



# Fachverband für Strahlenschutz e.V.

Mitgliedsgesellschaft der International Radiation Protection Association (IRPA)  
für die Bundesrepublik Deutschland und die Schweiz

## Publikationsreihe

## FORTSCHRITTE IM STRAHLENSCHUTZ

## Publication Series

## PROGRESS IN RADIATION PROTECTION



FS-90-51-AKU

ISSN 1013-4506

## SCHNELLMETHODEN ZUR ANALYSE VON PLUTONIUM UND ANDEREN AKTINIDEN IN UMWELTPROBEN

Bericht einer Ad-hoc-Arbeitsgruppe  
des Arbeitskreises Umweltüberwachung (AKU)

## RAPID METHODS FOR THE ANALYSIS OF PLUTONIUM AND OTHER ACTINIDES IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

Report of an Ad-hoc Study Group  
of the Working Group on Environmental Monitoring (AKU)

Winkler, Frenzel, Rühle, Steiner

November 1990

Verlag TÜV Rheinland



**SCHNELLMETHODEN ZUR ANALYSE VON PLUTONIUM  
UND ANDEREN AKTINIDEN IN UMWELTPROBEN**

**RAPID METHODS FOR THE ANALYSIS OF  
PLUTONIUM AND OTHER ACTINIDES IN  
ENVIRONMENTAL SAMPLES**

**Fachverband für Strahlenschutz e.V.**

Mitgliedsgesellschaft der International Radiation Protection Association (IRPA) für die Bundesrepublik Deutschland und die Schweiz

Informationsbeauftragter: Dr. rer. nat. Rupprecht Maushart

**Publikationsreihe**

**FORTSCHRITTE IM STRAHLENSCHUTZ**

**Publication Series**

**PROGRESS IN RADIATION PROTECTION**



---

FS-90-51-AKU

ISSN 1013-4506

Dr. rer. nat. Raimund Winkler  
Dr. rer. nat. Eberhard Frenzel  
Dipl.-Phys. Horst Rühle  
Dr. rer. nat. Jürgen Steiner

Redaktionelle Bearbeitung: Dipl.-Phys. Manfred Winter  
Engl. Übersetzung: Jürgen Gauß  
Manuskripterstellung: Christa-Maria Krüger

**SCHNELLMETHODEN ZUR ANALYSE VON PLUTONIUM  
UND ANDEREN AKTINIDEN IN UMWELTPROBEN**

Bericht einer Ad-hoc-Arbeitsgruppe  
des Arbeitskreises Umweltüberwachung (AKU)

**RAPID METHODS FOR THE ANALYSIS OF PLUTONIUM  
AND OTHER ACTINIDES IN ENVIRONMENTAL SAMPLES**

Report of an Ad-hoc Study Group  
of the Working Group on Environmental Monitoring (AKU)

**Autoren/Authors:**

Dr. rer. nat. Eberhard Frenzel,  
c/o FAG Kugelfischer Georg Schäfer KGaA, Erlangen

Dipl.-Phys. Horst Rühle,  
c/o Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des  
Bundesgesundheitsamtes, Berlin

Dr. rer. nat. Jürgen Steiner,  
c/o Landesamt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht  
Rheinland-Pfalz, Oppenheim

Dr. rer. nat. Raimund Winkler,  
c/o Institut für Strahlenschutz, GSF, Gesellschaft für  
Strahlen- und Umweltforschung, Neuherberg

CIP-Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

**Schnellmethoden zur Analyse von Plutonium und anderen Aktiniden in Umweltproben:** Bericht einer Ad-hoc-Arbeitsgruppe des Arbeitskreises Umweltüberwachung (AKU) = Rapid methods for the analysis of plutonium and other actinides in environmental samples / Raimund Winkler ... - Köln: Verl. TÜV Rheinland, 1991  
(Publikationsreihe: Fortschritte im Strahlenschutz)  
ISBN 3-88585-963-7  
NE: Winkler, Raimund; Fachverband für Strahlenschutz /  
Arbeitskreis Umweltüberwachung; PT

ISSN 1013-4506  
ISBN 3-88585-963-7  
© by Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln 1991  
Gesamtherstellung: Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln  
Printed in Germany 1991

## **Zusammenfassung**

Dieser Bericht gibt eine Übersicht über die zur schnellen Analyse von Aktiniden in Umweltproben in der Literatur beschriebenen Verfahren, wobei auf die Besonderheiten bei der Analyse der verschiedenen Probenmatrices (Luft, Wasser, biologisches Material, Boden) näher eingegangen wird. Während für die Bereiche Luft und Wasser mit Direktmeßverfahren bzw. mit Verfahren mit stark vereinfachter Probenaufbereitung genügende Empfindlichkeit und Schnelligkeit erreicht werden kann, bleibt bei biologischen und Bodenproben der Probenaufschluß der zeitbestimmende Schritt der Analyse. Auf den Einsatz neuer massenspektrometrischer Techniken zur Analyse der Aktiniden in Umweltproben wird hingewiesen.

## **Abstract**

In the present paper the available methods for the rapid assay of actinides in environmental samples are reviewed considering the specific problems with the different matrices (air, water, biological material, soil). The survey shows, that for air and water direct measuring procedures or procedures with very reduced sample preparation steps exhibit sufficient sensitivity and rapidity, while for biological material and soil the ashing procedure remains the most time consuming step of the analysis. The survey also points to new mass spectrometric techniques for the determination of actinides in environmental samples.



## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Grenzwerte und behördliche Anforderungen</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Allgemeines 7</b>	
3.1	Eigenschaften der Aktiniden	8
3.2	Auswahl geeigneter Tracer	9
3.3	Herstellung von Meßpräparaten	10
<b>4</b>	<b>Probenaufbereitung und radiochemische Verfahren</b>	<b>12</b>
4.1	Luft	12
4.2	Wasser	16
4.3	Nahrung, biologisches Material	21
4.4	Boden, Sediment	23
<b>5</b>	<b>Messung</b>	<b>25</b>
5.1	Gesamtalphamessung	25
5.2	Alphaspektrometrie	26
5.3	Sonstige Meßverfahren	27
<b>6</b>	<b>Schlußfolgerungen</b>	<b>28</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>31</b>
Anlage 1:	Liste der Keywords	31
Anlage 2:	Zerfallsdaten von Aktiniden	32
Anlage 3:	Grenzwerte der Jahresaktivitätszufuhr und abgeleitete Konzentrationen von Aktiniden nach StrlSchV	34
Anlage 4:	Herstellernachweise	37
<b>Englische Übersetzung der Kapitel 1 - 7</b>		<b>43</b>
<b>Literatur</b>		<b>79</b>



## **1        Einleitung**

Die analytische Bestimmung von Alphastrahlern in Umweltproben stellt eine besondere Herausforderung an die Radionuklidanalytik und die Kernstrahlungsmeßtechnik dar. Besonders im Anschluß an eine unfallbedingte Freisetzung radioaktiver Stoffe wird von den zuständigen Institutionen und anderen kompetenten Einrichtungen eine rasche Auskunft über eine eventuelle Kontamination der Primärmedien Luft und Niederschlag verlangt. Wird eine erhöhte Aktivität festgestellt, so stellt sich bald danach auch die Frage nach der Kontamination von Nahrungs- und Futtermitteln und des Bodens. Wie es zur Freisetzung von Transuranen in die Umwelt kommen kann, wird z. B. in [KfK 89] näher erläutert.

Eine ad-hoc-Arbeitsgruppe des Arbeitskreises Umweltüberwachung (AKU) hat sich die Aufgabe gestellt, einen Überblick über bereits vorhandene Schnellmethoden zur Bestimmung künstlicher Alphastrahler zu geben, Anregungen zur Verbesserung vorhandener oder Entwicklung neuer Verfahren zu machen und Tendenzen aufzuzeigen. Verfahren zur Emissionsüberwachung und zur Überwachung von Inkorporationen werden weitgehend abgedeckt, wenngleich spezielle Verfahren für diese Bereiche nicht Gegenstand dieser Übersicht sein können.

Schnellmethoden werden grundsätzlich benötigt zur

- raschen Erkennung einer Freisetzung radioaktiver Stoffe,
- raschen Analyse von Umweltproben nach einer bekanntgewordenen Freisetzung radioaktiver Stoffe,
- Bewältigung großer Probenzahlen in relativ kurzer Zeit [IA 71].

Der Schwerpunkt dieser Übersicht liegt bei der Darstellung von Methoden zur schnellen Analyse von Umweltproben. Im einzelnen werden Verfahren zur Analyse der Aktiniden Thorium (Th-228, -230, -232), Uran (U-234, -235, -238), Neptunium (Np-237), Plutonium (Pu-238, -239, -240), Americium (Am-241) und Curium (Cm-242, -243, -244) behandelt. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Zerfallsdaten findet sich im Anhang (Anlage 2). Die Bewältigung großer Probenzahlen, mit denen im Anschluß an eine festgestellte oder erwartete Überschreitung von Grenzwerten gerechnet werden muß, setzt ebenfalls schnelle und zuverlässige Analysenverfahren voraus, wobei in diesem Fall der Schwerpunkt aber auf der optimalen Organisation der arbeitstechnischen Abläufe liegen muß.

## **2        Grenzwerte und behördliche Anforderungen**

Die für die praktische Anwendung von Schnellmethoden zur Analyse von Alphastrahlern in Umweltproben erforderlichen Nachweisgrenzen werden sich sinnvoll an den zutreffenden Richtlinien, Verordnungen und Rechtsvorschriften bzw. Gesetzen zu orientieren haben.

In der Verordnung Nr. 3954/87 des Rates der Europäischen Gemeinschaften vom 22. Dezember 1987 [EG 87] sind im Anhang zu dieser Verordnung für Nahrungs- und Futtermittel Höchstwerte festgelegt, die "bei einem nuklearen Unfall oder bei einer anderen radiologischen Notstandssituation, die zu einer erheblichen radioaktiven Kontamination in Nahrungs- und Futtermitteln führen können oder geführt haben" an-

zuwenden sind. Der genannte Anhang wurde in der Verordnung Nr. 2218/89 vom 18. Juli 1989 ergänzt [EG 89] und die dort genannten Höchstwerte sind in der folgenden Aufstellung für die hier interessierenden Alphastrahler ("Alphateilchen emittierende Plutoniumisotope und Transplutoniumelemente, insbesondere Pu-239, Am-241") wiedergegeben:

Nahrungsmittel für Säuglinge	1	Bq/kg
Milcherzeugnisse	20	Bq/kg
andere Nahrungsmittel	80	Bq/kg
(außer Nahrungsmittel von geringer Bedeutung)		
flüssige Nahrungsmittel	20	Bq/kg
Futtermittel		(wird noch festgelegt)

Die Bestimmungen des Artikels 6 der o. g. Verordnung enthalten generelle Verbote der Vermarktung und des Exports von Nahrungs- und Futtermitteln, die die festgesetzten Kontaminationsgrenzen überschreiten. Sie gelten verbindlich für das gesamte Gebiet der Europäischen Gemeinschaften und betreffen die Vermarktung sowohl eingeführter als auch im Gebiet der EG erzeugter Lebens- und Futtermittel [Bi 89].

Durch das Strahlenschutzvorsorgegesetz (StrVG) vom 19. Dezember 1986 [BG 86], welches die Reaktion des Gesetzgebers in der Bundesrepublik Deutschland auf den Reaktorunfall in Tschernobyl war [Bi 89], ergeben sich im Hinblick auf die in dieser Übersicht behandelten Schnellmethoden folgende zwei Aspekte:

1. Für die realistische Abschätzung der weiteren Auswirkungen eines Ereignisses sind sehr empfindliche, weitgehend verzögerungsfrei arbeitende Verfahren zur Feststellung und Analyse erhöhter Luft- und Niederschlagsaktivität erforderlich.
2. Der Erlass von bundeseinheitlichen Dosiswerten und Kontaminationswerten ermöglicht das Vorhalten von entsprechend angepaßten Schnellmethoden zur Feststellung einer möglichen Überschreitung der Kontaminationswerte (Eingriffswerte), um eventuell Maßnahmen einzuleiten.

Die Strahlenschutzkommission (SSK) hat am 1. Oktober 1987 die wissenschaftlichen Grundlagen zur Ableitung von Dosiswerten und Kontaminationswerten nach § 6 des StrVG festgelegt [SSK 88], wobei die Kommission auf der Grundlage der Strahlenschutzgrundsätze der ICRP für die Rechtsverordnungen nach § 6 StrVG eine effektive Folgedosis durch Ingestion von 5 mSv bzw. 50 mSv Organdosis während des ersten Folgejahres als Eingriffswert vorgeschlagen hat. Die daraus für die Nuklidgruppe der Alphastrahler (repräsentiert durch Am-241) abgeleiteten "Basiswerte für die sekundären Eingriffswerte für gebrauchsfertige Lebensmittel" sind im folgenden wiedergegeben:

Milch und Milchprodukte	1	Bq/kg bzw. Bq/l
andere wichtige Nahrungsmittel	5	Bq/kg bzw. Bq/l
Trinkwasser und Getränke	1	Bq/kg bzw. Bq/l

Für die Gruppe der Alphastrahler wird jedoch eingeschränkt, daß "die Alphastrahler in bezug auf die Nahrung nur bei alleiniger Freisetzung dieser Alphastrahler relevant werden. Würden bei einem Kernkraftwerksunfall diese Kontaminationswerte in der Nahrung erreicht, so wäre die Kontamination des betroffenen Gebietes durch Spaltprodukte so groß, daß Maßnahmen des Katastrophenschutzes ergriffen werden müßten".

Es ist festzustellen, daß wie bei der o. g. EG-Verordnung somit auch im StrVG nur für die Strahlenexposition durch den Verzehr kontaminiertes Lebensmittel (einschließlich Trinkwasser) Höchst- bzw. sekundäre Eingreifwerte abgeleitet und festgelegt wurden, nicht jedoch für die Exposition durch die Bestrahlung aus der Wolke, durch die Direkstrahlung von auf dem Boden abgelagertem Material und durch die in bezug auf die Alphastrahler besonders bedeutsame Inhalation radioaktiver Stoffe. Hierzu wird von der SSK ausgeführt, daß überall dort, wo es durch die unberücksichtigten Expositionspfade zu beträchtlichen Strahlenexpositionen kommen könnte, schnelle und möglicherweise sehr weitreichende Maßnahmen erforderlich wären [SSK 88]. Diese Maßnahmen seien jedoch nicht aufgrund des StrVG, sondern aufgrund des Katastrophenschutzrechts der Bundesländer zu treffen, d. h. es wird auf die Rahmenempfehlungen für den Katastrophenschutz in der Umgebung kerntechnischer Anlagen verwiesen [BMI 89, SSK 89]. Zur Einleitung von Maßnahmen werden dort Dosiswerte und die Verfahren zur Bestimmung von abgeleiteten Richtwerten gegeben.

Im Hinblick darauf, daß die o. g. Grenzwerte bzw. bestimmte Bruchteile dieser Werte (z. B. 1/10) als Anforderungen bezüglich zu fordernder Nachweisgrenzen für bestimmte Schnellverfahren betrachtet werden können, ist anzumerken, daß im Konzept des Integrierten Meß- und Informationssystems (IMIS) zur Überwachung der Umweltradioaktivität [BMU 87] für die Überwachung der Gesamt-Alpha-Aktivität der Luft im Intensivbetrieb eine Nachweisgrenze von 0,5 Bq/m<sup>3</sup> festgelegt wurde. Bruchteile dieser Konzentration könnten als Anforderung an zu erreichende Nachweisgrenzen für die Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität oder einzelner Alphastrahler in der Luft angesehen werden.

Für den Geltungsbereich der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) [BG 89] sind Grenzwerte der Jahresaktivitätszufuhr bzw. daraus abgeleitete Konzentrationen radioaktiver Stoffe einzuhalten. Eine Zusammenstellung dieser Werte der StrlSchV für die hier betrachteten Alphastrahler findet sich mit entsprechenden Anmerkungen und Erläuterungen im Anhang (Anlage 3) dieses Berichts. Die dort aufgeführten Konzentrationswerte verschiedener Alphastrahler in Luft und Wasser oder bestimmte Bruchteile - ggf. auch Vielfache - dieser Werte können als Richtwerte für Nachweisgrenzen angesehen werden, die mit den in diesen Bereichen zur Anwendung kommenden Schnellmethoden erreicht werden sollten.

### 3 Allgemeines

Abgesehen von der Messung von Oberflächenkontaminationen sind zur Bestimmung von Alphastrahlern immer Anreicherungsschritte (Filtration, Eindampfen, Mitfällen usw.) nötig. Nur in seltenen Fällen liegt allerdings danach das Probenmaterial so vor, daß es direkt zur Messung der Alpha-Aktivität geeignet ist. Zu diesen Ausnahmen gehört z. B. die Bestimmung der Alpha-Aktivität der Aerosole der Luft nach der Anreicherung der Aerosole auf geeigneten Filtermaterialien, wobei der unbestreitbare Vorteil dieses Direktverfahrens darin liegt, daß keine Tracer zur Ausbeutebestimmung zugesetzt werden müssen und daß grundsätzlich alle alphaspektrometrisch erfassbaren Nuklide nebeneinander und gleichzeitig bestimmt werden können.

Im allgemeinen setzt jedoch die Herstellung eines für die Messung der Alpha-Aktivität geeigneten Präparates eine weitere geeignete Probenaufbereitung voraus, deren Ziel darin besteht, die Probenmatrix möglichst vollständig zu entfernen. Dies gelingt

grundsätzlich durch eine Reihe von chemischen und/oder physikalisch-chemischen Anreicherungs- und Trennverfahren (Veraschung, Ionenaustausch, Extraktion, Elektrolyse usw.). Im Anschluß an diese Verfahren liegt dann ein Meßpräparat vor, welches eine Nuklidgruppe oder ein bestimmtes Nuklid sowie eventuell Isotope dieses Nuklides möglichst trägerfrei enthält, z. B. Pu-239, Pu-240 neben Pu-238 (und dem Betastrahler Pu-241) und dem als Tracer zur Ausbeutebestimmung zugesetzten Pu-242 oder Pu-236.

Die erfolgreiche Durchführung solcher Analysenverfahren setzt voraus:

- entsprechend ausgestattete, nuklearchemische Laboratorien mit berieselbaren Abzügen zum Arbeiten mit Fluß- und Perchlorsäure, Tresor zum Aufbewahren von Radionukliden und gegebenenfalls Gloveboxen, falls höheraktive Proben analysiert werden müssen,
- eine Vielzahl von Geräten zur Probenvorbereitung (Veraschungsöfen, Zerkleinerungsgeräte usw.), zur chemischen Analyse (Zentrifugen, Waagen usw.) und zur Kernstrahlungsmessung,
- qualifiziertes Personal mit analytischer oder nuklearchemischer Ausbildung und besonderen Kenntnissen der Aktinidenchemie sowie mit Erfahrung in der radiochemischen Analytik,
- ständige Qualitätskontrolle (Teilnahme an Vergleichsanalysen, Analyse von Referenzmaterial).

Für die Anpassung von Verfahren an unterschiedliche Matrices, verschiedene Kontaminationsgrade, wechselnde Nuklidzusammensetzung und zur Entwicklung neuer Verfahren (siehe Kapitel 5.3) ist ferner die Forschung auf dem Gebiet der Radionuklidanalytik unabdingbar, ein Problem, welches von administrativ oder rein theoretisch orientierten Strahlenschutzfachleuten oft nicht erkannt oder unterschätzt wird.

Bevor in den späteren Kapiteln näher auf die für die einzelnen Probenmatrices geeigneten Verfahren eingegangen wird, sollen zunächst noch wichtige Eigenschaften der Aktiniden und die Voraussetzungen erläutert werden, die den dort beschriebenen Verfahren zugrunde liegen.

### 3.1 Eigenschaften der Aktiniden

Die Chemie der Aktiniden zeichnet sich dadurch aus, daß einige Aktiniden in mehreren Oxidationsstufen stabile Spezies bilden können, welche einerseits unter bestimmten Bedingungen nebeneinander existieren, andererseits aber auch leicht ineinander übergeführt werden können [Sc 74]. Eine Übersicht über die möglichen Oxidationsstufen gibt Tabelle 1.

Die Verbindungen der Oxidationsstufe III ähneln in ihrem chemischen Verhalten denen der Lanthaniden, während in der Oxidationsstufe IV eine enge chemische Verwandtschaft mit Ce(IV) und Zr besteht. In der Oxidationsstufe V bilden Uran und die darauffolgenden Aktinidenelemente Ionen vom Typ  $\text{MO}_2^+$  mit sehr starker Metall-Sauerstoff-Bindung. Wäßrige Lösungen der Aktiniden der Oxidationsstufen IV und V neigen sehr stark zur hydrolytischen Bildung von sogenannten Radiokolloiden und somit zur unspezifischen Adsorption an Gefäßwänden, Niederschlägen und anderen oberflächenreichen Feststoffen. Ausgeprägt ist auch die Neigung zur Komplexbildung mit organischen und anorganischen Liganden, eine wichtige Grundlage für die meisten

**Analysengänge.** Die Oxidationsstufe VI ist beim Uran besonders bevorzugt. In Umweltproben sind unter normalen (oxidierenden) Bedingungen von den in Tabelle 1 aufgelisteten Ionen folgende am stabilsten:

Uran ( $\text{UO}_2$ ) $^{2+}$ , Neptunium ( $\text{NpO}_2$ ) $^+$ , Americium ( $\text{Am}^{3+}$ ) und Curium ( $\text{Cm}^{3+}$ ).

Element	Oxidationsstufe				
	III	IV	V	VI	VII
Thorium		$\text{Th}^{4+}$			
Protactinium		$\text{Pa}^{4+}$	$\text{Pa}^{5+}$		
Uran	$\text{U}^{3+}$	$\text{U}^{4+}$	$(\text{UO}_2)^+$	$(\text{UO}_2)^{2+}$	
Neptunium	$\text{Np}^{3+}$	$\text{Np}^{4+}$	$(\text{NpO}_2)^+$	$(\text{NpO}_2)^{2+}$	$(\text{NpO}_5)^{3+}$
Plutonium	$\text{Pu}^{3+}$	$\text{Pu}^{4+}$	$(\text{PuO}_2)^+$	$(\text{PuO}_2)^{2+}$	$(\text{PuO}_5)^{3+}$
Americium	$\text{Am}^{3+}$	$\text{Am}^{4+}$	$(\text{AmO}_2)^+$	$(\text{AmO}_2)^{2+}$	
Curium	$\text{Cm}^{3+}$	$\text{Cm}^{4+}$			

Tab. 1: Oxidationsstufen und entsprechende Ionen der Aktiniden

Plutonium kann unter bestimmten Bedingungen nebeneinander in den Oxidationsstufen III, IV, V und VI vorliegen [Ke 79]. Im Fallout von Kernwaffenversuchen liegt es als relativ resistentes  $\text{PuO}_2$  vor.

Einen allgemeinen Überblick über radiochemische Verfahren zur Analyse der Aktiniden geben z. B. Schüttelkopf (1983), Holm (1984) sowie DeRegge und Boden (1984).

### 3.2 Auswahl geeigneter Tracer

Zur Ausbeutebestimmung müssen zu Beginn einer Analyse im allgemeinen geeignete Tracer, meist Isotope der zu bestimmenden Aktinidenelemente, zugefügt werden. Diese Tracer müssen

- geeignete Zerfallsdaten besitzen,
- frei von störenden Nukliden sein,
- in stabiler, chemischer Form und gut dosierbar vorliegen,
- ausreichend genau kalibriert und
- relativ leicht verfügbar sein.

Es muß ferner sichergestellt sein, daß

- chemisches Gleichgewicht zwischen Tracer und zu bestimmendem Nuklid zum frühestmöglichen Zeitpunkt der Analyse eingestellt wird und
- die chemischen Eigenschaften des Tracers und des zu bestimmenden Nuklids während des gesamten Analysengangs gleich bleiben.

Der Analysengang muß ferner so angelegt sein, daß es nicht zur Verfälschung des Analysenergebnisses durch den Einsatz von Tracern kommen kann. Harvey und Lovett (1984) geben Beispiele hierfür [Ha 84].

#### Thorium:

Bei der Analyse von Umweltproben sind folgende Thoriumisotope von Interesse: Th-228, Th-230 und Th-232. Es werden zwei geeignete Tracer beschrieben: Th-229 [Wr 78] und der Beta-Strahler Th-234, welcher aus U-238 abgetrennt wird. Nachteile von Th-229 sind dessen komplexes Alphaspektrum und die Verunreinigung mit Th-228.

#### Uran:

Von Interesse sind die Isotope U-234, U-235 und U-238. Als Tracer kommen drei künstlich erzeugte Isotope in Frage: U-232, U-233 und U-236. Praktische Verwendung findet allerdings nur das U-232 nach Abtrennung der Tochter Th-228 oder ein Gleichgewichtsgemisch von U-232 und Th-228 zur gleichzeitigen Analyse von Thorium und Uran.

#### Neptunium:

Das einzige relevante Neptuniumisotop ist Np-237. Als Tracer wird meist das gammaspktrometrisch bestimmmbare Np-239 verwendet, welches jeweils frisch aus Am-243-Lösungen abgetrennt wird [Si 66] oder im Gleichgewicht mit Am-243 eingesetzt wird. Bei der Verwendung des durch Elektroneneinfang zerfallenden Np-235 als Tracer muß dessen Röntgenstrahlung gemessen werden [Ha 84].

#### Plutonium:

Bei den alphastrahlenden Plutoniumisotopen müssen Pu-238, Pu-239 und Pu-240 analysiert werden. Da die Alphateilchen von Pu-239 und Pu-240 praktisch die gleiche Energie besitzen, sind sie alphaspektroskopisch nicht zu trennen, so daß normalerweise immer die Gesamtaktivität Pu-239 + Pu-240 angegeben werden muß. Als Tracer für die Plutoniumanalyse sind sowohl Pu-236 als auch Pu-242 geeignet. Gegenüber Pu-236 hat Pu-242 zwei wesentliche Vorteile: lange Halbwertszeit (nach Abtrennung der Tochter U-238 ist die Tracerlösung sehr lange ohne weitere Abtrennungen verwendbar) und niedrigere Alphateilchenenergie, so daß Probleme mit "overspiking" weitgehend entfallen [Kr 75, Jo 77].

#### Americium und Curium:

Bedeutung haben Am-241 und Cm-242, Cm-243 und Cm-244. Da beide Elemente sehr ähnliche chemische Eigenschaften besitzen, kann Am-243 als Tracer zur Bestimmung beider Elemente verwendet werden. Sowohl dessen Tochter Np-239 als auch das Enkel-nuklid Pu-239 (Zuwachs der Alpha-Aktivität nur 0,0009 % je Jahr) stören weder bei der Analyse von Am und Cm selbst noch bei der gleichzeitigen Plutoniumanalyse von Umweltproben. Wie bei Pu-239/240 können Cm-243 und Cm-244 alphaspektrometrisch nur gemeinsam bestimmt werden.

### 3.3 Herstellung von Meßpräparaten

Die am weitesten verbreitete Methode zur Herstellung von zur Alphaspektrometrie geeigneten Meßpräparaten ist die elektrolytische Abscheidung der Alphastrahler aus wässriger Lösung auf Metallscheiben nach [Pu 72, Ta 72, Hal 82, Sh 89] und anderen

(siehe auch Kapitel 4 und 5). Die Elektrolyseausbeuten betragen zwischen 60 und 100 %, die erreichbare Energieauflösung liegt in der Praxis bei 15-30 keV Halbwertsbreite (FWHM). Die Methode erfordert jedoch eine sehr genaue Einhaltung der Elektrolysebedingungen (pH-Wert, Elektrolytzusammensetzung, Stromstärke usw.) und ist relativ zeitaufwendig. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, einfachere oder bessere Verfahren einzusetzen: Eindampfen, Mitfällen, Vakuumsublimation, Elektrospray-Technik, Spontanabscheidung, elektrostatische Abscheidung und Molekularplating. Die wesentlichen Vor- und Nachteile der genannten Verfahren sollen im folgenden kurz beschrieben werden, eine ausführlichere Übersicht findet sich z. B. bei Lally und Glover [La 84].

#### Vakuumsublimation:

Es werden äußerst homogene Meßpräparate erhalten; mit Magnetspektrometern wurde eine Energieauflösung von 4-5 keV FWHM gemessen. Wegen der niedrigen Ausbeute und der recht diffizilen Technik hat das Verfahren bisher keine Anwendung bei der Analyse von Umweltproben gefunden.

#### Elektrospray-Technik:

Hierzu müssen die Aktiniden in einem Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante gelöst werden, z. B. in Äthanol. Zwischen der Lösung, die aus einer Spritzenadel austreten kann, und einer Metallfläche wird eine Spannung von mehreren kV angelegt. Die Lösung wird als feiner Nebel aus der Spritzenadel herausgeschleudert und auf der Metallfläche niedergeschlagen, wobei das Lösungsmittel verdampft. Energieauflösungen von besser als 15 keV können mit dieser Methode erreicht werden [He 89]. Auch diese Methode findet keine Anwendung in der Umweltradiaaktivitätsanalyse.

#### Spontanabscheidung:

Die Methode beruht auf der spontanen Abscheidung von Polonium aus salzauren Lösungen an Nickel- oder Silberoberflächen. Sie ist sehr geeignet zur Herstellung von Po-210-Meßpräparaten und zu dessen Abtrennung. Nicht anwendbar für die Aktiniden.

#### Elektrostatische Abscheidung:

Abscheidung von Aerosolen auf einer Metallplatte beim Durchsaugen der Luft durch eine Koronaentladung zwischen einer Nadelelektrode und der Metallplatte. Es werden Auflösungen zwischen 50 und 150 keV erreicht. Das Verfahren hat sich als äußerst zeitsparendes Direktverfahren zur Analyse von Alphastrahlern in der Luft erwiesen [Hö 78] (siehe auch Kapitel 3.2).

#### Molekularplating:

Elektrolytische Abscheidung der Aktiniden aus organischen Lösungsmitteln bei relativ hohen Feldstärken, z. B. in einer Teflonelektrolysezelle mit Platindrahtanode und Edelstahlkathode [Ru 69]. Relativ schnelles und quantitatives Verfahren bei genauer Einhaltung der Elektrolysebedingungen, welches allerdings Meßpräparate mit nur 100-200 keV Auflösung liefert und praktisch keine Anwendung bei der Analyse von Umweltproben findet.

#### Eindampftechniken:

Das Eindampfen wäßriger oder organischer Lösungen ist eine sehr universelle, quantitative Methode zur Herstellung von Meßpräparaten. In der Literatur sind eine Vielzahl von speziellen Techniken beschrieben, die es gestatten sollen, den Eindampfrückstand

homogen auf der Meßschale bzw. dem entsprechenden Trägermaterial zu verteilen, z. B. [De 69, Sh 89]. Zu wäßrigen Lösungen wird meist ein Benetzungsmittel, z. B. Tetraäthylenglykol, zugefügt. Der Eindampfrückstand wird zur Verbesserung der Auflösung oft noch geglüht. Die erreichbare Auflösung hängt sehr stark von den speziellen Bedingungen ab. Werden trägerfreie Lösungen eingesetzt, können 15-30 keV erreicht werden. Da das Eindampfen auf kleinen Flächen sehr mühselig und zeitraubend sein kann, werden vorteilhaft größerflächige Präparate hergestellt, die dann in Großflächen-Gitterionisationskammern spektrometriert werden (siehe auch Kapitel 4.2).

#### Mitfällung:

Dieses Verfahren nützt die Tatsache aus, daß trägerfreie Radionuklide an den sehr oberflächenreichen Niederschlägen schwerlöslicher chemischer Verbindungen adsorptiv gebunden werden bzw. daß sie in Niederschlägen chemisch verwandter Elemente eingebaut werden. Die Niederschläge werden abfiltriert oder abzentrifugiert und können dann in dünner und homogener Schicht zur Messung gebracht werden. Das Verfahren wurde intensiv u. a. zur schnellen Analyse von Ra-226 (Mitfällung an BaSO<sub>4</sub>) untersucht, z. B. [Si 83, Li 89]. Die erreichbare Energieauflösung liegt allerdings bestenfalls bei 60 keV. Die Aktiniden werden meist an schwerlöslichen Verbindungen der Seltenen Erden, z. B. [Li 68, Si 80] oder an Fe- bzw. Mn-Hydroxid-Niederschlägen mitgefällt. Zur Verbesserung der Energieauflösung werden die Fe(OH)<sub>3</sub>-Zellulosefilter anschließend im Sauerstoffplasma verascht (siehe Kapitel 4.2).

In den folgenden Kapiteln wird eine Übersicht über die für die verschiedenen Probenmatrices geeigneten Analysenverfahren mit dem Schwerpunkt Schnellmethoden gegeben, wobei die Literaturangaben zum Teil auf Literatur-Recherchen in den Literaturdatenbanken CA (Chemical Abstracts), ENERGY und INIS im Fachinformationszentrum (FIZ 4) Karlsruhe beruhen. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß nicht alle im Literaturverzeichnis enthaltenen Zitate auch im Textteil berücksichtigt werden konnten. Eine Liste der zur Suche verwendeten Keywords ist im Anhang beigefügt (Anlage 1).

## 4 Probenaufbereitung und radiochemische Verfahren

In diesem Kapitel sollen alle Analysenschritte von der Probenahme und der eigentlichen Probenvorbereitung über Anreicherungs- und chemische Trennverfahren bis hin zur Herstellung des Meßpräparates behandelt werden, wobei man bei einer Schnellmethode versuchen wird, einzelne Schritte der Analyse zu beschleunigen oder ganz wegzulassen.

### 4.1 Luft

Die Matrix Luft nimmt insofern eine Ausnahmestellung unter den verschiedenen Umweltmedien ein, als die Probenahme so vorgenommen werden kann, daß die Messung der Alpha-Aktivität der Aerosole ohne weitere Probenaufbereitung möglich ist, der Schwerpunkt in diesem Kapitel also bei der Beschreibung von "Direktverfahren" liegt. Als Probenahmeverfahren für die Direktmessung haben sich die elektrostatische Abscheidung der Aerosole auf Metalloberflächen [Be 56, Os 66, Wi 73] und die Aerosolfiltration mit Membranfiltern [Kr 83, Ph 62] als besonders geeignet erwiesen, während die Filtration mit Zellulose-, Glasfaser- oder anderen Tiefenfiltern mit deutlichen Ab-

sorptionsverlusten der Alphastrahlung im Filtermaterial verbunden ist. Die Messung der Alpha-Aktivität kann kontinuierlich während der Bestaubung (Aerosolmonitoren) oder im Anschluß an die Probenahme erfolgen, wobei für alphaspektrometrische Messungen Flächenbelegungen bis maximal  $0,1 \text{ mg/cm}^2$ , für Gesamt-Alpha-Messungen bis maximal  $1 \text{ mg/cm}^2$  toleriert werden können.

Die schnelle Bestimmung künstlicher Alphastrahler wird allerdings bekanntlich durch die relativ hohe und stark schwankende Alpha-Aktivität der Luft erschwert (Po-218, Po-214 aus der Uran-Radium-Reihe bzw. Po-216, Bi-212, Po-212 aus der Thorium-Reihe). Die folgenden instrumentellen Verfahren oder Kombinationen dieser Verfahren wurden daher zur raschen Unterscheidung zwischen künstlicher und natürlicher Alpha-Aktivität der Luft entwickelt (siehe auch Übersicht 1):

- Aerosolpartikelgrößen-Trennung,
- Abklinganalyse,
- Alpha-/Beta-Verhältnismessung,
- Alpha-/Beta-Pseudokoinzidenztechnik,
- Alpha-Röntgen-/Gamma-Koinzidenzmessung,
- Pulshöhenanalyse mittels Absorbertechniken, Pulshöhendiskriminierung oder Alphaspektrometrie.

Die Grundlagen dieser Verfahren sind seit längerer Zeit bekannt, eine Übersicht wird z. B. in [Ki 64] gegeben (siehe auch Kapitel 5.3). Verbesserungen in bezug auf Empfindlichkeit und Geschwindigkeit der Verfahren wurden in der Folgezeit im wesentlichen durch instrumentelle Weiterentwicklungen und Neuerungen erzielt [Wi 73, Ma 74, Hö 78a, Fr 87].

Mit kontinuierlichen Verfahren (Monitorverfahren), bei denen während der Bestaubung von Festfiltern bzw. von kontinuierlich oder schrittweise bewegten Filterbändern gemessen wird, können Nachweigrenzen zwischen etwa  $0,1$  und  $1 \text{ Bq/m}^3$  erreicht werden. Mit einem neueren Monitorverfahren, dem Alpha-Energie-Reichweiten-Diskriminierungs-(AERD)-Verfahren, lassen sich etwa  $5 \text{ mBq/m}^3$  nachweisen [Fr 87]. Mit diskontinuierlichen Verfahren können noch Aktivitätskonzentrationen zwischen  $0,01$  und  $100 \text{ mBq/m}^3$  bei einem Zeitbedarf zwischen etwa 20 Minuten und zwei Tagen nachgewiesen werden. Als Beispiel soll der alphaspektrometrische Nachweis von Cm-242 in Aerosolproben des Tschernobyl-Fallout in Südbayern nach elektrostatischer Probenaufbereitung angeführt werden [Ro 88].

Ihre Grenzen finden die "Direktverfahren" bei sehr hohen Staub- und Salzgehalten der Luft, bei Vorliegen sehr großer (z. B. "heißer") Partikel und wenn Nachweigrenzen unter etwa  $10\text{-}100 \mu\text{Bq/m}^3$  erreicht werden sollen. In diesen Fällen müssen weitere Probenaufbereitungsschritte und radiochemische Trennungen eingesetzt werden.

Zur relativ einfachen Reduktion der Probenmatrix durch Entfernen der organischen Anteile des Luftstaubs hat sich die sogenannte Plasmaveraschung als geeignetes Probenaufbereitungsverfahren erwiesen [Hö 76]. Da auch organisches Filtermaterial beseitigt wird, können mit diesem Verfahren auch auf Zellulosefiltern gesammelte Proben der alphaspektrometrischen Analyse zugänglich gemacht werden.

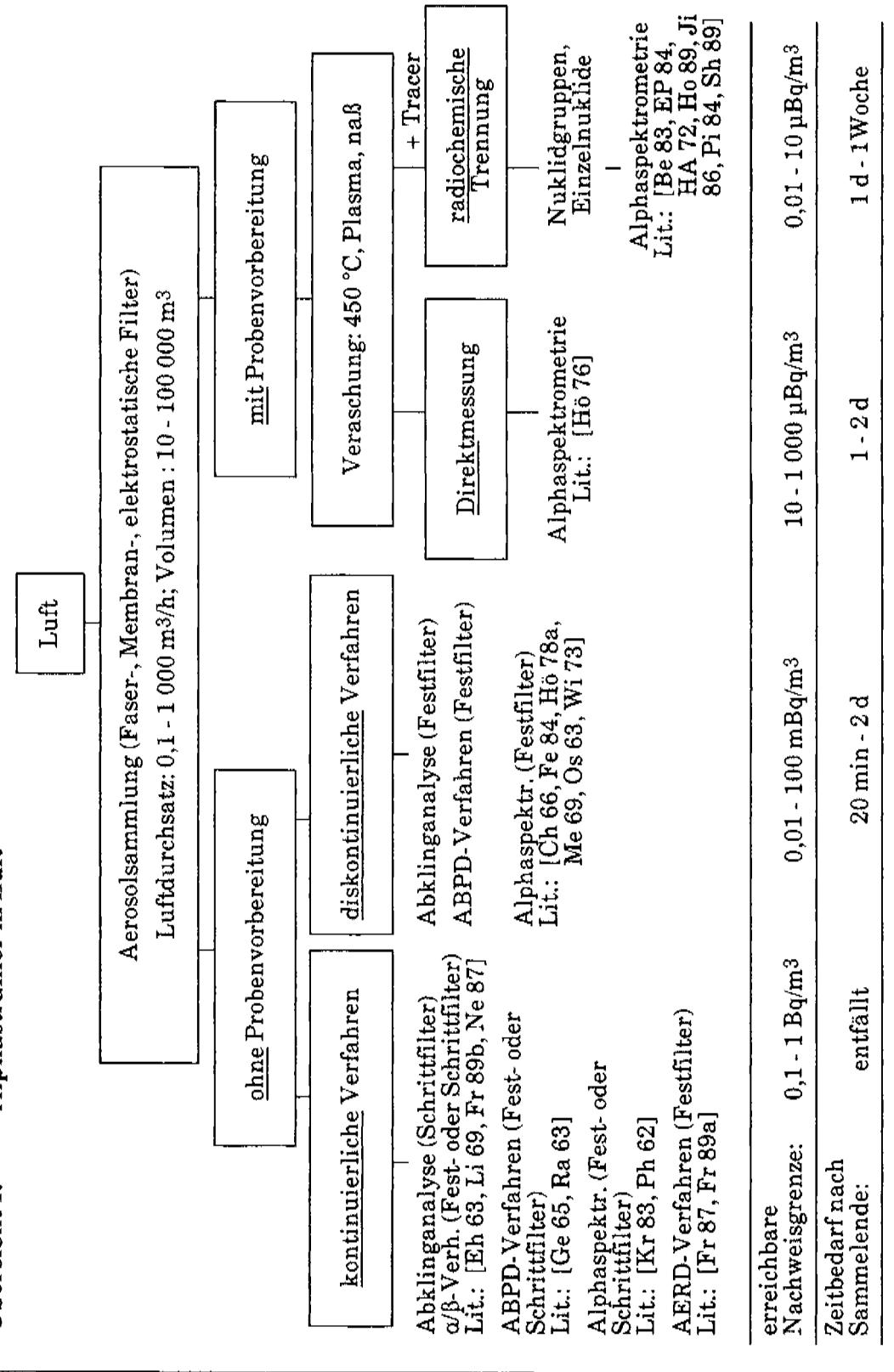
In allen anderen Fällen ist die vollständige Veraschung des Probenmaterials, der Aufschluß des Rückstandes und eine radiochemische Abtrennung einzelner Alphastrahler

oder von Nuklidgruppen mit anschließender Alphaspektrometrie nötig. Zur Ausbeutebestimmung müssen geeignete Tracer zugefügt werden. Die Gesamtdauer der Analyse kann bis zu eine Woche betragen.

Die für die Matrix Luftstaub angegebenen Verfahren mit Probenaufbereitung (siehe Übersicht 1) unterscheiden sich praktisch nicht von den für andere Matrices (Sediment, Boden, biologisches Material) beschriebenen Verfahren und werden dort näher erläutert. Zur Bestimmung der Elemente Uran und Thorium werden rein chemische Analysen- und Nachweismethoden angewendet, einzelne Isotope dieser Elemente werden jedoch normalerweise ebenfalls alphaspektrometrisch bestimmt.

Abgesehen von den meisten Monitorverfahren sind nach entsprechender Anpassung praktisch alle Verfahren z. B. zur Überwachung der Einhaltung von abgeleiteten Konzentrationswerten nach StrlSchV (siehe Anlage 3) geeignet.

**Übersicht 1: Alphastrahler in Luft**



## 4.2 Wasser

Der Bestimmung von Alphastrahlern mittels Schnellmethoden kommt im wesentlichen für Niederschlag, Oberflächenwasser, Abwasser und Trinkwasser Bedeutung zu. Für andere Wasserarten, wie z. B. Grundwasser, Sickerwasser, Abwasser aus der Rauchgaswäsche von Verbrennungsanlagen, sind die herkömmlichen Methoden ausreichend, da hier die Erfordernis einer schnellen Analyse im allgemeinen nicht gegeben ist.

Beim Transport und der Aufbewahrung von Wasserproben ist zu beachten, daß Sorptionsverluste an den Gefäßwänden auftreten können. Ansäuern verhindert im allgemeinen diese Verluste, es sollten jedoch zur Aufbewahrung der Proben grundsätzlich nur Kunststoffbehälter (Teflon, Hochdruckpolyäthylen) mit sehr glatter Oberfläche verwendet werden. Der sonst übliche Zusatz isotoper Träger ist bei den hier betrachteten Alphastrahlern nicht möglich.

Wie in anderen Bereichen ist sowohl eine summarische Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität als auch eine Einzelnuklidbestimmung mittels Schnellmethoden möglich. Bei der Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität besteht die Probenaufbereitung im allgemeinen im Eindampfen der Wasserproben, was einen geringen Aufwand bedeutet. Zur Messung kommen hierbei die Eindampfrückstände in den üblichen Zählchälen mit 6 bis 20 cm Durchmesser. Bei dieser Methode ist zu beachten, daß eine Kalibrierung der Meßanordnung in Abhängigkeit von der Massenbelegung (Schichtdicke) vorliegen muß, falls höhere Feststoffgehalte im Wasser auftreten und Volumina von mehr als etwa 250 ml eingedampft werden. Beim Eindampfen von Wasservolumina von weniger als 250 ml im Rahmen eines Schnellverfahrens kommt dies für die o. g. Wässer in der Praxis kaum in Betracht, da bei einer Massenbelegung bis zu 1 mg/cm<sup>2</sup> Selbstabsorptionskorrekturen nicht erforderlich sind. Bereiche für Feststoffgehalte verschiedener Wässer sind in Tabelle 2 angegeben.

Tab. 2: Durchschnittliche Feststoffgehalte (Eindampfrückstand) verschiedener Wasserarten in mg/l

Regenwasser	< 50
Oberflächenwasser	100 - 500
Talsperrenwasser	< 50 - 100
Trinkwasser	100 - 500
Abwasser aus Kläranlagen	300 - 1 000

In Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung spezieller Wässer, wie z. B. Betriebsabwässer von Brennelement-Herstellern, sind beim Eindampfen zusätzliche Maßnahmen (z. B. Neutralisieren) erforderlich. Dies gilt auch für Proben, die angesäuert wurden [Ar 83].

Geht man von einem Volumen der Wasserprobe von 100 ml aus, die in einer 20-cm-Meßschale eingedampft wird, erreicht man bei einer Meßzeit von 1 800 s bei Verwendung eines Meßplatzes mit einem Großflächenproportionalzähler eine Nachweigrenze von etwa 0,4 Bq/l. Der Zeitbedarf hierfür beträgt etwa drei Stunden.

Wenn es gelingt, die Eindampfrückstände der zu untersuchenden Wasserproben homogen und dünn (max. 0,1 mg/cm<sup>2</sup>) auf die Meßschale aufzubringen, sind diese Proben zur direkten alphaspektrometrischen Analyse mit Großflächen-Gitterionisationskammern geeignet. Grundsätzlich lassen sich auf diese Weise dann alle relevanten Alphastrahler nebeneinander und gleichzeitig bestimmen [Hö 78a, Ro 81], wobei allerdings infolge des begrenzten Energieauflösungsvermögens z. B. Pu-238 nicht neben Am-241 analysiert werden kann.

Weitere schnelle Verfahren zur Analyse der Alphastrahler in Wasserproben nutzen die Mitfällung der betreffenden Radionuklide an den sehr oberflächenreichen Niederschlägen schwerlöslicher chemischer Verbindungen aus. Dabei können die Alphastrahler adsorptiv am Niederschlag gebunden oder chemisch in den Niederschlag eingebaut werden. Diese Verfahren werden bei Probenvolumina über etwa 2 l bevorzugt angewendet, weil der Zeitbedarf für das Eindampfen derartiger Volumina bereits erheblich ist. Als besonders geeignet wurde die Mitfällung an schwerlöslichen Verbindungen der Seltenen Erden wie LaF<sub>3</sub> [Sc 81], an Fe(OH)<sub>3</sub> [Le 87] oder an BaSO<sub>4</sub> [Mo 86] beschrieben. Bei Einhaltung optimaler Fällungs- und Filtrationsbedingungen gelingt es so, Meßpräparate herzustellen, die mit den oben gemachten Einschränkungen ebenfalls zur direkten alphaspektrometrischen Analyse geeignet sind.

Weitere Verfahren mit schneller Probenaufbereitung werden in [Mö 89a] für wäßrige Proben mit höheren Feststoffgehalten angedeutet, bei denen das direkte Eindampfen zu Flächenbelegungen führen würde, welche nicht mehr zur direkten Alphaspektrometrie geeignet sind (>0,1 mg/cm<sup>2</sup>): 1. Extraktion mit selektiven Extraktionsmitteln und Eindampfen auf großflächigen Meßschalen; nach Erhitzen auf 400 °C wird in einer Gitterionisationskammer spektrometriert, sowie 2. Extraktion mit selektiven extraktiven Szintillatoren Lösungen und Messung der organischen Phase im Flüssigszintillationszähler (siehe auch Kapitel 5.3). Entsprechende Analysengänge sind in [Ya 88] und [Mö 89b] beschrieben. Die schematische Darstellung eines Schnellverfahrens zur Analyse von Alphastrahlern im Primärkühlmittel von Kernkraftwerken mittels selektiver Messung mit Gitterionisationskammer ist in der folgenden Abbildung 1 wiedergegeben, ein Verfahren, welches auch für Proben der Umgebungsüberwachung adaptierbar sein sollte.

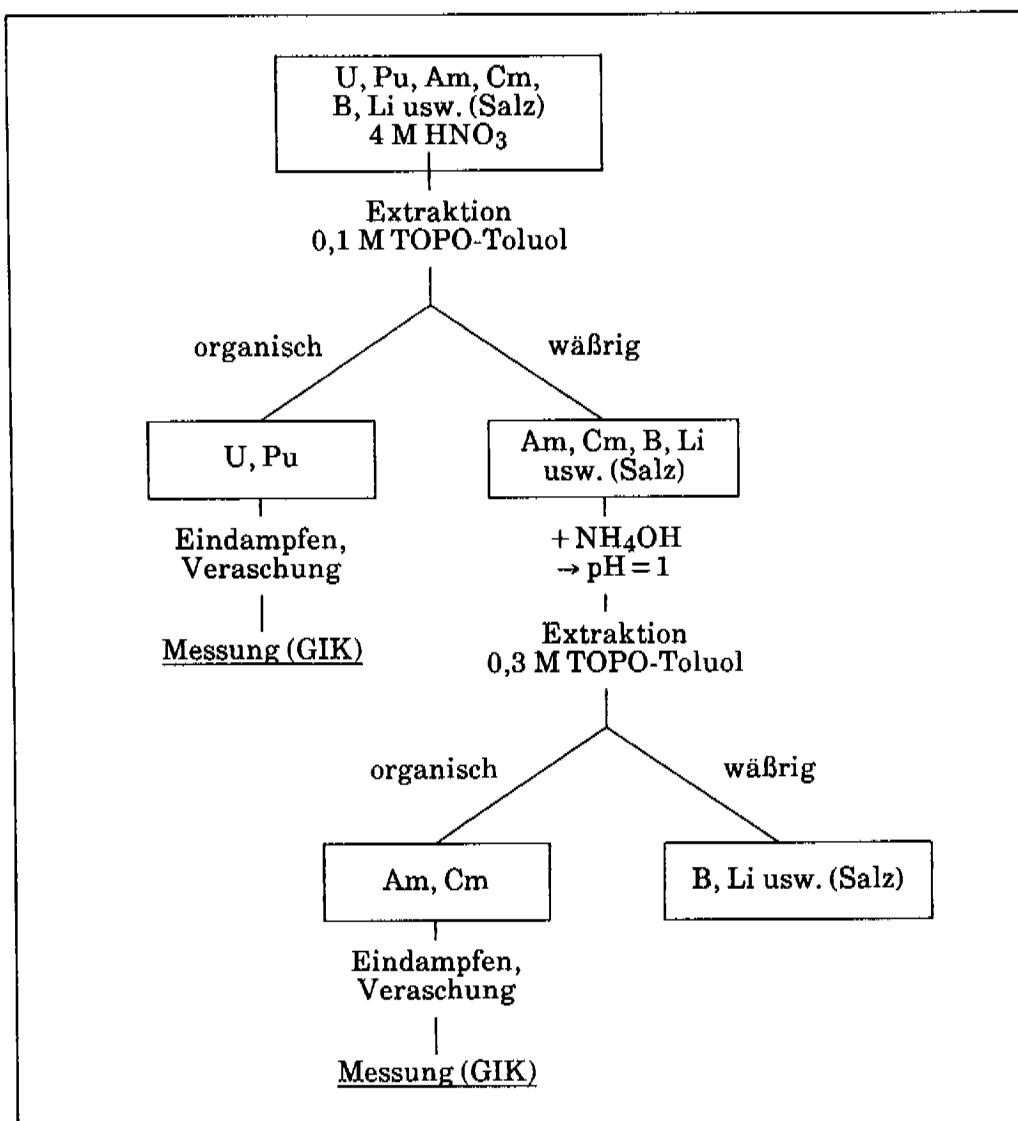


Abb. 1: Schematische Darstellung eines schnellen Analysenverfahrens für wässrige Proben mittels selektiver Extraktion und Messung mit Gitterionisationskammer (GIK), nach [Ya 88]

Zur schnellen Anreicherung der Alphastrahler aus Niederschlags- und Trinkwasserproben erscheint im übrigen auch die Anwendung der Hochdruckabsorptions- bzw. -Ionenaustausch-Chromatographie sowie die Verwendung von Ionenaustauschermembranen und vorbereiteten Fällungen ("schnelle Böden") aussichtsreich.

Für Wasserproben sind Eindampfen und Mitfällen allerdings die am häufigsten angewendeten Anreicherungsverfahren für anschließende radiochemische Trennungen zur Bestimmung von Einzelnukliden (siehe auch Übersicht 2).

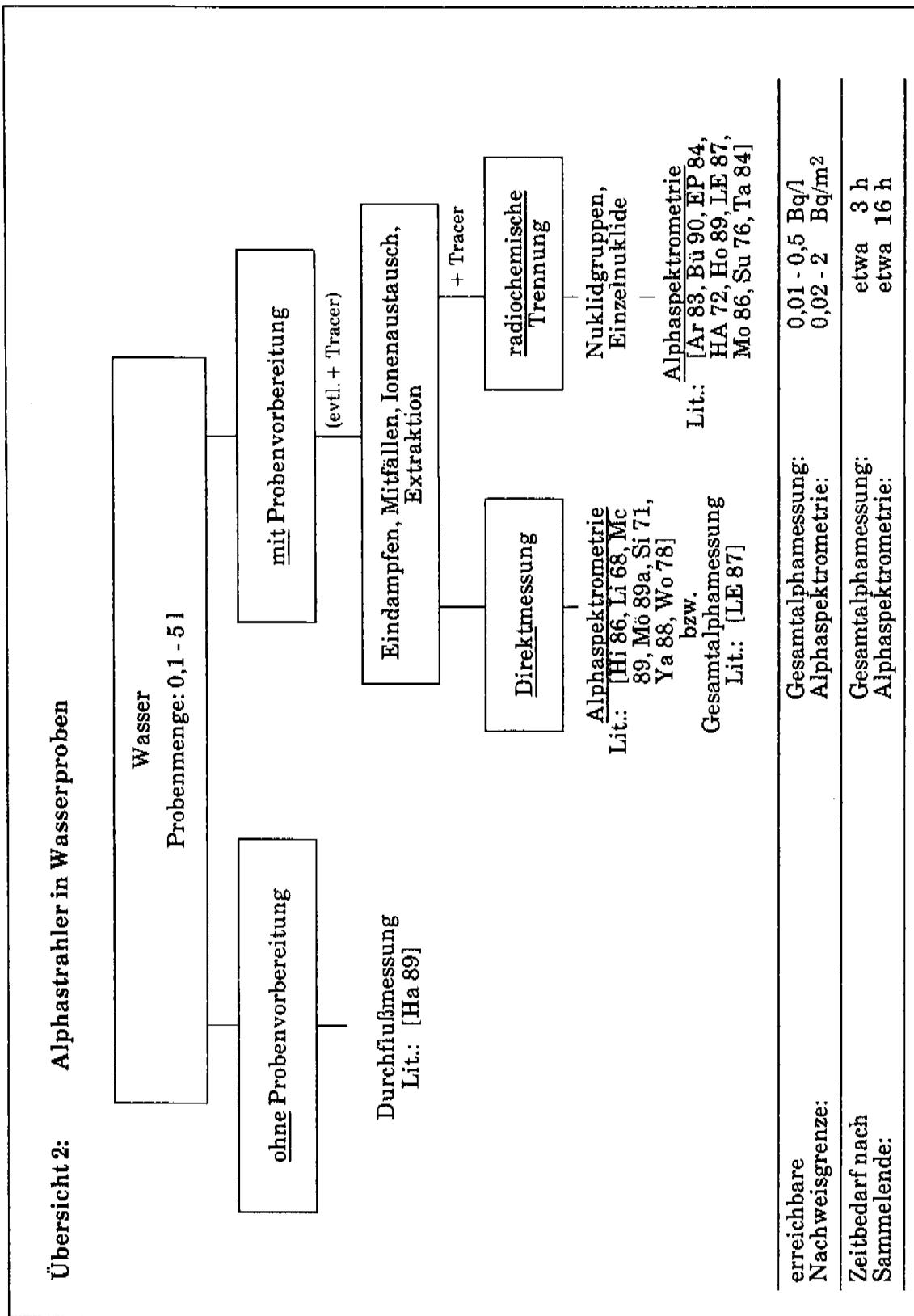
Zum Nachweis von Uran- und Plutoniumisotopen werden diese Elemente im allgemeinen aus salpetersaurer Lösung mit unterschiedlichen Komplexbildnern extrahiert

und anschließend mittels Anionenaustausch aus der Lösung isoliert. Aus den getrennt vorliegenden Uran- und Plutoniumfraktionen werden die Elemente elektrochemisch auf Edelstahlplättchen abgeschieden. Zur Ermittlung der chemischen Ausbeute werden zu Beginn des Trennungsganges entsprechende Tracer zugesetzt [Be 80, Sa 84, Ya 82]. Ähnliche chemische Trennverfahren werden für den Nachweis von Am- und Cm-Isotopen beschrieben [Af 88, Be 83] (siehe auch Kapitel 4.3 und 4.4) sowie für die Bestimmung derjenigen Thoriumisotope, die Alphastrahler sind [Jo 84].

Der Zeitgewinn gegenüber den im Routinebereich angewandten Methoden wird hauptsächlich erreicht durch Verarbeitung eines geringen Probenvolumens sowie eine kurze Meßzeit des nach der chemischen Trennung erhaltenen Präparates. Durch diese Einschränkungen sind die erreichbaren Nachweigrenzen allerdings entsprechend hoch. Geht man beispielsweise bei dem vom Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene erarbeiteten Verfahren [Bü 90] von 100 ml Probevolumen, einer Meßzeit von einer Stunde und einer chemischen Ausbeute von 50 % aus, erhält man für die einzelnen Alphastrahler Nachweigrenzen von etwa 2 Bq/l. Der Zeitaufwand für dieses Verfahren liegt bei etwa 16 Stunden.

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß für wässrige Proben mit gewissen Einschränkungen auch Direktmeßverfahren eingesetzt werden können. So gelingt die direkte Alphamessung in Abwesenheit von Betastrahlern mit Szintillationsdurchflußmeßzellen, und über eine direkte alphaspektrometrische Messung wässriger Lösungen in Durchflußmeßzellen mit Si-Detektoren wurde kürzlich berichtet [Ha 89]. Für die Umweltüberwachung liegen jedoch für diese Methoden keine Erfahrungen vor.

## Übersicht 2: Alphastrahler in Wasserproben



#### **4.3 Nahrungsmittel, biologisches Material**

Sieht man von der Messung der Oberflächenkontamination oder der Gesamt-Alpha-Messung entsprechend homogenisierten Materials ab, so ist eine Analyse der Alphastrahler in organischen Probenmaterialien nur nach einem relativ zeitaufwendigen Aufschluß der Probenmatrix möglich (siehe auch Übersicht 3). Bei der Entwicklung von Schnellmethoden wird also besonders auf schnelle Aufschlußverfahren Wert zu legen sein.

Obwohl in der analytischen Chemie eine Vielzahl von Aufschlußverfahren bekannt sind [Bo 79, Kn 88], haben sich für die Analyse von Alphastrahlern in organischem Probenmaterial in der Praxis nur die trockene Veraschung bei Temperaturen bis zu 550 °C [Bo 73, Fr 80, LE 87] und die saure Naßveraschung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Sa 71] durchgesetzt. Dies hat seinen Grund im wesentlichen darin, daß zur Erzielung günstiger Nachweisgrenzen hohe Einwaagen (bis zu einigen kg) eingesetzt werden müssen [Bu 86]. Aufschlußzeiten von mehreren Stunden bis zu einigen Tagen sind erforderlich.

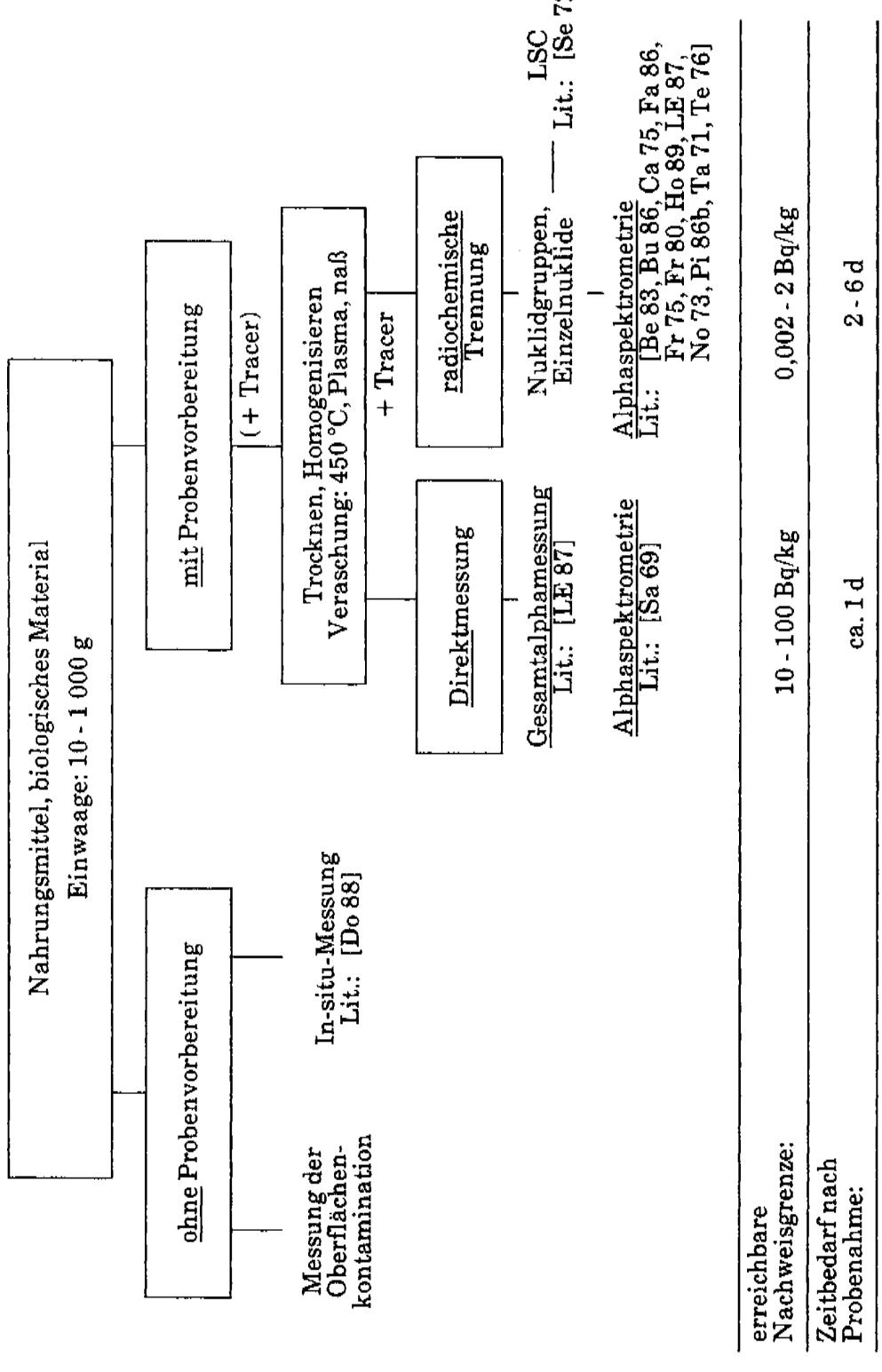
Da bei entsprechend hoher Kontamination der Proben bzw. zur ausschließlichen Überwachung von Grenzwerten (siehe Kapitel 2) die Einwaagen beträchtlich erniedrigt werden können, sollten bei der Entwicklung von Schnellverfahren auch andere, schnellere Aufschlußverfahren berücksichtigt werden. Eine Übersicht über Säureaufschlüsse (Druckaufschluß) biologischer Proben wird z. B. in [Wü 89] gegeben, die Anwendung von Mikrowellengeräten für schnelle Aufschlüsse wird in [Ay 87] beschrieben. Zu beachten ist allerdings, daß es meist wenig sinnvoll ist, nur eine Stichprobe von wenigen Gramm zu untersuchen. Vielmehr muß entweder eine repräsentative Mischprobe hergestellt oder aus der Einzelanalyse mehrerer Proben ein Durchschnittswert ermittelt werden. Es wird empfohlen, entweder einige hundert Gramm Lebensmittel zu veraschen, um anschließend aus der Asche ein repräsentatives Aliquot (1-2 g) entnehmen zu können oder besser, eine ausreichende Aschenmenge aufzuschließen und der Aufschlußlösung ein Aliquot zu entnehmen [Fr 90].

Geeignete Tracer zur Ausbeutebestimmung sind den Proben möglichst vor der Veraschung zuzufügen. Nach dem Aufschluß wird der Rückstand in Säure aufgenommen und je nach Aufgabenstellung einem der in der Literatur beschriebenen Trenngänge unterworfen [Be 83, Ca 75, Fa 86, Fr 80, HA 72, Ho 89, LE 87, No 73, Pi 86a].

Als Beispiel sei hier ein von Pimpl und Schüttelkopf (1986) angegebener Trenngang zur schnellen Analyse von Pu in verschiedenen Probenaschen kurz skizziert [Pi 86a]:

- Asche einwiegen (bis zu 20 g), Pu-Tracer zufügen und mit 8 M HNO<sub>3</sub>/0,9 M HF kochen;
- NaNO<sub>2</sub> zur noch heißen Lösung zufügen und nach dem Abkühlen filtrieren;
- Rückstand mit 5 M HNO<sub>3</sub>/1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> kochen, NaNO<sub>2</sub> zufügen, nach dem Abkühlen filtrieren und Rückstand verwerfen;
- Extraktion des Pu mit 0,2 M TOPO (Trioctylphosphinoxid)/Cyclohexan und wäßrige Phase verwerfen;
- TOPO-Phase mit 3 M HCl waschen;
- Rückextraktion des Pu mit 0,5 M Ascorbinsäure/1 M HCl und Verwerfen der organischen Phase;

**Übersicht 3: Alphastrahler in Nahrung und biologischem Material**



- wässrige Phase mit  $\text{CCl}_4$  schütteln,  $\text{CCl}_4$ -Phase verwerfen;
- Pu an  $\text{LaF}_3$  mitfallen und abzentrifugieren;
- Auflösen der Fällung in 65 %  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NaNO}_2$  zufügen;
- Lösung auf konditionierte Ionenaustauschersäule (Dowex 1x2, 50-100 mesh, Nitratform) aufgeben;
- nach Durchlauf der Lösung mit 7,2 M  $\text{HNO}_3$ , anschließend mit 9 M  $\text{HCl}$  waschen und Durchlauf verwerfen;
- Elution des Pu mit 0,36 M  $\text{HCl}/0,01\text{ M HF}$ ;
- mit konz.  $\text{HCl}$  zur Trockne einengen;
- Aufnehmen mit 4 M  $\text{HCl}$  und Überführen der Lösung in eine Elektrolysezelle und Ammoniumoxalatlösung (4 %ig) zufügen;
- Elektrolyse (2 Stunden mit 300 mA) auf Edelstahlanode;
- Alphaspektrometrie.

Es wird berichtet, daß mit diesem Verfahren im Anschluß an die Veraschung bis zu acht Pu-Analysen je Manntag ausgeführt werden können. Die chemischen Ausbeuten sollen zwischen 70 und 90 % liegen. Ein Verfahren zur sequentiellen Analyse von Pu, Am, Cm und Np in Umweltproben ist in [Pi 84] und [Pi 86b] beschrieben.

Bei entsprechender Anpassung sind praktisch alle o. g. Verfahren zur Überwachung der Einhaltung der in Kapitel 2 genannten Höchst- bzw. Richtwerte geeignet. Als Mindestzeitbedarf für eine Einzelnuklidanalyse sind allerdings zwei Arbeitstage anzusetzen.

#### 4.4 Boden, Sediment

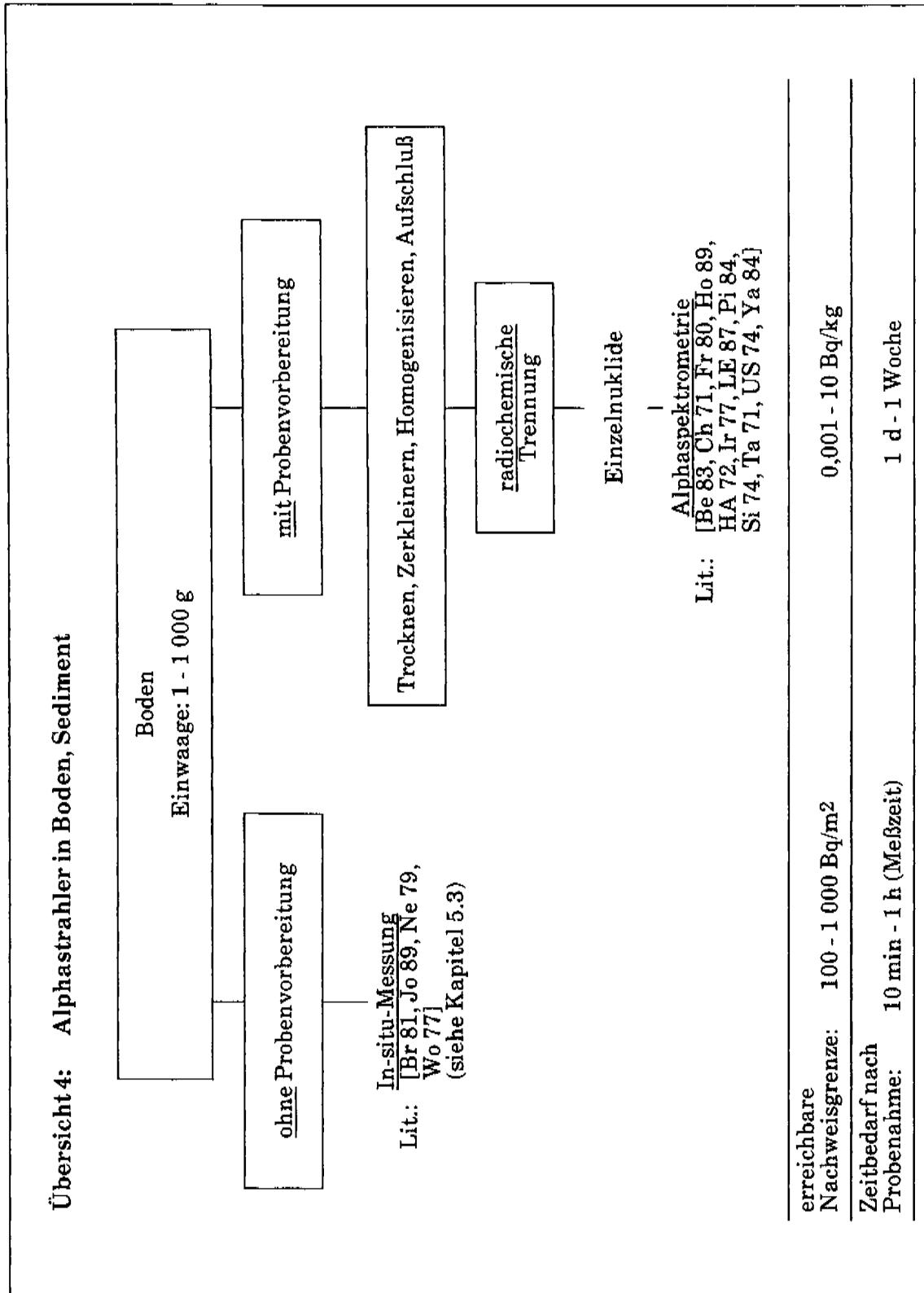
Im Gegensatz zu den Aerosol- und Wasserproben und wie bei den biologischen Proben spielt die Matrix bei Bodenproben eine wesentliche Rolle für den Zeitbedarf der Analyse. Selbst bei Einwaagen von nur 1 g werden etwa 80 % des Gesamtzeitbedarfs allein für den Aufschluß der Bodenprobe benötigt [Si 74].

Als Aufschlußmittel werden in der Literatur Perchlorsäure-/Salpetersäure-/Flußsäure-Mischungen sowie Ammonium-Hydrogensulfat- und Lithiumtetraboratschmelzen beschrieben [Be 73, Ya 85, Do 87]. Eine allgemeine Übersicht findet sich ferner in [Bo 79] (siehe Kapitel 4.3).

Neben den Totalaufschlüssen werden Auslaugverfahren (meist mit Salpetersäure und Zusätzen) eingesetzt, um die Aktiniden quantitativ in Lösung zu bringen. Dabei ist zu beachten, daß eventuell vorhandenes hochgeglühtes  $\text{PuO}_2$  z. B. in 8 M  $\text{HNO}_3$  nur bei Zusatz von Fluoridionen löslich ist [Ke 79, Pi 86a].

Die weitere Verarbeitung der nach dem Aufschluß oder dem Auslaugen in Lösung überführten Aktiniden durch Flüssig-Flüssig-Extraktion, Ionenaustausch, Fällung und/oder elektrolytische Abscheidung entspricht der Behandlung von Proben anderer Medien. So stehen sowohl die speziell für Bodenproben entwickelten Verfahren [Ch 71, EP 84, HA 72, Ir 77, Si 74, Th 80, Ya 85] als auch die für verschiedene Umweltproben angegebenen Analysenverfahren [Be 83, Fr 80, Ho 89, Ta 71, Pi 84, Pi 86a, Pi 86b] zur weiteren Analyse zur Verfügung (siehe auch Übersicht 4 und Kapitel 4.3).

#### Übersicht 4: Alphastrahler in Boden, Sediment



Als Beispiel für ein "Schnellverfahren" zur Analyse von Am, Cm, Pu und Th in Umweltproben, speziell Bodenproben, sei ein von Bernabee angegebenes Verfahren [Be 83] kurz zusammengefaßt wiedergegeben:

- 1 g getrocknete und homogenisierte Bodenprobe wird im Teflonbecher mit  $\text{HClO}_4$  (72 %) und 16 M  $\text{HNO}_3$  nach Tracerzusatz abgeraucht;
- Behandlung des Rückstandes mit HF und Abrauchen der Lösung;
- mit 12 M HCl und 16 M  $\text{HNO}_3$  behandeln und abrauchen;
- Lösen des Perchlorastrückstandes in 3,6 M HCl und Zusatz von Ce-Träger, dann aufkochen;
- nach dem Abkühlen  $\text{CeF}_3$  fällen;
- Zentrifugieren, Rückstand in 8 M  $\text{HNO}_3$  lösen und nochmals  $\text{CeF}_3$  fällen;
- Auflösen der Fällung in Borsäure/8 M  $\text{HNO}_3$  und Abrauchen mit Perchlorsäure;
- nach dem Abkühlen 10 %  $\text{NaBrO}_3$ -Lösung zugeben und mit 15 % HPEHP/n-Heptan (Bis(2-ethylhexyl)-Phosphorsäure) die Aktiniden und Lanthaniden (Ce-Träger) extrahieren;
- Strippen der vierwertigen Aktiniden (Am, Cm) mit 5 M  $\text{HNO}_3$  und 10 %  $\text{NaBrO}_3$ -Lösung und nach Abrauchen Herstellung des Meßpräparates;
- Strippen des Träger-Ce mit 5 M  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Verwerfen der Lösung;
- Strippen des Pu mit Hydrazin-/Ascorbinsäure-Lösung und 0,36 M DBHQ (2,5-di-tert-Butylhydrochinon) als Reduktionsmittel, nach Abrauchen mit  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  Herstellung des Meßpräparates;
- Strippen des Th mit 0,4 M Oxalsäure, nach Abrauchen mit  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  Herstellung des Meßpräparates.

Der Autor gibt an, acht Bodenproben in etwa fünf Stunden bis zum fertigen Meßpräparat verarbeiten zu können.

Es soll noch erwähnt werden, daß bei Bodenproben wegen des eventuellen Vorhandenseins von "hot spots" immer mehrere Aliquote getrennt analysiert werden sollten [US 74].

## 5           **Messung**

### 5.1       **Gesamt-Alpha-Messung**

Die Messung der Gesamt-Alpha-Aktivität spielt nur bei einfachen Überwachungsaufgaben eine Rolle, wofür im wesentlichen Großflächenproportional-Durchflußzählrohre und Szintillationsdetektoren mit Meßflächen von einigen  $\text{cm}^2$  bis zu etwa  $300 \text{ cm}^2$  eingesetzt werden. Die Eintrittsfenster der Durchflußzählgeräte bestehen aus metallisierter Kunststofffolie mit typisch  $0,3 \text{ mg/cm}^2$ , was einer Luftsicht von weniger als 3 mm für 5 MeV-Alphateilchen entspricht. Fensterlose Durchflußzählgeräte werden heute praktisch nicht mehr verwendet, da die Kontaminationsgefahr für das Zählrohr sehr groß ist. Wegen der begrenzten Reichweite der Alphateilchen (Vorabsorption in der Luftsicht) müssen die Meßpräparate möglichst nahe an den Detektor herangebracht werden. Reproduzierbare Meßergebnisse werden jedoch nur erhalten, wenn es gelingt, gleichmäßig dünne Schichten (max.  $1 \text{ mg/cm}^2$ ) oder dicke Schichten mit reproduzierbarer Oberflächenbeschaffenheit herzustellen. Die Kalibrierung ist problematisch und setzt Kalibrierpräparate mit identischer Beschaffenheit voraus, wobei als Bezugsnuklid meist Am-241 Verwendung findet. Die Zählausbeuten liegen zwischen 2 und 25 %, die Nulleffektzählraten betragen etwa  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  je  $\text{cm}^2$  Meßfläche. Höhere Zählaus-

beuten können mit der Flüssigszintillationsmeßtechnik erzielt werden, da die Probe in direkten Kontakt zum Szintillatormaterial gebracht werden kann.

Für eine radiologische Bewertung ist die Kenntnis der Gesamt-Alpha-Aktivität allerdings im allgemeinen wertlos, da natürliche Alphastrahler in allen Matrices in relativ hohen und stark schwankenden Konzentrationen auftreten können [Wi 86] und das Vorhandensein der radiologisch kritischen, künstlichen Alphastrahler verdecken oder vortäuschen können.

## 5.2 Alphaspektrometrie

Zur Aufnahme von Alphaspektren muß das Meßpräparat so beschaffen sein, daß die Alpha-Emission weitgehend energieverlustfrei erfolgt. Das erfordert in der Regel eine recht aufwendige Probenvorbereitung. Zur schnellen und direkten Alphaspektrometrie können auf Kosten einer guten Energieauflösung Flächenbelegungen bis zu max.  $0,1 \text{ mg/cm}^2$  toleriert werden (siehe Kapitel 3.1 und 3.2). Nach vollständiger Abtrennung von der Probenmatrix können schließlich Meßpräparate hergestellt werden, welche praktisch selbstabsorptionsfrei sind.

Als Detektoren stehen für die Alphaspektrometrie Halbleiterdetektoren auf Silizium-Basis, Gitterionisationskammern und mit gewissen Einschränkungen Flüssigszintillationsspektrometer zur Verfügung. Kompetente Einführungen in die Funktionsweise der Detektoren sind in Monographien [Al 71, Bä 70, Ki 64, NC 78] und den Katalogen der renommierten Detektorhersteller zu finden. Neuere Entwicklungen sind in den Proceedings eines Seminars über Alphaspektrometrie zusammengefaßt [Gl 84].

Siliziumdetektoren werden mit empfindlichen Flächen zwischen 25 und  $2\,000 \text{ mm}^2$  (ca. 5 bis 50 mm Durchmesser) angeboten (siehe Anhang). Das garantierte Auflösungsvermögen (FWHM) liegt zwischen 12 keV für die kleinen Detektoren und 80 keV bei den größeren Detektoren, wobei meist auf die 5,486 MeV-Alphateilchen von Am-241 bezogen wird. Siliziumdetektoren werden als Oberflächensperrschichtzähler oder aus ionenimplantiertem Silizium hergestellt. Im langjährigen Betrieb haben sich Detektoren beider Herstellungstechnologien bewährt; mit beiden Technologien können dekontaminierbare Detektoren hergestellt werden. Ionenimplantierte Detektoren haben aber im Gegensatz zu Oberflächensperrschichtzählern eine geringere Temperaturabhängigkeit und niedrigere Leckströme.

Zur Aufnahme eines Alphaspektrums mit einem Siliziumdetektor wird das Meßpräparat in der evakuierbaren Meßkammer in einem Abstand von 2 mm bis 3 cm zum Detektor positioniert. Wie die Energieauflösung von Probengeometrie und Detektorabstand abhängt, wurde kürzlich von Ide et. al. untersucht [Id 89]. Die Zählausbeuten liegen bei maximal 20 %. Während der Messung muß ein Vakuum von etwa 1 mbar aufrecht erhalten werden. Der Nulleffekt von Siliziumdetektoren beträgt etwa  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  je  $\text{cm}^2$  Detektormeßfläche im Energierbereich zwischen 4 und 6 MeV.

Gegenüber Siliziumdetektoren, die wegen ihres guten Energieauflösungsvermögens und des relativ günstigen Preises für die Alphaspektrometrie größere Bedeutung erlangt haben, erreicht man mit Gitterionisationskammern wesentlich größere Detektor-meßflächen und höhere Zählausbeuten. Kommerziell sind Gitterkammern mit  $50 \text{ cm}^2$  (auch als Probenwechsler) und  $300 \text{ cm}^2$  erhältlich. Wegen der größeren Detektorflächen

sind Gitterkammern prinzipiell besser zur direkten alphaspektrometrischen Analyse großflächiger Präparate geeignet [Hö 78b]. Wie bei den wesentlich kleineren Siliziumdetektoren liegt das Energieauflösungsvermögen bei 25 keV FWHM, die Zählausbeuten jedoch bei fast 50 % (2-Pi-Geometrie). Als Nulleffektzählraten werden im Energiebereich zwischen 4 und 6 MeV etwa  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  je  $\text{cm}^2$  Detektorfläche gemessen. Zur Aufnahme eines Alphaspektrums wird das Meßpräparat direkt in die Kammer eingeschleust und die Kammer mit Zählgas (z. B. P10-Gasmisch) gefüllt. An die Reinheit des Zählgases werden hohe Anforderungen gestellt, Verunreinigungen mit Sauerstoff, Halogenverbindungen oder organischen Lösungsmitteldämpfen führen zum Driften der Peaks.

Die Anwendung von Flüssigszintillationsspektrometern zur Alphaspektrometrie wurde durch Anwendung der Pulsformdiskriminierung zur Unterdrückung des Beta- und Gammauntergrundes ermöglicht, wobei Energieauflösungen zwischen 200 keV (bei 4 MeV) und 300 keV FWHM (bei 7 MeV) erreicht werden [Ov 81, MK 84]. Dem relativ schlechten Auflösungsvermögen stehen Zählausbeuten von fast 100 % gegenüber, wobei die betreffenden Alphastrahler im organischen Extraktionsmittel (extraktiver Szintillator) zur Messung gebracht werden können, die zeitaufwendige Herstellung von Elektrolysepräparaten also umgangen wird [Mc 89].

Der Vollständigkeit halber sei noch die hochauflösende Alphaspektrometrie unter Verwendung von Kernspurfolien (CR-39) erwähnt, die zur Analyse von Alphastrahlern in Lungengewebe und anderem biologischem Material eingesetzt wurde [Fe 84].

Im Gegensatz zur Gammaspektrometrie ist die automatische Auswertung von Alphaspektren noch nicht verbreitet, obwohl verschiedene Algorithmen in der Literatur beschrieben sind (z. B. [Ac 84, Am 84, We 84, We 89, Wi 84, To 89]) und in der Zwischenzeit auch entsprechende Auswerteprogramme kommerziell angeboten werden oder in Vorbereitung sind (siehe Anhang). Dies hat einerseits seinen Grund in der komplexen Form der Alphapeaks (niederenergetisches "tailing") und andererseits in der relativ einfachen Handauswertung gut aufgelöster Alphaspektren mit wenigen Peaks, wie sie z. B. bei der Plutoniumanalyse nach chemischer Abtrennung und elektrolytischer Abscheidung erhalten werden.

Zunehmende Bedeutung wird die automatische Alphaspektrenauswertung jedoch bei den relativ schlecht aufgelösten und möglicherweise komplexen Spektren erhalten, wie sie gerade bei den als Schnellmethoden besonders geeigneten Direktverfahren (elektrostatische Abscheidung, Plasmaveraschung, Mitfällung usw.) anfallen und wenn große Probenzahlen zu bewältigen sind. Hierfür werden sich die Auswerteprogramme noch einer kritischen Überprüfung in der Praxis zu unterziehen haben.

### 5.3 Sonstige Meßverfahren

Als spezielles Meßverfahren für die Messung von aerosolgetragener Alpha-Aktivität (siehe auch Kapitel 3.2) wurde in den sechziger Jahren das Alpha-Beta-Pseudokoinzidenz-Differenz-Verfahren (ABPD-Verfahren) entwickelt. Bei diesem Verfahren wird ein sowohl in der Rn-222- als auch in der Rn-220-Zerfallsreihe vorkommender, nahezu simultaner Beta-Alpha-Zerfall identifiziert. Alle Alphazerfälle, die nicht mit einem Beta-Zerfall korreliert sind, können somit einer Alphaquelle künstlichen Ursprungs zugeordnet werden. Monitore nach dem ABPD-Verfahren, die in vielen Immissions-

und Emissionsüberwachungseinrichtungen eingesetzt sind, haben sich bewährt. Eine Schwäche des Verfahrens ist aber die starke Abhängigkeit vom jeweiligen Umgebungspegel der natürlichen Luftaktivität. Eine wesentliche Verbesserung stellt das Alpha-Energie-Reichweiten-Diskriminierungsverfahren (AERD-Verfahren) dar, welches auf der Diskriminierung der höherenergetischen Alphastrahlung der natürlichen Alphastrahler von der Alphastrahlung der künstlichen Alphastrahler in einem Doppelzählrohr mit entsprechender Trennfolie beruht [Fr 87]. Im Gegensatz zum ABPD-Verfahren garantiert es selbst bei rasch wechselnden Konzentrationen der natürlichen Radon- und Thoronfolgeprodukte stabile und niedrige Nachweisgrenzen [Fr 89].

Weitere spezielle Meßverfahren für Aktiniden nutzen die den Alphazerfall begleitende charakteristische Röntgenstrahlung oder die mit allerdings sehr geringer Intensität emittierte Gammastrahlung zum Nachweis aus. Für die In-vivo-Inkorporationsüberwachung (im wesentlichen auf Pu-239/240 und Am-241) werden zur Messung der Röntgenstrahlung Proportionalzählrohre, Phoswichdetektoren und Low-Energy-Germaniumdetektoren verwendet [Ne 83, Do 88]. Dieses Verfahren wird auch zur Kontaminationsmessung von Oberflächen eingesetzt [Wo 77, Ne 79]. Im Aktivitätsbereich von etwa 50 Bq/g können Aktiniden in kontaminierten Böden *in situ* gammaspektrometrisch bestimmt werden [Br 81, Jo 89].

Eine Reihe weiterer Meßverfahren zur Analyse der Aktiniden wird in der Literatur beschrieben, wobei die Elemente Uran und Thorium eine Sonderstellung einnehmen. Zu diesen Verfahren, die jedoch für die anderen Aktiniden oft zu unempfindlich oder zu kompliziert in der Anwendung sind, gehören Neutronenaktivierungsmethoden, die Röntgenfluoreszenztechnik und Kernspurverfahren sowie die nicht radiometrischen Methoden Massenspektrometrie [Bu 87], Photometrie und elektrochemische Verfahren, wobei die Fluorimetrie und Colorimetrie als bewährte Verfahren zur Analyse der Elemente Uran bzw. Thorium eingesetzt werden [HA 72]. Naturgemäß sind einige der genannten Verfahren nicht zur Analyse einzelner Isotope geeignet.

Relativ wenige Erfahrungen liegen für die zum Teil sehr nachweisstarken neueren Techniken vor, von denen die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie [Per 81], die Resonanz-Ionen-Spektroskopie [Peu 81], die induktiv-gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie [Br 88], besonders aber die neueren massenspektrometrischen Verfahren genannt werden müssen. Dabei werden zur Erzeugung der Ionen für die massenspektrometrische Detektion Plasmaanregungsverfahren (ICP=inductively coupled plasma, MIP=microwave induced plasma) oder Laser-Resonanz-Ionisationsverfahren eingesetzt [Bl 86, Kl 88, Ki 90]. Feststoffproben werden durch Laserablation in die Gasphase überführt [Ty 89]. Es ist zu erwarten, daß mit den genannten Verfahren, besonders mit der Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie (RIMS) und der ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS), die Analyse von Aktiniden in Umweltproben einfacher, schneller und mit wesentlich kleineren Probenmengen als bisher möglich sein wird. Der praktischen Anwendung dieser Verfahren stehen derzeit noch die hohen Gerätelpreise und mangelndes Know-how der potentiellen Anwender entgegen (siehe Kapitel 3).

## 6 Schlußfolgerungen

Zur möglichst unverzögerten Erkennung einer unfallbedingten Freisetzung radioaktiver Stoffe und zur raschen Feststellung der Einhaltung von Höchst- bzw. Richtwerten müssen von den zuständigen Laboratorien Schnellmethoden bereitgehalten werden,

gegebenenfalls sind entsprechende Verfahren neu zu entwickeln oder vorhandene Standardverfahren anzupassen. Wie gezeigt wurde, stellt die analytische Bestimmung von Alphastrahlern in Umweltproben besondere Anforderungen an die betreffenden Laboratorien, und zwar sowohl in bezug auf die entsprechende Ausstattung des Labors als auch in personeller Hinsicht. Um im Anforderungsfall große Probenzahlen schnell und kompetent analysieren zu können, sollten daher die zuständigen Laboratorien entsprechende Standardverfahren nicht nur bereithalten, sondern auch in regelmäßigen Zeitabständen üben. Die Entwicklung von Verfahren und die Bearbeitung spezieller Probleme wird aus dem gleichen Grund allerdings wenigen, besonders ausgestatteten Laboratorien vorbehalten bleiben müssen.

Was die Schnellverfahren für die verschiedenen Probenarten betrifft, so ist für die Probenmatrix Luft festzustellen, daß den rein instrumentellen "Direktmeßverfahren" große Bedeutung zukommt. Für diese Verfahren ist nach wie vor ein Entwicklungs-potential vorhanden. Das trifft ebenfalls zu auf die Verfahren mit vereinfachter Probenvorbereitung, die vorwiegend bei Wasserproben eingesetzt werden können. Da in den genannten Fällen unter Umständen mit komplexen oder schlecht aufgelösten Alphaspektren gerechnet werden muß, wird den neuen Programmen zur rechnerge-stützten Auswertung solcher Spektren erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden müssen. Mit der Entwicklung selektiver extraktiver Szintillatoren gewinnt allerdings auch die Flüssigszintillationsspektrometrie an Bedeutung.

Nach wie vor sehr zeitaufwendig (1-3 Tage) ist der Totalaufschluß von Bodenproben und von biologischem Material (Nahrungs-, Futtermittel) und ist damit der geschwin-digkeitsbestimmende Schritt bei der Analyse dieser Probenarten. Schnellaufschluß-verfahren sind zwar für Probenmengen im Grammbereich bekannt, jedoch gibt es bei den genannten Probenarten bei derart kleinen Probenmengen Probleme mit der Homo-genität des Materials.

Der Einsatz neuer Techniken zur Analyse der Aktiniden, wie ICP- oder Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie steht erst am Beginn der Entwicklung und erfordert noch einen erheblichen Forschungsaufwand.



## **7 Anhang**

### **Anlage 1: Liste der Keywords**

**(verwendet für Recherchen in den Literaturdatenbanken CA, ENERGY und INIS)**

1. (rapid or quick) methods for ...  
(rapid or quick) detection of ...  
(rapid or quick) measurement of ...  
(rapid or quick) identification of ...  
(rapid or quick) determination of ...  
(rapid or quick) analysis of ...  
(rapid or quick) separation of ...
  
2. alpha emitter: plutonium (isotopes)  
actinides: curium (isotopes)  
transuranium nuclides: neptunium-237  
transuranics: americium-241, -243  
  uranium (isotopes)  
  thorium (isotopes)
  
3. in air, atmosphere  
in precipitation, rain, deposition, drinking water  
in waste, waste water, water samples  
in food, foodstuffs, biological material / samples  
in soil, soil samples  
in the environment, environmental samples

Anlage 2-1: Zerfallsdaten von Aktiniden (zusammengestellt nach [IA 86])

Nuklid	Tracer	$T_{1/2}$ (a)	$E_\alpha$ (keV)	$P_\alpha (> 0,10)$
Th-228		1,91	5 423,3 5 340,5	0,727 0,267
Th-229	(T)	7,340 E + 3	4 845 4 901	0,562 0,102
Th-230		7,538 E + 4	4 688 4 621	0,763 0,234
Th-232		1,405 E + 10	4 013 3 954	0,77 0,23
U-232	(T)	69,8	5 320,2 5 263,4	0,680 0,317
U-233	(T)	1,592 E + 5	4 824 4 783	0,827 0,149
U-234		2,457 E + 5	4 774,9 4 722,6	0,7137 0,2842
U-235		7,037 E + 8	4 400 4 365,4	0,55 0,17
U-236	(T)	2,342 E + 7	4 494 4 445	0,738 0,259
U-238		4,468 E + 9	4 196 4 147	0,77 0,23
Np-237		2,14 E + 6	4 788 4 771	0,47 0,25
Pu-236	(T)	2,9	5 768 5 721	0,681 0,317
Pu-238		87,7	5 499,1 5 456,3	0,7104 0,2884
Pu-239		2,41 E + 4	5 156,7 5 143,8 5 105,5	0,731 0,150 0,118
Pu-240		6,563 E + 3	5 168,3 5 123,6	0,729 0,270
Pu-242	(T)	3,735 E + 5	4 900,6 4 856,0	0,7649 0,2348

Anlage 2-2: Zerfallsdaten von Aktiniden (zusammengestellt nach [IA 86])  
Fortsetzung

Nuklid	Tracer	$T_{1/2}$ (a)	$E_\alpha$ (keV)	$P_\alpha (> 0,10)$
Am-241		432,7	5 485,6 5 442,9	0,852 0,128
Am-243	(T)	7,37 E + 3	5 275,3 5 233,4	0,879 0,106
Cm-242		0,446 (162,94 d)	6 112,7 6 069,4	0,740 0,250
Cm-243		28,6	5 785,1 5 742,2	0,735 0,106
Cm-244		18,10	5 805,0 5 762,8	0,7698 0,2300

Anlage 3: Grenzwerte der Jahresaktivitätszufuhr und abgeleitete Konzentrationen von Aktiniden nach StrlSchV [BG 89]

Nuklid	JAZ <sub>L</sub> (Bq)	C <sub>KL</sub> (mBq/m <sup>3</sup> )	C <sub>L</sub> (mBq/m <sup>3</sup> )	JAZ <sub>W</sub> (Bq)	C <sub>W</sub> (Bq/l)
Th-228	2 E02	83	0,2	1 E05	1,0
Th-230	1 E02 <sup>1)</sup> 4 E02 <sup>2)</sup>	42 170	0,1 0,4	9 E04	0,9
Th-232	3 E01 <sup>1)</sup> 6 E01 <sup>2)</sup>	13 25	0,03 0,06	2 E04	0,2
U-234 <sup>3)</sup>	5 E02 <sup>4)</sup> 3 E04 <sup>5)</sup> 9 E03 <sup>6)</sup>	210 12 500 3 750	0,5 30 9,0	3 E05 <sup>10)</sup> 3 E06 <sup>11)</sup>	3,0 30
U-235 <sup>3)</sup>	5 E02 <sup>4)</sup> 3 E04 <sup>5)</sup> 1 E04 <sup>6)</sup>	210 12 500 4 200	0,5 30 10	3 E05 <sup>10)</sup> 3 E06 <sup>11)</sup>	3,0 30
U-238 <sup>3)</sup>	6 E02 <sup>4)</sup> 3 E04 <sup>5)</sup> 1 E04 <sup>6)</sup>	250 12 500 4 200	0,6 30 10	3 E05 <sup>10)</sup> 3 E06 <sup>11)</sup>	3,0 30
Pu-238	2 E02 <sup>7)</sup> 4 E02 <sup>8)</sup>	83 170	0,2 0,4	2 E04 <sup>12)</sup> 2 E05 <sup>13)</sup> 2 E06 <sup>14)</sup>	0,2 2,0 20
Pu-239	1 E02 <sup>7)</sup> 4 E02 <sup>8)</sup>	42 170	0,1 0,4	2 E04 <sup>12)</sup> 2 E05 <sup>13)</sup> 2 E06 <sup>14)</sup>	0,2 2,0 20
Pu-240	1 E02 <sup>7)</sup> 4 E02 <sup>8)</sup>	42 170	0,1 0,4	2 E04 <sup>12)</sup> 2 E05 <sup>13)</sup> 2 E06 <sup>14)</sup>	0,2 2,0 20
Am-241	1 E02	42	0,1	2 E04	0,2
Cm-242	6 E03	2 500	6,0	7 E05	7,0
Cm-244	3 E02	125	0,3	3 E04	0,3
Th <sub>nat</sub>	5 E01 <sup>1)</sup> 1 E02 <sup>2)</sup>	21 42	0,05 0,1	3 E04	0,3
U <sub>nat</sub> <sup>9)</sup>	5 E02 <sup>4)</sup> 3 E04 <sup>5)</sup> 1 E04 <sup>6)</sup>	210 12 500 4 200	0,5 30 10	3 E05 <sup>10)</sup> 3 E06 <sup>11)</sup>	3,0 30

## Erläuterungen zur Tabelle

$JAZ_L$  = Grenzwerte der Jahresaktivitätszufuhr über Luft (Inhalation) in Bq.

$C_L$  = Berechnete Konzentration in Luft (Inhalation) nach § 46 Abs 3 StrlSchV.

$$C_L \text{ (mBq/m}^3\text{)} = 10^{-3} \cdot JAZ_L$$

$C_{KL}$  = Berechnete Konzentration in Luft (Inhalation) in Kontrollbereichen nach Anl. IV Tab. IV 4a StrlSchV.

$$C_{KL} \text{ (mBq/m}^3\text{)} = \frac{1}{2,4} \cdot JAZ_L$$

$JAZ_W$  = Grenzwerte der Jahresaktivitätszufuhr über Wasser und Nahrung (Ingestion).

$C_W$  = Berechnete Konzentration in Wasser nach § 46 Abs. 4 StrlSchV.

$$C_W \text{ (Bq/l)} = 10^{-5} \cdot JAZ_W$$

## Fußnoten der Tabelle

- 1) Thorium in der chemischen Form von allen Verbindungen außer Oxiden und Hydroxiden.
- 2) Thorium in der chemischen Form von Oxiden und Hydroxiden.
- 3) Für lösliche Uranverbindungen sollte in Anbetracht der chemischen Toxizität die Aufnahme über Inhalation 2,5 mg pro Tag und über Ingestion 150 mg pro Tag nicht überschreiten. (Für Uran in der natürlichen Isotopenzusammensetzung gilt 1 g = 25 260 Bq.).
- 4) Uran in der chemischen Form von  $\text{UO}_2$  und  $\text{U}_3\text{O}_8$ .
- 5) Uran in der chemischen Form von  $\text{UF}_6$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_2$  und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ .
- 6) Uran in der chemischen Form von  $\text{UO}_3$ ,  $\text{UF}_4$  und  $\text{UCl}_4$ .
- 7) Plutonium in der chemischen Form von allen Verbindungen außer  $\text{PuO}_2$ .
- 8) Plutonium in der chemischen Form von  $\text{PuO}_2$ .
- 9) Natürliches Uran hat die Isotopenzusammensetzung:  
 $1 \text{ Bq U}_{\text{nat}} = 0,489 \text{ Bq U-238} + 0,489 \text{ Bq U-234} + 0,022 \text{ Bq U-235}$ .
- 10) Wasserlösliche Uranverbindungen.
- 11) Relativ unlösliche Verbindungen (z. B.  $\text{UF}_4$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ ).
- 12) Plutonium in der chemischen Form von allen Verbindungen außer Nitraten und Oxiden.
- 13) Plutonium in der chemischen Form von Nitraten (wasserlöslich).
- 14) Plutonium in der chemischen Form von Oxiden (wasserunlöslich).

## Grenzwerte der Jahresaktivitätszufuhr (Anmerkungen zur Tabelle)

Die in der Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) aufgeführten Grenzwerte der Jahresaktivitätszufuhr (JAZ) geben diejenige Aktivität eines Radionuklides an, die bei Zufuhr über den Weg der Inhalation oder Ingestion zu Werten der Strahlenexposition führt, die für "beruflich strahlenexponierte Personen" in § 49 StrlSchV festgelegt sind. Diese Dosisgrenzwerte sind angegeben mit 50 mSv für die effektive Dosis sowie für die Teilkörperdosen der Keimdrüsen, der Gebärmutter und des roten Knochenmarks, 300 mSv für die Schilddrüse, die Knochenoberfläche und die Haut, 150 mSv für alle übrigen Organe und 500 mSv für Hände, Unterarme, Füße, Unterschenkel, Knöchel einschließlich der dazugehörigen Haut.

Die Tatsache, daß für die JAZ der einzelnen Radionuklide in vielen Fällen zwei oder drei unterschiedliche Werte angegeben werden, berücksichtigt das Auftreten der Nuklide in verschiedenen chemischen Verbindungen mit unterschiedlichem Resorptionsverhalten, wobei im wesentlichen zwischen löslichen und unlöslichen Verbindungen unterschieden wird (vgl. Fußnoten 1 bis 14 in der Tabelle Anhang 4).

Aus den Grenzwerten des Jahresaktivitätszufuhr für Inhalation abgeleitete Grenzwerte sind Konzentrationswerte der Luft in Kontrollbereichen. Bei der Berechnung dieser CKL-Werte wird angenommen, daß die Aufenthaltsdauer eines "Beschäftigten" im Kontrollbereich 2 000 h im Jahr und die Atemrate 1,2 m<sup>3</sup>/h (entsprechend 20 l/min) beträgt. Die Einhaltung dieser Werte, die als mittlere jährliche Aktivitätskonzentrationen zu verstehen sind, bedeutet, daß unter Annahme der genannten Bedingungen die Zufuhr von Radionukliden über die Inhalation nur so groß ist, daß die Dosisgrenzwerte nach § 49 StrlSchV nicht überschritten werden.

In § 46 StrlSchV wird angegeben, wie Konzentrationswerte für Luft ( $C_L$ ) und Wasser ( $C_W$ ) aus den JAZ-Werten berechnet werden, die im Jahresdurchschnitt nicht überschritten werden dürfen, sofern es sich um Luft oder Wasser handelt, die aus Kontrollbereichen oder betrieblichen Überwachungsbereichen an die Umwelt abgegeben werden. Hierbei wird ein Atemvolumen des Menschen von 7 300 m<sup>3</sup> und ein Trinkwasserkonsum von 800 l jeweils im Jahr angenommen. Bei Einhaltung dieser Konzentrationswerte im Jahresmittel ist im allgemeinen sichergestellt, daß die dadurch bedingte Aufnahme radioaktiver Stoffe zu nur solchen Belastungen führt, daß die Dosisgrenzwerte nach § 45 StrlSchV nicht überschritten werden. Diese Grenzwerte sind angegeben mit 0,3 mSv für die effektive Dosis sowie für die Teilkörperdosis der Keimdrüsen, der Gebärmutter und des roten Knochenmarks, 1,8 mSv für die Knochenoberfläche und die Haut sowie 0,9 mSv für alle übrigen Organe und Gewebe.

Anlage 4-1: Herstellernachweis

**Alphaspektrometrie - Software**

Anschrift	Bemerkungen
Canberra - Packard GmbH Hahnstr. 70 D-6000 Frankfurt 71	ALPHA SPECTR. PACK.
EG & G GmbH Ortec Hohenlindener Str. 12 D-8000 München 80	in Vorbereitung
Intertechnique Deutschland GmbH Nahestr. 2 D-6500 Mainz	INTERALPHA
Silena Wissenschaftliche Instrumente GmbH Struthweg 1 D-6467 Hasselroth	in Vorbereitung
Tennelec GmbH Münchner Str. 50 D-8025 Unterhaching	ALPS (Vertrieb)
Dr. Westmeier Gesellschaft für Kernspektrometrie mbH Möllner Weg 5 D-3557 Ebsdorfergrund-Mölln	ALPS

Anlage 4-2: Herstellernachweis

**Alphaspektrometrie - Detektoren und -Meßsysteme**

Anschrift	Bemerkungen
EG & G GmbH Ortec Hohenlindener Str. 12 D-8000 München 80	Si-Detektoren, Systeme
Canberra - Packard GmbH Nuclear Data Hahnstr. 70 D-6000 Frankfurt 71	Si-Detektoren, Systeme
Intertechnique Deutschland GmbH Nahestr. 2 D-6500 Mainz 1	Si-Detektoren, Systeme
Münchener Apparatebau für Elektronische Geräte GmbH Prof.-Messerschmidt-Str. 3 D-8014 Neubiberg	Großflächen- Gitterionisationskammern
Numelec 1, place de la Gare La Verrière - BP 38 F-78320 Le Mesuil-Saint Denis	Gitterionisationskammern (auch Probenwechsler)
Ordela Inc. 139 Valley Court Oak Ridge, TN 37830 USA	Flüssigszintillations- Alphaspektrometer
PGT Princeton Gamma-Tech Europa GmbH Mainzer Str. 103 D-6200 Wiesbaden	Si-Detektoren, Systeme, Gitterionisationskammern (Vertrieb)
Silena Wissenschaftliche Instrumente GmbH Struthweg 1 D-6467 Hasselroth	Si-Detektoren, Systeme
Tennelec GmbH Gruberstr. 46 c D-8011 Poing bei München	Si-Detektoren, Systeme

Anlage 4-3: Herstellernachweis

**Sonstige Detektoren und Geräte zum Nachweis von Alphastrahlern**

Anschrift	Bemerkungen
Automess -Automation und Meßtechnik GmbH Kernstrahlungsmessung Daimlerstr. 27 D-6802 Ladenburg / Neckar	Kontaminationsmonitoren Aerosolmonitoren
Beckman Instruments GmbH Frankfurter Ring 115 D-8000 München 40	Liquid Scintillation Counter
Eberline Instrument Corp. 504 Airport Road Santa Fe, NM 87504-2108 USA	Zählrohre
FAG Kugelfischer Georg Schäfer KGaA Erzeugnisbereich Strahlenmeßtechnik Frauenauracher Str. 98 D-8520 Erlangen	Kontaminationsmonitoren Aerosolmonitoren Großflächenzählrohre Meßplätze
Graetz Strahlungsmeßgeräte GmbH Erzeugnisgebiet Strahlungsmeßgeräte Westiger Str. 172 D-5990 Altena 1	Kontaminationsmonitoren
Genitron Instruments GmbH Heerstr. 149 D-6000 Frankfurt 90	Zählrohre
Harshaw Chemie Victoriastr. 5 D-5632 Wermelskirchen	Kontaminationsmonitoren Szintillationsdetektoren
Hartmann & Braun AG Vertrieb kerntechnische Anlagen Gräfstr. 97 D-6000 Frankfurt 90	Aerosolmonitoren
Herfurth GmbH Berenweg 6-8 D-2000 Hamburg 50	Kontaminationsmonitoren Aerosolmonitoren Großflächenzählrohre
Laboratorium Prof. Dr. Berthold Calmbacher Str. 22 D-7547 Wildbad 1	Kontaminationsmonitoren Aerosolmonitoren Großflächenzählrohre Meßplätze

Anlage 4-4: Herstellernachweis

**Sonstige Detektoren und Geräte zum Nachweis von Alphastrahlern  
Fortsetzung**

Anschrift	Bemerkungen
LKB Wallac Oy P. O. Box 10 SF-20101 Turku Finland	Liquid Scintillation Counter
Münchener Apparatebau für Elektronische Geräte GmbH Prof.-Messerschmidt-Str. 3 D-8014 Neubiberg	Kontaminationsmonitoren Aerosolmonitoren Großflächenzählrohre
Nuclear Enterprises Ltd. Bodensee-Str. 113 D-8000 München 60	Kontaminationsmonitoren Szintillationsdetektoren Meßplätze
Tracerlab Instruments Kölner Str. 114 D-5020 Frechen 1	Meßplätze Liquid Scintillation Counter Alpha-Elektrolyse-Geräte
Valvo Unternehmensbereich Bauelemente der Philipps GmbH Burchardtstr. 19 D-2000 Hamburg 1	Zählrohre





# **RAPID METHODS FOR THE ANALYSIS OF PLUTONIUM AND OTHER ACTINIDES IN ENVIRONMENTAL SAMPLES**

**Report of an ad-hoc Study Group  
of the "Working Group on Environmental Monitoring" (AKU)**

**R. Winkler 1), E. Frenzel 2), H. Rühle 3), J. Steiner 4)**

- 1) Institut für Strahlenschutz, GSF, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, Neuherberg
- 2) FAG Kugelfischer Georg Schäfer KGaA, Erlangen
- 3) Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin
- 4) Landesamt für Umweltschutz und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz, Oppenheim



## **Table of Contents**

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>47</b>
<b>2</b>	<b>Limits and Official Requirements</b>	<b>47</b>
<b>3</b>	<b>General</b>	<b>49</b>
3.1	Chemical Properties of the Actinides	50
3.2	Selection of Yield Tracers	51
3.3	Source Preparation	52
<b>4</b>	<b>Sample Preparation and Radiochemical Procedures</b>	<b>54</b>
4.1	Air	54
4.2	Water	57
4.3	Food, Biological Material	61
4.4	Soil, Sediment	63
<b>5</b>	<b>Measurement</b>	<b>65</b>
5.1	Alpha Particle Counting	65
5.2	Alpha Particle Spectrometry	65
5.3	Other Procedures	67
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>Supplement</b>	<b>69</b>
Supplement 1:	List of keywords	69
Supplement 2:	Decay data of actinides (according to [IA 86])	70
Supplement 3:	Limits of the annual activity intake and derived concentrations of actinides according to StrlSchV [BG 89]	72
Supplement 4:	List of Manufacturers	75
<b>References</b>		<b>79</b>



## **1        Introduction**

The analytical determination of alpha emitters in environmental samples poses a special challenge to radionuclide analytics and nuclear radiation measuring technique. Particularly after accidental releases of radioactive substances, the official authorities and institutions in charge quickly need to have information on a possible contamination of the primary media air and precipitation. If an increase in activity is detected, the question soon arises whether or not foodstuff, animal feed and the soil are contaminated as well. How transuranium nuclides get released into the environment is described, for example, in [KfK 89].

An ad-hoc study group of the Arbeitskreis Umweltüberwachung (AKU) has set out to provide a survey on the existing rapid methods for the determination of artificial alpha emitters, to submit suggestions for improving existing or developing new methods, and to point out trends. Methods for emission monitoring and monitoring of incorporations are covered to a large degree, although special methods for these areas are beyond the scope of this survey.

Rapid methods are essentially required for

- fast detection of emissions of radioactive substances,
- quick analysis of environmental samples after emissions of radioactive substances,
- handling of a lot of samples within a relatively short period of time [IA 71].

The emphasis of this survey is on the presentation of methods for the rapid analysis of environmental samples. In detail, methods for the analysis of the actinides thorium (Th-228, -230, -232), uranium (U-234, -235, -238), neptunium (Np-237), plutonium (Pu-238, -239, -240), americium (Am-241) and curium (Cm-242, -243, -244) will be discussed. A summary of the most important decay data is provided in Supplement 2. The processing of large sample quantities, which have to be expected following a detected or anticipated exceeding of limits, also requires fast and reliable analytical methods; however, in this case the focus is on the optimum organization of the work-technical processes.

## **2        Limits and Official Requirements**

The detection limits required for the practical application of rapid methods for the analysis of alpha emitters in environmental samples naturally have to comply with the respective guidelines, legal regulations and stipulations or laws, respectively.

The Supplement to the legal regulation No. 3954/87 of the Council of the European Community, dated December 22, 1987 [EG 87], defines maximum values for foodstuffs and animal feed, which become valid "in the event of a nuclear accident or another radiological emergency situation which may lead or has led to a significant radioactive contamination in foodstuffs and animal feed". This Supplement has been updated in the legal regulation No. 2218/89, dated July 18, 1989 [EG 89]; the maximum values stated therein are listed below for the relevant alpha emitters ("alpha-particle emitting plutonium isotopes and transplutonium elements, in particular Pu-239, Am-241"):

Food for infants	1 Bq/kg
Milk products	20 Bq/kg
other foodstuffs (except foodstuffs of minor importance)	80 Bq/kg
liquid food	20 Bq/kg
animal feed	(to be defined)

The provisions of article 6 of the above mentioned regulation include general prohibitions concerning the marketing and export of foodstuffs and animal feed which exceed the stipulated contamination limits. They are binding for all members of the European Community and apply to the marketing of imported as well as the marketing of foodstuffs and animal feed produced by the EC [Bi 89].

The German Precautionary Radiological Protection Act (Strahlenschutzvorsorgegesetz = StrVG) of December 19, 1986 [BG 86], drafted by the Federal German government as a consequence of the nuclear accident in Chernobyl [Bi 89], entail two important aspects concerning the rapid methods discussed in this paper:

1. a realistic estimation of the further effects of an event requires very sensitive methods operating largely without delay in order to determine and analyze increased activities in air and precipitation;
2. the decree of uniform dose values and contamination values for all federal states makes it possible to have the accordingly adapted rapid methods on hand, in order to determine a possible exceeding of the contamination values (intervention levels) and to take the necessary precautions.

On October 1, 1987, the German Commission on Radiological Protection (Strahlenschutzkommision = SSK) has defined the scientific basis for the derivation of dose and contamination levels in accordance with § 6 of the StrVG [SSK 88]; the Commission, on the basis of the ICRP's radiation protection principles in accordance with § 6 StrVG, has proposed an intervention level of 5 mSv as an effective dose commitment through ingestion, and 50 mSv as an organ dose during the first year after the accident. The "basic values for the secondary intervention levels for prefabricated foodstuffs" derived from this proposal for the nuclide group of alpha emitters (represented by Am-241) are listed below:

Milk and milk products	1 Bq/kg or Bq/l
other important foodstuffs	5 Bq/kg or Bq/l
drinking water and beverages	1 Bq/kg or Bq/l

However, it is stated that the nuclide group of alpha emitters "with regard to nutrition virtually can become relevant only when these alpha emitters alone are released. If in the case of a nuclear power accident these alpha emitters reached levels of food contamination as high as those given in the table, then the contamination by fission products in the area affected would be so high that measures of disaster control would have to be taken."

It is evident that, as with the above mentioned EC regulation, the StrVG, too, has defined maximum or secondary intervention values, respectively, only for the radiation exposure caused by the consumption of contaminated food (including drinking water), but not, however, for the exposure caused from radiation by the cloud, direct radiation from

material deposited on the ground, and the inhalation of radioactive substances, which is of particular importance with regard to alpha emitters. The SSK proposes that quick and possibly very drastic measures have to be taken wherever a significant radiation exposure may occur through ways of exposure which have not been considered [SSK 88]. However, these measures have to be taken not because of the Precautionary Radiological Protection Act, but because of the emergency protection law of the individual federal states, i.e. the SSK refers to the Basic Recommendations for Disaster Control in the Environment of Nuclear Installations [BMU 89, SSK 89]. Dose values and the procedures for the determination of derived standard values will be discussed there in order to initiate the necessary measures.

With regard to the fact that the above mentioned limits or certain fractions of these values (e.g. 1/10) may be considered as requirements concerning the detection limits for certain rapid methods we would like to point out that in the concept of the integrated measuring and information system (IMIS) for monitoring the environmental radioactivity [BMU 87] a detection limit of 0.5 Bq/m<sup>3</sup> has been defined for monitoring the total alpha activity in the air in the so-called intensive program. Fractions of this concentration could be considered as a requirement for the detection limits to be achieved for determining the total alpha activity or individual alpha emitters in the air.

In areas where the German Radiological Protection Ordinance (Strahlenschutzverordnung = StrlSchV) [BG 89] apply, the limits for the annual activity intake or the concentrations of radioactive substances derived from these values, respectively, have to be observed. A summary of these values of the StrlSchV for the alpha emitters discussed in this paper is provided in Supplement 3, together with the respective notes and comments. The concentration values of various alpha emitters in air and water, or certain fractions - possibly multiples - of these values listed in Supplement 3 may be regarded as standard values for the detection limits which should be obtained using the rapid methods employed in these areas.

### 3 General

Except for the measurement of surface contaminations, the determination of alpha emitters always requires certain concentration steps (filtration, evaporation, coprecipitation, etc.). Only in rare cases, however, the sample material will then be available in a suitable form, allowing the direct measurement of the alpha activity. One of these exceptions is, i.e. the determination of the alpha activity of airborne aerosols following the sampling of the aerosols on suitable filter materials; the indisputable advantage of this direct method is that no tracers have to be added in order to determine the yield, and that all nuclides can be determined parallel and simultaneously by alpha spectrometry.

In general, however, the production of a suitable source for the measurement of the alpha activity requires another adequate sample treatment to eliminate the sample matrix as far as possible. This is successfully done by a series of chemical and/or physico-chemical concentration and separation steps (ashing, ion-exchange, extraction, electrolysis, etc.). At the end of these procedures, a source will be available which includes a nuclide group or a certain nuclide, as well as possible isotopes of this nuclide nearly carrier-free, e.g. Pu-239, Pu-240 in addition to Pu-238 (and the beta emitter Pu-241) and Pu-242 or Pu-236 which were added as tracer for yield determination.

The successful completion of these analysis procedures presupposes:

- an adequately equipped nuclear-chemical laboratory with vents including a sprinkler system for working with hydrofluoric and perchloric acid, a safe for storing radionuclides and, if necessary, glove boxes, for the analysis of high-activity samples;
- a variety of instruments for sample preparation (ashing furnaces, crushing devices, etc.), for chemical analysis (centrifuges, scales, etc.) and for nuclear radiation measurement;
- qualified personnel with analytical or nuclear-chemical training and special knowledge in actinide chemistry, as well as experiences in radiochemical analysis;
- continuous quality assurance (participation in intercomparison analyses, analysis of reference material).

The adaptation of methods to different matrices, various degrees of contamination, changing nuclide composition and the development of new methods (see Chapter 5.3) requires more research in the field of radionuclide analysis, a problem which is often not recognized or underestimated by administrative or theoretically minded radiation protection experts.

Before discussing suitable methods for the individual sample matrices in later chapters, we will first describe the important properties of actinides and explain the requirements on which the methods described later are founded.

### 3.1 Chemical Properties of the Actinides

The chemistry of actinides is characterized by the fact that some actinides are capable of forming stable species in several oxidation states, which, on the one hand, can coexist under certain conditions, and, on the other hand, can easily be converted from one oxidation state to another [Sc 74]. Table 1 below provides a survey on the possible oxidation states.

Element	Oxidation state				
	III	IV	V	VI	VII
Thorium		$\text{Th}^{4+}$			
Protactinium		$\text{Pa}^{4+}$	$\text{Pa}^{5+}$		
Uran	$\text{U}^{3+}$	$\text{U}^{4+}$	$(\text{UO}_2)^+$	$(\text{UO}_2)_2^{2+}$	
Neptunium	$\text{Np}^{3+}$	$\text{Np}^{4+}$	$(\text{NpO}_2)^+$	$(\text{NpO}_2)_2^{2+}$	$(\text{NpO}_5)^{3+}$
Plutonium	$\text{Pu}^{3+}$	$\text{Pu}^{4+}$	$(\text{PuO}_2)^+$	$(\text{PuO}_2)_2^{2+}$	$(\text{PuO}_5)^{3+}$
Americium	$\text{Am}^{3+}$	$\text{Am}^{4+}$	$(\text{AmO}_2)^+$	$(\text{AmO}_2)_2^{2+}$	
Curium	$\text{Cm}^{3+}$	$\text{Cm}^{4+}$			

Table 1: Oxidation states and associated ionic species of the actinides

The chemical compounds of oxidation state III resemble in their chemical behavior those of the lanthanides, while in oxidation state IV there is a close chemical relationship with Ce(IV) and Zr. In oxidation state V uranium and the subsequent actinide elements form ions of the type  $\text{MO}_2^+$  with very strong metal-oxygen-binding. Aqueous solutions of the actinides of the oxidation states IV and V strongly tend to the hydrolytical formation of so-called radiocolloides and thus to an unspecific adsorption on container walls, precipitates and other large-surface solid substances. There is also a distinct tendency toward complex formation with organic and inorganic ligands, an important basis for most analytical procedures. Oxidation state VI is particularly preferred by uranium. The following ions, of those listed in Table 1, are the most stable in environmental samples under normal (oxidizing) conditions:

uranium ( $\text{UO}_2$ )<sup>2+</sup>, neptunium ( $\text{NpO}_2$ )<sup>+</sup>, americium ( $\text{Am}^{3+}$ ) and curium ( $\text{Cm}^{3+}$ ).

Under certain conditions, plutonium is able to exist simultaneously in oxidation state II, IV, V and VI [Ke 79]. In the fallout from nuclear weapon tests it occurs as relatively resistant  $\text{PuO}_2$ .

A general survey on radiochemical procedures for the analysis of actinides is provided, for example, by Schüttelkopf (1983), Holm (1984), and DeRegge and Boden (1984).

### 3.2 Selection of Yield Tracers

At the beginning of an analysis suitable tracers have to be added for yield determination, mostly isotopes of the actinide elements to be determined. These tracers must

- possess suitable decay data,
- be free of interfering nuclides,
- exist in stable chemical form and be easy to dose,
- be sufficiently well calibrated and
- be quite easily available.

Furthermore, it has to be ensured that

- the chemical equilibrium between the tracer and the nuclide to be determined is established earliest during the analysis, and
- the chemical properties of the tracer and the nuclide to be determined remain the same throughout the entire analysis process.

The analytical procedure, furthermore, has to be designed such that the result of the analysis will not be falsified by using tracers. Harvey and Lovett (1984) provide examples [Ha 84].

Thorium:

The following thorium isotopes are of interest for the analysis of environmental samples: Th-228, Th-230 and Th-232. Two suitable tracers have been described: Th-229 [Wr 78] and the beta emitter Th-234, which is separated from U-238. Disadvantages of Th-229 are its complex alpha spectrum and the contamination by Th-228.

#### **Uranium:**

Of interest are the isotopes U-234, U-235 and U-238. Three artificially produced isotopes are used as tracers: U-232, U-233 and U-236. In praxis, however, only U-232 after separation of the daughter Th-228 will be used, or an equilibrium mixture of U-232 and Th-228 for the simultaneous analysis of thorium and uranium.

#### **Neptunium:**

The only relevant neptunium isotope is Np-237. Mostly Np-239, determined through gamma spectroscopy, is used as a tracer; it is always freshly separated from Am-243 solutions [Si 66] or used in equilibrium with Am-243. When using Np-235 as tracer, which disintegrates by electron capture, its X-ray radiation has to be measured [Ha 84].

#### **Plutonium:**

The alpha-emitting plutonium isotopes Pu-238, Pu-239 and Pu-240 have to be analyzed. Since the alpha particles of Pu-239 and Pu-240 virtually have the same energy, they cannot be separated by means of alpha spectroscopy, so that normally the total activity Pu-239 + Pu-240 has to be specified. Pu-236 as well as Pu-242 are suitable tracers for the plutonium analysis. Compared to Pu-236, Pu-242 has two major advantages: long half-life (after separation of the daughter U-238 the tracer solution can be used for a long time without further separations) and low alpha particle energy, so that problems with "overspiking" hardly occur [Kr 75, Jo 77].

#### **Americium and Curium:**

Am-241 and Cm-242, Cm-243 and Cm-244 are of importance. Since both elements have very similar chemical properties, Am-243 may be used as a tracer for the determination of both elements. Neither its daughter Np-239 nor its grand-daughter nuclide Pu-239 (increase in alpha activity only 0.0009% per year) cause problems for the analysis of Am and Cm itself, nor for the simultaneous plutonium analysis of environmental samples. As with Pu-239/240, Cm-243 and Cm-244 can only be determined jointly by alpha spectrometry.

### **3.3      Source Preparation**

The most common method for preparing suitable sources for alpha spectroscopy is the electrolytic deposition of alpha emitters from aqueous solutions on metal discs as described by [Pu 72, Ta 72, Hal 82, Sh 89] and others (see also Chapters 4 and 5). The electrolysis yields are between 60 and 100%, the achievable energy resolution, in praxis, is 15 - 30 keV full width at half maximum (FWHM). This method, however, requires the very accurate observance of the electrolysis conditions (pH-value, electrolyte composition, current intensity, etc.) and is relatively time-consuming. Many attempts have been made, therefore, to employ simpler and better methods: evaporation, coprecipitation, vacuum sublimation, electrospray technique, spontaneous deposition, electrostatic deposition and molecular plating. The essential advantages and drawbacks of these methods will be briefly discussed below; a detailed discussion is to be found in Lally and Glover [La 84].

#### **Vacuum sublimation:**

It results in extremely homogeneous sources; an energy resolution of 4 - 5 keV FWHM has been measured by magnet spectrometers. Due to the low yield and the quite difficult technique, this method has not yet been employed for the analysis of environmental samples.

#### **Electrospray technique:**

The actinides have to be dissolved in a solvent with a high dielectricity constant, e.g. in ethanol. A voltage of several kV is applied between the solution exiting from a syringe needle and a metal surface. The solution is ejected as a fine mist from the syringe needle and precipitates on the metal surface, where the solvent evaporates. Energy resolutions of better than 15 keV can be achieved with this method [He 89]. This method is also not used for environmental radioactivity analysis.

#### **Spontaneous deposition:**

This method is based on the spontaneous deposition of polonium from hydrochloric acid solutions on nickel or silver surfaces. It is excellently suited for the preparation of Po-210 sources and for its separation. It cannot be used for the actinides.

#### **Electrostatic deposition:**

Aerosols are deposited on a metal plate while sucking air through a corona discharge between a needle electrode and the metal plate. Resolutions between 50 and 150 keV have been obtained. This procedure appears to be a very time-saving direct method for the analysis of alpha emitters in the air [Hö 78] (see also Chapter 3.2).

#### **Molecular plating:**

Electrolytic deposition of the actinides from organic solvents at relatively high field strengths, e.g. in a teflon electrolysis cell with platinum wire anode and stainless steel cathode [Ru 69]. Relatively fast and quantitative method when exactly observing the electrolysis conditions; however, this method yields sources with only 100 - 200 keV resolution and finds virtually no application in the analysis of environmental samples.

#### **Evaporation techniques:**

The evaporation of aqueous or organic solutions is a very universal, quantitative method for preparing sources. The literature describes a large number of special techniques which should permit the user to distribute the evaporation residues evenly on the measuring disc or the respective carrier material, e.g. [De 69, Sh 89]. Usually, a wetting agent, e.g. tetraethylene glycol, is added to aqueous solutions. The evaporation residue is often heated to improve the resolution. The obtainable resolution is largely dependent on the special conditions. When using carrier-free solutions one can get 15 - 30 keV. Since the evaporation onto small surfaces can be very laborious and time-consuming, it is better to prepare large-area sources which will then be analyzed spectrometrically in large-area gridded ionization chambers (see also Chapter 4.2).

#### **Coprecipitation:**

This method utilizes the fact that carrier-free radionuclides are bound adsorptively to the very large-surface precipitates of hardly soluble chemical compounds, or that they are incorporated into the precipitates of chemically related elements. The precipitates are filtered or centrifuged and can then be measured in a thin and homogeneous layer. The method was discussed in depth for the rapid analysis of Ra-226 (coprecipitation on BaSO<sub>4</sub>), e.g. [Si 83, Li 89]. The obtainable energy resolution, however, is only about 60 keV at its best. The actinides are mostly co-precipitated on hardly soluble compounds of the noble earths, e.g. [Li 68, Si 80] or on Fe or Mn-hydroxide precipitates, respectively. To improve the energy resolution, the Fe(OH)<sub>3</sub>/cellulose filters are then ashed in an oxygen plasma (see Chapter 4.2).

The following chapters will provide a survey on the suitable analysis methods for various sample matrices, the emphasis being on rapid methods; the literature is based in part on searches in the literature databases CA (Chemical Abstracts), ENERGY and INIS at the Technical Information Center (FIZ 4), Karlsruhe. At this point, we would like to point out that not all titles quoted in the literature list have been reported in this paper. A list of keywords used for search is enclosed in Supplement 1.

## 4 Sample Preparation and Radiochemical Procedures

In this chapter we will discuss all analysis steps from sampling and the actual sample preparation, concentration and chemical separation procedures, to the preparation of the counting source. Individual steps of the analysis have to be accelerated or omitted completely for a rapid method.

### 4.1 Air

The matrix air holds a special position among the different environmental media, i.e. sampling can be carried out such that the measurement of the alpha activity of the aerosols is possible without further sample preparation. The focus of this chapter, therefore, is on the description of "direct methods". The electrostatic precipitation of aerosols on metal surfaces [Be 56, Os 66, Wi 73] and aerosol filtration using membrane filters appear to be excellent sampling methods for the direct measurement, whereas the filtration using cellulose, glass fiber or other fiber filters entails a significant absorption loss of the alpha radiation in the filter material. The alpha activity can be measured continuously during sampling (particulate monitors) or after sampling. Thicknesses up to max. 0.1 mg/cm<sup>2</sup> are sufficient for alpha-spectrometric measurements, and up to 1 mg/cm<sup>2</sup> for total alpha measurements.

The rapid determination of artificial alpha emitters, however, is complicated by the relatively high and strongly varying natural alpha activity in the air (Po-218, Po-214 from the uranium-radium series, or Po-216, Bi-212, Po-212 from the thorium series). The following procedures or combinations of these procedures were therefore developed to allow a quick differentiation between artificial and natural alpha activity in the air (see also Survey 1):

- aerosol particle size separation,
- decay analysis,
- alpha/beta ratio measurement,
- alpha/beta pseudocoincidence technique,
- alpha-X-ray/gamma coincidence measurement,
- pulse height analysis by means of absorber techniques, pulse height discrimination or alpha spectrometry.

The fundamentals of these procedures have been known for quite some time; a survey is provided, for example, in [Ki 64] (see also Chapter 5.3). Improvements concerning the sensitivity and speed of these methods were achieved in the meantime due to better and new instruments [Wi 73, Ma 74, Hö 78a, Fr 87].

With continuous methods (monitoring methods), where the measurement is carried out during dust collection on fixed filters, or on moving filters which are advanced either continuously or step-by-step, one can achieve detection limits between about 0.1 and 1 Bq/m<sup>3</sup>. Using a more recent monitoring method, the alpha energy range discrimination (AERD) method, one can detect about 5 mBq/m<sup>3</sup> [Fr 87]. Discontinuous methods enable the user to detect activity concentrations between 0.01 and 100 mBq/m<sup>3</sup>, requiring a measuring time between about 20 minutes and two days. One example is the alpha-spectrometric detection of Cm-242 in aerosol samples of the Chernobyl fallout in Southern Bavaria following electrostatic sampling [Ro 88].

These "direct methods" find their limitations in high dust and salt concentrations in the air, if very large (e.g. "hot") particles exist, and if detection limits below about 10 - 100 mBq/m<sup>3</sup> have to be achieved. In these cases, additional sample preparation steps and radiochemical separations have to be employed.

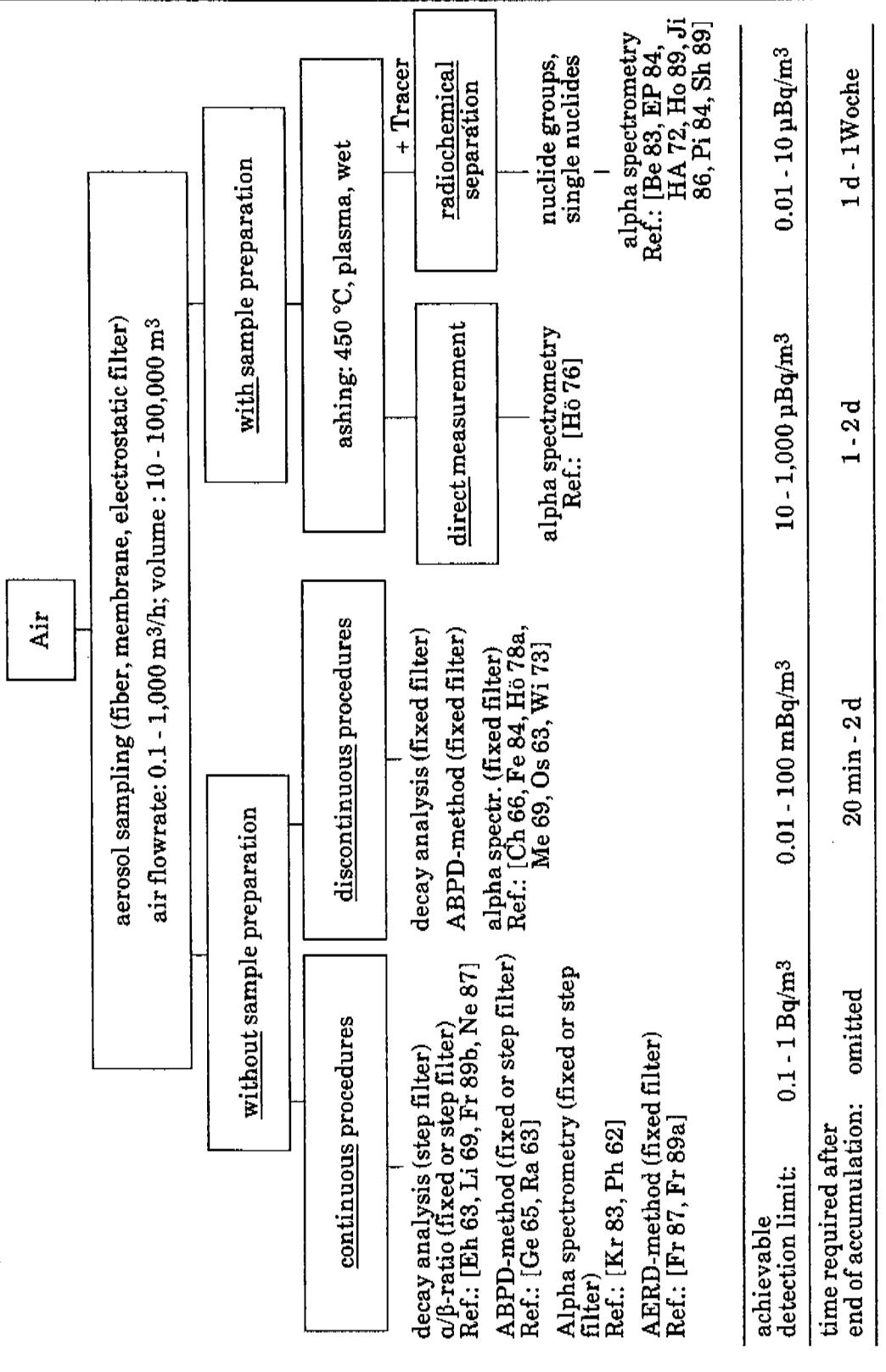
The so-called plasma ashing appears to be a suitable sample preparation method for a relatively simple reduction of the sample matrix by elimination of the organic fraction of airborne dust [Hö 76]. Since organic filter material is eliminated as well, this method can also be employed for the alpha-spectrometric analysis of samples collected on cellulose filters.

All other applications require the complete ashing of the sample material, the treatment of the residues, and a radiochemical separation of the individual alpha emitters or nuclide groups, followed by alpha spectroscopy. Suitable tracers have to be added to determine the yield. The total analysis process may take up to one week.

The methods described for aerosol samples which include sample preparation (see Survey 1) hardly differ from the methods described for other matrices (sediment, soil, biological material) and will be discussed in more detail under these headings. To determine the elements uranium and thorium one uses purely chemical analysis and detection methods; individual isotopes of these elements, however, will normally also be determined through alphaspectrometric methods.

Apart from most monitoring methods, virtually all procedures, e.g. for monitoring the observance of the derived concentration values in accordance with StrlSchV (see Supplement 3) are suitable after the necessary adaptation.

**Survey 1: Alpha emitters in air**



## 4.2 Water

The determination of alpha emitters by means of rapid methods is essentially of importance for precipitation, surface water, waste water and drinking water. The usual methods suffice for other types of water, such as ground water, seepage water, waste water from the flue gas cleaning of fuel combustion facilities, since a rapid analysis is usually not required in these cases.

For transportation and storage of water samples it should be noted that sorption losses caused by the container walls may occur. Usually, such losses can be prevented by acidification. In general, only plastic containers (teflon, high-pressure polyethylen) with very smooth surfaces should be used to store the samples. The usual addition of isotopic carriers is not possible for the alpha emitters discussed in this paper.

As in other areas, the rapid methods allow the integral determination of the total alpha activity, as well as the single nuclide determination. When determining the total alpha activity, the sample preparation usually consists of the evaporation of the water sample, which requires little time and preparation. The evaporation residues are measured in the usual counting planchets having a diameter between 6 to 20 cm. When using this method, please note that the measuring system has to be calibrated relative to the mass weight (layer thickness) if high solid matter fractions in the water occur, and volumes of more than about 250 ml are being evaporated. The evaporation of water volumes of less than 250 ml for rapid procedures is hardly relevant in praxis for the water types mentioned above, since with a mass weight of up to 1 mg/cm<sup>2</sup> no self-absorption corrections are necessary. Table 2 lists the ranges for solid matter fractions of different types of water.

Table 2: Average solid matter fraction (evaporation residue) of various water types in mg/l

Rain water	< 50
Surface water	100 - 500
Reservoir water	< 50 - 100
Drinking water	100 - 500
Waste water from sewage works	300 - 1,000

Depending on the chemical composition of special types of water, for example waste water from fuel element factories, additional steps have to be taken for evaporation (e.g. neutralization). This also applies to acidified samples [Ar 83].

If we assume that a 100 ml volume of the water sample is evaporated in a 20 cm counting disc, we will get a detection limit of about 0.4 Bq/l when using a measuring system with a large-area proportional counter and a counting time of 1,800 s. This procedure takes about 3 hours.

If one succeeds to apply the evaporation residues of the water samples to be analyzed evenly and thin (max. 0.1 mg/cm<sup>2</sup>) onto the counting disc, these samples are suitable for the direct alphaspectrometric analysis using large-area gridded ionization chambers.

Essentially, all relevant alpha emitters can be determined in this manner parallel and simultaneously [Hö 78a, Ro 81]; however, due to the limited resolution capability, Pu-238, for example, cannot be analyzed in the presence of Am-241.

Other rapid methods for the analysis of alpha emitters in water samples utilize the coprecipitation of the respective radionuclides on the large-surface precipitates of nearly insoluble chemical compounds. Alpha emitters can be adsorbed on the precipitate or chemically bounded in the precipitate. These methods are preferably used for sample volumes above 2 l, since the evaporation of such volumes takes quite some time. The coprecipitation on hardly soluble compounds of the noble earths such as LaF<sub>3</sub> [Sc 81], Fe(OH)<sub>3</sub> [Le 87] or BaSO<sub>4</sub> [Mo 86] has been described as a particularly suitable procedure. When observing the optimum precipitation and filtration requirements one will succeed to prepare sources which, given the restrictions mentioned above, will also be suitable for the direct alphaspectrometric analysis.

Further procedures featuring fast sample preparation are mentioned in [Mo 89a] for water samples with higher solid matter fractions, where the direct evaporation would lead to area weights which would no longer be suitable for direct alpha spectroscopy (> 0.1 mg/cm<sup>2</sup>): 1. extraction with selective extraction agents and evaporation in large-area counting discs; after heating up to 400 °C the spectroscopy is performed in a gridded ionization chamber, and 2. extraction with selective extractive scintillator solutions and measurement of the organic phase in a liquid scintillation counter (see also Chapter 5.3). The respective analysis processes are described in [Ya 88] and [Mo 89b]. Figure 1 shows the schematic illustration of a rapid method for the analysis of alpha emitters in the primary cooling media of nuclear power plants by means of a selective measurement using a gridded ionization chamber; this method should also be adaptable for environmental monitoring.

The use of high-pressure liquid chromatography (HPLC) and the use of ion-exchanger membranes and pre-formed inactive precipitates appear to be quite promising for the fast concentration of alpha emitters from rain and drinking water samples.

Evaporation and precipitation are the most frequently used concentration procedures for the subsequent radiochemical separation in order to determine single nuclides in water samples (see also Survey 2).

For the detection of uranium and plutonium isotopes, these elements are usually extracted from nitric acid solutions using different complexing agents, and then isolated from the solutions by anion exchange. From the uranium and plutonium fractions, the elements are electrochemically deposited onto stainless steel plates. Tracers are added at the beginning of the separation process to determine the chemical yield [Be 80, Sa 84, Ya 82]. Similar chemical separation methods are described for the detection of Am and Cm isotopes [Af 88, Be 83] (see also Chapters 4.3 and 4.4), and also for the determination of those thorium isotopes that are alpha emitters [Jo 84].

The gain in time compared to the methods employed in routine operations is mainly achieved due to processing a small sample volume of the substance obtained after chemical separation, and by using a short counting time. Due to these restrictions, however, the detection limits are quite high. By following a procedure proposed by the Institute for Water, Soil and Air Hygienics [Bü 90] - 100 ml sample volume, a counting time of one hour and a chemical yield of 50% - detection limits of about 2 Bq/l for individual alpha emitters are obtained. This method requires about 16 hours.

For the sake of completeness we should also mention that direct measuring methods can be used, with certain restrictions, for water samples. The direct alpha measurement without the presence of beta emitters can be done using scintillation flow-through measuring cells; recently, a report has been published on a direct alphaspectrometric measurement of aqueous solutions in flow-through measuring cells using Si-detectors [Ha 89]. However, we do not have any data for environmental monitoring based on these methods.

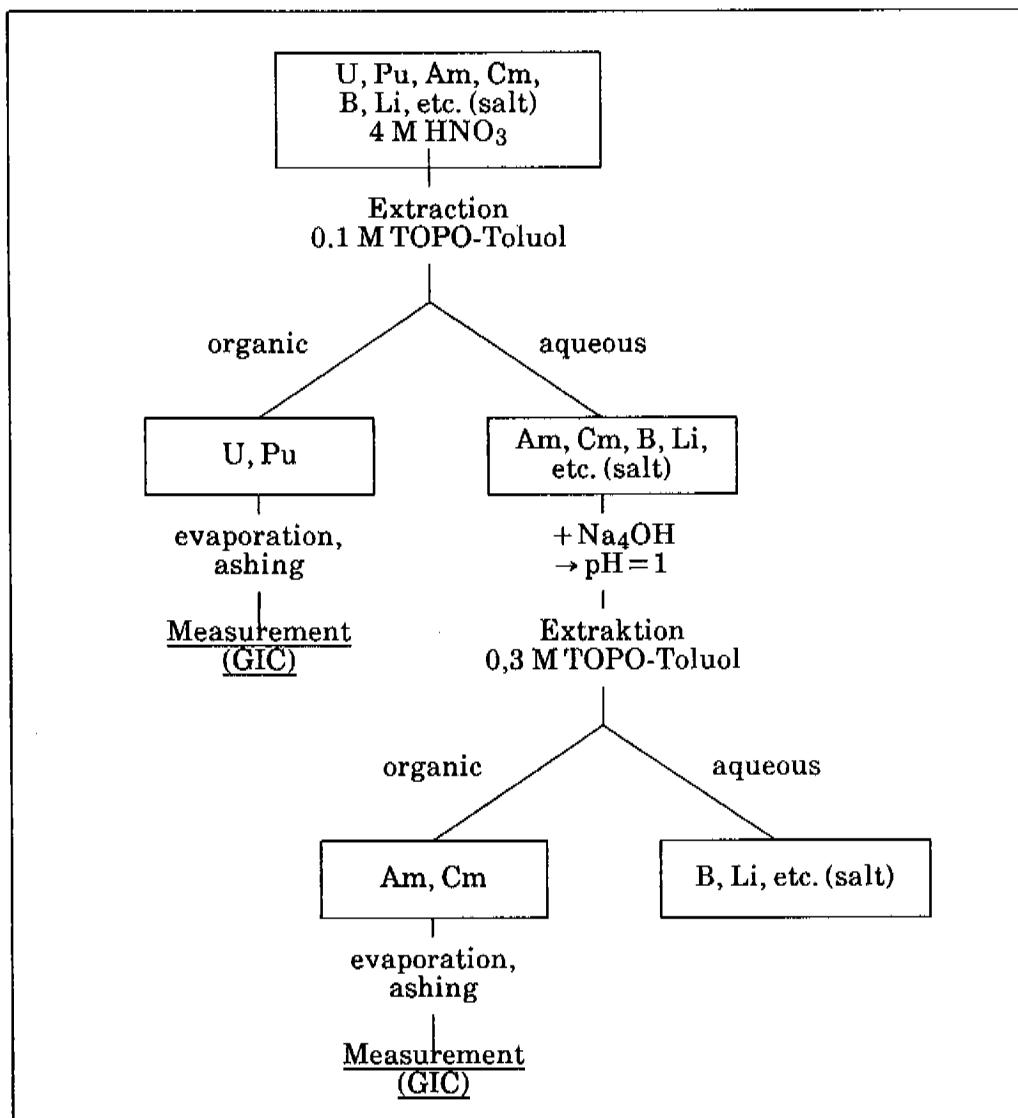
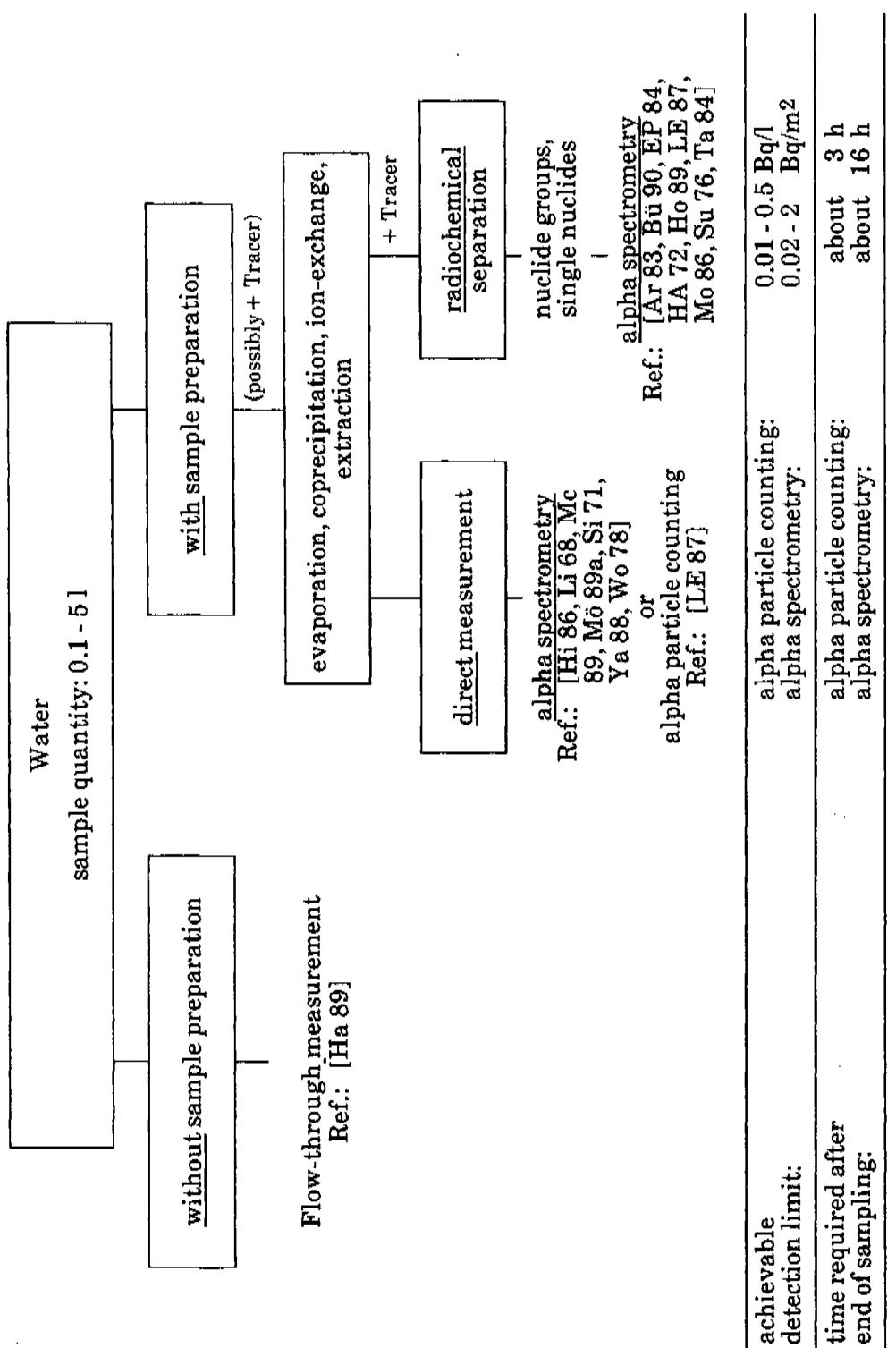


Fig. 1: Schematic illustration of a rapid analysis method for water samples by means of selective extraction and measurement using a gridded ionization chamber (GIC), according to [Ya 88]

**Survey 2:**

**Alpha emitters in water samples**



#### 4.3 Food, Biological Material

Except for the measurement of surface contamination or the measurement of the total alpha activity of homogenized material, the analysis of alpha emitters in organic sample materials is possible only after a relatively time-consuming decomposition of the sample matrix (see also Survey 3). Therefore, the emphasis in developing rapid methods for organic sample material will have to be on rapid decomposition methods.

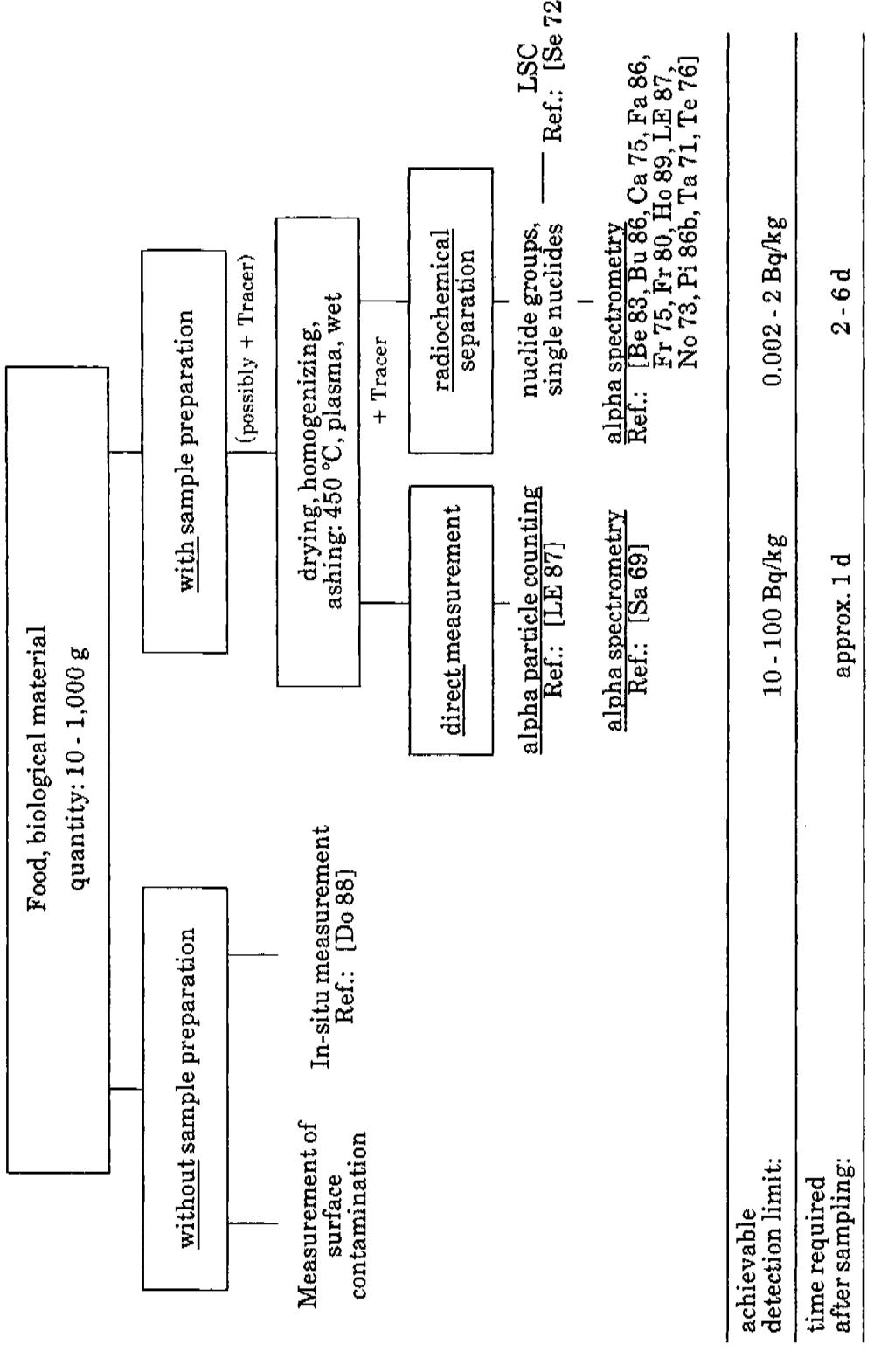
Although we are familiar with a variety of decomposition methods in analytical chemistry [Bo 79, Kn 88], only the dry ashing at temperatures up to 550 °C [Bo 73, Fr 80, LE 87], and the acid wet ashing using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Sa 71] have been successful in praxis for the analysis of alpha emitters in organic sample materials. The major reason for this is that large quantities (up to several kg) have to be used in order to obtain any good detection limits [Bu 86]. The decomposition procedure may require several hours up to a few days. Since for a sufficiently high contamination of the samples, or for the monitoring of limits only (see Chapter 2), the sample weight can be reduced significantly, other and quicker decomposition methods should be considered when planning rapid methods. A survey on acid decomposition procedures (pressure decomposition) of biological samples is provided, e.g. by [Wü 89], the use of microwave instruments for rapid decomposition is described in [Ay 87]. It should be noted, however, that in most instances it does not make much sense to analyze random samples of a few grams. Rather, either a representative sample mixture has to be produced, or an average has to be calculated from the individual analysis of several samples. It is advisable either to ash several hundreds of gram of food to be able to take a representative aliquot (1 - 2 g) from the ash, or better, to dissolve a sufficient amount of ash and to take an aliquot from the solution [Fr 90].

Suitable tracers for yield determination should be added to the samples prior to ashing. After treatment, the residue is dissolved in acid and, depending on the problem, subjected to one of the separation methods described in the literature [Be 83, Ca 75, Fa 86, Fr 80, HA 72, Ho 89, LE 87, No 73, Pi 86a].

As an example, we will briefly sketch a separation procedure for the rapid analysis of Pu in various ash samples, as described by Pimpl and Schüttelkopf (1986) [Pi 86a]:

- weigh ash (up to 20 g), add Pu-tracer and boil with 8 M HNO<sub>3</sub>/0.9 M HF;
- add NaNO<sub>2</sub> to the still hot solution and filter after cooling;
- boil residue with 5 M HNO<sub>3</sub>/1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, add NaNO<sub>2</sub>, filter after cooling and reject residue;
- extract the Pu with 0.2 M TOPO (tri-n-octylphosphine oxide/cyclohexane) and reject aqueous phase;
- wash TOPO-phase with 3 M HCl;
- re-extract the Pu with 0.5 M ascorbic acid/1 M HCl and reject the organic phase;
- shake aqueous phase with CCl<sub>4</sub>, reject CCl<sub>4</sub>-phase;
- coprecipitate Pu on LaF<sub>3</sub> and centrifuge;
- dissolve the coprecipitate in 65% HNO<sub>3</sub> and add NaNO<sub>2</sub>;
- apply solution on pre-conditioned ion-exchange column (Dowex 1 x 2; 50 - 100 mesh; nitrate form);
- after passing the solution with 7.2 M 8 M HNO<sub>3</sub>, wash with 9 M HCl and reject the eluate;
- elution of Pu with 0.36 M HCl/0.01 M HF;
- reduce to dryness with concentrated HCl;

**Survey 3: Alpha emitters in food and biological material**



- dissolve it in 4 M HCl, transfer the solution to an electrolysis cell and add ammoniumoxalat solution (4%);
- electrolysis (2 hours with 300 mA) on stainless steel anode;
- alpha spectrometry.

It has been reported that up to eight Pu-analyses per man day may be carried out when using this method, following the ashing procedure. The chemical yields are reported to be between 70 and 90%. A procedure for the sequential analysis of Pu, Am, Cm and Np in environmental samples has been described in [Pi 84] and [Pi 86b].

Virtually all methods described above, provided the necessary adaptation is done, can be employed for monitoring the maximum or standard values mentioned in Chapter 2. For a single nuclide analysis, however, one should allow for a minimum time of two working days.

#### 4.4 Soil, Sediment

In contrast to aerosol and water samples, and as in biological samples, the matrix strongly influences the time required for the analysis of soil samples. Even for quantities of only 1 g, about 80% of the total time is required for the decomposition of the soil sample [Si 74].

The literature describes perchloric acid/nitric acid/hydrofluoric acid mixtures as decomposition media, and also ammonium hydrogen sulphate and lithium tetraborat meltings [Be 73, Ya 85, Do 87]. A general survey is provided in [Bo 79] (see Chapter 4.3).

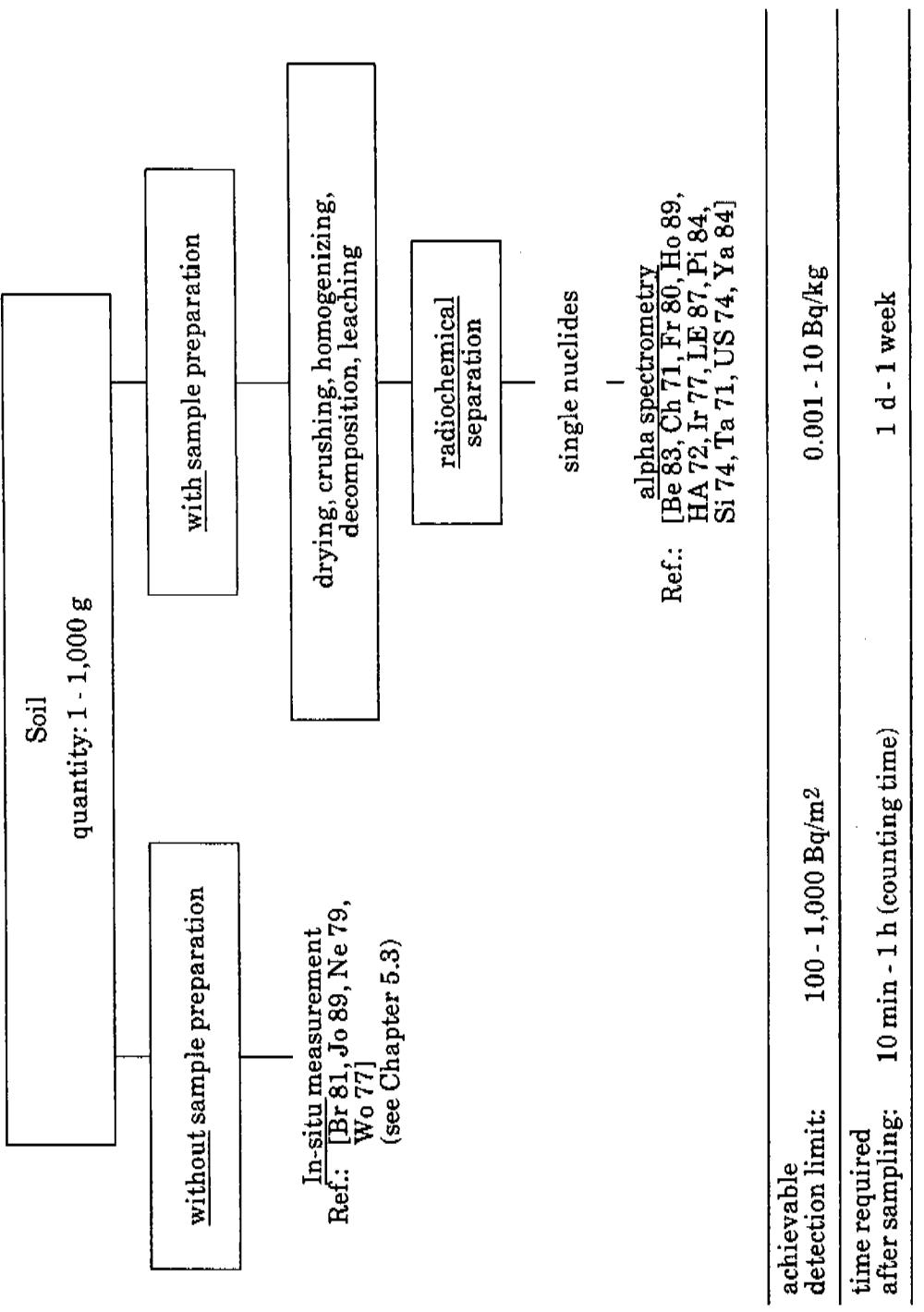
In addition to total decomposition, leaching procedures (mostly by using nitric acid and additives) are used to quantitatively dissolve the actinides. It should be borne in mind that possibly existing extremely heated PuO<sub>2</sub>, e.g. in 8 M HNO<sub>3</sub>, is soluble only when adding fluoride ions [Ke 79, Pi 86a].

The further treatment of the actinides dissolved after decomposition or leaching through liquid-liquid-extraction, ion-exchange, precipitation and/or electrolytic separation corresponds to the treatment of the samples of other media. Thus, the methods especially developed for soil samples [Ch 71, EP 84, HA 72, Ir 77, Si 74, Th 80, Ya 85], as well as the analysis methods described for various environmental samples [Be 83, Fr 80, Ho 89, Ta 71, Pi 84, Pi 86a, Pi 86b] are available for further analysis (see also Survey 4 and Chapter 4.3).

An example of a "rapid method" for the analysis of Am, Cm, Pu and Th in environmental samples, especially soil samples, is described by Bernabee [Be 83]; we will briefly summarize his procedure:

- 1 g of dried and homogenized soil sample is fumed in a teflon disc with HClO<sub>4</sub> (72 %) and 16 M HNO<sub>3</sub> after adding tracer;
- treat the residue with HF and fume the solution;
- treat with 12 M HCl and 16 M HNO<sub>3</sub> and fume it;
- dissolve the perchlorate residue in 3.6 M HCl, add Ce-carrier, and boil;
- precipitate CeF<sub>3</sub> after cooling;
- centrifuge, dissolve residue in 8 M HNO<sub>3</sub> and precipitate CeF<sub>3</sub> once more;

**Survey 4:      Alpha emitters in soil and sediment**



- dissolve the precipitate in boric acid/8 M HNO<sub>3</sub> and fume with perchloric acid;
- after cooling, add 10% NaBrO<sub>3</sub>-solution and extract the actinides and lanthanides (Ce-carrier) using 15% HPEHP/n-heptane (Bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid);
- strip the tetravalent actinides (Am, Cm) with 5 M HNO<sub>3</sub> and 10 % NaBrO<sub>3</sub>-solution and after fuming prepare the counting source;
- strip the Ce-carrier using 5 M HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and reject the solution;
- strip Pu using hydrazine-/ascorbic acid solution and 0.36 M DBHQ (2,5-di-tert-butylhydrochinone) as reducing agent, prepare the counting source after fuming with HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>;
- strip Th using 0.4 M oxal acid, prepare the counting source after fuming with HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub>.

As noted by the author, eight soil samples can be processed in about five hours, including complete preparation of the counting source.

It should also be mentioned that several aliquots should always be analyzed separately when working with soil samples, due to the possible presence of "hot spots" [US 74].

## **5 Measurement**

### **5.1 Alpha Particle Counting**

The measurement of the total alpha activity is important only in simple monitoring tasks, using large-area proportional gas flow counter tubes and scintillation detectors with measuring areas of several cm<sup>2</sup> up to about 300 cm<sup>2</sup>. The entrance window of the gas flow counters are made of metal-coated plastic foil of typically 0.3 mg/cm<sup>2</sup>, corresponding to an air layer of less than 3 mm for 5 MeV alpha particles. Windowless gas flow counters are hardly used any more today, since the danger of contamination for the counter tube is too high.

Due to the limited range of alpha particles (pre-absorption in the air layer) the sources have to be positioned fairly close to the detector. Reproducible results of the measurement will be obtained only if one succeeds to prepare evenly distributed thin layers (max. 1 mg/cm<sup>2</sup>) or thicker layers with reproducible surface properties. Calibration is a problem, requiring calibration sources with identical properties, Am-241 mostly being used as the reference nuclide. The counting efficiencies lie between 2% and 25%, the background countrates amount to about  $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  per cm<sup>2</sup> measuring area. Higher counting efficiencies can be obtained with the liquid scintillation counting technique, since the sample can be brought into direct contact with the scintillator material.

However, for a radiological assessment, the knowledge of the total alpha activity is quite worthless in general, since natural alpha emitters may be present in all matrices in relatively high and strongly varying concentrations [Wi 86], hiding or faking the presence of the radiologically significant, artificial alpha emitters.

### **5.2 Alpha Particle Spectrometry**

For alpha spectrometry, the source has to be prepared such that the emission of alpha particles takes place largely without loss of energy. Usually, this requires a quite com-

prehensive sample preparation. Area weights up to max.  $0.1 \text{ mg/cm}^2$  are tolerable for fast and direct alpha spectrometry, at the expense of a good energy resolution (see Chapters 3.2 and 3.2). Following the complete separation from the sample matrix one can then prepare sources which are virtually free of self-absorption.

Semiconductor detectors on silicon basis, gridded ionization chambers and, with certain limitations, liquid scintillation spectrometers are available as detectors for alpha spectrometry. Competent introductions into the function of these detectors are to be found in [Al 71, Ba 70, Ki 64, NC 78] and the catalogues of the renown detector manufacturers. New developments are summarized in the proceedings of a seminar on alpha spectrometry [Gl 84].

Silicon detectors are offered with sensitive areas between 25 and  $2,000 \text{ mm}^2$  (approx. 5 to 50 mm diameter) (see Supplement). The guaranteed resolution (FWHM) lies between 12 keV for small detectors and 80 keV for large detectors, referred mostly to the 5.486 MeV alpha particles of Am-241. Silicon detectors are manufactured as surface barrier detectors or from ion-implanted silicon. Both detector types have proven their reliability in long years of operation; both technologies allow the manufacturing of decontaminatable detectors. However, in contrast to surface barrier counters, ion-implanted detectors have a lower temperature dependency and lower leakage currents.

To obtain an alpha spectrum using a silicon detector, the source is positioned in a distance of 2 to 3 mm from the detector inside the measuring chamber which can be evacuated. How the energy resolution is dependent on the sample geometry and the distance to the detector has recently been examined by Ide et. al. [Id 89]. The maximum counting efficiencies are 20%. During the measurement a vacuum of about 1 mbar has to be maintained. The background of silicon detectors is about  $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  per  $\text{cm}^2$  of active detector area in the energy range between 4 and 6 MeV.

Compared to silicon detectors, which have gained the greatest importance for alpha spectrometry due to their excellent energy resolution and their relatively low price, one obtains much larger detector areas and higher counting efficiencies when using gridded ionization chambers. Grid chambers with  $50 \text{ cm}^2$  (also as sample changers) and  $300 \text{ cm}^2$  are available on the market. Due to the larger detector areas, grid chambers are essentially better suited for the direct alphascientometric analysis of large-area sources [Hö 78b]. As with the much smaller silicon detectors, the energy resolution is about 25 keV FWHM, the counting efficiencies, however, almost 50% (2-Pi-geometry). Background rates of about  $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  per  $\text{cm}^2$  detector area have been measured in the energy range between 4 and 6 MeV. To record an alpha spectrum, the source is directly inserted into the chamber and the chamber is filled with counting gas (e.g. P10 gas mixture). The counting gas has to be of exceptional purity. Contamination caused by oxygen, halogen compounds, water or organic solvents will result in peak drifting.

The use of liquid scintillation spectrometers for alpha spectrometry has been made possible by using pulse shape discrimination to suppress the beta and gamma background; energy resolutions between 200 keV (at 4 MeV) and 300 keV FWHM (at 7 MeV) can be obtained [Ov 81, Mk 84]. Counting efficiencies of nearly 100% compensate for the relatively bad resolution capability; the respective alpha emitters can be measured in an organic extraction agent (extractive scintillator), so that the time-consuming preparation of sources by electrodeposition will be superseded [Mc 89].

We should also mention high-resolution alpha spectrometry by means of nuclear track foils (CR-89). This method has been employed for the analysis of alpha emitters in lung tissues and other biological material [Fe 84].

The automatic evaluation of alpha spectra is not yet as common as in gamma spectrometry, although different algorithms have been described in the literature (e.g. [Ac 84, Am 84, We 84, We 89, Wi 84, To 89]) and suitable evaluation programs are now available on the market or will be soon (see Supplement). One reason for this is the complex form of alpha peaks (low-energy "tailing") and, on the other hand, the relatively simple manual evaluation of well resolved alpha spectra with few peaks, as obtained, for example, in plutonium analysis after chemical separation and electrolytic deposition.

The automatic alpha spectra evaluation will gain in importance, however, for relatively bad resolved and possibly complex spectra, as they occur in the direct methods (electrostatic precipitation, plasma ashing, coprecipitation, etc.) which are particularly suitable as rapid methods, and when large sample quantities have to be processed. However, for this the evaluation programs will have to be thoroughly tested in praxis.

### 5.3 Other Procedures

The alpha-beta pseudocoincidence difference method (ABPD method) has been developed in the sixties as a special procedure for the measurement of airborne aerosol alpha activity (see also Chapter 3.2). This procedure is used to identify the nearly simultaneous beta-alpha-decay occurring in the Rn-222 as well as the Rn-220 decay series. All alpha decays which are not correlated with a beta decay can therefore be attributed to an artificial alpha source. Monitors working on the ABPD principle are successfully employed in many immission and emission monitoring facilities. One disadvantage of this method, however, is its strong dependency on the respective ambient level of the natural air activity. A significant improvement of this procedure is the alpha energy range discrimination method (AERD method), which is based on the discrimination of high-energy radiation emitted by natural alpha sources from the alpha radiation emitted by artificial alpha sources, using a dual counter tube with adequate separation foil [Fr 87]. In contrast to the ABPD-method, the AERD-method guarantees stable and low detection limits even with quickly changing concentrations of the natural radon and thoron daughter products [Fr 89].

Other special procedures for the measurement of actinides utilize the characteristic X-ray radiation accompanying the alpha decay, or the gamma radiation, which, however, is emitted only in a very low intensity. For the measurement of X-ray radiation for in-vivo monitoring of incorporated actinides (essentially Pu-239/240 and Am-241) one uses proportional counter tubes, phoswich detectors and low-energy germanium detectors [Ne 83, Do 88]. This method is also used for contamination monitoring of surfaces [Wo 77, Ne 79]. In the activity concentration range of about 50 Bq/g actinides in contaminated soil can be determined by in-situ gamma spectrometry [Br 81, Jo 89].

A series of other measuring procedures for the analysis of actinides is described in the literature, the elements uranium and thorium holding a special place. These methods, which are often too insensitive for the other actinides or too complex to handle, include neutron activation methods, X-ray fluorescence technique and nuclear trace methods, as well as non-radiometric mass spectrometry methods [Bu 87], photometry and

electrochemical procedures; fluorimetry and colorimetry are employed as well-proven methods for the analysis of the elements uranium or thorium, respectively [HA 72]. Naturally, some of these procedures are not suitable for the analysis of individual isotopes.

Relatively few data is available for the, in part, very efficient new techniques, including laser-induced fluorescence spectroscopy [Per 81], resonance ion spectroscopy [Peu 81], inductively coupled plasma emission spectroscopy [Br 88], and especially the latest mass spectrometric techniques. To generate the ions for mass spectrometric detection one uses plasma excitation methods (ICP = inductively coupled plasma, MIP = microwave induced plasma) or laser resonance ionization methods [Bl 86, Kl 88, Ki 90]. Solid matter samples are transferred into the gaseous phase by laser ablation [Ty 89]. It can be expected that these procedures, especially the resonance ionization mass spectrometry (RIMS) and the ICP mass spectrometry (ICP-MS), will simplify and speed up the analysis of actinides in environmental samples, requiring significantly smaller sample quantities than before. A serious obstacle for the practical application of these methods is the high instrument price and the potential user's lack of know-how (see Chapter 3).

## 6 Conclusion

For the rapid detection of an accidental emission of radioactive substances and the quick surveillance of maximum permissible concentrations and limits, respectively, the laboratories in charge have to provide rapid methods. If necessary, the respective procedures have to be adapted or existing standard procedures have to be improved. As shown in this paper, the analytical determination of alpha emitters in environmental samples requires properly equipped laboratories, as well as specially trained personnel. To be able to handle large sample quantities in a quick and competent manner, the laboratories in charge should therefore not just offer standard procedures, but also practice them in regular intervals. However, the development of new procedures and the treatment of special problems will be, for the same reason, reserved to a few specially equipped laboratories.

With regard to the rapid methods for various sample types, the direct measuring methods have gained a great importance for air samples. There is still a great potential of development in this field. This is also true for the methods with simplified sample preparation which may be used mainly for water samples. Since in the cases mentioned above one may have to expect complex or badly resolved alpha spectra, a great deal of attention will have to be paid on the new programs for computer-aided evaluation of these spectra. With the development of selective extractive scintillators, liquid scintillation spectrometry will also gain in importance.

The complete decomposition of soil samples and biological material (foodstuffs, animal feed) is still very time-consuming (1 - 3 days), and is thus the rate-determining step in analyzing these sample types. Rapid decomposition methods are well known for sample quantities of a few grams, but due to the small sample quantities problems will arise concerning the homogeneity of the material.

The use of new techniques for the determination of actinides, such as ICP or resonance ionization mass spectrometry, is just in the early stage of its development and still requires a good deal of research.

## **7        Supplement**

### **Supplement 1:        List of keywords**

(used for searches in the literature databases CA, ENERGY and INIS)

1.        (rapid or quick) methods for ...  
            (rapid or quick) detection of ...  
            (rapid or quick) measurement of ...  
            (rapid or quick) identification of ...  
            (rapid or quick) determination of ...  
            (rapid or quick) analysis of ...  
            (rapid or quick) separation of ...
  
2.        alpha emitter:                             plutonium (isotopes)  
            actinides:                                     curium (isotopes)  
            transuranium nuclides:                     neptunium-237  
            transuranics:                                 americium-241, -243  
   uranium (isotopes)  
   thorium (isotopes)
  
3.        in air, atmosphere  
            in precipitation, rain, deposition, drinking water  
            in waste, waste water, water samples  
            in food, foodstuffs, biological material / samples  
            in soil, soil samples  
            in the environment, environmental samples

Supplement 2-1: Decay data of actinides (according to [IA 86])

Nuclide	Tracer	$T_{1/2}$ (a)	$E_\alpha$ (keV)	$P_\alpha (> 0,10)$
Th-228		1.91	5,423.3 5,340.5	0.727 0.267
Th-229	(T)	7.340 E + 3	4,845 4,901	0.562 0.102
Th-230		7.538 E + 4	4,688 4,621	0.763 0.234
Th-232		1.405 E + 10	4,013 3,954	0.77 0.23
U-232	(T)	69.8	5,320.2 5,263.4	0.680 0.317
U-233	(T)	1.592 E + 5	4,824 4,783	0.827 0.149
U-234		2.457 E + 5	4,774.9 4,722.6	0.7137 0.2842
U-235		7.037 E + 8	4,400 4,365.4	0.55 0.17
U-236	(T)	2.342 E + 7	4,494 4,445	0.738 0.259
U-238		4.468 E + 9	4,196 4,147	0.77 0.23
Np-237		2.14 E + 6	4,788 4,771	0.47 0.25
Pu-236	(T)	2.9	5,768 5,721	0.681 0.317
Pu-238		87.7	5,499.1 5,456.3	0.7104 0.2884
Pu-239		2.41 E + 4	5,156.7 5,143.8 5,105.5	0.731 0.150 0.118
Pu-240		6.563 E + 3	5,168.3 5,123.6	0.729 0.270
Pu-242	(T)	3.735 E + 5	4,900.6 4,856.0	0.7649 0.2348

Supplement 2-2: Decay data of actinides (according to [IA 86])  
 (Cont'd)

Nuclide	Tracer	$T_{1/2}$ (a)	$E_\alpha$ (keV)	$P_\alpha (> 0,10)$
Am-241		432.7	5,485.6 5,442.9	0.852 0.128
Am-243	(T)	7.37 E + 3	5,275.3 5,233.4	0.879 0.106
Cm-242		0.446 (162.94 d)	6,112.7 6,069.4	0.740 0.250
Cm-243		28.6	5,785.1 5,742.2	0.735 0.106
Cm-244		18.10	5,805.0 5,762.8	0.7698 0.2300

**Supplement 3: Limits of the annual activity intake and derived concentrations of actinides according to StrlSchV [BG 89]**

Nuclide	JAZ <sub>L</sub> (Bq)	C <sub>KL</sub> (mBq/m <sup>3</sup> )	C <sub>L</sub> (mBq/m <sup>3</sup> )	JAZ <sub>W</sub> (Bq)	C <sub>W</sub> (Bq/l)
Th-228	2 E02	83	0.2	1 E05	1.0
Th-230	1 E02 1)	42	0.1	9 E04	0.9
	4 E02 2)	170	0.4		
Th-232	3 E01 1)	13	0.03	2 E04	0.2
	6 E01 2)	25	0.06		
U-234 <sup>3)</sup>	5 E02 4)	210	0.5	3 E05 10)	3.0
	3 E04 5)	12,500	30	3 E06 11)	30
	9 E03 6)	3,750	9.0		
U-235 <sup>3)</sup>	5 E02 4)	210	0.5	3 E05 10)	3.0
	3 E04 5)	12,500	30	3 E06 11)	30
	1 E04 6)	4,200	10		
U-238 <sup>3)</sup>	6 E02 4)	250	0.6	3 E05 10)	3.0
	3 E04 5)	12,500	30	3 E06 11)	30
	1 E04 6)	4,200	10		
Pu-238	2 E02 7)	83	0.2	2 E04 12)	0.2
	4 E02 8)	170	0.4	2 E05 13)	2.0
Pu-239	1 E02 7)	42	0.1	2 E04 12)	0.2
	4 E02 8)	170	0.4	2 E05 13)	2.0
				2 E06 14)	20
Pu-240	1 E02 7)	42	0.1	2 E04 12)	0.2
	4 E02 8)	170	0.4	2 E05 13)	2.0
				2 E06 14)	20
Am-241	1 E02	42	0.1	2 E04	0.2
Cm-242	6 E03	2,500	6.0	7 E05	7.0
Cm-244	3 E02	125	0.3	3 E04	0.3
Th <sub>nat</sub>	5 E01 1)	21	0.05	3 E04	0.3
	1 E02 2)	42	0.1		
U <sub>nat</sub> <sup>9)</sup>	5 E02 4)	210	0.5	3 E05 10)	3.0
	3 E04 5)	12,500	30	3 E06 11)	30
	1 E04 6)	4,200	10		

**Explanations for the table:**

**JAZ<sub>L</sub>** = limits of the annual activity intake by air (inhalation) in Bq.

**C<sub>L</sub>** = calculated concentration in air (inhalation) according to § 46, section 3 StrlSchV.

$$C_L (\text{mBq/m}^3) = 10^{-3} \cdot JAZ_L$$

**CK<sub>L</sub>** = calculated concentration in air (inhalation) in controlled areas according to Suppl. IV, Tab. IVa StrlSchV.

$$C_{KL} (\text{mBq/m}^3) = \frac{1}{2,4} \cdot JAZ_L$$

**JAZ<sub>W</sub>** = limits of the annual activity intake by water and food (ingestion).

**C<sub>W</sub>** = calculated concentration in water according to § 46, section 4 StrlSchV.

$$C_W (\text{Bq/l}) = 10^{-5} \cdot JAZ_W$$

**Footnotes for the table:**

- 1) Thorium in the chemical form of all compounds except oxides and hydroxides.
- 2) Thorium in the chemical form of oxides and hydroxides.
- 3) Due to the chemical toxicity of soluble uranium compounds, the incorporation by inhalation should not exceed 2.5 mg per day, through ingestion 150 mg per day. (For uranium in the natural isotope combination 1 g = 25,260 Bq).
- 4) Uranium in the chemical form of UO<sub>2</sub> and U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.
- 5) Uranium in the chemical form of UF<sub>6</sub>, UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.
- 6) Uranium in the chemical form of UO<sub>3</sub>, UF<sub>4</sub> and UCl<sub>4</sub>.
- 7) Plutonium in the chemical form of all compounds except PuO<sub>2</sub>.
- 8) Plutonium in the chemical form of PuO<sub>2</sub>.
- 9) Natural uranium consists of the following isotopes:  
1 Bq U<sub>nat</sub> = 0.489 Bq U-238 + 0.489 Bq U-234 + 0.022 Bq U-235.
- 10) Water soluble uranium compounds.
- 11) Relatively insoluble compounds (e.g. UF<sub>4</sub>, UO<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>).
- 12) Plutonium in the chemical form of all compounds except nitrates and oxides.
- 13) Plutonium in the chemical form of nitrates (water-soluble).
- 14) Plutonium in the chemical form of oxides (not water-soluble).

#### Limits of the annual activity intake (comments on table)

The limits of the annual activity intake (JAZ) stated in the Radiation Protection Ordinance (StrlSchV) specify that activity of a radionuclide which, by inhalation or ingestion, leads to values of radiation exposure which have been laid down for "persons exposed to radiation during work" in § 49 StrlSchV. These dose limits are 50 mSv for the effective dose, as well as the partial body doses for the reproductive glands, the uterus, and red bone marrow, 300 mSv for the thyroid gland, the bone surface and skin, 150 mSv for all other organs and 500 mSv for hands, forearms, feet, lower leg, ankle including the respective skin sections.

The fact that in many cases two or three different values have been stated for the annual activity intake takes into consideration that the nuclides exist in different chemical compounds with different reabsorption behavior; one distinguishes mainly between soluble and non-soluble compounds (see footnotes 1 to 14 to the table in Supplement 3).

The limits for inhalation derived from the limits of the annual activity intake are air concentration values in controlled areas. For calculation of these CKL values one assumes that the operator stays in the controlled area for 2,000 hours per year, and that the rate of breathing is 1.2 m<sup>3</sup>/h (corresponding to 20 l/min). The observance of these values, which should be regarded as average activity concentrations per year, means that, assuming the above mentioned conditions were true, the intake of radionuclides by inhalation is only so high that the dose limits stipulated by § 49 StrlSchV will not be exceeded.

§ 46 StrlSchV defines how to calculate the concentration values for air (CL) and water (CW) on the basis of the annual activity intake; the annual average of the annual activity intake must not be exceeded, if air or water from controlled areas or monitoring areas in a factory is released into the environment. The calculation is based on an assumed human breathing volume of 7,300 m<sup>3</sup>, and a drinking water consumption of 800 l per year. Observing these mean annual concentration values ensures that the resulting incorporation of radioactive substances will not lead to any health hazards, since the dose limits stipulated in § 45 StrlSchV will not be exceeded. These limits are 0.3 mSv for the effective dose and the partial body dose of the reproductive glands, the uterus, and red bone marrow, 1.8 mSv for the bone surface and skin, and 0.9 mSv for all other organs and tissues.

**Supplement 4-1: List of Manufacturers**

**Alpha Spectrometry Software**

Address	Comments
Canberra - Packard GmbH Hahnstr. 70 D-6000 Frankfurt 71	ALPHA SPECTR. PACK.
EG & G GmbH Ortec Hohenlindener Str. 12 D-8000 München 80	available soon
Intertechnique Deutschland GmbH Nahestr. 2 D-6500 Mainz	INTERALPHA
Silena Wissenschaftliche Instrumente GmbH Struthweg 1 D-6467 Hasselroth	available soon
Tennelec GmbH Münchner Str. 50 D-8025 Unterhaching	ALPS (distribution)
Dr. Westmeier Gesellschaft für Kernspektrometrie mbH Möllner Weg 5 D-3557 Ebsdorfergrund-Mölln	ALPS

**Supplement 4-2: List of Manufacturers**

**Alpha Spectrometry Detectors and Measuring Systems**

Address	Comments
EG & G GmbH Ortec Hohenlindener Str. 12 D-8000 München 80	Si detectors, systems
Canberra - Packard GmbH Nuclear Data Hahnstr. 70 D-6000 Frankfurt 71	Si detectors, systems
Intertechnique Deutschland GmbH Nahestr. 2 D-6500 Mainz 1	Si detectors, systems
Münchener Apparatebau für Elektronische Geräte GmbH Prof.-Messerschmidt-Str. 3 D-8014 Neubiberg	Large-area gridded ionization chambers
Numelec 1, place de la Gare La Verrière - BP 38 F-78320 Le Mesnil-Saint Denis	Gridded ionization chambers (also as sample changers)
Ordela Inc. 139 Valley Court Oak Ridge, TN 37830 USA	Liquid scintillation alpha spectrometer
PGT Princeton Gamma-Tech Europa GmbH Mainzer Str. 103 D-6200 Wiesbaden	Si detectors, systems, gridded ionization chambers (distribution)
Silena Wissenschaftliche Instrumente GmbH Struthweg 1 D-6467 Hasselroth	Si detectors, systems
Tennelec GmbH Gruberstr. 46 c D-8011 Poing bei München	Si detectors, systems

**Supplement 4-3: List of Manufacturers**

**Other Detectors and Instruments for the Detection of Alpha Emitters**

Address	Comments
Automess -Automation und Meßtechnik GmbH Kernstrahlungsmessung Daimlerstr. 27 D-6802 Ladenburg / Neckar	Contamination monitors Particulate monitors
Beckman Instruments GmbH Frankfurter Ring 115 D-8000 München 40	Liquid scintillation counters
Eberline Instrument Corp. 504 Airport Road Santa Fe, NM 87504-2108 USA	Counter tubes
FAG Kugelfischer Georg Schäfer KGaA Erzeugnisbereich Strahlenmeßtechnik Frauenauracher Str. 98 D-8520 Erlangen	Contamination monitors Particulate monitors Large-area counter tubes Measuring systems
Graetz Strahlungsmeßgeräte GmbH Erzeugnisgebiet Strahlungsmeßgeräte Westiger Str. 172 D-5990 Altena 1	Contamination monitors
Genitron Instruments GmbH Heerstr. 149 D-6000 Frankfurt 90	Counter tubes
Harshaw Chemie Victoriastr. 5 D-5632 Wermelskirchen	Contamination monitors Scintillation detectors
Hartmann & Braun AG Vertrieb kerntechnische Anlagen Gräfstr. 97 D-6000 Frankfurt 90	Particulate monitors
Herfurth GmbH Berenweg 6-8 D-2000 Hamburg 50	Contamination monitors Particulate monitors Large-area counter tubes
Laboratorium Prof. Dr. Berthold Calmbacher Str. 22 D-7547 Wildbad 1	Contamination monitors Particulate monitors Large-area counter tubes Measuring systems

**Supplement 4-4: List of Manufacturers**

**Other Detectors and Instruments for the Detection of Alpha Emitters  
(Cont'd)**

Address	Comments
LKB Wallac Oy P. O. Box 10 SF-20101 Turku Finland	Liquid scintillation counters
Münchener Apparatebau für Elektronische Geräte GmbH Prof.-Messerschmidt-Str. 3 D-8014 Neubiberg	Contamination monitors Particulate monitors Large-area counter tubes
Nuclear Enterprises Ltd. Bodensee-Str. 113 D-8000 München 60	Contamination monitors Scintillation detectors Measuring systems
Tracerlab Instruments Kölner Str. 114 D-5020 Frechen 1	Measuring systems Liquid scintillation detectors Alpha elektrolyse instruments
Valvo Unternehmensbereich Bauelemente der Philips GmbH Burchardtstr. 19 D-2000 Hamburg 1	Counter tubes

## **Literatur - References**

### **Literatur zu Kapitel 1 (Einleitung) References to Chapter 1 (Introduction)**

- [IA 71] International Atomic Energy Agency: Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment. Proc. Int. Symp., Neuherberg, July 5-9, 1971; IAEA, STI/PUB/289, Vienna.
- [KfK 89] Kernforschungszentrum Karlsruhe: Plutonium (Red.: W. Koelzer), Bericht KfK-4516, Karlsruhe (März 1989)

### **Literatur zu Kapitel 2 (Grenzwerte und behördliche Anforderungen) References to Chapter 2 (Limits and Official Requirements)**

- [BG 86] Gesetz zum vorsorgenden Schutz der Bevölkerung gegen Strahlenbelastung (Strahlenschutzvorsorgegesetz - StrVG) vom 19. Dezember 1986, Bundesgesetzblatt I (1986) 2610
- [BG 89] Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung - StrlSchV) vom 30. Juni 1989, Bundesgesetzblatt I (1989) 1321
- [Bi 89] Bischof, W.: Strahlenschutzvorsorgegesetz: Kommentar, 1. Auflage, Nomos-Verlagsgesellschaft, Baden-Baden (1989)
- [BMI 89] Bundesminister des Innern, Bekanntmachung vom 24. Februar 1989:
  1. Rahmenempfehlungen für den Katastrophenschutz in der Umgebung kerntechnischer Anlagen, GMBl (Ausgabe A) 40 (5) 71
  2. Radiologische Grundlagen für Entscheidungen über Maßnahmen zum Schutz der Bevölkerung bei unfallbedingten Freisetzung von Radionukliden, GMBl (Ausgabe A) 40 (5) 94
- [BMU 87] Der Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.): Integriertes Meß- und Informationssystem zur Überwachung der Umweltradioaktivität nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz - Konzept, Stand: 31. August 1987
- [EG 87] Europäische Gemeinschaften: Verordnung (Euratom) Nr. 3954/87 des Rates vom 22. Dezember 1987 zur Festlegung von Höchstwerten an Radioaktivität in Nahrungsmitteln und Futtermitteln im Falle eines nuklearen Unfalls oder einer radiologischen Notstandssituation, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften 1987, Nr. L 371/11
- [EG 89] Europäische Gemeinschaften: Verordnung (Euratom) Nr. 2218/89 des Rates vom 18. Juli 1989 zur Änderung der Verordnung Nr. 3954/87, Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften 1989, Nr. L 211/1

- [SSK 88] Veröffentlichungen der Strahlenschutzkommission, Band 10 (Hrsg. Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit): Empfehlungen der Strahlenschutzkommission 1987, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-New York (1988)
- [SSK 89] Veröffentlichungen der Strahlenschutzkommission, Band 13 (Hrsg. Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit): Leitfaden für den Fachberater der Katastrophenschutzleitung bei kerntechnischen Notfällen, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart-New York (1989)

**Literatur zu Kapitel 3 (Allgemeines)**

**References to Chapter 3 (General)**

- [De 69] Deal, R. A. and Chanda, R. N.: A Rapid Source Preparation Technique for High-Resolution Alpha Particle Spectroscopy. Nucl. Instr. and Meth. 69 (1969) 89-92.
- [De 84] DeRegge, P. and Boden, R.: Review of Chemical Separation Techniques Applicable to Alpha Spectrometric Measurements. Nucl. Instr. and Meth. A223 (1984) 181-187.
- [Ha 84] Harvey, B. R. and Lovett, M. B.: The Use of Yield Tracers for the Determination of Alpha-Emitting Actinides in the Marine Environment. Nucl. Instr. and Meth. A223 (1984) 224-234.
- [Hal 84] Hallstadius, L.: A Method for the Electrodeposition of Actinides. Nucl. Instr. and Meth. A223 (1984) 266-267.
- [He 89] Herenegger, F. and Chalupka, A.: Preparation of Thin  $^{226}\text{Ra}$  Sources by the Electro-Spray Technique. Nucl. Instr. and Meth. A278 (1989) 611-613.
- [Ho 84] Holm, E.: Review of Alpha-Particle Spectrometry Measurements of Actinides. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35 (1984) 285-290.
- [Jo 77] Johnson, P. G., Carver, R. D. and Dupzyk, R. J.: Preparation of Plutonium-242 for Use as an Alpha Spectrometry and Mass Spectrometry Tracer. Health Phys. 33 (1977) 301-302.
- [Ke 79] Keller, C.: Plutonium. In: Ullmanns Encycl. der Techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 18 (1979) 729-738
- [Kr 75] Kressin, J. D., Boss, W. D., Campbell, E. E. and Schulte, H. F.: Plutonium-242 vs. Plutonium-236 as an Analytical Tracer. Health Phys. 28 (1975) 41.
- [La 84] Lally, A. E. and Glover, K. M.: Source Preparation in Alpha Spectrometry. Nucl. Instr. and Meth. A223 (1984) 259-265.

- [Li 68] Lieberman, R. and Moghissi, A. A.: Coprecipitation Technique for Alpha Spectroscopic Determination of Uranium, Thorium and Plutonium. *Health Phys.* 15 (1968) 359.
- [Li 89] Lim, T. P., Dave, N. K. and Cloutier, N. R.: High Resolution Alpha-Particle Spectrometry for Radium Analysis - The Effects of Sample Thickness and Filter Pore Size. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. A* 40 (1989) 63-71.
- [Pu 72] Puphal, K. W. and Olson, D. R.: Electrodeposition of Alpha-Emitting Nuclides from a Mixed Oxalate-Chloride Electrolyte. *Anal. Chem.* 44 (1972) 284
- [Ru 69] Rudran, K.: A Comparative Study of Electrodeposition of Actinides from Aqueous Ammonium Sulphate and Isopropyl Alcohol. Report AEER-R 5987, Harwell (1969).
- [Sc 74] Scherff, H. L.: Die analytische Chemie der Actinide. In: Themen zur Chemie der Lanthanide und Actinide (Hrsg. W. Müller und K. Maas), Uni-Taschenbücher, Bd. 323, Verlag Alfred Hüthig, Heidelberg (1974)
- [Sc 83] Schüttelkopf, H.: Meßmethoden für wichtige Aktiniden in Ableitungen und Umweltproben: Th, U, Pu, Np, Am und Cm. In: 5. Fachgespräch Überwachung der Umweltradioaktivität (Hrsg. Der Bundesminister des Innern), Karlsruhe, 22.-24. März 1983 (1983) 99-122
- [Sh 89] Shinohara, N. and Kohno, N.: Rapid Preparation of High-Resolution Sources for Alpha-Ray Spectrometry of Actinides in Spent Fuel. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. A* 40 (1989) 41-45.
- [Si 80] Sill, C. W. and Williams, R. W.: Preparation of Actinides for Alpha Spectrometry without Electrodeposition. *Anal. Chem.* 53 (1981) 412.
- [Si 83] Sill, C. W.: Determination of Radium-226 by High Resolution Alpha Spectrometry. Report DE83-014 959, EG&G Inc., Idaho Falls, Idaho, USA (1983).

**Literatur zu Kapitel 4 (Probenaufbereitung und radiochemische Verfahren)**  
**References to Chapter 4 (Sample Preparation and Radiochemical Procedures)**

**Literatur zu Kapitel 4.1 (Luft)**  
**References to Chapter 4.1 (Air)**

- [Be 56] Bergstedt, B. A.: Application of the Electrostatic Precipitator to the Measurement of Radioactive Aerosols. *J. Sci. Instrum.* 33 (1956) 142-148.
- [Ch 66] Chutkin, O. A. and Vishnyakov, V. E.: Rapid Measurement of the Concentrations of Aerosols of Long-Lived Alpha-Active Isotopes of the Order of  $10^{-16}$  to  $10^{-17}$  Ci/liter and Aerosols of Thoron Disintegration Products. *Atomnaya Energiya* 21 (1966) 138-141 (engl. transl.).

- [Eh 63] Ehret, R., Kiefer, H. und Maushart, R.: Zum Problem der unverzögerten Laborluftüberwachung bei schwankendem Radon- und Thorongehalt. Kerntechnik 5 (3) (1963) 97
- [EP 84] EPA, Eastern Environmental Radiation Facility, Radiochemistry Procedures Manual, EPA 520/5-84-006, Montgomery, AL, Aug. 1984 (updated April 1986), Procedure 00-04.
- [Fe 84] Fessler, H. und Pawelzik, J.: Alphaspektrometrische Einrichtung mit Halbleitern zur Direktmessung von Transuranen auf großflächigen Filtern. Bericht KfK-3783, Karlsruhe (Oktober 1984) 5
- [Fr 87] Frenzel, E.: A New Concept for an Alpha in Air Low Level Monitor. In: Proc. 20. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e. V., FS-87-44-T, Basel, 6.-9. Oktober 1987 (1987) 215-221
- [Fr 89a] Frenzel, E., Iwatschenko-Borho, M., Kreiner H.-J., Kraut, W. und Wichtmann, H.-P.: Emissionsmessung von künstlichen Alpha-Aktivitätskonzentrationen mit einem AERD-Monitor. Atomwirtschaft (Okt. 1989) 498-500
- [Fr 89b] Frenzel, E. und Kreiner H.-J.: Instruments for Monitoring Networks. In: Proc. XVth Regional Congress of IRPA, Visby, Sept. 10-14, 1989 (1989) 569-574.
- [Ge 65] Gebauer, H.: Verfahren zur Kompensation der natürlichen Luftaktivität mit Hilfe von Beta-Alpha-Pseudokoinzidenzen. Kerntechnik 7 (1965) 322-325
- [Ge 74] Gebauer, H.: Zur Überwachung der radioaktiven Aerosole in der Luft. Atomwirtschaft XIX (1974) 81-85
- [HA 72] HASL Procedures Manual (ed. by J. H. Harley); US Department of Energy, Environmental Measurements Laboratory. Report HASL-300, New York (1972) updated Aug. 1978, Procedures E-Am-01, E-Np-01, E-Pu-03, E-Pu-04.
- [Hö 76] Hötzl, H., Rosner, G. und Winkler, R.: Untersuchungen über den Nachweis von Alphastrahlern in Proben aus dem Abwasser, dem Primärkreislauf und der Abluft von Kernkraftwerken der BRD aus den Jahren 1973-1975, GSF-Bericht S-412, München-Neuherberg (1976)
- [Hö 78a] Hötzl, H. and Winkler, R.: Large Area Gridded Ionisation Chamber and Electrostatic Precipitator - Application to Low-Level Alpha Spectrometry of Environmental Air Samples. Nucl. Instr. and Meth. 150 (1978) 177-181.
- [Ji 86] Jiang, F. S., Lee, S. C., Bakhtiar, S. N., Kuroda, P. K.: Determination of Thorium, Uranium and Plutonium Isotopes in Atmospheric Samples. J. Radioanal. Nucl. Chem. 100 (1986) 65-72.
- [Ko 74] Kotrapa, P., Bhanti, D. P., Dua, S. K. and Joshi, P. P.: Single Stage Centripeter for Rapid Analysis of Long-Lived Alpha-Emitters in Air. Health Phys. 27 (1974) 103-108.

- [Kr 83] Kreiner, H. J. und Georgi, P.: Monitor zur Messung von Alpha-Aerosolen. In: Strahlenschutzmeßtechnik, Bericht 16. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e. V., München, 19.-22. Oktober 1982, FS-83-30-T (Juni 1983) 475-478
- [Li 69] Lindeken, C. L. and Denham, D. H.: Detection of Plutonium on Air Filters Using the  $\alpha/\beta$  Ratio of Residual Thoron Daughter Activity. *Health Phys.* 16 (1969) 235-238.
- [Li 73] Li, K. H.: Simple Method for Rapid Estimation of the Amount of Plutonium in Air. *Yan Tzu Neng Wei Yuan Hui Hui Pao* 9 (1973) 32-40 (in chinesisch, CA80(8):40638x)
- [Ma 74] Maushart, R.: Zur meßtechnischen Erfassung radioaktiver Stoffe in Luft: Messung künstlicher  $\alpha$ -Strahler mit SchrittfILTER,  $\alpha$ -Spektrometrie oder Pseudokoinzidenz? In: Strahlenschutz und Umweltschutz, Bericht 8. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e. V., Helgoland, 23.-28. Sept. 1974, 360-366
- [Me 69] Mehta, S. K.: Electrostatic Precipitator for Quick Estimation of the Concentration of Plutonium-239 in Air. In: Radiation Protection Monitoring, Proc. Reg. Seminar Asia Far East 1968; IAEA, Vienna, 237-241.
- [Ne 87] Nemecek, P.: Immissionsmeßsysteme für Aerosole und Iod im kontinuierlichen Überwachungseinsatz. In: 7. Fachgespräch Überwachung der Umwelt-radioaktivität, Neuherberg, 16.-17. November 1987, 428-433
- [Os 63] Osborne, R. V.: Plutonium-239 and other Nuclides in Ground Level Air und Human Lungs during 1972. *Nature* 199 (1963) 143-146.
- [Pa 87] Parker, R. C., Stevens, D. C. and Pollok, J. S.; Rapid Method for the Autoradiography of Alpha Active Air Sample Filters. Report AERE-M-3611, Harwell (July 1987).
- [Ph 62] Phillips, W. A. and Lindeken, C. L.: Plutonium Alpha Air Monitor Using a Solid State Detector. *Health Phys.* 9 (1963) 299-303.
- [Ra 63] Rankin, M. O.: The Use of Coincidence Counting Techniques for Analyzing Low Level Plutonium Contamination on Filters. *Nucl. Instr. and Meth.* 24 (1963) 221-226.
- [Ro 88] Rosner, G., Hötzl, H. and Winkler, R.: Actinide Nuclides in Environmental Air and Precipitation Samples after the Chernobyl Accident. *Environm. Internat.* 14 (1988) 331-333.
- [Wi 73] Winkler, R. and Hötzl, H.: Rapid Determination of Low Concentrations of Long-Lived Alpha-Emitters in the Atmosphere by Alpha-Spectrometry. *J. Radioanal. Chem.* 13 (1973) 235-246.

**Literatur zu Kapitel 4.2 (Wasser)**  
**References to Chapter 4.2 (Water)**

- [Af 88] Afsar, M. und Schüttelkopf, H.: Determination of Am-241, Cm-242 and Cm-244 in Environmental Samples. KfK-Report 4346, Karlsruhe (1988)
- [Ar 83] Arndt, J., Fusban, H. U., Gans, I. und Rühle, H.: Erfassung von Alphastrahlern in Abwasser und Trinkwasser. In: 5. Fachgespräch Überwachung der Umweltradioaktivität, Karlsruhe, 22.-24. März 1983, 238-250
- [Be 80] Bernabee, R. P., Percival, D. R. and Hindman, F. D.: Liquid-Liquid Extraction, Separation and Determination of Plutonium and Americium. Anal. Chem. 52 (1980) 2351-2353.
- [Bü 90] Bünger, Th., Fusban, H. U., Gans, I. und Rühle, H.: Schnellverfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung von Plutoniumisotopen im Abwasser (im Druck). In: Meßanleitungen zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (Hrsg.: Leitstellen für die Überwachung der Umweltradioaktivität im Auftrag des BMU)
- [Ca 87] Caramella, C., Genova, N., Meloni, S. and Oddone, M.: A Rapid Radiochemical Procedure for Uranium Determination in Natural Waters. J. Radioanal. Nucl. Chem. 114 (1987) 303-307.
- [EP 84] EPA, Eastern Environmental Radiation Facility, Radiochemistry Procedures Manual, EPA-520/5-84-006, Montgomery, AL, Aug. 1984 (updated April 1986), procedures 00-01, 00-02, 00-07.
- [HA 72] HASL Procedures Manual (ed. by J. H. Harley), US Department of Energy, Environmental Measurements Laboratory, Report HASL-300, New York, 1972 (updated Aug. 1978), procedures E-Pu-01, E-Th-02, E-00-01.
- [Ha 89] Haberberger, F., Bauer, G., Herrmann, G. und Trautmann, N.: On-line α-Messungen in Flüssigkeiten. In: Jahresbericht 1988 des Instituts für Kernchemie, Universität Mainz (Juni 1989) 8
- [Hi 86] Hindman, F. D.: Actinide Separations for α-Spectrometry Using Neodymium Fluoride Coprecipitation. Anal. Chem. 58 (1986) 1238-1241.
- [Jo 84] de Jong, I. G. and Wiles, D. R.: Determination of Ra-226 and Th-230 - an Improved Procedure. J. Radioanal. Nucl. Chem. 82 (1984) 309-318.
- [Kr 80] Krieger, H. L. and Whittaker, E. L.: Prescribed Procedures for Measurement of Radioactivity in Drinking Water. Report EPA-600/4-80-032, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH (1980).
- [Li 68] Lieberman, R. and Moghissi, A. A.: Coprecipitation Technique for Alpha Spectrometric Determination of Uranium, Thorium and Plutonium. Health Phys. 15 (1968) 359-362.

- [Le 87] Leskinen, S., Miettinen, I. K., Jaakkola, T.: Behaviour of  $^{239,240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  in the Baltic Sea. Measurement and Interpretation in 1980-1984. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 115 (1987) 289-298
- [LE 87] Leitstellen für die Überwachung der Umweltradioaktivität (Hrsg.): Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (Stand: Okt. 1989), Verfahren B- $\alpha$ -GESAMT-OWASS, C- $\alpha$ -SPEKT-MWASS-01, F- $\alpha$ -GESAMT-AWASS-01, F- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-01, F- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-03, F- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-04
- [Mo 86] Moron, M. C., Garcia-Tenorio, R., Garcia-Montano, E., Garcia-Leon, M. and Madurga, G.: An Easy Method for the Determination of Ra Isotopes and Actinides Alpha Emitters from the Same Water Sample. *Int. J. Radiat. Appl. Instr.* A37 (1986) 383-389.
- [Mö 89a] Möbius, S. and Yang, D.: Neue Wege zur Bestimmung von  $\alpha$ -Strahlern. *GIT-Fachz. Lab.* 10/89 (1989) 1013-1014
- [Mö 89b] Möbius, S., Yang, D., Lauria, D. C., Kamalchote, P., Keller, C.: Rapid Methods for Determination of  $\alpha$ -Emitters. 2nd Karlsruhe Intern. Conf. on Anal. Chem. in Nucl. Technol., Karlsruhe, June 5-9, 1989 (Abstract No. 21).
- [Mu 83] Mundschenk, H.: Zur Problematik der Gesamt-Alpha-Bestimmung in Wasser- und Sedimentproben. In: 5. Fachgespräch Überwachung der Umweltradioaktivität, Karlsruhe, 22.-24. März 1983, 251-268
- [Re 78] Reinhard, K. H. und Müller, H. J.: Schnelle Bestimmung von Uranspuren in Wasser und Meerwasser. *Z. Anal. Chem.* 292 (1978) 359-361
- [Ro 81] Rosner, G.: Measurements of Actinide Nuclides in Water Samples from the Primary Circuit of a Nuclear Power Plant. *J. Radioanal. Chem.* 64 (1981) 55-64.
- [Sa 84] Sachett, I. A., Nobrega, A. W. and Lauria, D. C.: Determination of Uranium Isotopes by Chemical Stripping and  $\alpha$ -Spectroscopy. *Health Phys.* 46 (1984) 133-139.
- [Sc 81] Schüttelkopf, H.: Entwicklung einer Analysenmethode für Plutonium im Femtogramm-/Grammbereich und ihre Anwendung auf Umweltproben. KfK-Bericht 3035, Karlsruhe (1981)
- [Sc 82] Schwochau, K., Astheimer, L., Schenk, H. J. and Witte, E. G.: On the Extraction of Uranium from Sea Water by a Complexing Resin. *Z. Naturforsch.* 376 (1982) 214.
- [Si 71] Sill, C. W., Williams, R. L.: Rapid Identification and Determination of Alpha Emitters in Environmental Samples. In: Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment. Proc. of Internat. Symp., Neuherberg, July 5-9, 1971; IAEA, Vienna, 201-211.

- [Su 76] Sutton, D., Calderon, G. and Rosa, W.: Determination of Environmental Levels of  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in Large Volume Sea Water Samples. Report HASL-307, Environmental Measurements Lab., New York (1976) 28
- [Ta 84] Taipale, T. K. and Tuomainen, K.: Radiochemical Determination of Plutonium and Americium from Seawater, Sediment and Biota Samples. Report STUK-B-VALO 26, Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety, Helsinki (1984).
- [Ya 82] Yamato, A.: An Anion Exchange Method for the Determination of Am-241 and Plutonium in Environmental and Biological Samples. J. Radioanal. Chem. 75 (1982) 265-273.
- [Ya 88] Yang, D., Möbius, S. and Keller C.: Messung von  $\alpha$ -Strahlern in kerntechnischen Anlagen. In: Wiss. Abschlußberichte, 23. Int. Seminar, Universität Karlsruhe (1988) 75-84
- [Wo 78] Wong, K. M., Brown G. S. and Noshkin, V. E.: A Rapid Procedure for Plutonium Separation in Large Volumes of Fresh and Saline Water by Manganese Dioxide Coprecipitation. J. Radioanal. Chem. 42 (1978) 7-15.

**Literatur zu Kapitel 4.3 (Nahrung, biologisches Material)**  
**References to Chapter 4.3 (Food, Biological Material)**

- [Ay 87] Aysola, P., Anderson, P., Langford, C. H.: Wet Ashing in Biological Samples in a Microwave Oven under Pressure Using Poly (Tetrafluorethylene) Vessels. Anal. Chem. 59 (1987) 1582-1583.
- [Be 83] Bernabee, R. P.: Rapid Method for the Determination of Americium, Curium, Plutonium and Thorium in Biological and Environmental Samples. Health Phys. 44 (1983) 688-691.
- [Bu 86] Bunzl, K. und Kracke, W.: Plutonium aus dem globalen Fallout in Umweltproben: Bestimmungsmethoden und Gehalte. In: 6. Fachgespräch Überwachung der Umweltradioaktivität, Karlsruhe, 15.-17. April 1986, 350-360
- [Bo 73] Boppel, B.: Schnelle Trockenveraschung von Lebensmitteln. Z. Anal. Chem. 266 (1973) 257-263
- [Bo 79] Bock, R.: A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry (translated by I. L. Marr), International Textbook Company, Glasgow, London (1979).
- [Ca 75] Camera, V., Giubileo: The Use of a Single Technique for the Separation and Determination of Actinides in Biological Materials. Report EUR-5407, Commission of the European Communities, Ispra (1975) (in italienisch, INIS 7 (12):245703).

- [De 74] Delle Site, A., Santori, G. and Testa, C.: Rapid Determination of the Transuranium Elements by Extraction Chromatography in Urines Containing DTPA. Proc. 3rd Int. Congress of the IRPA (ed.: W. S. Snyder); IRPA, Washington, D. C. (Feb. 1974) 532-537.
- [Fa 86] Fairman, W. D., LaRosa, J. J., Nelson, D. M., Horwitz, E. P., Dietz, M. L. and Tse, P. K.: New Rapid Separation of Actinide Elements in Bioassay Samples. In: Proc. 32nd Annual Conf. on Bioassay, Analytical and Environmental Radiochemistry, Gaithersburg, MD (Oct. 21-23, 1986) 6.2
- [Fr 75] Frindik, O. und Fischer, E.: Alphaspektrometrische Bestimmung von Plutonium in Lebensmitteln und biologischem Material. In: Seminar Überwachung der Umweltradioaktivität, Hamburg, 20.-21. Okt. 1975, 75-82
- [Fr 80] Frindik, O.: Alphaspektrometrische Methode zur Bestimmung von Plutonium und Uran in Lebensmitteln, biologischem Material und Böden. BFE-Bericht 1980/6, Karlsruhe (1980)
- [Fr 81] Frindik, O.: Erfahrungen bei der Überwachung von Lebensmitteln und biologischem Material auf Alpha-Radionuklide. In: 4. Fachgespräch Überwachung der Umweltradioaktivität, München, 10.-12. März 1981, 266-274
- [Fr 90] Frindik, O.: persönliche Mitteilung (1990)
- [HA 72] HASL Procedures Manual (ed. by J. H. Harley), US Department of Energy, Environmental Measurements Laboratory, Report HASL-300, New York (1972), procedures E-Pu-01, E-PU-02, E-Pu-05, E-Pu-07, E-Pu-08, E-Th-03, E-U-01, E-U-02, E-U-03, E-U-04.
- [Ho 89] Holm, E. and Ballestra, S.: Methods for Radiochemical Analysis of Plutonium, Americium and Curium. In: Measurement of Radionuclides in Food and the Environment, A Guidebook. IAEA, Technical Reports Series No. 295, Annex IV (1989) 105-116.
- [Kn 88] Knapp, G.: New Developments in the Decomposition of Biological Materials. In: Trace Element Analytical Chemistry in Medicine and Biology (Hrsg.: P. Brägger, P. Schramel); W. de Gruyter, Berlin (1988)
- [LE 87] Leitstellen für die Überwachung der Umweltradioaktivität (Hrsg.): Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (Stand Juli 1987), Verfahren D-a-SPEKT-FISCH-01, G-a-GESAMT-LEBM-01, G-a-SPEKT-LEBM-01
- [No 73] Nomura, T., Sumazaki, K., Motoyama, S. and Suzuki, N.: Rapid Determination of Plutonium in Bioassay Samples. Report PNCT-831-72-02, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp., Tokyo (Dec. 1973) 118-122.

- [Pi 84] Pimpl, M. and Schüttelkopf, H.: A Fast Radiochemical Procedure to Measure Neptunium, Plutonium, Americium and Curium in Environmental Samples for Application in Environmental Monitoring and in Radioecology Research. 5th Int. Conf. on Nuclear Methods in Environmental and Energy Research, Mayaguez, Puerto Rico, April 2-6, 1984.
- [Pi 86a] Pimpl, M. and Schüttelkopf, H.: The Measurement of Plutonium in Environmental Samples and in Gaseous and Liquid Effluents of Nuclear Installations. In: Proc. 1st Int. Contact Seminar in Radioecology, Report SLU-REK-61, Uppsala (1986) 53-62.
- [Pi 86b] Pimpl, M. and Schüttelkopf, H.: Fast Radiochemical Procedure to Measure Sequentially Pu, Am, Cm, and Np in Environmental Samples. In: Proc. 1st Int. Contact Seminar in Radioecology, Report SLU-REK-61, Uppsala (1986) 69-76.
- [Sa 69] Sansoni, B., Kracke, W. and Winkler, R.: Rapid Assay of Environmental Radioactive Contamination with Special Reference to a New Method of Wet Ashing. In: Proc. Seminar on Agricultural and Public Health Aspects of Environmental Contamination by Radioactive Materials; IAEA, Vienna, March 24-28 (1969) 487.
- [Sa 71] Sansoni, B. und Kracke, W.: Schnelle Bestimmung sehr niedriger Alpha- und Beta-Aktivitäten in biologischem Material nach Naßveraschung mit OH-Radikalen. In: Rapid Methods for Measuring Radioactivity in the Environment. Proc. Int. Symp. Neuherberg, July 5-9, 1971; IAEA, Vienna, 217-231.
- [Se 72] Seidel, A. and Volf, V.: Rapid Determination of some Transuranium Elements in Biological Material by Liquid Scintillation Counting. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 23 (1972) 1-4.
- [St 74] Stradling, G. N., Popplewell, D. S. and Ham, G. J.: Rapid Determination of Plutonium in Urine by Ultrafiltration. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 25 (1974) 217-221.
- [St 75] Stradling, G. N., Popplewell, D. S., Ham, G. J. and Griffin, R.: The Rapid Determination of Americium, Curium, and Uranium in Urine by Ultrafiltration. Report NRPB-R-34, Harwell (Jan. 1975).
- [Ta 71] Talvitie, N. A.: Radiochemical Determination of Plutonium in Environmental and Biological Samples by Ion Exchange. Anal. Chem. 43 (1971) 1827-1830.
- [Te 76] Testa, C. and Delle Site, A.: The Application of Extraction Chromatography to the Determination of Radionuclides in Biological and Environmental Samples. J. Radioanal. Chem. 34 (1976) 121-134.
- [Wü 89] Würfels, M.: Säureaufschluß biologischer Proben zur Elementbestimmung, Labo 3/89 (1989) 7-15

**Literatur zu Kapitel 4.4 (Boden, Sediment)**  
**References to Chapter 4.4 (Soil, Sediment)**

- [Be 83] Bernabee, R. P.: Rapid Method for the Determination of Americium, Curium, Plutonium and Thorium in Biological and Environmental Samples. *Health Phys.* 44 (1983) 688-691.
- [Ch 71] Chu, N. Y.: Plutonium Determination in Soil by Leaching and Ion-Exchange Separation. *Anal. Chem.* 43 (1971) 449-452.
- [Do 87] Donivan, S., Hollenbach, M. and Costello, M.: Rapid Determination of Thorium-230 in Mill Tailings by  $\alpha$ -Spectrometry. *Anal. Chem.* 59 (1987) 2556-2558.
- [EP 84] EPA, Eastern Environmental Radiation Facility, Radiochemistry Procedures Manual, EPA-520/5-84-006, Montgomery, AL, Aug. 1984 (updated April 1986), procedures AM-01, PU-01, 00-05, 00-06.
- [Fr 80] Frindik, O.: Alphaspektrometrische Methode zur Bestimmung von Plutonium und Uran in Lebensmitteln, biologischem Material und Böden. BFE-Bericht 1980/6, Karlsruhe (1980)
- [HA 72] HASL Procedures Manual (ed. by J. H. Harley), US Department of Energy, Environmental Measurements Laboratory, Report HASL-300, New York, 1972 (updated Aug. 1978), procedures E-Am-02, E-Pu-02, E-Pu-06.
- [Ho 79] Holm, E. and Peirson, D. H.: Behaviour of Natural (Th, U) and Artificial (Pu, Am) Actinides in Coastal Waters. *Marine Ecology. Proc. 3rd NEA Seminar*, Paris, Oct. 1-5, 1979, OECD, 237
- [Ir 77] Irlweck, K.: Die Bestimmung von Plutonium in Bodenproben. Report SGAE No. 2810. Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie, Seibersdorf (1977)
- [Jo 89] Johnston, P. N., Lokan, K. H., Richardson, C. K. and Williams, G. A.: Plutonium Contamination in the Maralinga Tjarutja Lands. Report ARL/TR085. Australian Radiation Lab., Yallambie, Vic. (1989).
- [Ke 79] Keller, C.: Plutonium. In: Ullmanns Encycl. der Techn. Chemie, 4. Auflage, Bd. 18 (1979) 729-738
- [LE 87] Leitstellen für die Überwachung der Umweltradioaktivität (Hrsg.): Meßanleitungen für die Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (Stand Juli 1987), Verfahren B- $\alpha$ -Gesamt-SEDIM-01
- [Si 74] Sill, C. W., Puphal, K. W. and Hindman, F.: Simultaneous Determination of Alpha-Emitting Nuclides of Radium through Californium in Soil. *Anal. Chem.* 46 (1974) 1725.

- [Ta 71] Talvitie, N. A.: Radiochemical Determination of Plutonium in Environmental and Biological Samples by Ion Exchange. *Anal. Chem.* 43 (1971) 18-27-1830.
- [Th 80] Thein, M., Ballestra, S., Yamato, A. and Fukai, R.: Delivery of Transuranic Elements by Rain to the Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 8 (1980) 1091.
- [US 74] United States Nuclear Regulatory Commission: Sampling and Analysis of Plutonium in Soil: US Regulatory Guide 4.5. NRC, Washington, D. C. (1974)
- [Ya 84] Yamamoto, M., Igarashi, S., Yoshioka, M. and Kitagawa, T.: Transuranic Elements in Nyu Bay Sediments. *Health Phys.* 46, 2 (1984) 455.
- [Ya 85] Yamamoto, M.: Rapid Dissolution of Plutonium in Soil by Fusion with Ammonium Hydrogen Sulfate Followed by Plutonium Determination by Ion Exchange and Alpha Spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 90 (1985) 401-408.

**Literatur zu Kapitel 5 (Messung)  
References to Chapter 5 (Measurement)**

- [Ac 84] Acena, M. L. and Garcia-Torano, E.: A Method to fit Alpha Spectra. *Nucl. Instr. and Meth.* A223 (1984) 346-348.
- [Ab 87] Abuzwida, M., Abouzreba, S., Almedhem, B., Zolotarev, Y. A. and Komarov, N. A.: Selective Liquid Scintillation Method of Plutonium  $\alpha$ -Spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 111 (1987) 3-10.
- [Al 71] Allkofer, O. C.: Teilchen-Detektoren. Verlag Karl Thieme KG, München (1971)
- [Am 84] Amoudry, F. and Silly, M.: Method of Alpha-Particle Spectrum Analysis Applied to the Measurement of Plutonium, Americium and Curium. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 35 (1984) 59-62.
- [Ba 78] Baba, H.: A Computer Program for a Spectrum Analysis. *Nucl. Instr. and Meth.* 148 (1978) 173-178.
- [Bä 70] Bächmann, K.: Messung radioaktiver Nuklide. Verlag Chemie, Weinheim (1970)
- [Be 72] Becker, D. A. and LaFleur, P. D.: Determination of Trace Quantities of Uranium in Biological Materials by Neutron Activation Analysis Using a Rapid Radiochemical Separation. *Anal. Chem.* 44 (1972) 1508-1511.
- [Bl 86] Blair, P. D.: The Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry in the Nuclear Industry. *Trends in Analytical Chem.* 5 (1986) 220-223.

- [Bo 87] Bortels, G. and Collaers, P.: Analytical Function for Fitting Peaks in Alpha-Particle Spectra from Si Detectors. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum.* A38 (1987) 831-837.
- [Br 81] Brodzinski, R. L.: In-Situ Subterranean Determination of Actinides by High-Resolution Gamma-Ray Spectrometry. In: Proc. Int. Symp. on Methods of Low-Level Counting and Spectrometry, Berlin, April 6-10, 1981; IAEA, Vienna (1981) 93-103.
- [Br 88] Brown, R. M., Long, S. E. and Pickford, C. J.: The Measurement of Long Lived Radionuclides by Non-Radiometric Methods. *The Science of the Total Environment* 70 (1988) 265-274.
- [Bu 83] Bushaw, B. A.: Laser Excitation Kinetic Phosphorimetry for Uranium Analysis. Report PNL-SA-11294, Pacific Northwest Lab., Richland, WA (Feb. 1983).
- [Bu 87] Buesseler, K. O. and Halverson, J. E.: The Mass Spectrometry Determination of Fallout  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$  in Marine Samples. *J. Environ. Radioactivity* 5 (1987) 425-444.
- [Ch 84] Chen, M. and Zhang, T.: Rapid Determination of Trace Uranium in Seawater and Fresh Water by Adsorptive Stripping Voltammetry. *Haiyang Xubao* 6 (1984) 343-351 (in chinesisch: CA 101(24):216119x)
- [Da 86] Dang, H. S. and Chatt, A.: Preconcentration Activation Analysis of Uranium and Thorium in Standard Reference Materials and Food. *Trans. Am. Nucl. Soc.* 53 (1986) 169-170.
- [Do 88] Doerfel, H.: Zur in-vivo-Messung von Transuranen. In: Strahlenschutz - Eine aktuelle und stetige Aufgabe (Hrsg.: M. Urban, W. Koelzer). Bericht KfK-4444, Karlsruhe (1988) 127-142.
- [Fe 77] Ferguson, J. R., Caylor, J. D., Rogers, E. R. and Cole, S. H.: Rapid Determination of Uranium in Natural Waters by Thermal Emission Mass Spectrometry. Report Y-2073 (1977) Houston, TX (INIS Abstract No. 432201)
- [Fe 84] Fews, A. P. and Henshaw, D. L.: High Resolution Alpha-Particle Spectroscopy Using CR-39 Plastic Detector. *Nucl. Instr. and Meth.* A223 (1984) 609-616.
- [Fr 87] Frenzel, E.: A New Concept for an Alpha in Air Low Level Monitor:. In: Proc. 20. Jahrestagung des Fachverbandes für Strahlenschutz e. V., FS-87-44-T, Basel, 6.-9. Okt. 1987, 215-221
- [Fr 89] Frenzel, E., Iwatschenko-Borho, M., Kreiner H.-J., Kraut, W. und Wichmann, H.-P.: Emissionsmessung von künstlichen Alpha-Aktivitätskonzentrationen mit einem AERD-Monitor. *Atomwirtschaft* (Okt. 1989) 498-500

- [Gl 84] Glover, K. M., Ivanovich, M. and Lally, A. E. (Eds.): Alpha-Particle Spectrometry and Low-Level Measurement. Proc. Sec. Seminar on Alpha-Particle Spectrometry and Low-Level Measurement, Harwell (1983). Nucl. Instr. and Meth. A223 (1984) 181-628.
- [HA 72] HASL Procedures Manual (ed. by J. H. Harley), US Department of Energy, Environmental Measurements Laboratory, Report HASL-300, New York (1972) procedures E-U-01 and E-Th-01.
- [Ho 84] Ho, C. L., Dupre, B. and Mahan C.: A Rapid Method for Determining Triruranium Octoxide ( $U_3O_8$ ) by Fluorometry. J. Test Eval. 12 (1984) 177-181.
- [Hö 78a] Hötzl, H. and Winkler, R.: Large Area Gridded Ionisation Chamber and Electrostatic Precipitator - Application to Low-Level Alpha Spectrometry of Environmental Air Samples. Nucl. Instr. and Meth. 150 (1978) 177-181.
- [Hö 78b] Hötzl, H. and Winkler, R.: Eine Großflächen-Gitterionisationskammer mit hohem Auflösevermögen zur Messung von Alphastrahlern in Proben mit niedriger spezifischer Aktivität. GSF-Bericht S-474, München-Neuherberg (1978)
- [IA 86] International Atomic Energy Agency: Decay Data of the Transuranium Nuclides. IAEA, Technical Reports Series No. 261, Vienna (1986)
- [Id 89] Ide, H. M., Moss, W. D. and Gautier, M. A.: Bioassay Alpha Spectrometry: Energy Resolution as a Function of Sample Source Preparation and Counting Geometry. Health Phys. 56 (1989) 71-77.
- [Ja 76] James, G. W. and Hathaway, L. R.: Recent Advances in Analytical Methods for Determining Uranium in Natural Waters and Geological Samples. In: Proc. of a Sympos. on Exploration of Uranium Ore Deposits, Vienna, March 29- April 2, 1976; IAEA, Vienna, 311-320.
- [Jo 89] Johnston, P. N., Lokan, K. H., Richardson, C. K. and Williams, G. A.: Plutonium Contamination in the Maralinga Tjarutja Lands. Report ARL/TR085, Australian Radiation Laboratory, August 1989.
- [Ki 64] Kiefer, H. und Maushart, R.: Strahlenschutzmeßtechnik, Verlag G. Braun, Karlsruhe (1964)
- [Ki 90] Kim, C. K., Morita, S., Seki, R., Ikeda, N., Takaku, Y. and Assinder, D. J.: Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to the Determinations of Tc-99 and Np-237, and the Measurement of Pu-240/Pu-239 Ratio in Environmental Samples. 3rd Int. Conf. on Low-Level Measurements of Actinides and Long-Lived Radionuclides in Biological and Environmental Samples, Bombay, Jan. 29-Feb. 2, 1990, Abstracts, 26.
- [Kl 88] Kluge, H. J. und Trautmann, N.: Resonanz-Ionisations-Spektroskopie. Nachr. Chem. Tech. Lab. 36 (1988) 1190-1195

- [Ko 83] Koicheva, G. and Kuncheva, A.: Rapid Photometric Method for the Determination of Uranium in Waters with High Salt Content. Tr. Vodosnabdyavane, Kanaliz. Sanit. Tekh. 16 (1983) 79-90 (in bulgarisch: CA 101(2):11921f).
- [Le 88] Leake, J. W. and Rawlings, K. J.: Developments in Solid State Radiation Detectors. Radiat. Protect. Dosim. 25 (1988) 157-166.
- [Mc 89] McDowell, W. J. and McDowell, B. L.: Liquid Scintillation Alpha Spectrometry: A Method for Today and Tomorrow. Int. Conf. on New Trends in Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators, Gatlinburg, Tennessee, Oct. 2-5, 1989 (in print).
- [Mi 86] Miglio, J. J.: Simultaenous Determination of Americium and Plutonium by Liquid Scintillation Counting Using a Two-Phase Cocktail. Anal. Chem. 58 (1986) 3215-3218.
- [MK 84] McKlveen, J. W. and McDowell, W. J.: Liquid Scintillation Alpha Spectrometry Techniques. Nucl. Instr. and Meth. A223 (1984) 372-376.
- [NC 78] NCRP: A Handbook of Radioactivity Measurements Procedures. NCRP Report No. 58. National Council on Radiation Protection and Measurements, Washington, D. C. (1978).
- [Ne 79] Nero, A. V. Jr.: Instrumentation for Monitoring Plutonium in the Environment. Nuclear Safety 20, 3 (1979) 280-291.
- [Ne 83] Newton, D., Venn, J. B., Anderson, A. L. and Campbell, G. W.: Direct Assessment of Plutonium in the Chest with Germanium Detectors. Health Phys. 44 (1983) 69-75.
- [Oh 77] Ohnishi, K., Hori, Y. and Tomari Y.: Rapid Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Uranium in Sea Water. Bunseki Kagaku 26 (1977) (in japanisch: CA 86(234):176952).
- [Ov 81] Overbeck, M., Menke, H., Peuser, P. und Trautmann, N.: Aufbau eines Flüssigszintillationsspektrometers zur Bestimmung kleinster Mengen von Plutonium. In: Jahresbericht 1981 des Instituts für Kernchemie, Universität Mainz (1981) 126-131
- [Pa 83] Packer, T. W.: Determination of the Concentration of Uranium in Soil and Stream Sediment Samples Using a High Resolution Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analyser. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 34 (1983) 273-281.
- [Per 81] Perry, D. L., Klainer, S. M., Bowman, H. R., Milanovich, F. and Hirschfeld, T.: Use of Combined Co-precipitation Laserinduced Fluorescence Techniques to Detect Trace Quantities of Actinides in Aqueous Media. In: Proc. of Sympos. on Methods of Low-Level Counting and Spectrometry, Berlin, April 6-10, 1981; IAEA, Vienna, 241-255.

- [Peu 81] Peuser, P., Gabelmann, H., Lerch, M., Sohnies, B., Trautmann, N., Weber, M., Herrmann, G., Denschlag, H. O., Ruster, W. and Bonn, J.: Detection Methods for Trace Amounts of Plutonium. In: Proc. of Sympos. on Methods of Low-Level Counting and Spectrometry, Berlin, April 6-10, 1981. IAEA, Vienna, 257-262.
- [Sa 85] Sakane, K. and Katoh, S.: Determination of Uranium by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry. Nippon Kaisui Gakkaishi 39 (1985) (in japanisch: 87(10):73255 ENERGY)
- [Se 87] Sekine, K., Imai, T. and Kasai, A.: Liquid-Liquid Extraction and Sequential Determination of Plutonium and Americium in Environmental Samples by Alpha Spectrometry. Talanta 34 (1987) 567-570.
- [Sh 89] Shaw, P. G.: Rapid Determination of Pu Content on Filters and Smears Using Alpha Liquid Scintillation. Int. Conf. on New Trends in Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators, Gatlinburg, Tennessee, Oct. 2-5, 1989 (in print).
- [St 73] Steinnes, E.: Rapid and Sensitive Neutron Activation Method for Uranium in Water. Radiochem. Radioanal. Lett. 16 (1973) 25-29.
- [Ta 72] Talvitie, N. A.: Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination. Anal. Chem. 44 (1972) 280.
- [To 81] Tomura, K.: Rapid Neutron Activation Analysis of Trace Uranium in Environmental Samples. Genshiryoku Kogyo 27 (1981) 69-72 (in japanisch: CA 96(10):78936 m).
- [To 89] Tomé, F. V. and Sanchez, A. M.: A Simple Method of Analyzing Alpha Spectra of Environmental Natural Uranium Samples. Nucl. Instr. and Meth. A276 (1989) 289-296.
- [Tr 88] Trautmann, N., Herrmann, G., Mang, M., Mühlbeck, C., Rimke, H., Sattelberger, P., Ames, F., Kluge, H.-J., Otten, E.-W., Rehklau, D. and Ruster, W.: Low-Level Detection of Actinides by Laser Resonance Photoionization. Radiochim. Acta 44/45 (1988) 107-110.
- [Ty 89] Tye, C. T., Henry, R., Abell, I. D. and Gregson, D.: Analyze the Elements without Dissolving the Solids. Research & Development (April 1989) 76-79.
- [Vö 74] Völkle, H., Robordy, L., Halter, J., Huber, O. und Winiger, P.: Alpha-Spektroskopie mit Gitterionisationskammer. Helv. Phys. Acta 47 (1974) 97-105
- [We 74] Weaver, J. N.: Rapid Instrumental Neutron Activation Analysis for the Determination of Uranium in Environmental Matrices. Anal. Chem. 46 (1974) 1292-1294.
- [We 84] Westmeier, W.: Computerized Analysis of Alpha-Particle Spectra. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35 (1984) 263-270.

- [We 89] Westmeier, W.: Processing and Computer Evaluation of Alpha-Particle Spectra from Si-Detectors and Ionisation Chambers. Lecture notes from: IAEA-Interregional Training Course on Sampling, Sample Preparation and Data Evaluation for Multi-Element and Radionuclide Analysis by Nuclear and Instrumental Methods, Jülich, Nov. 6-Dec. 1, 1989.
- [Wi 84] Williams, R. L.: A Computerized Alpha-Particle-Spectrometry System for the Analysis of Low-Level Thorium, Uranium, Plutonium and Americium Fractions. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35 (1984) 271-277.
- [Wi 86] Winkler, R.: Konzentrationen natürlicher Radionuklide in der Umwelt. In: Nukleare Entsorgung (Hrsg.: F. Baumgärtner, K. Ebert, E. Gelfort, K. H. Lieser), Verlag Chemie, Weinheim, Bd. 3 (1986) 1-27
- [Wo 77] Wolf, M. A.: Portable Survey Instrument for Low Levels of Transuranic Contaminants. ERDA-Report LA-6860-MS, Los Alamos Scientific Laboratory (1977).

