

Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität im Abwasser

H- α -GESAMT-AWASS-01

Bearbeiter:

H.U. Fusban[†]
H. Rühle

Diese Version entspricht der Druckfassung mit den Lieferungen 1 bis 7, Stand: 1.3.2006
--

Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser,
Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen

ISSN 1865-8725

Version Dezember 1994

Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“

16 Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität im Abwasser

1 Anwendbarkeit

Das hier beschriebene Verfahren erlaubt den Nachweis von α -Strahlern im Abwasser bei geringen Feststoff- bzw. Elektrolytgehalten der Probenwässer. Bei hohen Feststoffgehalten sind der Empfindlichkeit der Methode Grenzen gesetzt (siehe Abschnitt 4). Zur Bestimmung der Gesamt- α -Aktivitätskonzentration ist eine Aufarbeitung der Probe erforderlich, da eine Direktmessung wegen der geringen Reichweite der α -Strahlen in Materie nicht sinnvoll ist.

Das Verfahren ist sinngemäß auch auf Trink-, Grund-, Brunnen- und Oberflächenwasser anwendbar, zur Verbesserung der Empfindlichkeit kann bei geringem Elektrolytgehalt das Ausgangsvolumen der Proben erhöht werden. Dies bedingt aber einen höheren Zeitaufwand bei der Probenaufbereitung.

Hinweis

Das Ergebnis der Bestimmung kann nach etwa 7 Stunden vorliegen, wenn man die in den einzelnen Abschnitten angegebenen Arbeits- bzw. Meßzeiten einhält. Bei Anwendung des Verfahrens als Schnellmethode gelten die in H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01 dieser Meßanleitungen, Abschnitt 1 gegebenen Hinweise sinngemäß. Wegen verschiedener systematischer Fehlerquellen (siehe Abschnitt 5) sollten nach Möglichkeit Doppelbestimmungen durchgeführt werden.

Das Verfahren ist als Summenparameter-Methode ausschließlich als Screening-Verfahren geeignet.

2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme wird auf das Verfahren H- γ -Spekt-AWASS-01 dieser Meßanleitungen verwiesen.

3 Analytik

100 ml Probenwasser werden im Becherglas mit 1 ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 10 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und auf dem Sandbad bis zum völligen Verschwinden der Schwefelsäurenebel zur Trockne abgeraucht. Dieser Schritt ist nötigenfalls zur vollständigen Zersetzung organischer Bestandteile mehrfach zu wiederholen. Anschließend läßt man die Probe auf Zimmertemperatur abkühlen (Arbeitszeit: etwa 2 Stunden).

Der Rückstand wird mit möglichst wenig dest. Wasser aufgenommen und mit Hilfe eines Gummiwischers quantitativ in eine leer gewogene Meßschale überführt. Zur besseren Benetzung der Schalenoberfläche setzt man einen Tropfen handelsübliches Spülmittel zu. Der Boden der Meßschale muß gleichmäßig mit der Probensuspension bedeckt sein. Der Schaleninhalt wird mit einer IR-Lampe oder im Trockenschrank bei maximal $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ zur Trockne eingedunstet. Das Eindunsten darf nicht zu schnell erfolgen. Um eine homogene Schicht in der Meßschale zu erhalten, ist auf eine völlig plane Unterlage zu achten.

Hinweis

Die auf die Meßschale gebrachte Probenlösung muß annähernd neutral sein, damit das Schalenmaterial beim Eindunsten nicht nennenswert angegriffen wird. Die Selbstabsorption der α -Strahlen wird somit auf ein Minimum reduziert (Arbeitszeit: etwa 2 Stunden).

Wenn die Flüssigkeit verdunstet ist, läßt man die Schale auf Zimmertemperatur abkühlen und bestimmt die Masse durch Wägung (Arbeitszeit: etwa 10 Minuten).

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Zur Messung werden im allgemeinen Durchfluß-Proportionalzählrohre («Großflächenzählrohre») mit oder ohne Fenster benutzt, die durch geeignete Wahl der Hochspannung im α -Plateau betrieben werden. Derartige Geräte zeichnen sich durch sehr niedrige Untergrund-Zählraten aus (typisch sind bei handelsüblichen Geräten etwa $0,02 \text{ s}^{-1}$).

Hinweis

In regelmäßigen Abständen, insbesondere bei Verwendung einer neuen Charge von Meßschalen, ist unbedingt der Untergrundwert der leeren Schalen zu bestimmen, da von Charge zu Charge Abweichungen auftreten können.

Vor der Messung muß nach Probenwechsel zur Verdrängung der Luft mindestens 30 Minuten mit Zählgas gespült werden.

4.2 Kalibrierung

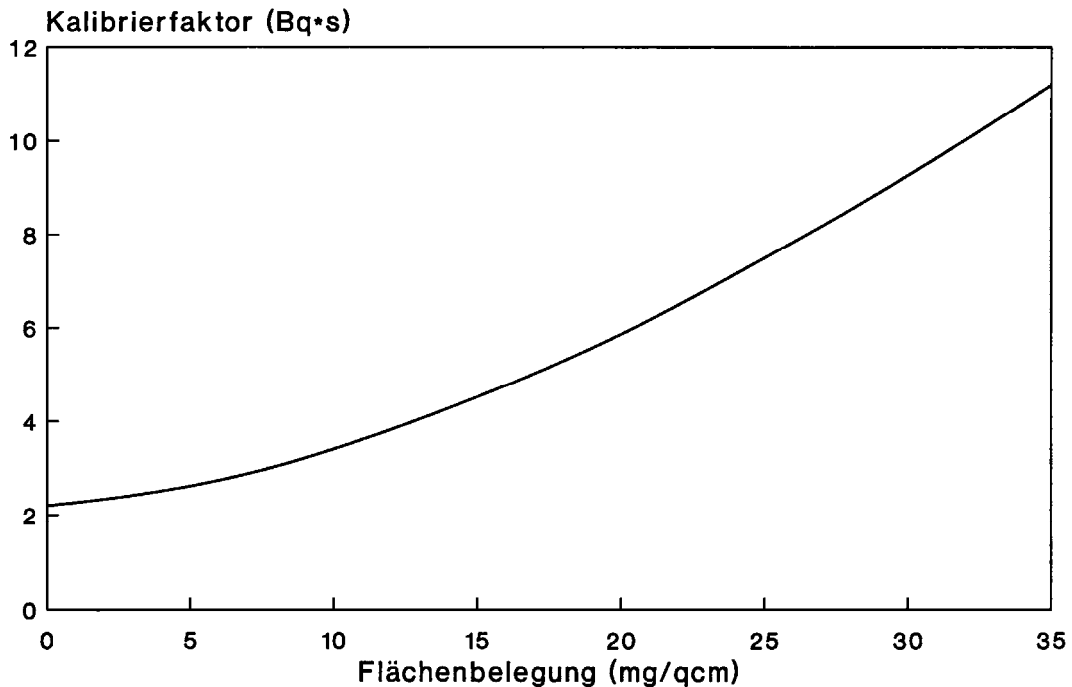
Die Kalibrierung kann beispielsweise mit Uranverbindungen bekannter Isotopenzusammensetzung erfolgen. 1 mg Uranylacetat mit Uran der natürlichen Isotopenzusammensetzung besitzt 14,2 Bq Gesamt- α -Aktivität.

Hinweis

Im Handel zu beziehende Uranverbindungen enthalten fast ausschließlich abgereichertes Uran. Uranoxid mit natürlicher Isotopenzusammensetzung ist z. B. bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) erhältlich.

Außer Uran können auch andere α -Strahler wie z. B. Am-241 zum Kalibrieren verwendet werden.

Wegen der geringen Reichweite von α -Strahlen in fester Materie muß bei Massenbelegungen von mehr als etwa $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ die Selbstabsorption der α -Strahlung in der Probenschicht berücksichtigt werden. Hierzu muß die Zählrohrbeute als Funktion der Schichtdicke bekannt sein. Man erhält eine derartige Funktion beispielsweise durch Dotierung steigender Massen eines Ballaststoffes, z. B. Calciumsulfat mit bekannter Uranaktivität (siehe H- α -GESAMT-KLAER-01 der Meßanleitungen und Anhang). Ein Beispiel einer derartigen Kalibrierkurve zeigt Abb. 1. Unterhalb einer Massenbelegung von $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ spielt die Selbstabsorption erfahrungsgemäß nur eine untergeordnete Rolle.



(Großflächendurchflußzähler;
Schalendurchmesser = 200 mm)

Abb. 1: Kalibrierfaktor als Funktion der Massenbelegung

4.3 Messung der Probe

Die Probe wird dreimal je 60 Minuten lang gemessen, wobei die erste Messung (Gasspülung) bei der Auswertung nicht berücksichtigt wird (Arbeitszeit: etwa 3 Stunden).

Die Untergrundzählrate der Meßanordnung muß laufend, mindestens jedoch wöchentlich kontrolliert werden, da Änderungen in Abhängigkeit von Temperatur, Wetterlage, Schalencharge und Zählgaszusammensetzung möglich sind.

5 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Gesamt- α -Aktivitätskonzentration $c_{G\alpha}$ erfolgt nach Gleichung (1):

$$c_{G\alpha} = \frac{(R_b - R_o) \cdot \varphi_f}{V} \quad (1)$$

Hierin bedeuten

- R_b = Bruttozählrate der Probe in s^{-1}
- R_o = Untergrundzählrate in s^{-1}
- V = Probenvolumen in l
- φ_f = Kalibrierfaktor in $Bq \cdot s$

Der Kalibrierfaktor φ_f wird in Abhängigkeit von der Massenbelegung f der Probe bestimmt. Für die Massenbelegung gilt Gleichung (2):

$$f = \frac{m_b - m_T}{F} \quad (2)$$

mit den Symbolen:

m_b = Bruttomasse der Meßschale in g
 m_T = Tara-Masse der Meßschale in g
 F = Schalenfläche in cm^2 .

5.1 Rechenbeispiel

Mit den Zahlenwerten:

m_b = 156,824 g
 m_T = 153,769 g
 F = 314,15 cm^2 (200 mm Durchmesser)

erhält man eine Flächenbelegung f von $9,9 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$. Für diese Flächenbelegung entnimmt man aus der Abb. 1 für den Kalibrierfaktor φ_f :

$$\varphi_f = 3,5 \text{ Bq} \cdot \text{s}.$$

Mit den Werten

V = 0,1 l
 t_m = 3600 s
 R_{b1} = 0,0221 s^{-1}
 R_{b2} = 0,0228 s^{-1}
 R_b = 0,0225 s^{-1}
 R_o = 0,0083 s^{-1}

erhält man für die Aktivitätskonzentration:

$$c_{G\alpha} = 0,5 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Die Methode der Gesamt- α -Bestimmung hat – durch die geringe Reichweite der α -Strahlen in fester Materie bedingt – verschiedene systematische Fehlerquellen. Die wichtigsten sind

- Eine unterschiedliche Nuklidzusammensetzung bei Messung und Kalibrierung: Die verschiedenen α -Energien wirken sich unterschiedlich auf die Selbstabsorption aus. Dieser Effekt spielt bei Massenbelegungen oberhalb von $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ und beim Zählrohrbetrieb mit Fenster eine Rolle.
- Eine unterschiedliche Matrix bei Messung und Kalibrierung: Die Korngrößen sowie Korngrößenverteilung der Matrixbestandteile haben auf die Nachweiswahrscheinlichkeit einen entscheidenden Einfluß. Darüber hinaus spielen Ordnungszahlen und Massendichten eine wesentliche Rolle.

- Die Verteilung der α -Strahler in der Matrix: Es kann ein Einbau in das Kristallgitter der Matrix, mechanische Vermischung oder oberflächliche Belegung der Körner mit dem α -Strahler vorliegen.
- Eine ungleichmäßige Schicht sowie Aktivitätsverteilung auf der Meßschale, die in der Praxis nicht zu vermeiden sind, wirken sich auf die Selbstabsorption aus.

Wegen dieser und weiterer Fehlerursachen ist die beschriebene Methode nur als Screening-Methode geeignet und liefert selbst bei guten Bedingungen Meßergebnisse mit Meßunsicherheiten von etwa $\pm 50\%$. Dies gilt insbesondere bei Schichtdicken, für die der Kalibrierfaktor in Abhängigkeit von der Massenbelegung anzugeben ist.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Berechnung der Nachweisgrenze wird auf das Kapitel IV.5 der Meßanleitungen verwiesen. Für eine Meßzeit des Nulleffektes von $t_0 = 60000$ s (16,7 h) und eine Meßzeit der Probe $t_m = 3600$ s (1 h) ergibt sich mit $k = k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,65$ und den übrigen in Abschnitt 5.1 angegebenen Größen nach Gleichung 2.25 des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen eine Nachweisgrenze für die Konzentration der Gesamt- α -Aktivität von:

$$g_{G\alpha} = 0,06 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

7 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sind analysenreine Chemikalien zu verwenden.

- Calciumsulfat, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Haushalts-Spülmittel
- Salpetersäure, HNO_3 : $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Uranylacetat, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit bekannter Isotopenzusammensetzung

7.2 Geräte

- Low-Level-Großflächenproportionalzähler
- Methan-Argon-Gasgemisch mit niedrigem Untergrund an α -Strahlern
- Zählchalen aus Stahlblech mit niedrigem Untergrund an α -Strahlern
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

Literatur

- (1) Lederer, C. M. and O. S. Shirley (Hrsg.): Table of Isotopes, 7. Edition (1978), John-Wiley & Sons, New York
- (2) Aurand, K. et al.: Die natürliche Strahlenexposition des Menschen, G. Thieme Verlag, Stuttgart (1974)
- (3) Rytz, A.: Catalogue of recommended α -Energy and Intensity values, Atomic Data and Nuclear Data Tables 12 (1973), S. 479–498
- (4) Seelmann-Eggebert, W. u. a.: Nuklidkarte, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1981), S. 13

Weitere Literatur siehe Verfahren H- γ -SPEKT-AWASS-01.

A n h a n g

Kalibrierung des Großflächenzählers für Gesamt- α -Messungen in Abhängigkeit von der Massenbelegung

Etwa 20 mg Uranoxid U_3O_8 natürlicher Isotopenzusammensetzung* werden genau abgewogen (Einwaage m_e), in 1 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 3 ml dest. H_2O in der Wärme mit aufgelegtem Uhrglas gelöst, quantitativ in einem 100-ml-Meßkolben überführt und mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

10 Meßschalen werden gewogen (Masse m_T).

Die 10 Meßschalen werden mit je 20 ml dest. Wasser, 10 ml der Uran-Lösung (Pipette), etwa 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 8 und 10 g Calciumsulfat und 1 Tropfen Spülmittel versetzt. Die Suspensionen werden mit Ammoniak ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) neutralisiert, wenn sie sauer reagieren. Die Suspensionen werden jeweils mittels Glasstab homogenisiert. Anschließend wird im Trockenschrank bei 80 bis 90 °C zur Trockne eingedunstet.

Wichtig

Auf völlig waagrechte Aufstellung der Schalen ist zu achten. Wesentlich ist die Herstellung gleichmäßiger und homogener Schichten, die auf die gesamte Schalenfläche verteilt sein müssen.

Die 10 Meßschalen werden gewogen (m_b).

Für die Massenbelegung f gilt Gleichung (3):

$$f = \frac{m_b - m_T}{F} \quad (3)$$

mit den Symbolen:

m_b = Bruttomasse der Meßschale in g

m_T = Tara-Masse der Meßschale in g

F = Schalenfläche in cm^2 .

Die Schalen werden wie üblich gemessen.

Die Berechnung der Kalibrierfaktoren in Abhängigkeit von der Flächenbelegung f erfolgt nach Gleichung (4):

$$\varphi_f = \frac{a_U \cdot m_a}{(R_b - R_o) \cdot 10} \quad (4)$$

mit R_b = Bruttozählrate der Schale in s^{-1}

R_o = Nulleffektzählrate in s^{-1}

a_U = spezifische Aktivität des U_3O_8 in $\text{Bq} \cdot \text{mg}^{-1}$

m_e = Masse des eingesetzten Urans in mg

* U_3O_8 natürlicher Isotopenzusammensetzung mit zertifizierten Aktivitätsgehalten der Uran-Isotope kann von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig, bezogen werden.

Die spezifische Gesamt- α -Aktivität von Uran natürlicher Isotopenzusammensetzung beträgt $21,43 \text{ Bq} \cdot \text{mg}^{-1} \text{ U}_3\text{O}_8$.

Der Kalibrierfaktor wird abschließend als Funktion der Massenbelegungen graphisch dargestellt.

Rechenbeispiel

1. Berechnung der Flächenbelegung

Mit den Zählwerten:

$$m_b = 103,87 \text{ g}$$

$$m_T = 101,84 \text{ g}$$

$$F = 314 \text{ cm}^2$$

erhält man eine Massenbelegung von $2,03 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

2. Berechnung des Kalibrierfaktors

Mit den Zählwerten:

$$R_o = 0,071 \text{ s}^{-1}$$

$$R_b = 1,856 \text{ s}^{-1}$$

$$a_U = 21,43 \text{ Bq} \cdot \text{mg}^{-1}$$

$$m_e = 2 \text{ mg}$$

erhält man einen Kalibrierfaktor $\varphi_f = 2,4$ bei einer Massenbelegung von $2,03 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.