

**Verfahren zur Bestimmung der
spezifischen Gesamt-Alpha-Aktivität
in Klärschlamm, Flugaschen, Filterschlämmen
und staubförmigen ENORM-Stoffen**

H- α -GESAMT-KLAER-01

Bearbeiter:

Th. Bünger

Leitstelle für Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm,
Reststoffe und Abfälle, Abwasser aus kerntechnischen Anlagen

ISSN 1865-8725

Version Februar 2008

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

Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Gesamt-Alpha-Aktivität in Klärschlamm, Flugaschen, Filter-schlämmen und staubförmigen ENORM-Stoffen

1 Anwendbarkeit

Dieses Verfahren ist für die Bestimmung der spezifischen Gesamt-Alpha-Aktivität von natürlichen und künstlichen Radionukliden in Klärschlämmen und generell in Materialien von staubförmiger Konsistenz im Rahmen der Immissionsüberwachung geeignet. Zu diesen Materialien gehören Rückstände bzw. Reststoffe aus technischen Prozessen, insbesondere Flugaschen und Stäube aus Verbrennungs- oder Verhüttungsprozessen, Filtrerrückspülschlämme aus der Trinkwassergewinnung, Absetzschlämme und Zentrifugenschlämme aus der Aufbereitung von Prozesswässern usw.. Einige dieser Materialien zeigen – verfahrensbedingt – Anreicherungen natürlicher Radionuklide und werden radiologisch unter dem Begriff ENORM-Stoffe zusammengefasst. Unter dem Begriff ENORM-Stoffe werden Stoffe verstanden, die nur natürlich radioaktive Stoffe, jedoch mit erhöhter spezifischer Aktivität, enthalten (engl. Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material).

Mit diesem Verfahren werden spezifische Aktivitäten über $70 \text{ mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$ erfasst. Das Ergebnis liegt frühestens nach zwei bis drei Tagen vor.

2 Probeentnahme

Die allgemeinen Anforderungen an eine repräsentative Probeentnahme und Probeentnahmesysteme gemäß der Norm DIN 38414 Teil 1 (1) sind einzuhalten. In diesem Zusammenhang wird zugleich auf das Verfahren H- γ -SPEKT-KLAER-01 und auf H-VORBEMERK-RESAB-01 verwiesen.

Die Festlegung der Probeentnahmestandorte erfolgt nach der Zielstellung der Untersuchungen. Wiederkehrende Überwachungsmessungen, z. B. im Rahmen der Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen. Die Probeentnahmen erfolgen an den dafür vorgesehenen festen Probeentnahmestellen in den Kläranlagen.

Zur Bestimmung der spezifischen Gesamt-Alpha-Aktivität genügt eine Probenmenge von einigen Gramm Trockenmasse. Zur Sicherstellung ausreichender Repräsentativität der Probe sollten jedoch mindestens Probenmengen von einigen 100 g bis zu einigen kg entnommen werden.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Das zu untersuchende Material wird getrocknet und zu einer staubförmigen Konsistenz vermahlen. Aliquote des zuvor gründlich homogenisierten Probenmaterials werden in Aceton (oder Ethanol) suspendiert, auf eine großflächige Messschale gegeben und vollständig eingetrocknet. Die mit dem Material aufgebrachte Gesamt-Alpha-Aktivität wird in einem Alphamessplatz mit einem Großflächenzählrohr gemessen.

3.2 Probenvorbereitung

Das Probenmaterial, z. B. Klärschlamm, Flugasche, Filterschlamm, wird portionsweise in großen Porzellanschalen im Umluft-Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Menge des dabei aufzuarbeitenden Rohmaterials richtet sich nach dem jeweiligen Wassergehalt; nach dem Trocknen sollte mindestens eine Trockenmasse (TM) von etwa 50 g verbleiben.

Der Trockenrückstand wird nacheinander in Portionen in einer Scheibenmühle und in einer Scheibenschwingmühle gemahlen, bis ein mehlstaubartiges Produkt vorliegt. Die einzelnen Portionen werden vereinigt und durch gründliches Schüttern homogenisiert.

50 mg bis 200 mg des homogenisierten Probenmaterials werden in 50 ml Aceton aufgeschlämmt. Zur Erreichung einer möglichst homogenen und feinen Suspension wird die Mischung etwa 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Vor der Aufbringung auf die Messschale wird der Acetonsuspension bzw. -lösung zur Fixierung eine Spur eines acetonlöslichen Allesklebers hinzugesetzt. Die Trocknung des Präparates erfolgt bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten.

Um eine homogene Schicht des Rückstands in der Messschale zu erhalten, ist auf eine völlig horizontale bzw. plane Unterlage zu achten. Wenn die Flüssigkeit vollständig verdunstet ist, bestimmt man die Masse durch Wägung. Zeigt die Auflage noch Restfeuchte, ist die Messschale gegebenenfalls im Trockenschrank zu trocknen und auf Gewichtskonstanz zu überprüfen. Auch im Hinblick auf eventuell erforderliche Absorptionskorrekturen ist in jedem Fall ein Rückwägen des Präparates zu empfehlen (Arbeitszeit etwa 2 bis 4 Stunden).

Anmerkung

Getrocknete Klärschlämme und sonstige Stäube organischer Herkunft neigen zu elektrostatischer Aufladung, sind daher außerordentlich voluminös und haften an elektrisch nichtleitenden Kunststoffoberflächen, z. B. an den Rändern von Polyethylengefäßen. Zur Feindosierung eignen sich Metalllöffel bzw. Spatel.

Vorbereitung der Messschale

Die Messschale wird durch Auswischen mit einem mit Aceton befeuchteten Wischpapier entfettet. Anschließend wird die Messschale mit einem wasserfesten Filzschreiber gekennzeichnet und ausgewogen. Die Nulleffektzählrate wird in der gleichen Zählapparatur bestimmt, in der später das Präparat gemessen wird. Die Bestimmung der individuellen Nulleffektzählrate der leeren Messschale ist wichtig, weil oftmals selbst bei Schalen der gleichen Charge sehr starke Abweichungen voneinander auftreten.

3.3 Radiochemische Trennung

Bei diesem Verfahren ist eine radiochemische Trennung nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Zur Messung werden Großflächenzählrohre (Durchflussproportionalzählrohre mit oder besser ohne Fenster) mit dem Zählgas Methan-Argon eingesetzt, die durch geeignete Wahl der Hochspannung im Alphaplateau betrieben werden. Derartige Geräte zeichnen sich durch sehr niedrige Nulleffektzählraten aus. In der Praxis können Zählraten von etwa $0,004 \text{ s}^{-1}$ bis $0,01 \text{ s}^{-1}$ erreicht werden.

Anmerkung

Vor Beginn jeder Messung muss zur vollständigen Verdrängung der Luft aus dem Zählrohr mindestens 30 Minuten mit dem Zählgas gespült werden.

4.2 Kalibrierung

Zur Kalibrierung wird auf das Verfahren H- α -GESAMT-TWASS-01 verwiesen.

4.3 Messung der Probe

Zur Messung der Probe und des Nulleffekts ist eine Messdauer von mindestens 60000 Sekunden erforderlich. Es ist zweckmäßig anstelle einer Messung z. B. 10 aufeinander folgende Messungen zu je 6000 s durchzuführen, um eventuelle Veränderungen der Zählrate während der Messung erkennen und Ausreißer eliminieren zu können. Dies kann z. B. anhand eines Grubbs-Tests gemäß der Norm DIN 38402 Teil 42 (2) erfolgen.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die spezifische Gesamt-Alpha-Aktivität a wird nach Gleichung (1) berechnet.

$$a = \frac{\varphi_f \cdot f \cdot R_n}{m_{TM}} \quad (1)$$

mit $R_n = R_b - R_0$

Die relative Standardmessunsicherheit der spezifischen Gesamt-Alpha-Aktivität $s(a) \cdot a^{-1}$ wird nach Gleichung (2) berechnet.

$$\frac{s(a)}{a} = \sqrt{\frac{\frac{R_0}{t_0} + \frac{R_b}{t_m}}{(R_b - R_0)^2} + \left(\frac{s(\varphi_f)}{\varphi_f}\right)^2 + \left(\frac{s(m_{TM})}{m_{TM}}\right)^2} \quad (2)$$

In Gleichung (1) und (2) bedeuten:

- a spezifische Gesamt-Alpha-Aktivität in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- R_n Nettozählrate in s^{-1} ;
- R_b Bruttozählrate in s^{-1} ;
- R_0 Nulleffektzählrate in s^{-1} ;
- t_m Messdauer der Probe in s;
- t_0 Messdauer der Nulleffektmessung in s;
- f Selbstabsorptionskoeffizient $f = 1$,
für Massenbelegungen kleiner als $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$;
- φ_f Kalibrierfaktor in $\text{Bq} \cdot \text{s}$;
- m_{TM} aufgebrauchte Probenmasse in kg TM;
- $s(\varphi_f)$ Standardmessunsicherheit des Kalibrierfaktors in $\text{Bq} \cdot \text{s}$;
- $s(m_{TM})$ Standardmessunsicherheit der Probenmasse in kg TM.

5.2 Rechenbeispiel

Nachfolgend wird ein Rechenbeispiel für die Bestimmung der spezifischen Gesamt-Alpha-Aktivität und für die Berechnung der relativen Standardmessunsicherheit aufgeführt.

Bei der Durchführung der Messung ergeben sich folgende Daten:

- $R_b = 1,80 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$;
- $R_0 = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$;
- $t_m = 60000 \text{ s}$;
- $t_0 = 60000 \text{ s}$;
- $f = 1,0$;
- $\varphi_f = 2,503 \text{ Bq} \cdot \text{s}$;
- $s(\varphi_f) = 0,0325 \text{ Bq} \cdot \text{s}$;
- $m_{TM} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ kg}$;
- $s(m_{TM}) = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$.

Die spezifische Gesamt-Alpha-Aktivität a beträgt nach Gleichung (1):

$$a = \frac{2,503 \cdot 1,0 \cdot (1,80 \cdot 10^{-2} - 1,01 \cdot 10^{-2})}{1,0 \cdot 10^{-4}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 198 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Mit den obigen Werten beträgt nach Gleichung (2) die relative Standardmessunsicherheit der spezifischen Gesamt-Alpha-Aktivität:

$$\frac{s(a)}{a} = \sqrt{\frac{\frac{1,01 \cdot 10^{-2}}{60000} + \frac{1,80 \cdot 10^{-2}}{60000}}{(1,80 \cdot 10^{-2} - 1,01 \cdot 10^{-2})^2} + \left(\frac{0,0325}{2,503}\right)^2 + \left(\frac{2,0 \cdot 10^{-6}}{1,0 \cdot 10^{-4}}\right)^2} = 8,98 \cdot 10^{-2}$$

Damit beträgt die spezifische Gesamt-Alpha-Aktivität:

$$a = (198 \pm 18) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die kombinierte Messunsicherheit der spezifischen Gesamt-Alpha-Aktivität wird sowohl von der Messunsicherheit, die durch die Zählstatistik bedingt ist, als auch von den Unsicherheiten bei der Kalibrierung und der Ermittlung des Probenvolumens bestimmt. In der Praxis muss darüber hinaus mit systematischen Unsicherheitsbeiträgen z. B. in Folge der Aliquotierung sowie durch eventuelle Verluste bei der Aufbereitung gerechnet werden. Berücksichtigt man darüber hinaus noch Inhomogenitäten bei der Probeentnahme, ist daher mindestens eine Unsicherheit von ca. 20 % bis 30 % anzusetzen.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

6.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Nachweisgrenze wird gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen für hinreichend große Impulszahlen des Nulleffektes nach Gleichung (3) berechnet:

$$g = \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{m_{TM}} \cdot f \cdot \varphi_f \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right)} \quad (3)$$

Neben den bereits definierten Symbolen bedeuten:

g Nachweisgrenze der spezifischen Gesamt-Alpha-Aktivität in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 $k_{1-\alpha}$, $k_{1-\beta}$ Quantile der Standardnormalverteilung zur Berücksichtigung der Fehler 1. und 2. Art.

6.2 Rechenbeispiel

Der Wert der Nachweisgrenze der spezifischen Gesamt-Alpha-Aktivität beträgt für das obige Beispiel mit den Quantilwerten $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$:

$$g = \frac{(3 + 1,645)}{1,0 \cdot 10^{-4}} \cdot 1,0 \cdot 2,503 \cdot \sqrt{1,01 \cdot 10^{-2} \left(\frac{1}{60000} + \frac{1}{60000}\right)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} = 67 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Geräte und Chemikalien

7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sind analysenreine Chemikalien zu verwenden

- Salpetersäure, HNO_3 ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$);
- Ammoniak-Lösung $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$);
- pH-Messstäbchen;
- Haushalts-Spülmittel;
- Alleskleber (z. B. UHU®);
- Aceton;
- Calciumsulfat, $\text{Ca}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$;
- Uranylacetat, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit bekannter Isotopenzusammensetzung;
- Siliconpaste (für Schlifflinien);
- Methan-Argon Gasmischung 90:10 (P10) mit niedriger Nulleffektzählrate bezüglich Alphastrahlern.

7.2 Geräte

- Übliche Grundausstattung eines radiochemischen Labors zur Bestimmung der Umweltradioaktivität, insbesondere Heizplatten mit Magnetrührer, Sandbad und Trockenschrank;
- Labormühlen (z. B. Scheibenmühle und Scheibenschwingmühle);
- Ultraschallbad;
- Zählchalen aus Weißblech (z. B. Durchmesser 20 cm) mit sehr niedriger Nulleffektzählrate bezüglich Alphastrahlern;
- Messplatz für die Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität großflächiger Präparate mit einem Großflächenzählrohr (Durchflussproportionalzählrohr, vorzugsweise ohne Fenster) und einem Rechner zur Auswertung.

Literatur

- (1) Norm DIN 38414 Teil 1 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S); Probenahme von Schlämmen. 1986-11
- (2) Norm DIN 38402 Teil 42 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Ringversuche zur Verfahrensvalidierung, Auswertung. 2005-09