

Verfahren zur Bestimmung von Phosphor-32 im Abwasser

H-P-32-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 September 1992

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

9 Verfahren zur Bestimmung von Phosphor-32 im Abwasser

1 Anwendbarkeit

Die Methode dient zur Bestimmung von P-32 in Abwässern, wie sie z. B. in kerntechnischen Anlagen und nuklearmedizinischen Abteilungen von Kliniken oder Forschungsinstituten anfallen. Das Verfahren ist auf Wasserproben anwendbar, die Phosphor in beliebiger chemischer Form enthalten.

2 Probeentnahme

Die Probe muß für das zu untersuchende Wasser repräsentativ sein. Zur Entnahme repräsentativer Wasserproben siehe auch H- γ -SPEKT-AWASS-01. Zur P-32-Bestimmung reicht im allgemeinen ein Volumen von 0,5 bis 2 l Probenwasser. Die Proben werden bei der Entnahme mit Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zur sauren Reaktion, mindestens aber mit 1 ml je Liter Probenwasser versetzt und können in Polyethylenflaschen bis zur Verarbeitung gelagert werden. Wegen der relativ kurzen Halbwertszeit des P-32 sind unnötige Lagerzeiten zu vermeiden.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Die Wasserprobe wird mit Phosphat-Ionen und gegebenenfalls mit Rückhalteträgern für abzutrennende Radionuklide, z. B. Strontium geträgert, eingedampft und naßverascht, wobei sämtliche Phosphorverbindungen in Phosphat überführt werden. Die Phosphat-Ionen werden als Ammoniummolybdatophosphat (AMP) ausgefällt. Eine Feinreinigung erfolgt durch Lösen des AMP in Ammoniak und Fällung als Magnesium-Ammoniumphosphat in der Kälte.

Die Aktivitätsbestimmung des P-32 erfolgt durch Messung der Cerenkov-Strahlung im Flüssigszintillations-Spektrometer. Diese Messung ist relativ selektiv. Zur Überprüfung auf radiochemische Reinheit wird die Messung nach etwa 14 Tagen wiederholt.

Die chemische Ausbeute wird durch komplexometrische Titration des Phosphatträgers im Meßpräparat bestimmt. Enthält die Probe von vornherein inaktiven Phosphor, muß dieser in einer Blindprobe gesondert bestimmt und bei der Ausbeuteberechnung berücksichtigt werden.

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 Die Probe wird mit 5 ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), 20 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 5 ml Phosphatträger genau bekannten Gehaltes versetzt und bis zur Bildung von SO_3 -Nebeln eingengt. Falls der flüssige Rückstand noch organische Bestandteile enthält, wird nach dem Abkühlen mit ca. 10 ml Salpetersäure versetzt und



Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von P-32 im Abwasser

(zunächst mit aufgelegtem Uhrglas) erneut erhitzt, bis SO₃-Nebel auftreten. Dieser Schritt ist so oft zu wiederholen, bis die organischen Bestandteile zerstört sind.

3.2.2 Die schwefelsaure Lösung wird nach vollständigem Abkühlen vorsichtig mit ca. 100 ml dest. Wasser verdünnt und mit aufgelegtem Uhrglas etwa 1 Stunde lang bis nahe zum Sieden erwärmt. Anschließend werden unlösliche Erdalkalisulfate auf einem Blaubandfilter abgesaugt und mit wenig Schwefelsäure (0,1 mol · l⁻¹) gewaschen. Washwasser und Filtrat werden vereinigt, der Niederschlag wird verworfen.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Das Filtrat wird vorsichtig mit 15 ml Ammoniak (13 mol · l⁻¹), 10 ml Salpetersäure (14 mol · l⁻¹) und 100 ml Ammoniummolybdat versetzt und auf etwa 70 °C erwärmt, bis das gelbe Ammoniummolybdatphosphat ausgefallen ist. Gegebenenfalls ist die Kristallisation durch Anreiben des Becherglases von innen mit einem Glasstab einzuleiten. Zweckmäßigerweise läßt man die Lösung mit einem Uhrglas bedeckt über Nacht in der Wärme stehen.

3.3.2 Nach vollständiger Fällung wird der Niederschlag abzentrifugiert (ca. 10 Minuten bei 2000 Upm) und die überstehende Lösung abgehebert. Der Niederschlag wird mit 20 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgerührt und erneut abzentrifugiert.

3.3.3 Der Niederschlag wird im Zentrifugenglas in möglichst wenig Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Nach Zusatz von 10 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und weiteren 25 ml Ammoniummolybdatlösung wird bis zur vollständigen Fällung erwärmt. Anschließend wird erneut abzentrifugiert und mit Salpetersäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen.

3.3.4 Der Niederschlag wird in wenig Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Ist diese Lösung nicht farblos, wird sie in der Kälte mit etwa 1 g pulverisierter Aktivkohle versetzt und etwa 10 Minuten gerührt. Danach wird die Aktivkohle abgesaugt und mit wenig Ammoniak ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Waschwasser und Filtrat werden vereinigt und vorsichtig mit Salzsäure ($4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) neutralisiert.

Hinweis

Bei versehentlichem Ansäuern fällt weiße Molybdänsäure aus; sie muß mit Ammoniak gelöst werden, anschließend ist erneut zu neutralisieren.

3.3.5 Der Lösung wird 1 g Zitronensäure zugesetzt. Nach Auflösen der Säure wird die Probe auf ca. $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Anschließend werden 20 ml Magnesia-Mixtur und 5 ml Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugegeben, wobei weißes Magnesium-Ammoniumphosphat der Zusammensetzung $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ausfällt. Nach dessen Absitzen wird auf Vollständigkeit der Fällung geprüft, und es werden falls nötig weitere 5 ml Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugegeben. Die Probe wird mit PARAFILM-Folie verschlossen und über Nacht bei ca. $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ im Kühlschrank aufbewahrt.

3.3.6 Der Niederschlag wird auf einer Hahnschen Nutsche über Blaubandfilter abgesaugt und mit wenig kaltem, schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden verworfen. Nach Wechsel der Vorlage wird der Niederschlag auf dem Filter mit ca. 8 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Nach kurzer Einwirkungszeit wird die Lösung abgesaugt und mit Salzsäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Filtrat und Waschlösung werden vereinigt.

3.3.7 Falls die Probe wesentliche Aktivitätskonzentrationen an Cs-137 und/oder Cs-134 enthält wird mit 5 ml Cäsium-Rückhalteträger versetzt und mit Natronlauge ein pH-Wert von 2 bis 2,5 eingestellt. Anschließend wird die Lösung über einen konditionierten Kationenaustauscher (siehe Abschnitt 7.1.1) gegeben und mit 100 ml Salzsäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Waschlösung und Durchlauf werden vereinigt.

3.3.8 Die in Schritt 3.3.6 beschriebene Magnesium-Ammoniumphosphat-Fällung wird wiederholt. Vor dem Auflösen des Niederschlags wird als Vorlage ein Szintillationsmeßfläschchen (20 ml) aus Polyethylen in den Saugtopf gestellt. Der Niederschlag wird dann mit 2 bis 3 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) direkt aus der Nutsche in das Meßfläschchen gelöst und mit ca. 5 ml dest. Wasser nachgewaschen. Es werden 1 ml Natriumsalicylat hinzugefügt und im Meßfläschchen wird mit dest. Wasser auf 20 g aufgefüllt. Die Messung erfolgt anschließend im Flüssigszintillations-Spektrometer (siehe Abschnitt 4).

3.3.9 Nach der Messung bzw. der Wiederholungsmessung nach 14 Tagen wird die Lösung zur Bestimmung der chemischen Ausbeute quantitativ in einen Erlenmeyerkolben überführt, mit genau 25 ml Ethylendiamino-Tetraacetat (EDTA) ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 3 Tropfen Eriochromschwarz-T versetzt. Es wird mit Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) neutralisiert und mit 2 bis 3 ml Ammoniumchlorid-Puffer ein pH-Wert von 10 eingestellt. Anschließend wird auf etwa $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und mit Magnesiumchlorid ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) das unkomplexierte

EDTA bis zum bleibenden Rotstich titriert. Der genaue Titer der Magnesiumchlorid-Lösung wird durch Titrieren gegen die EDTA-Lösung bestimmt.

4 Messung der Aktivität

Die P-32-Aktivität wird durch Messung der Cerenkov-Strahlung bestimmt. Diese Messung erfolgt ohne Zusatz eines Szintillators im Flüssigszintillations-Spektrometer. Die Einstellungen des Energiefensters und der Verstärkung entsprechen der bei der H-3-Bestimmung (siehe Verfahren H-H-3-AWASS-01). Natriumsalicylat dient der Anpassung der Wellenlänge: Diese Substanz verschiebt die der Cerenkov-Strahlung im Wasser eigene Wellenlänge in den für die Photomultiplier günstigsten Bereich.

Die Messung der Cerenkov-Strahlung hat den Vorteil, daß die wäßrige, salzsaure Lösung für eine Weiterverarbeitung nach der Messung (z. B. für die Bestimmung der chemischen Ausbeute) ohne weiteres verwendet werden kann. Ferner ist eine gewisse Diskriminierung gegenüber anderen, eventuell als Verunreinigungen in der Probe vorhandenen β -Strahlern gegeben, da erst β -Teilchen mit Energien oberhalb 263 keV überhaupt und über 1000 keV in nennenswerter Ausbeute Cerenkov-Strahlung in Wasser erzeugen. Aus diesem Grunde stört beispielsweise P-33, der nach diesem Verfahren nicht abgetrennt wird, die Bestimmung des P-32 nicht.

Löscheffekte («Quench») durch chemische Stoffe spielen bei der Cerenkov-Messung kaum eine Rolle, wohl aber solche durch gefärbte Meßpräparate, besonders durch gelbgefärbte. Ein Cerenkov-Spektrum einer P-32-Probe ist in Abb. 2 dargestellt.

Zur Kontrolle der radiochemischen Reinheit des Präparates empfiehlt es sich, die Messung nach 14 Tagen zu wiederholen, wobei ein Aktivitätsabfall auf 50 % des ursprünglichen Wertes erhalten werden muß. Auch eine zusätzliche γ -spektrometrische Messung der eingedampften, autitrierten Probe kann hilfreich sein.

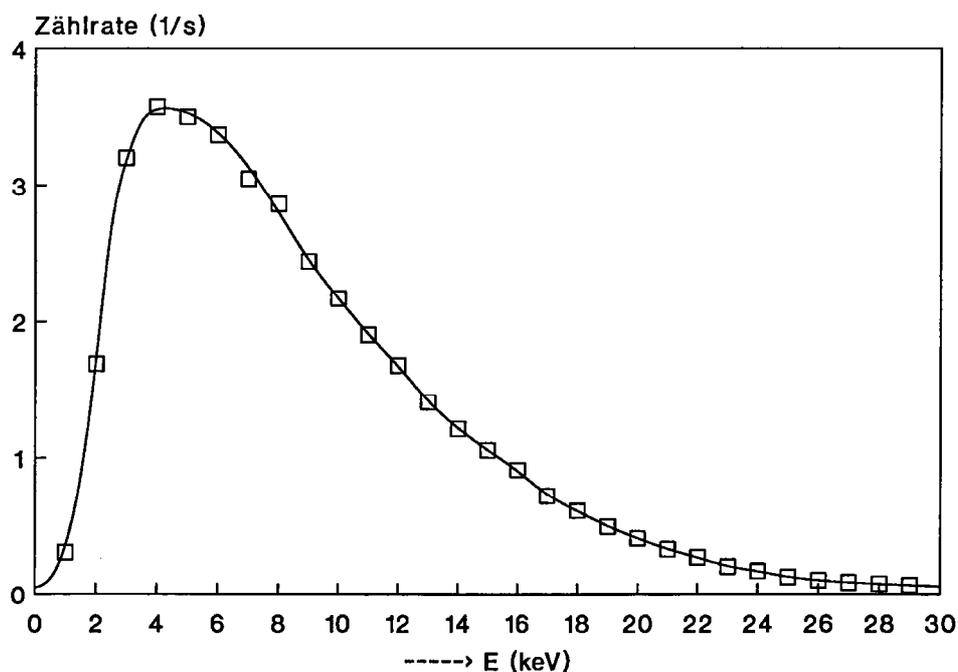


Abb. 2: Cerenkov-Spektrum von P-32

Zur Kalibrierung des Meßgerätes werden aus einer P-32-Standardlösung etwa 5 Magnesium-Ammoniumphosphat-Präparate mit Einwaagen zwischen 200 und 500 mg hergestellt und gemessen (bei 100 % Ausbeute beträgt bei der vorgeschlagenen Trägermasse die Auswaage an Magnesium-Ammoniumphosphat 396 mg). Für den Kalibrierfaktor φ_A gilt Gleichung (1):

$$\varphi_A = \frac{A_{\text{P-32}}}{R_n} \quad (1)$$

mit $A_{\text{P-32}}$ = Aktivität des P-32-Standards
 R_n = Nettoimpulsrate des Standards

Der Kalibrierfaktor φ_A wird in Abhängigkeit von der Magnesium-Ammoniumphosphat-Masse graphisch dargestellt.

5 Berechnung des Analyseergebnisses

Für die P-32-Aktivitätskonzentration c der Probenlösung gilt Gleichung (2):

$$c = \frac{\varphi_A \cdot (R_b - R_o)}{V \cdot \eta} \exp\left(\ln 2 \frac{t_A}{t_r}\right) \quad (2)$$

Hierin bedeuten:

R_b = Bruttozählrate der Probe in s^{-1}
 R_o = Nulleffektzählrate in s^{-1}
 V = Probenvolumen in ml
 t_A = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messung in s
 t_r = Halbwertszeit des P-32 in s

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

$$\eta = \frac{(V_T - V_K \cdot T) \cdot f}{m_p} \quad (3)$$

Hierin bedeuten

f = Umrechnungsfaktor EDTA/ PO_4^{3-}
 V_K = MgCl_2 -Volumen bei der Ausbeutebestimmung in ml
 V_T = EDTA-Vorlagevolumen bei der Ausbeutebestimmung in ml
 m_p = Masse des Phosphat-Trägers in mg
 T = Titer der MgCl_2 -Lösung

5.1 Rechenbeispiel

Mit den Zahlenwerten

V_T = 25,00 ml
 V_K = 8,40 ml
 f = 3,0975

$$\begin{aligned}m_P &= 55,0 \text{ mg (50,0 mg P im Phosphat-Träger, 5,0 mg P im Phosphatgehalt der Probe)} \\T &= 1,02\end{aligned}$$

erhält man nach Gleichung (3) für die chemische Ausbeute η

$$\eta = 0,925 \text{ (92,5 \%)}.$$

Für die Aktivitätskonzentration c zum Zeitpunkt der Probeentnahme erhält man nach Gleichung (2) mit den Werten:

$$\begin{aligned}V &= 0,500 \text{ l} \\t_A &= 1,469 \cdot 10^6 \text{ s (17 d)} \\t_r &= 1,236 \cdot 10^6 \text{ s (14,3 d)} \\R_o &= 0,55 \text{ s}^{-1} \\R_b &= 0,98 \text{ s}^{-1} \\\varphi_A &= 2,18 \text{ Bq} \cdot \text{s}\end{aligned}$$

$$c = 4,15 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Abschätzung der Gesamtunsicherheit der berechneten Aktivitätskonzentration c ist neben dem statistischen Zählfehler s der Fehler bei der Zählausbeutebestimmung (Kalibrierfehler) und der Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute zu berücksichtigen, während der Fehler bei der Bestimmung des eingesetzten Probenvolumens meist zu vernachlässigen ist. 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 Gesamtfehlern von etwa $\pm 10 \%$ zu rechnen sein, bei niedrigen Aktivitätskonzentrationen mit Fehlern von $\pm 20 \%$ und darüber.

Zusätzliche systematische Fehlerquellen können mitgefällte Radionuklide mit hohen β -Maximalenergien sein, die im Trennungsgang nicht abgetrennt wurden, beispielsweise Cs-134/Cs-137 oder Sr-89/Sr(Y)-90.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Berechnung der Aktivitätsnachweisgrenze G wird auf das Kapitel IV.5, Gleichung 2.4 und 2.5 dieser Meßanleitungen verwiesen. Die Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g erfolgt dann nach Gleichung (4):

$$g = \frac{G}{\eta \cdot V} \cdot \exp\left(\ln 2 \frac{t_A}{t_r}\right) \quad (4)$$

Mit den obengenannten Zahlenwerten erhält man für die Nachweisgrenze g der Aktivitätskonzentration bei einer Meßzeit des Nulleffektes von 6000 s (100 Minuten) zum Zeitpunkt der Probeentnahme:

$$g = 0,30 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sollten analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- Aktivkohle, pulverförmig
- Ammoniak, NH_3 : 1 und 13 mol · l⁻¹
- Ammoniumchlorid-Puffer: 54 g NH_4Cl + 350 ml NH_3 (13 mol · l⁻¹)
- Ammoniummolybdatlösung, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0,0677 mol · l⁻¹
- Cäsiumchlorid-Träger: 10 mg · ml⁻¹ Cs^+ (CsCl : 12,67 g · l⁻¹)
- Eriochromschwarz-T: 1 % in Ethanol
- Ethylendiamino-Tetraacetat, EDTA: 0,1 mol · l⁻¹ (Maßlösung)
- Kationenaustauscher, stark sauer (z. B. Merck 4765)
- Magnesia-Mixtur: 55 g · l⁻¹ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 140 g · l⁻¹ NH_4Cl
- Magnesiumchlorid, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0,1 mol · l⁻¹ (Maßlösung)
- Natriumsalizylat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COONa}$: 10 g · l⁻¹
- Natronlauge, NaOH : 1 mol · l⁻¹
- Phosphat-Träger: 10 mg · ml⁻¹ P ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: 115,63 g · l⁻¹)
- P-32-Standardlösung, etwa 1000 Bq · ml⁻¹
- Salpetersäure, HNO_3 : 1 und 14 mol · l⁻¹
- Salzsäure, HCl : 0,1; 4 und 8 mol · l⁻¹
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : 0,1 und 18 mol · l⁻¹
- Strontium-Träger: 10 mg · ml⁻¹ Sr^{2+} (SrCl_2 : 18,09 g · l⁻¹)
- Trägerlösung 1 (siehe H- γ -SPEKT-AWASS-01, Abschnitt 7)
- Zitronensäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$

7.1.1 Vorbereitung des Kationenaustauschers:

Die Austauschersäule (siehe z. B. H- α -SPEKT-AWASS-01, Abschnitt 7) wird zu etwa 2/3 mit einer Harz/dest. Wasser-Aufschlammung blasenfrei gefüllt und nacheinander mit 100 ml dest. Wasser, 100 ml Salzsäure (8 mol · l⁻¹) und erneut mit 100 ml dest. Wasser gewaschen (ca. 1 Tropfen pro Sekunde).

7.2 Geräte

- Flüssigszintillations-Spektrometer
- pH-Meter
- Polyethylen-Zählfläschchen
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

Literatur

- (1) Harley, J. H. (Hrsg.): EML Procedures Manual, HASL-300, E-P-01 (1983)
- (2) Lux, H.: Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, Verlag J. F. Bergmann
- (3) Long, E.C.: Biomedical Technical Report (Beckman-Instruments) 1042-NUC-76-55T (1977), S. 45
- (4) Merck, E. (Hrsg.): Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, S. 32
- (5) 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)

- (6) Mason P.A. and A.F. Harrison: Field Use of P-32 Tracer to Measure Phosphate Uptake by Birch Mycorrhizas., *Agriculture, ecosystems & environment* 28 (1990), S. 95–100
- (7) Kessler, M.J.: *Liquid Scintillation Analysis*, Science and Technology, Packard Instruments Company, Meriden, USA (1989)