

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden im Abwasser

H- γ -SPEKT-AWASS-01

Bearbeiter:

H.U. Fusban[†]

Th. Bünger

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 Oktober 2000

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

2 Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden im Abwasser

1 Anwendbarkeit

Das im folgenden beschriebene Meßverfahren für die Überwachung von Abwässern auf ihren Gehalt an γ -strahlenden radioaktiven Stoffen läßt sich sowohl bei der Emissions- als auch bei der Immissionsüberwachung anwenden. Dazu gehören Abwässer aus kerntechnischen Anlagen, Abwässer von Isotopenanwendern sowie Abwässer aus Kläranlagen. Das hier beschriebene Verfahren läßt sich mit gewissen Modifikationen auch auf andere Wässer – wie z. B. Oberflächen- oder Grundwässer – übertragen.

2 Probeentnahme

Die Probe muß für das zu beurteilende Wasser repräsentativ sein. Bei der Gewinnung repräsentativer Proben sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- Handelt es sich bei dem zu untersuchenden Wasser um einen fließenden Wasserstrom, sollten zur Gewinnung von Proben kontinuierlich arbeitende Probeentnahmegeräte eingesetzt werden. Dabei ist zu prüfen, ob eine zeitproportionale Probeentnahme genügt (Entnahme von Wasserproben aus einem fließenden Wasserstrom mit konstanter Durchflußmenge) oder ob eine streng mengenproportionale Probeentnahme erforderlich ist, wenn sich der Abfluß während der Probeentnahmezeit ändert (erforderlich bei Messungen, die zur Bilanzierung im fließenden Wasser transportierter Nuklide dienen).
- Fällt das zu untersuchende Wasser in Behältern an, deren Inhalt diskontinuierlich abgegeben wird (z. B. Abwasser aus kerntechnischen Anlagen), kann der Behälterinhalt z. B. durch Umpumpen homogenisiert werden. Nach Spülen der Probeentnahmeleitung kann dann eine für den Behälterinhalt repräsentative Stichprobe entnommen werden. Werden verschiedene derartige Proben mengenproportional zum jeweiligen Behälterinhalt vereinigt, erhält man eine für einen bestimmten Zeitraum repräsentative mengenproportionale Mischprobe (2).

Das zu entnehmende Probenvolumen muß in Anlehnung an die geforderten Nachweisgrenzen festgelegt werden und richtet sich für eine vorgegebene Meßanordnung nach dem u. U. erforderlichen Anreicherungsverfahren (siehe Abschnitt 3).

Zur Stabilisierung und Vermeidung von Adsorptionseffekten an den Gefäßwandungen bei der Aufbewahrung von Proben (z. B. in Polyethylenflaschen) ist es erforderlich, die Proben anzusäuern ($\text{pH} < 1$) und zu trägern (siehe Abschnitt 7).

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die Bestimmung eines Gemisches von gammastrahlenden Radionukliden in einer Abwasserprobe erfolgt im allgemeinen durch Direktmessung der stabilisierten und homogenisierten Wasserprobe.

Zur Verbesserung der Empfindlichkeit der Methode müssen gegebenenfalls chemische und physiko-chemische Aufbereitungs- und Trennverfahren zur Anreicherung der Radionuklide durchgeführt werden, wie z. B. Fällungen, Filtrationen oder Eindampfen der Wasserproben.

3.2 Probenvorbereitung

Erfolgt die Bestimmung der γ -strahlenden Radionuklide in einer Abwasserprobe durch Direktmessung der Probe, wird das Probengefäß – wie z. B. eine Polyethylenflasche oder Ringschale – ohne Vorbehandlung der Probe auf den Detektor gestellt (siehe Abb. 1). Dies ist aber nur dann zulässig, wenn die radioaktiven Stoffe – wie bei der Kalibrierung – gleichmäßig im gesamten Probenvolumen verteilt sind (siehe Abschnitt 4). Enthält die Probe Feststoffe oder ist zu erwarten, daß sich während längerer Stand- oder Meßzeiten Fest- oder Schwebstoffe absetzen und sich damit radioaktive Stoffe am Boden des Probengefäßes anreichern können, treffen die bezüglich der Kalibrierung gemachten Voraussetzungen nicht mehr zu. Zur Bestimmung des Radionuklidgehaltes einer Wasserprobe mit Niederschlagsbildung werden folgende Verfahren vorgeschlagen:

- Filtration der Probe durch ein Membranfilter (Porengröße 0,45 μm) und anschließend getrennte Messung von Filtrat und Filter mitsamt Rückstand. Dies bedeutet gegenüber der Direktmessung einen deutlich höheren Aufwand. Im Hinblick auf die Dokumentation der Meßwerte ist zu beachten, daß wegen der verschiedenen Meßgeometrien für die nicht nachgewiesenen Nuklide bei der Filtergeometrie deutlich niedrigere Nachweisgrenzen im Vergleich zur Direktmessung des Filtrats erreicht werden.
- Zusatz eines gelbildenden Mittels zur Probe und anschließende Direktmessung. Dadurch werden Feststoffe weitgehend homogen im Probenvolumen verteilt. Geeignete

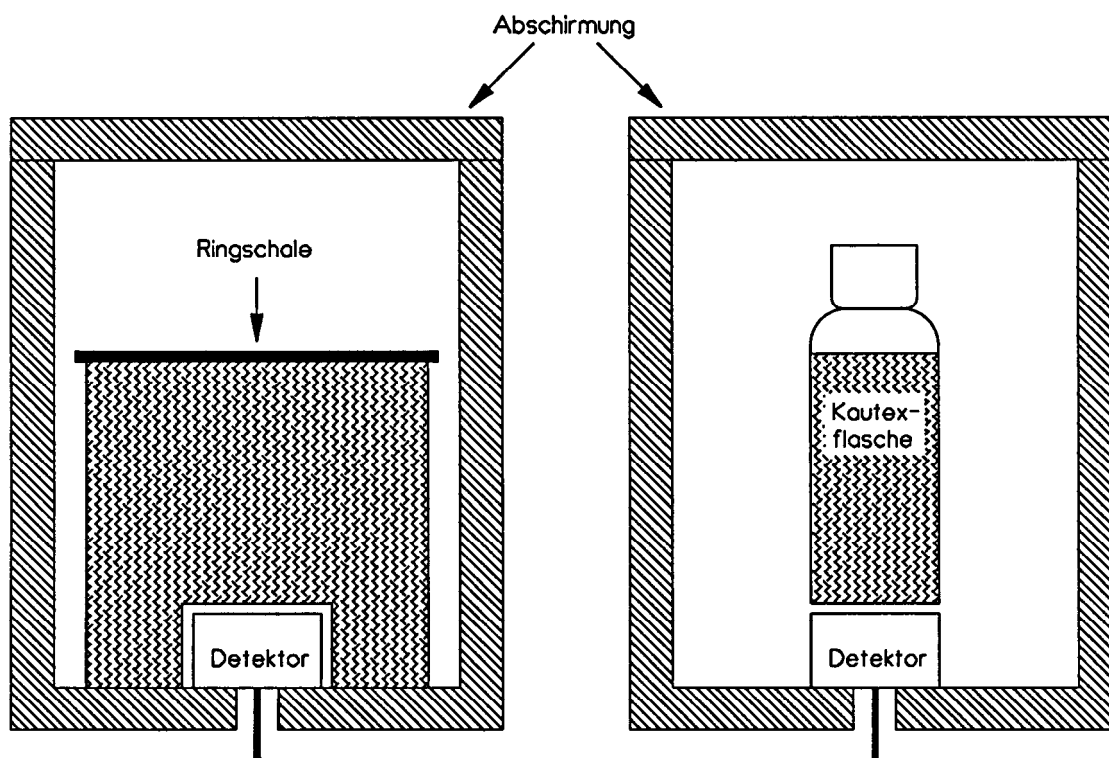


Abb. 1: Direktmessung einer Probe bei der Gamma-Spektrometrie

Mittel sind Tapetenkleister oder Kieselgel (z. B. «AEROSIL»). Etwa 10 bis 20 g · l⁻¹ reichen zur Bildung eines dickflüssigen Gels aus. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Probe für weitere Untersuchungen unter Umständen nicht mehr verwendet werden kann.

- Eindampfen der Probe bis auf ein kleines Volumen (Größenordnung 20 ml) oder bis zur Trockne. Dabei ist zu beachten, daß ein Verlust leichtflüchtiger Bestandteile wie z. B. I-131 auftreten kann.
- Rühren der Probe während der Messung. Für die Direktmessung von Proben in 1-l-Polyethylenflaschen, die senkrecht auf dem Detektor stehen, wird die in Abb. 2 dargestellte Meßanordnung empfohlen: Auf einem Flaschendeckel ist ein kleiner Elektromotor befestigt, auf dessen Achse ein Rührstab (zweckmäßiges Material: PVC) montiert ist. Dieser wird für die Messung jeder Probe mit einer frischen, ca. 2 cm breiten, festen Schlauchfolie überzogen. Der Motor sollte eine Drehzahl von ca. 300 bis 600 Umdrehungen pro Minute haben. Als geeignet haben sich flache Synchronmotoren ohne Getriebe erwiesen. Dieser Vorgang hat bei bestimmten Detektoren eine Erhöhung des Untergrundrauschens sowie Peakverbreiterungen («Mikrophonieeffekt») zur Folge.

Ist die bei der Direktmessung erreichbare Nachweisgrenze nicht ausreichend, muß ein Anreicherungsverfahren zur Verbesserung der Empfindlichkeit der Methode angewendet werden. Anreicherungsverfahren sind beispielsweise:

- Eindampfen der Probe: Proben von 1 l bis 2 l lassen sich durch Eindampfen im Becherglas leicht auf ein Volumen von ca. 20 bis 50 ml einengen (z. B. mittels Sandbad oder Heizplatte mit Magnetrührer). Größere Probenvolumina lassen sich z. B. mittels Rotationsverdampfer oder Oberflächenstrahler, in Ausnahmefällen auch mittels Umlaufverdampfer wirkungsvoll reduzieren (siehe auch H- γ -SPEKT-TWASS-01). Dem Ausmaß der Volumenreduktion sind durch den Feststoffgehalt der Probe Grenzen gesetzt.

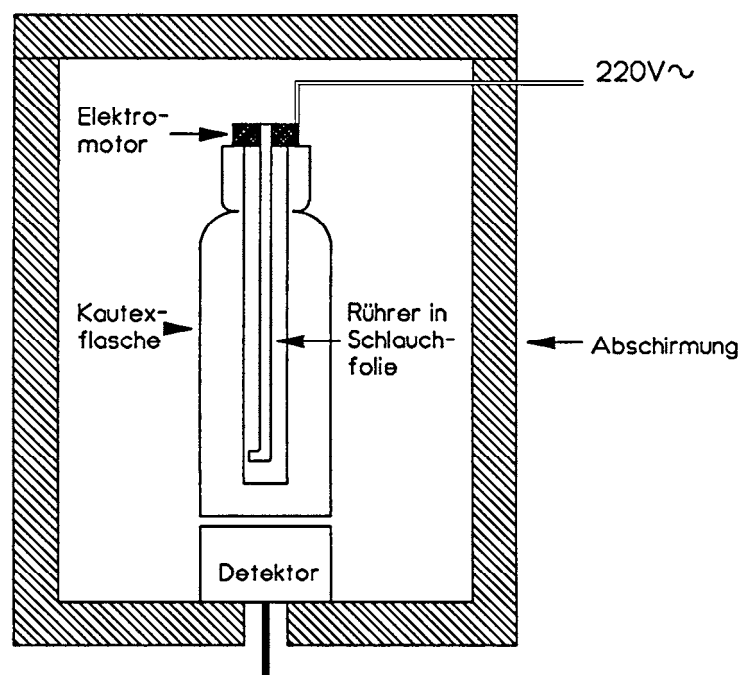


Abb. 2: Direktmessung bei der Gamma-Spektrometrie unter ständigem Rühren der Probe

- Chemische Fällung: Sie erfolgt nuklidspezifisch und ist z. B. für die Bestimmung von I-131 erforderlich, da infolge der Flüchtigkeit von Iodverbindungen mit Verlusten beim Eindampfen zu rechnen ist (siehe H-I-131-AWASS-01).

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung entfällt im allgemeinen und ist nur in Ausnahmefällen erforderlich (siehe z. B. H-I-131-AWASS-01).

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Der zerstörungsfreie Nachweis mehrerer gammastrahlender Nuklide nebeneinander erfolgt mittels Reinst-Ge- bzw. Ge(Li)-Detektoren in Verbindung mit Vielkanalanalysatoren, Datenausgabe- und Auswertegeräten. NaI(Tl)-Detektoren werden wegen des weit geringeren Auflösungsvermögens im allgemeinen nur noch für Gesamt- γ -Messungen und für Messungen an Proben eingesetzt, in denen nur ein einzelner γ -Strahler auftritt, etwa bei Markierungsexperimenten. Allgemeine Grundlagen der γ -Spektrometrie sowie Funktion und Aufbau des Meßplatzes sind in Kapitel IV.1.1 dieser Meßanleitungen ausführlich erläutert.

4.2 Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeit

Zur Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeit wird auf das Kapitel IV.1.1 der Meßanleitungen verwiesen.

Bei der praktischen Durchführung haben sich die im folgenden aufgeführten Punkte als nützlich erwiesen: Die vom Hersteller bezogene Kalibrierlösung wird auf dasjenige Volumen aufgefüllt, das der Summe derjenigen Volumina entspricht, für die jeweils eine Kalibrierung in Abhängigkeit von der Probengeometrie durchgeführt werden soll, mit 1 ml konzentrierter Salpetersäure versetzt und gegebenenfalls zur Vermeidung von Adsorptionseffekten an den Gefäßwänden mit inaktiven Ionen der verwendeten Radionuklide geträgert (Masse der Stammlösung m_g). Eine Trägerung ist im allgemeinen nicht erforderlich, wenn die Kalibrierlösung auf weniger als 1000 ml verdünnt wird, da sie vom Hersteller schon geringfügig geträgert ist. Trägermischlösungen in geeigneter Form und Zusammensetzung bieten die Hersteller der Kalibrierlösungen an. Anschließend wird diese Stammlösung auf Gefäße der gewünschten Volumina verteilt (Masse der im Meßgefäß befindlichen Lösung m_e). Die genaue Ermittlung des Verdünnungsgrades geschieht zweckmäßigerweise durch Wägung.

Die Kalibrierlösung wird in der gewünschten Geometrie 3 bis 5mal gemessen. Die Meßzeit sollte so gewählt werden, daß der statistische Zählfehler der Nettozählrate kleiner als 1 % ist und somit im allgemeinen gegenüber anderen Fehlern vernachlässigt werden kann. Zwischen den einzelnen Messungen ist die Kalibrierlösung jedesmal neu zu zentrieren.

Aus den für sämtliche interessierenden Energien erhaltenen Netto-Impulsraten werden die Mittelwerte sowie deren Standardabweichungen berechnet. Anhand der Standardabweichungen können Ausreißer erkannt und eliminiert werden bzw. erforderlichenfalls Messungen wiederholt werden.

Aus den Mittelwerten erhält man den Kalibrierfaktor φ_A der entsprechenden Energie nach Gleichung (1)

$$\varphi_A = \frac{m_e \cdot A_r \cdot p_\gamma}{m_g \cdot R_n} \cdot \exp\left(-\ln 2 \frac{t}{t_r}\right) \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

- φ_A = Kalibrierfaktor in Bq · s
- m_e = Einwaage der Kalibrierlösung in g
- m_g = Gesamtmasse der Kalibrierlösung (Verdünnung) in g
- p_γ = Emissionswahrscheinlichkeit des Radionuklids r mit der Energie E
- t_r = Halbwertszeit des Radionuklids r in s
- t = Zeitspanne zwischen Bezugsdatum der Kalibrierlösung und Messung in s
- R_n = Nettoimpulsrate des Photopeaks der Energie E in s⁻¹
- A_r = Aktivität des Nuklids r mit der Energie E zum Zeitpunkt Bezugsdatum in Bq

Die erhaltenen Kalibrierfaktoren werden als Funktion der Energie berechnet und graphisch dargestellt, wobei man zweckmäßigerweise zwei Bereiche wählt: $E < 100$ keV bis ca. 200 keV und den Bereich von 200 keV bis ca. 2000 keV. Zur Ermittlung der Anpassungsfunktionen in diesen Bereichen und zur Korrektur von Summationslinien infolge Kaskadenzerfalls wird auf das Kapitel IV.1.1 verwiesen. Als Anpassungsfunktionen können quadratische Gleichungen des Typs

$$\varphi_A = a_0 + b_0 \cdot E + c_0 \cdot E^2 \quad (2)$$

$$\varphi_A = \exp[a_1 + b_1 \cdot \ln E + c_1 \cdot (\ln E)^2] \quad (3)$$

verwendet werden. In der Literatur (6, 7, 9) werden weitere Anpassungsfunktionen für die Energieabhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit angegeben.

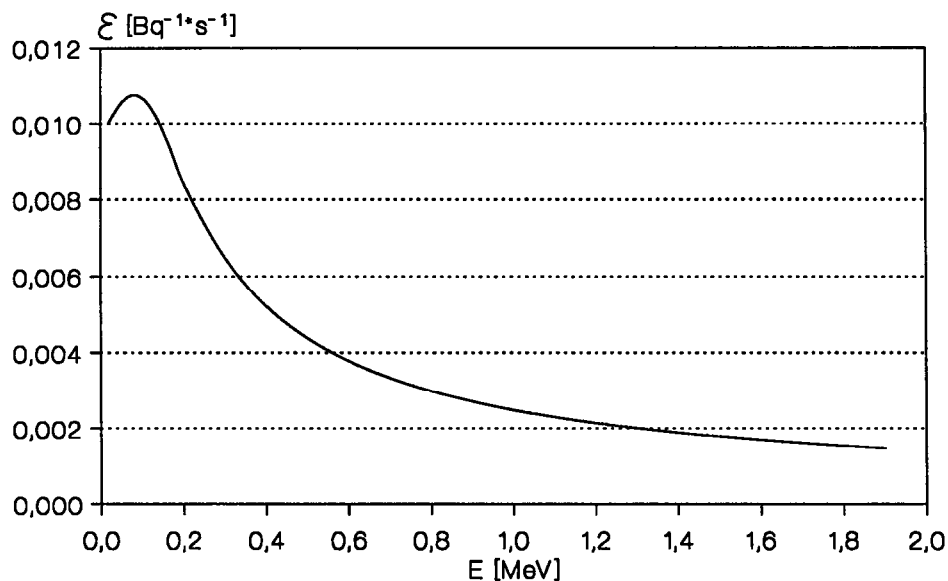


Abb. 3: Abhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit ε von der Energie E für die Meßgeometrie nach Abb. 2

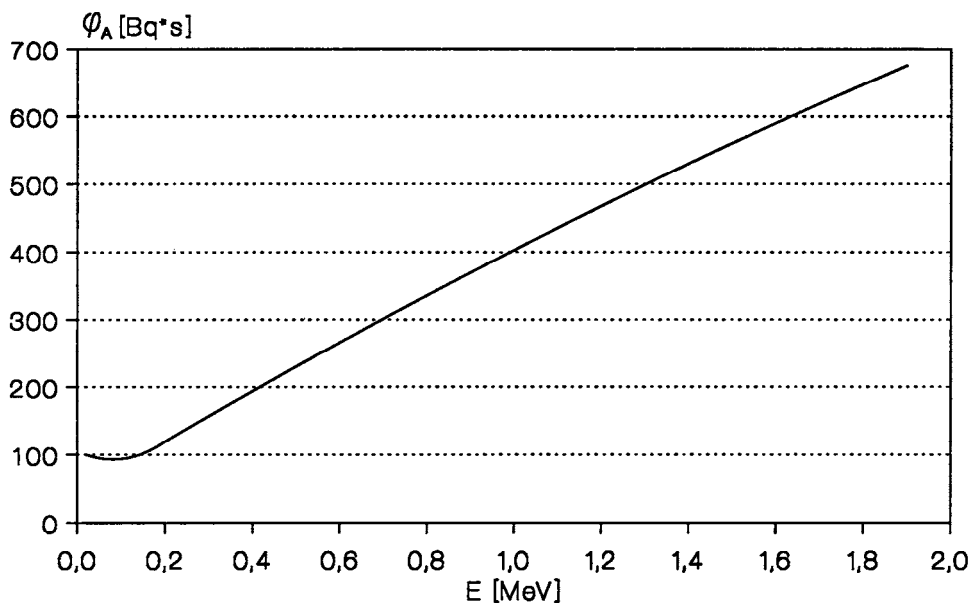


Abb. 4: Abhängigkeit der Kalibrierfaktors φ_A von der Energie E für die Meßgeometrie nach Abb. 2

Beispiele für experimentell ermittelte Kalibrierfunktionen sind in Abb. 3 und 4 dargestellt. Aus den ermittelten Funktionen können rechnerisch oder graphisch Kalibrierfaktoren beliebiger Energien entnommen werden. In der Praxis sollte man sich stets davon überzeugen, daß durch die verwendete Ausgleichsfunktion die bei der Kalibrierung gemessenen Werte genügend genau wiedergegeben werden.

Abschließend wird zur Kontrolle das Kalibrierpräparat als Probe gemessen. Die gefundenen Aktivitäten werden den theoretischen gegenübergestellt. Zur Beurteilung der Güte der Kalibrierung können beispielsweise die prozentualen Abweichungen summiert sowie gemittelt werden. In beiden Fällen sollten möglichst niedrige Werte resultieren.

4.3 Genauigkeit der Kalibrierung

Der relative Fehler der Einzelaktivitäten wird von den Herstellern mit 2 bis 3 % (bei einem Signifikanzniveau von 99,7 %) angegeben, der Fehler der Emissionswahrscheinlichkeiten liegt meist bei 1 bis 2 %. Statistische Zählfehler sind bei genügend hohen Zählraten demgegenüber zu vernachlässigen, ebenso Wägefehler.

Fehler in der Halbwertszeit machen sich bei Ablauf von Zeitspannen zwischen Kalibrierung und Bezugsdatum, die etwa das 3-fache einer Halbwertszeit übersteigen, relativ stark bemerkbar. Das ist für kurzlebige Bestandteile einer Mischlösung, z. B. Be-7 und Hg-203 bedeutsam.

Systematische Fehlerquellen sind beispielsweise ungenaue Positionierung der Kalibrierstandards, Peaküberlagerungen durch andere Radionuklide sowie Summationsverluste infolge von Kaskadenübergängen der verwendeten Radionuklide, sofern nicht entsprechende Korrekturen durchgeführt werden.

Die bisher genannten Fehlerquellen bedingen die Gesamtfehler der einzelnen Kalibrierpunkte. Der Gesamtfehler der ermittelten Kalibrierfaktoren liegt bei etwa ± 5 %.

4.4 Messung der Probe

Die Messung der Probe muß in derselben Meßgeometrie durchgeführt werden, in der kalibriert wurde. Insbesondere sind Verstärkung und Hochspannung konstant zu halten. Wenn Probe und Kalibrierlösung nicht die gleiche Dichte aufweisen, beispielsweise bei Abwasserproben mit hohem Salzgehalt, ist wegen unterschiedlicher Selbstabsorption insbesondere bei Energien unterhalb etwa 200 keV sowie bei großen Probenvolumina (1 l und mehr) mit systematischen Fehlern zu rechnen (siehe H- γ -SPEKT-KLAER-01).

Die Meßzeit ist der Aufgabenstellung anzupassen. Nach Möglichkeit sollte sie so gewählt werden, daß der kleinste gesuchte Peak eine Nettopeakfläche von 100 Impulsen erhält, so daß der zählstatistische Fehler dieses Peaks 10 bis 15 % beträgt.

Für die Einstellung des Vielkanalanalysators im interessierenden Energiebereich von 50 keV bis 2000 keV sind im allgemeinen verschiedene Möglichkeiten vorgesehen. Dieser Energiebereich kann wahlweise z. B. in 2048, 4096 oder 8192 Kanäle unterteilt werden, entsprechend sogenannter 2-k-, 4-k- oder 8-k-Spektren. Die Wahl der «8-k-Einstellung» bietet den Vorteil einer hohen Auflösung, womit im Gegensatz zu einer «2-k-Einstellung» eine bessere Peakentfaltung bei Multipletts ermöglicht wird. Andererseits bietet insbesondere beim Nachweis niedriger Aktivitäten die Wahl der «2-k-Einstellung» eine empfindlichere Möglichkeit zur Peakerkennung und eine bessere Statistik, wenn man (z. B. bei ungestörten Linien) auf eine Peakentfaltung verzichten kann.

Bei Benutzung mehrerer Meßplätze und entsprechend hohem Probendurchsatz empfiehlt sich die Benutzung von Standardformularen, auf denen sämtliche Proben- und Meßdaten eingetragen werden, um Verwechslungen zu vermeiden.

4.5 Messung des Untergrundes

Der Untergrund des Meßplatzes muß regelmäßig überprüft werden, vor allem, um Kontaminationen erkennen zu können. Dabei sind Meßzeiten von mindestens 24 Stunden erforderlich. Wenn natürliche Radionuklide bestimmt werden sollen, wie z. B. K-40, müssen insbesondere die Nettozählraten der entsprechenden Linien, die zum Untergrund gehören, zur Korrektur bekannt sein. Zu beachten ist, daß der Beitrag der kurzlebigen Radon-Folgeprodukte zur Untergrundzählrate infolge des wechselnden Radongehaltes der Luft ebenfalls gewissen Schwankungen unterliegt.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung der Analysenergebnisse aus komplexen Gammaspektren erfolgt mittels Rechner weitgehend automatisch, wobei bezüglich der dabei durchzuführenden Schritte der Linienidentifikation, der Energiezuordnung der Linie, der Bestimmung der Nettoimpulsanzahl («Nettopeakfläche») sowie der zur Nuklididentifikation zu verwendenden Nuklidkataloge auf die Ausführungen in Kapitel IV.1.1 verwiesen wird. Um die mittels automatischer Auswertung dokumentierten Ergebnisse gegebenenfalls überprüfen zu können ist anzumerken, daß die Aktivitätskonzentration c_r eines Radionuklids r in einer Wasserprobe aus der Nettolinienfläche nach Gleichung (4) berechnet wird:

$$c_r = \frac{\varphi_A \cdot N_n}{V \cdot p_\gamma \cdot t_m} \quad (\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}) \quad (4)$$

Darin bedeuten:

- φ_A = Kalibrierfaktor in Bq · s
- N_n = $N_b - N_o$ = Nettoimpulszahl («Nettopeakfläche») in s⁻¹
- V = Probenvolumen in l
- p_γ = Absolute Emissionswahrscheinlichkeit der γ -Strahlung
- t_m = Meßzeit in s.

Diese Gleichung gilt für den Fall der energiespezifischen Kalibrierung. Für den Sonderfall der nuklidspezifischen Kalibrierung ist $p_\gamma = 1$ zu setzen.

Soll die berechnete Aktivitätskonzentration auf einen anderen als den Meßzeitpunkt bezogen werden – wie z. B. auf die Mitte des Sammelzeitraums einer Probe – muß entsprechend der Halbwertszeit des betreffenden Radionuklids korrigiert werden (siehe Gleichung 2.25 in Abschnitt 2.8 des Kapitels IV.5 der Meßanleitungen).

Als Beispiel zur einfachen Berechnung einer Aktivitätskonzentration und Standardabweichung dient das folgende:

Nach Gleichung (4) erhält man für die Cs-137-Konzentration einer Wasserprobe mit den Zahlenwerten

- N_n = 1961
- N_o = 703
- t_m = 86044 s
- t_o = 235266 s
- φ_A = 272 Bq · s
- V = 1 l
- p_γ = 0,8500

den Wert

$$c_{\text{Cs-137}} = 7,3 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

mit der Standardabweichung

$$s = 0,056 \text{ (5,6 \%)}$$

Zum Nachweis natürlicher Radionuklide mittels γ -Spektrometrie und damit verbundene spezielle Probleme wird auf die Meßanleitung H- γ -SPEKT-KLAER-01, Abschnitt 4.1 und auf das Beispiel in Kapitel IV.5.6.6 dieser Meßanleitungen verwiesen.

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Berechnung der statistischen Standardabweichungen wird auf das Kapitel IV.5 der Meßanleitungen verwiesen. Neben dem statistischen Zählfehler bei der Messung bestimmen weitere Größen den Vertrauensbereich eines Meßergebnisses: Der Fehler der Kalibrierung liegt bei etwa $\pm 5 \%$, die Fehler bei der Bestimmung des Probenvolumens, Fehler der Emissionswahrscheinlichkeiten, der Meß-, Abkling- und Halbwertszeiten sind dagegen vernachlässigbar. Wenn bei der Auswertung keine Korrekturen von Summationseffekten infolge Kaskadeneffekten (in Abhängigkeit von der Meßgeometrie) sowie Korrekturen von Dichteschwankungen des Probenwassers vorgenommen werden, treten zusätzliche Fehler

auf. Als Erfahrungswert für den Streubereich bei der Messung von Aktivitätskonzentrationen in der Größenordnung von $10 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ läßt sich ein Wert von etwa $\pm 15 \%$ angeben.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Nachweisgrenzenberechnung bei der γ -Spektrometrie wird auf das Kapitel IV.5, Abschnitte 2.2 sowie 4.5 bis 4.7 der Meßanleitungen verwiesen.

Im wesentlichen werden die Nachweisgrenzen einer Meßanordnung durch die Größe des Nulleffektes, die Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors und die Meßzeit der Probe bestimmt. Als Beispiel sind in Tabelle 1 für eine Reihe von γ -Strahlern Nachweisgrenzen für zwei verschiedene Meßzeiten angegeben. Diese wurden aus einem Nulleffektspektrum nach der Gleichung 2.13 bzw. 4.32a des Kapitels IV.5 berechnet. Die angegebenen Nachweisgrenzen gelten für eine im Bundesamt für Strahlenschutz betriebene Meßanordnung für die Direktmessung von Wasserproben in 1-l-Polyethylenflaschen gemäß Abb. 2. Der verwendete Detektor befindet sich in einer 10 cm dicken Bleiabschirmung und besitzt eine relative Nachweiswahrscheinlichkeit von 25 % sowie eine Energieauflösung von 1,9 keV für Co-60.

Tabelle 1: Nachweisgrenzen in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ eines Gammaskopiermeßplatzes zur Messung von Wasserproben (Meßgeometrie: 1 Liter-Polyethylenflasche gemäß Abb. 2). Berechnung der Nachweisgrenzen aus einem Nulleffekt-Spektrum für einen Ge-Detektor von 25 % relativer Nachweiswahrscheinlichkeit in einer Bleiabschirmung von 10 cm

Nuklid	Meßzeit	
	$t_m = 7200 \text{ s}$	$t_m = 60000 \text{ s}$
Cr-51	9,5	3,4
Mn-54	1,0	0,34
Fe-59	1,5	0,55
Co-57	1,0	0,34
Co-58	0,9	0,29
Co-60	1,1	0,37
Zn-65	1,8	0,64
Zr-95	1,7	0,58
Nb-95	0,9	0,32
Ru-103	1,0	0,35
Ru-106	8,7	3,1
Ag-110m	1,2	0,43
Sb-124	1,7	0,58
Sb-125	3,4	1,2
Te-123m	1,1	0,37
I-131	1,1	0,37
Cs-134	1,2	0,40
Cs-137	1,2	0,40
Ba-140	3,8	1,3
La-140	0,9	0,32
Ce-141	1,7	0,58
Ce-144	7,2	2,5

Anzumerken ist, daß in der Praxis höhere Nachweisgrenzen für nicht nachgewiesene Nuklide auftreten. Bei Anwesenheit von Radionukliden in einer Probe wird sich der Untergrund, der in die Berechnung der Nachweisgrenze eingeht, gegenüber einem reinen Nulleffektspektrum erhöhen (vergleiche hierzu das Beispiel 6.7 im Kapitel IV.5). Selbst-

verständlich lassen sich die Nachweisgrenzen herabsetzen, wenn man von einem größeren Wasservolumen ausgeht, das entsprechend eingeeengt wird (vgl. Abschnitt 3.1), oder wenn längere Meßzeiten gewählt werden.

Für den Fall, daß die Algorithmen des benutzten Auswerteprogramms zur Berechnung von Nachweisgrenzen nicht den Gleichungen 2.13 bzw. 4.32a des Kapitels IV.5 entsprechen, sind Korrekturen erforderlich, die eventuell nachträglich vorgenommen werden müssen.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sind analysenreine Chemikalien zu verwenden:

- Salpetersäure, HNO_3 : $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (konz.)
- Salzsäure, HCl : $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Standardlösung zur Kalibrierung (z. B. PTB, Braunschweig)
- Tapetenleim oder AeroSil
- **Trägerlösung 1:**
 1. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5,12 g
 2. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 3,60 g
 3. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4,84 g
 4. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4,04 g
 5. $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 3,53 g
 6. CsCl 1,27 g
 7. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1,78 g
 8. $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2,67 g
 9. $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2,66 g
 10. $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3,04 g
 11. $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3,41 g
 12. ZnCl_2 2,08 g
 13. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,62 g

Lösen in 100 ml Salzsäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), davon 1 ml je 1 l Probe zuführen.

Hinweis

Die Elemente Ag, Te und Ru lassen sich in der Mischlösung nicht unterbringen, da sie chemisch reagieren und Niederschläge bilden. Gegebenenfalls sind diese oder weitere Elemente gesondert zu trägern (handelsüblich z. B. AgNO_3 , K_2TeO_3 und RuCl_3).

– Trägerlösung 2:

1. SbCl_3 1,87 g
2. Weinsäure 6,00 g

Lösen in 100 ml Wasser, davon ca. 1 ml je 1 l Probe zuführen. Zusätzlich 1 ml HNO_3 ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) je 1 l Probe zuführen.

Diese Trägerlösungen werden speziell für Abwasserproben aus Kernkraftwerken verwendet.

7.2 Geräte

- Meßplatz für die Gammaskpektrometrie Detektor/Meßanordnung:
Ge(Li)- oder Reinst-Ge-Halbleiterdetektor mit Vorverstärker, Abschirmung aus Blei mit Innenauskleidung aus Plexiglas, Kupfer und Cadmium oder Abschirmung aus Co-60-freiem Stahl, NIM-Überrahmen, Hochspannungsversorgung (HV), Hauptverstärker (Amplifier), Analog-Digital-Konverter (ADC), Vierkanal-Impulshöhenanalysator, Rechner, Drucker.
- Meßgefäße aus Kunststoff
- gegebenenfalls Rührmotor
- Vorrichtung zum verlustfreien Eindampfen
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors, insbesondere Filtriergerät

Literatur

- (1) Sicherheitstechnische Regel des Kerntechnischen Ausschusses, Messung flüssiger radioaktiver Stoffe zur Überwachung der radioaktiven Ableitungen – KTA 1504 (1978)
- (2) Wolter, R. und J. Arndt: Ein Routine-Verfahren zur Bestimmung von Radionukliden in der Emission von Kernkraftwerken. WaBoLu-Bericht 16-74 (1974)
- (3) Debertain, K.: Radioaktive Standards und ihre Anwendung im Bereich der Kern-Technik und Umgebungsüberwachung. PTB-Bericht Ra-13 (1983)
- (4) Schötzig, V. und H. Schrader: Halbwertszeiten und Photonen-Emissionswahrscheinlichkeiten von häufig verwendeten Radionukliden. PTB-Berichte Ra-16 (1984), Ra-16/2 (1986) und Ra-16/3 (1989)
- (5) Marquardt, D.W.: An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. J. Soc. Indust. Appl. Math. 11 (1963), 431
- (6) Phillips, G. W.: Fitting Lines with very low Statistics. Nucl. Instr. Meth. 152 (1978), 449
- (7) Ruotti, J. T. and A. Sampo: A FORTRAN-IV Program for Computer Analysis of Gamma-Spectra from Ge(Li)-Detectors and for other Spectra with Lines. Lawrence Radiation Laboratory Report UCRL-19452 (1969)
- (8) Nordsieck, H.: Auswertung von Gamma-Spektren (System PIK). KfA-Bericht Jül-Spez-444 (1988)