

**Verfahren zur Bestimmung
der mittleren Aktivitätskonzentration
von Technetium-99
in der Fortluft kerntechnischer Anlagen**

J-Tc-99-ALUFT-01

Bearbeiter:

K. Vogl

Leitstelle für Fortluft aus kerntechnischen Anlagen

Verfahren zur Bestimmung der mittleren Aktivitätskonzentration von Technetium-99 in der Fortluft kerntechnischer Anlagen

1 Anwendbarkeit

Das nachfolgend beschriebene Verfahren eignet sich zur Bestimmung der mittleren Aktivitätskonzentration von an Schwebstoffen gebundenen oder gasförmigen Technetium-99-Verbindungen in der Abluft oder Fortluft kerntechnischer Anlagen. Die Bestimmung von Technetium-99 (Tc-99) wird im Rahmen der Bilanzierungsmessung bei der Brennelementeherstellung gefordert.

2 Probeentnahme

2.1 Chemische Verbindungen von Tc-99 in der Abluft und Fortluft von kerntechnischen Anlagen

In der Abluft oder Fortluft kerntechnischer Anlagen liegt Tc-99 metallisch oder als Pertechnetat, Technetium(IV)-oxid oder Technetium(IV)-sulfid an Schwebstoffen gebunden vor. Tc-99 kommt aber auch in Form von gasförmigen Technetiumverbindungen, wie z. B. Technetium(VII)-oxid, Technetium(VII)-sulfid oder Technetiumhexafluorid, in der Abluft und Fortluft von kerntechnischen Anlagen vor (2).

2.2 Allgemeines zur Probeentnahme

Zur Probeentnahme des Tc-99 wird aus der Abluft oder Fortluft mittels eines Probeentnahmesystems ein repräsentativer Teilluftstrom entnommen und über Sammelmedien geleitet, auf oder an denen die Technetiumverbindungen abgeschieden werden. Als Sammelmedien für an Schwebstoffen gebundene Technetiumverbindungen werden Schwebstofffilter, für gasförmige Technetiumverbindungen Wasser oder Natronlauge eingesetzt (2, 3).

Angaben über die Auslegung der verwendeten Probeentnahmesysteme sind der Literatur (3, 4) und dem Verfahren J- γ -SPEKT-ALUFT-03 dieser Messanleitungen zu entnehmen. Zur Probeentnahme von an Schwebstoffen gebundenen Technetiumverbindungen sollen die Abscheideverluste in den Probeentnahmeleitungen gering sein. Insbesondere sollen die Probeentnahmeleitungen aus einem Material bestehen, das mit den Technetiumverbindungen chemisch nicht reagiert, beispielsweise aus Edelstahl.

Der Luftdurchsatz wird mit einem Luftdurchsatzmeter, wie einer kalibrierten Gasuhr in Trockenbauweise, oder bei bekannter Sammelzeit mit Luftdurchflussmessern, wie Schwebekörperdurchflussmessern oder Massendurchflussmessern, bestimmt.

2.3 Probeentnahme von Tc-99 in Form von an Aerosolpartikeln gebundenen Technetiumverbindungen

Tc-99-Aktivität tragende Aerosolpartikeln werden kontinuierlich auf einem Schwebstofffiltern mit einem Abscheidegrad über 0,995 (z. B. Typ H12 nach DIN EN 1822 Teil 1) abgeschieden (2, 3, 5). Als Tiefenfilter werden Faserfilter, z. B. Glasfaserfilter, und als Oberflächenfilter Membranfilter mit einer Porengröße von 4 µm bis 8 µm eingesetzt (5, 6). Dabei ist darauf zu achten, dass Schwebstofffilter verwendet werden, die möglichst wenig gasförmige Radionuklide, wie radioaktive Edelgase oder Iodisotope, absorbieren. Glasfaserfilter ohne organische Bindemittel können benutzt werden, weisen aber nur geringe mechanische Festigkeit auf. Besser geeignet sind Teflonmembranfilter, die mit einem Nylonstützgewebe zur Verbesserung der mechanischen Stabilität versehen sind.

2.4 Probeentnahme von Tc-99 in der Form von gasförmigen Technetiumverbindungen

Zur Probeentnahme von Tc-99 in der Form von gasförmigen Technetiumverbindungen, wie Technetium(VII)-oxid, Technetium(VII)-sulfid, Pertechnetsäure oder Pertechnetaten, wird ein Teilluftstrom der Fortluft oder Abluft mit einem Volumenstrom von ca. $1 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ entnommen und über ein Sorptionsmedium geleitet. Als Sorptionsmedien dienen dabei Wasser oder Natronlauge. Bei der Probeentnahme von gasförmigen Technetiumverbindungen werden an Schwebstoffen gebundene Radionuklide, die bei der Messung der Aktivität des Tc-99 stören könnten, durch ein Schwebstofffilter z. B. Typ H12 in der Zuleitung zur Sammeleinrichtung aus dem Teilluftstrom entfernt (5). Eine andere Möglichkeit besteht in der Entnahme aus dem weitgehend aerosolpartikelfreien Teilluftstrom nach dem Schwebstofffilter des Bilanzierungssammlers.

Der Luftstrom wird durch eine 200 ml-Gaswaschflasche geleitet, die mit 100 ml Wasser oder carbonatfreier Natronlauge ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gefüllt ist. Ist man nur an der Probeentnahme von Technetium interessiert, ist als Absorptionsmittel Wasser ausreichend. Üblicherweise entnimmt man dem Teilluftstrom jedoch gleichzeitig Kohlenstoffdioxid zur Bestimmung der C-14-Aktivitätskonzentration. Dabei wird als Absorptionsmittel Natronlauge verwendet. Dies hat unter anderem den Vorteil, dass aus der Masse des bei dem Verfahren entstehenden Carbonates der Luftdurchsatz bestimmt werden kann (siehe Verfahren J-C-14-ALUFT-01 dieser Messanleitungen). Um einen hohen Wirkungsgrad bei der Probeentnahme zu erzielen, sollte der Luftstrom durch eine poröse Schicht (Glas- oder Kunststofffritte mit dem Porositätsgrad G4) in die Flüssigkeit eintreten, um durch die Verteilung des Luftstroms in Form feiner Luftbläschen eine große Austauschoberfläche zu erzielen. Eine Gaswaschflasche nach Friedrichs ist ebenfalls gut geeignet. Der Luftdurchsatz pro Probeentnahme beträgt üblicherweise einige Kubikmeter.

Bei der Probeentnahme werden weitgehend Geräte verwendet, wie sie im Verfahren J-C-14-ALUFT-01 beschrieben sind.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

3.1.1 An Schwebstoffen gebundenes Technetium

Üblicherweise wird an Schwebstoffen gebundenes Tc-99 zusammen mit den alpha-strahlenden Radionukliden der Abluft oder Fortluft entnommen und durchläuft den im Verfahren J- α -SPEKT-ALUFT-02, Abschnitte 3.2 und 3.3 bis 3.3.1.3, dieser Messanleitungen geschilderten Trennungsgang. Vor einer Veraschung von Schwebstofffiltern ist dabei zusätzlich Ammoniaklösung zuzugeben, damit das Ammoniumpertechnetat gebildet wird, das bei Erhitzen in das nicht flüchtige Technetium(IV)-oxid übergeht. In dieser Vorschrift wird ein vereinfachtes Verfahren zur Abtrennung von an Schwebstoffen gebundenen Technetiumverbindungen beschrieben.

An Schwebstoffen gebundene Technetiumverbindungen werden aus den Schwebstofffiltern, die zuvor auch verascht werden können, nach Zugabe eines Ausbeutetracers (Tc-99m oder Tc-95m), des Fremdträgers Kaliumpererrhenat und Wasserstoffperoxid mit Salpetersäure ausgelaugt (2).

Sollen gleichzeitig die Aktivitätskonzentrationen von alphastrahlenden Radionukliden bestimmt werden, wird die salpetersaure Lösung über einen Anionenaustauscher gegeben, auf dem das Technetium zu mehr als 80 % verbleibt, während Kationen, darunter Uran, Americium und Curium, durchlaufen. Das Technetium wird wieder mit Salpetersäure eluiert; Thorium, Plutonium und Neptunium bleiben als Anionenkomplexe am Anionenaustauscher gebunden. Ist man nur an der Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tc-99 interessiert, entfällt dieser Schritt.

Mittels einer Eisenhydroxidfällung werden Spuren von anderen Elementen und störenden Radionukliden aus der salpetersauren Technetiumlösung ausgefällt und abzentrifugiert. Nach Zugabe von Salzsäure wird die Technetiumlösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure gelöst und Technetium in eine Lösung von Tetraphenylarsoniumchlorid in Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird abgelassen, vorsichtig eingedampft und der Rückstand mit Methanol aufgenommen. Die chemische Ausbeute wird durch gammaspektrometrische Messung der Aktivität des Ausbeutetracers bestimmt. Anschließend wird Szintillatorlösung zugegeben und die Tc-99-Aktivität, nach Abklingen der Aktivität des Ausbeutetracers auf einen zu vernachlässigbaren Wert, im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemessen. Der radiochemische Trennungsgang ist in Abbildung 1 dargestellt.

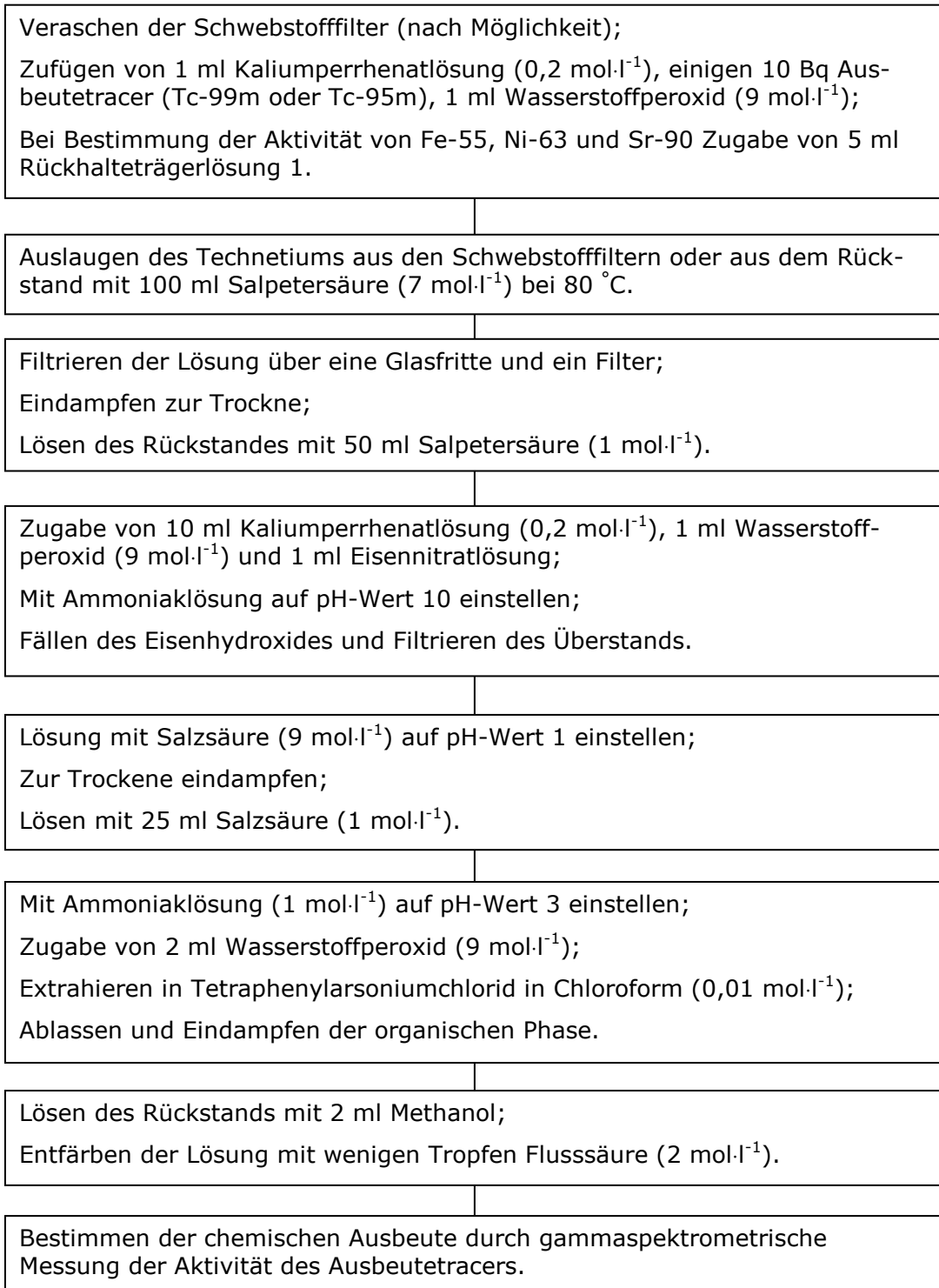


Abb. 1: Schema des radiochemischen Trennungsganges für an Schwebstoffen gebundene Technetiumverbindungen

3.1.2 Gasförmige Technetiumverbindungen

Zum Wasser oder der Natronlauge nach Abschnitt 2.4 werden Ammoniumchloridlösung, Kaliumpererrhenat-trägerlösung, Sulfat- und Phosphat-trägerlösung und der Ausbeutetracer (Tc-99m oder Tc-95m) zugegeben. Nach Zugabe von Bariumchlorid fallen Bariumcarbonat, Bariumsulfat und Bariumphosphat aus. Das Technetium verbleibt im Überstand. Spurenelemente und andere störende Radionuklide werden aus der Technetiumlösung mittels Eisenhydroxid gefällt. Das Technetium wird anschließend in eine Lösung von Tetraphenylarsonium in Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird abgelassen, vorsichtig eingedampft und der Rückstand mit Methanol aufgenommen. Die chemische Ausbeute wird durch gammaspektrometrische Messung der Aktivität des Ausbeutetracers bestimmt. Anschließend wird Szintillatorlösung zugegeben und die Tc-99-Aktivität, nach Abklingen der Aktivität des Ausbeutetracers auf einen zu vernachlässigbaren Wert, im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemessen. Der radiochemische Trennungsgang ist in Abbildung 2 dargestellt.

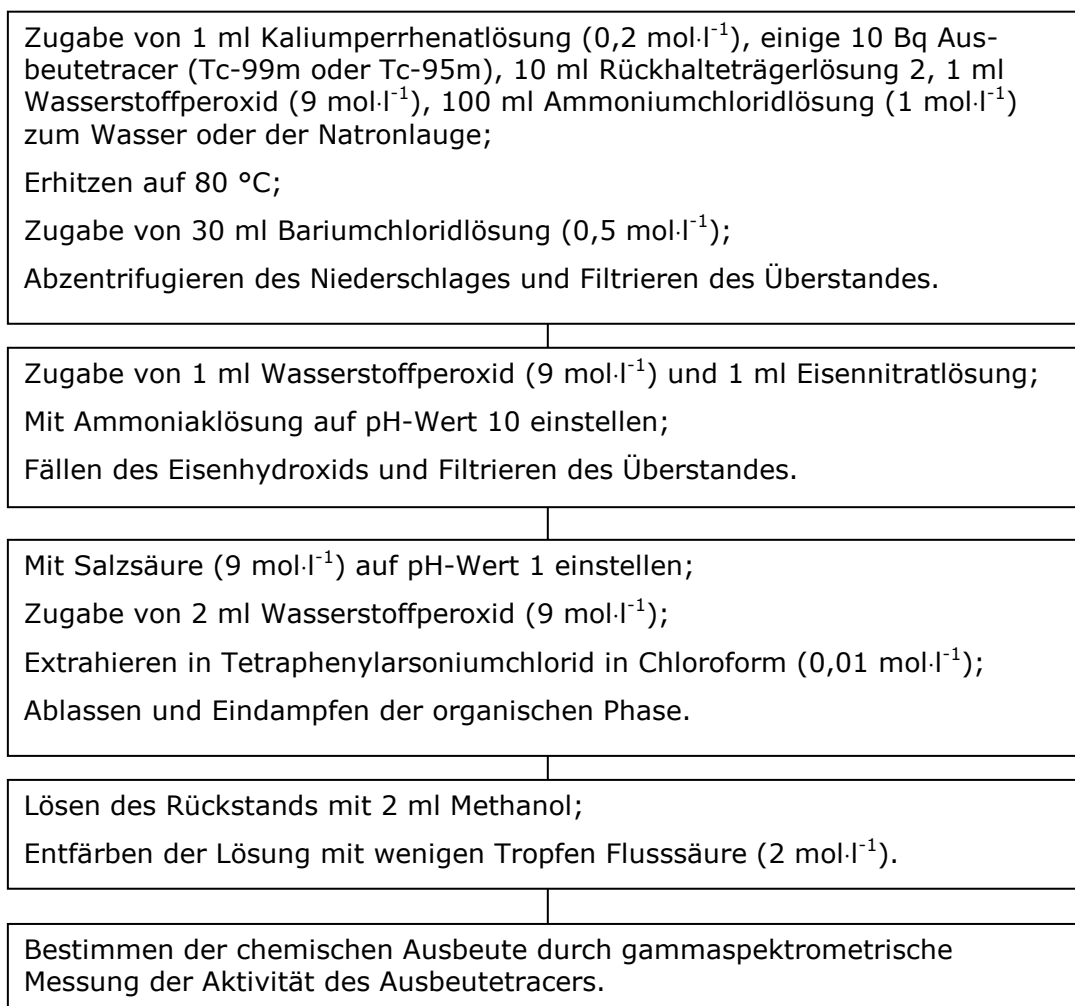


Abb. 2: Schema des radiochemischen Trennungsganges für gasförmige Technetiumverbindungen

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 An Schwebstofffiltern gebundene Technetiumverbindungen

3.2.1.1 Falls eine Plasmaveraschungsanlage zur Verfügung steht und die auf den Schwebstofffiltern abgeschiedenen Partikeln auch für die Aktivitätsmessung von Alphastrahlern verwendet werden sollen, werden die Schwebstofffilter oder Teile davon im Sauerstoffstrom in Quarzschalen etwa fünf Stunden kalt verascht (siehe Verfahren J- α -SPEKT-ALUFT-01). In diesem Fall ist es erforderlich, die Schwebstofffilter vorher mit Ammoniaklösung ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zu befeuchten und wieder zu trocknen.

3.2.1.2 Die unbehandelten Glasfaserfilter oder die nach der Veraschung gemäß Schritt 3.2.1.1 verbleibenden Filtrerrückstände werden in dünne Streifen geschnitten und in ein 250 ml-Becherglas gegeben. Die Membranfilter bzw. der nach der Veraschung verbleibende Rückstand werden von den Quarzschalen gelöst und in ein 250 ml-Becherglas gegeben.

3.2.1.3 In das Becherglas werden eine genau bekannte Aktivität Tc-99m- oder Tc-95m-Ausbeutetracer, 1 ml Kaliumperhenatträgerlösung ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 5 ml Rückhalteträgerlösung 1, 1 ml Wasserstoffperoxid ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 100 ml bis 150 ml Salpetersäure ($7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben.

3.2.1.4 Die Schwebstofffilterstreifen bzw. Veraschungsrückstände werden etwa zwei Stunden bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ unter ständigem Rühren ausgelaugt.

3.2.1.5 Der Inhalt des Becherglases wird in einen Trichter mit einer groben Glasfritte (Porositätsgrad G1) gegeben und die Lösung in ein 250 ml-Becherglas abgelassen. Der Filtrerrückstand und die Glasfritte werden mit etwa 50 ml Salpetersäure ($7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gespült und der Filtrerrückstand verworfen. Das Filtrat wird nochmals durch ein Membranfilter mit einer Porenweite von $0,45 \text{ mm}$ filtriert und in einem 250 ml-Becherglas zur Trockne eingedampft.

3.2.1.6 Bei gleichzeitiger Bestimmung der Aktivitätskonzentration von alphastrahlenden Radionukliden wird der Rückstand mit 50 ml Salpetersäure ($7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) aufgenommen und nach Schritt 3.3.1.1 weiterbehandelt. Ansonsten wird der Rückstand mit 50 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) aufgenommen und nach Schritt 3.3.1.2 weiterbehandelt.

3.2.2 Gasförmige Technetiumverbindungen

3.2.2.1 Der Lösung aus Abschnitt 2.4 werden in einem 500 ml-Becherglas unter Rühren eine bekannte Aktivität Tc-99m- oder Tc-95m-Ausbeutetracer, ca. 100 ml Ammoniumchloridlösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 1 ml Kaliumperhenatträgerlösung ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 10 ml Rückhalteträgerlösung 2 und 1 ml Wasserstoffperoxid ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugesetzt.

3.2.2.2 Die Lösung wird auf ca. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Anschließend werden unter Rühren tropfenweise etwa 30 ml Bariumchloridlösung ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben. Carbonate, Phosphate und Sulfate fallen aus.

3.2.2.3 Der Niederschlag wird abzentrifugiert und der das Technetium enthaltende Überstand über eine Glasfritte (Porositätsgrad G1) in ein 250 ml-Becherglas überführt.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 An Schwebstoffen gebundene Technetiumverbindungen

3.3.1.1 Bei gleichzeitiger Bestimmung der Aktivitätskonzentration von alphastrahlenden Radionukliden wird die Lösung aus Schritt 3.2.1.6 mit einer Fließgeschwindigkeit von einem Tropfen pro Sekunde über den vorbehandelten Anionenaustauscher gegeben (siehe Abschnitt 7.3.1). Anschließend werden über den Anionenaustauscher weitere 50 ml Salpetersäure ($7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben. Das auf dem Anionenaustauscher vorliegende Technetium wird mit 150 ml Salpetersäure ($7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) von der Säule in ein 250 ml-Becherglas eluiert.

3.3.1.2 Zu der Lösung aus Schritt 3.2.1.6 oder dem Eluat aus Schritt 3.3.1.1 im 250 ml-Becherglas werden 10 ml Kaliumperoxyd-Lösung ($0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 1 ml Wasserstoffperoxid ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 1 ml Eisennitrat-Lösung ($0,09 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben.

3.3.1.3 Mit Ammoniaklösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ für das Eluat oder weniger bei der Lösung aus Schritt 3.2.1.6) wird auf einen pH-Wert von etwa 10 eingestellt. Der entstandene Eisenhydroxidniederschlag wird abzentrifugiert.

Anmerkung:

Mit dem Eisenhydroxid werden die meisten Kationen mitgefällt, das Technetium verbleibt im Überstand.

3.3.1.4 Der pH-Wert im Überstand wird mit Salzsäure ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf etwa 1 eingestellt. Die Lösung wird langsam bis zur Salzbildung eingedampft.

3.3.1.5 Nach dem Abkühlen werden 25 ml Salzsäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) ins Becherglas gegeben. Mit Ammoniaklösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wird ein pH-Wert von etwa 3 eingestellt. Die Lösung wird mit 2 ml Wasserstoffperoxid ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt.

3.3.1.6 Die Lösung wird in einen 250 ml-Scheidetrichter überführt. Nach Zugabe von 30 ml Tetraphenylarsoniumchloridlösung ($0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wird das Technetium durch 20minütiges Schütteln in die organische Phase extrahiert.

Anmerkung:

Tetraphenylarsonium ist gesundheitsschädlich. Ein Kontakt mit der Haut muss vermieden werden. Wegen der Flüchtigkeit von Chloroform immer unter dem Abzug arbeiten!

3.3.1.7 Nach vollständiger Phasentrennung wird die unten vorliegende organische Phase in ein 100 ml-Becherglas abgelassen. Die organische Lösung wird in einer Destillationsapparatur vorsichtig zur Trockne eingedampft. Das gereinigte Destillat Chloroform kann wieder verwendet werden.

3.3.1.8 Der Rückstand wird mit 2 ml Methanol aufgenommen und in ein Zählfläschchen aus Plastik überführt. Eine gelbe Färbung, verursacht durch geringe Mengen an Eisenverbindungen, wird mit einigen Tropfen Flusssäure ($2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) entfernt. Die Aktivität der Ausbeutetracer Tc-99m oder Tc-95m wird gamma-spektrometrisch gemessen.

3.3.2 Gasförmige Technetiumverbindungen

3.3.2.1 Zur Lösung nach Abschnitt 3.2.2.3 wird 1 ml Wasserstoffperoxid ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 10 ml Eisennitratlösung ($0,09 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben. Der pH-Wert der Lösung wird durch tropfenweise Zugabe von Ammoniaklösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) unter Rühren auf 7 bis 10 eingestellt. Nach dem Absetzen des Eisenhydroxidniederschlags wird die Lösung über ein Blaubandfilter in ein 250 ml-Becherglas filtriert.

3.3.2.2 Der pH-Wert der Lösung wird mit Salzsäure ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf etwa 3 eingestellt. Die Lösung wird mit Wasserstoffperoxid ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt.

3.3.2.3 Der Trennungsgang wird wie in den Schritten 3.3.1.6 bis 3.3.1.8 beschrieben fortgesetzt.

4 Messung der Aktivität

Bei Verwendung des Ausbeutetracers Tc-99m wird bis zur Messung der Aktivität des Tc-99 etwa eine Woche gewartet, da dann die störende Aktivität des Tc-99m auf einen vernachlässigbaren Wert abgeklungen ist. Bei Verwendung des Ausbeutetracers Tc-95m muss möglicherweise noch der Einfluss der Gammastrahlung auf die Zählrate bei der Messung der Tc-99-Aktivität korrigiert werden. Die Lösung im Zählfläschchen nach Schritt 3.3.1.8 wird mit einigen Tropfen Ammoniaklösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) neutralisiert und 18 ml Szintillatorlösung zugegeben.

Nach Abklingen der Chemolumineszenz im Dunkeln und Kühlen wird das Messpräparat mehrmals 100 Minuten im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemessen. Durch die mehrfache Messung wird die Messunsicherheit verringert und es kann festgestellt werden, ob noch Chemolumineszenz vorliegt. Bei einigen Flüssigkeitsszintillationsspektrometern ist für diesen Zweck ein Lumineszenzmonitor vorhanden. Der für die Aktivitätsmessung verwendete Energiebereich im Spektrum ist aus Abbildung 3 ersichtlich.

Zur Kontrolle der Messungen und zur Überprüfung und Kalibrierung der Messanordnung werden bei jedem Messdurchlauf ein jeweils neu hergestelltes Nulleffekt- und ein Kalibriermesspräparat mit gemessen. Beide Messpräparate werden nach dem im Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Verfahren hergestellt. Bei der Fertigung des Tc-99-Kalibrierpräparates wird eine Tc-99m- oder Tc-95m-Lösung bekannter Aktivität (einige 10 Bq) dem Wasser oder der Natronlauge zur Bestimmung der chemischen Ausbeute zugegeben.

Bei jeder Messung wird der Quenchparameter ermittelt. Im Prinzip kann das Nachweisvermögen ε als Funktion des Quenchparameters dargestellt werden. Diese Funktion wird mittels verschieden "gequenchter" Kalibrierpräparate, die mit Tc-99-Lösungen bekannter Aktivität nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, bestimmt. Da bei den Messungen nahezu gleiche Bedingungen herrschen, schwankt der Wert des Quenchparameters nur geringfügig. Zudem ist die Nachweisvermögen in diesem Bereich nur wenig vom Quenchparameter abhängig und weist erfahrungsgemäß bei allen Messungen nahezu gleiche Werte auf. Daher wird für die Bestimmung der Aktivität in den Messpräparaten bei ähnlichen Werten des Quenchparameters von Messpräparat und Tc-99-Kalibrierpräparat der aus der Zählrate und der Aktivität des mitgemessenen Tc-99-Kalibrierpräparates berechnete Wert der Nachweisvermögen ε bzw. des Kalibrierfaktors φ_A verwendet.

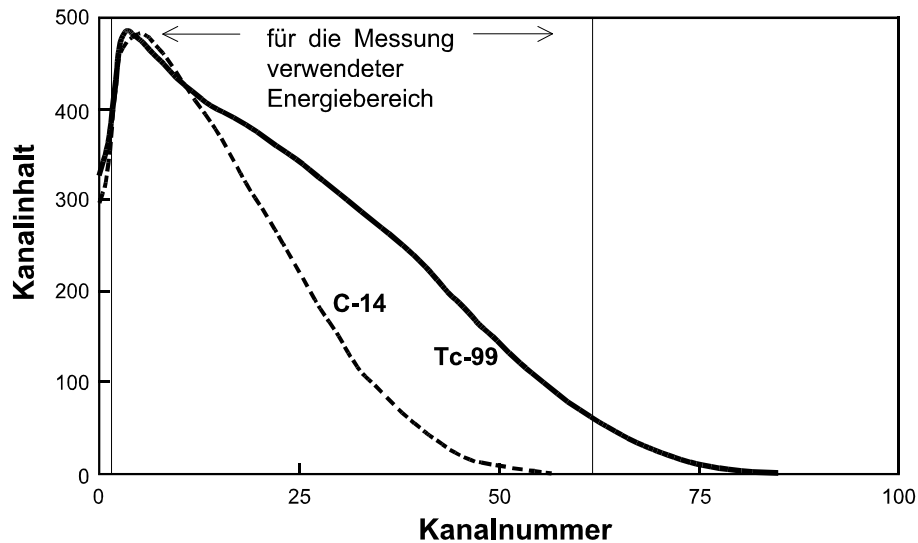


Abb. 3: Impulshöhenspektrum von C-14 und Tc-99 im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Aktivitätskonzentration c wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$c = \frac{\varphi_A \cdot q}{\eta \cdot V} \cdot (R_b - R_0) \quad (1)$$

mit

$$\eta = \frac{A_m}{A_0 \cdot e^{-\lambda_{Tr} \cdot t_{Tr}}}$$

Wegen der kleinen Halbwertszeit des Ausbeutetracers muss bezüglich der Abklingzeit korrigiert werden.

Die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration erhält man nach Gleichung (2):

$$\frac{s(c)}{c} = \frac{\sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + (R_b - R_0)^2 \cdot \left[\left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A} \right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta} \right)^2 + \left(\frac{s(V)}{V} \right)^2 \right]}{R_b - R_0} \quad (2)$$

In den Gleichungen (1) und (2) bedeuten:

c	Aktivitätskonzentration in $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$;
R_b	Bruttozählrate in s^{-1} ;
R_0	Nulleffektzählrate in s^{-1} ;
t_m	Messdauer in s;
t_0	Messdauer der Nulleffektmessung in s;
φ_A	Kalibrierfaktor in $\text{Bq}\cdot\text{s}$;
η	chemische Ausbeute;
V	Luftdurchsatz in m^3 ;
q	Gesamtverlustfaktor;
A_e	eingesetzte Aktivität des Ausbeutetracers in Bq;
A_m	gemessene Aktivität des Ausbeutetracers in Bq;
λ_{Tr}	Zerfallskonstante des Ausbeutetracers in s^{-1} ;
t_{Tr}	Zeitspanne zwischen Zugabe des Ausbeutetracers und Messung der Aktivität des Ausbeutetracers in s;
$s(c)$	Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration in $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$;
$s(\varphi_A)$	Standardmessunsicherheit des Kalibrierfaktors in $\text{Bq}\cdot\text{s}$;
$s(\eta)$	Standardmessunsicherheit der chemischen Ausbeute;
$s(V)$	Standardmessunsicherheit des Volumens in m^3 .

5.2 Rechenbeispiel

Über einen Zeitraum von einem Vierteljahr wurde ein Teilluftstrom der Fortluft eines Kernkraftwerkes mit einem Luftdurchsatz von 600 m^3 kontinuierlich durch ein Schwebstofffilter geleitet. Nach Herstellung des Messpräparates wurden dieses, ein Kalibrierpräparat und ein Nulleffektpräparat 6000 s gemessen. Nach Ende der Messung liegen für die Berechnung der Aktivitätskonzentration folgende Daten vor:

$$\begin{array}{ll}
 R_b = 2 \text{ s}^{-1}; & R_0 = 0,2 \text{ s}^{-1}; \\
 t_m = 6000 \text{ s}; & t_0 = 6000 \text{ s}; \\
 \varphi_A = 1,2 \text{ Bq}\cdot\text{s}; & \eta = 0,8; \\
 V = 600 \text{ m}^3; & q = 1,2.
 \end{array}$$

Der Wert der Aktivitätskonzentration beträgt:

$$c = \frac{1,2 \cdot 1,2}{0,8 \cdot 600} \cdot (2 - 0,2) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 0,0054 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 5,4 \text{ mBq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Bei einer relativen Unsicherheit der Bestimmung des Kalibrierfaktors und der chemischen Ausbeute von jeweils 5 % gilt:

$$\frac{s(c)}{c} = \frac{\sqrt{\frac{2}{6000} + \frac{0,2}{6000} + (2 - 0,2)^2 \cdot (0,05^2 + 0,05^2 + 0,1^2)}}{2 - 0,2} = 0,0123$$

Der Wert der Aktivitätskonzentration beträgt demnach:

$$c = (5,4 \pm 0,7) \text{ mBq} \cdot \text{m}^{-3}$$

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die Hauptbeiträge zur Standardmessunsicherheit bei der Messung der Aktivitätskonzentration sind die zählstatistischen Standardmesunsicherheiten der Bruttozählrate und der Nulleffektzählrate sowie die Standardmessunsicherheiten des Kalibrierfaktors und der chemischen Ausbeute.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

6.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g wird gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen nach Gleichung (3) berechnet:

$$g = \frac{\varphi_A \cdot q}{\eta \cdot V} \cdot \left[(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2}{4} \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right) \right] \quad (3)$$

6.2 Rechenbeispiel

Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von Tc-99 beträgt mit den Zahlenwerten des Beispiels in Abschnitt 5.1 sowie mit den Werten für die Quantile $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$:

$$\begin{aligned} g &= \frac{1,2 \cdot 1,2}{0,8 \cdot 600} \cdot \left[4,645 \cdot \sqrt{0,2 \cdot \left(\frac{1}{6000} + \frac{1}{6000} \right)} + \frac{21,6}{4} \cdot \left(\frac{1}{6000} + \frac{1}{6000} \right) \right] \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = \\ &= 0,003 \cdot [4,645 \cdot 0,0082 + 5,4 \cdot 0,0003] \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 0,12 \text{ mBq} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Ammoniaklösung, NH_3 : 1 mol·l⁻¹, 13 mol·l⁻¹;
- Ammoniumchloridlösung, NH_4Cl : 1 mol·l⁻¹;
- Anionenaustauscher: Dowex 1 x 2, 100 mesh bis 200 mesh;
- Bariumchloridlösung, BaCl_2 : 0,5 mol·l⁻¹;
- Flusssäure, HF: 2 mol·l⁻¹;
- Glaswolle;
- Eisennitratlösung, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: 0,09 mol·l⁻¹;
- Kaliumperchloratlösung, KReO_4 : 0,2 mol·l⁻¹;
- Methanol;
- Natronlauge, NaOH: 1 mol·l⁻¹;
- Quarzsand, hochgeglüht;
- Rückhalteträgerlösung 1: je 10 g Eisennitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), Nickelnitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), Strontiumnitrat ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) pro Liter wässriger Lösung;
- Rückhalteträgerlösung 2: je 10 g Natriumcarbonat (Na_2CO_3), Natriumsulfat (Na_2SO_4) und Natriumphosphat (Na_3PO_4) pro Liter wässriger Lösung;
- Salpetersäure, HNO_3 : 1 mol·l⁻¹, 7 mol·l⁻¹;
- Salzsäure, HCl: 9 mol·l⁻¹;
- Tetraphenylarsoniumchloridlösung: 0,01 mol·l⁻¹ Tetraphenylarsoniumchlorid (TPA) in Chloroform;
- Wasserstoffperoxid, H_2O_2 : 9 mol·l⁻¹;
- Ausbeutetracer: einige 10 Bq Tc-99m- oder Tc-95m-Per-technetat.

7.2 Geräte

- Probeentnahmesystem mit Sonden, Luftfördereinrichtung und Luftdurchsatzmesser (z. B. Gasuhr in Trockenbauweise);
- Halter für Schwebstofffilter;
- Schwebstofffilter mit einem Abscheidegrad über 0,995, z. B. Typ H12;
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors;
- Austauschersäule: Glasrohr mit 1 cm Durchmesser und ca. 10 cm Höhe mit Vorratsgefäß;

- Flüssigkeitsszintillationsspektrometer vorzugsweise Low-level-Ausführung, mit Schirmzähler in Antikoinzidenzschaltung und Lumineszenzmonitor;
- Gammaskpektrometer zur Ausbeutebestimmung.

7.3 Vorbereitung der Arbeitsmittel

7.3.1 Vorbereitung der Anionenaustauschersäule

Der Anionenaustauscher (Dowex 1 x 2, 100 mesh bis 200 mesh) wird mit Salpetersäure ($7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in die Nitratform überführt und dann in eine Glassäule mit einem Innendurchmesser von ca. 1,5 cm bis zu einer Höhe von etwa 7 cm eingeschlämmt. Damit der Ionenaustauscher nicht aufgewirbelt wird, bedeckt man ihn zweckmäßigerweise mit wenig Glaswolle oder feinkörnigem, gewaschenem und geglühtem Quarzsand. Vor jeder Verwendung wird der Ionenaustauscher mit 150 ml Salpetersäure ($7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gespült. Nach jeder Trennung wird die Säule mit 50 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gewaschen.

7.3.2 Vorbereitung der Scheidetrichter und Extraktionsmittel

Für die Extraktion wird jeweils ein mit Detergentien gründlich gereinigter und entfetteter 250 ml-Scheidetrichter mit Teflonhahn verwendet.

Literatur

- (1) Sicherheitstechnische Regel des Kerntechnischen Ausschusses KTA 1503.1 Messung und Überwachung der Ableitung gasförmiger und aerosolgebundener radioaktiver Stoffe; Messung und Überwachung der Ableitung radioaktiver Stoffe mit der Kaminabluft bei bestimmungsgemäßem Betrieb. Köln: Carl Heymanns Verlag. 2002-06
- (2) Vogl, K., Fouasnon, S., Spachmann, M.: Untersuchung der Aktivitätsabgabe von Tc-99 mit der Abluft aus kerntechnischen Anlagen. Bericht des Institutes für Strahlenhygiene, 1987, ABE-360
- (3) Norm DIN 25423 Teil 3 Probenahme bei der Radioaktivitätsüberwachung der Luft: Probenahmeverfahren. 1987-03
Hinweis: Diese Norm wird voraussichtlich durch die Norm DIN ISO 2889 ersetzt.
- (4) Vogl, K.: Rechnerische Abschätzung der Aerosolpartikelverluste in Probeentnahmesystemen bei kerntechnischen Anlagen: Physikalische Modelle, Vorgehensweise, Ergebnisse und weitere Ausblicke. Fachbereich Strahlenschutz des Bundesamtes für Strahlenschutz, 1992, ST 2-32/1992
- (5) Norm DIN EN 1822 Teil 1 Schwebstofffilter (HEPA und ULPA); Klassifikation, Leistungsprüfung, Kennzeichnung. 1998-07
- (6) Gesewsky, P.: Die Eignung von Membranfiltern zur Aerosolüberwachung in kerntechnischen Anlagen in Gegenüberstellung zu Glasfaserfiltern. Bericht des Institutes für Strahlenhygiene, 1985, ABE-139