

RIJKSINSTITUUT VOOR VOLKSGEZONDHEID EN MILIEU
BILTHOVEN

Rapport nr. 610063002

Literatuuronderzoek plutoniumanalyses

P. Glastra en P.J.M. Kwakman

september 1997

Dit onderzoek werd verricht in opdracht en ten laste van de Directie van het RIVM in het kader van projectnummer 610063, Meetmethoden Straling.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM), Postbus 1, 3720 BA Bilthoven,
telefoon: 030 - 274 91 11, fax: 030 - 274 29 71

VERZENDLIJST

- 1 Directie RIVM
- 2 Directeur Sector 4 Stoffen en Risico's
- 3 Hoofd van het Laboratorium voor Stralingsonderzoek
- 4 Hoofd afdeling Monitoring en Meetmethoden van het Laboratorium voor Stralingsonderzoek
- 5 Projectleider Meetmethoden Straling (610063)
- 6 Hoofd Voorlichting & Public Relations
- 7 Bureau Rapportenregistratie
- 8 Bibliotheek LSO
- 9 Bibliotheek RIVM
- 10 - 11 Auteurs
- 12 - 15 Reserve-exemplaren LSO
- 16 - 26 Bureau Rapportenbeheer

INHOUDSOPGAVE

VERZENDLIJST	2
SUMMARY.....	4
SAMENVATTING	5
1. INLEIDING	6
1.1 Algemeen	6
1.2 Verspreiding van plutonium in het milieu.....	6
1.3 Uitgangspunt literatuuronderzoek	7
1.4 Selectie literatuur.....	7
1.5 Opbouw van het rapport	7
2. MONSTERVOORBEHANDELING	8
2.1 Inleiding	8
2.2 Luchtstoffilters	8
2.3 Water	9
2.4 Gras	9
2.5 Bodem	10
3. RADIOCHEMISCHE ZUIVERING	12
3.1 Inleiding	12
3.2 Coprecipitatie	12
3.3 Extractie	13
3.4 Ionenuitwisseling	13
3.5 Overzicht zuiveringsmethoden	13
4. PREPARAATBEREIDING EN DETECTIEMETHODE	15
4.1 Inleiding	15
4.2 Detectiemethoden.....	15
4.2.1 Gasdoorstroomtelling met een laagnuleffectteller (Low-Level-counter)	15
4.2.2 Vloeistofscintillatietelling (LSC).....	15
4.2.3 Alfaspectrometrie.....	16
4.3 Elektrodepositie.....	17
4.4 Overzicht preparaatbereidingen en detectiemethoden	18
5. RESULTATEN LITERATUURONDERZOEK	19
5.1 Totaaloverzicht	19
5.2 Analysetijd	21
5.3 Chemische opbrengst.....	21
5.4 Storende elementen.....	21
5.5 Traceroplossing.....	22
5.6 Kosten.....	22
6. CONCLUSIES LITERATUURONDERZOEK	23
LITERATUUR	25
BIJLAGEN	27

SUMMARY

This report contains the results of a literature survey of plutonium determinations in environmental samples, such as aerosols, rainwater, grass and soil.

In the early phase of a nuclear accident with a suspected release of plutonium, the main goal is a soon determination of the plutonium activity of a sample. In order to determine the plutonium activity the following steps are necessary: dissolution of the sample matrix, separation of plutonium from matrix material, source preparation and measurement of this source.

As a result of this literature survey the following analyses for the determination of the plutonium in emergency situations are proposed:

- * **Sample-dissolution of aerosols, grass and soil by leaching with HNO₃/ HCl**
- * **Sample-dissolution of rainwater by evaporation**
- * **Separation with TRU-Spec/TEVA-Spec ion-exchangers**
- * **Source preparation by electrodeposition**
- * **Alfaspectrometric detection**

The development of the actinide-selective-extraction-ionexchangers (TRU-Spec and TEVA-Spec) is a significant improvement in the separation of plutonium. Both extraction-ionexchangers are ideal for the separation of plutonium from other α -emitting nuclides and from a variety of matrix components.

Plutonium analyses are time-consuming. The time required for a full analysis is three to five days. In emergency situations it is possible to reduce the analysis time to at most two days. A smaller sample size will shorten the sample treatment and radiochemical separation. Furthermore, counting times of the plutonium source will be shorter in emergency situations than under regular circumstances.

SAMENVATTING

Een literatuuronderzoek is uitgevoerd naar de bepaling van de plutoniumactiviteit in milieumonsters, zoals luchtstoffilters, regenwater, gras en bodem.

Bij een kernongeval waarbij plutonium vrij kan komen zal in de beginfase snel informatie gewenst zijn over de plutoniumactiviteit van een monster. Om deze activiteit te bepalen moet een aantal stappen worden uitgevoerd: een monstervoorbehandeling, een radiochemische zuivering, een preparaatbereiding en een detectie. Naar aanleiding van dit literatuuronderzoek wordt voorgesteld om in een kernongevalsituatie de volgende methode voor het meten van plutonium te hanteren:

- * **Monstervoorbehandeling luchtstof/gras/bodem door uitkoken met HNO₃/HCl**
- * **Monstervoorbehandeling regenwatermonster door droogdampen**
- * **Radiochemische zuivering met behulp van TRU-Spec/TEVA-Spec ionenwisselaars**
- * **Preparaatbereiding door middel van elektrodepositie**
- * **Detectie via alfaspectrometrie**

De ontwikkeling van de actinide-selectieve-extractie-ionenwisselaars (TRU-Spec en TEVA-Spec) is een belangrijke verbetering op het gebied van de radiochemische zuivering van plutonium. Beide extractie-ionenwisselaars zijn uitermate geschikt voor de scheiding en zuivering van plutonium van andere alfastraling uitzendende isotopen en van een groot aantal metaalionen.

Plutoniumanalyses zijn tijdrovend. Een volledige analyse neemt tenminste drie tot vijf dagen in beslag. In een kernongevalsituatie kan de benodigde tijd voor een analyse gereduceerd worden tot maximaal twee dagen. Minder monstermateriaal verkort de monstervoorbehandeling en de radiochemische zuivering en in een kernongevalsituatie zal de meettijd van het "actievere" plutoniumpreparaat korter kunnen zijn dan in reguliere omstandigheden.

1. INLEIDING

Tot de taken van LSO behoort het uitvoeren van een breed scala aan radiochemische metingen. Voor de kwaliteit van de meetresultaten is het belangrijk om bestaande meetmethoden regelmatig tegen het licht te houden en indien nodig over te stappen op een aangepaste methode. Ook kan het nodig zijn geheel nieuwe meetmethoden te ontwikkelen die van belang zijn voor het werkterrein van LSO. De ontwikkeling van een meetmethode wordt uitgevoerd volgens het LSO-Kwaliteitshandboek. Ontwikkelde meetmethoden kunnen worden ingezet bij inspectiemetingen, in ongevalsituaties en bij controlemetingen.

In de projectbeschrijving van het project "Meetmethoden straling" (MAP Directie-onderzoek 1996-1999) wordt in het analyseprogramma van LSO het ontbreken van een plutoniumbepaling als knelpunt vermeld. Dit rapport geeft een samenvatting van het literatuuronderzoek naar plutoniumanalyses. Op basis van dit rapport kan - indien gewenst - een plutoniumbepaling op het Laboratorium voor Stralingsonderzoek ontwikkeld worden.

1.1 Algemeen

Plutonium (symbool Pu) is een radioactief element met atoomnummer 94 en isotopen 232 t/m 246. Plutonium behoort tot de "botzoekende" alfastraling uitzendende elementen: het plutonium hoopt zich op in het beenmerg van het menselijk lichaam. De isotopen 238 t/m 242 worden ingedeeld in de groep met zeer hoge radiotoxiciteit. Met name ^{238}Pu , ^{239}Pu en ^{240}Pu zijn zeer toxisch vanwege hun lange halfwaardetijden: respectievelijk 88, 24065 en 6537 jaar. Bij de verwerking van plutonium moet men rekening houden met de extreem grote giftigheid van dit element. De maximaal toelaatbare inhalatie (ALI) volgens ICRP Publication 60 (1990) bedraagt voor elk isotoop 200 Bq, hetgeen overeenkomt met nanogram-hoeveelheden [1]. ^{239}Pu is de belangrijkste splijtstof voor gebruik in kernreactoren en kernwapens. Het ontstaat als gevolg van invangen van neutronen door ^{238}U .

1.2 Verspreiding van plutonium in het milieu

Bovengrondse kernexplosies zijn de belangrijkste bronnen waardoor plutonium (^{239}Pu en ^{240}Pu) in de atmosfeer en als fall-out op het aardoppervlak terecht kan komen. Een andere bron van verspreiding van plutonium vormen ongevallen.

In 1964 werd - tot nu toe - de grootste hoeveelheid plutonium in de atmosfeer gebracht. Oorzaak was een mislukte lancering van een satelliet van de Amerikaanse luchtmachtbasis. De satelliet bevatte een generator waarin zich 630 TBq ^{238}Pu bevond. Bij het binnentreden van de dampkring is de generator volledig verbrand en is ^{238}Pu als fall-out over het zuidelijk halfrond verspreid. Ongevallen met militaire vliegtuigen die kernbommen vervoeren, hebben ook geleid tot de verspreiding van plutonium in de atmosfeer [2].

Lozingen door nucleaire installaties kunnen eveneens tot gevolg hebben dat er plutonium in de atmosfeer wordt verspreid. De hoeveelheden zijn hierbij relatief gezien gering.

Bij de verspreiding van plutonium in het milieu zijn ^{238}Pu , ^{239}Pu en ^{240}Pu de belangrijkste isotopen. Het literatuuronderzoek beperkt zich dan ook tot deze drie isotopen.

1.3 Uitgangspunt literatuuronderzoek

Het uitgangspunt bij het literatuuronderzoek is het rapport "Meetstrategie bij kernongevallen voor Steuncentrum RIVM" [3]. De meetstrategie is gericht op de compartimenten omgeving, lucht en depositie. De metingen in deze compartimenten hebben tot doel het in de loop van de tijd in kaart brengen van de positie van de "radioactieve" wolk en de bodembesmetting. Concreet wordt daartoe het stralingsniveau in de omgeving gemeten en activiteitsmetingen uitgevoerd in luchtstoffilters, regenwater, gras en bodem. Het literatuuronderzoek beperkt zich dan ook tot deze monstermaterialen.

1.4 Selectie literatuur

Het literatuuronderzoek is uitgevoerd met behulp van CCoD (Current Context on Disk). Voor het selecteren van de literatuur is als zoek sleutel "Plutonium or Pu" gebruikt. Niet alle geselecteerde literatuur is voor het onderzoek gebruikt: literatuur die geen directe betrekking heeft met de te analyseren monstermaterialen is afgevallen. In dit rapport wordt een samenvatting gegeven van het literatuuronderzoek.

1.5 Opbouw van het rapport

Om de plutoniumactiviteit van een monster te bepalen moeten een aantal stappen uitgevoerd worden. De monstervoorbehandeling wordt beschreven in hoofdstuk 2. In hoofdstuk 3 wordt de radiochemische zuivering besproken. De preparaatbereiding (het telmonster) en de detectiemethode volgen in hoofdstuk 4. In hoofdstuk 5 worden de resultaten van het literatuuronderzoek besproken en de conclusies hiervan in hoofdstuk 6. De scheikundige namen van de in dit rapport vermelde chemische formules staan vermeld in bijlage 1.

2. MONSTERVOORBEHANDELING

2.1 Inleiding

Plutonium is in de regel in extreem lage concentraties (mBq/kg grond en nBq/m³ lucht) aanwezig in de biosfeer. Dit brengt met zich mee dat er grote monsterhoeveelheden in behandeling moeten worden genomen. In besmette gebieden is de te verwachten plutoniumactiviteit hoger (Bq/kg grond en µBq-mBq/m³ lucht) dan in onbesmette gebieden. Relatief weinig monstermateriaal wordt dan in behandeling genomen.

Plutonium, afkomstig van fallout van kernwapenproeven, bestaat hoofdzakelijk uit ²³⁹Pu + ²⁴⁰Pu en een kleine hoeveelheid ²³⁸Pu. Plutonium uit kerncentrales bevat ongeveer gelijke hoeveelheden ²³⁹Pu + ²⁴⁰Pu en ²³⁸Pu.

In dit hoofdstuk worden achtereenvolgens de monstervoorbehandeling van luchtstoffilters, water, gras en bodem behandeld. Tijdens de monstervoorbehandeling wordt ²³⁶Pu of ²⁴²Pu als tracer toegevoegd voor de opbrengstbepaling van plutonium.

2.2 Luchtstoffilters

De luchtstof wordt verzameld op polycarbonaat- of glasvezelfilters. Voor de analyse wordt onder normale omstandigheden het gehele filter gebruikt, terwijl bij een ongevalsituatie een gedeelte van het filter in behandeling kan worden genomen. In het algemeen bestaat de voorbehandeling uit het uitkoken van het filter in geconcentreerd zuur, zie Tabel 1.

Tabel 1 Monstervoorbehandeling luchtstoffilters

Referentie	Voorbehandeling
NVN[4]	Verassen Destructie (HNO ₃ /HClO ₄ /HF) Pu coprecipiteren met Fe(OH) ₃ Neerslag oplossen in HNO ₃ /NaNO ₂
Rosner[6]	Verassen Destructie (HF/HClO ₄) Residu oplossen in HCl/H ₂ O ₂
Manic-Kudra[7]	Verassen Uitkoken (HNO ₃ /HCl) Oplossing droogdampen Residu oplossen in HNO ₃ /NaNO ₂

2.3 Water

De keuze van de voorbehandeling van watermonsters hangt af van de samenstelling van het watermonster en het volume. In tabel 2 wordt de voorbewerking van een aantal soorten watermonsters beschreven. Droogdampen en coprecipitatie zijn de meest gebruikte concentratiestappen toegepast bij watermonsters.

Tabel 2 Voorbehandeling watermonsters

Referentie	Monstersoort	Hoeveelheid monster	Voorbehandeling
NVN[4]	Zoetwater	1 - 5 liter	Droogdampen Residu oplossen in HNO ₃ /HClO ₄ en droogdampen Residu oplossen in HNO ₃ /NaNO ₂
NVN[4]	Zoetwater	> 5 liter	Pu coprecipiteren met Fe(OH) ₃ Neerslag oplossen in HNO ₃ /NaNO ₂
Rosner[6]	Regenwater	10 - 100 liter	Droogdampen Residu oplossen in HNO ₃ en droogdampen Residu oplossen in HCl/H ₂ O ₂
Jiang[8]	Regenwater	1 liter	Pu coprecipiteren met Fe(OH) ₃ Neerslag oplossen in HNO ₃
Gascon[9]	Afvalwater	milliliters	Droogdampen Residu oplossen in HNO ₃ Pu coprecipiteren met Fe(OH) ₃ Neerslag oplossen in HNO ₃ /CH ₃ OH
Yang[10]	Radioactief afvalwater	milliliters	Droogdampen Residu oplossen in HNO ₃ /NaNO ₂
Maiti[11]	Zoutwater	milliliters	Coprecipitatie Pu met Fe(OH) ₃ Neerslag oplossen in HCl
Eichrom[12]	Water (weinig fosfaat)	1 liter	Droogdampen Residu oplossen in HNO ₃ en droogdampen Residu oplossen in HNO ₃ /Al(NO ₃) ₃

2.4 Gras

De grasmonsters worden allereerst gedroogd. Het gedroogde grasmonster wordt verast en het asresidu wordt opgelost in HNO₃/NaNO₂.

2.5 Bodem

Bodemmonsters worden doorgaans beschouwd als de moeilijkste monstersoort voor de analyse van plutonium. Onvolledig oplossen van de bodem geeft aanleiding tot onjuiste resultaten (met name plutoniumoxide is moeilijk oplosbaar).

Belangrijk is de grondsoort. Silicaathoudende grondsoorten zijn alleen door smelten of door destructie met waterstoffluoride volledig oplosbaar. Bij andere grondsoorten kan worden volstaan met het uitkoken met zoutzuur en/of salpeterzuur. Het nadeel van destructie door smelten is dat dergelijke bewerkingen tijdrovend zijn. In Tabel 3 wordt een overzicht gegeven van de diverse voorbehandelingsmethoden bij grondmonsters.

Tabel 3 Monstervoorbehandeling bodem

Referentie	Hoeveelheid monster (gedroogd)	Voorbehandeling
NVN[4]	100 gram	Verassen Asresidu destrueren met HNO ₃ /HF Residu oplossen in HNO ₃ /H ₃ BO ₃ Pu coprecipiteren met Fe(OH) ₃ Neerslag oplossen in HNO ₃ /H ₂ O ₂
Matel[14] Barth[5] Zhu[15] Jiang[8] Hölgye[16] Smith[17] Testa[13] Kaye[18]	20 gram 10 gram 5-10 gram 5 gram 50 gram 20 gram 50-100 gram 20 gram	Verassen Asresidu uitkoken met HNO ₃ of HNO ₃ /HCl Oplossing droogdampen Residu oplossen in HNO ₃ of HNO ₃ /H ₂ O ₂
Hölgye[16]	50 gram	Verassen Asresidu destrueren met HNO ₃ /HF Residu oplossen in HNO ₃ /H ₃ BO ₃ /NaNO ₂
Bunzl[19]	5 gram	Verassen Asresidu uitkoken met HNO ₃ /NaNO ₂ Ether-extractie Pu coprecipiteren met La(OH) ₃ Neerslag oplossen in HNO ₃ /H ₂ O ₂
Bunzl[19]	50 gram	Droogresidu uitkoken met HNO ₃ TLA-xyleen extractie TLA wassen met 7M HNO ₃ /10M HCl Pu strippen met HCl-HF Pu coprecipiteren met La(OH) ₃ Neerslag oplossen in HNO ₃ /H ₂ O ₂

Tabel 3 (vervolg) Monstervoorbehandeling bodem

Referentie	Hoeveelheid monster (gedroogd)	Voorbehandeling
Yamamoto[20]	1-3 gram	Droogresidu smelten met NH_4HSO_4 Pu coprecipiteren met $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Neerslag oplossen in HNO_3
Yu[21]	5-50 gram	Verassen Asresidu uitkoken met $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ Pu coprecipiteren met $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Neerslag oplossen in $\text{HCl} / \text{H}_2\text{O}_2$ Pu coprecipiteren met $\text{Ca}(\text{COO})_2$ Neerslag filtreren en verassen Residu oplossen in $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{NaNO}_2$

3. RADIOCHEMISCHE ZUIVERING

3.1 Inleiding

Een goede radiochemische zuivering van plutonium van andere alfastraling uitzendende nucliden is van groot belang. De meeste alfastralers hebben een α -energie liggend in het energiegebied van 4 - 6 MeV [24]. zie ook Tabel 4.

Tabel 4 Voornaamste alfa-energiën van een aantal alfastralers

<u>Radionuclide</u>	<u>α-energie (MeV)</u>
²⁴⁰ Pu (fallout)	5,17
²³⁹ Pu (fallout)	5,16
²³⁸ Pu (fallout)	5,50
²⁴² Pu (tracer)	4,90
²³⁶ Pu (tracer)	5,77
²⁴¹ Am (rookmelder)	5,49
²⁴³ Am (tracer)	5,28
²³⁷ Np (natuurlijk voorkomend)	4,79
²³⁴ U (natuurlijk voorkomend)	4,77
²³² U (tracer)	5,32
²³⁰ Th (natuurlijk voorkomend)	4,68
²²⁸ Th (natuurlijk voorkomend)	5,43
²²⁹ Th (tracer)	5,05
²¹⁰ Po (natuurlijk voorkomend)	5,31
²²⁴ Ra (natuurlijk voorkomend)	5,68

Door alfaspectrometrie toe te passen als detectiemethode is het mogelijk om alfastralers met een energieverval van circa 0,15 MeV kwantitatief te bepalen. Een uniform, zeer dun en nagenoeg gewichtslus telpreparaat is dan wel vereist (zie 4.2.3).

Uit de tabel blijkt dat bij een onvolledige scheiding een aantal nucliden de bepaling van plutonium significant kunnen storen door overlappende α -energieën. Verder is te zien dat de α -energieën van ²³⁹Pu en ²⁴⁰Pu nauwelijks van elkaar verschillen waardoor deze pieken elkaar altijd zullen overlappen. Het is gebruikelijk de totale activiteit van ²³⁹+²⁴⁰Pu te rapporteren.

Er zijn drie methoden om plutonium te scheiden c.q. zuiveren: coprecipitatie, extractie en ionenuitwisseling. Deze methoden worden in de volgende paragrafen beschreven.

3.2 Coprecipitatie

Plutoniumionen in oplossing kunnen door toevoeging van een geschikt reagens neerslaan. Onder coprecipitatie verstaat men de "verontreiniging" van een neerslag met een stof(fen), die onder experimentele omstandigheden op zich zelf wel oplosbaar zijn. Coprecipitatie van plutonium geschiedt in het algemeen met Fe(OH)₃ of LaF₃; het plutonium wordt in het neerslag ingesloten. Het neerslag wordt vervolgens van de oplossing gescheiden door centrifugatie.

3.3 Extractie

Bij de vloeistof-vloeistof extracties hangt de mate van scheiding af van de verdeling van plutonium tussen twee niet mengbare vloeistoffen, waarbij meestal de ene vloeistof "water" is en de andere een organische oplosmiddel. Door variatie van de samenstelling van het organisch oplosmiddel of de "waterige" oplossing (bijvoorbeeld de zuurgraad) wordt een optimale scheiding verkregen. De meest gebruikte extractievloeistoffen voor plutonium zijn de tertiaire aminen van octaan, zoals trioctylamine (TOA), tri-iso-octylamine (TiOA) en trilaurylamine (TLA). Deze vloeistoffen hebben het voordeel een snelle scheiding van plutonium van matrixelementen en andere alfastraling uitzendende isotopen tot stand te brengen [22]. Het nadeel van vloeistofextracties is dat er "handmatige" - arbeidsintensieve - extracties verricht moeten worden en dat er vloeibaar radioactief organisch afval ontstaat.

3.4 Ionenuitwisseling

Bij de ionenwisselaarkolommen berust de scheiding van de ionen op het verschil in sterkte van de ionogene binding waarmee de ionen uit een oplossing aan de ionenwisselaar worden gebonden. Plutonium vormt met HCl en HNO₃ anionencomplexen, die aan een anionenwisselaar gebonden kunnen worden. Door de pH van de elutievloeistoffen te variëren kunnen achtereenvolgens verschillende ionen gescheiden worden in volgorde van de sterkte waarmee deze zijn gebonden. Ionenuitwisseling elimineert het gebruik van organische oplosmiddelen en de kostbare afvoer van vloeibaar radioactief organisch afval [35].

De belangrijkste verbetering die de laatste jaren op het gebied van de zuivering van plutonium heeft plaatsgevonden is de ontwikkeling van actinide-selectieve-extractie-ionenwisselaars [23]. De ontwikkelde TRU-Spec en TEVA-Spec extractie-ionenwisselaars zijn uitermate geschikt voor de scheiding van TRansUranen* en de TEtraVAleante actiniden**.

De extractie-ionenwisselaar bestaat uit een polymere drager, geïmpregneerd met een extractiemiddel dat de transuranen c.q. de actiniden selectief adsorbeert. De meeste metaalionen, ook in overmaat aanwezig, storen de scheiding niet.

Als polymere drager voor beide ionenwisselaars wordt Amberlite of Amberchrom gebruikt. Methyloctyldidecylamine [CH₃C₈H₁₇(C₁₀H₂₁)₂N] wordt vaak toegepast als extractiemiddel bij TEVA-Spec. Bij TRU-Spec bestaat het extractiemiddel uit carbamoylmethylphosphine oxide (CMPO) en tributylphosphate (TBP). TBP is zeer geschikt voor de adsorptie van uranium.

* Transuranen is een benaming voor de elementen met een hoger atoomnummer dan uranium (92): Np (93), Pu (94), Am (95), Cm (96) enz.

** Actiniden is de groep elementen, beginnend met atoomnummer 89 (Actinium) tot en met atoomnummer 103 (Lawrencium); de eerste vier elementen (Ac, Th, Pa en U) komen in de natuur voor

3.5 Overzicht zuiveringsmethoden

Hoe groter de monsterhoeveelheid die in behandeling wordt genomen, des te groter de hoeveelheid storende elementen. De scheidingsprocedure zal herhaald moeten worden om radiochemisch zuiver plutonium te verkrijgen. In een ongevalssituatie zal de monsterhoeveelheid kleiner zijn. In deze

situatie zullen er naast plutonium zeker meerdere alfastralers in het monster aanwezig zijn. Ook hier kan het nodig zijn dat een scheidingsprocedure herhaald moeten worden.

In Tabel 5 wordt een samenvattend overzicht gegeven van de zuiveringsmethoden beschreven voor de monsteroplossingen verkregen na de monstervoorbehandeling. Voor een uitgebreidere omschrijving van de in Tabel 5 beschreven zuiveringsmethoden wordt verwezen naar Bijlage 2.

Tabel 5 Samenvattend overzicht methoden voor zuivering van Pu

Monstersoort	Referentie	Zuiveringsmethoden van Pu	Scheiding Pu van:
Luchtstof	NVN[4] Manic-Kurda[7] Rosner[6]	BioRad-ionenwisselaar Dowex-ionenwisselaar BioRad-ionenwisselaar	U, Am, Cm, Th U, Am, Cm, Th Sr, Fe, U
Water	NVN[4] Gascon[9] Rosner[6] Jiang[8] Yang[10] Maiti[11] Eichrom[12]	BioRad-ionenwisselaar Dowex-ionenwisselaar BioRad-ionenwisselaar TBP-PMBP-TiOA-extracties HDEHP-extracties Heptanon-extractie TEVA-TRU-Spec-ionenwisselaar	U, Am, Cm, Th U, Am, Cm, Th Sr, Fe, U U, Th, Fe, Am, Cm Np, Am, Cm Fe Am, Np, U, Th
Gras	NVN[4]	BioRad-ionenwisselaar	U, Am, Cm, Th
Bodem	NVN[4] Yamamoto[20] Barth[5] Matel[14] Zhu[15] Jiang[8] Hölgye[16] Smith[17] Testa[13] Kaye[18] Bunzl[19] Yu[21]	BioRad-ionenwisselaar Dowex-ionenwisselaar TTA-extractie Ether-extractie Dowex-ionenwisselaar Aliquat-extractie TOA-extractie TBP-PMBP-TiOA-extracties Ostion-ionenwisselaar Coprecipitatie TTA-extractie TRU-Spec-ionenwisselaar BioRad-ionenwisselaar Microtheenkolom (TOPO-cyclohexaan) TRU-Spec-ionenwisselaar TEVA-Spec-ionenwisselaar BioRad-ionenwisselaar HDEHP-extractie	U, Am, Cm, Th U, Am, Cm, Th Fe, U, Th U, Th U, Th U, Th, Fe, Am, Cm Po, Th, Fe Am, U, Th U, Th Am, Cm, U, Th Fe, Th, U, Np Am, Cm, U, Th

De ontwikkeling van de actinide-selectieve-extractie-ionenwisselaars TRU-Spec en TEVA-Spec is een belangrijke verbetering op het gebied van de radiochemische zuivering van transuranen en actiniden. Beide ionenwisselaars zijn zeer geschikt voor de scheiding en zuivering van Pu van andere alfastralers en van een groot aantal metaalionen. Een bijkomend groot voordeel van ionenwisselaars in vergelijking met vloeistof-vloeistof-extracties is dat deze zuiveringsmethode veel minder arbeidsintensief is (er hoeven geen handmatige extracties verricht te worden).

4. PREPARAATBEREIDING EN DETECTIEMETHODE

4.1 Inleiding

Het plutonium-telpreparaat is het "eindprodukt" van de radiochemische zuivering [25]. Voor de bereiding van het telpreparaat zijn verschillende technieken ontwikkeld. De meest toegepaste technieken zijn:

- * Coprecipitatie van plutonium in de gezuiverde monsteroplossing, neerslag filtreren en het filter meten met een laagnuleffectteller of een alfaspectrometer.
- * Toevoeging van een scintillatiecocktail aan de gezuiverde monsteroplossing en de oplossing meten met een vloeistofscintillatieteller.
- * Elektrodepositie van plutonium vanuit de gezuiverde monsteroplossing op een plaatje en het plaatje meten met een alfaspectrometer.

4.2 Detectiemethoden

4.2.1 Gasdoorstroomtelling met een laagnuleffectteller (*Low-Level-counter*)

Voor een zeer snelle indicatie (binnen een uur) van de totale alfa-activiteit van het desbetreffende monster is het aan te bevelen om het monster eerst te meten met een laagnuleffectteller (gasdoorstroomtelling): uit het luchtfilter wordt een deelfilter geponst [26], van het watermonster wordt een hoeveelheid op een roestvaststalen telplaatje drooggedampt [27] en van het gedroogde grondmonster of het veraste grasmonster wordt een hoeveelheid in een aluminium telplaatje gebracht [28]. Met behulp van deze screening kan een schatting gemaakt worden hoeveel monstermateriaal in behandeling moet worden genomen. Een groot voordeel hierbij is dat de tijdrovende monstervoorbehandeling en radiochemische zuivering achterwege kunnen blijven.

4.2.2 Vloeistofscintillatietelling (*LSC*)

Vloeistofscintillatietellers zijn uitermate geschikt voor het meten van betastralers. De laatste jaren wordt deze detectiemethode steeds vaker toegepast voor het meten van alfa-activiteit: mede door de ontwikkeling van nieuwe scintillatiecocktails en doordat de meeste tellers gebruik maken van α/β -discriminatie, waardoor alfastralers en betastralers gelijktijdig kunnen worden gemeten [15].

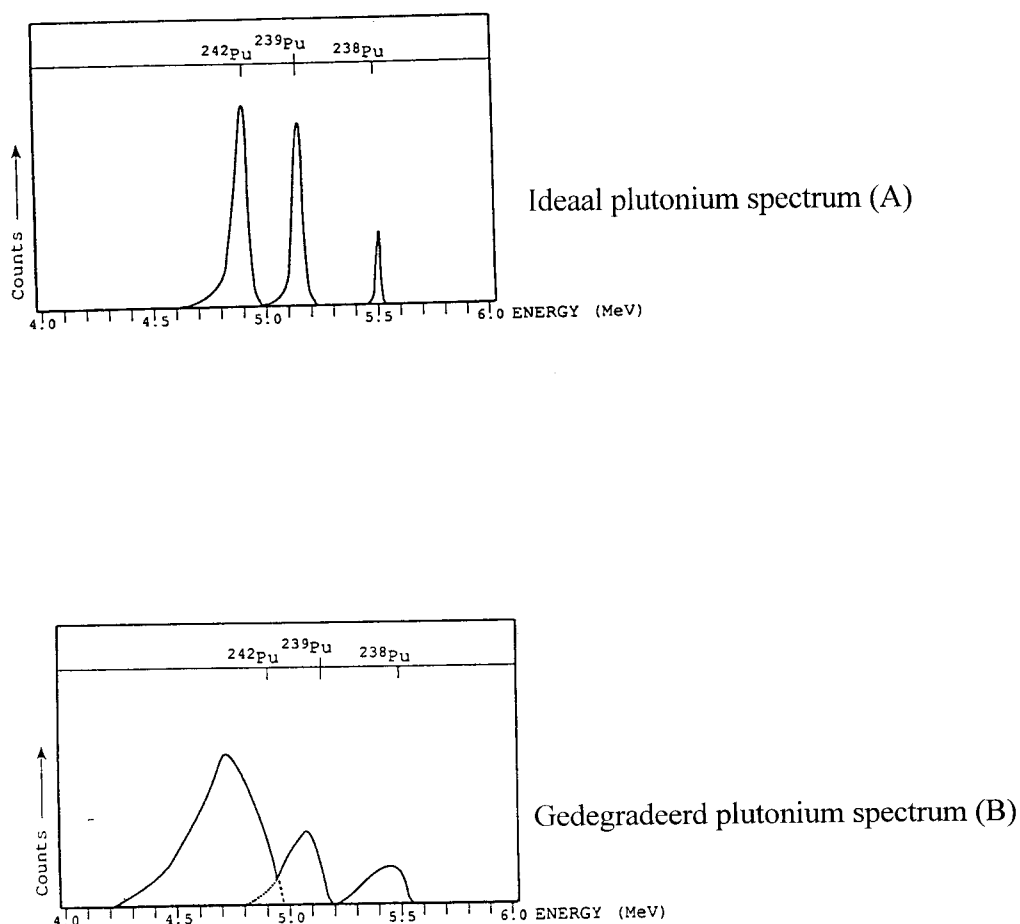
In combinatie met een geschikte monstervoorbehandeling en een radiochemische zuivering is vloeistofscintillatie een snelle en geschikte methode voor de bepaling van plutonium in oplossingen. Met name de preparaatbereiding is snel: toevoegen van een scintillatiecocktail aan de gezuiverde monsteroplossing en het telpreparaat is gereed. Een groot nadeel van deze methode is het gemis aan resolutie: de vloeistofscintillatietelling is geschikt voor de bepaling van de totale plutoniumactiviteit en niet voor de bepaling van de activiteit van de afzonderlijke plutoniumisotopen. De achtergrond bij een vloeistofscintillatietelling is in vergelijking met een alfaspectrometrische telling hoog. Gevolg hiervan is dat de detectielimiet bij deze detectiemethode hoger is dan bij de alfaspectrometrische detectie [29].

4.2.3 Alfaspectrometrie

Alfaspectrometrie wordt vaak toegepast voor de bepaling van de activiteit van de plutoniumisotopen. Deze detectiemethode is uitermate gevoelig voor de bepaling van alfastralers. De detectoren hebben een hoge α -energie resolutie en een zeer lage achtergrond [21].

De plutoniumisotopen op het telpreparaat zenden alfastraling uit met een bepaalde energie en de isotopen worden op grond van verschil in energie gedetecteerd en in een alfaspectrum als pieken opgenomen. Voor maximale piekresolutie is bij de alfaspectrometrische bepaling van de plutoniumisotopen een uniform en nagenoeg gewichtsloos telpreparaat vereist. Met een toenemende "depositielaag" op het telpreparaat neemt de energie-dispersie toe (piekposities verschuiven naar een lagere energie in het alfaspectrum en de piekidentificatie wordt moeilijker) en de piekhoogten nemen af. Er ontstaan bredere en elkaar overlappende pieken in het alfaspectrum waardoor de berekeningen van de activiteiten minder betrouwbaar worden [24].

In figuur 1 is een voorbeeld gegeven van een "ideaal plutonium spectrum" en een "gedegradeerd plutonium spectrum" (afkomstig van een telpreparaat met een "dikke" laag).



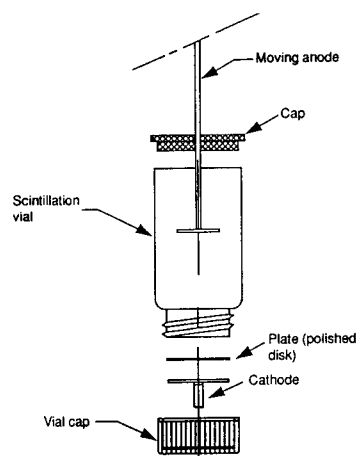
Figuur 1 Voorbeeld van een ideaal plutonium spectrum (A) en een gedegradeerd plutonium spectrum (B)

4.3 Elektrodepositie

Voor de alfaspectrometrische bepaling is een "oneindig" dun telpreparaat vereist. Met behulp van elektrodepositie is het mogelijk om zo'n dun plutonium-telpreparaat te vervaardigen. De vier meest gebruikte elektrodepositieprocedures zijn beschreven in Bijlage 3.

Roestvast stalen en platina plaatjes zijn zeer geschikt voor de elektrodepositie van plutonium vanwege het geringe verlies ten gevolge van zelfabsorptie. Roestvast stalen plaatjes worden hoofdzakelijk toegepast omdat dat goedkoper is dan platina. Ammoniumchloride heeft een corrosieve werking op het roestvast stalen plaatje hetgeen resulteert in een "dik en slecht hechtend" telpreparaat. Bij aanwezigheid van ammoniumchloride in de te elektrolyseren oplossing wordt gebruik gemaakt van platinaplaatjes [33].

De elektrodepositiecel bestaat uit een houder en een "huls". Het roestvast stalen plaatje wordt op de bodem van de cel aangebracht en vastgeklemd door de "huls", die in de houder wordt geschroefd. Het roestvast stalen plaatje dient als kathode. Een elektrode van platina fungeert als anode. In figuur 2 is een elektrodepositiecel schematisch weergegeven [34].



Figuur 2 Schematische weergave van een elektrodepositiecel

IJzer is vaak als verontreiniging in de te elektrolyseren oplossing aanwezig en draagt bij aan de laagdikte van het telpreparaat. Bovendien remt ijzer de depositie van actiniden. De aanwezigheid van slechts 10 µg ijzer in de te elektrolyseren oplossing geeft al een zichtbaar residu op een telplaatje (diameter telplaatje 10 mm). Toevoeging van sulfaat en oxalaat aan de elektrolyse-oplossing voorkomt voortijdige precipitatie van ijzer op het telplaatje [30,31,32]. Echter, oxalaat remt eveneens de depositie van de actiniden.

4.4 Overzicht preparaatbereidingen en detectiemethoden

In onderstaande tabel wordt een overzicht gegeven van de preparaatbereidingen/detectiemethoden. Met de bij de preparaatbereiding vermelde “oplossing” wordt de gezuiverde monsteroplossing bedoeld.

Tabel 6 Overzicht preparaatbereidingen/detectiemethoden

Referentie	Preparaatbereiding	Detectiemethode
NVN[4], Manic-Kudra[7], Gascon[9]	Oplossing droogdampen Elektrodepositie volgens Hallstadius	Alfaspectrometrie
Rosner[6], Testa[13], Bunzl[19], Yamamoto[20]	Oplossing droogdampen Elektrodepositie volgens Talvitie	Alfaspectrometrie
Matel[14], Kaye[18]	Oplossing droogdampen Coprecipitatie (NdF3)/filtratie	Alfaspectrometrie
Barth[5], Jiang[8], Hölgye[16]	Oplossing droogdampen Elektrodepositie volgens Mitchell	Alfaspectrometrie
Zhu[15], Yang[10], Yu[21]	Scintillatiecocktail aan de oplossing toevoegen	LSC
Smith[17], Eichrom[12]	Oplossing droogdampen Elektrodepositie volgens Kressin	Alfaspectrometrie
Maiti[11]	Oplossing droogdampen	Laagnuleffectteller

Uit de tabel blijkt dat als preparaatbereiding elektrodepositie en als detectiemethode alfaspectrometrie vaak worden toegepast.

5. RESULTATEN LITERATUURONDERZOEK

5.1 Totaaloverzicht

Een samenvattend totaaloverzicht van de plutoniumbepalingen die het literatuuronderzoek heeft opgeleverd is in tabel 7 weergegeven.

Tabel 7 Samenvattend totaaloverzicht plutoniumbepalingen

Monster	Referentie	Voorbehandeling	Zuivering	Preparaatbereiding*	Detectie**
Luchtstof	NVN[4]	Destructie Coprecipitatie	BioRad-kolom	Elektrodepositie(H)	Alfaspec
	Manic[7]	Uitkoken	Dowex-kolom	Elektrodepositie(H)	Alfaspec
	Rosner[6]	Destructie	BioRad-kolom	Elektrodepositie(T)	Alfaspec
Water	NVN[4]	Droogdampen Coprecipitatie	BioRad-kolom BioRad-kolom	Elektrodepositie(H) Elektrodepositie(H)	Alfaspec Alfaspec
	Gascon[9]	Coprecipitatie	Dowex-kolom	Elektrodepositie(H)	Alfaspec
	Rosner[6]	Droogdampen	BioRad-kolom	Elektrodepositie(T)	Alfaspec
	Jiang[8]	Coprecipitatie	Vloeistofextracties	Elektrodepositie(M)	Alfaspec
	Yang[10]	Droogdampen	Vloeistofextractie	Cocktail	LSC
	Maiti[11]	Coprecipitatie	Vloeistofextractie	Droogdampen	LL-counter
	Eichrom[12]	Droogdampen	TEVA-Spec-kolom TRU-Spec-kolom	Elektrodepositie(K)	Alfaspec
Gras	NVN[4]	Oplossen	BioRad-kolom	Elektrodepositie(H)	Alfaspec

* Preparaatbereiding:

H = Procedure Hallstadius

T = Procedure Talvitie

M = Procedure Mitchell

K = Procedure Kressin

** Detectie:

Alfaspec = Alfaspectrometrie

LSC = Vloeistofscintillatietelling

LL-counter = Laagnuleffectteller

Tabel 7 (vervolg) Samenvattend totaaloverzicht plutoniumbepalingen

Monster	Referentie	Voorbehandeling	Zuivering	Preparaatbereiding*	Detectie**
Bodem	NVN[4]	Destructie Coprecipitatie	BioRad-kolom	Elektrodepositie(H)	Alfaspec
	Barth[5]	Uitkoken	Vloeistofextracties Dowex-kolom	Elektrodepositie(M)	Alfaspec
	Matel[14]	Uitkoken	Vloeistofextractie	Filtratie	Alfaspec
	Zhu[15]	Uitkoken	Vloeistofextractie	Cocktail	LSC
	Jiang[8]	Uitkoken	Vloeistofextracties	Elektrodepositie(M)	Alfaspec
	Hölgye[16]	Destructie	Ostion-kolom Coprecipitatie Vloeistofextractie	Elektrodepositie(M)	Alfaspec
	Smith[17]	Destructie	TRU-Spec-kolom BioRad-kolom	Elektrodepositie(K)	Alfaspec
	Testa[13]	Uitkoken	Microtheenkolom	Elektrodepositie(T)	Alfaspec
	Kaye[18]	Uitkoken	TRU-Spec-kolom	Filtratie	Alfaspec
	Bunzl[19]	Uitkoken	Vloeistofextractie Coprecipitatie	Elektrodepositie(T)	Alfaspec
	Yamamoto[20]	Coprecipitatie	Dowex-kolom	Elektrodepositie(T)	Alfaspec
	Yu[21]	Uitkoken Coprecipitatie	BioRad-kolom Vloeistofextractie	Cocktail	LSC

* Preparaatbereiding:

H = Procedure Hallstadius

T = Procedure Talvitie

M = Procedure Mitchell

K = Procedure Kressin

** Detectie:

Alfaspec = Alfaspectrometrie

LSC = Vloeistofscintillatietelling

Uit de recentste publikaties blijkt dat voor de zuivering van plutonium de actinide-selectieve-extractie-ionenwisselaars TRU-Spec en TEVA-Spec steeds vaker worden toegepast (in plaats van de tot nu toe gebruikelijke BioRad- of Dowex-ionenwisselaars).

5.2 Analysetijd

De monstervoorbereiding, de radiochemische scheiding, de preparaatbereiding en de meting van het telpreparaat nemen enkele dagen tot een week in beslag. De analysetijd hangt o.a. van:

Monstermateriaal:	de voorbehandeling van een watermonster is eenvoudiger (en daardoor korter) dan die van een bodemmonster
Monsterhoeveelheid:	grotere monsterhoeveelheden maken de analysetijd langer: meer monster verlengt de monstervoorbehandeling en de zuivering (grotere hoeveelheden storende elementen)
Activiteit van het monster:	hoe "actiever" het monster, hoe minder er in behandeling moet worden genomen en hoe korter de meettijd van het telpreparaat
Detectiemethode:	LSC is in vergelijking met alfaspectrometrie een snellere methode voor de bepaling van de plutoniumactiviteit (met name de preparaatbereiding is minder tijdrovend); nadeel van LSC is het gemis aan resolutie en gevoeligheid (zie 4.2.2)

5.3 Chemische opbrengst

Bodemmonsters worden beschouwd als een van de moeilijkste monstersoorten voor de analyse van plutonium. De chemische opbrengsten van de plutoniumbepalingen in bodemmonsters variëren van 14 % tot 83 % [8,13,14,16,17,19,20,21]. De chemische opbrengsten van de plutoniumbepalingen in luchtstoffilters variëren van 40 % tot 90 % [6,7]. Bij de bepaling van plutonium in gras [4] wordt geen chemische opbrengst vermeld. De chemische opbrengsten van de plutoniumbepalingen in watermonsters variëren van 50 % tot 100 % [6,9,10,11,12].

5.4 Storende elementen

Belangrijk is het monstermateriaal (samenstelling en herkomst) en de monsterhoeveelheid. Hoe groter de monsterhoeveelheid, des te groter de hoeveelheid storende elementen. Onvolledige scheiding van een aantal alfastralers kunnen de bepaling van plutonium significant storen (zie tabel 4).

De aanwezigheid van met name ijzer in de te elektrolyseren oplossing draagt bij aan de dikte van het telpreparaat. Bevat het monstermateriaal veel ijzer dan wordt aangeraden om een extra zuiveringsstap in te lassen: extracties van de monsteroplossing met ether of heptanon.

Een goede zuivering van plutonium van andere alfastraling uitzendende isotopen en een groot aantal matrixcomponenten wordt bereikt door combinatie van de extractie-ionenwisselaars TRU-Spec en TEVA-Spec. Deze radiochemische zuivering heeft een zeer hoge selectiviteit voor plutonium.

5.5 Traceroplossing

^{236}Pu of ^{242}Pu wordt als tracer gebruikt voor de opbrengstbepaling van plutonium. Bij aanwezigheid van veel ^{237}Np is het gebruik van ^{236}Pu in plaats van ^{242}Pu als tracer aan te bevelen, omdat bij onvolledige scheiding van ^{237}Np ($E = 4,79 \text{ MeV}$) de opbrengstbepaling van ^{242}Pu ($E = 4,90 \text{ MeV}$) significant wordt gestoord. Ook het natuurlijk voorkomende nuclide ^{234}U ($E = 4,77 \text{ MeV}$) beïnvloedt de bepaling van ^{242}Pu .

In verhouding tot ^{242}Pu heeft ^{236}Pu een korte halveringstijd: 2,85 jaar tegenover 373500 jaar. Bij een paar jaar oude ^{236}Pu -tracer zijn een aantal dochters ingegroeid, waaronder ^{228}Th ($E = 5,42 \text{ MeV}$). ^{228}Th beïnvloedt de meting van ^{238}Pu ($E = 5,50 \text{ MeV}$).

5.6 Kosten

De prijs van de tracers verschilt aanzienlijk. Vijf gram ^{236}Pu traceroplossing met een totale activiteit van circa 12000 Bq kost fl. 6500,= tot fl. 7000,=. Vijf gram ^{242}Pu traceroplossing met een totale activiteit van 40-45 Bq kost fl. 5500,= tot fl. 6000,=.

De kosten voor de vloeistof-vloeistof-extracties zijn laag. TOA en TiOA (meest gebruikte extractiemiddelen voor plutonium) worden gemengd met xyleen (5 tot 10 ml TOA of TiOA per 100 ml xyleen). Per zuivering is gemiddeld 50 ml extractie-oplossing (dit komt neer op 2 à 3 gulden per zuivering). Daarentegen zijn de kosten voor het afvoeren van vloeibaar radioactief organisch afval hoog (circa fl. 60,- per liter) in verhouding tot afvoeren van vloeibaar anorganisch afval (circa fl. 10,- per liter). Vast afval wordt eerst samengeperst (volumereductie). De afvoer wordt per cm^3 persresidu berekend.

De kosten voor de ionenwisselaarkolommen verschillen per ionenwisselaar. Een gram Dowex- of BioRad ionenwisselaar kost circa twee gulden. TRU-Spec en TEVA-Spec kosten vijftien tot twintig gulden per gram. Per kolom wordt circa 5 gram ionenwisselaar gebruikt.

De kosten voor de elektrodepositie vallen een stuk lager uit indien roestvrij stalen plaatjes worden gebruikt in plaats van platina plaatjes.

6. CONCLUSIES LITERATUURONDERZOEK

In dit rapport is een overzicht gegeven van plutoniumanalyses in luchtstoffilters, water-, gras- en bodemmonsters. De belangrijkste conclusies naar aanleiding van het literatuuronderzoek:

1. Een plutoniumanalyse wordt in de volgende stappen onderverdeeld: een monstervoorbehandeling, een radiochemische zuivering, een preparaatbereiding en detectie.
2. De keuze van de monstervoorbehandeling hangt af van de aard van het monster en de hoeveelheid monster. Het volledig oplossen van plutonium uit het te analyseren monstermateriaal is een van de belangrijkste vereisten bij de voorbehandeling.
3. De ontwikkeling van de actinide-selectieve-extractie-ionenwisselaars (TRU-Spec en TEVA-Spec) is een belangrijke verbetering op het gebied van de radiochemische zuivering van de transuranen en de actiniden. Beide actinide-selectieve extractie-ionenwisselaars zijn uitermate geschikt voor de scheiding en zuivering van Pu van andere alfastraling uitzendende isotopen en van een groot aantal metaalionen. Een bijkomend voordeel is dat deze zuiveringsmethode niet arbeidsintensief is (geen handmatige extracties hoeven verricht te worden).
4. Uit het samenvattend totaaloverzicht van de plutoniumbepalingen (tabel 7) blijkt dat alfaspectrometrie hoofdzakelijk wordt toegepast als detectiemethode. Deze detectiemethode is uitermate gevoelig voor de bepaling van alfastralers. De alfadetectoren hebben een hoge alfa-energie resolutie en een zeer lage achtergrond.
5. Voor een alfaspectrometrische bepaling is een “oneindig” dun telpreparaat vereist. Met behulp van elektrodepositie is het mogelijk om zo’n dun plutonium-telpreparaat te vervaardigen. Een viertal vaak toegepaste elektrodepositieprocedures zijn in dit rapport beschreven.
6. Een plutoniumanalyse is tijdrovend. Een volledige analyse neemt tenminste drie tot vijf dagen in beslag. De analysetijd is met name afhankelijk van het monstermateriaal, de hoeveelheid monster dat in behandeling wordt genomen en de plutoniumactiviteit van het monster.

In een kernongevalssituatie waarbij plutonium vrij kan komen zal in de beginfase snel een antwoord gewenst zijn wat betreft de plutoniumactiviteit. In besmette gebieden is de te verwachten plutoniumactiviteit hoger dan in onbesmette gebieden. Relatief weinig monstermateriaal wordt dan in behandeling genomen. In de beginfase van een kernongeval is sprake van een “verse” besmetting. Het plutonium is als fallout op het “aardoppervlak” terechtgekomen en is bijvoorbeeld nog niet opgenomen in de kristalstructuur van de bodem. Als monstervoorbehandeling zijn dan geen “zware” ontsluitingsmethoden nodig.

Naar aanleiding van dit literatuuronderzoek wordt voorgesteld om in een kernongevalsituatie de volgende plutoniummeetmethode aan te bevelen:

- * **Monstervoorbehandeling luchtstof/gras/bodem door uitkoken met HNO₃/HCl**
(in de beginfase van een kernongeval is er sprake van een "verse" besmetting)
- * **Monstervoorbehandeling regenwatermonster door droogdampen**
(relatief weinig regenwater wordt in behandeling genomen)
- * **Radiochemische zuivering met behulp van TRU-Spec/TEVA-Spec**
(TRU-Spec/TEVA-Spec zeer geschikte ionenwisselaars voor de scheiding en zuivering van Pu)
- * **Preparaatbereiding door middel van elektrodepositie**
("Oneindig" dun plutonium-telpreparaat)
- * **Detectie via alfaspectrometrie**
(uitermate gevoelige detectie)

Uit het literatuuronderzoek is naar voren gekomen dat de bepaling van de alfastralers ²³⁸Pu en ²³⁹⁺²⁴⁰Pu een tijdrovende analyse is (drie tot vijf dagen). In een kernongevalssituatie waarbij plutonium vrijkomt zal de analysetijd gereduceerd worden tot twee à drie dagen. Een "radioactiever" plutoniummonster verkort de voorbehandeling (minder monstermateriaal in behandeling) en de meettijd van het telpreparaat. Om in de beginfase van een kernongeval toch een zeer snelle indicatie (binnen een uur) te krijgen van de totale alfa-activiteit van een monster is een meting met een laagnuleffectteller (gasdoorstroomtelling) aan te bevelen. Deze meettechniek kan eveneens toegepast worden voor het screenen van de monsters, waardoor "hoog" alfa-actieve monsters gescheiden kunnen worden van de "laag" alfa-actieve monsters.

LITERATUUR

- 1 Study on liquid scintillation technique for bioassay of plutonium, D.Z. Yang, Y.F. Gou and Y.J. Zhu, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 194 (1), 177-183 (1995).
- 2 Plutonium in de biosfeer, A.W. van Weers, *Atoomenergie*, september 1976, 239.
- 3 Rapportnummer 610057002, Meetstrategie bij kernongevallen voor Steuncentrum RIVM, M.J.M. Pruppers en R.C.G.M. Smetsers, november 1994.
- 4 Nederlandse VoorNorm NVN 5638, Radioactiviteitsmetingen, Methoden voor de radiochemische bepaling van plutonium, americium en curium, 1e druk, januari 1993.
- 5 Determination of plutonium traces in some German river sediments, H. Barth, M. Ganz, S. Heise, D. Molzahn, R. Brandt and H. Klös, *Isotopenpraxis*, 28 (1993) 159 - 165.
- 6 Simultaneous radiochemical determination of plutonium, strontium, uranium, and iron nuclides and application to atmospheric deposition and aerosol samples, G. Rosner, H. Hötzl and R. Winkler, *Fresenius J Anal Chem* (1990) 338: 606 - 609.
- 7 Plutonium isotopes in the surface air at Vinca-Belgrade site in may 1986, S. Manic-Kudra, D. Paligoric, D. Novkovic, R. Smiljanic, Z. Milosevic and K. Subotic, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 199 (1) 27 - 34 (1995).
- 8 Determination of separated plutonium, americium and curium in environmental samples by sequential extraction techniques, H. Jiang, B. Bisplinghoff, C. Laue and R. Brandt, *Isotopenpraxis Environ. Health Stud.*, 30 (1994) 367 - 377.
- 9 Radiochemical methods for the determination of plutonium, americium and curium in typical waste streams, J.L. Gascon, M.L. Acena, J.A. Suarez and M. Rodriguez, *Journal of Alloys and Compounds*, 213/214 (1994) 557 - 559.
- 10 Determination of Np, Pu and Am in high level radioactive waste with extraction-liquid scintillation counting, Dazhu Yang, Yongjun Zhu and Rongzhou Jiao, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 183 (2) 245 - 260 (1994).
- 11 Measurement of total alpha-activity of neptunium, plutonium and americium in simulated Hanford waste by iron hydroxide precipitation and 2-heptanone solvent extraction, T.C. Maiti and J.H. Kaye, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 190 (1) 175 - 180 (1995).
- 12 Americium, Plutonium and Uranium in Water, Eichrom Industries Inc., *Analytical Procedures (ACW03 Rev. 1.3)*, January 3, 1995.
- 13 New radiochemical procedures for environmental actinide measurements and data quality control, C. Testa, D. Desideri, M.A. Meli and C. Roselli, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 194 (1) 141 - 149 (1995).
- 14 Determination of plutonium-239+240 in environmental samples from surroundings of the atomic power station Jaslovske Bohunice, L. Matel, V. Mikulaj and P. Rajec, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters* 175 (1) 41 - 46 (1993).
- 15 The use of liquid scintillation analysis in the monitoring of alpha-emitting and transuranium nuclides in environmental samples, Y.J. Zhu and D.Z. Yang, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 194 (1) 173 - 175 (1995).
- 16 Determination of plutonium in soil, Z. Hölgye, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 149 (2) 275 - 280 (1991).
- 17 Improved separation method for determining actinides in soil samples, L.L. Smith, J.S. Crain, J.S. Yaeger, E.P. Horwitz, H. Diamond and R. Chiarizia, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 194 (1) 151 -156 (1995).

- 18 Rapid, quantitative analysis of americium, curium and plutonium isotopes in Hanford samples using extraction chromatography and precipitation plating, J.H. Kaye, R.S. Strebin and R.D. Orr, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 194 (1) 191 - 196 (1995).
- 19 Efficient radiochemical separation for the determination of plutonium in environmental samples, using a supported, highly specific extractant, K. Bunzl and W. Kracke, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 186 (5) 401 - 413 (1994).
- 20 Rapid dissolution of plutonium in soil by fusion with ammoniumhydrogensulfate followed by plutonium determination by ion exchange and alpha spectrometry, M. Yamamoto, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 90/2 (1985) 401 - 408.
- 21 Determination of Plutonium-239 + Plutonium-240 and Plutonium-241 in environmental samples using low-level liquid scintillation spectrometry, Y.F. Yu, H.E. Bjornstad and B. Salbu, *Analyst*, 117 (1992) 439.
- 22 Onderzoek naar de aanwezigheid van ^{239}Pu en ^{240}Pu in grond-, slib- en watermonsters en in luchtfilters, J. van der Graaf, Memo FL/1976/18/10, RIV, november 1976.
- 23 Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the characterization of high-level nuclear waste solutions, E.P. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S.L. Maxwell and M.R. Nelson, *Analytica Chimica Acta*, 310 (1995) 63.
- 24 Sources of misinterpretation for environmental plutonium measurements, S.A. Ibrahim, S.B. Webb and A. Kattel, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 194 (1) 213 -219 (1995).
- 25 Source preparation in alpha spectrometry, A.E. Lally and K.M. Glover, *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research*, 223, 259-265 (1984).
- 26 Analysevoorschrift voor de bepaling van de totale α - en β -activiteit in luchtstoffilters afkomstig van Urenco Nederland Operations B.V. te Almelo, SOP nr. LSO/MMM/009, revisie 02, 950124.
- 27 Analysevoorschrift voor de bepaling van de totale α - en β -activiteit in afvalwatermonsters afkomstig van Urenco Nederland Operations B.V. te Almelo, SOP nr. LSO/MMM/010, revisie 02, 950124.
- 28 Analysevoorschrift voor de bepaling van de totale β -, de rest β - en ^{40}K -activiteit in grasas, SOP nr. LSO/MMM/019, revisie 01, 941110.
- 29 Simultaneous determination of plutonium alpha emitters by liquid scintillation counting using multivariate calibration, M. Toribio, J.F. Garcia, A. Izquierdo-Ridorsa, R. Tauler and G. Rauret, *Analytica Chimica Acta*, 310 (1995) 297.
- 30 Electrodeposition of actinides for alpha spectrometric determination, N.A. Talvitie, *Analytical Chemistry*, 44 (1972) 280.
- 31 Electrodeposition of plutonium and americium for high resolution alpha-spectrometry, I.K. Kressin, *Analytical Chemistry*, 49 (1977) 842.
- 32 A method for the electrodeposition of actinides, L. Hallstadius, *Nucl. Instr. and Meth.*, 223 (1984) 266.
- 33 Electrodeposition of actinide elements at tracer concentrations, R.F. Mitchell, *Analytical Chemistry*, 32 (1960) 326.
- 34 Instruction manual electrodeposition machine Electro-alpha, C.E.A. licence, Eurisys Mesures
- 35 Leveringsvoorwaarden en tarieven (kenmerk HC/MC/961311 datum 3/12/96), Centrale Organisatie Voor Radioactief Afval (COVRA).

BIJLAGE 1**BETEKENIS VAN DE IN DIT RAPPORT VOORKOMENDE CHEMISCHE FORMULES**

<u>Chemische formule</u>	<u>Betekenis</u>	
HNO ₃	Salpeterzuur	
HClO ₄	Perchloorzuur	
HF	Waterstoffluoride	
HCl	Zoutzuur	
HI	Waterstofjodide	
H ₂ SO ₄	Zwavelzuur	
H ₃ BO ₃	Boorzuur	
(COOH) ₂	Oxaalzuur	
NH ₄ OH	Ammoniumhydroxide	
H ₂ O ₂	Waterstofperoxide	
NaNO ₂	Natriumnitriet	
NaHSO ₄	Natriumwaterstofsulfaat	
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfaat	
NH ₄ HSO ₄	Ammoniumwaterstofsulfaat	
NH ₄ SO ₃	Ammoniumsulfiet	
NH ₄ H(COO) ₂	Ammoniumoxalaat	
Ca(COO) ₂	Calciumoxalaat	
Fe(OH) ₃	IJzerhydroxide	
La(OH) ₃	Lanthaanhydroxide	
Al(NO ₃) ₃	Aluminiumnitraat	
LaF ₃	Lanthaanfluoride	
NH ₄ I	Ammoniumjodide	
NaI	Natriumjodide	
CH ₃ OH	Methanol	
C ₆ H ₄ (OH) ₂	Hydroquinone	
C ₅ H ₁₁ COCH ₃	Heptanone	
Aliquat	CH ₃ N(C ₈ H ₁₇) ₃ Cl	Tricaprylmethylammoniumchloride
TLA	(C ₁₂ H ₂₅) ₃ N	Trilaurylamine
TTA	C ₈ H ₅ F ₃ O ₂ S	Thenoyltrifluoroaceton
TOA	(C ₈ H ₁₇) ₃ N	Triocetylamine
TiOA	(C ₈ H ₁₇) ₃ N	Triisooctylamine
TBP	(C ₄ H ₉ O) ₃ P(O)	Tributylfosfaat
PMBP	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ O ₂	Phenylmethylbenzoylpyrazolone
THFTCA	C ₅ H ₈ O ₃	Tetrahydrofurantricarboxylicacid
TOPO	(C ₈ H ₁₇) ₃ P(O)	Triocetylphosphineoxide
HDEHP	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ P(O)OH	Bisethylhexylhydrogenphosphate

BIJLAGE 2

UITGEBREID OVERZICHT ZUIVERINGSMETHODEN

Referentie	Monstersoort	Zuiveringsmethoden	Scheiding
NVN[4] Manic-Kurda[7]	Luchtstof	BioRad/Dowex anionenwisselaarkolom (8M HNO ₃) Kolom wassen met 8M HNO ₃ /10M HCl Pu elueren met HCl-NH ₄ I of HCl-NaI	U, Am, Cm, Th
Rosner[6]	Luchtstof	BioRad anionenwisselaarkolom (9M HCl) Kolom wassen met 9M HCl/7M HNO ₃ /1.2M HCl Pu elueren met HCl-H ₂ O ₂	Sr, Fe, U
NVN[4] Gascon[9]	Water	BioRad/Dowex anionenwisselaarkolom (8M HNO ₃) Kolom wassen met 8M HNO ₃ /10M HCl Pu elueren met HCl-NH ₄ I of HCl-HI	U, Am, Cm, Th
Rosner[6]	Water	BioRad anionenwisselaarkolom (9M HCl) Kolom wassen met 9M HCl/7M HNO ₃ /1.2M HCl Pu elueren met HCl-H ₂ O ₂	Sr, Fe, U
Jiang[8]	Water	TBP-xyleen extractie PMBP-xyleen extractie TiOA-xyleen extractie TiOA wassen met 7M HNO ₃ /10M HCl Pu strippen met HCl-HF	U, Th, Fe, Am, Cm
Yang[10]	Water	HDEHP-xyleen extractie HDEHP-tolueen extractie	Np, Am, Cm
Maiti[11]	Water	C ₅ H ₁₁ COCH ₃ -extractie	Fe
Eichrom[12]	Water	TEVA-Spec anionenwisselaarkolom (3M HNO ₃) Kolom wassen met 3M HNO ₃ TRU-Spec anionenwisselaarkolom (2M HNO ₃) Kolom wassen met 2M HNO ₃ /9M HCl Pu elueren met NH ₄ H(COO) ₂	Am, Np, U, Th
NVN[4]	Gras	BioRad/Dowex anionenwisselaarkolom (8M HNO ₃) Kolom wassen met 8M HNO ₃ /10M HCl Pu elueren met HCl-NH ₄ I	U, Am, Cm, Th
Testa[13]	Mos	Microtheenkolom (TOPO-cyclohexaan) Pu elueren met HCl-HI Microtheenkolom (TOPO-6M HCl)	U, Th
NVN[4] Yamamoto[20]	Bodem	BioRad/Dowex anionenwisselaarkolom (8M HNO ₃) Kolom wassen met 8M HNO ₃ /10M HCl Pu elueren met HCl-NH ₄ I of HCl-HI	U, Am, Cm, Th

BIJLAGE 2 (VERVOLG)

UITGEBREID OVERZICHT ZUIVERINGSMETHODEN

Referentie	Monstersoort	Zuiveringsmethoden	Scheiding
Matel[14]	Bodem	Extractie Aliquat-tolueen Aliquat wassen met 8 M HNO ₃ /12M HCl Pu strippen met HCl-(HCOO) ₂ en HCl-HF	U, Th
Barth[5]	Bodem	TTA-xyleen extractie TTA wassen met 2M HNO ₃ Pu strippen met 10M HNO ₃ Ether-extractie Dowex anionenwisselaarkolom Pu elueren met 3M HCl	Fe, U, Th
Zhu[15]	Bodem	TOA-xyleen extractie TOA wassen met 10M HCl/1M HNO ₃ /4.5M HNO ₃	U, Th
Jiang[8]	Bodem	TBP-xyleen extractie PMBP-xyleen extractie TiOA-xyleen extractie TiOA wassen met 7M HNO ₃ /10M HCl Pu strippen met HCl-HF	U, Th, Fe, Am, Cm
Holgye[16]	Bodem	Ostion anionenwisselaarkolom (8M HNO ₃) Kolom wassen met 8M HNO ₃ /9M HCl Pu elueren met HCl-H ₂ O ₂ Pu coprecipiteren met LaF ₃ Neerslag oplossen in Al(NO ₃) ₃ TTA-benzeen extractie TTA wassen met 1M HNO ₃ Pu strippen met 9M HCl	Po, Th, Fe
Smith[17]	Bodem	TRU-Spec anionenwisselaarkolom (2M HNO ₃) Kolom wassen met 2M HNO ₃ /9M HCl/4M HCl Pu elueren met THFTCA BioRad anionenwisselaarkolom (8M HNO ₃) Kolom wassen met 8M HNO ₃ /10M HCl Pu elueren met HCl-HF	Am, U, Th
Testa[13]	Bodem	Microtheenkolom (TOPO-cyclohexaan) Pu elueren met HCl-HI Microtheenkolom (TOPO-6M HCl)	U, Th
Kaye[18]	Bodem	TRU-Spec anionenwisselaarkolom (2M HNO ₃) Kolom wassen met 2M HNO ₃ /9M HCl Pu elueren met HCl-C ₆ H ₄ (OH) ₂	Am, Cm, U, Th

BIJLAGE 2 (VERVOLG)

UITGEBREID OVERZICHT ZUIVERINGSMETHODEN

Referentie	Monstersoort	Zuiveringsmethoden	Scheiding
Bunzl[19]	Bodem	TEVA-Spec anionenwisselaarkolom (2M HNO ₃) Kolom wassen met 8M HCl Pu elueren met HCl-HI-NH ₄ SO ₃	Fe, Th, U, Np
Yu[21]	Bodem	BioRad anionenwisselaarkolom (8M HNO ₃) Kolom wassen met 8M HNO ₃ /10M HCl Pu elueren met HCl-NH ₄ I HDEHP-extractie	Am, Cm, U, Th

BIJLAGE 3**ELEKTRODEPOSITIEPROCEDURES VOLGENS TALVITIE, KRESSIN, HALLSTADIUS EN MITCHELL**

Methode	Procedure	Pu-depositie opbrengst	Storingen
Talvitie[30]	Residu oplossen in HNO ₃ /H ₂ SO ₄ Droogdampen tot H ₂ SO ₄ -dampen Demiwater en NH ₄ OH toevoegen (pH 2) <u>60-120 minuten</u> elektrolyseren (1.2 A)	99-100 %	Actiniden Organische stof Fe
Kressin[31]	Residu oplossen in NaHSO ₄ /HClO ₄ en droogdampen HCl toevoegen en droogdampen Demiwater en Na ₂ SO ₄ toevoegen (pH 2) <u>180 minuten</u> elektrolyseren (0.5 A)	99-101 %	Actiniden Citraat Organische stof Cr,La,Ce,Cu,Fe,F
Hallstadius[32]	Residu oplossen in Na ₂ SO ₄ /H ₂ SO ₄ Droogdampen tot H ₂ SO ₄ -dampen Demiwater en NH ₄ OH toevoegen (pH 2) <u>60 minuten</u> elektrolyseren (1.2 A)	95 %	Actiniden Organische stof Fe
Mitchell[33]	Residu oplossen in HCl en droogdampen HCl en NH ₄ OH toevoegen (pH 1) <u>15 minuten</u> elektrolyseren (2 A)	100 %	Actiniden Fe