

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Schwebstoffproben

C- γ -SPEKT-SCHWE-01

Bearbeiter:
H. Mundschenk

Leitstelle für Oberflächenwasser, Schwebstoff
und Sediment in Binnengewässern

ISSN 1865-8725

Version Dezember 1993

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

2 Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Schwebstoffproben

1 Anwendbarkeit

Radionuklide werden bevorzugt an den in der fließenden Welle suspendierten Feststoffen infolge Adsorption oder Agglomeration angereichert. Um Einträge radioaktiver Stoffe in ein Gewässer empfindlich erfassen zu können, ist eine Überwachung der Schwebstoffphase besonders geeignet. Die Schwebstoffmessung ist hinsichtlich der Empfindlichkeit des Nuklidnachweises der Wassermessung weit überlegen. Da der Sammelzeitraum bei der Probeentnahme eindeutig festliegt, kann die Schwebstoffphase als «Kurzzeitmonitor» zur Erfassung kurzzeitiger Belastungen eines Gewässers mit radioaktiven Stoffen angesehen werden. In dieser Eigenschaft unterscheidet sie sich von der Sedimentphase, die bei der Probeentnahme stets Anteile unterschiedlichen Alters umfaßt und als «Langzeitmonitor» bezeichnet werden kann.

Mit dem beschriebenen Verfahren lassen sich im Normalfall die Gehalte relevanter Spalt- und Aktivierungsprodukte in Schwebstoffproben empfindlich bestimmen. Hiermit können die Auswirkungen von kerntechnischen Anlagen und anderer Quellen im Fernbereich der Emittenten anhand geeigneter Leitnuklide erfaßt werden (1, 2). Zur Erzielung einer hohen Empfindlichkeit des Nuklidnachweises sind möglichst große Probenmengen bei gleichzeitig optimaler Meßgeometrie einzusetzen. Bei Meßzeiten von 1000 Minuten und 0,5 kg Probenmasse (Trockenmasse TM) können in Ringschalen noch Nuklidgehalte von bis zu ca. $0,5 \text{ Bq kg}^{-1}$ bestimmt werden (3).

Störfallbedingte Einträge radioaktiver Stoffe in ein Gewässer können über Schwebstoffmessungen empfindlich nachgewiesen werden. Bei Meßzeiten von 100 Minuten und einer Probenmasse von 0,05 kg lassen sich Nuklidgehalte noch von bis zu ca. 5 Bq kg^{-1} messen.

2 Probeentnahme

Die Festlegung der Probeentnahmestellen sowie die Art der Probeentnahme sind derart durchzuführen, daß für den zu überwachenden Flußabschnitt möglichst repräsentative Proben erhalten werden.

Schwebstoffproben sind vor allem aus dem Bereich der aktuellen bzw. potentiellen Nutzung eines Gewässers sowie aus grenzüberschreitenden Flußabschnitten auf radioaktive Stoffe hin zu untersuchen. Eine Untersuchung von Proben aus unbelasteten Flußabschnitten (Referenzstellen) ist ebenfalls zu empfehlen.

Um die Auswirkungen der verschiedenen Emittenten bzw. Quellen in der Schwebstoffphase eindeutig zuordnen zu können, ist eine Entnahme von Mischproben vorzusehen. Mit Hinblick auf die bei normalem Abfluß durchweg recht niedrigen Schwebstoffgehalte (typisch: $30 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) sind ausreichend große Wasservolumina zu verarbeiten. Sind bei einer störfallbedingten Freisetzung kleinere Sammelzeiträume abzudecken, kann eine Gewinnung der Proben im Grammbereich durch Filtration mit einer Hahn'schen Nutsche

(Membranfilter, Porenweite 0,45 μm), durch Druckfiltration oder aber mittels Durchlaufzentrifuge erfolgen. Zur Entnahme von Schwebstoffproben unter Normalbedingungen haben sich insbesondere kontinuierlich durchströmte Absetzbehälter als Schwebstoffsammler bewährt. Proben in vergleichbarer Zusammensetzung können aber auch mittels auf der Gewässersohle ausgebrachter Feststoffsammler gewonnen werden. Hiermit können bei monatlicher Sammlung leicht Schwebstoffmengen von 100 Gramm und mehr erhalten werden (4). Bei der Ermittlung der spezifischen Aktivität von Schwebstoffproben ist stets die nach dem Trocknen bzw. Glühen erhaltene Trockenmasse (TM) zugrunde zu legen.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die Schwebstoffprobe wird entweder in feuchter Form direkt oder aber nach dem Trocknen und Glühen gemessen. Zur Untersuchung von Proben mit unterschiedlicher Probenmasse können verschiedene Zählansordnungen eingesetzt werden, so daß bei sonst gleichen Meßbedingungen die erreichbare Erkennungsgrenze in einem weiten Bereich variiert und somit der jeweiligen Überwachungsaufgabe angepaßt werden kann (siehe Meßanleitung C- γ -SPEKT-SEDIM-01).

Zählansordnung A: Stehen nur kleine Schwebstoffmengen zur Verfügung, die mittels Filtration gewonnen wurden, ist eine Messung der Proben in den üblichen Meßschalen (Durchmesser: 50 bzw. 60 mm) durchzuführen. Alternativ können mittels Zentrifugation abgetrennte Proben in Zentrifugenröhrchen mit Halbleitersonden in Bohrlochausführung gemessen werden.

Anmerkung

Bei der Verwendung von Detektoren in Bohrlochausführung ist auf die ausgeprägte Abhängigkeit der Peakzählansbeute von der Füllhöhe hinzuweisen. Bei Kalibrierung und Auswertung ist bei Kaskadenstrahlern (z. B. Co-60, Cs-134, Y-88 u. a.) zudem mit erheblichen Zählverlusten als Folge der Summationseffekte zu rechnen, die korrigiert werden müssen.

Zählansordnung B: Stehen Probenmengen im 0,1 kg-Bereich zur Verfügung, so kann eine Messung der Probe als Preßling vorgenommen werden. Hierzu wird das getrocknete und pulverisierte Material in einer elektrohydraulischen Presse bei erhöhtem Druck zu einem zylindrischen Preßling verarbeitet (z. B. Probendurchmesser: 50 mm; Probenhöhe: 23 mm; Probenmasse: 86 Gramm, je nach Dichte). Die Vorzüge dieser Probenform liegen vor allem in der ausgezeichneten Reproduzierbarkeit der Meßgeometrie sowie in der Leichtigkeit der Handhabung, Stapelung und Beschriftung im praktischen Routinebetrieb.

Zählansordnung C: Sollen niedrigste spezifische Aktivitäten bei sonst gleichen Meßbedingungen bestimmt werden und stehen ausreichende Probenmengen zur Verfügung, ist die Probe in getrockneter oder feuchter Form in Ringschalen aus Kunststoff zu messen. Die Schüttdichte von ge-

trockneten Schwebstoffproben liegt bei ca. $1,0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, so daß die Probenmasse von 1 kg einem Probenvolumen von ca. 1 Liter entspricht.

3.2 Probenvorbereitung

Siehe Meßanleitung C- γ -SPEKT-SEDIM-01

3.3 Verarbeitung der Probe

Je nach der vorgegebenen Überwachungsaufgabe kann eine Verarbeitung der Schwebstoffprobe für die einzelnen Zählansordnungen A, B und C auf verschiedene Weise erfolgen:

Verfahren I:
(Zählansordnung A) **3.3.1.1** Aus einer Wasserprobe von mind. 20 Liter wird der Schwebstoffanteil mittels Filtration über Membranfilter (Porenweite: $0,45 \mu\text{m}$) auf einer Hahn'schen Nutsche o. ä. abgetrennt. Bei nachlassender Saugleistung muß der Filter gegebenenfalls mehrfach erneuert werden. Eine Druckfiltrationsvorrichtung oder Durchlaufzentrifuge kann hierbei alternativ eingesetzt werden.

3.3.1.2 Der auf dem Filter abgeschiedene Schwebstoffanteil wird im Trockenschrank 2 Stunden bei 105°C getrocknet und anschließend bei 450°C 1 Stunde im Muffelofen geglüht. Ggfs. kann die Probe auch bei 105°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

3.3.1.3 Der Glührückstand wird in einem Achatmörser oder einer Kugelmühle staubfein zermahlen.

3.3.1.4 $1,0$ Gramm des Glührückstandes (m_G) wird auf einer 60 (50) mm-Meßschale mit wenig dest. Wasser aufgeschlämmt, homogen verteilt und an der Luft getrocknet. Alternativ kann auch die auf dem Filter abgeschiedene, zuvor bis zur Gewichtskonstanz getrocknete und gewogene Schwebstoffprobe verwendet werden.

3.3.1.5 Anschließend wird das nach 3.3.1.4 hergestellte Meßpräparat gemessen.

Verfahren II:
(Zählansordnung B) **3.3.2.1** Eine in geeigneter Weise entnommene ausreichende Schwebstoffmenge von mind. 200 Gramm Feuchtmasse wird in einer Porzellanschale im Trockenschrank bei 105°C 2 Stunden getrocknet und anschließend im Muffelofen 1 Stunde bei 450°C geglüht.

3.3.2.2 Der Glührückstand wird in einer Kugelmühle staubfein zermahlen.

3.3.2.3 Eine abgewogene Menge des pulverisierten Glührückstandes ($m_G = 86$ Gramm) wird in einer elektrohydraulischen Presse bei hohem Druck zu einem Preßling verarbeitet.

3.3.2.4 Der nach 3.3.2.3 hergestellte Preßling wird anschließend gemessen.

Verfahren III: **3.3.3.1** Eine in geeigneter Weise entnommene Schwebstoffmenge
(Zählordnung C) von ca. 1000 Gramm Feuchtmasse (m_F) wird in feuchtem Zustand
in eine Ringschale aus Kunststoff bis zur vorgegebenen Füllmarke
eingefüllt.

3.3.3.2 Anschließend wird die Probe gemessen.

3.3.3.3 Nach der Messung wird die Probe (m_F) bzw. ein Aliquot
hiervon (m'_F) in eine Porzellanschale überführt und zunächst in
einem Trockenschrank bei 105°C über Nacht getrocknet und an-
schließend in einem Muffelofen 1 Stunde bei 450°C geblüht.

3.3.3.4 Der erhaltene Glührückstand (m_G bzw. m'_G) wird ausge-
wogen und bei der Berechnung der Nuklidgehalte entsprechend
zugrundegelegt.

4 Messung der Aktivität

Die Messung der Aktivität erfolgt analog dem Verfahren C- γ -SPEKT-SEDIM-01.

5 Berechnung des Analysenergebnisses

Die Berechnung der Analysenergebnisse erfolgt wie in dem Verfahren C- γ -SPEKT-
SEDIM-01 beschrieben.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Berechnung der Nachweisgrenzen erfolgt analog zum Verfahren
C- γ -SPEKT-SEDIM-01.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Die benötigten Chemikalien sind im Verfahren C- γ -SPEKT-SEDIM-01 aufgeführt.

7.2 Geräte

- Elektrohydraulische Pulverpresse
- Hahn'sche Nutschen, G 2, Durchmesser: 40 cm
- Druckfiltrationsgerät, optional
- Durchlaufzentrifuge, optional
- Schwebstoffsammler, optional
- Desweiteren werden die unter Verfahren C- γ -SPEKT-SEDIM-01 genannten Geräte
benötigt.

Literatur

- (1) Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung. BMU-Jahresberichte. Herausgeber: Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn
- (2) Mundschenk, H.: Über Auswirkungen von Kernkraftwerken in Gewässern im Fernbereich der Emittenten am Beispiel des Rheins. 8. Fachgespräch «Überwachung der Umweltradioaktivität». Veranstalter: Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Berlin, 24–26. Oktober 1990. Tagungsband S.141–157. Herausgeber: Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn
- (3) Mundschenk, H.: Optimierung einer konventionellen Meßeinrichtung zur γ -spektrometrischen Einzelnuclidbestimmung an Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben. 5. Fachgespräch «Überwachung der Umweltradioaktivität». Veranstalter: Bundesforschungsanstalt für Ernährung/Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 22.–24. März 1983. Tagungsband S. 70–92. Herausgeber: Bundesminister des Innern, Bonn
- (4) Mundschenk, H.: Zur Gewinnung repräsentativer Wasser-, Schwebstoff- und Sedimentproben in Binnengewässern. 1. Fachliches Kolloquium zum Integrierten Meß- und Informationssystem (IMIS) zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt. Veranstalter: Institut für Strahlenhygiene des Bundesamtes für Strahlenschutz, Neuherberg, 19.–20. April 1989. Tagungsband S. 69–86. Herausgeber: Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn

Weiterhin sei auf die Literatur verwiesen, die in der Meßanleitung Verfahren C- γ -SPEKT-SEDIM-01 zitiert wird.