

Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff-14 im Abwasser

H-C-14-AWASS-01

Bearbeiter:

M. Beyermann

Th. Bünger

I. Gans

D. Obrikat

H. Rühle

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

ISSN 1865-8725

Version September 1992

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

7 Verfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff-14 im Abwasser

1 Anwendbarkeit

Die Methode dient zur Bestimmung von C-14 in Abwässern, wie sie in kerntechnischen Anlagen, in nuklearmedizinischen Abteilungen von Kliniken oder in Forschungsinstituten usw. anfallen. In der hier beschriebenen Meßanleitung wird der Gesamtgehalt an C-14 unabhängig von der chemischen Bindungsform bestimmt.

2 Probeentnahme

Die Probe muß für das zu untersuchende Wasser repräsentativ sein, insbesondere sind im Abwasser enthaltene Feststoffe mengenproportional mitzuerfassen. Einzelheiten zur Probeentnahme sind der Vorschrift H- γ -SPEKT-AWASS-01 zu entnehmen. Im Gegensatz zu dem in dieser Vorschrift geforderten Säurezusatz ist wegen der Flüchtigkeit des Kohlendioxid und seiner relativ geringen Wasserlöslichkeit der Wasserprobe unmittelbar nach der Probeentnahme Natronlauge ($4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zur alkalischen Reaktion, mindestens jedoch 1 ml zuzufügen. Die derart stabilisierten Proben können in verschlossenen Polyethylenflaschen bis zur Verarbeitung gelagert werden. Zur C-14-Bestimmung reicht im allgemeinen ein Volumen von 0,5 bis 2 l Probenwasser.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Die Wasserprobe wird mit Carbonationen und gegebenenfalls mit Rückhalteträgern für abzutrennende Radionuklide, z. B. Phosphor- oder Schwefelisotope geträgert. Durch Ansäuern wird Kohlendioxid freigesetzt, mittels Gasstrom angetrieben und in Natronlauge absorbiert. Eine quantitative Absorption des Kohlendioxids wird durch Verwendung einer Kreislaufapparatur erreicht (siehe Abb. 2). Organisch gebundener Kohlenstoff wird nötigenfalls vorher durch erschöpfende Oxidation mit Kaliumpermanganat in Kohlendioxid überführt.

Das in Natronlauge sorbierte Kohlendioxid wird als Calciumcarbonat ausgefällt, mit Rohrzuckerlösung von mitgefälltem Calciumhydroxid befreit, gewaschen, getrocknet und mit Szintillator unter Zusatz von hochdisperssem Siliziumdioxid in Gelform überführt. Calciumcarbonat als Meßpräparat besitzt gegenüber dem meist verwendeten Bariumcarbonat die Vorteile der höheren Zählausbeute sowie des höheren Kohlenstoffgehaltes. Beide Eigenschaften verbessern die Empfindlichkeit des Verfahrens. Die Messung der β -Strahlung des C-14 erfolgt im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer. Die chemische Ausbeute des Verfahrens wird zu 100 % angenommen.

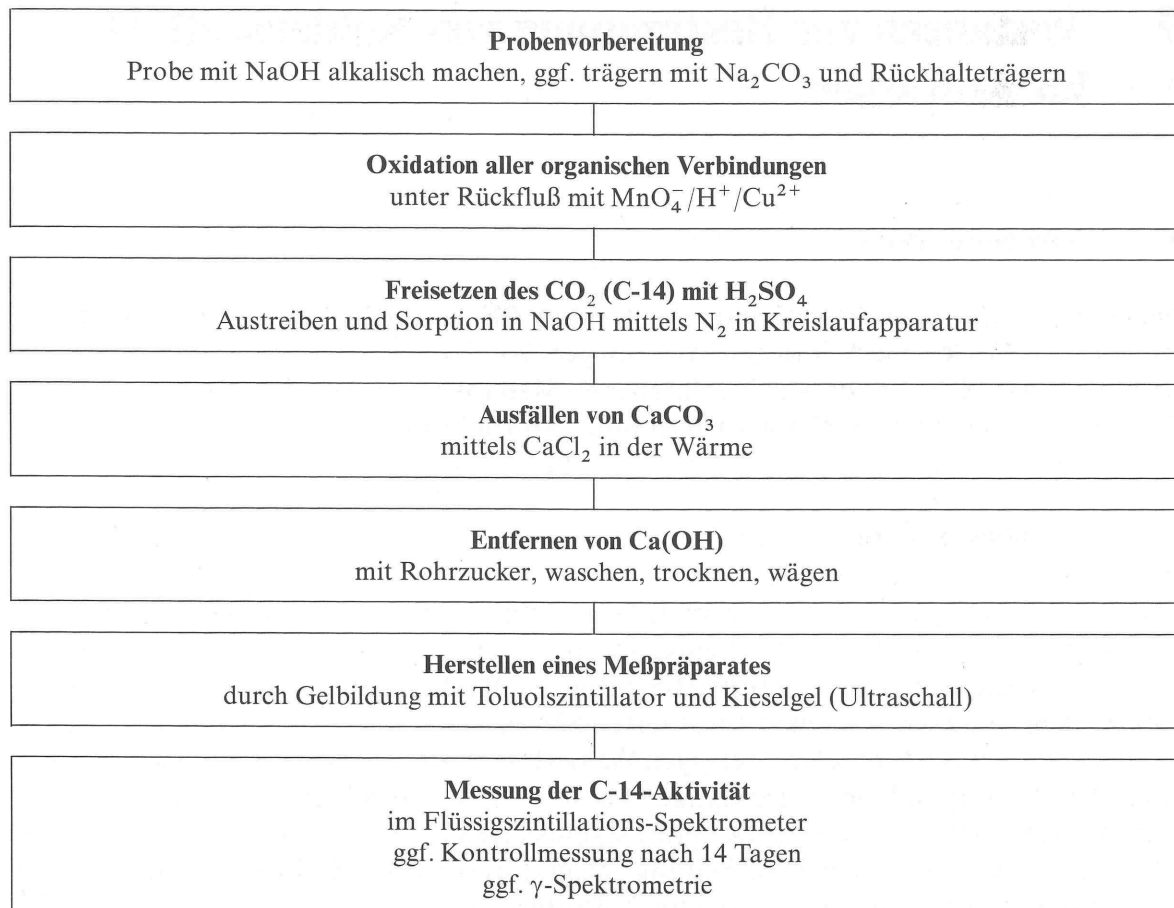


Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von C-14 im Abwasser

3.2 Probenvorbereitung

Die anzuwendenden Methoden zur Isolierung von Kohlendioxid (C-14) richten sich danach, ob nichtflüchtige organische Verbindungen im Probenwasser enthalten sind oder nicht. Sind nichtflüchtige organische Verbindungen im Abwasser vorhanden, wird zur Bestimmung von C-14 nach Abschnitt 3.3.2 verfahren. Ist das nicht der Fall, kann nach Abschnitt 3.3.1 verfahren werden.

Das Probenwasser wird in einer Polyethylenflasche hinreichenden Volumens rasch mit 10 ml permanganathaltigen Natriumcarbonat-Trägerlösung (siehe Abschnitt 7.1.2) versetzt, sofort verschlossen und etwa 30 Minuten stehengelassen. Die Lösung muß violett gefärbt bleiben. Ist das nicht der Fall, werden noch etwa 2 g festes Kaliumpermanganat zugegeben und geschüttelt. Der Zusatz von Natriumcarbonat-Trägerlösung kann entfallen, wenn der Gehalt der Probe an Carbonat oder organisch gebundenem Kohlenstoff einige Gramm überschreitet. In diesem Fall erfolgt nur der Permanganatzusatz.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Bestimmung von anorganischem und flüchtigem organischen C-14

Zur Abtrennung des C-14 aus dem Probenwasser wird die in Abb.2 schematisch dargestellte Apparatur benutzt. Mittels eines Tropftrichters wird die Probe mit einem Überschuß an Schwefelsäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zur sauren Reaktion versetzt. Das dadurch frei-

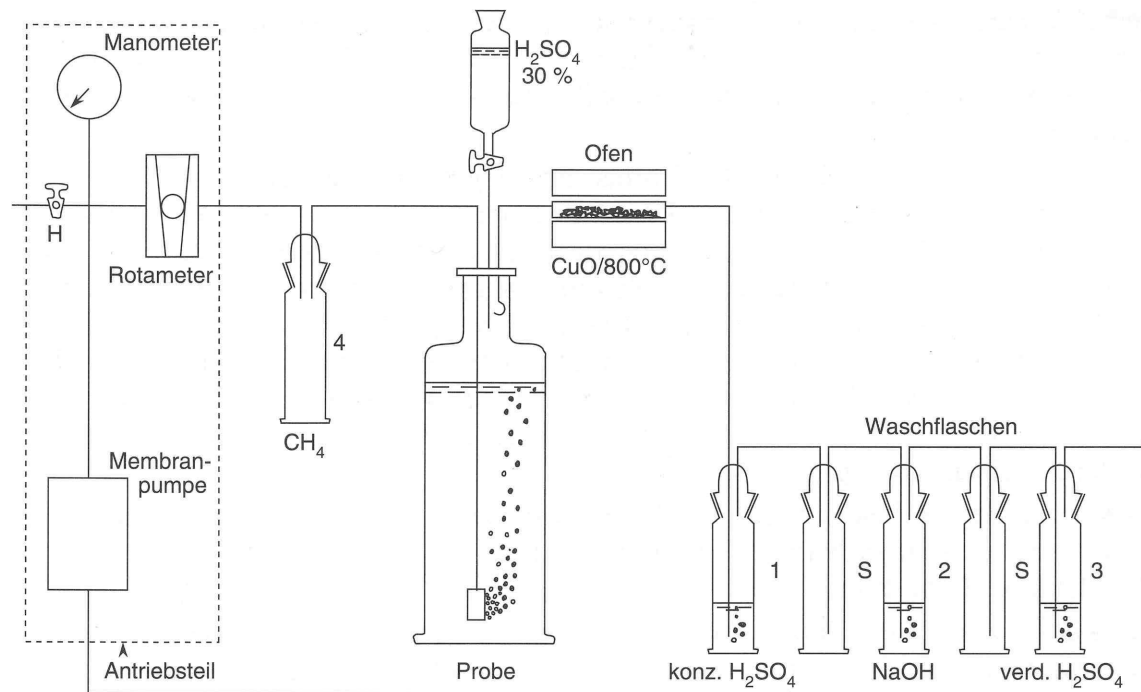


Abb. 3: Apparatur zur Extraktion von CO₂

gesetzte Kohlendioxid wird mittels Luft aus der Probe ausgetrieben. Die Luft wird mit einer Luftpumpe durch eine Fritte in das Probenwasser eingeblasen. Die kohlendioxidhaltige Luft wird durch ein mit Kupferoxid gefülltes Quarzrohr bei 800 °C geführt. Dort werden flüchtige organische Verbindungen zu Kohlendioxid verbrannt.

Das kohlendioxidhaltige Gas perlt danach durch eine mit Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gefüllte Waschflasche (1), wo es getrocknet wird. Die Bindung des Kohlendioxid erfolgt in einer mit Sorptionslösung (carbonatfreie Natronlauge ($4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), siehe Abschnitt 7.1.1) gefüllten Waschflasche (2). Eine mit Schwefelsäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gefüllte, nachgeschaltete Waschflasche (3) verhindert einen Verlust an Kohlendioxid durch versprühte Natronlauge-Tröpfchen.

Mit Hilfe einer Waschflasche (4), die vor Beginn der CO₂-Abtrennung mit Methan gefüllt wird, ist es möglich, flüchtige C-14-haltige organische Verbindungen zu trägern. Die mit S bezeichneten Flaschen haben die Funktion von Sicherheitswaschflaschen.

Anmerkung 1

Bei Anwendung der Methan-Trägerung erhöht sich die CO₂-Blindmasse. 100 ml Methan ergeben unter Normalbedingungen etwa 0,071 g CO₂.

Anmerkung 2

Wenn die Waschflasche (1) mit der Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) durch Aufnahme von Wasser zu etwa $\frac{2}{3}$ gefüllt ist, muß die Säure gewechselt werden. Nach etwa 30 Bestimmungen sollte die Kupferoxidfüllung des Ofens erneuert werden.

3.3.2 Bestimmung des C-14-Gesamtgehaltes

Bei diesem Verfahren wird die Summe aus anorganisch und organisch gebundenem C-14 ermittelt. Die hierfür benutzte Apparatur entspricht der in Abb. 2 gezeigten, es fehlen lediglich der Verbrennungsofen sowie die Waschflasche (1) mit der Schwefelsäure. Anstelle der Probenflasche mit Aufsatz befindet sich hier in einem elektrischen Heizbad ein

Dreihalskolben hinreichenden Volumens mit bis zum Boden reichenden, weiten Einleitungsrohr, Tropfrichter (mit Druckausgleich) und Rückflußkühler mit aufgesetztem Gasableitungsrohr. Die Methanwaschflasche (4) dient hier als Sicherheitswaschflasche.

Die alkalische Probelösung wird im Kolben mit 20 g Kaliumpermanganat, 1 g Kupfersulfat (als Oxidationskatalysator und Rückhalteträger für S-35) sowie 2 g Cab-O-Sil (zur Bindung wasserunlöslicher suspendierter Stoffe und Herstellung eines guten Oberflächenkontaktes mit dem Oxidationsmittel) versetzt. Die Lösung wird in der zusammengesetzten Apparatur unter Umpumpen von Luft *bei geöffnetem Hahn H* zum Sieden erhitzt. Wenn die Lösung siedet, wird Hahn H geschlossen und durch den Tropfrichter 30 ml Phosphorsäure ($15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in mehreren kleinen Portionen zugesetzt. Der Druck in der Apparatur steigt durch freigesetztes Kohlendioxid zunächst an, fällt nach einiger Zeit durch dessen Absorption jedoch wieder.

Das Kochen der Probelösung am Rückfluß wird nun mindestens 20 Stunden aufrechterhalten, am besten über Nacht. Dabei werden sämtliche organischen Stoffe zerstört und in Kohlendioxid überführt.

Gegen Ende werden durch den Tropfrichter nach Spülen mit dest. Wasser im Abstand von etwa einer Stunde je 5 ml Natriumcarbonat ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugesetzt und nach der zweiten Zugabe noch etwa eine Stunde extrahiert.

3.4 Fällung des Calciumcarbonats

3.4.1 Zweckmäßigerweise werden mehrere Proben gleichzeitig weiterverarbeitet. Die Natronlaugelösungen mit dem sorbierten Kohlendioxid werden aus den Waschflaschen quantitativ in Bechergläser überführt, mit dest. Wasser auf ca. 200 ml aufgefüllt und mit aufgelegten Uhrgläsern unter Rühren zum leichten Sieden erhitzt. Es werden jeweils 20 ml Calciumchloridlösung ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugefügt, noch etwa 10 Minuten gerührt und anschließend in der Wärme eine Stunde stehengelassen. Das anfangs gelatinöse Calciumcarbonat ist kristallin geworden und hat sich abgesetzt.

3.4.2 Die Überstände werden vorsichtig dekantiert, die Niederschläge quantitativ in tarierte Zentrifugengläser überführt und 5 Minuten zentrifugiert (ca. 3000 Umdrehungen pro Minute). Die Überstände werden verworfen, die Niederschläge zweimal unter intensivem Aufrühren mittels Glasstab mit heißem dest. Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Die Waschwässer werden verworfen.

Anmerkung

Das letzte Waschwasser darf nicht alkalisch reagieren.

3.4.3 Die Proben werden zweimal mit frisch angesetzter heißer Rohrzuckerlösung ($0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgerührt und zentrifugiert. Die Zentrifugate werden verworfen. Rohrzucker löst unter Komplexbildung mitgefälltes Calciumhydroxid, nicht jedoch Calciumcarbonat. Zur Entfernung des Zuckers wird 3mal mit heißem dest. Wasser gewaschen, wie oben beschrieben.

Anmerkung 1

Arbeitsschritt 3.4.3 muß in einem Zuge ohne zeitliche Unterbrechung erfolgen, da sich die Zuckerlösung sonst unter Bildung gefärbter Produkte zersetzt. Gleiches erfolgt bei alkalischer Reaktion oder bei unzureichender Entfernung des Zuckers beim nachfolgenden Trocknen.

Anmerkung 2

Das Calciumcarbonat-Präparat muß am Ende mit einem Glasstab leicht aufzuwirbeln sein und darf nicht kleben.

3.4.4 Die Zentrifugengläser werden etwa 4 Stunden bei 105 °C getrocknet und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur zur Bestimmung des aliquoten Anteils, der zur Messung gelangt, gewogen.

3.5 Herstellung des Meßpräparates

Die Calciumcarbonat-Niederschläge werden im Achatmörser fein zerrieben. Es werden je etwa 1 g in Glasfläschchen für die Szintillationsmessung genau eingewogen. Es wird mit Szintillatorlösung aufgefüllt und gut geschüttelt. Anschließend werden die Proben 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt, wobei die Deckel zur Entgasung der Proben zu lockern sind. Die wieder verschlossenen Proben werden durch Aufschlagen auf die Handfläche und gleichzeitigem Verdrehen um die Längsachse kräftig geschüttelt und von Schlieren und Blasen befreit.

Nicht homogen erscheinende Proben müssen erneut im Ultraschallbad behandelt werden. In der Regel ist eine dreimalige Ultraschallbehandlung erforderlich.

Die fertigen Proben werden bis zur Messung kühl und dunkel aufbewahrt. Bei – 18 °C sind sie ohne wesentlichen Aktivitätsverlust mehrere Wochen haltbar.

Anmerkung

Auf die Verwendung von Plastikfläschchen für die Flüssigszintillationsmessung sollte verzichtet werden, weil durch Diffusion des Toluolszintillators durch die Flaschenwandung ein Zählratenverlust auftritt und eine Kontrolle der Homogenität der Probe nicht möglich ist.

3.6 Dekontamination

Die Arbeitsgeräte werden unter dem Abzug mit Salzsäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) dekontaminiert. Die gemessenen Präparategläser werden nach dem Aufschrauben unter dem Abzug eingedunstet und sind nach dem Trocknen gegebenenfalls als radioaktive Abfälle zu behandeln.

4 Messung der Aktivität**4.1 Allgemeines**

Die Messung der β -Strahlung des C-14 erfolgt im Flüssigszintillations-Spektrometer. Die Energiefenstereinstellung muß der β -Maximalenergie des C-14 entsprechen. Moderne Geräte besitzen eine Standardeinstellung für C-14.

Es ist zu berücksichtigen, daß die hier zu messenden Proben «gequencht» sind und daher die registrierte Maximalenergie niedriger liegt als 156 keV (zur Erklärung des Begriffs «Quench» siehe H-H-3-AWASS-01). Durch Einstellung des Energiefensters entsprechend der «figure of merit» (siehe H-H-3-AWASS-01) kann die Empfindlichkeit der Methode optimiert werden.

Bei modernen Low-Level-Geräten ist es durch Analyse des zeitlichen Verlaufs der

Lichtblitze («Puls-Form-Analyse») möglich, im Bereich unterhalb 500 keV Untergrundimpulse und β -Impulse voneinander zu unterscheiden und auf diese Weise die Nulleffektimpulsrate zu senken.

4.2 Kalibrierung

Wegen variabler Probenmassen und -verteilung ist die Zählzählbeute und damit der Kalibrierfaktor nicht konstant, sondern muß für jede Probe gesondert ermittelt werden. Bei modernen Flüssigkeitsszintillations-Spektrometern geschieht dies mittels eines externen Standards unter Zuhilfenahme des «Quench»-Wertes.

Zur Herstellung einer Quenchreihe können Calciumcarbonat-Präparate steigender Masse, beispielsweise zwischen 0,5 und 3 g verwendet werden. Ein hierzu erforderliches Standardpräparat kann nach Abschnitt 3.4 durch Ausfällung des Calciumcarbonats aus Natriumcarbonatlösung mit bekannter C-14-Aktivität hergestellt werden.

Zur Bestimmung des Kalibrierfaktors in Abhängigkeit vom Quenchwert kann näherungsweise auch die vom Hersteller des Meßgerätes erhältliche Standard-Quenchreihe (Proben mit bekannter C-14-Aktivität und unterschiedlichem Quenchverhalten) verwendet werden. Zur Interpolation reicht im allgemeinen ein Polynom 2. Grades aus. Eine Quenchkurve ist als Beispiel in Abb. 3 dargestellt.

Bei modernen Geräten wird bei den empfohlenen Bedingungen ein Kalibrierfaktor von $1,4 \text{ Bq} \cdot \text{s}$ (Zählzählbeute = 70 %) erreicht.

4.3 Messung der Probe

Nach Möglichkeit sollten die Proben in Gruppen zu mehreren Probenserien zusammengefaßt gemessen werden. Bei jeder Meßserie sollte eine Nulleffekt-Probe mitgemessen werden, die 1 g aktivitätsfreies (fossiles) Calciumcarbonat enthält. Mit der Messung sollte nicht unmittelbar nach der Fertigstellung der Proben begonnen werden, da Chemoszintillations-Effekte das Ergebnis verfälschen können. Eine Wartezeit von etwa einer Stunde ist im allgemeinen ausreichend. Die Meßzeit beträgt 10 bis 60 Minuten. Zweckmäßigerweise werden die Proben mehrmals nacheinander gemessen.

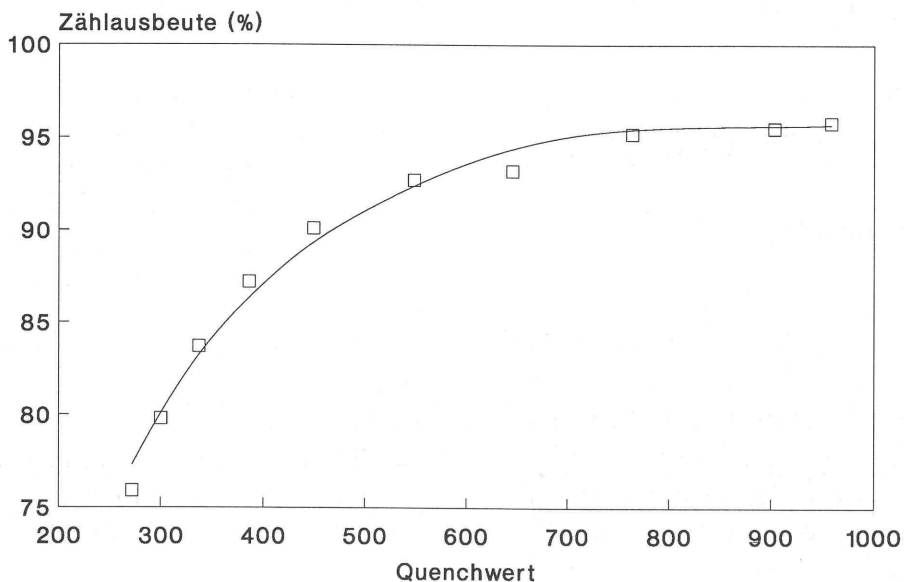


Abb. 3: Abhängigkeit der Zählzählbeute vom Quenchwert bei C-14

Bei Messungen sehr niedriger Aktivitätskonzentrationen sollten die Einstellmöglichkeit der Puls-Form-Analyse zur Messung sowie längere Meßzeiten benutzt werden.

5 Berechnung des Analyseergebnisses

Für die C-14-Aktivitätskonzentration c der Probenlösung gilt Gleichung (1):

$$c = \frac{\varphi_A \cdot m_a \cdot (R_b - R_o)}{V \cdot m_c} \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

φ_A = Kalibrierfaktor (quenchainhängig) in $\text{Bq} \cdot \text{s}$

R_b = Bruttoimpulsrate der Probe in s^{-1}

R_o = Nulleffektrate in s^{-1}

V = eingesetztes Probenvolumen in l

m_a = Calciumcarbonat-Auswaage im Zentrifugenglas in g

m_c = Calciumcarbonat-Einwaage im Zählfläschchen in g

5.1 Rechenbeispiel

Für die Aktivitätskonzentration c erhält man nach Gleichung (1) mit den Werten:

$$V = 0,831$$

$$R_o = 0,283 \text{ s}^{-1}$$

$$R_b = 1,537 \text{ s}^{-1}$$

$$\varphi_A = 1,43 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$m_a = 1,386 \text{ g}$$

$$m_c = 1,002 \text{ g}$$

$$c = 3,0 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Abschätzung der Gesamtunsicherheit der berechneten Aktivitätskonzentration c ist neben dem statistischen Zählfehler s der Fehler bei der Zählausbeutebestimmung (Kalibrierfehler) zu berücksichtigen, während Fehler bei der Bestimmung des eingesetzten Probenvolumens und Wägefeler zu vernachlässigen sind. Der relative Fehler der Zählausbeute liegt bei $\pm 5\%$, der relative Fehler der chemischen Ausbeute schwankt in Abhängigkeit von der jeweils erzielten chemischen Ausbeute im Mittel zwischen ± 5 und 10% .

Bei Aktivitätskonzentrationen deutlich oberhalb der Nachweisgrenze wird mit relativen Gesamtunsicherheiten von etwa $\pm 10\%$ zu rechnen sein, bei niedrigen Aktivitätskonzentrationen mit Fehlern von etwa $\pm 20\%$ und darüber.

Zusätzliche systematische Fehlerquellen können mitgefällte Radionuklide mit β -Maximalenergien über 156 keV sein, die im Trennungsgang nicht abgetrennt wurden, beispielsweise S-35, P-32, P-33 oder Ca-45.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Berechnung der Aktivitätsnachweisgrenze G des Präparates erfolgt nach der im Kapitel IV.5 der Meßanleitungen angegebenen Gleichung 2.5. Die Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g erfolgt nach Gleichung (2):

$$g = \frac{G \cdot m_a}{V \cdot m_c} \quad (2)$$

Mit den oben genannten Zahlenwerten erhält man für die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g nach Kapitel IV.5, Gl. 2.2 und (4) bei einer Meßzeit des Nulleffektes von 6000 s:

$$g = 0,11 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Durch Steigerung der Probeneinwaage auf (maximal) 3 g Calciumcarbonat, Verlängerung der Meßzeit und Ausnutzung der Einstellmöglichkeit der Pulsform-Analyse kann die Empfindlichkeit des Verfahrens gesteigert werden, so daß es möglich ist, fossiles von rezemtem Calciumcarbonat zu unterscheiden.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sollten analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- Bariumhydroxid, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$: bei Raumtemperatur gesättigte Lösung
- Cab-O-Sil (z. B. Serva 15525)
- Calciumchlorid, $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- Calciumchloridlösung, CaCl_2 : $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Calciumcarbonat, CaCO_3 (fossil)
- 2,5-Diphenyl-Oxazol (PPO)
- Kaliumpermanganat, KMnO_4
- Kupferoxid, CuO
- Kupfersulfat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
- Methan, CH_4 (fossil)
- Natriumcarbonat, Na_2CO_3 (wasserfrei)
- Natriumcarbonatlösung, Na_2CO_3 : $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Natriumcarbonat (C-14), etwa $1000 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$ (z. B. Amersham)
- Natriumhydroxidlösung, NaOH : $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- 2,2-Phenylen-bis-4-Methyl-5-Phenyl-Oxazol (POPOP)
- Phosphorsäure, H_3PO_4 : $15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Rohrzucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$: $0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Salzsäure, HCl : $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : 6 und $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$ (zu Szintillationszwecken)*

* Gebrauchsfertiger Toluolszintillator ist im Handel erhältlich.

7.1.1 Absorptionslösung (carbonatfreie Natronlauge)

160 g NaOH-Plätzchen werden in einem 1-l-Meßkolben bis etwa 100 ml unter dem Eichstrich mit dest. Wasser versetzt und gelöst. Es wird mit gesättigter Ba(OH)₂-Lösung aufgefüllt, geschüttelt und nach 24stündigem Stehen vom Niederschlag abgesaugt.

7.1.2 Natriumcarbonat-Trägerlösung

53 g Natriumcarbonat (wasserfrei) sowie etwa 10 g Kaliumpermanganat werden in 1 l dest. Wasser gelöst.

7.1.3 Szintillatorlösung

5 g PPO und 0,5 g POPOP werden in 1 l Toluol gelöst. Nach vollständiger Auflösung werden 40 g Cab-O-Sil hinzugefügt. Der Szintillator ist kühl und dunkel aufzubewahren und vor Gebrauch zu schütteln.

7.1.4 Rohrzucker-Waschlösung

64 g Rohrzucker werden in 800 ml dest. Wasser gelöst (für 8 Proben in 50 ml Zentrifugengläsern) und im Wasserbad auf etwa 80 °C erwärmt. Die Lösung muß unmittelbar vor Gebrauch angesetzt werden.

7.2 Geräte

- Extraktionsapparatur nach Abb. 2
- Flüssigkeitszintillations-Spektrometer (nach Möglichkeit Low-Level-Ausführung)
- Glas-Zählfläschchen (K-40-arm)
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

Literaturverzeichnis

- (1) Angel, A.C.: Ultrasonic dispersion of Barium-carbonate C-14 in Silica for Liquid Scintillation Counting, *Analytical Chemistry* 40 (1968), S. 463 ff.
- (2) Aravera, R., et al.: New possibilities for C-14 measurements by liquid scintillation counting, *Radio-carbon* 31, No 3 (1989), S. 387–392
- (3) Arndt, J., I. Gans, T. Lehmann und H. Rühle: Emission von C-14 und H-3 im Abwasser aus Kernkraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland, *STH-Bericht* 17 (1980), S. 97–100
- (4) Eichinger, L. and W. Rauert: Large volume liquid Scintillation counting of environmental C-14 (using the CO₂ absorption technique) and H-3 in water, *IAEA Symposium Berlin (West)* 40 (1981), Report IAEA-SM-252, S. 38 ff.
- (5) Fritz, P., et al.: The isotope geochemistry of carbon in groundwater at Stripa, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, No. 8 (1989), S. 1765–1775
- (6) Gesewsky, P.: Verfahren zur Abtrennung von C-14-Verbindungen aus der Abluft kerntechnischer Anlagen, *Interne Strahlenschutzreihe (ISR)* 7 (1980), S. 3 ff.
- (7) Klotz, D.: Zur Lagerung, Präparation und Messung von Radiokohlenstoff-Proben, *GIT Fachzeitschrift Laboratorium* 5 (1990), S. 633–639
- (8) Krieger, H.L. and S. Gold: Procedures for Radiochemical Analysis of Nuclear Reactor aqueous solutions, Report EPA-RU-73-014 (1973), S. 18 ff.
- (9) Laskey, R.A., Mills, A.D.: Quantitative film detection of H 3 and C 14 in polyacrylamide gels by fluorography, *European Journal of Biochemistry* 56 (1975), S. 335–341
- (10) Leister, W.: Untersuchungen über die Biokinetik von C-14 in Algenkulturen, *STH-Berichte* 4 (1981), S. 1–99
- (11) Müller, H. und E. Fischer: Verfahren zur Bestimmung von C-14 in Lebensmitteln, in: *Meßanleitungen zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt*; Hrsg.: Leitstellen für die Überwachung der

- Umweltradioaktivität im Auftrag des Bundesministers für Umwelt (1983), Verfahren G-C-14-LEBM-01
- (12) Murphy, E.M., et al.: C-14 in fractions of dissolved organic carbon in ground water, *Nature* 337, No. 6203 (1989), S. 153–155
 - (13) Peng, C. T., D. Horrocks and E.L. Alpen: *Liquid Scintillation Counting*, Academic Press, New York (1980)
 - (14) Riedel, H. und A. v. Gadow: Untersuchungen zum Nachweis von C-14-Immissionen in der Umgebung des Kernkraftwerkes Gundremmingen, *STH-Berichte 11* (1980), S. 1–43
 - (15) Russ, J., et al.: Radiocarbon Dating of Prehistoric Rock Paintings by Selective Oxidation of Organic Carbon, *Nature* 348, No. 6303 (1990), S. 710 ff.
 - (16) Schwibach, J., H. Riedel und J. Bretschneider: Untersuchungen über die Emission von C-14-Verbindungen aus kerntechnischen Anlagen, *STH-Berichte 20* (1979), S. 29 ff.
 - (17) Sheppard, M.I., Schwartz, W.J.: A Unique Soil-Carbonate Liberation Technique for Use with Carbon-14-Labeled Carbonate. *Soil Science Soc. Amer. J.* 55, No. 1 (1991), S. 279–282
 - (18) Turner, J.C.: Gel suspension counting of Bariumcarbonate C-14, *International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 20 (1969), S. 761 ff.
 - (19) Wigley, T.M.L.: Carbon-14 dating of groundwater from closed and open systems. *Water Resour. Res.* 11 (1975), S. 324–328
 - (20) Williams, P.M. and Druffel, E.R.M.: Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean, *Nature* 330, No. 6145 (1987), S. 19