

Verfahren zur Bestimmung von Strontium-89 und Strontium-90 im Klärschlamm

H-Sr-89/Sr-90-KLAER-01

Bearbeiter:

Th. Bünger
H. U. Fusban
I. Gans
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“

2 Verfahren zur Bestimmung von Strontium-89 und Strontium-90 im Klärschlamm

1 Anwendbarkeit

Die Methode ist anwendbar auf die verschiedenen Typen von Schlämmen, vornehmlich auf die bei der Abwasserbehandlung anfallenden Schlämme, darüber hinaus auch auf Sedimente aus Regenrückhaltebecken, Sinkkastenschlamm und Sandfanggut. Hinweise zur Klassifikation der Schlämme werden im Verfahren H- γ -SPEKT-KLAER-01, Abschnitt 1, gegeben.

2 Probeentnahme

Angaben zur Probenauswahl und zur Probeentnahme sind der Vorschrift H- γ -SPEKT-KLAER-01, Abschnitt 2, zu entnehmen.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode ist in Abb. 1 dargestellt.

Der Aufschluß des zuvor getrockneten Schlammes kann alternativ – je nach Schlammatrix – entweder durch erschöpfende Extraktion mit Salzsäure und anschließender nasser Veraschung der Extraktionsprodukte oder durch trockene Veraschung erfolgen. Die trockene Veraschung ist bei folgenden Schlämmen vorzuziehen: Schlecht absetzbare bzw. schlecht abzufiltrierende, Kolloide bildende, sehr voluminöse und stark riechende Schlämme sowie Schlämme mit sehr hohem Grobanteil oder hohem Sulfatgehalt (vgl. auch Vorschrift C-Sr-89/Sr-90-SEDIM-01). Durch die trockene Veraschung werden erhebliche Mengen Salzsäure eingespart. Werden nur kleinere Mengen Schlamm (< 10 g) verarbeitet, ist der nasse Aufschluß zweckmäßiger.

Die nach der restlosen Zerstörung der organischen Matrix durch Fällung mit Schwefelsäure erhaltenen Sulfate werden in Carbonate verwandelt. Calcium wird als Hexacyanoferrat abgetrennt, Barium, Blei und Radium als Chromate. Wenn nur Sr-90 bestimmt werden soll, kann die Calcium-Abtrennung entfallen. Die seltenen Erden werden zusammen mit Yttrium in einer Scavenger-Fällung mittels Eisenhydroxid mitgefällt. Die Messung des dann erhaltenen reinen Strontiumcarbonat-Präparates ergibt die Summe der Zählraten von Sr-89 und Sr-90. Nach definierter Nachbildungszeit wird das Tochternuklid Y-90 als Hydroxid abgetrennt und zu einem Oxalatpräparat verarbeitet. Aus dessen Messung ergibt sich der Gehalt an Sr-90. Der Sr-89-Gehalt wird aus der Differenz der Zählraten zur Sr-89/Sr-90-Messung berechnet.

Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute an Strontium wird als Tracer Sr-85 zugesetzt, dessen Aktivität gammaspektrometrisch gemessen wird. Die Ausbeute an Yttrium wird durch komplexometrische Titration ermittelt.

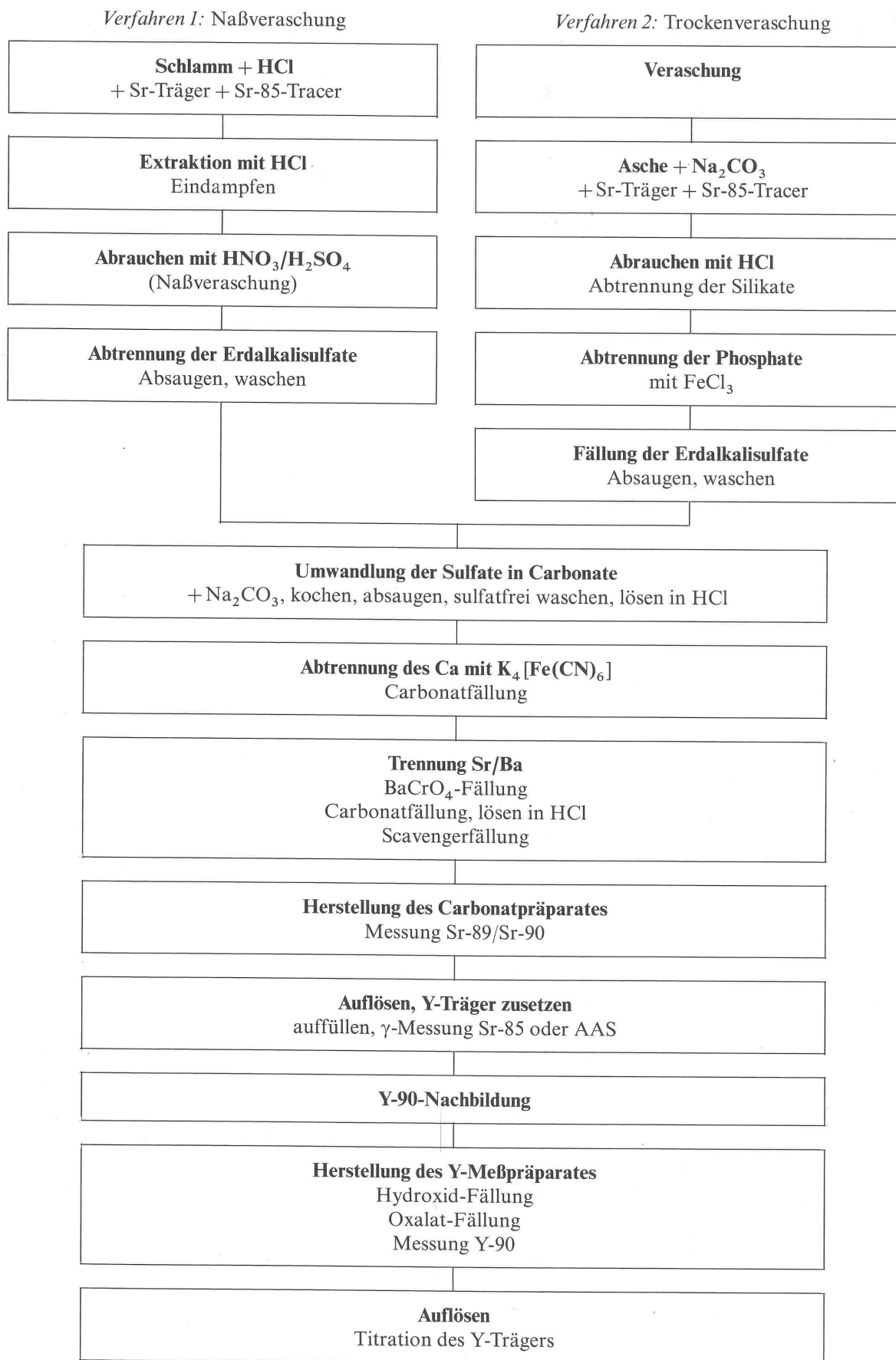


Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von Sr-89/Sr-90 im Klärschlamm

Anmerkung

Alternativ kann die Ausbeutebestimmung des Strontiums über Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder (besser) durch Flammenphotometrie erfolgen. Dies erfordert im allgemeinen aufgrund des natürlichen Strontiumgehalts der Schlämme (ca. 1/70 des Gehaltes an Calcium) Bestimmungen vor und nach dem Trennungsgang. Verluste an Strontium bei dem Aufschluß der Probe werden dabei nicht mitefäßt. Sehr hohe Ca-Gehalte, die bei verschiedenen Schlämmen auftreten können, stören u. U. die Ausbeutebestimmung des Strontiums mittels AAS. Durch den Verzicht auf den Einsatz des Sr-85-Tracers kann die Nachweisgrenze für die Sr-89-Bestimmung gesenkt werden.

3.2 Probenvorbereitung

Etwa 200 g Schlamm werden in Porzellanschalen bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (bei Wassergehalten >90% ggf. auch größere Mengen). Die getrocknete Probe wird mittels Mörser oder geeigneter Mühle zerkleinert und gesiebt. Vom Siebrückstand sind Steine, Metallteile u. ä. zu entfernen. Pflanzen- und Wurzelreste, Holz, Papier usw. sind, soweit sie nicht zerkleinert werden können, dem gesiebten Material anteilig hinzuzufügen. Von dem homogenisierten Material werden mindestens 5 g eingewogen.

3.3 Radiochemische Trennungen**3.3.1 Naßaufschluß**

3.3.1.1 Die Probe wird in einem 2-l-Becherglas mit 10 ml Strontium-Trägerlösung, mit ca. 10 ml Sr-85-Tracerlösung (z. B. 10 ml; s. Abschnitt 7) zur Ausbeutebestimmung sowie vorsichtig mit 100 ml Salzsäure ($12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt (schäumt stark!). Die Mischung wird auf dem Sandbad im Verlauf von ca. einer Stunde erwärmt und dabei öfter umgerührt. Anschließend wird in einem verschließbaren Zentrifugenbecher von ca. 500 ml Inhalt bei 3000 Umdrehungen pro Minute zentrifugiert. Das braune, klare Zentrifugat wird in ein 1-l-Becherglas dekantiert. Der ungelöste Rückstand wird mit Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in das 2-l-Becherglas zurückgespült, erneut erwärmt, gerührt und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird mit dem aus der ersten Extraktion erhaltenen vereinigt. Diese Prozedur wird mit Salzsäure 3 bis 4mal und schließlich mit Wasser wiederholt, bis der Auszug nahezu farblos ist. Zur Kontrolle auf Vollständigkeit kann der Rückstand auf Sr-85 untersucht werden. Die vereinigten Auszüge werden über Nacht auf einem Sandbad vorsichtig bis auf ca. 100 ml eingengt.

3.3.1.2 Der eingengte Salzsäureauszug wird vorsichtig mit 20 ml konz. Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 10 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und auf dem Sandbad bis zum Erscheinen von Schwefelsäure-Nebeln, bzw. bis der Rückstand nahezu weiß ist, erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird vorsichtig mit etwa 200 ml dest. Wasser verdünnt und mindestens 30 Minuten lang gerührt. Der Sulfatniederschlag wird auf einer Nutsche abgesaugt, mit dest. Wasser gründlich gewaschen, bei 105 °C ca. eine Stunde getrocknet und gewogen (Erdalkalisulfate).

Die Weiterverarbeitung erfolgt nach Abschnitt 3.3.3.

3.3.2 Trockene Veraschung

3.3.2.1 Die Veraschung der Schlammprobe erfolgt unter reichlichem Luftzutritt im Muffelofen bei 400 °C. Feinkörnige Proben mit hohem organischen Anteil werden mit wenig dest. Wasser angeteigt, um ein Zerstäuben während des Veraschungsprozesses zu

unterbinden. Zur Veraschung besonders geeignet sind flache Porzellanschalen mit Füllhöhen bis zu 1 cm. Aus Gründen der Arbeitersparnis, bzw. um eine größere Probenzahl gleichzeitig verarbeiten zu können, kann die Veraschung auch in 600 ml-Bechergläsern (breite Form) erfolgen. Wegen des dann schlechteren Luftzutritts werden hierbei jedoch wesentlich längere Veraschungszeiten benötigt. Um den Kohlenstoff restlos zu oxidieren, ist in dem der Leitstelle zur Verfügung stehenden Ofen mit katalytischer Nachverbrennung beispielsweise eine Veraschungszeit von über 24 Stunden erforderlich.

Anmerkung

Aufgrund der längeren Veraschungszeit und der sich einstellenden höheren Temperatur im Veraschungsgut ist mit erhöhter Flüchtigkeit z. B. von Cäsium zu rechnen. Eine eventuelle γ -spektrometrische Cs-Bestimmung in der gleichen Probe muß daher vor der Veraschung erfolgt sein.

3.3.2.2 Zur Asche wird die 3- bis 4-fache Menge wasserfreies Natriumcarbonat, 10 ml Strontium-Trägerlösung, ca. 10 ml Sr-85-Tracerlösung (z. B. 10 ml; siehe Abschnitt 7) und 300 bis 400 ml dest. Wasser gegeben. Die Mischung wird mindestens 12 Stunden unter Rühren am Sieden gehalten. Nach mehrstündigem Abkühlen wird die überstehende Lösung über Weißbandfilter dekantiert. Der unlösliche Rückstand wird mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen und schließlich in den Filter übergespült. Filtrat und Waschwasser werden verworfen (enthält Sulfat und Phosphat).

3.3.2.3 Der Rückstand wird mit Salzsäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) weitgehend gelöst. Enthält er größere Mengen Kohlenstoff, muß der Rückstand nachverascht werden – in der Folge gleiche Behandlung – ansonsten wird er verworfen.

3.3.2.4 Die salzsaure Lösung wird auf dem Sandbad mehrmals, jeweils unter Zugabe einiger ml Salzsäure ($12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), bis zur völligen Trockene abgeraucht. Der Trockenrückstand wird mit 100 bis 200 ml dest. Wasser unter Erhitzen gelöst (ggf. sind einige ml Salzsäure zuzusetzen) und anschließend durch ein Weißbandfilter filtriert. Der Rückstand, der im wesentlichen aus Kieselsäure besteht, wird verworfen.

3.3.2.5 Das salzsaure Filtrat kann – insbesondere bei sehr stark phosphathaltigen Proben – noch Phosphate enthalten, die erst durch die Behandlung mit Salzsäure aufgeschlossen worden sind. Die Lösung wird, je nach zu erwartendem Phosphatgehalt, mit 2 bis 20 ml Eisentrichloridlösung ($100 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt. Hierzu wird Ammoniaklösung ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gegeben, bis weiße bis bräunliche, voluminöse Flocken von Eisenphosphat ausfallen; der pH-Wert von 3 bis 4 darf nicht überschritten werden. Da bei dieser Fällung auf Vollständigkeit zu achten ist, sollte nach dem Abstumpfen soviel Eisenchlorid zugesetzt werden, bis an der Eintropfstelle rotbraune Schlieren entstehen und ein Überschuß an Eisenionen vorhanden ist; dieser wird durch den Phosphatniederschlag mitgefällt. Nach kurzzeitigem Erhitzen und Absetzen wird durch ein Weißbandfilter filtriert und mehrfach mit dest. Wasser digeriert und abfiltriert. Die Filtrate werden vereinigt (der Rückstand ist zu verworfen).

3.3.2.6 Das Filtrat wird mit einigen ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und unter leichtem Erwärmen mindestens 30 Minuten lang stehen gelassen. Falls die Sulfate nicht oder nur teilweise ausfallen, empfiehlt es sich, der Lösung etwas Methanol zuzusetzen. Der Sulfatniederschlag wird auf einer Nutsche abgesaugt, mit dest. Wasser gründlich gewaschen, bei 105°C ca. eine Stunde getrocknet und gewogen (Erdalkalisulfate).

3.3.3 Trennungsgang (Fortsetzung)

3.3.3.1 Der Sulfatniederschlag wird mit der 4fachen Menge Natriumcarbonat vermischt und in einem 1-l-Becherglas mit 800 ml dest. Wasser unter Rühren bis nahezu Siedetemperatur erhitzt; das Rühren wird über Nacht mit aufgesetztem Uhrglas fortgesetzt. Der Niederschlag wird auf der Nutsche abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser sulfat- bzw. carbonatfrei ist und neutral reagiert. Filtrat und Waschwasser werden verworfen.

Anmerkung

Haften dem Niederschlag Eisen- oder andere Verunreinigungen an, wird nach dem Lösen in wenig Salzsäure ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) erneut mit konz. Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gefällt und ein Natriumcarbonatauszug vorgenommen.

3.3.3.2 Der Niederschlag wird in möglichst wenig warmer Salzsäure ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vorsichtig gelöst (schäumt stark) und mit dest. Wasser auf ca. 100 ml aufgefüllt. Die Lösung wird unter Rühren zur restlosen Austreibung des gelösten Kohlendioxids 1 Stunde nahe am Siedepunkt gehalten. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird ca. $2/3$ der Sulfatmenge (3.3.2.6) an Ammoniumchlorid zugefügt und die Lösung mit *carbonatfreiem* Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Anschließend wird das 3fache der Sulfatmenge an Kaliumhexacyanoferrat(II) in fester Form zugegeben, das Becherglas mit PARAFILM-Folie verschlossen und 30 Minuten lang bei Zimmertemperatur gerührt. Das Calcium fällt in Form von Calciumammoniumhexacyanoferrat(II) ($\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) aus, Strontium bleibt (bei *Abwesenheit* von Carbonationen, z. B. auch von Kohlendioxid aus der Luft!) gelöst. Zur Vervollständigung der Fällung ist es u. U. vorteilhaft, die Mischung kurzzeitig ins Ultraschallbad zu stellen.

3.3.3.3 Der Niederschlag wird auf einer Glasfilternutsche abgesaugt, einmal mit kaltem, ammoniakhaltigem dest. Wasser gewaschen und verworfen. Das gelbliche Filtrat wird mit 2 g Natriumcarbonat versetzt und unter Rühren 30 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Dabei fällt Strontiumcarbonat aus. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wird der Niederschlag auf Weißbandfilter abgesaugt und mit heißem dest. Wasser gründlich gewaschen. Falls die Ausbeute an Strontiumcarbonat über etwa 250 mg liegt, muß die Hexacyanoferrat-Fällung nach Abschnitt 3.3.3.2 wiederholt werden.

3.3.3.4 Der Carbonatniederschlag wird in möglichst wenig warmer Essigsäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und mit 2 ml Barium-Trägerlösung versetzt. Es wird mit Natriumhydroxid auf ca. pH 2, dann mit Natriumacetatlösung auf genau pH 4,5 eingestellt. Danach werden in der Siedehitze 0,8 ml Natriumchromatlösung zugesetzt, 5 Minuten lang gerührt, abgekühlt und über Weißbandfilter filtriert. Das Filtrat wird auf etwa 50 ml eingengt (pH-Wert überprüfen), nochmals mit 2 ml Barium-Trägerlösung versetzt und ohne weiteren Zusatz von Chromat nach 5-minütigem Rühren und Abkühlen in ein Zentrifugenglas (100 ml) filtriert.

3.3.3.5 Zum Filtrat werden ca. 10 ml Ammoniumcarbonatlösung und ca. 5 ml Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gegeben. Bei mindestens 4000 Umdrehungen pro Minute wird 10 Minuten lang zentrifugiert und die überstehende Lösung abgesaugt.

3.3.3.6 Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, in ein Becherglas überführt und mit 2 bis 3 Tropfen Wasserstoffperoxid ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgeköcht (Reduktion des überschüssigen Chromats). Nach Zusatz von 1 ml Eisenchloridlösung ($10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) und 2 g Ammoniumchlorid wird in der Siedehitze mit carbonatfreier Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Eisenhydroxid ausgefällt. Das Glas wird mit einem Uhrglas abgedeckt. Ballt sich der

Niederschlag zusammen, wird über ein Weißbandfilter filtriert und der Zeitpunkt (t_3) notiert.

3.3.3.7 Das Filtrat wird sofort in der Siedehitze mit gesättigter Ammoniumcarbonatlösung bis zur vollständigen Fällung der Erdalkalicarbonate versetzt. Nach kurzem Abkühlen und Absetzen der Carbonate wird über ein Blaubandfilter, welches vorher mit einem Aluminium-Meßschälchen gewogen worden ist, auf der Hahnschen Nutsche abgesaugt und der Niederschlag mit wenig destilliertem Wasser und Aceton gewaschen. Das Filter wird in das Aluminiumschälchen überführt, getrocknet und gewogen.

3.3.3.8 Die β -Zählrate des Präparates wird mittels einer Low-Level-Meßanordnung während einer Meßzeit von maximal 6000 s bestimmt und notiert. Die Messung sollte spätestens 2 Stunden nach der Eisenfällung beendet sein, damit die Verfälschung der Meßergebnisse durch nachgebildetes Y-90 vernachlässigt werden kann. Der Zeitpunkt des Beginns der Messung ist t_2 .

3.3.3.9 In ein graduiertes Becherglas werden 10 ml Yttrium-Trägerlösung gegeben. Das Carbonatpräparat wird (mit Filter) in dieses Becherglas überführt und unter vorsichtiger Zugabe von Salzsäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Die Lösung wird auf 50 ml aufgefüllt.

3.3.3.10 Die Sr-85-Aktivität dieser Lösung wird mittels einer γ -Meßanordnung im Energiebereich von 514 keV gemessen. Die chemische Ausbeute des Strontiums wird durch Vergleich mit 50 ml Sr-85-Tracerlösung bestimmt, die in der gleichen Meßgeometrie am gleichen Tag gemessen wird. Die Meßzeit sollte für die Probe 2400 s und für den Standard 1200 s betragen.

Anmerkung

Aus dem Verhältnis des o. g. Volumens von 50 ml zum eingesetzten Volumen von 10 ml Sr-85-Tracerlösung ergibt sich der Faktor $f = 5$ in Gleichung 7 (s. Abschnitt 5.1 Rechenbeispiel).

3.3.3.11 Frühestens am nächsten Tag wird das nachgebildete Y-90 abgetrennt. Die Lösung wird in der Siedehitze mit carbonatfreier Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt, bis die Yttriumhydroxidabscheidung vollständig ist. Der Niederschlag wird über Schwarzbandfilter filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und in Salzsäure gelöst. Der Zeitpunkt der Filtration (t_4) wird notiert. Die Fällung wird wiederholt.

3.3.3.12 Die salzsäure Lösung des umgefällten Yttriumhydroxidniederschlags wird mit Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf einen Wert von pH 2 bis 3 eingestellt, erwärmt und mit 4 ml gesättigter Oxalsäurelösung versetzt. Das ausgefallene Yttriumoxalat wird über Blaubandfilter auf der Hahnschen Nutsche abgesaugt, mit wenig dest. Wasser und mit Aceton gewaschen und in einem Meßschälchen 5 Minuten bei 100°C getrocknet.

3.3.3.13 Die β -Zählrate des Yttriumpräparates wird mittels einer Low-Level-Meßanordnung bestimmt. Der Zeitpunkt des Beginns der Messung ist t_5 .

3.3.3.14 Zur Ausbeutebestimmung wird das Yttriumpräparat (mit Filter) möglichst unmittelbar nach der Messung in einem Erlenmeyerkolben in genau 20 ml EDTA-Lösung unter Zusatz von 10 ml Ammoniumchloridpuffer gelöst und gegen Eriochromschwarz T auf bleibenden Rotstich titriert. Der Gehalt der Yttrium-Trägerlösung wird ebenso bestimmt. Durch Titration der EDTA-Lösung (Titer = 1) mit der Magnesiumchloridlösung wird deren Titer bestimmt. Die chemische Ausbeute liegt erfahrungsgemäß bei etwa 95 %.

4 Messung der Aktivität

Die Messung der β -Aktivität, sowohl des Strontiumcarbonatpräparates (siehe Abschnitt 3.3.3.8) als auch des Yttriumoxalatpräparates (siehe Abschnitt 3.3.3.13) erfolgt in einer Low-Level-Meßanordnung mit Durchflußzählrohr. Die Messung der Sr-85-Aktivität zur Strontium-Ausbeutebestimmung (siehe Abschnitt 3.3.3.10) wird an einem gamma-spektrometrischen Meßplatz durchgeführt.

4.1 Kalibrierung

Zur Kalibrierung der Meßapparatur wird auf die Vorschrift H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01 verwiesen.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung der spezifischen Sr-89- und Sr-90-Aktivitäten wird wie folgt durchgeführt (Bedeutung der Symbole s. unten):

$$\eta_Y = \frac{V_{\text{EDTA}} - (V_{\text{Pr}} \cdot T)}{V_{\text{EDTA}} - (V_{\text{Tr}} \cdot T)} \quad (1)$$

$$R_i = R_{\text{bi}} - R_{\text{oi}} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (2)$$

$$A_{\text{Y-90}} = \frac{R_2 \cdot \varphi_3}{\eta_Y} \quad (\text{Bq}) \quad (3)$$

$$t_{\text{Y-90}} = \frac{t_m}{2} + (t_5 - t_4) \quad (\text{s}) \quad (4)$$

$$A_{\text{Y-90}}(t_4) = A_{\text{Y-90}} \cdot \exp\{\lambda_{\text{Y-90}} \cdot t_{\text{Y-90}}\} \quad (\text{Bq}) \quad (5)$$

$$R_{\text{Sr-90}} = \frac{A_{\text{Y-90}}(t_4)}{\varphi_2 [1 - \exp\{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot (t_4 - t_3)\}]} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (6)$$

$$\eta_{\text{Sr}} = \frac{f \cdot R_3}{R_4} \quad (7)$$

$$A_{\text{Sr-90}} = \frac{R_{\text{Sr-90}} \cdot \varphi_2}{\eta_{\text{Sr}}} \quad (\text{Bq}) \quad (8)$$

$$R_{\text{Sr-89}} = R_3 \cdot q \quad (\text{s}^{-1}) \quad (9)$$

$$R_{\text{Sr-89}} = R_1 - R_{\text{Sr-90}} - R_{\text{Sr-85}} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (10)$$

$$A_{\text{Sr-89}} = \frac{R_{\text{Sr-89}} \cdot \varphi_1}{\eta_{\text{Sr}}} \cdot \exp\{\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot (t_2 - t_1)\} \quad (\text{Bq}) \quad (11)$$

$$a_{\text{Sr-89}} = \frac{A_{\text{Sr-89}}}{m_T} \text{ (Bq} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)} \quad (12a)$$

$$a_{\text{Sr-90}} = \frac{A_{\text{Sr-90}}}{m_T} \text{ (Bq} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)} \quad (12b)$$

Bedeutung der Symbole:

- R_{bi} = Bruttoimpulsrate in s^{-1}
- R_{oi} = Nulleffektimpulsrate in s^{-1}
- R_i = Nettoimpulsraten in s^{-1}
- i = 1: β -Messung des SrCO_3 -Präparates
- i = 2: β -Messung des Yttriumoxalat-Präparates
- i = 3: γ -Messung des SrCO_3 -Präparates
- i = 4: γ -Messung des Sr-85-Präparates
- i = Sr-89: Sr-89-Anteil der Zählrate des Carbonatpräparates
- i = Sr-90: Sr-90-Anteil der Zählrate des Carbonatpräparates
- i = Sr-85: Sr-85-Anteil der Zählrate des Carbonatpräparates
- A_r = Aktivität in Bq
- r = Y-90: Y-90-Aktivität (z. Zeitpunkt der Mitte der Yttrium-Messung)
- r = Y-90(t_4): Y-90-Aktivität (z. Zeitpunkt der Abtrennung von Sr-90)
- r = Sr-90: Sr-90-Aktivität
- r = Sr-89: Sr-89-Aktivität
- η_Y = chemische Yttrium-Ausbeute Zahl ≤ 1
- f = Faktor für Volumenverhältnis; $f = 5$ (siehe Abschnitt 3.3.3.10)
- η_{Sr} = chemische Strontium-Ausbeute Zahl ≤ 1
- i = Kalibrierfaktoren in $\text{Bq} \cdot \text{s}$
- i = 1: für Sr-89
- i = 2: für Sr-90
- i = 3: für Y-90
- q = Zählratenverhältnis γ - und β -Messung Sr-85
- V_{Pr} = Verbrauch der Probe an MgCl_2 -Lösung in ml
- V_{Tr} = Verbrauch der Yttrium-Trägerlösung an MgCl_2 -Lösung in ml
- V_{EDTA} = Vorgelegtes Volumen der EDTA-Lösung
- T = Titer der MgCl_2 -Lösung
- λ_r = Zerfallskonstanten der Radionuklide r in s^{-1}
- $t_{\text{Y-90}}$ = Abklingzeit Y-90 in s
- t_m = Meßzeit Y-90 in s
- t_i = Zeitpunkte
- i = 1: Probenahme, Bezugsdatum
- i = 2: Messung des SrCO_3 -Präparates
- i = 3: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung
- i = 4: $\text{Y}(\text{OH})_3$ -Fällung
- i = 5: Beginn der Messung des Yttrium-Präparates
- m_T = Masse der Probe in kg (Trockensubstanz)
- $a_{\text{Sr-89}}$ = Spezifische Sr-89-Aktivität in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$
- $a_{\text{Sr-90}}$ = Spezifische Sr-90-Aktivität in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

5.1 Rechenbeispiel

Bei der Berechnung der spezifischen Aktivitäten von Sr-89 und Sr-90 in einer Schlammprobe wird beispielsweise folgendermaßen vorgegangen:

5.1.1 Chemische Ausbeute einer Yttriumoxalat-Fällung

Verbrauch der Magnesiumchloridlösung

Präparat $V_{Pr} = 4,35$ ml

Y-Träger $V_{Tr} = 3,05$ ml

vorgelegte EDTA-Lösung $V_{EDTA} = 20,0$ ml $T = 0,98$

$$\text{Gl. 1:} \quad \eta_Y = \frac{20,0 - 4,35 \cdot 0,98}{20,0 - 3,05 \cdot 0,98} = 0,925 = 92,5\%$$

5.1.2 Y-90-Aktivität zum Zeitpunkt der Messung

$$t_m = 6,48 \cdot 10^4 \text{ s}$$

$$R_o = 0,015 \text{ s}^{-1}$$

$$N_{Y-90} = 3346$$

$$R_2 = R_{Y-90} = \frac{N_{Y-90}}{t_m} - R_o = \left[\frac{3346}{6,48 \cdot 10^4} - 0,015 \right] \text{ s}^{-1} = 0,0366$$

$$\phi_3 = 2,997 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\text{Gl. 3:} \quad A_{Y-90} = \frac{0,0366 \cdot 2,997}{0,925} \text{ Bq} = 0,119 \text{ Bq}$$

5.1.3 Y-90-Aktivität zum Zeitpunkt der Abtrennung vom Sr-90

$$t_5 - t_4 = 4200 \text{ s}$$

$$t_m = 6,48 \cdot 10^4 \text{ s}$$

$$\text{Gl. 4:} \quad t_{Y-90} = 36\,600 \text{ s}$$

$$\lambda_{Y-90} = 3,01 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$t_{Y-90} \cdot \lambda_{Y-90} = 0,110$$

$$\text{Gl. 5:} \quad A_{Y-90}(t_4) = 0,119 \cdot e^{0,110} \text{ Bq} = 0,133 \text{ Bq}$$

5.1.4 Sr-90-Anteil an der Carbonat-Impulsrate R_1

$$t_4 - t_3 = 2,934 \cdot 10^6 \text{ s}$$

$$\lambda_{Y-90} \cdot (t_4 - t_3) = 8,832$$

$$\phi_2 = 6,32 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\text{Gl. 6:} \quad R_{Sr-90} = \frac{0,133}{6,32 \cdot (1 - \exp\{-8,832\})} \text{ s}^{-1} = 0,021 \text{ s}^{-1}$$

5.1.5 Chemische Ausbeute der Strontiumcarbonat-Präparation

Meßzeit der γ -Impulsrate R_4 des Standards (St): 1200 s

Meßzeit der γ -Impulsrate R_3 des Präparates (Pr): 2400 s

Nulleffektzählrate R_0 des NaI(Tl)-Detektors: $3,733 \text{ s}^{-1}$

$$R_4 = \frac{N_{\text{Sr-85}}(\text{St})}{t} - R_0 = \left[\frac{11\,155}{1200} - 3,733 \right] \text{ s}^{-1} = 5,563 \text{ s}^{-1}$$

$$R_3 = \frac{N_{\text{Sr-85}}(\text{Pr})}{t} - R_0 = \left[\frac{10\,367}{2400} - 3,733 \right] \text{ s}^{-1} = 0,586 \text{ s}^{-1}$$

Gl. 7:
$$\eta_{\text{Sr}} = \frac{5R_3}{R_4} = 0,527 = 52,7\%$$

5.1.6 Sr-90-Aktivität

Gl. 8:
$$A_{\text{Sr-90}} = \frac{0,0203 \cdot 6,32}{0,527} \text{ Bq} = 0,243 \text{ Bq}$$

5.1.7 Sr-85-Anteil an der Carbonat-Impulsrate R_1

$q = 0,0195 (1,95\%)$

$R_3 = 0,586 \text{ s}^{-1}$

Gl. 9:
$$R_{\text{Sr-85}} = 0,0114 \text{ s}^{-1}$$

5.1.8 Sr-89-Anteil an der Carbonat-Impulsrate R_1

Meßzeit des Carbonat-Präparates: 3600 s

Nulleffektzählrate des β -Meßplatzes: $0,0142 \text{ s}^{-1}$

$$R_1 = \frac{N_{\text{Sr}}}{t} - R_0 = \left[\frac{317}{3600} - 0,0142 \right] \text{ s}^{-1} = 0,0739 \text{ s}^{-1}$$

Gl. 10:
$$R_{\text{Sr-89}} = (0,0739 - 0,021 - 0,0114) \text{ s}^{-1} = 0,0415 \text{ s}^{-1}$$

5.1.9 Sr-89-Aktivität bei der Probeentnahme

$t_2 - t_1 = 6,22 \cdot 10^6 \text{ s}$

$\lambda_{\text{Sr-89}} = 1,59 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

$\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot (t_2 - t_1) = 0,989$

$\varphi_1 = 3,37 \text{ Bq} \cdot \text{s}$

Gl. 11:
$$A_{\text{Sr-89}} = \frac{0,0415 \cdot 3,37 \cdot \exp 0,989}{0,527} \text{ Bq} = 0,714 \text{ Bq}$$

5.1.10 Spezifische Aktivität für Sr-89 und Sr-90 am Tag der Probeentnahme

Probenmenge: $m_T = 0,037 \text{ kg TM}$

Gl. 12a:
$$a_{\text{Sr-89}} = \frac{0,714}{0,037} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} = 19 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

$$\text{Gl. 12b: } a_{\text{Sr-90}} = \frac{0,252}{0,037} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} = 6,8 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

Anmerkung zum Rechengang

Im Hinblick auf die Programmierung des Rechenganges – insbesondere auch für die Berechnung von Standardabweichungen und Nachweisgrenzen – ist es zweckmäßig, den Ausdruck nach Gl. 10 in der Form

$$R_{\text{Sr-89}} = R_1 - \omega_1 \cdot R_2 - \omega_2 \cdot R_3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

zu bestimmen. Die Koeffizienten ω_1 und ω_2 enthalten Zählausbeuten, chemische Ausbeuten und Zerfallskorrekturen.

$$\text{Gl. 13: } \omega_1 = \frac{\varphi_3 \cdot \exp \lambda_{\text{Y-90}} \cdot (t_5 - t_4 + t_m/2)}{\eta_{\text{Y}} \cdot \varphi_2 \cdot [(1 - \exp\{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot (t_4 - t_3)\})]}$$

$$\text{Gl. 14: } \omega_2 = q$$

Die Aktivitätskonzentration Aktivitäten von Sr-89 und Sr-90 ergeben sich dann nach Gl. 15 und Gl. 16:

$$\text{Gl. 15: } a_{\text{Sr-89}} = \frac{R_{\text{Sr-89}} \cdot \varphi_1}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{T}} \cdot \exp\{-\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot (t_2 - t_1)\}} \text{ (Bq} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Gl. 16: } a_{\text{Sr-90}} = \frac{\omega_1 \cdot R_2 \cdot \varphi_2}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{T}}} \text{ (Bq} \cdot \text{kg}^{-1}\text{)}$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Fehlerbetrachtung wird auf das Kapitel IV.5 der Meßanleitungen und das dort aufgeführte Rechenbeispiel (Abschnitt 5.6.3) verwiesen. Bei der Berechnung der Standardabweichungen werden die Fehler der Aufbau- und Abklingzeiten sowie der Probenmasse als klein gegenüber anderen Fehlern angenommen und vernachlässigt. Fehler der Bestimmung der chemischen Ausbeuten müssen unter Umständen berücksichtigt werden.

Zusätzliche systematische Fehlerquellen können mitgefällte Radionuklide sein, die im Trennungsgang nicht abgetrennt wurden, beispielsweise Ba-140/La-140, Ce-141 und Ce-144 und Tochternuklide der natürlichen Ra-228- und Ra-226-Zerfallsreihen. Daneben kann bei Verwendung nicht carbonatfreien Ammoniaks bei der Yttrium-Fällung auch Sr-90 aus der Mutterlösung mit ausfallen und einen zu hohen Sr-90-Wert vortäuschen.

Anmerkungen

Besteht Verdacht auf systematische Fehler, so sollte die Messung des Yttriumoxalat-Präparates im Abstand von etwa 3 Tagen wiederholt werden (Zerfallskontrolle).

Eine wiederholte Yttrium-Fällung und erneute β -Messung des Yttriumoxalat-Präparates kann ebenfalls Hinweise auf evtl. Verunreinigungen liefern, ebenso eine γ -spektrometrische Messung des Präparates.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen und der Standardabweichungen wird auf die Ausführungen im Kapitel IV.5 und dem Beispiel in Abschnitt 6.3 der Meßanleitungen verwiesen. Mit den in Abschnitt 5.1 dieser Vorschrift gegebenen Werte werden für die spezifische Aktivität folgende Nachweisgrenzen erreicht:

$$g_{\text{Sr-89}} = 2 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

$$g_{\text{Sr-90}} = 0,1 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Es sollten nach Möglichkeit analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- Aceton
- Ammoniumchlorid-Puffer, $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$: pH-Wert 10
- Ammoniaklösung: $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, carbonatfrei, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [+ ca. 1 g Ba(OH)_2]; $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Ammoniumcarbonatlösung, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: gesättigte Lösung von Ammoniumcarbonat (Raumtemperatur)
- Ammoniumchlorid, NH_4Cl
- Bariumchlorid (Trägerlösung): $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Ba}^{2+}$ ($17,78 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Eisenchlorid: $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ($48,4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); $100 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ($484 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Eriochromschwarz T: 2%ige Lösung in Ethanol absolut
- Essigsäure, CH_3COOH : $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Dinatriumsalz: $0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($7,4448 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Titriplex III)
- Ethanol, 95%
- Kaliumhexacyanoferrat (II), $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Magnesiumchlorid: $0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($4,0662 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Natriumacetat: $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($402,2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Natriumcarbonat, Na_2CO_3
- Natriumchromat: $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($161,97 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CrO}_4$)
- Natriumhydroxid: $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($80,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaOH}$)
- Natriumcarbonat, Na_2CO_3 : gesättigte Lösung (Raumtemperatur); 1%ige Lösung
- Oxalsäure, $(\text{COOH})_2$: gesättigte Lösung (Raumtemperatur)
- Salpetersäure: $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$ (konz.)
- Salzsäure, HCl : $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (konz.); 1%ige Lösung
- Strontiumnitrat (Trägerlösung): $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$ [$24,25 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2$]
- Wasserstoffperoxid, H_2O_2 : 30%ig
- Yttriumchlorid (Trägerlösung): $3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Y}^{3+}$ ($10,30 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Sr-85-Lösung (ca. $1 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$ und $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$ -Träger)

7.2 Geräte

- Low-Level-Gasdurchflußzählrohr mit Antikoinzidenz-Einkanal-Auswerteeinheit
- Gammaspektrometrie-Meßplatz
- Veraschungs-ofen mit katalytischer Nachverbrennung
- Zentrifuge für 1-l-Becher
- Schlag- bzw. Kreuzkopfmühle
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

Literatur

Siehe H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01.