

**Verfahren zur Bestimmung
von Tritium
in Gewebewasser von Bewuchsproben
bei erhöhter Freisetzung von Radionukliden**

F-H-3-FUMI-01

Bearbeiter:

A. Wiechen

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und
Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft

7 Verfahren zur Bestimmung von Tritium in Gewebewasser von Bewuchsproben bei erhöhter Freisetzung von Radionukliden

1 Anwendbarkeit

Erhöhte Freisetzungen von Tritium bei Stör- oder Unfällen in Kernkraftwerken und Zwischen- bzw. Endlagern für radioaktive Stoffe können nicht völlig ausgeschlossen werden. Bei Kernkraftwerken mit Siedewasserreaktoren kann beispielsweise neben Radioiod insbesondere Tritium mit dem Primärdampf in die Umwelt gelangen. Dieses Tritium wird dann auch den Bewuchs in der Umgebung der betroffenen Anlage kontaminieren. Unmittelbar nach einem Ereignis kann es notwendig werden, Tritiumbestimmungen im Gewebewasser von Bewuchsproben, in der Regel von Weide- oder Wiesenbewuchsproben nach der nachfolgend beschriebenen Methode vorzunehmen.

Bei bestimmungsgemäßem Betrieb kerntechnischer Anlagen kann es dagegen sinnvoll sein, das in der organischen Matrix gebundene Tritium in Bewuchsproben zu bestimmen. Zu diesem Zweck werden die vorher getrockneten Proben in einer speziellen Apparatur im Sauerstoffstrom verbrannt und das Tritium im Verbrennungswasser gemessen. Eine geeignete Methode wird unter Verfahren E-H-3-LEBM-01 dieser Meßanleitungen beschrieben.

2 Probeentnahme

Die Grundsätze der Probeentnahme sind bei Verfahren F- γ -SPEKT-FUMI-01 und F- γ -SPEKT-FUMI-02 ausführlich beschrieben. Für die Tritiumbestimmung im Gewebewasser von Bewuchsproben sollte eine gesonderte, nur für die nachfolgend beschriebene Untersuchung bestimmte Probe von etwa 2 kg Feuchtmasse entnommen und in einem gut verschlossenen Plastikbeutel oder Plastikbehälter ins Laboratorium gebracht werden.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Gewebewasser der Bewuchsprobe wird durch Gefriertrocknung abgetrennt und durch Destillation von dem größten Anteil an gelösten Verunreinigungen befreit. Das so erhaltene Wasser muß zwei weiteren Destillationen unterworfen werden, bei denen ein Überschuß an festem KMnO_4 zugesetzt wird, um organisches Material abzubauen. Um eventuell vorhandenes Radiojod abzutrennen, ist eine vierte Destillation unter Zusatz von wasserfreiem Na_2SO_3 und Na_2CO_3 erforderlich. Das so gereinigte Wasser kann gemischt mit handelsüblichen Flüssigszintillatoren im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemessen werden.

3.2 Probenvorbereitung

Zur Vorbereitung der Gefriertrocknungsanlage muß eventuell noch in der Kühlfalle von vorhergehenden Trocknungsprozessen vorhandenes Wasser abgetaut und völlig entfernt werden. Die gesamte Bewuchsprobe wird im und mit dem geöffneten Plastikbeutel oder Plastikgefäß, in denen der Transport der Probe erfolgte, in einen ausreichend großen Rezipienten der Gefriertrocknungsanlage gestellt und die Gefriertrocknung eingeleitet. Auf diese Weise ist gewährleistet, daß auch Wasser miterfaßt wird, das sich eventuell auf dem Transport von der Probe getrennt hat und innen auf die Wandungen des Transportbehälters kondensiert ist. Die Trocknung muß solange fortgesetzt werden, bis alles Gewebewasser in die Kühlfalle der Anlage übergegangen ist. Anschließend wird das Wasser in der Kühlfalle abgetaut, für die weitere Verwendung aufgefangen und gut durchmischt.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Das aufgefangene Wasser wird einer ersten Destillation ohne jeden Zusatz unterworfen.

3.3.2 Das Destillat wird zweimal unter Zusatz eines Überschusses an festem KMnO_4 destilliert. Um zu vermeiden, daß Tröpfchen mitgerissen werden, ist es zu empfehlen, eine kleine Einstich- oder Füllkörperkolonne zu benutzen.

3.3.3 100 ml des Destillats werden unter Zusatz von 100 mg Na_2SO_3 und 100 mg wasserfreiem Na_2CO_3 einer vierten Destillation unterzogen.

3.3.4 10 ml des so gewonnenen Wassers werden in einem Polyethylenzählfläschchen mit 10 ml eines Szintillatorcocktails gut durchmischt. Es sollten nur Cocktails auf der Basis von 1,2,4-Trimethylbenzol oder ähnlicher, schwerflüchtiger Lösungsmittel benutzt werden. Szintillatoren auf der Basis herkömmlicher Lösungsmittel diffundieren bei längeren Meßzeiten zu stark in die Wandung von Polyethylenmeßfläschchen und führen zu Meßfehlern. Steht ein Low-level-Flüssigszintillationsspektrometer mit einer Antikoinzidenzabschirmung und einer Elektronik zur Pulsdiskriminierung zur Verfügung, so sollten kaliumarme Glaszählfläschchen benutzt werden.

4 Messung der Aktivität

Die Messung der Probe erfolgt mit einem handelsüblichen Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (wenn vorhanden mit einem Low-level-Gerät mit einer Einrichtung zur Pulsdiskriminierung und Antikoinzidenzabschirmung), dessen Energiefenster auf den Quench der Proben optimiert werden muß, um bei möglichst niedrigen Nulleffektzählraten eine möglichst hohe Nachweisempfindlichkeit zu erhalten (zur Optimierung des Gütefaktors siehe Kapitel IV.3 dieser Meßanleitungen). Handelsübliche Flüssigszintillationsspektrometer älterer Bauart besitzen oberhalb des Fahrstuhls meist keine Bleiabschirmung. Zur Senkung der Nulleffektzählrate ist es daher sinnvoll, über dem Fahrstuhlschacht einen Bleistein von 5 cm Dicke anzubringen. Diese Maßnahme senkt die Nulleffektzählrate um 0,017 bis 0,025 s^{-1} , so daß letztlich Werte von 0,12 bis 0,13 s^{-1} zu erreichen sind.

Die Meßzeit sollte je nach Aktivität der Probe bis zu $2,4 \cdot 10^4$ s (400 Minuten) betragen. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgt mit Wasser bekannten H-3-Gehaltes unter den

Bedingungen der Probenmessungen. Für die Nulleffektmessung eignet sich extrem tritiumarmes Tiefenwasser.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Aktivitätskonzentration wird nach der Gleichung

$$c = \frac{f(t_A) \cdot R_n \cdot \varphi_A}{V} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

berechnet. Darin bedeuten:

c = Tritiumaktivitätskonzentration zum Zeitpunkt der Probeentnahme

R_n = Nettozählrate in s^{-1}

V = Probenvolumen in l

$f(t_A) = e^{+\lambda \cdot t_A}$ Korrektionsfaktor für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung

λ = $\ln 2/t_{\text{H-3}}$ Zerfallskonstante des H-3 in s^{-1}

t = Halbwertszeit des H-3 in s

t_A = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung in s

φ_A = Aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor in $\text{Bq} \cdot \text{s}$

Für die Standardabweichungen der Brutto- (s_b) bzw. Nulleffektzählrate (s_0) gilt:

$$s_b = \sqrt{R_b/t_m} \quad \text{s}^{-1}$$

$$s_0 = \sqrt{R_0/t_0} \quad \text{s}^{-1}$$

Die statistische Unsicherheit s_n der Nettozählrate R_n beträgt:

$$s_n = \sqrt{s_b^2 + s_0^2} \quad \text{s}^{-1}$$

Die Standardabweichung s_c der Probenaktivitätskonzentration c ist für den Zeitpunkt der Probeentnahme gegeben durch:

$$s_c = \frac{f(t_A) \cdot s_n \cdot \varphi_A}{V} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Als Ergebnis werden stets die Aktivitätskonzentration c der Probe und die Standardabweichung s_c , beide berechnet auf den Zeitpunkt der Probeentnahme, angegeben ($c \pm s_c$).

5.1 Rechenbeispiel

$$R_b = 0,47 \quad \text{s}^{-1} \quad \varphi_A = 6,429 \quad \text{B} \cdot \text{s}$$

$$R_0 = 0,13 \quad \text{s}^{-1} \quad V = 0,01 \quad \text{l}$$

$$R_n = 0,34 \quad \text{s}^{-1} \quad \lambda = 1,777 \cdot 10^{-9} \quad \text{s}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 t_m &= 2,4 \cdot 10^4 \text{ s} & t &= 3,9 \cdot 10^8 \text{ s (12,35a)} \\
 t_0 &= 2,4 \cdot 10^4 \text{ s} & f(t_A) &= 1,002 \\
 t_A &= 1,21 \cdot 10^6 \text{ s}
 \end{aligned}$$

$$c = \frac{1,002 \cdot 0,34 \cdot 6,429}{0,01} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c = 219 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$s_b = \sqrt{0,47 / 2,4 \cdot 10^4} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$s_0 = \sqrt{0,13 / 2,4 \cdot 10^4} = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
 s_n &= \sqrt{(4,4 \cdot 10^{-3})^2 + (2,3 \cdot 10^{-3})^2} \\
 &= 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$s_c = \frac{1,002 \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot 6,429}{0,01} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$s_c = 3,2 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Der Tritiumgehalt der Gewebewasserprobe des Bewuchses zum Zeitpunkt der Probeentnahme beträgt für dieses Beispiel:

$$c \pm s_c = 219 \pm 3 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

5.2 Fehlerbetrachtung

In dem vorstehenden Beispiel wurden nur die Zählfehler betrachtet, nicht aber beispielsweise die Fehler der chemischen Aufbereitung der Probe. Die Erfahrung zeigt, daß Tritiumkonzentrationen von 20 bis 100 Bq · l⁻¹ mit einer maximalen Unsicherheit von 10 %, oberhalb dieser Konzentration mit weniger als 5 % Fehler bestimmt werden können.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die für den vorliegenden Fall anwendbare Formel für die Nachweisgrenze G ist im Kapitel IV.5, Unterkapitel 2. 1. 2 Gleichung 2.4 dieser Meßanleitungen angegeben. Wegen der relativ langen Halbwertszeit des H-3 ist eine Meßzeitkorrektur nicht erforderlich. Soll die Nachweisgrenze auf den Zeitpunkt der Probeentnahme bezogen werden, so ist eine Korrektur durch den Faktor f(t_A) erforderlich. Zur Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration muß G durch das eingesetzte Probenvolumen V dividiert werden:

$$g(t_A) = \frac{G \cdot f(t_A)}{V} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

In der Gleichung bedeuten:

G = Nachweisgrenze der Aktivität A in Bq

$g(t_A)$ = Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$

6.1 Rechenbeispiel

$$R_0 = 0,125 \quad \text{s}^{-1} \quad k_{1-\beta} = 1,645$$

$$t_0 = 2,4 \cdot 10^4 \quad \text{s} \quad V = 0,01 \quad \text{l}$$

$$t_m = 2,4 \cdot 10^4 \quad \text{s} \quad \lambda = 1,777 \cdot 10^{-9} \quad \text{s}^{-1}$$

$$t_A = 1,21 \cdot 10^6 \quad \text{s} \quad t = 3,9 \cdot 10^8 \quad \text{s} \quad (12,35 \quad \text{a})$$

$$\varphi_A = 6,429 \quad \text{Bq} \cdot \text{s} \quad f(t_A) = 1,002$$

$$k_{1-\alpha} = 3$$

$$G = 6,429 \cdot [4,645 \cdot \sqrt{0,125 \cdot (1/2,4 \cdot 10^4 + 1/2,4 \cdot 10^4)} + 0,25 \cdot 4,645^2 \cdot (1/2,4 \cdot 10^4 + 1/2,4 \cdot 10^4)] \quad \text{Bq}$$

$$G = 0,09926 \quad \text{Bq}$$

$$g(t_A) = \frac{0,09926 \cdot 1,002}{0,01} = 9,9 \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Nachweisgrenze der Methode beträgt in diesem Beispiel etwa 10 Bq pro Liter Gewebewasser bei Verwendung von 10 ml durch Gefriertrocknung gewonnenen Wassers und einer Meßzeit von $2,4 \cdot 10^4$ s (400 Minuten).

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Es sollten nach Möglichkeit analysenreine Chemikalien benutzt werden

Kaliumpermanganat, KMnO_4

Natriumsulfit wasserfrei, Na_2SO_3

Natriumcarbonat wasserfrei, Na_2CO_3

Flüssigszintillationscocktail

7.2 Geräte

Gefriertrocknungsanlage mit großem Rezipienten

Destillationsgerät mit Einstichkolonne für Mengen bis 500 ml

Zählflaschen aus Polyethylen oder kaliumarmem Glas

Flüssigszintillationsspektrometer (möglichst Low-level-Ausführung)