

Grundlagen der Radiochemie

RAD-CHEM/GRUNDL

Bearbeiter:

A. Heckel

K. Vogl

H. Wershofen

Grundlagen der Radiochemie

1 Einleitung

In diesem Kapitel werden wesentliche Grundlagen der radiochemischen Abtrennung und Reinigung beschrieben, die vor der Herstellung von Messpräparaten zur Bestimmung der Aktivitäten von Alpha- oder Betastrahlern emittierenden Radionukliden durchgeführt werden müssen. Diese Verfahren können auch zur Herstellung von elementreinen Messpräparaten für die Gammaskopie verwendet werden.

Die bei der Überwachung der Aktivitätskonzentrationen oder spezifischen Aktivitäten radioaktiver Stoffe in der Umwelt interessierenden Alphastrahler sind die natürlichen Radionuklide aus den radioaktiven Zerfallsreihen von U-238 und Th-232, in geringerem Maße auch die von U-235 sowie und die künstlich erzeugten Isotope der Elemente Neptunium (Np-237), Plutonium (Pu-238, Pu-239, Pu-240), Americium (Am-241) und Curium (Cm-242, Cm-244). Die wichtigsten Betastrahler sind Tritium, Kohlenstoff-14, die Strontiumisotope Sr-89 und Sr-90 sowie dessen Tochternuklid Yttrium-90. Für die Emissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen sind auch die Radionuklide Phosphor-32, Schwefel-35, Eisen-55 und Nickel-63 relevant.

Da in Umweltproben die genannten Radionuklide meist nur in geringen Aktivitäten vorliegen, müssen die zu untersuchenden Radionuklide (Analyt) vor der Aktivitätsbestimmung aus der Probenmatrix abgetrennt und angereichert werden. Damit wird erreicht, dass die Radionuklide im Messpräparat möglichst rein vorliegen, um Störungen bei der Messung durch andere Radionuklide zu vermeiden. Dabei kann auch die spezifische Aktivität soweit erhöht werden, dass geforderte Nachweisgrenzen erreicht werden.

2 Probeentnahme

Grundsätzlich sollte die Probeentnahme so durchgeführt werden, dass die entnommene Probe für das beprobte Umweltmedium repräsentativ ist und die Probemenge bzw. die entnommenen Aktivitäten sowohl für die durchzuführenden Analysen – auch für Mehrfachbestimmungen – ausreichend sind.

Von den Proben werden im Allgemeinen für die Analyse Teilmengen (Aliquote) entnommen, deren Anzahl und Massen in einer Größenordnung liegen sollten, dass die Probe für das Umweltmedium repräsentativ ist. Dadurch muss einerseits gewährleistet sein, dass die Analyseergebnisse nicht aufgrund von Inhomogenitäten innerhalb der Probe verfälscht werden. In diesem Zusammenhang ist das mögliche Vorliegen von sog. „Heißen Teilchen“ (engl. „hot particles“) zu berücksichtigen. Andererseits ist darauf zu achten, dass der Analyseaufwand aufgrund einer großen Probenmasse nicht zu hoch wird. Eine Übersicht mit weiterführender Literatur zu diesem Problem findet sich in (1).

In manchen Fällen, z. B. bei Wässern oder leichtverderblichen Medien wie Milch, muss bereits bei der Probeentnahme ein stabilisierender oder konservierender Zusatz, z. B. Träger oder Säure, zugegeben werden.

3 Probenvorbehandlung

Umweltproben werden der Luft, Gewässern, Böden und Sedimenten, Vegetation oder Lebensmitteln entnommen. Die Radionuklide liegen dabei auf Schwebstofffiltern oder anderen Sammelmedien wie Aktivkohle oder Molekularsieb, in Wässern, Böden und Sedimenten oder in organischen Stoffen vor. Die Radionuklide selbst können als feste Stoffe, an organische Materialien gebunden, als Flüssigkeiten oder gasförmig vorkommen.

Je nach Probenmatrix oder zu bestimmenden Radionukliden kann eine Proben-
vorbehandlung vor der radiochemischen Abtrennung und Reinigung erforderlich
sein, z. B. durch folgende Methoden der Homogenisierung und Reduzierung:

- Homogenisieren:
 - Teilen;
 - Zerkleinern;
 - Mahlen;
 - Sieben.
- Reduzieren:
 - Eindampfen;
 - Trocknen bzw. Gefriertrocknen;
 - Veraschen (Pyrolyse);
 - Destillieren.

Einige dieser Verfahren, wie z. B. das Destillieren, können bereits physikalische
Abtrennmethoden sein.

Die Bestimmung des Probenvolumens, der Feuchte bzw. der Feuchtmasse oder der
Trockenmasse oder des Ascheanteils müssen ggf. unter Referenzbedingungen
erfolgen.

4 Separation der Radionuklide

Die Messanleitungen beschreiben im Detail alle für die Bestimmung der Aktivitäten relevanter Radionuklide in Proben notwendigen Arbeitsschritte. Daher sollen hier nur allgemeine Strategien und grundlegende Verfahren beschrieben werden. Einzelheiten zur Herstellung von Messpräparaten sind in den Messanleitungen direkt oder auch in Lehrbüchern der Radiochemie (2, 3, 4, 5, 6) zu finden. Der Einfluss des Blindwertes (engl. „blank“) auf den Nulleffekt ist zu berücksichtigen.

4.1 Radiochemische Abtrennung und Anreicherung

Da Alpha- oder Betastrahlung emittierende Radionuklide wegen der geringen Reichweite der Korpuskelstrahlung meist nicht direkt gemessen werden können, sind ihre Abtrennung von der Probenmatrix und die Herstellung von geeigneten Messpräparaten erforderlich.

Übliche Verfahren sind neben Veraschung und Destillation auch die Extraktion (engl. „leaching“) oder ein Aufschluss (engl. „dissolution“) eines ausreichend großen Probenaliquots. Ausreichend bedeutet dabei, dass die Masse so gewählt ist, dass unter Berücksichtigung der zu erwartenden spezifischen Aktivitäten in der Probe, der üblichen radiochemischen Ausbeute und der Nachweiswahrscheinlichkeiten der Messeinrichtung die im Messpräparat vorliegenden Aktivitäten mit einer vertretbaren Messdauer und ausreichender Messunsicherheit bestimmt werden können.

Nach einer Extraktion, einem Aufschluss oder einer Destillation liegen die Radionuklide oft in einer großvolumigen Lösung vor. Sie können dann z. B. durch eine Gruppenfällung oder Mitfällung, durch Ionenaustausch, Extraktionschromatographie oder auch durch Flüssig-Flüssig-Extraktion von einem großen Teil der störenden bzw. inaktiven Probenmatrix abgetrennt und angereichert werden.

Die in den Messanleitungen beschriebenen Verfahren und Parameter sind ggf. anzupassen, wenn die Messanleitung für Analysen mit anderen Anforderungen, z. B. veränderter Nachweisgrenze, eingesetzt werden soll.

4.2 Radiochemische Reinigung

Nach der Abtrennung von der Probenmatrix und einem Teil störender Radionuklide ist es im Allgemeinen noch nötig, die Analyte von weiteren Radionukliden, welche die Messung stören könnten, zu separieren. Dazu sind grundsätzlich alle gebräuchlichen Trennverfahren einsetzbar. Die Zuverlässigkeit dieser Trennverfahren bei der Analyse muss validiert sein, z. B. durch Ringvergleiche. Die Vorteile von neueren Verfahren, wie z. B. der Extraktionschromatographie, liegen in der Zeitersparnis, im geringeren Reagenzienverbrauch und der damit verbundenen Kostensenkung und Abfallvermeidung sowie in einer oftmals besseren radiochemischen Reinheit der Messpräparate. In günstigen Fällen hat der reduzierte Einsatz von Chemikalien einen positiven Einfluss auf die radiochemischen Blindwerte.

4.3 Radiochemische Ausbeute, Träger, Tracer

Bei allen radiochemischen Verfahren treten unvermeidbar Verluste der zu bestimmenden Radionuklide, z. B. durch Adsorption an den inneren Oberflächen der Glasgeräte, auf. Um diese Verluste zu minimieren, werden zu Beginn der radiochemischen Analyse geeignete Träger (engl. „carrier“) zugesetzt. Ideale Träger sind nicht-radioaktiv, aber genau bekannte Mengen der Elemente der Analyte. Falls diese nicht zur Verfügung stehen, sollte ein chemisch möglichst ähnliches inaktives Element eingesetzt werden.

Während es die Aufgabe des Trägers ist, den Analyten möglichst quantitativ bis in das Messpräparat zu tragen, dient der Tracer (engl. für „Ablaufverfolger“ oder „Indikator“; in der Literatur auch als „spike“ bezeichnet) zur Bestimmung der chemischen Ausbeute, indem die im Messpräparat enthaltene Aktivität des Tracers gemessen wird. Unabdingbare Voraussetzung dafür ist, dass sich der Tracer im Trennungsgang genau so verhält wie der Analyt. Deshalb sollten als Tracer möglichst „isotope“ Tracer verwendet werden, z. B. Am-243 als Tracer bei der Aktivitätsbestimmung von Am-241. Der Tracer muss zu Beginn der radiochemischen Analyse, falls möglich bereits bei der Probenvorbehandlung, zugesetzt werden. Es muss darauf geachtet werden, dass der Tracer in der gleichen chemischen Form wie der Analyt vorliegt bzw. in diese gebracht werden kann. Das ist besonders wichtig z. B. bei Plutonium, Uran, Neptunium oder Curium, die in verschiedenen Oxidationsstufen nebeneinander vorliegen können. Nur wenn Tracer, Träger und Analyt schon im ersten Schritt der radiochemischen Analyse einer Angleichung der Oxidationsstufen unterzogen werden, ist der Wert der aus der im Messpräparat ermittelten Aktivität des Tracers bestimmte chemische Ausbeute richtig. Steht kein geeignetes Radionuklid als Tracer zur Verfügung, kann auch ein Träger zur Bestimmung der radiochemischen Ausbeute herangezogen werden. Die chemische Ausbeute kann u. a. über Gravimetrie, Titration, Atomabsorptionsspektrometrie, Röntgenfluoreszenzspektrometrie oder Massenspektrometrie erfolgen.

Bei alpha- und betaspektrometrischen Messungen ist zu beachten, dass sich die Linien des Tracers mit den Linien des Analyts möglichst nicht überlappen. Tracer können produktionsbedingt Verunreinigungen mit anderen Isotopen des gleichen Radioelementes enthalten, bzw. sich in der Tracerlösung Tochternuklide des Tracers gebildet haben. Wenn es sich dabei um Isotope handelt, deren Aktivitätskonzentrationen in den zu untersuchenden Umweltproben zu bestimmen sind, muss ihr Einfluss bei der Auswertung berücksichtigt werden. Muss der Tracer vor seinem Einsatz gereinigt werden, ist die Rückverfolgbarkeit (engl. „traceability“) der Aktivität bzw. der Aktivitätskonzentration aufrechtzuerhalten.

In den Kapiteln α -SPEKT/GRUNDL und β -MESS/GRUNDL werden geeignete Tracer vorgestellt und deren Vor- und Nachteile diskutiert.

5 Herstellung der Messpräparate

Die Herstellung der Messpräparate hängt von den zu bestimmenden Radionukliden sowie von der Art und Geometrie der Messpräparate und der verwendeten Messeinrichtungen ab. Generell ist jedoch immer darauf zu achten, dass bei der Herstellung von Messpräparaten keine zusätzlichen Verunreinigungen über Glasgeräte, Hilfsmittel und Waagen oder durch Querkontaminationen aus anderen in Bearbeitung befindlichen Proben eingeschleppt werden.

Zur Herstellung von Messpräparaten für Alphateilchen emittierende Radionuklide werden meistens die Elektrodeposition auf einer Edelstahlscheibe (engl. „electro plating“ oder „electro deposition“) durch elektrischen Strom oder die Mitfällung bzw. Mikro-Mitfällung der Radionuklide an einem inaktiven Niederschlag (engl. „coprecipitation“ oder „micro coprecipitation“) eingesetzt. Häufig handelt es sich dabei um einen feinkristallin fällbaren Niederschlag wie Cerfluorid oder Neodymfluorid auf einem Filter, der nach Waschung, Trocknung und ggf. Wägung auf einen geeigneten Präparathalter fixiert wird. Beide Verfahren liefern hinreichend massearme Quellen, wie sie für das Erreichen der notwendigen Energieauflösung der Alphaspektren notwendig sind. Eine weitere spezielle Methode ist die elektrochemische Abscheidung von Radionukliden an Metallen, z. B. Polonium an Silber.

Zur Messung von Betateilchen emittierenden Radionukliden werden sowohl feste Messpräparate eingesetzt, wenn die Messungen z. B. mit einem Proportionalzählrohr erfolgen, als auch flüssige Messpräparate, wenn die Messung mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (engl. „Liquid Scintillation Counter“, „LSC“) durchgeführt wird. Die Messung mit einem LSC kann hierbei entweder durch Čerenkov-Strahlung oder durch Betastrahlung (Flüssigkeitsszintillationsspektrometrie) erfolgen.

Bei der integralen Messung mit einem Proportionalzählrohr liegt meist keine nachträglich auswertbare Energieinformation über die Betastrahlung vor, da nur Impulsanzahlen registriert werden. Hier ist die radiochemische Reinheit der Messpräparate und die Kenntnis des radiochemischen Blindwertes von entscheidender Bedeutung. Ähnlich hoch ist die Anforderung an die radiochemische Reinheit der Messpräparate bei der Messung mit Hilfe der Čerenkov-Strahlung, bei der zudem darauf zu achten ist, dass die Energie der nachzuweisenden Betateilchen für die Auslösung des Čerenkov-Effektes groß genug ist. Dagegen können bei höheren Aktivitäten das Impulshöhenspektrum eines LSC entfaltet und die Teilspektren und bestimmten Radionukliden zugeordnet werden, so dass die Messung der Aktivitäten einzelner Radionuklide möglich ist.

6 Blindproben

Um die Güte der bei der radiochemischen Analyse eingesetzten Chemikalien und Geräte überprüfen zu können, werden in regelmäßigen Abständen Blindproben nach dem gleichen radiochemischen Verfahren – jedoch ohne Verwendung einer radioaktiven Probe – hergestellt (7).

Damit der nach der Messung aus mehreren parallel durchgeführten Blindproben erhaltene mittlere Blindwert repräsentativ ist, müssen die eingesetzten Geräte und Chemikalien den Bedingungen bei der Routineanalyse einer gegebenen Umweltprobe entsprechen. Entsprechendes gilt auch für die Bearbeitungszeiten und für die Messdauer der erhaltenen Messpräparate.

Anmerkung

Werden in einem Labor sowohl höheraktive als auch niedrigaktive Proben nebeneinander bearbeitet, ist es sinnvoll, strikt voneinander getrennte Gerätesätze vorzuhalten, um Querkontaminationen zu vermeiden; wenn möglich, sollten getrennte Arbeitsbereiche eingerichtet werden.

Literatur

- (1) Iwatschenko, M., Lux, D., Steinkopff, Th., Wershofen, H., Winkler, R.: Einfluß von „Heißen Teilchen“ auf Meßverfahren bei der Bestimmung von Umweltradioaktivität. Blatt 3.4.8 Stand: Okt. 1996, in „Empfehlungen zur Überwachung der Umweltradioaktivität“, Loseblattsammlung des Arbeitskreises Umweltüberwachung, Fachverband für Strahlenschutz e.V. (Hrsg.), FS-78-15-AKU, ISSN 1013-4506, 1996, www.fs-ev.de
- (2) Lieser, K. H.: Einführung in die Kernchemie, 3. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, 1991, ISBN 3-527-28329-3
- (3) Lieser, K. H.: Nuclear and Radiochemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, ISBN 3-527-30317-0
- (4) Schwankner, R.: Radiochemie-Praktikum – Einführung in das kern- und radiochemische Grundpraktikum, Schöningh Verlag, Paderborn-München-Wien-Zürich 1980
- (5) Glossar zu den Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung
- (6) Kahn, B. (Ed.): Radioanalytical Chemistry. Springer, New York, 2007, 473 p., ISBN 10: 0-387-34122-6
- (7) Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols (MARLAP), 2004. Manual. Kapitel 18: „Laboratory Quality Control“. U.S. Environmental Protection Agency, NUREG-1576; EPA 402-B-04-001A; NTIS PB2004-105421, 2004.
<http://www.epa.gov/rpdweb00/marlap/manual.html>