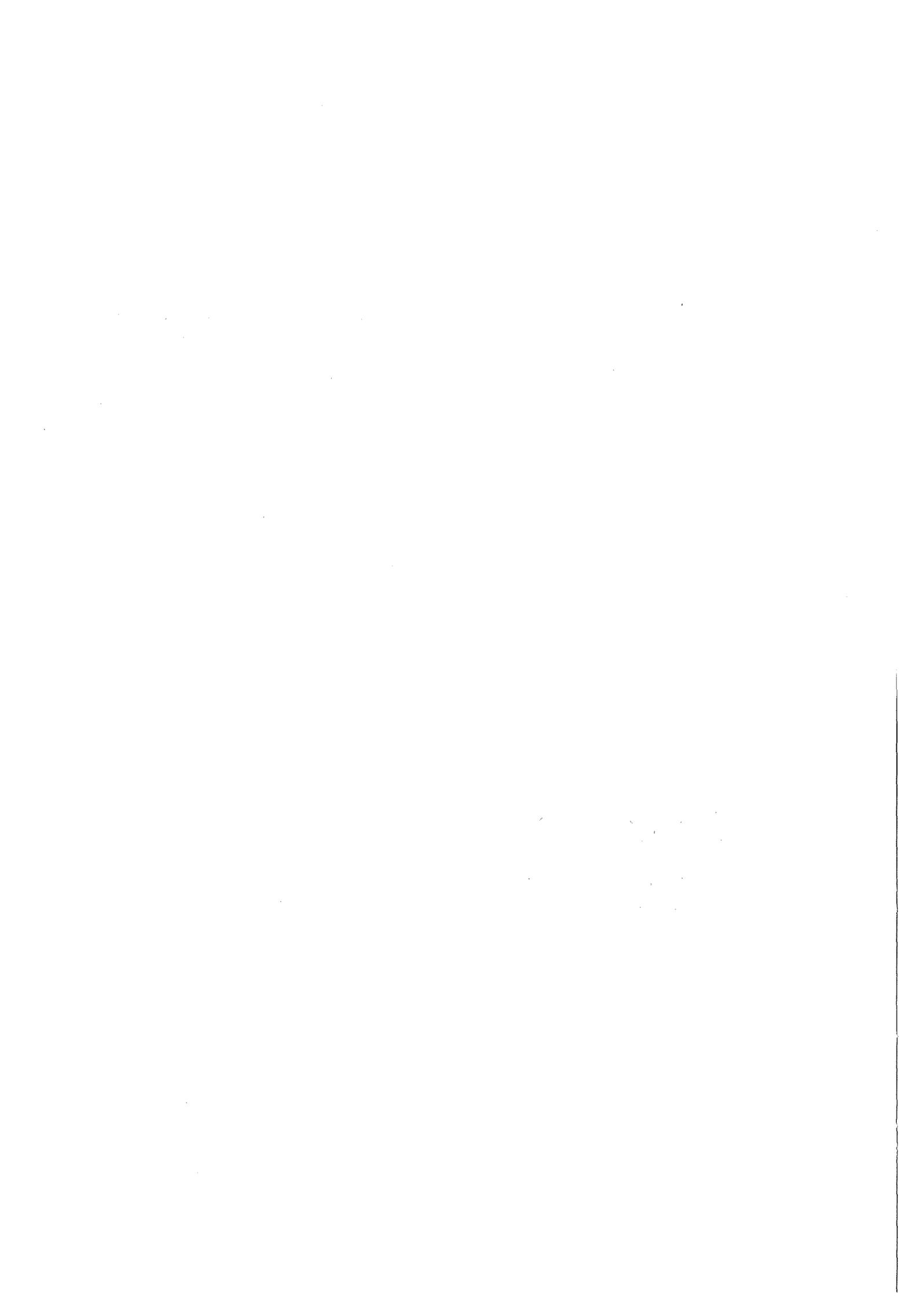


KfK 3370 B
Oktober 1982

Anwendung von Flüssigextraktionsverfahren bei der Inkorporationsüberwachung auf Np, Pu, Am, Cm und Cf

L. Widua, H. Schieferdecker
Medizinische Abteilung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

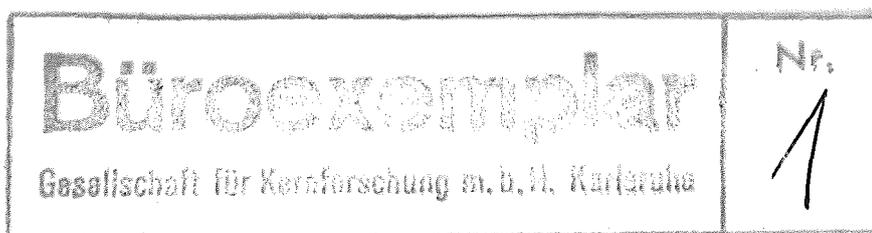


KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Medizinische Abteilung

KfK 3370 B

Anwendung von Flüssigextraktionsverfahren
bei der Inkorporationsüberwachung auf Np, Pu, Am, Cm und Cf

L.Widua, H.Schieferdecker



Vortrag gehalten auf
Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) Fachgruppe Nuklearchemie
gemeinsam mit den chemischen Instituten des Kernforschungszentrums Karlsruhe
"Kern-, Radio-, Strahlenchemie
- Grundlagen und Anwendungen-"
20. bis 24. Sept. 1982 in Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die Notwendigkeit einer Inkorporationsüberwachung beim Umgang mit Transuranen macht den Nachweis dieser Nuklide im low-level-Bereich erforderlich. Die zu diesem Zweck benutzten Extraktionsverfahren müssen für die Bestimmung in unterschiedlicher organischer Matrix geeignet sein.

Es wird ein Trennungsgang für den Nachweis von Np/Pu und Am/Cm/Cf im biologischen Material (Urin, Stuhl, Blut, Autopsieproben, Nasenabstrich) beschrieben und auf die besonderen Probleme der Aufarbeitung und Meßtechnik eingegangen.

Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt bei 1,85 mBq/Probe (50 fCi/Probe).

Application of Liquid-liquid Extraction Techniques in the Bioassay of Np, Pu, Am, Cm, Cf

L.Widua, H.Schieferdecker

Abstract

The necessity of a bioassay when handling transuranium elements call for detection of these nuclides in the low-level range. The extraction techniques used for this purpose must be suitable for assay in different organic matrices.

The separation is described for the detection of Np/Pu and Am/Cm/Cf in biological material (urine, feces, blood, autopsy, nose swabs) and the specific problems of processing and measuring technology are discussed.

The detection limit of the method is 1,85 mBq/sample (50 fCi/sample).

Anwendung von Flüssig-Extraktionsverfahren bei der Inkorporationsüberwachung auf Np, Pu, Am, Cm und Cf

L.Widua, H.Schieferdecker

1. Notwendigkeit einer Inkorporationsüberwachung

Mit der Aufnahme von Transuranen in den Körper sind gesundheitliche Risiken verbunden, die von der Höhe der inkorporierten Aktivität abhängig sind. Aus diesem Grunde ist eine Begrenzung der Inkorporation notwendig.

Bereits im Jahre 1944 wurde für Plutonium ein erster Wert vorgeschlagen /1/, der nach den sofort begonnenen vergleichenden Tierexperimenten schließlich im Jahre 1953 zu 0,04 μCi Pu-239 festgelegt wurde /2/.

Im Falle des Plutoniums liegt der besonders günstige Fall vor, daß die Ausscheidungsfunktion für die Ausscheidung im Urin und Stuhl von Langham durch Versuche am Menschen studiert wurde und damit die Grundlage für eine sorgfältige Inkorporationsüberwachung gegeben war /3/.

In der Strahlenschutzverordnung /4/ wird eine Begrenzung der jährlichen Aktivitätszufuhr (JAZ) vorgeschrieben.

Die Einhaltung dieser Vorschrift ist durch geeignete Inkorporationsüberwachung durchzuführen. Sie wird üblicherweise durch die indirekte Methode der Aktivitätsbestimmung in den Ausscheidungsprodukten durchgeführt.

Unter Anwendung der Ausscheidungsfunktionen kann dann auf die Höhe einer Inkorporation rückgeschlossen werden.

Das biokinetische Verhalten der Radionuklide nach einer Inhalation wird durch das von der ICRP aufgestellte Lungenmodell beschrieben /5/.

Zu unterscheiden ist zwischen den maximal zugelassenen Körperbelastungen (MZKB) und den Grenzwerten der Jahresaktivitätszufuhr (JAZ) /4/. Modifizierte Grenzwerte werden künftig in einer novellierten Strahlenschutzverordnung zur Anwendung kommen, die als "annual limits of intake" (ALI) für die Verbindungsklassen W und Y angegeben werden /6/, /7/.

Aus diesen Grenzwerten können unter Benutzung der Ausscheidungsfunktionen Ausscheidungsraten im Urin und Stuhl abgeleitet werden, die in der Praxis als Grenzwerte zu betrachten sind /8/.

Diese Grenzwerte sind für die betrachteten Transurane in der Tabelle auf Seite 9 aufgeführt.

2. Durchführung der Inkorporationsüberwachung

Eine Inkorporationsüberwachung auf möglicherweise inkorporierte Radionuklide läßt sich durch Messung der emittierten Strahlung außerhalb des Körpers mit sogenannten Ganzkörpermeßgeräten (human body counter) durchführen.

Im Fall der Transuranelemente ist diese Methode jedoch nur bedingt anwendbar, weil die emittierte α -Strahlung vollständig im Körper absorbiert wird. Nur ein geringer Anteil der beim Zerfall emittierten Quantenstrahlung der Zerfallsprodukte ist mit speziellen Meßgeräten (Lungen-counter) nachweisbar. Sie können wegen der nicht ausreichenden Nachweisempfindlichkeit deshalb nur zwischenfallbedingt zur Inkorporationsüberwachung eingesetzt werden. Sie werden bei größeren Inkorporationen zur Feststellung der Höhe einer Inhalation eingesetzt und gestatten eine schnelle Entscheidung darüber, ob Grenzwerte der Inkorporation überschritten wurden.

Im Strahlenschutz wird die Forderung gestellt, noch 5 % dieser Grenzwertaktivitäten nachzuweisen. Dies ist bei den Transuranen nur durch eine monatliche Urin-Überwachung möglich. Wenn dies nicht durchführbar ist, muß eine Inkorporationsüberwachung zumindest durch Überwachung der Atemluft durchgeführt werden.

Die sinnvollste Methode ist die zwischenfallbedingte Überwachung, die beim Verdacht einer Inkorporation sofort einsetzt und über mehrere Tage durchgeführt wird. In diesen Fällen ist eine empfindliche Aktivitätsmessung in den Ausscheidungsprodukten erforderlich.

3. Beschreibung des Nachweisverfahrens

Als Ausgangsmaterial für die Inkorporationsüberwachung sind Urin, Stuhl aber auch bei besonderem Anlaß Blut, Gewebe und Nasenabstriche zu untersuchen.

In jedem dieser Fälle ist es erforderlich, das Ausgangsmaterial so aufzuarbeiten, daß Aktivitäten im low-level-Bereich gemessen werden können. Da die Ausscheidungsraten im Urin z.B. bei Pu in der Größenordnung von 0,1 %/Tag liegen, ist es erforderlich, daß kleinste Aktivitäten bestimmt werden können. Als Grenzwert ist ein Wert von 1,85 mBq/Probe (50 fCi/Probe) anzusehen.

Diese Nachweisgrenze wird nur erreicht, wenn eine saubere Abtrennung von der zum Teil stark unterschiedlichen Matrix vorgenommen wird und ein Präparat hergestellt wird, das ohne Selbstabsorption der α -Strahlung ausgemessen werden kann.

Mit den von uns benutzten Flüssigextraktionsverfahren, einer elektrolytischen Abscheidung und der Messung der α -Aktivität durch Halbleiterdetektoren ist es möglich, die geforderte Grenzaktivität von 1,85 mBq (50 fCi) in allen Matrices nachweisen zu können.

Die Abtrennung der oben aufgeführten Nuklide kann dabei nach chemischen Gesichtspunkten unter Berücksichtigung der chemischen Eigenschaften vorgenommen werden /9/,/10/.

Im Prinzip ist es möglich, alle fünf Radionuklide mit Trioctylphosphinoxid (TOPO) zu bestimmen. Eine Schwierigkeit besteht darin, daß Np und Pu im Gegensatz zu Am, Cm und Cf nicht aus der organischen Phase rückextrahierbar ist.

Zusätzlich ist zu beachten, daß eine Qualitätskontrolle der Analysen durch Verwendung von Leit isotopen durchzuführen ist. Bei der anschließenden α -Spektrometrie

sind die α -Energier der zu bestimmenden Nuklide und der Leitotope zu beachten. So stören sich bei der α -Spektrometrie die Nuklide

Pu-238 und Am-241
Pu-236 und Cm-244
Cm-242 und Cf-252
Am-243 und Pu-239

aufgrund ihrer ähnlichen α -Energien.

Eine Trennung ist deshalb nur möglich, indem zwei verschiedene Extraktionsmittel verwendet werden und zwar Trioctylamin (TOA) und Trioctylphosphin-oxid (TOPO).

Die unterschiedlichen Ausgangsmaterialien (Urin, Stuhl, Gewebe und Nasenabstriche) werden so aufgearbeitet, daß für alle der gleiche Trennungsgang benutzt werden kann.

Flüssige Proben werden eingedampft und das verbleibende organische Material durch trockne Veraschung entfernt. Wichtig ist, daß die Asche in Salpetersäure leicht löslich ist. Um dies zu erreichen, darf die Veraschungstemperatur von 500 °C nicht überschritten werden. Es entstehen sonst unlösliche Verbindungen, die ohne Aufschluß nicht in Lösung zu bringen sind.

Die mit dieser niedrigen Veraschungstemperatur verbundenen Geruchsbelästigungen führen dazu, daß technische Maßnahmen angewendet werden müssen, um unangenehme Geruchsbelästigungen auf ein Mindestmaß zu reduzieren. Als Verfahren wird die katalytische Nachverbrennung der Schwelgase an einem Platin-Katalysator angewandt.

Um bei Stuhlproben eine rein anorganische Asche zu erhalten, muß die Probe nach dem Veraschen mehrfach mit HNO_3 eingedampft und mehrmals gegläht werden.

Das gleiche gilt für Gewebeproben und in besonderem Maße auch für Blutproben, bei der der hohe Eisenanteil zwar stört, aber den Analysengang nicht wesentlich beeinflusst.

Bei Nasenabstrichen ist ein unlöslicher Rückstand bei Watteproben für den Nachweis sehr störend. Für Nasenabstriche werden daher nur reine Mullgaze verwendet, die sich rückstandsfrei aufarbeiten läßt. Dies ist erforderlich, weil Nasenabstriche nicht dem gesamten Trennungsgang unterworfen werden, sondern nur durch Veraschen und Elektrolyse aufgearbeitet werden. In diesem Fall würde eine Flächenbelegung durch unlösliche Reste die α -Spektrometrie verschlechtern oder sogar unmöglich machen.

Die Abtrennung der einzelnen Nuklide erfolgt durch Flüssigextraktionsverfahren, die mit einfachem apparativen Aufwand anwendbar sind.

Die Extraktionsmittel Trioctylamin und Trioctylphosphinoxid erwiesen sich für unsere Zwecke als besonders geeignet.

Die Extraktionskoeffizienten waren bei allen aufgeführten Nukliden sowohl für die Extraktion als auch für die Rückextraktion günstig und ergaben eine ausreichend gute Abtrennung /11/, /12/, /13/.

Die Extraktionskoeffizienten wurden wie folgt ermittelt:

	Extraktionskoeffizient	
	bei TOA-Extraktion (4 M HNO ₃)	bei TOPO-Extraktion (0,1 M HNO ₃)
Np (IV)	90	~ 100
Pu (IV)	250	500
Pu (III)	0,07	} 20
Am (III)	} < 10 ⁻³	
Cm (III)		
Cf (III)		

Das Extraktionsverfahren wurde unter dem Gesichtspunkt ausgewählt, daß sowohl eine exakte und empfindliche Messung der α -Aktivität im low-level-Bereich, aber auch ein Zugriff für eine schnellere Messung bei hohen Aktivitäten bei Zwischenfällen möglich wird.

Die Anwendung der Flüssigextraktion hat den Vorteil, daß bei Zwischenfällen mit zu erwartenden hohen Aktivitätsgehalten der Proben ein Aliquot des Extraktionsmittels in einem Flüssigszintillationszähler sofort ohne weitere Aufarbeitung gemessen werden kann. Auf diese Weise ist eine schnellere Messung möglich, die durch Ionenaustauschverfahren nicht in gleicher Weise anwendbar ist.

Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute werden die Proben vor der Verarbeitung jeweils mit Leit isotopen versetzt.

Für Pu wird Pu-236, für Am, Cm und Cf wahlweise Am-243, Cm-242 oder Cm-244 verwendet. Für Np steht kein Leit isotop zur Verfügung. Statt dessen wird die Ausbeute von 60 % eingesetzt, die sich bei Zugabe von Np-237 bei einer Serie von Kontrollanalysen ergeben hat.

Die Extraktion der Radionuklide wird gruppenweise mit Trioctylamin (TOA) in Toluol und Trioctylphosphinoxid (TOPO) in Cyclohexan durchgeführt (s. Seite 14).

Trioctylamin extrahiert nur vierwertige Transurane, so daß dadurch eine Abtrennung des Np und Pu von Am, Cm und Cf möglich ist. Durch Veränderung der Wertigkeit kann eine sukzessive Abtrennung von Np und Pu gegenüber den anderen Transuranen erreicht werden.

Durch Reduktion mit Eisensulfamat wird das Np in den vierwertigen Zustand, Pu dagegen in den dreiwertigen Zustand überführt. In dieser Form ist Np mit Trioctylamin extrahierbar, das Pu dagegen nicht. Nach Extraktion des Np kann das Pu mit Nitrit wieder in die vierwertige Stufe oxidiert und dann mit Trioctylamin extrahiert werden. Das Pu und Np wird aus der organischen Phase mit 0,2M Schwefelsäure rückextrahiert.

Nach der Extraktion wird die wässrige Phase, in der Am, Cm und Cf enthalten sind, bis zur Trockne eingedampft und auf pH 1 eingestellt. Die Abtrennung erfolgt mit Trioctylphosphinoxid (10%-ig in Cyclohexan).

Aus der organischen Phase wird Am, Cm und Cf mit 8M Salzsäure in die wässrige Phase rückextrahiert.

Die abgetrennten Radionuklide werden dann elektrolytisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden.

Dazu werden die wässrigen Phasen eingedampft und auf eine bestimmte Elektrolytkonzentration eingestellt. Die elektrolytische Abscheidung ist nach 2 Stunden bei einer Stromstärke von 400 mA quantitativ.

Die Messung erfolgt dann mit einem α -Spektrometer, wobei das Auflösungsvermögen des Detektors besser sein muß als 50 keV, um eine Unterscheidung der verschiedenen α -Energien zu ermöglichen.

4. Erfahrungen bei der Inkorporationsüberwachung

Eine Inkorporationsüberwachung wird seit dem Jahre 1965 im KfK regelmäßig und aus besonderem Anlaß durchgeführt.

Die Zahl der zu diesem Zweck ausgeführten Pu-Analysen in Urin- und Stuhlproben hat sich seit dieser Zeit von 50 auf 1860 Analysen im Jahre 1981 erhöht.

Dabei wurden 80 % der Analysen zur regelmäßigen Überwachung einer Inkorporation bei 1250 Personen und 20 % aufgrund eines Verdachtes einer Inkorporation bei 45 Personen ausgeführt.

Es wurde nur bei 3 Personen eine Inkorporation festgestellt, die jedoch unterhalb der Hälfte der Grenzwerte der Jahres-Aktivitätszufuhr /4/ lagen.

In allen anderen Fällen war die Inkorporation kleiner als 5 % dieser Grenzwerte /14/.

Das beschriebene Nachweisverfahren wird zur Qualitätssicherung einer ständigen Kontrolle unterzogen.

Dazu gehören die Überprüfung des Nulleffekts der Meßanordnung, seiner Zählwirksamkeit und der Bestimmung der chemischen Ausbeute der Einzelanalysen. Der Zählwirkungsgrad liegt zwischen 30 und 35 % für Halbleiterdetektoren mit einer Fläche von 300 mm². Die chemische Ausbeute beträgt 70 ± 15 % und der Nulleffekt der Meßanordnung liegt für den Energiebereich von 4,0 bis 6,0 MeV bei 10 bis 30 Imp/100 000 sec. Damit ist eine Nachweisgrenze von 1,85 mBq/Probe (0,05 pCi/Probe) zu erreichen.

5. Literatur

- / 1/ B.A.J.Lister
Health Physics Aspect of Plutonium Handling
AERE-L 151 (1964)
- / 2/ Recommendations of the International Commission on Radiation
Protection
ICRP Publ.2 (1959)
Report of Committee II on Permissible Dose for Internal Radiation
- / 3/ W.H.Langham et.al.
Distribution and Excretion of Plutonium Administered Intra-
venously to Man
Health Physics Vol.38(June) 1031-1060 (1980)
- / 4/ Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende
Strahlen (Strahlenschutzverordnung - StrlSchV) vom 13.10.1976
Bundesgesetzblatt Teil 1 (1976) Nr.125, S. 2905-2995 und
Bundesgesetzblatt Teil 1 (1977) Nr.6, S. 184-195
- / 5/ Task Group (Comm.II)
Deposition and retention models for internal dosimetry of
the human respiratory tract
Health Physics 12(66)173-207

- / 6/ Limits for Intakes of Radionuclides by Workers
ICRP-Publ.30, Annals of the ICRP Vol.2 No.3/4, 1979, 1-116
Vol.4 No.3/4, 1980, 1-71
Vol.6 No.2/3, 1981, 1-124
Vol.3 No.1-4, 1979, 1-555
Vol.5 No.1-6, 1981, 1-751
Vol.7 No.1-3, 1982, 1-440
Vol.8 No.1-3, 1982, 1-948
Vol.8 No.4, 1982, 1-73

- / 7/ Richtlinie des Rates vom 15.Juli 1980 zur Änderung der Richtlinien,
mit denen die Grundnormen für den Gesundheitsschutz der Bevölkerung
gegen die Gefahren ionisierender Strahlung festgelegt werden
Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften 80/836/Euratom,
23.Jahrgang, 17.Sept.1980, Nr. L 2461/1-72

- / 8/ H.Schieferdecker, D.Beyer, B.Glöbel, E.Günther, K.Henrichs,
V.Volf, E.Werner
Biokinetisches Verhalten von radioaktiven Stoffen bei Inkorporation.
Loseblattsammlung Arbeitskreis Inkorporationsüberwachung (AKI) des
Fachverbands für Strahlenschutz e.V.
FS-82-22-AKI (1982)

- / 9/ F.E.Butler
Rapid Bioassay Methods for Plutonium, Neptunium, and Uranium
Health Physics 15 (1968) 19-24

- /10/ L.Widua, K.Geisert, H.Schieferdecker
Radiochemische Bestimmung vom Am, Cm und Cf im pCi-Bereich in
Urin, Blut und Stuhl
KfK-Ext.23/76-1 (1976)

- /11/ O.C.Wick (Ed.)
Plutonium Handbook Vol.1
Gordon and Breach, New York (1967)

- /12/ R.A.Schneider
Analytical Extraction of Np Using Tri-iso-octylamine and
Thenoyltrifluoroacetone
Analyt.Chemistry 34 (62) 522-525

- /13/ D.E.Horner, C.F.Coleman
Pu-extraction from nitrate and sulfate solutions by amines and
organophosphorus compounds
ONRL-3051 (1961) 64 p

- /14/ H.Schieferdecker, H.R.Doerfel
Ergebnisse der Inkorporationsüberwachung in den Jahren 1979 bis 1981
KfK (in Vorbereitung)

	MZKB μCi	JAZ		ALI				abgeleiteter Grenzwert*			
		Bq/a	μCi/a	Klasse W		Klasse Y		Urin		Stuhl	
				Bq/a	μCi/a	Bq/a	μCi/a	Bq/d	pCi/d	Bq/d	pCi/d
Np-237	0,06	$3,7 \cdot 10^2$	0,01	$2 \cdot 10^2$	0,010	-	-	22	0,8	150	5
Pu-239	0,04	$1,6 \cdot 10^2$	0,004	$2 \cdot 10^2$	0,0054	$5 \cdot 10^2$	0,014	15	0,5	150	5
Am-241	0,05	$5,5 \cdot 10^2$	0,015	$2 \cdot 10^2$	0,0054	-	-	19	0,6	150	5
Cm-244	0,10	$8,5 \cdot 10^2$	0,02	$4 \cdot 10^2$	0,018	-	-	38	1,2	150	5
Cf-252	0,01	$6,0 \cdot 10^2$	0,016	$1 \cdot 10^3$	0,0027	$1 \cdot 10^3$	0,0027	4	0,1	150	5

*gültig für die Inkorporationsüberwachung 1 - 10 Tage nach Zufuhr (entsprechend 1/20 der JAZ-Werte)

Tabelle 1: Zusammenstellung verschiedener Grenzwerte bei der Inkorporationsüberwachung (MZKB = max. zugelassene Körperbelastung, JAZ = Grenzwert der Jahresaktivitätskonzentration, ALI = annual limit of intake, Klasse W + Y = Klassifizierung von Verbindungen entsprechend ihres Lungenretentionsverhaltens)

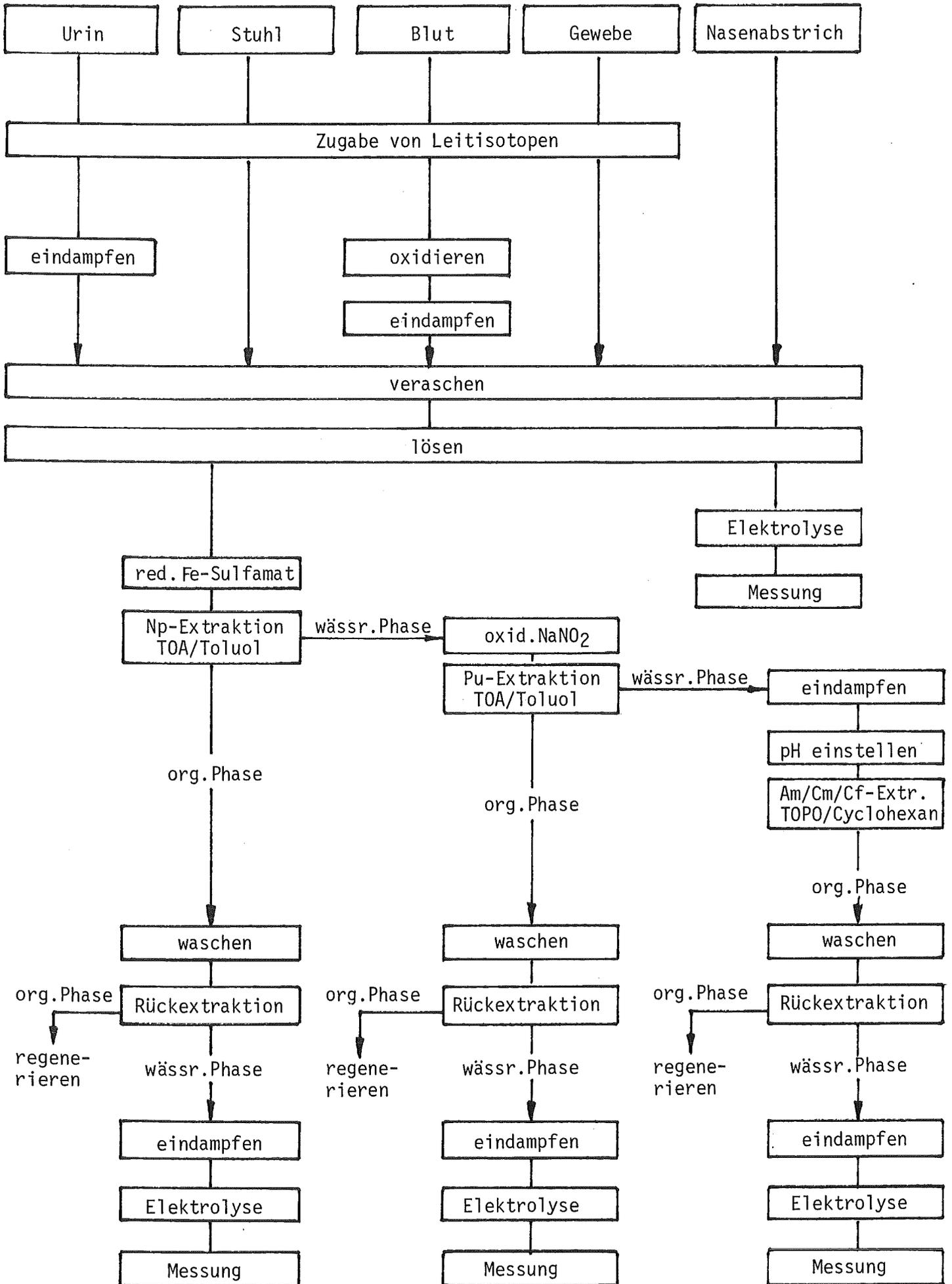


Abb.1 : Ablaufschema des Trennungsgangs

Arbeitsablauf: Np-Nachweis

1. Den 24-h-Urin in einer Quarzschale mit einigen ml Octylalkohol und 50 ml HNO_3 (konz.) versetzen und langsam zur Trockne eindampfen.
2. Rückstand bei 480 °C ca. 1 Stunde lang glühen.
3. Rückstand in 130 ml HNO_3 (4M) lösen, Schale mit einem Uhrglas abdecken, kurz aufkochen und 10 Minuten bei ca. 80 - 90 °C halten.
4. Auf Zimmertemperatur abkühlen lassen.
5. Die Lösung in einem 250-ml-Schütteltrichter überführen, Schale mit 50 ml HNO_3 (4M) nachspülen.
6. Reduktion mit 1 ml Eisensulfamat (2M) 2 bis 3 Minuten stehen lassen.
7. 50 ml TOA (10%-ig in Toluol) dazugeben, 5 Minuten schütteln.
8. Phasen absitzen lassen.
9. Phasen trennen, wässrige Phase verwerfen.
10. 2 mal mit 50 ml HNO_3 (4M) waschen, je ca. 1 Minute schütteln, absitzen lassen. Waschwasser jeweils verwerfen.
11. Mit 40 ml H_2SO_4 (0.2M) rückextrahieren, 5 Minuten schütteln.
12. Absitzen lassen, Phasen trennen und organische Phase zur Regeneration sammeln.
13. Die anorganischen Schwefelsäure-Phase mit Di-iso-propyläther kurz schütteln.
14. Absitzen lassen, wässrige Phase abtrennen und bis zur Trockne eindampfen.
15. Mit 1 ml HNO_3 versetzen und erneut zur Trockne eindampfen.
16. 0.3 ml H_2SO_4 (konz.) zugeben, erhitzen bis zur Bildung von SO_3 -Nebeln, abkühlen lassen.
17. Portionsweise mit insgesamt 5.0 ml destilliertem Wasser in eine vorbereitete Elektrolysezelle überführen.
18. Unter Verwendung von Methylrot als Indikator pH-Wert mit einigen Tropfen NH_4OH (konz.) auf Farbumschlag von rot nach gelb, anschließend mit H_2SO_4 (1.5M) auf Farbumschlag rot einstellen.
19. Elektrolyse auf Edelstahlplättchen 25 mm \varnothing kathodisch 2 Stunden bei 400 mA.
20. 2 ml NH_4OH (konz.) zugeben, Zelle entleeren, Strom abschalten.
21. Messen der α -Aktivität 500 bis 1000 Minuten und Berechnung der Aktivität durch α -Spektrometrie.

Arbeitsablauf: Pu-Nachweis

1. Den 24-h-Urin in einer Quarzschale mit einer bekannten Menge Pu-236, einigen ml Octylalkohol und 50 ml HNO_3 (konz.) versetzen und langsam zur Trockne eindampfen.
2. Rückstand bei 480 °C ca. 1 Stunde lang glühen.
3. Rückstand in 130 ml HNO_3 (4M) lösen, Schale mit einem Uhrglas abdecken, kurz aufkochen und 10 Minuten bei ca. 80 - 90 °C halten.
4. Auf Zimmertemperatur abkühlen lassen.
5. Die Lösung in einen 250-ml-Schütteltrichter überführen, Schale mit 50 ml HNO_3 (4M) nachspülen.
6. 2 ml NaNO_2 -Lösung (5M = ca. 35 g/100 ml) zugeben, 2 bis 3 Minuten stehen lassen.
7. 50 ml TOA (10%-ig in Toluol) dazugeben, 5 Minuten schütteln.
8. Phasen absitzen lassen.
9. Phasen trennen, wässrige Phase verwerfen.
10. 2 mal mit 50 ml HNO_3 (4M) waschen, je ca. 1 Minute schütteln, absitzen lassen, Waschwasser jeweils verwerfen.
11. Mit 40 ml H_2SO_4 (0.2M) rückextrahieren, 5 Minuten schütteln.
12. Absitzen lassen, Phasen trennen und organische Phase zur Regeneration sammeln.
13. Die anorganische Schwefelsäure-Phase mit Di-iso-propyläther kurz schütteln.
14. Absitzen lassen, wässrige Phase abtrennen und bis zur Trockne eindampfen.
15. Mit 1 ml HNO_3 versetzen und erneut zur Trockne eindampfen.
16. 0.3 ml H_2SO_4 (konz.) zugeben, erhitzen bis zur Bildung von SO_3 -Nebeln, abkühlen lassen.
17. Portionsweise mit insgesamt 5.0 ml destilliertem Wasser in eine vorbereitete Elektrolysezelle überführen.
18. Unter Verwendung von Methylrot als Indikator pH-Wert mit einigen Tropfen NH_4OH (konz.) auf Farbumschlag von rot nach gelb, anschließend mit H_2SO_4 (1.5M) auf Farbumschlag rot einstellen.
19. Elektrolyse auf Edelstahlplättchen 25 mm \varnothing kathodisch 2 Stunden bei 400 mA.
20. 2 ml NH_4OH (konz.) zugeben, Zelle entleeren, Strom abschalten.
21. Messen der α -Aktivität 500 bis 1000 Minuten und Berechnung der Aktivität durch α -Spektrometrie.

Arbeitsablauf: Am-, Cm-, Cf-Nachweis

1. Den 24-h-Urin in einer Quarzschale mit einer bekannten Menge des Leit-isotops und einigen ml Octylalkohol und 50 ml HNO₃(konz.) versetzen und langsam bis zur Trockne eindampfen.
2. Rückstand bei 480 °C ca. 1 Stunde lang glühen.
3. Rückstand in 130 ml HNO₃(2M) lösen, Schale mit einem Uhrglas abdecken, kurz aufkochen und 10 Minuten bei ca. 80 bis 90 °C halten.
4. Auf Zimmertemperatur abkühlen lassen.
5. pH-Wert von 1 mit NH₄OH einstellen (pH-Meter, Temperatur beachten).
6. Die Lösung in einem 250-ml-Schütteltrichter überführen, Schale mit 50 ml HNO₃(0,1M) nachspülen.
7. 50 ml TOPO (10%-ig in Cyclohexan) dazugeben, 5 Minuten schütteln.
8. Phasen absitzen lassen.
9. Phasen trennen, wässrige Phase verwerfen.
10. 3 mal mit 50 ml HNO₃(0,1M) waschen, je ca. 1 Minute schütteln, absitzen lassen, Waschwasser jeweils verwerfen.
11. Mit 40 ml HCl(8M) rückextrahieren, 5 Minuten schütteln.
12. Absitzen lassen, Phasen trennen und organische Phase zur Regeneration sammeln.
13. Die anorganische Salzsäure-Phase mit Di-iso-propyläther kurz schütteln.
14. Absitzen lassen, wässrige Phase abtrennen und bis zur Trockne eindampfen.
15. Mit 1 ml HNO₃ versetzen und erneut zur Trockne eindampfen.
16. 0,3 ml H₂SO₄(konz.) zugeben, erhitzen bis zur Bildung von SO₃-Nebeln, abkühlen lassen.
17. Portionsweise mit insgesamt 5.0 ml destilliertem Wasser in eine vorbereitete Elektrolysezelle überführen.
18. Unter Verwendung von Methylrot als Indikator pH-Wert mit einigen Tropfen NH₄OH(konz.) auf Farbumschlag von rot nach gelb, anschließend mit H₂SO₄(1.5M) auf Farbumschlag rot einstellen.
19. Elektrolyse auf Edelstahlplättchen 25 mm Ø kathodisch 2 Stunden bei 400 mA.
20. 2 ml NH₄OH(konz.) zugeben, Zelle entleeren, Strom abschalten.
21. Messen der α-Aktivität 500 bis 1000 Minuten und Berechnung der Aktivität durch α-Spektrometrie.

Gemeinsamer Trennungsgang Np, Pu, Am, Cm, Cf

1. Den 24-h-Urin in einer Quarzschale mit einigen ml Octylalkohol und 50 ml HNO_3 (konz.) versetzen und langsam zur Trockne eindampfen.
2. Rückstand bei 480 °C ca. 1 Stunde lang glühen.
3. Rückstand in 130 ml HNO_3 (4M) lösen, Schale mit einem Uhrglas abdecken, kurz aufkochen und 10 Minuten bei ca. 80 - 90 °C halten.
4. Auf Zimmertemperatur abkühlen lassen.
5. Die Lösung in einem 250-ml-Schütteltrichter überführen, Schale mit 50 ml HNO_3 (4M) nachspülen.
6. Reduktion mit 1 ml Eisensulfamat (2M), 2 bis 3 Minuten stehen lassen.
7. 50 ml TOA (10%-ig in Toluol) dazugeben, 5 Minuten schütteln (Np-Extraktion).
8. Phasen absitzen lassen.
9. Phasen trennen.
10. Organische Phase - Weiterverarbeitung siehe Punkt 10. Np-Arbeitsablauf.
11. Zu der wässrigen Phase 2 ml NaNO_2 -Lösung (5M = ca. 35 g/100 ml) zugeben, 2 bis 3 Minuten stehen lassen.
12. 50 ml TOA (10%-ig in Toluol) dazugeben, 5 Minuten schütteln (Pu-Extraktion).
13. Phasen absitzen lassen; trennen.
14. Organische Phase - Weiterverarbeitung siehe Punkt 10. Pu-Arbeitsablauf.
15. Wässrige Phase (enthält noch Am, Cm, Cf) eindampfen.
16. Weiterverarbeitung siehe Punkt 5. Am-, Cm-, Cf-Arbeitsablauf.