

# **Verfahren zur Bestimmung von Schwefel-35 im Abwasser**

H-S-35-AWASS-01

Bearbeiter:

H.U. Fusban<sup>†</sup>

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“



# 10 Verfahren zur Bestimmung von Schwefel-35 im Abwasser

## 1 Anwendbarkeit

Die Methode dient zur Bestimmung von S-35 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 S-35 unabhängig von der chemischen Bindungsform bestimmt. Hohe Sulfatgehalte der Probe setzen die Empfindlichkeit der Methode herab.

## 2 Probeentnahme

Die Probe muß für das zu untersuchende Wasser repräsentativ sein. Zur Entnahme repräsentativer Wasserproben wird auf die Vorschrift H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01, Abschnitt 2, verwiesen. Zur S-35-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 verschlossenen Polyethylenflaschen bis zur Verarbeitung gelagert werden. Wegen der relativ kurzen Halbwertszeit des S-35 sind längere Lagerzeiten zu vermeiden.

## 3 Analytik

### 3.1 Prinzip der Methode

Das Verfahren ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Der Probe werden Sulfat-Träger sowie bei Anwesenheit anderer Radionuklide entsprechende Rückhalteträger zugefügt. Da der Schwefel der Probe in verschiedenen Oxidationsstufen in echter oder auch kolloidaler Lösung vorliegen kann, wird zunächst sämtlicher Schwefel zu Sulfat oxidiert. Einige störende Radionuklid-Kationen werden durch Fällung als Carbonate entfernt. Die sulfathaltige Lösung wird anschließend über Kationenaustauscher weiter gereinigt. Mittels einer Ammoniummagnesiumphosphatfällung entfernt man möglicherweise vorliegenden Phosphor (P-32). Schließlich wird das gereinigte Sulfat-(S-35)-Ion als Bariumsulfat gefällt, mit gelbildendem Szintillator versetzt, homogenisiert und in dieser Form im Flüssigkeits-szintillations-Meßgerät gemessen. Die Bestimmung der chemischen Ausbeute erfolgt gravimetrisch über das Bariumsulfat. Ein eventuell vorliegender Gehalt der Probe an inaktivem Sulfat wird mittels Ionenchromatographie bestimmt.

### 3.2 Probenvorbereitung

Zur Bestimmung des Gehaltes der Probe an inaktivem Schwefel werden 20,0 ml entnommen, mit einer hinreichenden Masse Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion, mindestens jedoch 100 mg sowie mit 2 ml Wasserstoffperoxid ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) versetzt und etwa eine Stunde unter Rühren mit aufgelegtem Uhrglas zum leichten Sieden erhitzt. Mit dest. Wasser wird wieder auf 20,0 ml aufgefüllt. Nötigenfalls werden unlösliche Bestandteile



**Abb. 1:** Prinzip der Bestimmung von S-35 im Abwasser

über Blaubandfilter abfiltriert. Im Filtrat wird der Sulfatgehalt mittels Ionenchromatographie bestimmt.

Zur Hauptmenge der Probe werden in einem Becherglas des doppelten Probenvolumens 10 ml Trägermischlösung 1 (siehe H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01, Abschnitt 7.1) und 5 ml Phosphat-Trägerlösung gegeben. Zusätzlich muß Sulfat-Träger in Form von Schwefelsäure (0,5 mol · l<sup>-1</sup>) dann zugesetzt werden, wenn der Gesamtgehalt der Probe an Sulfat weniger als 200 mg beträgt. Es ist dann soviel Schwefelsäure genau bekannten Sulfatgehaltes (Maßlösung) als Träger zuzufügen, daß der Sulfatgehalt etwa 200 mg erreicht (siehe auch Rechenbeispiel im Abschnitt 5.2).

### 3.3 Radiochemische Trennung

**3.3.1** Die Probenlösung wird mit festem Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von etwa 13 gebracht. Unter Rühren werden nach und nach etwa 25 ml Wasserstoffperoxid (10 mol · l<sup>-1</sup>) hinzugegeben, bis eine beim Tüpfeln mit Eisensulfat auftretende beständige Braunfärbung oxidierendes Milieu anzeigt. Dann werden 50 ml Benedicts Reagenz zuge-

setzt und unter Rühren auf 80 °C erwärmt, bis der größte Teil des Wasserstoffperoxids zersetzt ist, was sich am Nachlassen des Schäumens bemerkbar macht.

**3.3.2** Nach Zusatz von 10 g Natriumcarbonat wird mindestens 2 Stunden, am besten über Nacht, kurz unterhalb der Siedehitze mit aufgelegtem Uhrglas gerührt. Der Carbonatniederschlag wird anschließend abgesaugt, zweimal mit je etwa 100 ml heißem dest. Wasser gewaschen und anschließend verworfen. Waschwässer und Filtrat werden vereinigt und vorsichtig (schäumt stark!) mit Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) angesäuert. Es wird unter Rühren solange erhitzt, bis sämtliches Kohlendioxid vertrieben und das Volumen auf etwa 200 ml eingengt ist.

Falls die Probe wesentliche Mengen Cs-137 und/oder Cs-134 enthält, wird nach Abschnitt 3.3.3 weitergearbeitet, sonst nach Abschnitt 3.3.4.

**3.3.3** Mit Natronlauge wird ein pH-Wert von 2 bis 2,5 eingestellt. Anschließend wird die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung über einen konditionierten Kationenaustauscher (siehe Abschnitt 7.1.1) gegeben und dieser mit 100 ml Salzsäure ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gewaschen. Waschlösung und Durchlauf werden vereinigt und auf ein Volumen von etwa 200 ml eingengt.

**3.3.4** Die Lösung wird mit Ammoniak ( $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) neutralisiert und auf etwa 5 °C abgekühlt. Es werden 20 ml Magnesia-Mixturlösung zugegeben und mit 5 ml Ammoniak ( $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt. Das Becherglas mit der Fällung wird mit PARAFILM-Folie verschlossen und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt (siehe H-P-32-AWASS-01, Abschnitt 3.3.6).

**3.3.5** Der Niederschlag wird über Blauband-Filter abgesaugt und mit kaltem, schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird verworfen. Waschwasser und Filtrat werden vereinigt und mit Salzsäure ( $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) angesäuert. Es wird auf ein Volumen von etwa 500 ml gebracht und bis nahe zum Sieden erwärmt. Dann wird durch langsame Zugabe von 40 ml Bariumchlorid-Lösung ( $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) unter Rühren Bariumsulfat ausgefällt. Man läßt etwa eine Stunde in der Wärme stehen, anschließend (am besten über Nacht) abkühlen und absitzen, saugt über einen zur Ausbeutebestimmung tarierten Porzellanfiltrertiegel ab und wäscht mit dest. Wasser neutral und chloridfrei.

**3.3.6** Der Tiegel mit dem Bariumsulfat wird 4 Stunden bei 110 °C getrocknet und anschließend zur Bestimmung der chemischen Ausbeute gewogen ( $m_a$ ). Das Bariumsulfat wird im Achatmörser fein gepulvert und möglichst quantitativ in ein Zählfläschchen aus Glas überführt. Die Einwaage ( $m_e$ ) wird bestimmt.

#### **Anmerkung**

Wenn die Auswaage über 1 g Bariumsulfat beträgt, wird maximal 1 g Einwaage für die Messung eingesetzt.

**3.3.7** Es werden 20 ml gelbildender Toluolszintillator (siehe H-C-14-AWASS-01) zugegeben. Zur Homogenisierung wird geschüttelt und zweimal je 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt.

## **4 Messung der Aktivität**

Nach Abklingen der Chemolumineszenz (nach etwa 12 Stunden) wird die Probe im Flüssigkeitsszintillations-Spektrometer gemessen. Die Energiefenstereinstellung entspricht dabei 0 bis 167 keV. Sie kann entsprechend der «figure of merit» optimiert werden (siehe

H-H-3-AWASS-01, Abschnitt 4). Im Meßzyklus wird ein Nulleffektpräparat mitgemessen, das aus aktivitätsfreiem (fossilem) Bariumsulfat in gleicher Weise, wie in Abschnitt 3.3.7 beschrieben, hergestellt wurde.

Zur Kalibrierung des Meßgerätes werden aus einer S-35-Standardlösung etwa 5 Bariumsulfat-Präparate mit Einwaagen zwischen 200 und 1000 mg hergestellt und gemessen. Für den Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  gilt Gleichung (1):

$$\varphi_A = \frac{A_{S-35}}{R_n} \quad (1)$$

mit  $A_{S-35}$  = Aktivität des S-35-Standards in Bq  
 $R_n$  = Nettoimpulsrate des Standards in  $s^{-1}$

Der Kalibrierfaktor  $\varphi_A$  wird in Abhängigkeit von der Bariumsulfat-Masse graphisch dargestellt.

Steht S-35 nicht zur Verfügung, kann behelfsweise auch der Kalibrierfaktor für C-14 (als Barium- oder Calciumcarbonat) aus den entsprechenden Kalibrierkurven benutzt werden, da die  $\beta$ -Maximalenergie des C-14 (156 keV) etwa die gleiche Größe wie die des S-35 (167 keV) besitzt.

Zur Kontrolle der radiochemischen Reinheit des Präparates empfiehlt es sich, die Messung nach 14 Tagen zu wiederholen, wobei ein Aktivitätsabfall von 10 % erhalten werden sollte. Eine  $\gamma$ -spektrometrische Messung des Bariumsulfat-Präparates kann hilfreich sein, um Verunreinigungen durch  $\gamma$ -Strahler zu erkennen.

## 5 Berechnung des Analyseergebnisses

Die S-35-Aktivitätskonzentration  $c$  der Probenlösung errechnet sich nach Gleichung (2):

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

Hierin bedeutet:

$R_b$  = Bruttoimpulsrate der Probe in  $s^{-1}$   
 $R_o$  = Zählrate der Nulleffektmessung in  $s^{-1}$   
 $m_e$  = Einwaage-Masse des Bariumsulfats für die Messung in mg  
 $m_a$  = Auswaage-Masse des Bariumsulfats nach der Trennung in mg  
 $t_A$  = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messung in s  
 $t_r$  = Halbwertszeit des S-35 in s  
 $V$  = eingesetztes Probenvolumen in l

Die chemische Ausbeute  $\eta$  erhält man nach Gleichung (3):

$$\eta = \frac{m_a}{m_T + V \cdot c_s} \cdot f \quad (3)$$

Hierin bedeuten:

- $f$  = Umrechnungsfaktor  $\text{BaSO}_4/\text{SO}_4$  (= 0,4116)  
 $c_S$  = Konzentration der Lösung an Sulfat in  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$   
 $m_T$  = Masse des zugesetzten Sulfat-Trägers in mg

## 5.1 Rechenbeispiel

Mit den Zahlenwerten

- $c_S$  = 41  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$   
 $\varphi_A$  = 1,43  $\text{Bq} \cdot \text{s}$   
 $m_a$  = 427,6 mg  
 $m_e$  = 418,2 mg  
 $m_T$  = 144,1 mg (3 ml 0,5 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  
 $V$  = 0,98 l  
 $t_A$  =  $8,64 \cdot 10^6$  s (100 d)  
 $t_r$  =  $7,56 \cdot 10^6$  s (87,44 d)  
 $t_o$  = 12000 s  
 $R_o$  =  $0,28 \text{ s}^{-1}$   
 $R_b$  =  $1,13 \text{ s}^{-1}$

erhält man nach Gleichung (3) für die chemische Ausbeute  $\eta$

$$\eta = 0,96 \text{ (96 \%)},$$

und für die Aktivitätskonzentration  $c$ , auf den Zeitpunkt der Probenahme bezogen, nach Gleichung (2)

$$c = 2,9 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

## 5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Berechnung der Standardabweichung  $s$  wird auf das Kapitel IV.5, Gleichung 2.5 dieser Meßanleitungen verwiesen. Zur Abschätzung der Gesamtunsicherheit der berechneten Aktivitätskonzentration  $a$  ist neben dem statistischen Zählfehler  $s$  der Fehler bei der Zähl- ausbeutebestimmung (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 Zähl- ausbeute liegt bei  $\pm 5 \%$ , der relative Fehler der chemischen Ausbeute schwankt in Abhängigkeit von der jeweils erzielten chemischen Ausbeute im Mittel zwischen  $\pm 5$  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 etwa  $\pm 30 \%$ .

Zusätzliche systematische Fehlerquellen können mitgefällte Radionuklide sein, die im Trennungsgang nicht abgetrennt wurden. Der Bariumsulfat-Niederschlag neigt beim Vorliegen eines Überschusses an  $\text{Ba}^{2+}$ -Ionen zum Einbau von Bariumchlorid, wodurch eine zu hohe Auswaage-Masse vorgetäuscht wird. Der dadurch bedingte Fehler beträgt maximal etwa  $+3 \%$  und ist zu vernachlässigen, da andere Quellen größere Fehler verursachen.

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Berechnung der Aktivitätsnachweisgrenze  $G$  des Präparates erfolgt nach Gleichung 2.5 des Kapitels IV.5 der Meßanleitungen. Die Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration  $g$  erfolgt 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 der Aktivitätskonzentration  $g$  bei einer Meßzeit des Nulleffektes von 6000 s zum Zeitpunkt der Probenahme

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

Durch Steigerung der Probeneinwaage auf eine Menge, die nach der Aufarbeitung maximal 2 g Bariumsulfat ergibt, Verlängerung der Meßzeit und Ausnutzung der Einstellmöglichkeit der Pulsform-Analyse bei modernen Low-Level-Flüssigkeitsszintillations-Spektrometern kann die Empfindlichkeit des Verfahrens gesteigert werden.

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sollten analysenreine Chemikalien verwendet werden.

- Ammoniak,  $\text{NH}_3$ :  $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Ammoniumchlorid,  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- Bariumchlorid,  $\text{BaCl}_2$ :  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$
- Benedicts Reagenz:  $240 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 60 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Eisensulfat,  $\text{FeSO}_4$ :  $0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Kationenaustauscher, stark sauer (z. B. Merck 4765)
- Magnesia-Mixtur:  $55 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 140 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$
- Magnesiumchlorid,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Natriumcarbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , wasserfrei
- Natriumhydrogenphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- Natriumhydroxid,  $\text{NaOH}$
- Natronlauge,  $\text{NaOH}$ :  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Phosphat-Träger:  $115,6 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- S-35-Standardlösung, etwa  $1000 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$
- Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ :  $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Salzsäure,  $\text{HCl}$ :  $0,1$ ;  $4$  und  $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ( $48,03 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  Sulfat: Maßlösung)
- Toluolszintillator (siehe H-C-14-AWASS-01, Abschnitt 7)
- Trägerlösung 1 (siehe H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01, Abschnitt 7)
- Wasserstoffperoxid,  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

### 7.1.2 Vorbereitung des Kationenaustauschers

Die Austauschersäule (siehe z. B. H- $\alpha$ -SPEKT-AWASS-01, Abschnitt 7) wird zu etwa 2/3 mit Harz/dest. Wasser-Aufschlammung blasenfrei gefüllt und nacheinander mit 50 ml dest. Wasser, 50 ml Salzsäure ( $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und erneut mit 50 ml dest. Wasser gewaschen (ca. ein Tropfen pro s).

## 7.2 Geräte

- Flüssigszintillations-Spektrometer, nach Möglichkeit Low-Level-Gerät
- pH-Meter
- Porzellanfildertiegel
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

## Literatur

- (1) DI-Richtlinien, Messen partikelförmiger Sulfate - Isotopenverdünnungsanalyse für Sulfat auf Filtern, Verein Deutscher Ingenieure, Handbuch Reinhaltung der Luft VDI 3497 (1981), Blatt 1, S. 1–9
- (2) Harley, H. (Hrsg.): EML Procedures Manual of Environmental Measurements Laboratory of the U. S. Department of Energy, New York, HASL-300 (1987), E-S-01-01
- (3) Johnson, C. M. and Nishita, H.: Microestimation of Sulphur, *Analytical Chemistry* 24 (1952), S. 736 ff.
- (4) Krieger, H.L. and S. Gold: Procedures for radiochemical analysis of nuclear reactor aqueous solutions, *Radiochemistry and Nuclear Engineering Research Laboratory of U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, EPA-R4-73-014* (1973), S. 115–117
- (5) Lux: *Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse*, Verlag J. F. Bergmann, München (1967), S. 53–56
- (6) Stöcken, H. und K.H. Trummer, Phosphor-32 und Schwefel-35 Radioaktivität in Leichtwasserreaktoren, *VGB Kraftwerkstechnik* 65, Heft 6 (1985), S. 562–566
- (7) Willis, C.P., Olson, D.G and Sill, C.W.: Radiochemical Determination of S-35 in large samples of vegetation, *Analytical Chemistry* 42 (1970), S. 142 ff.