

Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration in Trinkwasser und Grundwasser

H- β -GESAMT-TWASS-01

Bearbeiter:

Th. Bünger

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

ISSN 1865-8725

Version April 2008

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

Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration in Trinkwasser und Grundwasser

1 Anwendbarkeit

Dieses Verfahren ist zur Bestimmung der Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration von natürlichen und künstlichen Radionukliden in Trink- und Grundwässern geeignet. Das Verfahren kann deshalb für Untersuchungen im Rahmen der Immissionsüberwachung gemäß der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) (1) sowie zur Überwachung radioaktiver Parameter gemäß § 7 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) (2) eingesetzt werden. Sinngemäß können andere Wässer, wie z. B. Quell- und Mineralwässer mit geringen Salzgehalten (einschließlich) Flaschenwässer, untersucht werden. Bei diesem Verfahren werden Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentrationen von mehr als 100 mBq·l⁻¹ erfasst.

2 Probeentnahme

Die allgemeinen Anforderungen an eine repräsentative Probeentnahme und Probeentnahmesysteme gemäß DIN 38402 Teil 13 und Teil 14 (3, 4) sind einzuhalten. In diesem Zusammenhang wird zugleich auf H-VORBEMERK-TWASS-01 und das Verfahren H- γ -SPEKT-TWASS-01 verwiesen.

Die Festlegung der Probeentnahmestandorte erfolgt nach der Zielstellung der Untersuchungen. Wiederkehrende Überwachungsmessungen, z. B. im Rahmen der Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen oder gemäß TrinkwV 2001, erfolgen im Allgemeinen an den dafür vorgesehenen festen Probeentnahmestellen in den Wasserversorgungseinrichtungen. Probeentnahmen für Screening-Messungen an Trinkwässern z. B. in Versorgungsnetzen, bei denen eine Überschreitung bestimmter Richtwerte (z. B. gem. TrinkwV 2001: Gesamtrichtdosis 0,1 mSv) zu besorgen ist, können gegebenenfalls bei Endverbrauchern erfolgen.

Im Normalfall genügt ein Probenvolumen von 1 l. Zur Aufbewahrung und zum Transport eignen sich Probenflaschen aus Polyethylen oder Glas, wie sie üblicherweise in der Wasseranalytik eingesetzt werden. Zur Konservierung sind die Proben mit einigen Tropfen Salpetersäure (14 mol·l⁻¹) anzusäuern.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Die zu untersuchende Wasserprobe wird auf ein geringes Volumen eingeeengt, auf ein Messschälchen gegeben und vollständig eingetrocknet. Die Messung der

Gesamt-Beta-Aktivität erfolgt in einem geeigneten Low-Level-Beta-Messplatz (z. B. Antikoinzidenz-Proportionalzähler).

3.2 Probenvorbereitung

Je nach Art des Wassers und der zu erwartenden Aktivitätskonzentration werden Aliquote der Probe von ca. 100 ml bis 500 ml in ein Becherglas gegeben, mit Ammoniak-Lösung ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert von 6,5 bis 7 (Prüfung mit pH-Messstäbchen) eingestellt und auf einer Heizplatte oder auf dem Sandbad auf 2 ml bis maximal 5 ml eingengt. Werden sehr kleine Volumina bis etwa 100 ml aufgearbeitet, eignen sich auch Becher oder Schalen aus Polytetrafluorethylen. In diesem Fall erfolgt die Einengung zweckmäßigerweise im Trockenschrank. Der Zeitaufwand für diese Schritte beträgt etwa 2 Stunden bis 4 Stunden.

Nach dem Abkühlen wird zur Reduzierung der Oberflächenspannung ein Tropfen einer stark verdünnten Geschirrspülmittellösung zugesetzt. Die Lösung oder Suspension wird mit Hilfe eines Gummiwischers quantitativ in ein vorbereitetes Messschälchen überführt; gegebenenfalls wird das Becherglas mehrmals mit wenig destilliertem Wasser ausgespült. Der Boden der Messschale muss gleichmäßig mit der Probensuspension bedeckt sein.

Der Schaleninhalt wird mit einer Infrarot-Lampe oder im Trockenschrank bei maximal $105 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Trockene eingengt. Dieser Vorgang darf nicht zu schnell erfolgen. Um eine homogene Schichtdicke im Messschälchen zu erhalten, ist auf eine völlig plane und horizontale Unterlage zu achten. Zudem ist der Rand der Messschale mit einem dünnen wasserabweisenden Silikonfilm zu versehen, um zu vermeiden, dass sich am Rand dickere Krusten abscheiden oder die Lösung infolge zu geringer Oberflächenspannung über den Rand steigt.

Wenn die Flüssigkeit vollständig verdunstet ist, lässt man das Schälchen auf Zimmertemperatur abkühlen und bestimmt die Masse durch Wägung. Der Zeitaufwand für diese Schritte beträgt etwa 1 Stunde bis 2 Stunden.

Anmerkung

Die auf das Messschälchen gebrachte Probensuspension muss neutral sein, damit die Messschälchen, insbesondere solche aus Aluminium, nicht korrodieren. Zugleich ist damit das Zählrohrfenster vor der korrosiven Wirkung flüchtiger Säuren oder Basen (z. B. Chlorwasserstoff, nitrose Gase, Ammoniak) geschützt.

Vorbereitung der Messschälchen

Das Messschälchen wird durch Auswischen mit einem mit Aceton befeuchteten Wischpapier oder durch Spülen mit einer wässrigen Lösung eines Geschirrspülmittels, Abspülen mit destilliertem Wasser und sofortiges Trocknen im Trockenschrank entfettet.

Anschließend wird das Schälchen mit einem wasserfesten Filzschreiber gekennzeichnet, der Rand vorsichtig mit Siliconpaste behandelt und das Schälchen ausgewogen. Die Nulleffektzählrate wird in der gleichen Zählapparatur bestimmt, in der später das Präparat gemessen wird. Die Bestimmung der individuellen Nulleffektzählrate des leeren Schälchens ist wichtig, weil selbst bei Schälchen der gleichen Charge sehr starke Schwankungen auftreten können.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Zur Messung werden gut abgeschirmte Durchfluss-Proportionalzählrohre mit Fenster mit dem Zählgas Argon-Methan mit Schirmzählrohr in Antikoinzidenzschaltung verwendet. Derartige Geräte zeichnen sich durch sehr niedrige Nulleffektzählraten von etwa $0,02 \text{ s}^{-1}$ aus.

4.2 Kalibrierung

Für die Kalibrierung wird ein geeigneter Standard, beispielsweise K-40 in Kaliumchlorid, eingesetzt. Einer Masse von einem Gramm Kalium entspricht eine K-40-Aktivität von 30,92 Bq (siehe Kapitel IV.6.4 dieser Messanleitungen). Außer K-40 können auch andere Betastrahler in Form zertifizierter Aktivitätsnormale, z. B. Sr-90 mit Y-90 im radioaktiven Gleichgewicht oder Pb-210, zum Kalibrieren verwendet werden. Die Energieverteilung der zur Kalibrierung eingesetzten Betastrahler sollte derjenigen der zu bestimmenden Radionuklide nahe kommen.

Die Größe und die Form der Kalibrierpräparate sollten weitestgehend mit denen der Messpräparate übereinstimmen. Dies gilt auch für den Abstand von Kalibrier- und Messpräparat zum Detektor. Bei der Kalibrierung mit Kaliumchlorid muss bei Massenbelegungen bis etwa $15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ die Selbstabsorption der Betastrahlung nicht berücksichtigt werden. Bei höheren Massenbelegungen muss die Zählraumbelegung als Funktion der Flächenbelegung empirisch bestimmt werden. Kalibrierpräparate mit höheren Massenbelegungen erhält man beispielsweise durch Zugabe einer bekannten Aktivität eines geeigneten Betastrahlers zu steigenden Massen eines Ballaststoffes, z. B. Calciumsulfat oder Kieselgel.

Anmerkung

Sowohl bei der Kalibrierung als auch bei der Messung spielt neben der Massenbelegung der Schale auch die Homogenität und die Teilchengrößenverteilung eine Rolle.

Die Messdauer zur Bestimmung des Kalibrierfaktors und der Nulleffektzählrate sollte mindestens in der Größenordnung von 3600 Sekunden liegen. Die Bestimmung des Kalibrierfaktors sollte anhand mehrerer Proben erfolgen. Die Kalibrierung ist zur Überwachung der Gerätefunktion regelmäßig zu wiederholen.

Unter der Voraussetzung, dass die Selbstabsorption im Kalibrierpräparat gering ist, wird der Kalibrierfaktor nach Gleichung (1) berechnet.

$$\varphi_f = \frac{A_K}{R_{bK} - R_0} \quad (1)$$

Die relative Standardmessunsicherheit des Kalibrierfaktors wird nach Gleichung (2) berechnet.

$$\frac{s(\varphi_f)}{\varphi_f} = \sqrt{\frac{\frac{R_{bK} + R_0}{t_{mK} + t_0}}{(R_{bK} - R_0)^2} + \left(\frac{s(A_K)}{A_K}\right)^2} \quad (2)$$

In den Gleichungen (1) und (2) bedeuten:

φ_f Kalibrierfaktor in Bq·s;

R_{bk} Bruttozählrate des Kalibrierpräparates in s^{-1} ;

R_0 Nulleffektzählrate in s^{-1} ;

A_K Aktivität des Kalibrierpräparates in Bq;

t_{mK} Messdauer des Kalibrierpräparates in s;

t_0 Messdauer der Nulleffektmessung in s;

$s(\varphi_f)$ Standardmessunsicherheit des Kalibrierfaktors in Bq;

$s(A_K)$ Standardmessunsicherheit der Aktivität des Kalibrierpräparates in Bq.

4.3 Messung

Zur Messung der Aktivität und der Nulleffektzählrate ist eine Messdauer von mindestens 5000 Sekunden anzustreben. Es ist zweckmäßig anstelle einer Messung z. B. 5 aufeinander folgende Messungen von jeweils 1000 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 DIN 38402 Teil 42 (5) erfolgen.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration c wird nach Gleichung (3) berechnet.

$$c = \frac{\varphi_f \cdot f \cdot R_n}{V} \quad (3)$$

mit $R_n = R_b - R_0$

Die relative Standardmessunsicherheit der Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration $s(c) \cdot c^{-1}$ wird nach Gleichung (4) berechnet.

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\frac{\frac{R_0}{t_0} + \frac{R_b}{t_m}}{(R_b - R_0)^2} + \left(\frac{s(\varphi_f)}{\varphi_f}\right)^2 + \left(\frac{s(V)}{V}\right)^2} \quad (4)$$

In Gleichung (3) und (4) bedeuten:

c Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration in $Bq \cdot l^{-1}$;

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 $2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$;
 φ_f Kalibrierfaktor in $\text{Bq}\cdot\text{s}$;
 $s(\varphi_f)$ Standardmessunsicherheit der Nachweiswahrscheinlichkeit in $\text{Bq}\cdot\text{s}$;
 V Probenvolumen in l;
 $s(V)$ Standardmessunsicherheit des Probenvolumens in l.

5.2 Rechenbeispiel

Nachfolgend wird je ein Rechenbeispiel für die Kalibrierung, die Bestimmung der Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration und für die Berechnung der relativen Standardmessunsicherheit aufgeführt.

5.2.1 Kalibrierung

Nach einer gemäß Abschnitt 4.3 erfolgten Kalibrierung liegen folgende Daten vor:

- $R_{\text{bk}} = 2,297 \text{ s}^{-1}$;
 $R_0 = 4,68 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;
 $A_K = 6,488 \text{ Bq}$ (entspricht 400 mg Kaliumchlorid);
 $t_{\text{mk}} = 3600 \text{ s}$;
 $t_0 = 3600 \text{ s}$;
 $s(A_K) = 0,03 \text{ Bq}$.

Mit diesen Größen ergeben sich für den Kalibrierfaktor und seine relative Standardmessunsicherheit entsprechend den Gleichungen (1) und (2) die folgenden Werte:

$$\varphi_f = \frac{6,488}{2,297 - 4,68 \cdot 10^{-3}} \text{ Bq} \cdot \text{s} = 2,83 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\frac{s(\varphi_f)}{\varphi_f} = \sqrt{\frac{\frac{2,297}{3600} + \frac{4,68 \cdot 10^{-3}}{3600}}{(2,297 - 4,68 \cdot 10^{-3})^2} + \left(\frac{0,03}{6,488}\right)^2} = 0,012$$

5.2.2 Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration

Bei der Durchführung der Messung wurden folgende Daten ermittelt:

- $R_b = 1,87 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$;
 $R_0 = 4,52 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;
 $t_m = 5000 \text{ s}$;
 $t_0 = 5000 \text{ s}$;
 $f = 1,0$;
 $\varphi_f = 2,83 \text{ Bq}\cdot\text{s}$;
 $s(\varphi_f) = 0,034 \text{ Bq}\cdot\text{s}$;
 $V = 0,07 \text{ l}$;
 $s(V) = 0,001 \text{ l}$.

Die Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration c beträgt nach Gleichung (3):

$$c = \frac{2,83 \cdot 1,0 \cdot (1,87 \cdot 10^{-2} - 4,52 \cdot 10^{-3})}{0,07} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,57 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit den obigen Werten beträgt nach Gleichung (4) die relative Standardmessunsicherheit der Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration:

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\frac{\frac{4,52 \cdot 10^{-3}}{5000} + \frac{1,87 \cdot 10^{-2}}{5000}}{(1,87 \cdot 10^{-2} - 4,52 \cdot 10^{-3})^2} + \left(\frac{0,034}{2,83}\right)^2 + \left(\frac{0,001}{0,07}\right)^2} = 0,15$$

Damit beträgt die Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration:

$$c = (570 \pm 86) \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die Standardmessunsicherheit bei der Bestimmung der Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration wird sowohl vom zählstatistischen Beitrag bei der Aktivitätsmessung als auch von der Standardmessunsicherheit des Kalibrierfaktors und des Probenvolumens bestimmt. Einen weiteren Beitrag zur Standardmessunsicherheit liefern Verluste bei der Aufbereitung sowie inhomogene Massenverteilungen im Messpräparat. Es ist daher eine Gesamtmessunsicherheit von mindestens 20 % bis 30 % anzusetzen. In der Praxis muss darüber hinaus mit einem Unsicherheitsbeitrag durch nicht-repräsentative Probeentnahme gerechnet werden.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

6.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Nachweisgrenze der Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration wird gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen für hinreichend große Impulsanzahlen des Nulleffektes nach Gleichung (5) berechnet:

$$g = \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{V} \cdot f \cdot \varphi_f \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m}\right)} \quad (5)$$

Neben den bereits definierten Größen bedeuten:

g Nachweisgrenze der Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1*}$;
 $k_{1-\alpha}$, $k_{1-\beta}$ Quantile der Standardnormalverteilung für die Fehler 1. und 2. Art.

6.2 Rechenbeispiel

Der Wert der Nachweisgrenze der Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration beträgt für das obige Beispiel mit den folgenden Quantilwerten:

$$k_{1-\alpha} = 3 \text{ und } k_{1-\beta} = 1,645$$

$$g = \frac{(3 + 1,645)}{0,07} \cdot 1,0 \cdot 2,83 \cdot \sqrt{4,52 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{1}{5000} + \frac{1}{5000} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 0,25 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

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;
- Geschirrspülmittel, stark verdünnte Lösung;
- Aceton;
- Calciumsulfat, $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- Kaliumchlorid, KCl ;
- Siliconpaste (für Schliffe);
- Argon-Methan-Gasgemisch 90:10 (P10) mit niedriger Nulleffektzählrate.

7.2 Geräte

- Übliche Grundausstattung eines radiochemischen Labors zur Bestimmung von geringen Aktivitätskonzentrationen in der Umwelt, insbesondere Heizplatten mit Magnetrührer, Sandbad und Trockenschrank;
- Polytetrafluorethylenschalen („PTFE“, „Teflon[®]“);
- Zählschälchen aus V2A-Stahl oder Aluminium (z. B. Durchmesser 6,0 cm) mit sehr niedriger Nulleffektzählrate;
- Messplatz (Einzelmessplatz oder Mehrfachmessplatz) für die Bestimmung der Beta-Aktivität mit Durchfluss-Proportionalzählrohr, Schirmzählrohr in Antikoinzidenzschaltung, Bleiabschirmung und Auswerteeinheit/Rechner.

Literatur

- (1) Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI), GMBI. 57, Nr. 14-17, S.253. 2006
- (2) Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001), BGBl. 2001, Teil I, S. 959
- (3) Norm DIN 38402 Teil 13 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Probenahme aus Grundwasserleitern. 1985-12
- (4) Norm DIN 38402 Teil 14 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser. 1986-03
- (5) Norm DIN 38402 Teil 42 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Ringversuche zur Verfahrensvalidierung, Auswertung. 2005-09