

DIN ISO 18589-4

ICS 13.080.99; 17.240

**Ermittlung der Radioaktivität in der Umwelt –
Erdboden –****Teil 4: Messung von Plutoniumisotopen (Plutonium-238 und
Plutonium-239 + 240) durch Alphaspektrometrie (ISO 18589-4:2009)**

Measurement of radioactivity in the environment –

Soil –

Part 4: Measurement of plutonium isotopes (plutonium 238 and plutonium 239 + 240) by
alpha spectrometry (ISO 18589-4:2009)

Mesurage de la radioactivité dans l'environnement –

Sol –

Partie 4: Mesurage des isotopes du plutonium (plutonium 238 et plutonium 239 + 240) par
spectrométrie alpha (ISO 18589-4:2009)

Gesamtumfang 25 Seiten

DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE
Normenausschuss Radiologie (NAR) im DIN

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort.....	3
1 Anwendungsbereich.....	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe und Formelzeichen.....	5
4 Prinzip.....	6
5 Chemische Reagenzien und Hilfsmittel.....	6
6 Verfahren	6
6.1 Aufschluss des Plutoniums.....	6
6.2 Chemische Trennung	7
6.3 Vorbereitung der zu messenden Quelle.....	7
6.3.1 Elektrodeposition	7
6.3.2 Mitfällung	7
6.4 Untergrundbestimmung	7
6.5 Messung	7
7 Angabe der Ergebnisse	7
7.1 Berechnung der Aktivität je Masseneinheit	7
7.2 Standardmessunsicherheit.....	8
7.3 Erkennungsgrenze	9
7.4 Nachweisgrenze	9
7.5 Vertrauensgrenzen	9
8 Prüfbericht	10
Anhang A (informativ) Aufschluss des Plutoniums.....	11
Anhang B (informativ) Chemische Trennung des Plutoniums durch Flüssig-flüssig-Extraktion	15
Anhang C (informativ) Chemische Trennung des Plutoniums durch Anionenaustauschchromatografie	17
Anhang D (informativ) Chemische Trennung des Plutoniums durch Extraktionschromatografie	19
Anhang E (informativ) Herstellen der Quelle durch elektrolytische Abscheidung	21
Anhang F (informativ) Herstellung der Quelle durch Mitfällung.....	24
Literaturhinweise.....	25
Bild E.1 – Schemazeichnung einer Elektrolysezelle.....	23

Nationales Vorwort

Vorausgegangener Norm-Entwurf: E DIN ISO 18589-4:2007-09.

Für diese Norm ist das nationale Arbeitsgremium GUK 967.2 „Aktivitätsmessgeräte für den Strahlenschutz“ der DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik im DIN und VDE (www.dke.de), Gemeinschaftsgremium mit dem Normenausschuss Radiologie (NAR) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., zuständig. Für die weitere Detailbehandlung der Themen zur Umweltüberwachung hat das GUK den Arbeitskreis GAK 967.2.2 „Umweltmessungen“ eingesetzt.

Das internationale Dokument wurde vom SC 2 „Radiation protection“ des TC 85 „Nuclear energy“ der Internationalen Normungsorganisation (ISO) erarbeitet und den nationalen Komitees zur Stellungnahme vorgelegt.

In der Normenreihe DIN ISO 18589 „Ermittlung der Radioaktivität in der Umwelt – Erdboden“ sind derzeit folgende Teile vorgesehen:

- DIN ISO 18589-1, *Teil 1: Allgemeiner Leitfaden und Begriffe.*
- DIN ISO 18589-2, *Teil 2: Leitlinie für die Auswahl der Probenahmestrategie, Probenahme und Vorbehandlung der Proben.*
- DIN ISO 18589-3, *Teil 3: Messung von Gammastrahlung emittierenden Radionukliden.*
- DIN ISO 18589-4, *Teil 4: Messung von Plutoniumisotopen (Plutonium-238 und Plutonium-239 + 240) durch Alphaspektrometrie.*
- DIN ISO 18589-5, *Teil 5: Messung von Strontium-90.*
- DIN ISO 18589-6, *Teil 6: Messung der Alpha- und Beta-Gesamtaktivitäten.*

Nationaler Anhang NA (informativ)

Zusammenhang mit Europäischen und Internationalen Normen

Für den Fall einer undatierten Verweisung im normativen Text (Verweisung auf eine Norm ohne Angabe des Ausgabedatums und ohne Hinweis auf eine Abschnitsnummer, eine Tabelle, ein Bild usw.) bezieht sich die Verweisung auf die jeweils neueste gültige Ausgabe der in Bezug genommenen Norm.

Für den Fall einer datierten Verweisung im normativen Text bezieht sich die Verweisung immer auf die in Bezug genommene Ausgabe der Norm.

Eine Information über den Zusammenhang der zitierten Normen mit den entsprechenden Deutschen Normen ist in Tabelle NA.1 wiedergegeben.

Tabelle NA.1

Europäische Norm	Internationale Norm	Deutsche Norm	Klassifikation im VDE-Vorschriftenwerk
–	ISO 31-9:1992 + A1:1998	–	–
–	ISO 11074:2005	E DIN ISO 11074:2006-06	–
–	ISO 11929:2010	DIN ISO 11929 in Vorbereitung; zurzeit Norm-Entwurf	–
EN ISO/IEC 17025:2005	ISO/IEC 17025:2005	DIN EN ISO/IEC 17025:2005-05	–
–	ISO 18589-1:2005	DIN ISO 18589-1:2009-02	–
–	ISO 18589-2:2007	DIN ISO 18589-2:2009-02	–
ENV 13005:1999 –	ISO/IEC Guide 98-3 = GUM:1995 IEC/TR 62461:2006	DIN V ENV 13005:1999-06 Für Strahlenschutz siehe auch DIN VDE 0493 Bbl 2 (VDE 0493 Bbl 2):2007-06	– VDE 0493 Bbl 2

Nationaler Anhang NB (informativ)

Literaturhinweise

DIN V ENV 13005:1999-06, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen; Deutsche Fassung ENV 13005:1999*

DIN EN ISO/IEC 17025:2005-05, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2005*

E DIN ISO 11074:2006-06, *Bodenbeschaffenheit – Wörterbuch (ISO/FDIS 11074:2005)*

E DIN ISO 11929:2008-06, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Vertrauensbereichs) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (ISO/DIS 11929:2008)*

DIN ISO 18589-1:2009-02, *Ermittlung der Radioaktivität in der Umwelt – Erdboden – Teil 1: Allgemeiner Leitfaden und Begriffe (ISO 18589-1:2005)*

DIN ISO 18589-2:2009-02, *Ermittlung der Radioaktivität in der Umwelt – Erdboden – Teil 2: Leitlinie für die Auswahl von Probenahmestrategie, Probenahme und Vorbehandlung der Proben (ISO 18589-2:2007)*

DIN VDE 0493 Beiblatt 2 (VDE 0493 Beiblatt 2):2007-06, *Strahlenschutz-Messgeräte – Bestimmung der Unsicherheit beim Messen (IEC/TR 62461:2006)*

Ermittlung der Radioaktivität in der Umwelt – Erdboden – Teil 4: Messung von Plutoniumisotopen (Plutonium-238 und Plutonium- 239 + 240) durch Alphaspektrometrie

1 Anwendungsbereich

In dieser Norm wird ein Verfahren für die Messung der Plutoniumisotope ^{238}Pu und $^{239+240}\text{Pu}$ im Erdboden durch Alphaspektrometrie nach Anwendung chemischer Trenntechniken beschrieben. Dieses Verfahren kann für jede Art von Umweltstudien oder zur Umweltüberwachung angewendet werden. Es kann außerdem für Messungen sehr geringer Aktivitätspegel genutzt werden, die eine oder zwei Größenordnungen niedriger sind als die Alphaemissionspegel von natürlichen Radionukliden.

Die erforderliche Masse der Prüfmenge hängt von der angenommenen Aktivität der Probe und der gewünschten Nachweisgrenze ab. In der Praxis können Prüfproben von 0,1 g bis 100 g verwendet werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 31-9, *Quantities and units – Part 9: Atomic and nuclear physics*

ISO 11074, *Soil quality – Vocabulary*

ISO/IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*

ISO 18589-1, *Measurement of radioactivity in the environment – Soil – Part 1: General guide and definitions*

ISO 18589-2, *Measurement of radioactivity in the environment – Soil – Part 2: Sampling strategy, sampling and pre-treatment of samples*

3 Begriffe und Formelzeichen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe und Formelzeichen nach ISO 18589-1, ISO 11074 und ISO 31-9.

In dieser Norm werden die folgenden Formelzeichen verwendet:

m	Masse der Prüfmenge, in Kilogramm;
a	Aktivität je Masseneinheit, in Becquerel je Kilogramm;
A	Aktivität des zugefügten Tracers, in Becquerel;
t_g	Probenzähldauer, in Sekunden;
t_0	Untergrundzähldauer, in Sekunden;
r_g, r_{gt}	Gesamtzählrate je Sekunde des gemessenen Plutoniums bzw. des Tracers;
r_0, r_{0t}	Untergrundzählrate je Sekunde des gemessenen Plutoniums bzw. des Tracers;
R	Gesamtausbeute;
$u(a)$	Standardunsicherheit in Bezug auf das Messergebnis, in Becquerel je Kilogramm;
U	erweiterte Unsicherheit, errechnet nach $U = k \cdot u(a)$ mit $k = 1, 2, \dots$, in Becquerel je Kilogramm;
a^*	Erkennungsgrenze, in Becquerel je Kilogramm;

$a^{\#}$ Nachweisgrenze, in Becquerel je Kilogramm;

$a^{\triangleleft}, a^{\triangleright}$ untere und obere Grenze des Vertrauensintervalls, in Becquerel je Kilogramm.

4 Prinzip

Das Plutonium wird als dünne Quelle für die alphaspektrometrische Messung mit einer Gitterionisationskammer oder einem Halbleiterdetektor abgeschieden. Die Quellen werden üblicherweise durch elektrolytische Abscheidung oder Mitfällung nach einer chemischen Trennung und Reinigung der in der Prüfmenge enthaltenen Plutoniumisotope hergestellt [1], [2], [3], [4]. Direkte Abscheidungsverfahren, wie beispielsweise das Elektro spray-Verfahren, können ebenfalls verwendet werden.

Die Anwendung selektiver chemischer Trenn- und Reinigungsverfahren ist nötig, um Störungen durch natürliche oder künstliche Alphastrahler, die oft in höheren Mengen als die Plutoniumisotope auftreten können, und durch stabile Elemente in der Probe zu vermeiden.

Diese Verfahren ermöglichen es, die Hauptursachen für Störungen zu beseitigen, einschließlich

- den Salzgehalt der Auslauglösungen, insbesondere hydrolysierbare Elemente, um möglichst dünne Quellen zu erzeugen,
- weitere Alphateilchen emittierende Radionuklide wie ^{241}Am und Thoriumisotope, deren Emissionen sich mit denen der Plutoniumisotope überlagern können.

Die Gesamtausbeute jeder Analyse (Ergebnis der chemischen Trennung, Quellenpräparation und Messung) wird ermittelt, indem eine Aktivitätsnormallösung von ^{236}Pu oder ^{242}Pu als Tracer hinzugegeben wird. Zu Beginn des radiochemischen Verfahrens muss ein Redoxzyklus durchgeführt werden, in dem der Tracer und die zu messenden Plutoniumisotope auf dieselbe Oxidationsstufe eingestellt werden, um bei allen ein identisches chemisches Verhalten zu erzielen.

5 Chemische Reagenzien und Hilfsmittel

Die chemischen Reagenzien und Hilfsmittel werden in Anhang A für die Probenvorbereitung, in den Anhängen B, C und D für die chemische Behandlung und in den Anhängen E und F für die Herstellung der Quelle beschrieben.

Alle für die Durchführung dieses Verfahrens benötigten chemischen Reagenzien müssen von analysereiner Qualität sein.

6 Verfahren

6.1 Aufschluss des Plutoniums

Je nach Ursprung der Bodenprüfmenge wird eines der folgenden Verfahren angewendet, um das in der Prüfmenge enthaltene Plutonium aufzuschließen und zu lösen. Plutonium, das auf Bodenpartikeln aus wässrigen Lösungen absorbiert oder durch globalen Fallout direkt abgelagert wurde, kann durch direkte Säurebehandlung gelöst werden. Durch Tiere oder Pflanzen metabolisiertes Plutonium bildet im Erdboden organische Komplexe. Dieses Plutonium wird durch Zerstörung der organischen Substanz durch Veraschung der Erdproben bei 500 °C bis 600 °C aufgeschlossen. In einigen Fällen kann das Plutonium bei der Erhitzung sehr beständige Verbindungen bilden, die eine Behandlung mit Flusssäure oder durch Aufschmelzen erfordern, um das Plutonium in eine lösliche Form zu bringen [4].

Im Anhang A werden zwei Methoden für den Aufschluss von Plutonium im Erdboden beschrieben.

Der Tracer wird zu Beginn dieses Verfahrensschritts zugefügt. Die Aufschlusszeit ist möglichst lange, normalerweise bis zu einem Tag, zu wählen, damit sich das Redoxgleichgewicht zwischen den Plutoniumisotopen einstellen kann.

6.2 Chemische Trennung

Für die chemische Trennung von Plutonium gibt es drei häufig angewendete Techniken: Flüssig-flüssig-Extraktion, Ionenaustauschchromatografie und Extraktionschromatografie. In den Anhängen B bis D ist ein Verfahren jeder Technik beschrieben: Flüssig-flüssig-Extraktion [5], Anionenaustauschchromatografie [6] oder Extraktionschromatografie [7], [8].

6.3 Vorbereitung der zu messenden Quelle

Die Quelle kann durch Elektrodeposition auf einer Edelstahlscheibe oder durch Mitfällung hergestellt werden.

6.3.1 Elektrodeposition

Die Elektrodeposition wird nach der chemischen Trennung des Plutoniums von anderen störenden Elementen durchgeführt. Sie ermöglicht die elektrochemische Ablagerung der Radionuklide auf der Edelstahlscheibe in einer ultradünnen Schicht [9], [10]. Die im Anhang E beschriebene Methode gilt für die drei in den Anhängen B, C und D beschriebenen chemischen Trennverfahren.

ANMERKUNG Die Elektrodeposition ist kein selektives Verfahren, da alle Metallkationen, die zur Bildung unlöslicher Hydroxide neigen, gleichzeitig mit dem Plutonium abgelagert werden können.

6.3.2 Mitfällung

Die Mitfällung mit schwerlöslichen Fluoriden kann nach der chemischen Trennung des Plutoniums von anderen störenden Elementen vorgenommen werden. Sie ermöglicht die Ausfällung des Radionuklids bzw. der Radionuklide in Form einer dünnen Schicht auf einem Filter. Die im Anhang F beschriebene Methode kann bei den drei in den Anhängen B bis D beschriebenen chemischen Trennverfahren angewendet werden.

6.4 Untergrundbestimmung

Der radiochemische Untergrund wird mit einer für das gewählte Verfahren vorbereiteten Blindprobe bestimmt, wobei mit einer Pu-freien Prüfmenge (oder direkt mit destilliertem Wasser) zu beginnen ist.

6.5 Messung

Die Aktivität des Plutoniums je Masseneinheit wird durch Zählen der aus der Probenquelle emittierten Alphateilchen über einen angemessenen Zeitraum ermittelt. Für die Messung der Proben-, Untergrund- und Kalibrierquelle sollten die gleichen Bedingungen benutzt werden.

Die benötigte Messdauer hängt von der Proben- und der Untergrundzählrate sowie von den geforderten Nachweis- und Erkennungsgrenzen ab.

Die Spektren sollten darauf überprüft werden, dass eine gute Peaktrennung gegeben ist und keine Störpeaks vorliegen.

7 Angabe der Ergebnisse

7.1 Berechnung der Aktivität je Masseneinheit

Die Aktivitäten der in der Probe enthaltenen Plutoniumisotope werden durch Integration der erfassten Impulszahlen in den entsprechenden Peaks des Tracers, ^{238}Pu bzw. $^{239+240}\text{Pu}$ im Alphaemissionsspektrum der Probe berechnet. Die Ergebnisse dieser Integrationen, dividiert durch die Zähldauer, ergeben die Gesamtzählraten r_{gt} und r_{g} für den Tracer bzw. für die Plutoniumisotope.

r_{gt} und r_{g} werden entsprechend dem Untergrundbeitrag und ggf. dem Tailingbeitrag der höherenergetischen Peaks, der von den Kenngrößen des Detektors abhängt, korrigiert.

Untergrundzählraten werden aus dem Alphaemissionsspektrum einer Blindprobe und Integration der Impulse in dem interessierenden Bereich (ROI), in dem die Peaks des Probenspektrums auftreten, errechnet. Die Ergebnisse dieser Integrationen, dividiert durch die Zähldauer, ergeben die Untergrundzählraten r_{0t} und r_0 für den Tracer bzw. für die Plutoniumisotope.

ANMERKUNG Die Blindprobe wird durch Anwendung des im Labor benutzten Verfahrens ohne Boden und mit oder ohne Tracer hergestellt und gemessen.

Die Aktivität je Masseneinheit a eines Plutoniumisotops wird mit der folgenden Gleichung errechnet:

$$a = (r_g - r_0) / (m \cdot R) = (r_g - r_0) \cdot w \quad (1)$$

mit $w = \frac{1}{m \cdot R}$

Die Gesamtausbeute R wird aus der Aktivität A des zugefügten Tracers und der Nettozählrate im zugehörigen Peak bestimmt:

$$R = (r_{gt} - r_{0t}) / A \quad (2)$$

Die Kenntnis der Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors für Alphateilchen erlaubt die Berechnung der chemischen Ausbeute. Dieser Wert ist ein wichtiges Kriterium für die Qualitätskontrolle.

7.2 Standardmessunsicherheit

Nach dem *Guide to the expression of uncertainty in measurement* (GUM) [13] wird die Standardmessunsicherheit von a mit folgender Gleichung berechnet:

$$u(a) = \sqrt{w^2 \cdot [u^2(r_g) + u^2(r_0)] + a^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w)} = \sqrt{w^2 \cdot (r_g/t_g + r_0/t_0) + a^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w)} \quad (3)$$

wobei die Messunsicherheit der Messzeit vernachlässigt wird.

Die relative Standardmessunsicherheit von w wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$u_{\text{rel}}^2(w) = u_{\text{rel}}^2(R) + u_{\text{rel}}^2(m) \quad (4)$$

Die relative Standardmessunsicherheit von R wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$u_{\text{rel}}^2(R) = u_{\text{rel}}^2(r_{gt} - r_{0t}) + u_{\text{rel}}^2(A) = (r_{gt}/t_g + r_{0t}/t_0) / (r_{gt} - r_{0t})^2 + u_{\text{rel}}^2(A) \quad (5)$$

$u_{\text{rel}}(A)$ beinhaltet alle Unsicherheitsbeiträge im Zusammenhang mit der Traceraktivität, d. h. der Aktivitätsnormallösung, der Herstellung der Tracerlösung und der Zugabe der Tracerlösung zur Probe.

Für die Berechnung der charakteristischen Grenzwerte nach ISO 11929 [12] benötigt man $\tilde{u}(\tilde{a})$, d. h. die Standardmessunsicherheit von a als Funktion ihres wahren Werts, errechnet mit folgender Gleichung:

$$\tilde{u}(\tilde{a}) = \sqrt{w^2 \cdot [(\tilde{a}/w + r_0)/t_g + r_0/t_0] + \tilde{a}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(w)} \quad (6)$$