

**Verfahren zur gammaspektrometrischen
Bestimmung der Aktivitätskonzentration
von Radium-226 und Radium-228
in Trinkwasser und Grundwasser**

K- γ -SPEKT-TWASS-01

Bearbeiter:

M. Beyermann
T. Bünger
U.-K. Schkade

Leitstelle für Fragen der Radioaktivitätsüberwachung
bei erhöhter natürlicher Radioaktivität (ENORM)

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radium-226 und Ra-228 in Trinkwasser und Grundwasser

1 Anwendbarkeit

Das beschriebene Verfahren ist zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Ra-226 und Ra-228 in Trinkwasser und Grundwasser geeignet. Dieses Verfahren kann sinngemäß auch auf andere Wässer (z. B. Sickerwässer) angewendet werden. Es erfüllt die Anforderungen der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung bei bergbaulichen Tätigkeiten (REI Bergbau).

2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme von Trinkwasser und Grundwasser wird auf die Verfahren H- γ -SPEKT-TWASS-01 und K-VORBEMERK-GWASS verwiesen. Spezielle Verfahren zur Probeentnahme aus Grundwasserbeschaffenheitsmessstellen (GWBM) von in Folge bergbaulicher Tätigkeiten beeinflussten Grundwässern werden für nachstehende Anwendungsbereiche beschrieben.

2.1 GWBM mit Teufen bis 180 Meter und einem ausreichenden Wasserzufluss

Repräsentative Pumpproben können erst nach hinreichendem Austausch des Standwasservolumens gewonnen werden. Als Kriterium für den Entnahmezeitpunkt der Grundwasserprobe gilt die Konstanz der Vor-Ort-Parameter, insbesondere die der elektrischen Leitfähigkeit. Wird diese nicht erreicht, ist die Konstanz weiterer relevanter Vor-Ort-Parameter, wie beispielsweise der pH-Wert zu prüfen.

2.2 GWBM mit direktem Anschluss an den gefluteten offenen Grubenraum

GWBM mit direktem Anschluss an den gefluteten offenen Grubenraum können mittels teufenorientiertem Schöpfer beprobt werden, da bei diesen GWBM kein durch Pumpen bedingter Wasseraustausch zur Gewinnung repräsentativer Proben erforderlich ist.

2.3 GWBM mit geringem Wasserzufluss

Von einem sehr geringen Zufluss in GWBM kann ausgegangen werden, wenn das Verhältnis zwischen der Grundwasserabsenkung auch bei geringen gepumpten Volumenstrom sehr groß ist bzw. der Grundwassernachfluss aus dem umgebenden Grundwasserleiter in die GWBM in einem definierten Zeitraum sehr gering ist. Der

Pumpeneinbau ist in diesen Fällen nicht tiefer als einen Meter über Filterunterkante vorzunehmen.

Die Probeentnahme ist auf "sanftes Pumpen" auszurichten, das heißt, die in der Messstelle stehende Wassersäule darf um maximal ein Drittel abgesenkt werden. Diese Verfahrensweise soll die Gefahr von Trübeeinträgen minimieren.

Als Kriterium für den Entnahmezeitpunkt der Grundwasserprobe gilt die Konstanz der Vor-Ort-Parameter, insbesondere die der elektrischen Leitfähigkeit. Wird diese nicht erreicht, ist die Konstanz weiterer relevanter Vor-Ort-Parameter, wie beispielsweise der pH-Wert zu prüfen. Wird für keinen der Vor-Ort-Parameter innerhalb einer Pumpzeit von vier Stunden Konstanz erreicht, ist dies im Probeentnahmeprotokoll zu vermerken und die Probe zu entnehmen.

GWBM, bei denen aufgrund eines geringen Wasserzuflusses keine Probeentnahme mittels Pumpen möglich ist, werden durch "sanftes" Leerpumpen und Schöpfen nach 24 Stunden Wartezeit beprobt.

Im Allgemeinen ist ein Probenvolumen von mindestens 10 Litern erforderlich, um alle in der REI Bergbau geforderten Messaufgaben wahrnehmen zu können. Zur Probeentnahme sind vorzugsweise unbenutzte Behälter aus Polyethylen (PE) zu verwenden. Kommen benutzte Behälter zum Einsatz, sind diese jeweils für Wässer gleicher Aktivitätskonzentrationsbereiche zu verwenden.

In der Regel sind Trink- und Grundwasserproben klar. Auch gegebenenfalls trübe Proben (z. B. bei bindemittelarmen, diagenetisch wenig verfestigten grundwasserführenden Horizonten bzw. Horizonten mit tonig-schluffigen Anteilen, bei geringem Wasserzufluss) sind ohne Filtration in Behälter einzufüllen. Zur Stabilisierung und Vermeidung von Adsorptionseffekten an den Gefäßwänden werden die Wässer nach der Probeentnahme vor Ort mit Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert von ungefähr 1 angesäuert. Dazu sind bei Wässern üblicher Weise 10 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) je Liter Wasser ausreichend.

Zu weiteren Ausführungen bezüglich spezieller Anforderungen an die Probeentnahme von Grundwässern wird auf Veröffentlichungen des Deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches e. V. (DVGW) (1) und des DIN (2) verwiesen.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Das vorliegende Verfahren beruht auf der Mitfällung von Radium an Blei- und Bariumsulfat und der anschließenden gammaspektrometrischen Messung des Niederschlags. Dabei kann

- der Niederschlag gleichmäßig auf einem Filter verteilt und dessen Aktivität mit einem herkömmlichen Germanium-Detektor oder
- der Niederschlag gelöst und die Aktivität in der Lösung mit einem Reinstgermanium-Detektor in Bohrlochausführung

gemessen werden. Ra-226 wird dabei über die Gammalinie von 186,1 keV und Ra-228 über ausgewählte Gammalinien seines kurzlebigen Tochternuklides Ac-228 bestimmt.

3.2 Probenvorbereitung

Die Wasserprobe von 3 Litern wird filtriert, um eventuell vorhandene Verunreinigungen, die den Analysengang stören könnten, abzutrennen. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass an Partikeln gebundene radioaktive Stoffe durch den Säurezusatz bei der Probeentnahme in Lösung gegangen sind und erfasst werden.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 In einem 5-Liter-Becherglas werden 3 Liter der Wasserprobe auf ca. 500 ml eingengt. Sie wird mit 5 ml Citronensäurelösung ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 10 Tropfen Methylrotlösung versetzt. Anschließend werden bis zum Farbumschlag des Indikators nach gelb ca. 2,5 ml Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugegeben. Danach werden 1 ml Bleinitratlösung ($0,48 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 1 ml Bariumnitratlösung ($0,043 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) hinzugefügt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt. Zur heißen Lösung werden 20 ml Schwefelsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugegeben und Radium und Blei als Sulfate gefällt. Zum Absetzen des Niederschlages wird das mit einem Uhrglas abgedeckte Becherglas 12 Stunden aufbewahrt.

3.3.2 Die überstehende Lösung wird dekantiert und verworfen. Der Niederschlag wird in ein 100 ml-Zentrifugenglas überführt und zentrifugiert; die überstehende Lösung wird verworfen und der Niederschlag mit ca. 30 ml destilliertem Wasser gewaschen.

3.3.3 Der Niederschlag wird aufgeschlemmt und auf einen Filter gleichmäßig verteilt oder nach 3.3.4 verfahren.

3.3.4 Unter Erwärmen im Wasserbad wird der Niederschlag in ca. 5 ml Lösung von Natriumdiethylentriaminessigsäure ($0,17 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Die dadurch entstandene Lösung wird vollständig in ein für die Gammaskopie geeignetes Messgefäß überführt. Wird der Niederschlag nicht vollständig in Lösung gebracht, empfiehlt sich eine portionsweise Erhöhung des Lösungsmittelvolumens und gegebenenfalls eine Umfällung mit Essigsäure bei einem pH-Wert von ungefähr 6, bei dem nur Barium-(Radium-)sulfat ausgefällt wird.

Anmerkung

Bei der radiochemischen Trennung kann von einer Ausbeute von nahe 100 % ausgegangen werden. Bei Vorliegen höherer Uran-Konzentrationen wird Uran zum Teil mitgefällt. Treten im Gammaskopie Energienlinien der Uranisotope auf, muss der Niederschlag zur Reinigung umgefällt werden.

4 Messung der Aktivität

Zur Gammaskopie finden sich grundlegende Ausführungen in den Kapiteln IV.1.1 bis IV.1.4 dieser Messanleitungen. Im Kapitel IV.1.4 wird dabei explizit auf die Besonderheiten bei der Bestimmung natürlicher Radionuklide in Probenmaterialien eingegangen. An dieser Stelle finden sich auch Hinweise zu Summationskorrekturen, die bei der Messung der Aktivität von Ac-228 zu beachten sind.

Für die Messung werden vorzugsweise Reinstgermanium-Detektoren verwendet, deren relative Ansprechwahrscheinlichkeiten bezogen auf einen $3'' \times 3''$ NaI(Tl)-Kristall zwischen 20 % und 60 % liegen und deren Halbwertsbreiten kleiner als 2,0 keV bezogen auf die 1332 keV-Gammalinie des Co-60 sind. Seit Ende des letz-

ten Jahrtausends werden von den Herstellern Koaxialdetektoren (P-Type) mit dünnen Frontkontakten angeboten, die ideal für Probengeometrien sind, die sich nahe am Detektor befinden, wie beispielsweise Flächenquellen (Filter).

Für die Messung natürlicher Radionuklide ist es vorteilhaft, eine Ultra-Low-Level-Messanordnung (Detektor und Abschirmung) einzusetzen, da diese für eine Reihe von natürlichen Radionukliden (z. B. U-238, U-235, Ra-226, Pb-210, Ac-228) einen sehr niedrigen Untergrund für die Auswertung der benötigten Gammalinien gewährleistet. Die Kalibrierung erfolgt mit entsprechenden Volumen- bzw. Flächenstandardmischpräparaten. Näheres zur Kalibrierung findet man in den Verfahren H- γ -SPEKT-AWASS-01 und J- γ -SPEKT-ALUFT-03.

Anmerkung

Da die Aktivität von Ra-228 durch Auswertung der Gammalinien seines Tochter nuklid Ac-228 bestimmt wird, darf die Messprobe erst nach einer Wartezeit von ca. 30 Stunden nach der radiochemischen Abtrennung gemessen werden. Damit wird sichergestellt, dass radioaktives Gleichgewicht vorliegt.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Für die Berechnung der Aktivitätskonzentration c_r bezogen auf den Zeitpunkt der chemischen Abtrennung gilt entsprechend Kapitel IV.1.1 dieser Messanleitungen Gleichung (1):

$$c_r = \frac{R_n \cdot f_1 \cdot f_3 \cdot e^{\ln 2 \cdot t_A / t_r}}{\epsilon_r \cdot \rho_\gamma \cdot V} \quad (1)$$

mit $R_n = R_b - R_0$

Für den Korrekturfaktor f_3 gilt gemäß Kapitel IV.1.1 dieser Messanleitungen Gleichung (2):

$$f_3 = \frac{\ln 2 \cdot t_m}{t_r \cdot (1 - e^{-\ln 2 \cdot t_m / t_r})} \quad (2)$$

Ist die Messzeit sehr viel kleiner als die Halbwertszeit eines zu messenden Radionuklids nimmt der Faktor f_3 den Wert 1 an. Dies gilt sowohl für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Ra-226 als auch von Ra-228.

Wird die Aktivitätsmessung mit einer Ultra-Low-Level Messanordnung durchgeführt, ist der Beitrag der Untergrundlinie bei der Gammaenergie von 186 keV zum Messeffekt vernachlässigbar klein. Damit wird die Standardunsicherheit der Nettozählrate von Ra-226 gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen nach Gleichung (3) berechnet:

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{R_n}{t_m} + \frac{b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma)}{t_m} \left(1 + \frac{b}{2 \cdot L}\right)} \quad (3)$$

Für die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration gilt Gleichung (4):

$$s(c_r) = s(R_n) \cdot \frac{c_r}{R_n} \quad (4)$$

In den Gleichungen (1) bis (4) bedeuten:

c_r	Aktivitätskonzentration des Radionuklids r in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;
ε_r	Nachweiswahrscheinlichkeit für das Radionuklid r in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
p_γ	Emissionswahrscheinlichkeit für Gammastrahlung;
t_m	Messdauer der Probe in s;
V	Volumen in l;
t_A	Zeitspanne zwischen chemischer Aufbereitung und Messung in s;
t_r	Halbwertszeit des Radionuklids r in s;
f_1	Summationskorrektionsfaktor;
f_3	Korrektionsfaktor für den Zerfall der Radionuklide während der Messung;
R_n	Nettozählrate in s^{-1} ;
R_b	Bruttozählrate in s^{-1} ;
R_0	Nulleffektzählrate in s^{-1} ;
$s(R_n)$	Standardunsicherheit der Nettozählrate in s^{-1} ;
b	Fußbreite einer Gammalinie in Kanälen;
$\bar{R}(E_\gamma)$	mittlere Impulsrate des Nulleffekts pro Kanal in s^{-1} ;
L	Anzahl von Kanälen;
$s(c_r)$	Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration des Radionuklids r in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$.

Anmerkung

Bei Zerfallsreihen im Gleichgewicht wird der Wert der Halbwertszeit t_r generell auf den Zerfall des Mutternuklides bezogen (3). Entsprechend ist bei der Bestimmung der Aktivität von Ra-228 über sein Tochternuklid Ac-228 die Halbwertszeit von 5,75 Jahre von Ra-228 zu verwenden.

5.2 Rechenbeispiel

Für die Berechnung der Aktivitätskonzentration von Ra-226 in einer Wasserprobe werden folgende Zahlenwerte verwendet:

R_n	= $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;
ε	= $0,4211 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Detektor in Bohrlochausführung);
p	= 0,0351
t_m	= $2,0 \cdot 10^5 \text{ s}$;
V	= 3 l
$b \cdot \bar{R}(E_\gamma)$	= $8,98 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;

$$\begin{aligned} b &= 2 \text{ L;} \\ f_1 &= 1; \\ f_3 &= 1. \end{aligned}$$

Die Aktivitätskonzentration von Ra-226 beträgt nach Gleichung (1):

$$c_{\text{Ra-226}} = \frac{9,5 \cdot 10^{-3}}{0,4211 \cdot 0,0351 \cdot 3} \cdot 1 \cdot 1 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,21 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Standardmessunsicherheit der Nettozählrate von Ra-226 wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{9,5 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^5} + \frac{8,98 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^5}} \cdot 2 \text{ s}^{-1} = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Für die Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration von Ra-226 gilt nach Gleichung (4):

$$s(c) = 3,7 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,21}{9,5 \cdot 10^{-3}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 8,18 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die Gesamtunsicherheit bei der gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radiumisotopen wird von der Messunsicherheit, die durch die Zählstatistik bedingt ist, sowie von der Unsicherheit bei der Kalibrierung und bei der radiochemischen Trennung bestimmt. Sie liegt in der Größenordnung von 20 %.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

6.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g wird gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen nach Gleichung (5) berechnet:

$$g = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{\varepsilon_r \cdot p_\gamma \cdot V} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot b \cdot \bar{R}_0(E_\gamma)}{t_m}} \quad (5)$$

Neben den bereits definierten Symbolen bedeuten:

- g Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von Ra-226 in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$;
- $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ Quantile der Standardnormalverteilung zur Berücksichtigung der Fehler 1. und 2. Art.

6.2 Rechenbeispiel

Die Nachweisgrenze für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Ra-226 beträgt für das obige Beispiel mit den Werten $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$:

$$g = \frac{(3 + 1,65)}{0,4211 \cdot 0,0351 \cdot 3} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot 8,98 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^5}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,031 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit einem im Bundesamt für Strahlenschutz betriebenen Detektor in Bohrlochausführung, der ein relatives Ansprechvermögen bezogen auf einen 3" x 3"-NaI(Tl)-Kristall von 38 % aufweist, wird für die im Punkt 5.1 genannten Annahmen für Ra-226 eine Nachweisgrenze von 0,03 Bq·l⁻¹ und für Ra-228 eine Nachweisgrenze von 0,01 Bq·l⁻¹ erreicht.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Ammoniak-Lösung, NH₃: 13 mol·l⁻¹;
- Bariumnitrat-Lösung, Ba(NO₃)₂: 0,043 mol·l⁻¹ (11,2 g·l⁻¹);
- Bleinitrat-Lösung, Pb(NO₃)₂: 0,48 mol·l⁻¹ (159,9 g·l⁻¹);
- Citronensäure, C₆H₈O₇·H₂O: 1,0 mol·l⁻¹ (210,15 g·l⁻¹);
- Methylrot-Lösung: 0,1 %ig;
- Natriumdiethylentriaminessigsäurelösung, Na₅DTPA: 0,17 mol·l⁻¹
(Diethylenpentaessigsäure, DTPA, 67 g·l⁻¹ + Natronlauge, NaOH, 32 g·l⁻¹);
- Salpetersäure, HNO₃: 14 mol·l⁻¹;
- Schwefelsäure, H₂SO₄: 9 mol·l⁻¹.

7.2 Geräte

- Sandbad oder Trockenschrank;
- 5 l-Becherglas;
- 100 ml-Zentrifugenglas;
- Zentrifuge;
- Messplatz für die Gammaskpektrometrie;
- Behälter aus Polyethylen (10 Liter);
- Laborgrundausrüstung.

Literatur

- (1) DVGW Regelwerk: Bau und Betrieb von Grundwasserbeschaffenheitsmessstellen, Technische Mitteilung, Merkblatt W 121, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn, 1988
DVGW Regelwerk: Geophysikalische Untersuchungen in Bohrlöchern und Brunnen zur Erschließung von Grundwasser/Zusammenstellung von Methoden, Technische Mitteilung, Merkblatt W 110, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn, 1990
DVGW Regelwerk: Sanierung und Rückbau von Bohrungen, Grundwassermessstellen und Brunnen, Arbeitsblatt W 135, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn, 1998
DVWK Regelwerk: Tiefenorientierte Probenahme aus Grundwassermessstellen, DVWK-Merkblatt zur Wasserwirtschaft 245; Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn, 1997
DVWK Regelwerk: Grundwasser, Redoxpotentialmessung und Probenahmegeräte, Zusammenstellung von Geräten für die Grundwasserentnahme zum Zweck der qualitativen Untersuchung, DVWK-Schriften, Heft 84, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn, 1991
DVWK Regelwerk: Methoden für die Beschreibung der Grundwasserbeschaffenheit DVWK-Schriften, Heft 125; Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn, 1999
- (2) NORM DIN 38402 Teil 13 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Probenahme von Grundwasserleitern (A 13). 1985-12
NORM DIN 4049 Teil 3 Hydrologie; Begriffe zur quantitativen Hydrologie. 1994-10
NORM DIN EN ISO 5667 Teil 3 Wasserbeschaffenheit, Probenahme; Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben. 2004-05
NORM DIN EN ISO 7027: Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der Trübung. 2000-04
- (3) Schötzig, U.; Schrader, H.: Halbwertszeiten und Photonen-Emissionswahrscheinlichkeiten von häufig verwendeten Radionukliden, PTB-Ra-16/5, Braunschweig, September 1998