von 0,17 mBq Pb-210/l, 1,1 mBq Po-210/l, $1,4 \cdot 10^{-2}$ mBq U-238, U-234, Th-232, Th-230 oder Th-228/l und $3 \cdot 10^{-2}$ mBq Ra-226/l.

Für eine andere Art von Proben, wie z.B. Lebensmittel, ist die Nachweisgrenze sehr abhängig vom Wasser-Gehalt der Probe, weil 50 g Trockensubstanz für die Veraschung benutzt werden. Für die α -Strahler (Th-232, Th-230, Th-228, U-238, U-234, Po-210 und Ra-226) bedeutet das grundsätzlich kein großes Problem, weil die Nachweisgrenze des Zählere sehr niedrig ist (<0,5 mBq/Probe). Für Pb-210 kann jedoch die Zählernachweisgrenze von 10 mBq in manchen Fällen mehrere Kilogramm Frischgewicht einer Probe (z.B. Milch <3,7 mBq/l) bedeuten.

8. Literatur

- [1] "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)
- [2] Hiller, R. und Rudolph, W. - "Die Anwendung der Berechnungsgrundlagen für radioaktive Abgaben in Abluft und Abwasser bei der Brennelementfabrikation", Fachverband für Strahlenschutz e.V., Tagungsbericht Radioaktivität und Umwelt, 12. Jahrestagung Norderney, 2.-6. Oktober 1978, Seite 831 - 839, Band II
- [3] Keller, G.- "Die Konzentration natürlicher radioaktiver Stoffe in Saarkohle und Saarkohlenasche", Ibid Seite 1016 - 1026
- [4] Horn, H.G., Bonka, H. und Schmidtlein P. - "Strahlenexposition durch radioaktive Emissionen konventioneller Kraftwerke", Ibid 1027 - 1053
- [5] Böddicker, W. und Kolb, W. - "Die Emission radioaktiver Stoffe mit der Abluft aus Kern- und Steinkohle-Kraftwerken - ein Vergleich der Strahlenbelastung", Ibid 1054 - 1067
- [6] Seelmann-Eggebert, W., Pfennig, G., Münzel, H. und Klewe-Nebenius, H. - "Nuklidkarte", 5. Auflage 1981, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Gersbach u. Sohn Verlag, Isoldenstr. 38, D-8000 München 40
- [7] Asikainen, M. und Kahlos, H. - "Anomalously high concentrations of uranium, radium and radon in water from drilled wells in the Helsinki region", Geochim. and Cosmochim Acta Vol. 43, 1681 - 1686 (1979)
- [8] Gross, W.H. - "Some Aspects of Low-Level Radiation", Wester Miner Vol. 53, 25 - 32 (1980)
- [9] Asikainen, M. and Kahlos, H. - "Natural Radioactivity of Drinking Water in Finland", Health Physics Vol. 39 (July), 77-83 (1980).
- [10] Haimberger, P.L., de Oliveira Paiva, I.R., Salles Andrada, H.A., Undel, G. and Cullen, T.L.- "Radioactivity in Brazilians Mineral Waters", Radiation Data and Reports Vol. 15, 483 - 488 (August 1974)
- [11] Oakes, T.W. and Shank, K.E.- "Concentration of Radionuclides and Selected Stable Elements in Fruits and Vegetables", CONF 770676-1

- [12] Penna-Franca, E., Almeida, J.C., Becker, J., Emmerich, M., Roser, F.X., Kegel, G., Haimberger, P.L., Cullen, T.L., Petrow, H., Drew, R.T., Eisenbud, M. - "Status of Investigation in the Brazilian Areas of High Natural Radioactivity", Health Physics Vol 11, 699 - 712 (1965)
- [13] Eisenbud, M., Petrow, H., Drew, R.T., Roser, F.X., Kegel, G. and Cullen, T.L. - "Naturally Occuring Radionuclides in Food and Waters from Brazilian Areas of High Radioactivity", The Natural Radiation Environment, Adams J.A.S. and Lowder W.M. ed., William Marsch Rice University by the University of Chigago Press (1964)
- [14] Spiers, F.W. - "Radioisotopes in the Human Body: Physical and Biological Aspects", Academic Press N.Y. (1968)
- [15] Eisenbud, M. - "Environmental Radioactivity", 2. Auflage, Academic Press, N.Y. and London (1973)
- [16] Jaworowski, Z. - "Radioactive Lead in the Environment and in the Human Body", Atomic Energy Review Vol. 7(1), 3 - 46 (1969)
- [17] Parfenov, Y.D. - "Polonium-210 in the Environment and in the Human Organism", Atomic Energy Review Vol. 12(1), 75 - 143 (1974)
- [18] Folsom, T.R., Wong, K.H., Hodge, V.F.- "Extreme Accumulations of Natural Polonium-210 in Certain Marine Organisms", CONF 720805-P2, Proceedings of the Second International Symposium on the Natural Radiation Environment, Houston, 7-11 September 1972, Seite 863-882. Adams J.A.S., Lowder, W.M. and Gesell, T.F. ed., Rice University, Houston Texas USA
- [19] Hornibrook, C. - "Low-level radiation in coals utilized and ashes produced at New York electric utilities", LA-9106 C, Seite 29-38, Workshop on radioactivity associated with coal use, Santa Fe, NM, USA, 15-17 Sep 1981
- [20] Anon - "Emission von Radionukliden aus Kohlekraftwerken", Naturwiss. Rundsch. Vol 34(9), 393-394 (1981)
- [21] Jockel, W. - "Radioaktive Emissionen aus konventionellen Kraftwerken", TÜV Rheinland e.V., Köln (März 1980)
- [22] Okamoto, K. - "Contamination of seafood by radioactivity produced from burning of coal and other fossil fuel", International Symposium on radiation effects on aquatic organisms, Zushi, Kanagawa, Japan 11-12 May 1979, Radiation effects on aquatic organisms - Egami N. (ed) Japan Scientific Societies Press Tokyo, Seite 45-58 (1980)

- [23] Gafman, J.W. - "Ionizing-radiation exposures from natural sources, consumer products and particulaer occupations" Radiation and human health, Sierra Club Books, San Francisco (1981)
- [24] Jacobi, W. - "Environmental radioactivity and radiation exposure by radioactive emissions of coal-fired power plants". GSF-S-760, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung m.b.H., München, Neuherberg (März 1981)
- [25] Clark, U. - "Natural Radioactivity in the Environment - The Florida Phosphate Study", DHEW-FDA-76-8026 - Proceedings of the 7. annual national conference on radiation control, Seite 166-169, Food and Drug Administration Rockville Md (USA)
- [26] U.S. Environmental Protection Agency - "Radiological Surveys of IDAHO Phosphate Ore Processing - The Wet Process Plant", PB 283469 (1978), Office of Radiation Programs - Las Vegas Facility U.S. Environmental Protection Agency, P.O.Box 15027, Las Vegas, NV 89114
- [27] Roessler, C.E., Smith, Z,A., Bolch, W.E. and Price, R.S. - "Uranium and Radium-226 in Florida Phosphate Materials", Health Physics Vol. 37, 269-277 (1979)
- [28] Lindeken, C.L. and Coles, D.G. - "The Radium-226 Content of Agricultural Gypsums", UCRL-78720, University of California, Lawrence Livermore Laboratory, Livermore CA 94550
- [29] Paul, A.C., Londhe, V.S. and Pillai, K.C. - "Radium-228 and Radium-226 Levels in a River Environment and its Modification by Human Activities", Ibid [18] Vol. 2 pp. 1633-1654
- [30] Kirchmann, R., Bailinger R., Colard, J. and Lafontaine, A. - "Evaluation de la Dose a L'Homme Resultant de la Presence de Radionuclides Naturels dans les Engrais Phosphates D'Origine Minerale", Proceedings of the 4. International Congress of the International Radiation Protection Association, Vol. 3, pp. 1045-1048, Paris 24-30 April 1977
- [31] Mills, W.A., Guimond, R.S. and Windhans, S.T. - "Radiation Exposures in the Florida Phosphate Industry", Ibid pp. 1049-1052
- [32] Strain, C.D. and Watson, J.E. - "An Evaluation of Ra-226 and Rn-222 Concentrations in Ground and Surface Water Near a Phosphate Mining and Manufacturing Facility", Health Physics Vol. 37, 779-783 (1979)
- [33] Moore, H.E., Martell, E.A. and Poet, S.E. - "Sources of Polonium-210 in the Atmosphere", Environmental Science and Technology Vol. 10, No. 6, 586-591 (1976)

- [34] O'Riordam, M.C. and Hunt, G.J. - "Radiological Controls for Construction Materials", IBID [30], pp. 1053-1056
- [35] U.S. Atomic Energy Commission - "Environmental Survey of the Uranium Fuel Cycle", WASH-1248
- [36] Moffett, D. - "Characterization and Disposal of Radioactive Effluents from Uranium Mining", SR-78-03, D. Rio Algom Mines Ltd., Elliot Lake, Ontario, Canada or AED-Conf-78-264-010, Proceedings of the Annual Conference of Metallurgists and Joint 8. Hydrometallurgical Meeting, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Montreal, 27-31 Aug. 1978
- [37] Blaylock, B.G, and Witherspoon, J.P. - "Evaluation of Radionuclides Released from Light Water Reactors Nuclear Fuel Cycle to the Aquatic Environment", CONF 760429, pp. 851-865: Environmental Chemistry and Cycling Processes, Proceedings of a Symposium. Augusta, Georgia, 24 April - 1 May 1976 available by Technical Information Center, U.S. Dept. of Emery
- [38] Kamath, P.R., Iyengas, M.A.R. and Bhat, I.S.- "The Changing Radiation Environment in India" - Proceedings of the Second Intern. Symposium on the Natural Rad. Environ. Houston 7-11 Sept. 1972, pp. 917-928. Available as [18]
- [39] Holtzman, R.B., Urnezis, P.W., Padova, A. and Bobula III, C.M. - "Contamination of the Human Food Chain by Uranium Mill Tailing Piles", NUREG/CR-0758, ANL/ES-069 - Radiological and Environmental Research Division Argonne National Laboratory 9700 South Cass. Avenue, Argonne, Illinois 60439
- [40] Moore, J.W. and Sutherland, D.J.- "Distribution of Heavy Metals and Radionuclides in Sediment, Water and Fish in an Area of Great Bear Lake Contaminated with Mine Waters", Arch. Environ. Contam. Toxicol. Vol. 10, 329-338 (1981)
- [41] Boothe, G.F., Stewart-Smith, D., Wagstaff, D. and Dibblee, M. - "The Radiological Aspects of Zircon Sand Use", Health Physics Vol. 38, 393-398 (1980)
- [42] Knight, G.B. and Makepeace, C.E.- "Modification of the Natural Distribution by some Human Activities in Canada", Natural Radiation Environment III, Vol. 2, pp. 1494-1510, Houston 23-28 April 1978, CONF 780422 - Editors Gesell, T.F. and Lavder. W.M., Published by Technical Information Center/ U.S. Department of Energy (1980)
- [43] ICRP Group on Lung Dynamics - "Deposition and Retention Models for International Dosimetry of the Human Respiratory Tract", Health Physics Vol. 12, 173-207 (1966)

- [44] "Report of Committee III on Permissible Dose for Internal Radiation", Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, ICRP Publication 2, Pergamon Press, Oxford.London.Edinburgh (1959)
- [45] "Limits for Intakes of Radionuclides by Workers", A report of Committee 2 of the International Commission on Radiological Protection, ICRP Publication 30, Pergamon Press, Oxford. New York.Frankfurt (1979)
- [46] "Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen" (Strahlenschutzverordnung), Bundesgesetzblatt Z 1997 A, Nr. 125, Seite 2905, Bonn am 20.10.1976
- [46a] "Allgemeine Berechnungsgrundlagen für die Strahlenexposition bei radioaktiven Ableitungen mit der Abluft oder in Oberflächengewässer", Gemeinsames Ministerialblatt G 3191 AX, Ausgabe A, Seite 369, Der Bundesminister des Inneren, Bonn, den 15. 08.1979
- [47] Kolthoff, I.M. and Sandell, E.B. - "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis". 3. Auflage, The Macmillan Company, N.Y. (1967)
- [48] Pourbaix M. - "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, 1974
- [49] Kirby, H.W. - "The Radiochemistry of Radium", NAS-NS-3057, National Academy of Science, National Research Council, Nuclear Science Series, Available from the Office of Technical Services, Department of Commerce, Washington 25 DC
- [50] Volovenko, Y.M. and Dubasov, Yu.V. - "The Radiochemistry of Radium", John Wiley and Sons, N.Y. (1975)
- [51] Korkisch, J. - "Modern Methods for the Separations of Rare Metals", Pergamon Press, Oxford.London.Edinburgh, 1969
- [52] Nelson, F. and Michelson D.C. - "Cation-Exchange in HBr-Solutions", J. Chromatographie, Vol. 25, 414-442 (1966)
- [53] Gibson, W. - "The Radiochemistry of Lead", NAS-NS-3040 available as [49]
- [54] Kolthoff, I.M. and Elving, P.J. (eds)- "A Systematic Analytical Chemistry of Elements", Teil 2 Vol. 6, Seite 71-175, by Gilbert Dr. T.W. Interscience Publishers, N.Y. London. Sydney (1964)
- [55] Rickard, D.T. and Nriagu, J.O.- "Aqueous environmental chemistry of lead" in the Biochemistry of Lead in the Environment Part A, pp. 219-284, Nriagu, J.O. (ed), Elsevier/North-Holland, Biochemical Press, Amsterdam. New York.Oxford (1978)

- [56] Philippot, J.C., Bovard, P. and Pametier, R. - "Analysis of Uranium Isotopic Abundances by Fine Gamma Spectrometry" in Measurement for Progress in Science and Technology, Proceedings of the 8th IMKO Congress 21-27 May 1979, Moscow, North Holland Publishing Company, Amsterdam.NY.Oxford (1980)
- [57] Haissinsky, M. - "Nouveau Traite de Chemie Minerale", Vol. XIII.2, pp. 2041-2122, Pascal, P. (ed.) Masson et Cie. Editors (1956)
- [58] Kolthoff, I.M. and Elving P.J. (eds) - "A Systematic Analytical Chemistry of Elements" Part 2, Vol. 6, pp. 520-554 by Sedlet J., siehe [54]
- [59] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie - System Nummer 12, 8. Auflage., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. und Berlin (1955)
- [60] Jahimai, T. - "Separation of RaD, RaE and RaF by Ion-Exchange", Bull. Chem. Soc. Jap., Vol. 28(6), 432-435 (1955)
- [61] Schulz, W.W.- "Solvent Extraction Reviews", Vol. 1, 151-184 Marcus, Y (eds), Marcel Dekker Inc, N.Y. (1971)
- [62] Hyde, E.K.- "The Radiochemistry of Thorium", NAS-NS-3004 available as [49]
- [63] Kolthoff, I.M. and Elving P.J. (eds) - "A Systematic Analytical Chemistry of Elements", Part 2, Vol. 5, pp. 139-216, by Grimaldi, F.S., siehe [54]
- [64] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie - System Nummer 44, 8. Auflage (1955)
- [65] Koch, O.G. und Koch-Dedic, G.A.- "Handbuch der Spurenanalyse", Teil 2, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1974)
- [66] Marcus, Y. and Kertes, A.S. - "Ion-Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes", Wiley Interscience, London. New York.Sidney.Toronto (1969)
- [67] Ulstrup, J. - "Methods of Separating the Actinide Elements", Atomic Energy Reviews, Vol. 4, 3-82 (1967)
- [68] Korkisch, J.- "Ion-Exchange Separation of Uranium and Thorium from Ore Pulps and Clear Solutions", Ibid Vol. 8, 535-619 (1970)
- [69] Grindler, J.E. - "The Radiochemistry of Uranium", NAS-NS-3050 available as [49]

- [70] Kolthoff, I.M. and Elving, P.J. (eds) - "A Systematic Analytical Chemistry of Elements", Part 2, Vol. 9, pp. 1-188 by Booman, G.L. and Rein, J.E., siehe [54]
- [71] Palei, P.N. - "The Analytical Chemistry of Uranium", Israel Program for Scientific Translations, S.Monson, Jerusalem (1963)
- [72] Andersen, T. and Knutsen, A.B. - "Anion-Exchange Study. Adsorption of Some Elements in HBr-Solutions", Acta Chemica Scandinavica, Vol. 16, 849-859 (1962)
- [73] Strelav, FWE and von S. Toerien, F.- "Separation of Lead (II) from Bismuth (III), Thallium (III), Cadmium (II), Mercury (II), Gold (III), Platinum (IV), Palladium (II) and Other Elements by Anion Exchange Chromatography", Analytical Chemistry, Vol. 38 No. 4, 545-548 (1966)
- [74] Fritz, J.S. and Greene, R.G.- "Cation Exchange Separation of Lead", Analytical Chemistry, Vol. 35, No.7, 811-814 (1963)
- [75] Fritz, J.S. and Garralda, B.B. - "Cation Exchange Separations of Metal Ions with Hydrobromic Acid", Analytical Chemistry, Vol. 34, No.1, 102-106 (1962)
- [76] Brinkman, U.A.Th., de Vries, G., Leene, H.R. - "Reversed-Phase Extraction Chromatography Using Br⁻-Containing Elements", Journal of Chromatography, Vol. 69, 181-193 (1972)
- [77] Poskanzer, A.M. and Foreman Dr. B.M. - "A Summary of TTA Extraction Coefficients", Inorg. Nucl. Chem., Vol. 16, 323-336 (1961)
- [78] Cerrai, E. and Testa, C. - "Separations by Reversed-Phase Column Partition Chromatography with Kel-F Supporting Tri-n-Octylphosphine Oxide", Journal of Chromatography, Vol. 9, 216-223 (1962)
- [79] Leene, H.R., de Vries, G. and Brinkman U.A.Th.- "Reversed-Phase Extraction Chromatography Using Solutions of Nitric Acid as Eluants", Journal of Chromatography, Vol. 80, 221-232 (1973)
- [80] Brinkman, U.A.Th. and Veltkamp, H.- "Thin-layer chromatography on supports impregnated with neutral organic-phosphorus compounds", Ibid Vol. 24, 489-491 (1966)
- [81] Mojski, M. - "Extraction of Thorium (IV) with Trioctylphosphine Oxide from Bromide Solutions", Journal of Radio-analytical Chemistry, Vol. 35, 303-309 (1977)

- [82] Testa, C. - "Determination of Thorium in Mine by means of Kel-F Column Supporting Tri-n-Octylphosphine Oxide" in Radiological Health and Safety in Mining and Milling of Nuclear Materials, Vol. II, pp. 489-501, IAEA, Vienna (1964)
- [83] Braun, T. and Ghersini, G. (ed) - "Extraction Chromatography", Journal of Chromatography Library, Vol. 2, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.London.New York, 1975
- [84] Godoy, J.M. und Schüttelkopf, H. - "Eine radiochemische Methode zur Bestimmung von Po-210 in Umweltmaterialien", KfK 2987, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Juli 1980
- [85] Sill, C.W.- "Preparation of Actinides for α -Spectrometry without Electrodeposition", Analytical Chemistry, Vol 53, 412-415 (1981)
- [86] Keisch, B. and Devine, A.S.- "Sample Preparation for Low-Level Alpha Particle Spectrometry of Radium-226", Analytical Chemistry, Vol. 38(13), 1969-1970 (1966)
- [87] Lieberman, R., Moghissi, A.A.- "Coprecipitation Technique for Alpha Spectroscopic Determination of Uranium, Thorium and Plutonium", Health Physics, Vol. 15, 359-362 (1968)
- [88] Schieferdecker, H., -"Bestimmung von Radionukliden in biologischem Material", KfK 810, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH (Nov. 1968)
- [89] Schüttelkopf, H.,- "Entwicklung einer Analysenmethode für Plutonium im Femtogramm/Gramm-Bereich und ihre Anwendung auf Umweltproben", Technische Universität München, Institute für Radiochemie, Dissertation am 3.6.1981 angenommen
- [90] Harley, J.H. (ed.) - "HASL Procedures Manual", HASL-300, Health and Physics Lab. (AEC), 376 Hudson Street, New York NY 10014 (1972)
- [91] Smithson, G.L. (ed) - "Radiochemical Procedures for Determination of Selected Members of the Uranium and Thorium Series", Canada Centre for Mineral and Energy Technology, CANMET Report 78-22, Januar 1979, CANMET, Ottawa, Ontario K1A0G1, Canada
- [92] Nozaki, Y. and Tsunogai Y. - "A Simultaneous Determination of Lead-210 and Polonium-210 in Sea Water", Analytica Chimica Acta, Vol. 64, 209-216 (1973)

- [93] Sill, C. - "Direct Measurements of Radionuclides in Uranium Mill Tailings, Ore and Dust", Workshop on Methods for Measuring Radiation in and around Uranium Mills, Albuquerque 25-26 May 1977, Atomic Industrial Forum Inc., Washington DC-MSS 1964/3-09, pp. 257-274
- [94] Bergenouser, C., Rapin, F., Handi, W. - "Lead-210 Geochronology in Maine and Lacustrine Sediments Using High-Resolution Low Energy Photon Spectrometry", Radiochem. Radioanal Letters, Vol. 45, No.4, 241-250 (1980)
- [95] Smith, A.R. and Wollenberg, H.A. - "High-Resolution Gamma-Ray Spectrometry for Laboratory Analysis of the Uranium and Thorium Decay Series", Ibid [18], pp. 181-213
- [96] A.S.T.M. - "Standard Method of Test for Microquantities of Uranium in Water by Fluorimetry", D 2907-75 Annual Book of ASTM Standards 1978 Part 45, 780-785
- [97] Salbu, B. and Steinnes, E. - "Multielement Neutron Activation Analysis of Fresh Water Using Ge(Li) Gamma Spectrometry", Analytical Chemistry, Vol. 47(7), 1011-1016 (1975)
- [98] Lindeken, C.L., Coles, D.G. and Meadaos, J.W. - "Ge(Li)-Spectrometric Measurements of Isotopic Uranium Ratios in Soil Treated with Apatite-driven Fertilizers" in Isotope Ratio as Pollutants Source and Behaviour Indicators-Proceedings of a Symposium", Viena 18-22 Nov. 1974, Kaufmann, Brigitte (ed), IAEA, Vienna, 1975, IAEA-SM-191
- [99] Sill, C.W. - "Preparation of Carrier-Free Thorium-234 Tracer", Analytical Chemistry, Vol. 36(3), 675-676 (1964)
- [100] Sill, C.W. - "Purification of Radioactive Tracers for Use in High-Sensitivity Alpha Spectrometry", Ibid Vol. 46(11), 1426-1431 (1974)
- [101] Percival, D.R. and Martin, D.B. "Sequential Determination of Radium-226, Radium-228, Actinium-227, and Thorium Isotopes in Environmental and Process Waste Samples", Ibid Vol. 46(12), 1742-1749 (1974)
- [102] ASTM - "Standard Methode of Test for Radionuclides of Radium in Water", D 2460-70 Annual Book of ASTM Standards 1978, Part, 5, pp. 751-755
- [103] Goldin, A.S. - "Determination of Dissolved Radium", Analytical Chemistry, Vol. 33(3), 406-409 (1961)
- [104] Mackenzie, A.B., Baxter, M.S., McKinley I.G., Swan, D.S. and Jack, W. - "Determination of Cs-134, Cs-137, Pb-210, Ra-226 and Ra-228 Concentrations in Nearshore Marine Sediments and Sea-Water", Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol. 48, 29-47 (1979)

- [105] Lamarsh, J.R.- "Introduction to Nuclear Engineering"
Addison-Wesley Publishing Co., N.Y. (1975), pp. 92
- [106] Winter, M., Narrog, J., Friedrich, M. - "Empfehlungen
zur Überwachung der Umweltradioaktivität", Fachverband
für Strahlenschutz e.V., Sekretariat H. Brunner, Abt. SU,
EIR, CH-5303 Würenlingen (Dez. 1979)

A n h a n g I

Angewandte Aktivitätsmessung

Während der Entwicklung der Trennungsmethode wurde für die α - und β -Messung ein Methan-Durchflußzähler ohne Fenster mit 20 cm \emptyset Präparatefläche benutzt (Münchner Apparatebau Kimmel, 8012 Ottobrunn). Die Messungen waren ausschließlich Vergleichsmessungen. Wenn die Lösung einen hohen Salzgehalt hatte, d.h. ein dickes Meßpräparat lieferte, erfolgte eine Selbstabsorptionskorrektur durch Doppelmessung. Die Nullraten waren 1-2 Ipm für Alphastrahlen und ca. 150 Ipm für Betastrahlen.

Die γ -Messung für die Bestimmung von Verteilungskoeffizienten waren auch Vergleichsmessungen. Die Nullrate der Na(Tl)J-Meßanordnung (5x5 cm Integral-Linie der Firma Nuclear Enterprises, 8000 München 60) betrug ca. 100 Ipm.

Weil die Nullraten für die γ - und β -Messung hoch waren, wurde darauf geachtet, daß die entsprechende 100%ige Meßrate ca. 100 mal größer als die Nullrate war.

Die Low-Level-Meßgeräte wurden fast ausschließlich für die Probenanalyse angewandt, um eine Erhöhung der Nullrate zu vermeiden. Für Pb-210-, Ra-226- und Ra-228-Messungen wurde ein Argon-Methan 5 cm \emptyset Durchflußzähler (Low-Level-Probenwechsler BF 100 L 2, Firma Laboratorium Prof. Dr. Berthold, 7547 Wildbad 1) benutzt. Neben dem Meßzähler ist ein Antikoinzidenzschirm und eine verstärkte Blei-Abschirmung installiert. Bis zu 24 Proben werden automatisch gewechselt. Die Zählerwirkungsgrade betragen 25% für Alpha- und 30-34% für Betastrahler (1 MeV Bereich). Die Nulleffekt-Impulseraten waren ca. 0,05 Ipm für Alpha- und ca. 2,5 Ipm für Betastrahlen.

Zur α -Spektrometrie wurden Silizium-Oberflächensperrschicht-Detektoren der Firma Canberra Electronics, 6000 Frankfurt/Main und zur γ -Spektrometrie Ge(Li)-Detektoren der Firma EG und G Ortec Instruments GmbH, 8000 München und eine rechnergesteuerte

Vielkanalanalysatoranlage ND-6620 der Firma Nuclear Data, 6000 Frankfurt/M. verwendet. Bei der α -Spektrometrie lagen die Nulleffekte zwischen 1 und 5 Impulse/1000 Minuten; die Zählerwirkungsgrade der Detektoren lagen zwischen 18 und 25%. Bei der γ -Spektrometrie gilt:

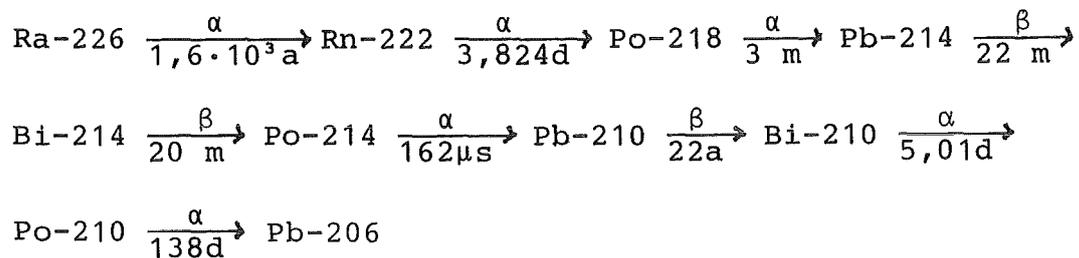
Energie (keV (Nuklid, Emissions- Häufigkeit)	Nulleffekt (Ipm)	Wirkungsgrad (%)
352 (Pb-214, 36%)	0,94	1,25
609 (Bi-214, 47%)	0,71	0,72
908 (Ac-228, 25%)	0,08	0,47
968 (Ac-228, 20%)	0,46	0,45
1764 (Bi-214, 17%)	0,10	0,26

A n h a n g II

Untersuchung der BaSO₄-Methode

Messung des Ra-226 (Uran-238-Reihe)

Während im frischpräparierten Ba(Ra)SO₄-Präparat nur Ra-226 enthalten ist, bauen sich in der Folgezeit die Folgeprodukte des Ra-226 im Präparat auf.



Verwendet man für die Aufbauzeit nicht mehr als 1-2 Monate und nicht weniger als 0,5 Tage, so gilt:

$$A_{G\alpha} = A(\text{Ra-226}) + A(\text{Rn-222}) + A(\text{Po-218}) + A(\text{Po-214}) \quad (35)$$

Gleichzeitig

$$A(\text{Rn-222}) = A(\text{Po-218}) = A(\text{Po-214}) \quad (36)$$

und

$$A(\text{Rn-222}) = A(\text{Ra-226}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Rn-222}} \cdot t}) \quad (37)$$

t = Zeit der Fällung des BaSO₄.

Aus der Impulsrate der einzelnen Isotope,

$$R = 60 \cdot \eta_{\text{Ph}} \cdot \eta_{\text{abs}} \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot A \quad (\text{Ipm}) \quad (38)$$

mit:

η_{Ph} = Physikalischer Wirkungsgrad des Zählers,
d.h. Zählerwirkungsgrad

η_{abs} = Selbstabsorptionsfaktor

η_{ch} = Chemische Ausbeute

der Gesamt- α -Impulsrate,

$$R_{G\alpha} = 60 \cdot \eta_{Ph}(\alpha) \cdot \eta_{Ch} \cdot A(Ra-226) (\eta_{abs}(Ra-226) + (\eta_{abs}^{Rn-222}) + \eta_{abs}^{(Po-218)} + \eta_{abs}^{(Po-214)}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{Rn-222} \cdot t}); \quad (39)$$

und der Annahme, alle Selbstabsorptionskoeffizienten seien gleich groß, erhält man für die Aktivität von Ra-226, $A(Ra-226)$:

$$A(Ra-226) = \frac{R_{N\alpha}}{60 \cdot \eta_{Ch} \cdot \eta_{Ph}(\alpha) \cdot \eta_{abs} (1 + 3(1 - e^{-\lambda_{Rn-222} \cdot t}))}; \quad (40)$$

(Bq)

mit:

$$R_{N\alpha} = \alpha\text{-Nettoimpulsrate (Ipm)} = R_{\alpha} - R_{NE(\alpha)}.$$

Die Annahme gleicher Selbstabsorption ist allerdings fragwürdig, weil die Energien der α -Strahlung der einzelnen Isotope sehr unterschiedlich sind (4,8 MeV für Ra-226; 5,5 MeV für Rn-222; 6,0 MeV für Po-218 und 7,7 MeV für Po-214). Berücksichtigt man, daß die Selbstabsorptionskoeffizienten der einzelnen Radionuklide sich unterscheiden, erhält man folgende Formel:

$$A(Ra-226) = \frac{R_{N\alpha}}{60 \cdot \eta_{Ch} \cdot \eta_{Ph}(\alpha) \cdot \eta_{abs}(Ra-226) (1 + K(1 - e^{-\lambda_{Rn-222} \cdot t}))}; \quad (41)$$

(Bq)

mit

$$K = \frac{\eta_{abs}(Rn-222) + \eta_{abs}(Po-218) + \eta_{abs}(Po-214)}{\eta_{abs}(Ra-226)} \quad (42)$$

oder

$$\frac{R_{N\alpha}}{\eta_{Ch} \cdot \eta_{Ph} \cdot A^0(Ra-226)} = \eta_{abs}(Ra-226) + \eta_{abs}(Ra-226) \cdot K(1 - e^{-0,181 \cdot t}) \quad (43)$$

In der hier wiedergegebenen Darstellung kann die linke Seite der Gleichung als Ordinate und die rechte Seite $1 - e^{-0,181t}$ als Abzisse benützt werden. Zwischen diesen beiden Größen erhält man dann einen linearen Zusammenhang, wobei der Ordinatenabschnitt $\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226})$ ist und die Steigung der Geraden das Produkt von $\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226}) \cdot K$ ist. Führt man mehrere Messungen des Präparates, innerhalb einiger Wochen, durch, dann kann man K und $\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226})$ bestimmen. Aus Abbildung 56 geht hervor, daß bei entsprechender Auftragung der Meßergebnisse tatsächlich eine lineare Beziehung erhalten wird.

In dem untersuchten Bereich sind sowohl K als auch $\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226})$ unabhängig vom BaSO_4 - oder BaCrO_4 -Gewicht und betragen 5,7 und 0,35 für BaSO_4 und 4,6 und 0,44 für BaCrO_4 .

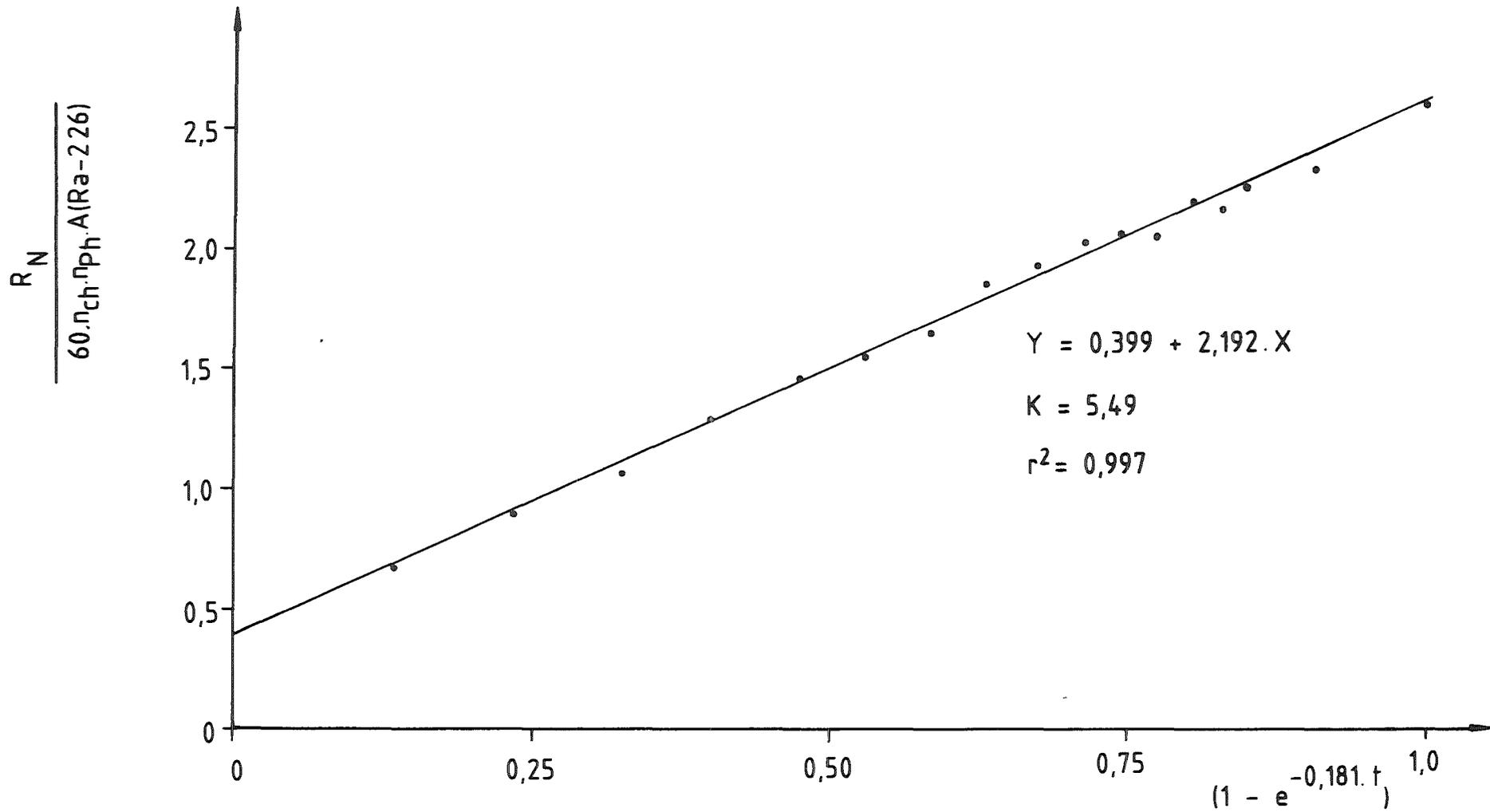
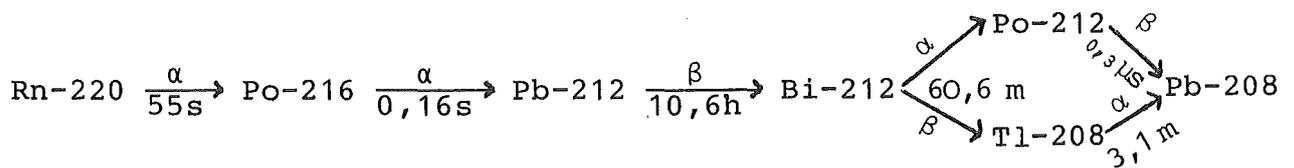
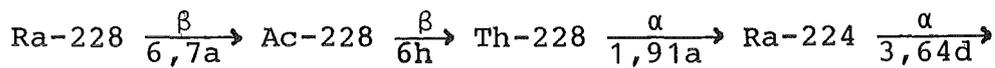


Abb. 56: Beispiel einer n_{abs} (Ra-226)- und K-Messung nach der beschriebenen Methode (siehe Seite 145).

Messung des Ra-228 (Thorium-Reihe)

Ähnlich wie für Ra-226, bei dem die α -strahlenden Tochterprodukte berücksichtigt wurden, müssen auch bei Präparaten, die nur Ra-228 enthalten, die β -strahlenden Tochterprodukte berücksichtigt werden.



Unmittelbar nach der chemischen Trennung sind im Meßpräparat nur die Isotope Ra-228 und Ra-224 anwesend, sodaß nach der Zeit t (d) nach der Trennung gilt:

$$A(\text{Ra-228}) = A^0(\text{Ra-228}) \cdot e^{-\lambda_{\text{Ra-228}} \cdot t} \cong A^0(\text{Ra-228})$$

$$A(\text{Ac-228}) = A(\text{Ra-228}) (1 - e^{-\lambda_{\text{Ac-228}} \cdot t})$$

$$A(\text{Pb-212}) = \frac{\lambda_{\text{Pb-212}}}{\lambda_{\text{Pb-212}} - \lambda_{\text{Ra-224}}} A(\text{Ra-224}) (e^{-\lambda_{\text{Ra-224}} \cdot t} - e^{-\lambda_{\text{Pb-212}} \cdot t}) + \frac{\lambda_{\text{Th-228}}}{\lambda_{\text{Th-228}} - \lambda_{\text{Ra-228}}} A(\text{Ra-228}) (e^{-\lambda_{\text{Ra-228}} \cdot t} - e^{-\lambda_{\text{Th-228}} \cdot t})$$

$$A(\text{Bi-212}) = A(\text{Pb-212})$$

und

$$A_{G\beta}(\text{Ra-228} + \text{Folgeprodukte}) = A(\text{Ra-228}) (1 + (1 - e^{-\lambda_{\text{Ac-228}} \cdot t}) + 2 \frac{\lambda_{\text{Th-228}}}{\lambda_{\text{Th-228}} - \lambda_{\text{Ra-228}}} (e^{-\lambda_{\text{Ra-228}} \cdot t} - e^{-\lambda_{\text{Th-228}} \cdot t}) + 2 \frac{\lambda_{\text{Pb-212}}}{\lambda_{\text{Pb-212}} - \lambda_{\text{Ra-224}}} (e^{-\lambda_{\text{Ra-224}} \cdot t} - e^{-\lambda_{\text{Pb-212}} \cdot t})) \quad (44)$$

Aus der Formel (49) kann erkannt werden, daß der kleinste Fehler bei der Ra-228-Bestimmung dann gemacht wird, wenn der Ra-224-Beitrag vernachlässigbar klein ist. Nach 3-4 Wochen ist dieser Beitrag auf 2-0,5% der ursprünglichen Ra-224-Aktivität gesunken. Unter der Voraussetzung, daß die Ra-224-Aktivität in der Probe z.Zt. $t=0$ nicht wesentlich größer ist als die von Ra-228, gilt für $t > 3$ Wochen:

$$A_{G\beta}(\text{Ra-228} + \text{Folgeprodukte}) = A(\text{Ra-228}) (1 + 2,792 (e^{-2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t} - e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t})) \quad (45)$$

Da die Messung der β -Rate durch die α -Aktivität der Meßpräparate gestört wird, werden die α -Teilchen durch Papier- oder Aluminiumfolien von ca. 7 mg/cm² absorbiert. Dadurch werden auch die niederenergetischen β -Teilchen des Ra-228 (50 keV) abgeschirmt (siehe 4.6.4.2). Alle anderen β -Teilchen haben ausreichend hohe Energien, sodaß gilt:

$$\eta_{\text{abs}}(\beta)_i = 1 \quad (46)$$

Nach den Gleichungen (38), (45) und (46) bekommt man:

$$R_{G\beta}(\text{Ra-228} + \text{Folgeprodukte}) = 60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\beta) (1 + 2,792 (e^{-2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t} - e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t})) \cdot A(\text{Ra-228}) \quad (\text{Ipm}) \quad (47)$$

und

$$A(\text{Ra-228}) = \frac{R_{N\beta}}{60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\beta) (1 + 2,792 (e^{-2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t} - e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t}))} \quad (\text{Bq}) \quad (48)$$

Ra-226 und Ra-228 befinden sich gemeinsam in einer Probe

Für Ra-226 wird die α -Aktivität der Probe und für Ra-228 die β -Aktivität gemessen. Gleichzeitig werden durch Ra-226 β -strahlende Folgeprodukte und durch Ra-228 α -strahlende Folgeprodukte aufgebaut. Berücksichtigt man die Zerfallskette des Ra-226 ab dem Pb-210 nicht mehr, dann sind die wichtigsten β -Strahler der Ra-226-Kette Pb-214 und Bi-214. Mit A für Aktivität und R für die Impulsraten gilt:

$$A(\text{Pb-214}) = A(\text{Bi-214}) = A(\text{Ra-226}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{\text{Rn-222}} \cdot t}) \quad (49)$$

$$R(\text{Pb-214}) = R(\text{Bi-214}) = 60 \cdot \eta_{\text{Ph}}(\beta) \cdot \eta_{\text{Ch}} \cdot A(\text{Ra-226}) (1 - e^{-0,181 \cdot t}); \quad (50)$$

$$R(\text{Ra-226 Folgeprodukte}) = 2.60 \cdot \eta_{\text{Ph}}(\beta) \cdot \eta_{\text{Ch}} \cdot (1 - e^{-0,181 \cdot t}) \cdot A(\text{Ra-226}); \quad (\text{Ipm}) \quad (51)$$

Bei der Berechnung von Ra-228 aus der β -Rate muß dieser Ra-226-Beitrag (51) in der Gleichung (48) berücksichtigt werden:

$$A(\text{Ra-228}) = \left(\frac{R_{\text{N}\beta}}{60 \cdot \eta_{\text{Ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\beta)} - 2(1 - e^{-0,181 \cdot t}) \cdot A(\text{Ra-226}) \right) / \left(1 + 2,792(e^{-2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t} - e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t}) \right); \quad (\text{Bq}) \quad (52)$$

Der α -Beitrag aus der Th-Reihe bei der Ra-226-Messung ist relativ kompliziert zu berechnen. Wenn man die Aufspaltung beim Zerfall von Bi-212 nicht berücksichtigt, befinden sich in der Ra-228-Reihe 5 α -Strahler: Th-228, 5,3 MeV; Ra-224, 5,7 MeV; Rn-220, 6,3 MeV; Po-216, 6,8 MeV; Po-212, 7,7 MeV.

$$A(\text{Th-228}) = A(\text{Ra-228}) \cdot 1,396 \cdot (e^{-2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t} \cdot e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t}) \quad (53)$$

$$A(\text{Ra-224}) = A(\text{Rn-220}) = A(\text{Po-216}) = A^0(\text{Ra-224}) \cdot e^{-0,190 \cdot t} + 1,396 \cdot A(\text{Ra-228}) \cdot (e^{-2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t} \cdot e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t}) \quad (54)$$

$$A(\text{Po-212}) = 1,138 \cdot A^0(\text{Ra-224}) \cdot (e^{-0,190 \cdot t} \cdot e^{-1,57 \cdot t}) + 1,396 \cdot A(\text{Ra-228}) \cdot (e^{-2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t} \cdot e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t}) \quad (55)$$

Nach Gleichungen (38), (53), (54), (55) bekommt man

$$\begin{aligned} R_{G\alpha}(\text{Ra-228} + \text{Folgeprodukten}) &= 60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) (1,396 \cdot A(\text{Ra-228}) \cdot \\ &\cdot (e^{-2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t} \cdot e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t}) \cdot (\eta_{\text{abs}}(\text{Th-228}) + \\ &+ \eta_{\text{abs}}(\text{Ra-224}) + \eta_{\text{abs}}(\text{Rn-220}) + \eta_{\text{abs}}(\text{Po-216}) + \\ &+ \eta_{\text{abs}}(\text{Po-212})) + A^0(\text{Ra-224}) \cdot (e^{-0,190 \cdot t} \cdot (\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-224}) + \\ &+ \eta_{\text{abs}}(\text{Rn-220}) + \eta_{\text{abs}}(\text{Po-216})) + 1,138 \cdot \eta_{\text{abs}}(\text{Po-212}) \cdot \\ &\cdot (e^{-0,190 \cdot t} \cdot e^{-1,57 \cdot t})) \end{aligned} \quad (56)$$

Die Gleichung (56) hat zwei Terme. Einer resultiert aus dem vorhandenen Ra-228 und der andere aus dem Ra-224. Akzeptiert man eine längere Wartezeit, dann ist der Term mit Ra-224 zu vernachlässigen. Es gilt dann:

$$\begin{aligned}
 R_{G\alpha}(\text{Ra-228 Folgeprodukte}) &= 83,8 \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot \eta_{\text{Ch}} \cdot A(\text{Ra-228}) \cdot (e^{-2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t} - \\
 &- e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t}) \cdot (\eta_{\text{abs}}(\text{Th-228}) + \eta_{\text{abs}}(\text{Ra-224}) + \eta_{\text{abs}}(\text{Rn-220}) + \\
 &+ \eta_{\text{abs}}(\text{Po-216}) + \eta_{\text{abs}}(\text{Po-212})) = 83,8 \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot \eta_{\text{Ch}} \cdot A(\text{Ra-228}) \cdot \\
 &\cdot (e^{-2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t} - e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t}) \cdot \Sigma \eta_{\text{abs}}; \quad (\text{Ipm})
 \end{aligned}
 \tag{57}$$

Hier, wie bereits bei Ra-226 gezeigt, darf man nicht für alle η_{abs} den gleich großen Wert annehmen. Zur Bestimmung von $\Sigma \eta_{\text{abs}}$ verwendet man eine Th-228-Lösung (Hersteller: Amersham, 3300 Braunschweig). Fällt man aus dieser Lösung die Radionuklide mit BaSO_4 , so kann man das erhaltene Präparat sofort zur Bestimmung der Summe der η_{abs} benutzen, da Th-228, Ra-224 und Pb-212 quantitativ mitfallen und die anderen Radionuklide sich genügend schnell aufbauen. Für das so erhaltene Gleichgewicht gilt:

$$R_{\alpha} = 60 \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot \eta_{\text{Ch}} \cdot A(\text{Th-228}) \cdot \Sigma \eta_{\text{abs}}; \quad (\text{Ipm}) \tag{58}$$

$$\Sigma \eta_{\text{abs}} = \frac{R_{\alpha}}{60 \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot \eta_{\text{Ch}} \cdot A(\text{Th-228})} \tag{59}$$

Das Ergebnis der Messungen betrug $\Sigma \eta_{\text{abs}} = 4,90 \pm 0,13$.

In einem Meßpräparat mit Ra-226 und Ra-228 ist die Gesamt- α -Impulsrate ($R_{G\alpha}$) die Summe der Gesamt- α -Impulsrate von (Ra-226 + Folgeprodukte) ($R_{G\alpha}$ (Ra-226)) und die Gesamt- α -Impulsrate von (Ra-228 Folgeprodukte) ($R_{G\alpha}$ (Ra-228)):

$$R_{G\alpha} = R_{G\alpha}(\text{Ra-226}) + R_{G\alpha}(\text{Ra-228}) = 60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot \eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226}) \cdot (1 + K(1 - e^{-0,181 \cdot t})) \cdot A(\text{Ra-226}) + 83,8 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot \Sigma \eta_{\text{abs}} \cdot (e^{2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t} - e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t}) \cdot A(\text{Ra-228}); \quad (\text{Ipm}) \quad (60)$$

Wenn t_1 die Zeit zwischen der Fällung und der α -Messung, und t_2 die Zeit zwischen der Fällung und der β -Messung ist.

$$R_{N\alpha} = \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) (60 \cdot \eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226}) (1 + K(1 - e^{-0,181 \cdot t_1})) \cdot A(\text{Ra-226}) + 83,8 \cdot \Sigma \eta_{\text{abs}} (e^{-2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t_1} - e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t_1}) \cdot A(\text{Ra-228})) = 60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) (\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226}) \cdot B \cdot A(\text{Ra-226}) + 1,396 \cdot \Sigma \eta_{\text{abs}} \cdot C \cdot A(\text{Ra-228})); \quad (\text{Ipm}) \quad (61)$$

$$R_{N\beta} = 60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\beta) \cdot ((1 + 2,2792 (e^{-2,84 \cdot 10^{-4} \cdot t_2} - e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t_2})) + 2 \cdot (1 - e^{-0,181 \cdot t_2}) \cdot A(\text{Ra-226})) = 60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\beta) \cdot (D \cdot A(\text{Ra-228}) + 2 \cdot E \cdot A(\text{Ra-226})); \quad (\text{Ipm}) \quad (62)$$

$$A(\text{Ra-226}) = \frac{(R_{N\alpha} - 1,396 \cdot \Sigma \eta_{\text{abs}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot R_{N\beta} \cdot C / \eta_{\text{Ph}}(\beta) \cdot D)}{60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot (B \cdot \eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226}) - 2,792 \cdot \Sigma \eta_{\text{abs}} \cdot C \cdot E / D)}; \quad (\text{Bq}) \quad (63)$$

$$A(\text{Ra-228}) = \left(\frac{R_{N\beta}}{60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\beta)} - 2 \cdot E \cdot A(\text{Ra-226}) \right) / D; \quad (\text{Bq}) \quad (64)$$

B-E, siehe Seite 107

A n h a n g III

Fehler-Rechnung

Für die Fehler-Rechnung wurde das Fehlerfortpflanzungsgesetz angewandt:

$$\sigma F(x,y,z) = ((\partial F/\partial x)^2 \sigma_x^2 + (\partial F/\partial y)^2 \sigma_y^2 + (\partial F/\partial z)^2 \sigma_z^2)^{1/2} \quad (65)$$

Als mit Fehlern belastet angesehen wurden Impulsraten, K , η_{abs} (Ra-226), $\Sigma \eta_{\text{abs}}$ und die Aktivität der Leitisotope (U-232, Th-228 und Po-208).

Es gilt:

$$f(A(\text{Pb-210})) = \frac{(I(\beta) + I(\beta)_{\text{NE}})^{1/2}}{\eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\beta) \cdot T_M \cdot (1 - e^{-0,138 \cdot t})} \quad (66)$$

$$f(A(\text{Po-210})) = A(\text{Po-210}) \cdot \left(\left(\frac{\sigma A(\text{Po-208})}{A(\text{Po-208})} \right)^2 + \frac{1}{I(\text{Po-210})} + \frac{1}{I(\text{Po-208})} \right)^{1/2} \quad (67)$$

$$f(A(\text{U-238})) = A(\text{U-238}) \cdot \left(\left(\frac{\sigma A(\text{U-232})}{A(\text{U-232})} \right)^2 + \frac{1}{I(\text{U-238})} + \frac{1}{I(\text{U-232})} \right)^{1/2} \quad (68)$$

$$f(A(\text{U-234})) = A(\text{U-234}) \cdot \left(\left(\frac{\sigma A(\text{U-232})}{A(\text{U-232})} \right)^2 + \frac{1}{I(\text{U-234})} + \frac{1}{I(\text{U-232})} \right)^{1/2} \quad (69)$$

$$\begin{aligned}
 f(A(\text{Ra-226})) = & \frac{1}{60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot (B \cdot \eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226}) - 2,792 \cdot \Sigma \eta_{\text{abs}} \cdot C \cdot E/D)} \cdot \\
 & \cdot (f^2(R_{N\alpha}) + \left(\frac{1,396 \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot \Sigma \eta_{\text{abs}} \cdot C}{\eta_{\text{Ph}}(\beta) \cdot D} \right)^2 \cdot f^2(R_{N\beta}) + \\
 & + (A(\text{Ra-226}) + 60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha))^2 \cdot (B^2 \cdot f^2(\eta_{\text{abs}}) + (1 - e^{-0,181 \cdot t_2})^2 \cdot \\
 & \cdot \eta_{\text{abs}}^2(\text{Ra-226}) \cdot f^2(K)) + (83,8 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot C/D \cdot ((R_{N\beta} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha)) / \\
 & / \eta_{\text{Ph}}(\beta)) \cdot (\eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226}) \cdot B - 83,8 \cdot \Sigma \eta_{\text{abs}} \cdot C \cdot E/D) (R_{N\alpha} - 1,396 \cdot \\
 & \cdot \Sigma \eta_{\text{abs}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot C \cdot R_{N\beta} / D \cdot \eta_{\text{Ph}}(\beta) \cdot 83,8 \cdot E) \cdot f(\Sigma \eta_{\text{abs}}) / 60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \\
 & \cdot \eta_{\text{Ph}}(\alpha) \cdot (B \cdot \eta_{\text{abs}}(\text{Ra-226}) - 2,792 \cdot \Sigma \eta_{\text{abs}} \cdot C \cdot E/D))^2)^{1/2}
 \end{aligned} \tag{70}$$

$$f(A(\text{Ra-228})) = \frac{1}{D} \cdot \left(\left(\frac{f(R_{N\beta})}{60 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{Ph}}(\beta)} \right)^2 + (2 \cdot E \cdot f(A(\text{Ra-226})))^2 \right)^{1/2}; \tag{71}$$

Thorium:

a) Th-228 als Leitisotop bei Doppelanalyse:

$$f(A(\text{Th-230})) = A(\text{Th-230}) \cdot \left(\left(\frac{f(A(\text{Th-228}))_S}{A(\text{Th-228})_S} \right)^2 + \frac{f^2(V_{8,O})_{P+S} + f^2(V_{8,O})_P}{((V_{8,O})_{P+S} - (V_{8,O})_P)^2} \right)^{1/2} \quad (72)$$

$$f(V_{8,O})_P = (V_{8,O})_P \cdot \left(\frac{1}{I(\text{Th-228})_P} + \frac{1}{I(\text{Th-230})_P} \right)^{1/2} \quad (73)$$

$$f(V_{8,O})_{P+S} = (V_{8,O})_{P+S} \cdot \left(\frac{1}{I(\text{Th-228})_{P+S}} + \frac{1}{I(\text{Th-230})_{P+S}} \right)^{1/2}; \quad (74)$$

$$f(A(\text{Th-232})) = A(\text{Th-232}) \cdot \left(\left(\frac{f(A(\text{Th-228}))_S}{A(\text{Th-228})_S} \right)^2 + \frac{f^2(V_{8,2})_{P+S} + f^2(V_{8,2})_P}{((V_{8,2})_{P+S} - (V_{8,2})_P)^2} \right)^{1/2} \quad (75)$$

$$f(A(\text{Th-228})) = A(\text{Th-228}) \cdot \left(\left(\frac{f(A(\text{Th-230}))_P}{A(\text{Th-230})_P} \right)^2 + \frac{f^2(V_{8,O})_P}{((V_{8,O})_P)^2} \right)^{1/2} \quad (76)$$

b) Th-234 als Leitisotop:

$$f(A(\text{Th-232})) = A(\text{Th-232}) \cdot \left(\frac{1}{I(\text{Th-232})} + \left(\frac{f(\eta_{\text{ch}})}{\eta_{\text{ch}}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (77)$$

$$f(A(\text{Th-230})) = A(\text{Th-230}) \cdot \left(\frac{1}{I(\text{Th-230})} + \left(\frac{f(\eta_{\text{ch}})}{\eta_{\text{ch}}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (78)$$

$$f(A(\text{Th-228})) = A(\text{Th-228}) \cdot \left(\frac{1}{I(\text{Th-228})} + \left(\frac{f(\eta_{\text{ch}})}{\eta_{\text{ch}}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (79)$$

$$f(\eta_{\text{ch}}) = \eta_{\text{ch}} \cdot \left(\frac{1}{I(\text{Th-234})} + \frac{1}{I^O(\text{Th-234})} \right)^{1/2} \quad (80)$$

A n h a n g IV

Dekontaminationsfaktoren

1) Störelemente: U als U-233 510,6 Bq

Bemerkung: Weil das U-233 ca. 1% U-232 enthält, wurde die Lösung vorher gereinigt.

Element	η_{ch}	Impulse	Meßzeit (Minuten)	Null-Effekt (Ipm)	η_{ph}	η_{abs}	D_F
Pb	0,90	26	100	0,06	0,25	0,35	$1,2 \cdot 10^4$
Po	1,00	59	1000	$\leq 0,001$	0,20	1,00	$1,0 \cdot 10^5$
Th	0,38	63	100	0,06	0,28	1,00	$5,8 \cdot 10^3$
Ra	1,00	19	100	0,06	0,25	0,35	$2,1 \cdot 10^4$

2) Störelemente: Po als Po-210 740,0 Bq

Bemerkung: Weil die Pb-210/Po-210-Lösung ca. 1% Ra-226 enthält, wurde die Lösung vorher gereinigt.

Element	η_{ch}	Impulse	Meßzeit (Minuten)	Null-Effekt (Ipm)	η_{ph}	η_{abs}	D_F
Pb	0,98	48	1000	0,05	0,25	0,35	$1,8 \cdot 10^5$
Th	0,81	264	1000	$\leq 0,001$	0,23	1,00	$3,1 \cdot 10^4$
U	0,60	1980	1000	$\leq 0,001$	0,23	1,00	$3,1 \cdot 10^3$
Ra	0,59	71	100	0,05	0,25	0,35	$3,5 \cdot 10^3$

3) Störelemente: Th als Th-234 429,2 Bq

Element	η_{ch}	Impulse	Meßzeit (Minuten)	Null-Effekt (Ipm)	η_{Ph}	D_F
Pb	1,00	580	100	2,61	0,34	$2,7 \cdot 10^3$
Po	1,00	422	100	2,61	0,34	$5,5 \cdot 10^3$
U	0,90	3967	10	2,61	0,34	20
Ra	0,35	414	100	2,61	0,34	$3,5 \cdot 10^3$

4) Störelemente: Ra als Ba-133 651,2 Bq

Bemerkung: Messung mittels der 356 keV-Linie, 69% Häufigkeit

Element	η_{ch}	Impulse	Meßzeit (Minuten)	Null-Effekt (Ipm)	η_{Ph}	D_F
Pb	1,00	0,113	1000	0,091	0,045	$4,2 \cdot 10^4$
Po	0,81	0,089	1000	0,091	0,045	$3,8 \cdot 10^4$
U	0,78	0,093	1000	0,091	0,045	$3,3 \cdot 10^4$
Th	0,83	0,098	1000	0,091	0,045	$3,5 \cdot 10^4$

5) Störelemente: Pb als Pb-210 740,0 Bq

Bemerkung: Siehe 2)

Element	η_{ch}	Impulse	Meßzeit (Minuten)	Null-Effekt (Ipm)	η_{Ph}	D_F
Ra	0,59	495	100	2,5	0,34	$3,6 \cdot 10^3$

6) Störelemente: Sr als Sr-90 74,0 Bq

Element	η_{ch}	Impulse	Meßzeit (Minuten)	Null-Effekt (I _{pm})	η_{ph}	D _F
Pb	1,00	249	980	2,25	0,34	$1 \cdot 10^4$
Ra	0,96	540	98	2,25	0,34	$4,5 \cdot 10^2$

7) Störelemente: Bi und Cs Bi-210 740,0 Bq
Cs-137 740,0 Bq

Bemerkung: Bi-210 Abtrennung von Pb-210 als BiOCl

Element	η_{ch}	Impulse	Meßzeit (Minuten)	Null-Effekt (I _{pm})	η_{ph}	D _F
Pb	0,97	2393	980	2,37	0,34	$\geq 2 \cdot 10^5$
Ra	0,80	2289	980	2,37	0,34	$\geq 1,4 \cdot 10^5$

Probeart: IAEA S13 0,039% U_3O_8 Probenahme Datum: Ortschaft:
 Herkunft: Naßgewicht: Trockengewicht:
 Aschegewicht: Einwaage: 0,254 g

Pb-210

Trennung: 15.9.81, 10.00 Messung: 24.9.81, 10.00 Chemische Ausbeute: 100%
 Zählerwirkungsgrad: 39 % Impulse: 2214/98 min Nulleffekt: 405/98 min
 Pb-210-Aktivität: 0,04% U_2O_8

Po-210

Trennung: 15.9.81, 15.00^h Messung 17.9.81 Zählerwirkungsgrad: 20%
 Po-208-Zugabe: 1 ml 0,53 Bq/ml 1.1.81 Po-210: 9890 Imp/1000 min Po-208: 4716 Imp/1000 min
 Po-210-Aktivität: 0,034% U_3O_8 Chemische Ausbeute: 92%

Th-232 , Th-230 und Th-228

Probe mit Th-228-Zugabe

Th-232: 0
 Th-230: 10370 Imp/1000 min
 Th-228: 4758 Imp/1000 min
 Ra-224: 994 Imp/1000 min
 Th-228-0,05 Ra-224: 4708 Imp/1000 min

Th-228-Zugabe: 0,51 Bq

Zählerwirkungsgrad: 20 %

Th-232-Aktivität: ---

Probe ohne Th-228-Zugabe

Th-232:
 Th-230:
 Th-228:
 Ra-224:
 Th-228-0,05 Ra-224:

Chemische Ausbeute: 77 %

Th-230-Aktivität: 0,042% U_3O_8 Th-228-Aktivität:

U-238 und U-234

U-238: 6501 Imp/1000 min

Th-228: 37 Imp/1000 min

U-238-Aktivität: 0,037% U_3O_8

Zählerwirkungsgrad: 20%

U-234: 6581 Imp/1000 min

U-232-0,24 Th-228: 3365/1000 min U-234-(Th-230/Th-228)Th-228: 6499

U-234-Aktivität: 0,037% U_3O_8

Chemische Ausbeute: 55%

U-232: 3374 Imp/1000 min

U-232-Zugabe: 0,51 Bq

Ra-226 und Ra-228

Einwaage:

Fällung: 29.9.81, 2.10

Chemische Ausbeute: 94%

Messung: Alpha = 17.9.81, 10.50 Beta = ---

Impulse: Alpha = 1448/40 min Beta = ---

Null-Effekt: Alpha = 6/98 min Beta = ---

Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25% Beta = ---

Selbstabsorptions-Faktor = 0,44 K-Faktor = 4,6

$\Sigma \eta_{abs} =$ ---

Ra-226-Aktivität = 0,043% U_3O_8

Ra-228-Aktivität =

Mittelwert: $(0,039 \pm 0,004)\% U_3O_8$

Probeart: IAEA S 13 0,039% U₃O₈ Probenahme Datum: Ortschaft:
Herkunft: Naßgewicht: Trockengewicht:
Aschegewicht: Einwaage: 0,251 g

Pb-210

Trennung: 4.9.81, 10.30 Messung: 11.9.81, 11.10 Chemische Ausbeute: 100 %
Zählerwirkungsgrad: 39 % Impulse: 792/40 min Nulleffekt: 144/40 min
Pb-210-Aktivität: 0,042% U₃O₈

Po-210

Trennung: 4.9.81, 15.00^h Messung 7.9.81 Zählerwirkungsgrad: 20 %
Po-208-Zugabe: 1 ml von 0,53 Bq/ml, 1.1.81 Po-210: 9346 Imp/1000 min Po-208: 4149 Imp/1000 min
Po-210-Aktivität: 0,038 % U₃O₈ Chemische Ausbeute: 81 %

Th-232 , Th-230 und Th-228

Probe mit Th-228-Zugabe	Probe ohne Th-228-Zugabe
Th-232: 0	Th-232:
Th-230: 10163 Imp/1000 min	Th-230:
Th-228: 4886 Imp/1000 min	Th-228:
Ra-224: 675 Imp/1000 min	Ra-224:
Th-228-0,05 Ra-224: 4852 Imp/1000 min	Th-228-0,05 Ra-224:
Th-228-Zugabe: 0,51 Bq (Gleichgew. mit U-232)	
Zählerwirkungsgrad: 20 %	Chemische Ausbeute: 80 %
Th-232-Aktivität: ---	Th-230-Aktivität: 0,040%U ₃ O ₈ Th-228-Aktivität: ----

U-238 und U-234

U-238: 5622 Imp/1000 min	U-234: 5757 Imp/1000 min	U-232: 2818 Imp/1000 min
Th-228: 102 Imp/1000 min	U-232-0,24 Th-228: 2794/1000 min	U-234-(Th-230/Th-228)Th-228: 5543 Imp/1000 min
U-238-Aktivität: 0,039% U_3O_8	U-234-Aktivität: 0,038% U_3O_8	U-232-Zugabe: 0,51 Bq
Zählerwirkungsgrad: 20 %	Chemische Ausbeute: 46 %	

Ra-226 und Ra-228

Einwaage:	Fällung: 8.9.81, 18.00	Chemische Ausbeute: 80%
Messung: Alpha = 29.9.81	Beta = ---	
Impulse: Alpha = 1220/40 min	Beta = ---	
Null-Effekt: Alpha = 6/Imp/98 min	Beta = ---	
Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25 %	Beta = ---	
Selbstabsorptions-Faktor = 0,44	K-Faktor = 4,6	$\Sigma \eta_{abs} = ---$
Ra-226-Aktivität = 0,040% U_3O_8	Ra-228-Aktivität =	

Mittelwert = $(0,040 \pm 0,002) \% U_3O_8$

Probeart: IAEA S 13 0,039% U₃O₈

Probenahme Datum:

Ortschaft:

Herkunft:

Naßgewicht:

Trockengewicht:

Aschegewicht:

Einwaage: 0,257 g

Pb-210

Trennung: 4.9.81, 10.30

Messung: 11.9.81, 10.30

Chemische Ausbeute: 100 %

Zählerwirkungsgrad: 39 %

Impulse: 768/40 min

Nulleffekt: 144/40 min

Pb-210-Aktivität: 0,040 U₃O₈

Po-210

Trennung: 4.9.81, 14.30

Messung 7.9.81

Zählerwirkungsgrad: 20 %

Po-208-Zugabe: 1 ml von 0,53 Bq/ml, 1.1.81

Po-210: 11714 Imp/1000 min Po-208: 4921 Imp/1000 min

Po-210-Aktivität: 0,038 % U₃O₈

Chemische Ausbeute: 96 %

Th-232 , Th-230 und Th-228

Probe mit Th-228-Zugabe

Probe ohne Th-228-Zugabe

Th-232: 0

Th-232:

Th-230: 8300 Imp/1000 min

Th-230:

Th-228: 3696 Imp/1000 min

Th-228:

Ra-224: 480 Imp/1000 min

Ra-224:

Th-228-0,05 Ra-224: 3672 Imp/1000 min

Th-228-0,05 Ra-224:

Th-228-Zugabe: 0,51 Bq (Gleichgew. mit U-232)

Zählerwirkungsgrad: 20 %

Chemische Ausbeute: 60 %

Th-232-Aktivität: ---

Th-230-Aktivität: 0,042% U₃O₈

Th-228-Aktivität:

U-238 und U-234

U-238: 5942 Imp/1000 min U-234: 5958/1000 min U-232: 2943 Imp/1000 min
Th-228: 80 U-232-0,24 Th-228:2939 Imp/1000 U-234-(Th-230/Th-228) Th-228:5777 Imp
U-238-Aktivität: 0,038 % U_3O_8 U-234-Aktivität: 0,037 % U_3O_8 U-232-Zugabe: 0,51 Bq
Zählerwirkungsgrad: 20 % Chemische Ausbeute: 48 %

Ra-226 und Ra-228

Einwaage: Fällung: 8.9.81, 18.00 Chemische Ausbeute: 60 %
Messung: Alpha = 29.9.81, 0.10 Beta = ----
Impulse: Alpha = 944/40 min Beta = ----
Null-Effekt: Alpha = 6/98 min Beta = ----
Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25 % Beta =
Selbstabsorptions-Faktor = 0,44 K-Faktor = 4,6 $\Sigma \eta_{abs} =$ ---
Ra-226-Aktivität = 0,040 % U_3O_8 Ra-228-Aktivität =

Mittelwert= (0,039 ± 0,002) % U_3O_8

- 171b -

Probeart: IAEA S 13 0,039% U_3O_8

Probenahme Datum:

Ortschaft:

Herkunft:

Naßgewicht:

Trockengewicht:

Aschegewicht:

Einwaage: 0,254 g

Pb-210

Trennung: 4.9.81, 11.00

Messung: 11.9.81, 11.50

Chemische Ausbeute: 100 %

Zählerwirkungsgrad: 39 %

Impulse: 788/40 min

Nulleffekt: 144/40 min

Pb-210-Aktivität: 0,042 % U_3O_8

Po-210

Trennung: 4.9.81, 14.30

Messung 7.9.81

Zählerwirkungsgrad: 20 %

Po-208-Zugabe: 1 ml 0,53 Bq/ml 1.1.81

Po-210: 10486 Imp/1000 min Po-208: 4466 Imp/1000 min

Po-210-Aktivität: 0,038 % U_3O_8

Chemische Ausbeute: 87 %

Th-232 , Th-230 und Th-228

Probe mit Th-228-Zugabe

Probe ohne Th-228-Zugabe

Th-232: 0

Th-232:

Th-230: 12725 Imp/1000 min

Th-230:

Th-228: 5136 Imp/1000 min

Th-228:

Ra-224: 1359 Imp/1000 min

Ra-224:

Th-228-0,05 Ra-224: 5068 Imp/1000 min

Th-228-0,05 Ra-224:

Th-228-Zugabe: 0,51 Bq (Gleichgew. mit U-232)

Zählerwirkungsgrad: 20 %

Chemische Ausbeute: 83 %

Th-232-Aktivität: ---

Th-230-Aktivität: 0,048% U_3O_8 Th-228-Aktivität:

U-238 und U-234

U-238: 6418 Imp/1000 min	U-234: 7027 Imp/1000 min	U-232: 3550 Imp/1000 min
Th-228: 120 Imp/1000 min	U-232-0,24 Th-228: 3521 Imp/1000	U-234-(Th-230/Th-228) Th-228: 6726 Imp/1000 min
U-238-Aktivität: 0,035% U_3O_8	U-234-Aktivität: 0,036% U_3O_8	U-232-Zugabe: 0,51 Bq
Zählerwirkungsgrad: 20 %	Chemische Ausbeute: 58 %	

Ra-226 und Ra-228

Einwaage:	Fällung: 8.9.81, 18.00	Chemische Ausbeute: 92 %
Messung: Alpha = 29.9.81, 1.30	Beta = ---	
Impulse: Alpha = 1340/40 min	Beta = ---	
Null-Effekt: Alpha = 6/98 min	Beta = ---	
Zählerwirkungsgrad: Alpha = 25 %	Beta = ---	
Selbstabsorptions-Faktor = 0,44	K-Faktor = 4,6	$\Sigma \eta_{abs} = \text{----}$
Ra-226-Aktivität = 0,038% U_3O_8	Ra-228-Aktivität =	

Mittelwert= (0,040 ± 0,005)% U_3O_8