

Verfahren zur Bestimmung von Eisen-55 im Abwasser

H-Fe-55-AWASS-01

Bearbeiter:

H.U. Fusban[†]

H. Rühle

I. Gans

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 Mai 1997

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

11 Verfahren zur Bestimmung von Eisen-55 im Abwasser

1 Anwendbarkeit

Die vorliegende Vorschrift ist auf Abwässer beliebiger Zusammensetzung anwendbar, vor allem auf Abwasserproben aus Kernkraftwerken. Hohe Gehalte an Salzen, vor allem Fluorid-Ionen und Detergenzien, können stören. Gehalte an inaktivem Eisen müssen bekannt sein beziehungsweise bestimmt werden.

Eine Unterscheidung von Fe-55 und Fe-59 ist mit dem hier benutzten Meßverfahren nicht möglich. Die Anwesenheit von Fe-59 ist durch γ -spektrometrische Messung zu überprüfen und das Ergebnis der β -Messung gegebenenfalls entsprechend zu korrigieren.

2 Probeentnahme

Eine repräsentative Probe von 1 l des zu untersuchenden Abwassers wird mit 1 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) angesäuert (siehe H- γ -SPEKT-AWASS-01). In Polyethylenflaschen sind die Wasserproben in dieser Form über längere Zeit lagerfähig.

Hinweis

Bei Proben mit hoher Salz- oder Schmutzbelastung werden bei einem Ausgangsvolumen über 100 ml oft schlechte chemische Ausbeuten erhalten.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode ist schematisch im Blockdiagramm (Abb. 1) dargestellt. Aus der gegebenenfalls mit Fe^{3+} -Ionen und Rückhalteionen geträgerten Lösung wird Eisen als Hydroxid ausgefällt und anschließend durch Ionenaustausch als Hexachlorokomplex gereinigt. Durch Bildung des farblosen Hexafluorokomplexes wird die Aktivitätsbestimmung mittels Flüssigszintillationsmessung ermöglicht. Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute wird der Eisengehalt der Probe vor und nach dem Trennungsgang titrimetrisch ermittelt.

3.2 Probenvorbereitung

Die Probe wird mit 5 ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 5 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und bis zur Bildung von Schwefeltrioxid-Nebeln auf dem Sandbad eingengt. Dieser Schritt wird so lange wiederholt, bis sämtliche organischen Bestandteile zersetzt sind. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die Probe mit etwa 200 ml dest. Wasser aufgefüllt. Über Nacht läßt man die Probe mit einem Uhrglas bedeckt bei mäßiger Wärme auf dem Sandbad stehen.

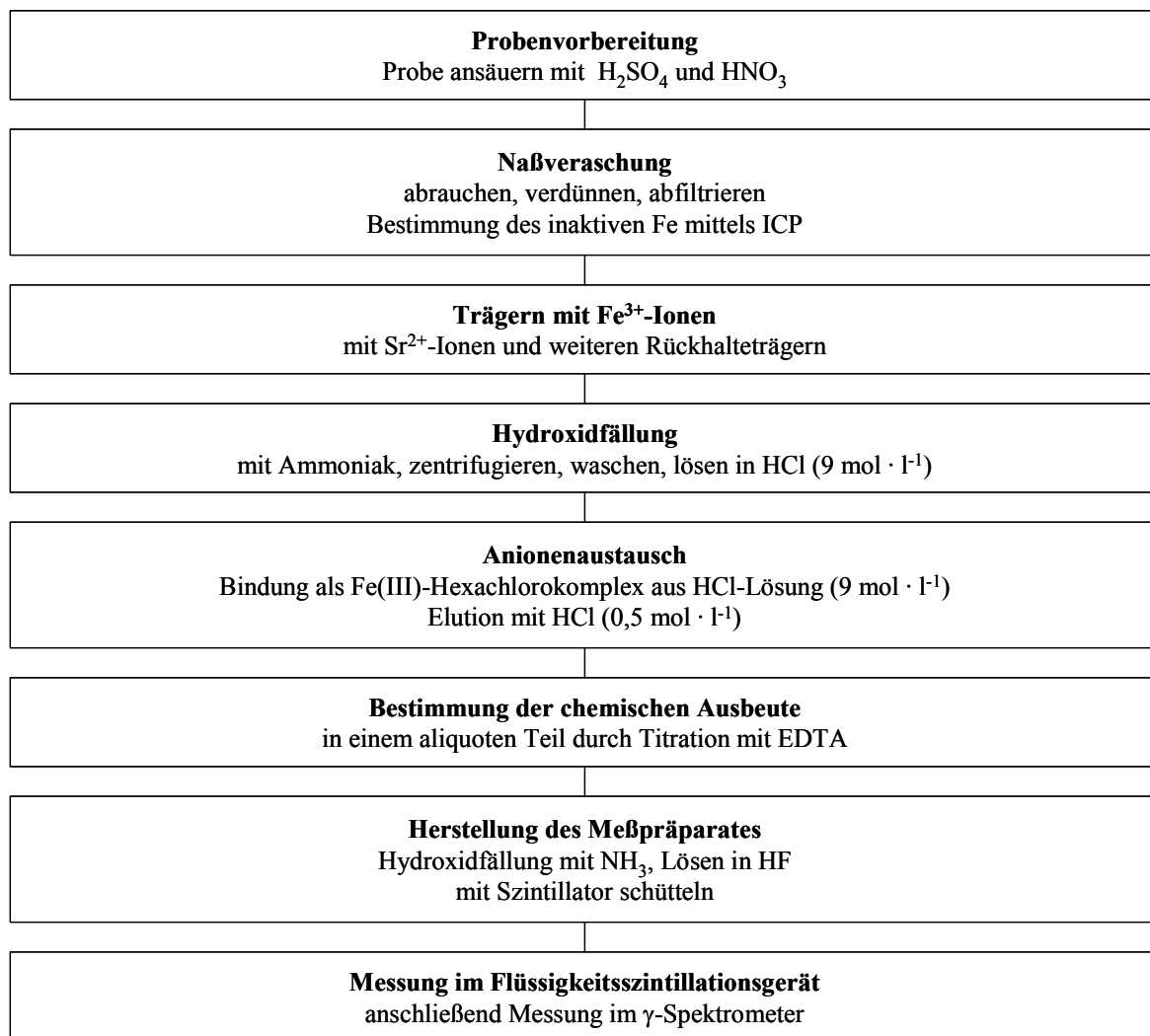


Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von Fe-55 im Abwasser

Es wird in einen 500-ml-Meßkolben filtriert und mit dest. Wasser gewaschen (Waschwasser zum Filtrat geben). Anschließend wird mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Zur Bestimmung des Gehaltes an inaktivem Eisen werden 25 ml entnommen. Die Eisen-Bestimmung kann beispielsweise mittels Ionen-Plasmaspektrometrie (ICP) erfolgen (Nachweisgrenze etwa 30 ppm).

Der Rest der Lösung wird erforderlichenfalls mit 5 ml Eisenträger-Lösung zur Bestimmung der chemischen Ausbeute des Trennungsganges, mit 10 ml Sr-Träger und erforderlichenfalls mit weiteren Rückhalteträgern versetzt.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Die Lösung wird in 500-ml-Zentrifugenbechern mit Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zur alkalischen Reaktion versetzt, umgerührt und zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird abgehebert und verworfen. Der Niederschlag wird mit Ammoniak ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in kleinere Zentrifugengläser überspült und erneut zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird verworfen. Es wird unter gründlichem Aufrühren des Niederschlages mit Ammoniak ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Das Washwasser wird verworfen.

3.3.2 Der Rückstand wird mit 20 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und mit etwa 1 ml pro Minute über einen konditionierten Anionenaustauscher (siehe Abschnitt 7.1.1) gegeben. Der Austauscher wird zweimal mit 25 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und mit 50 ml Salzsäure ($4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Säulendurchlauf und Waschlösungen werden verworfen.

3.3.3 Nach Wechsel der Vorlage wird Eisen mit 40 ml Salzsäure ($0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) eluiert. Das Eluat wird auf etwa 1 ml eingengt und quantitativ in einen 10-ml-Meßkolben überführt. Es wird mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Zur Ausbeutebestimmung werden in einem Erlenmeyerkolben 50 ml dest. Wasser mittels pH-Meter auf einen pH-Wert von 1,5 bis 2,5 eingestellt und auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Exakt 1 ml des Kolbeninhaltes werden hinzugefügt.

3.3.4 Der Inhalt des Erlenmeyerkolbens wird mit EDTA-Lösung ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gegen Variaminblau-B-Indikator bis zum Farbumschlag von blaurot über grau nach reingelb titriert.

Anmerkung

Statt des Variaminblau-B-Indikators kann auch 5-Sulfosalizylsäure verwendet werden, wobei der Farbumschlag von violett nach farblos erfolgt.

Daneben kann die Ausbeutebestimmung auch mittels ICP erfolgen.

3.3.5 Die restlichen 9 ml der Lösung werden mit möglichst wenig dest. Wasser quantitativ in ein vorher gewogenes Kunststoffmeßfläschchen (für die später durchzuführende Flüssigszintillationsmessung) überführt und mit einem Überschuß Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt. Der Hydroxidniederschlag wird zentrifugiert, die überstehende Lösung wird abgehebert und verworfen. Der Niederschlag wird dreimal mit je 15 ml Ethanol/Wasser (1:1) und abschließend einmal mit dest. Wasser gewaschen.

3.3.6 Der Eisenhydroxid-Niederschlag wird im Zählfläschchen mit 0,5 ml Flußsäure ($28 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und mit dest. Wasser auf genau 5,0 g aufgefüllt. Anschließend wird mit 15 ml gelbildendem Szintillator, z. B. INSTAGEL, versetzt und 1 Minute lang gut geschüttelt (Fläschchen gut verschließen).

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Die niederenergetische Röntgenstrahlung von 5,9 keV wird mittels Flüssigkeitsszintillations-Spektrometrie gemessen. Dabei ist ein der Energie der Röntgenstrahlung entsprechendes Energiefenster von 0 bis 6 keV einzustellen. Ein Meßgerät mit logarithmischer Verstärkung ist zur Messung dieses Nuklids vorteilhaft, da sich bei gequenchten Proben die registrierten Impulse sonst auf nur sehr wenige Kanäle verteilen.

4.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt, indem man gemäß Abschnitt 3.3.9 und folgenden mehrere Präparate mit Eisenmassen zwischen 25 und 100 mg unter Zusatz bekannter Aktivitäten von Fe-55 (in der Größenordnung von 1000 Bq) herstellt und anschließend die Zählausbeute in Abhängigkeit von der Eisenmasse bestimmt. Die Kalibrierfunktion läßt sich meist mit ausreichender Näherung als lineare Funktion darstellen (Abb. 2).

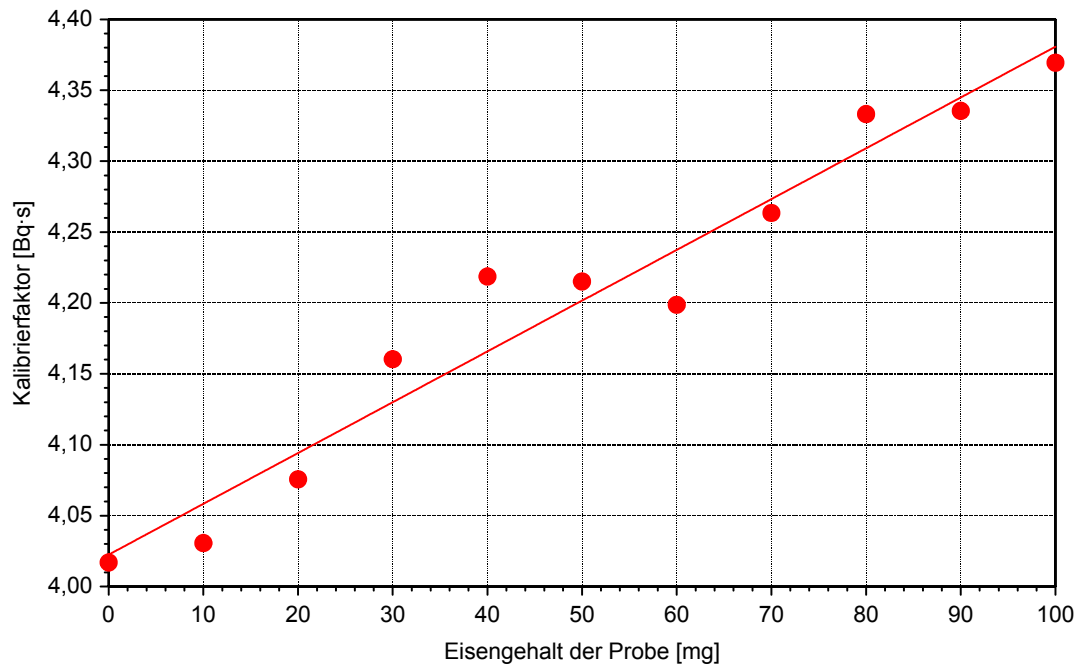


Abb. 2: Kalibrierfaktor in Abhängigkeit vom Eisengehalt der Probe

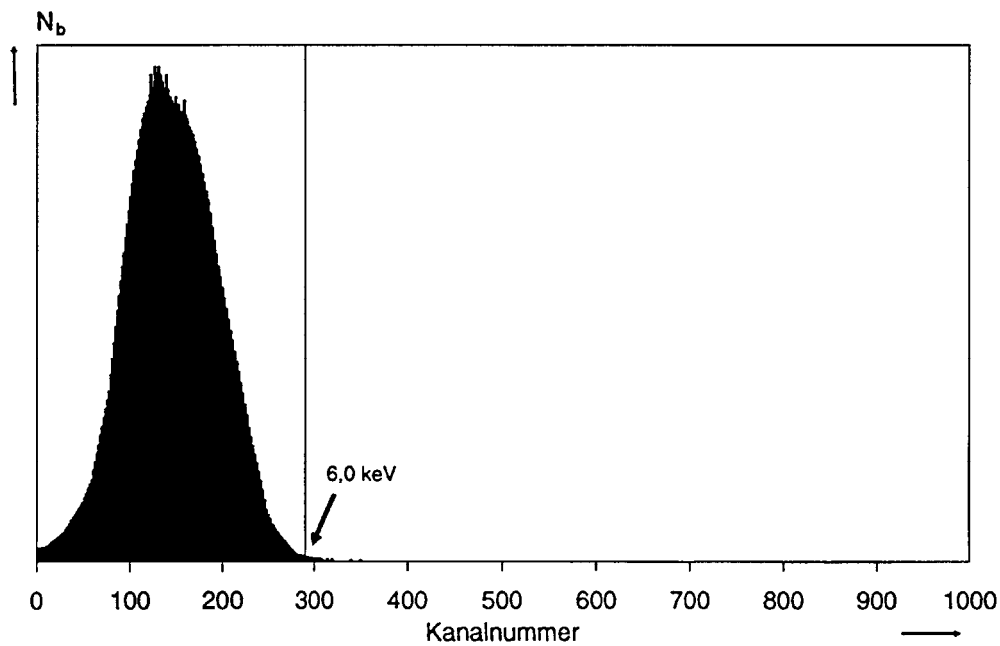


Abb. 3: β -Spektrum einer Fe-55-Probe. Aufnahme mit logarithmischer Verstärkung

4.3 Messung der Probe

Die Messung der Probe sollte zusammen mit einer Nulleffektprobe erfolgen. Diese wird gemäß Abschnitt 3.3.9 und folgenden aus ca. 100 mg Eisen hergestellt. Die Meßzeit sollte bei Low-Level-Messungen mindestens 100 min betragen. Zum Erkennen von Chemolumineszenz, die vorzugsweise in den niederenergetischen Kanälen des Meßgerätes registriert wird, sollten mehrere Zyklen gemessen werden. Wenn das verwendete Meßgerät die Auf-

nahme von β -Spektren ermöglicht, sollte diese Option ausgenutzt werden. Ein β -Spektrum von Fe-55 (mit logarithmischer Verstärkung aufgenommen) ist in Abb. 3 dargestellt.

Zum Erkennen von radioaktiven Verunreinigungen, insbesondere Fe-59 wird die Probe nach der Flüssigszintillationsmessung γ -spektrometrisch gemessen. Gegebenenfalls ist eine Korrektur hinsichtlich des Fe-59 nötig. Hierbei kann die Zählausbeute des Flüssigszintillationszählers für Fe-59 näherungsweise als 100 % ($\varphi_{\text{Fe-59}} = 1$) angenommen werden.

5 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration c der Probe erfolgt nach Gleichung (1):

$$c = \frac{\varphi_A \cdot f_4}{\eta \cdot V'} \cdot f_1 \cdot (R_b - R_o) \quad (1)$$

In Gleichung (1) bedeuten:

- c = Aktivitätskonzentration des Fe-55 in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
- φ_A = Kalibrierfaktor in $\text{Bq} \cdot \text{s}$
- R_o = Nulleffektzählrate in s^{-1}
- R_b = Bruttozählrate in s^{-1}
- f_4 = Korrekturfaktor aufgrund der Entnahme eines aliquoten Teils der Probe zur Ausbeutebestimmung (hier $f_4 = 10/9$)
- V' = Probenvolumen in l, siehe Gleichung (4)
- η = chemische Ausbeute (Zahl < 1), siehe Gleichung (3)

Für den Abklingfaktor f_1 gilt Gleichung (2):

$$f_1 = \exp\left(\ln 2 \frac{t_A}{t_r}\right) \quad (2)$$

- mit t_A = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messung in s
- t_r = Halbwertszeit des Fe-55 in s

Die chemische Ausbeute η erhält man nach Gleichung (3):

$$\eta = \frac{V_T \cdot f_2 \cdot f_3}{Fe_T + Fe_0} \quad (3)$$

Es bedeuten:

- V_T = Volumen der EDTA-Lösung bei der Titration in ml
- Fe_T = Masse des Eisenträgers in mg
- Fe_0 = Eisengehalt der Probe vor Trägerzusatz in mg
- f_2 = Umrechnungsfaktor EDTA/Fe
(bei $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ EDTA ist $f_2 = 0,5585 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$)
- f_3 = Korrekturfaktor für Entnahme eines aliquoten Teils
(bei Entnahme von $1/10$ ist $f_3 = 10$)

Für das tatsächlich gemessene Probenvolumen V' gilt Gleichung (4):

$$V' = V - \frac{V \cdot a}{b} \quad (4)$$

mit V = Ausgangsvolumen der Probe in l
 a, b = der zur Bestimmung des Gehaltes der Probe an inaktivem Eisen entnommene aliquote Teil a mit dem Volumen b (hier $a = 0,025$ l; $b = 0,5$ l)

5.1 Rechenbeispiel

5.1.1 Berechnung der chemischen Ausbeute

Mit V_T = 9,00 ml EDTA
 Fe_T = 48,73 mg
 Fe_0 = 8,008 mg

erhält man nach Gleichung (3) $\eta = 0,886$ (88,6 %).

5.1.2 Berechnung des tatsächlich gemessenen Probenvolumens V'

Mit V = 0,8 l
 a = 0,025 l
 b = 0,5 l

ergibt sich nach Gleichung (4) $V' = 0,76$ l.

5.1.3 Zerfallsfaktor

Für den Zerfallsfaktor f_1 erhält man mit den Werten

t_A = $6,826 \cdot 10^6$ s (79 d)
 t_r = $8,68 \cdot 10^7$ s (2,75 a)

nach Gleichung (2) $f_1 = 1,056$.

5.1.4 Aktivitätskonzentration

Für die Aktivitätskonzentration c zum Zeitpunkt der Probeentnahme gilt mit:

φ_A = 4,20 Bq · s
 R_b = 5,798 s⁻¹
 R_o = 0,14s⁻¹
 f_4 = 1,111

nach Gleichung (1) $c = 41,4$ Bq · l⁻¹

Bei einer anschließenden γ -spektrometrischen Messung war Fe-59 nicht nachweisbar.

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Berechnung der Standardabweichung s der Aktivitätskonzentration wird auf das Kapitel IV.5, Gleichungen 2.7 und 4.13 verwiesen. Für die Standardabweichung s gilt nach Gleichung (5) für $t_o = t_m$:

$$s = s(R_n) \cdot \frac{c}{R_n} \quad \text{mit} \quad s(R_n) = \sqrt{\frac{R_o + R_b}{t_m}} \quad (5)$$

Mit den im obigen Beispiel genannten Zahlen und einer Meßzeit von

$$t_m = 6000 \text{ s}$$

erhält man nach Gleichung (5) $s = 0,2 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$

In Gleichung (5) werden die Fehler der Zählhausbeute, der Volumenbestimmung, der chemischen Ausbeutebestimmung und der Abklingzeit als klein gegenüber den Zählfehlern angenommen und vernachlässigt.

Der Gesamtfehler liegt in der Praxis bei Zählraten, die deutlich oberhalb der des Nulleffektes liegen, bei etwa $\pm 10 \%$.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Berechnung der Aktivitätsnachweisgrenze G wird auf das Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen, Gleichung 2.4 und 2.5, verwiesen. Für eine Meßzeit der Probe und des Nulleffektes von $t_m = t_o = 6000 \text{ s}$ und $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$ erhält man

$$G = 0,11 \text{ Bq.}$$

Die Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g erfolgt nach Gleichung (6):

$$g = \frac{G}{\eta \cdot V'} \cdot f_1 \quad (6)$$

Mit den im Abschnitt 5.1 genannten Zahlenwerten erhält man unter diesen Bedingungen für die Nachweisgrenze g der Aktivitätskonzentration:

$$g = 0,17 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sollten analysenreine Chemikalien verwendet werden.

- Ammoniak, NH_3 : 0,1 und 13 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Anionenaustauscher, z. B. DOWEX 1×8 , Cl^- -Form, 50 bis 100 mesh
- Eisen-Träger: 10 $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ ($48,4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

- Ethylendiamin-Tetraacetat, Dinatriumsalz (EDTA): $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Flußsäure, HF: $28 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Rückhalteträger-Mischlösung (siehe H- γ -SPEKT-AWASS-01)
- Salpetersäure, HNO₃: $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Salzsäure, HCl: 0,05; 4 und $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Schwefelsäure, H₂SO₄: $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Strontium-Träger: $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$ ($30,43 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Szintillator, gelbildend INSTAGEL[®] (Packard)*
- Variaminblau-B-hydrochlorid (z. B. Merck 8506): 0,5 g Hydrochlorid in 50 ml dest. Wasser

7.1.1 Konditionierung des Anionenaustauschers

Das vorgequollene Austauschharz wird in eine Säule (Innendurchmesser 10 mm) etwa 12 cm hoch blasenfrei eingeschlämmt. Es wird mit 50 ml dest. Wasser und mit 50 ml Salzsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Die Säule darf nicht trockenlaufen.

7.2 Geräte

- Flüssigkeitsszintillations-Spektrometer (mit der Option zur Darstellung von β -Spektren)
- ICP-Spektrometer oder anderes Gerät zur empfindlichen Bestimmung von Eisen
- pH-Meter
- γ -Spektrometer
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

Literatur

- (1) Moghissi, A., E.L. Whitacker, D.N. McNelis und R. Liebermann: Anal. Chem. 46 (1974), S. 1355
- (2) Merck, E. (Hrsg.): Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, S. 32
- (3) Gans, I. und J. Arndt: Untersuchungen zur Emission von P-32, Fe-55 und Ni-63 mit Abwässern aus Kernkraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland, WaBoLu-Berichte 3 (1982)
- (4) DIN 25482, Teil 1: Nachweisgrenze und Erkennungsgrenze bei Kernstrahlungsmessungen (1989)

* nach den in der Leitstelle durchgeführten Analysen hat sich dieser Szintillator als besonders geeignet erwiesen