

Massenspektrometrische Analyse von Plutonium

Dr. Stefan Röllin

Durch zahlreiche Atomwaffentests in den 60er Jahren gelangten ca. 4 t Plutonium in die Atmosphäre. Daneben führte auch das Abwasser aus nuklearen Anlagen und Reaktorunfälle zu einem Plutonium-eintrag in die Umwelt. Plutonium kann massenspektrometrisch in Umweltproben nachgewiesen werden.

Probenvorbereitung

Boden und Sedimentproben – Boden- und Sedimentproben werden bei 40° C getrocknet, zerkleinert, gesiebt und homogenisiert. 50 g werden bei 520° C verascht und gemahlen. 5 g Bodenasche werden mit Hilfe eines Boratsalzes bei 1100° C geschmolzen und in Salpetersäure aufgelöst.



Bild: Die Boratschmelze wird in Salpetersäure gegossen

Wasserproben – Wasserproben werden filtriert und mit Salpetersäure angesäuert.

Messung mit dem ICP-Massenspektrometer

Die Messungen werden mit dem ICP-MS (Induktiv gekoppeltes Plasma Massenspektrometer) durchgeführt. Durch Verwendung eines speziellen Vernebelungssystems kann die Empfindlichkeit des Gerätes auf 8 cps für eine 1 fg/ml Plutoniumlösung gesteigert werden. Das elektronische Untergrundrauschen ist < 0.2 cps. Die Plutoniumlösungen aus der Trennung werden direkt analysiert. Es werden die Massen von 237 - 244 amu gemessen. Die Messzeit pro Probe beträgt 4 Minuten.

Analyse von Referenzmaterial

Um die Analysenmethode zu testen wurden fünf IAEA-Referenzproben analysiert. Die zertifizierten Werte der Referenzproben wurden mehrheitlich mit Alpha Spektrometrie gemessen, wo nur die Summe der Aktivitäten von ²³⁹Pu und ²⁴⁰Pu bestimmt werden kann. Die Pu Gehalte aus den ICP-MS Messungen wurden daher in Aktivitäten umgerechnet.

Probe IAEA	Code	²³⁹ Pu + ²⁴⁰ Pu		
		ICP-MS [Bq/kg]	Referenz [Bq/kg]	Wiederfindung [%]
326	Boden, Kursk 1990	0.49	0.50	97
327	Boden, Moskau 1990	0.57	0.58	99
soil-6	Boden, Österreich 1983	1.00	1.04	96
300	Sediment, Baltic Sea 1992	3.47	3.55	98
381	Wasser, Irish Sea, 1993	0.0141	0.0135	104

(1 Bq = 1 Zerfall/s)

Radiochemische Pu-Abtrennung

Um Plutonium im Ultraspurenbereich nachweisen zu können, muss es zuerst von den übrigen Elementen abgetrennt werden. Besonders wichtig ist eine saubere Abtrennung von Uran und Thorium, um die Interferenz durch Hydridbildung und Tailing zu verhindern.



Bild: Pu wird chromatographisch abgetrennt.

Massenspektrometrisch werden die verschiedenen Isotope gemessen. An Hand der Isotopenverhältnisse lassen sich Aussagen über die Herkunft des Plutoniums machen. Für Plutonium aus dem Global-Fallout erwartet man für das Isotopenverhältnis ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu einen Wert von 0.18.

Probe IAEA	Code	²³⁹ Pu [fg/g]	²⁴⁰ Pu [fg/g]	²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu Verhältnis
326	Boden, Kursk 1990	128 ±11	23 ±1.2	0.16 ±0.014
327	Boden, Moskau 1990	147 ±8.3	28 ±3.0	0.17 ±0.015
soil-6	Boden, Österreich 1983	253 ±14	50 ±3.9	0.20 ±0.013
300	Sediment, Baltic Sea 1992	909 ±34	165 ±8.6	0.18 ±0.010
381	Wasser, Irish Sea, 1993	3.40 ±0.15	0.75 ±0.044	0.23 ±0.018

(1 fg = 10⁻¹⁵ g)

Schlussfolgerungen

Auf Grund der hervorragenden Trennleistung und der sehr hohen Empfindlichkeit des Massenspektrometers liegen die Nachweisgrenzen der Pu-Isotope bei ca. 1 fg/g für Boden- und Sedimentproben und bei ca. 0.01 fg/g für Wasserproben. Die Abweichungen der Plutoniumgehalte im Vergleich mit der klassischen Alpha-Spektrometrie sind kleiner als 4%. Die relativen Standardabweichungen der Isotopenverhältnisse von ²³⁹Pu/²⁴⁰Pu liegen bei ca. 10%.

