

Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Trinkwasser und Grundwasser

H- α -GESAMT-TWASS-01

Bearbeiter:

Th. Bünger
H. Rühle

Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser,
Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen

ISSN 1865-8725

Version März 2006

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

10 Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Trinkwasser und Grundwasser

1 Anwendbarkeit

Dieses Verfahren ist zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration von natürlichen und künstlichen Radionukliden in Trink- und Grundwässern geeignet. Das Verfahren kann deshalb für Untersuchungen im Rahmen der Immissionsüberwachung gemäß der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) (1) sowie zur Überwachung radioaktiver Parameter gemäß § 7 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) (2) eingesetzt werden. Sinngemäß können andere Wässer, wie z. B. Quell- und Mineralwässer mit geringen Salzgehalten (einschließlich Flaschenwässer), untersucht werden. Bei einem Probenvolumen von 0,5 l sind Nachweisgrenzen von $40 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$ und darunter erreichbar. Einschließlich Probenvorbereitung liegt das Ergebnis spätestens nach einem Tag vor.

2 Probenentnahme

Die allgemeinen Anforderungen an eine repräsentative Probenentnahme und Probenentnahmesysteme gemäß DIN 38402 Teil 13 und Teil 14 (3, 4) sind einzuhalten. In diesem Zusammenhang wird zugleich auf H-VORBEMERK-TWASS-01 und das Verfahren H- γ -SPEKT-TWASS-01 verwiesen. Die Probenentnahmen erfolgen an den dafür vorgesehenen festen Probenentnahmestellen in den Wasserversorgungseinrichtungen bzw. an geeigneten Grundwasserentnahmestellen.

Im Normalfall genügt ein Probenvolumen von 1 Liter. Zur Aufbewahrung und zum Transport der Proben eignen sich Probenflaschen aus Polyethylen oder Glas, wie sie üblicherweise in der Wasseranalytik eingesetzt werden. Zur Konservierung sind die Proben mit wenig Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) anzusäuern.

3 Analytik

3.1 Prinzip des Verfahrens

Die zu untersuchende Wasserprobe wird auf ein geringes Volumen eingengt, auf eine großflächige Messschale gegeben und vollständig eingetrocknet. Die im Rückstand angereicherte Aktivität wird in einem α -Messplatz mit einem fensterlosen Durchflusszählrohr gemessen.

3.2 Probenvorbereitung

Ein Aliquot der Probe, je nach Art des Wassers und zu erwartender Aktivitätskonzentration ca. 50 ml bis 500 ml, werden in ein Becherglas gegeben, mit Ammoniak-Lösung ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert von 6,5 bis 7 (Prüfung mit pH-Messstäbchen) eingestellt und auf einer Heizplatte oder auf dem Sandbad auf 2 ml bis maximal 5 ml eingengt. Werden sehr kleine Volumina, bis etwa 100 ml, aufgearbeitet, eignen sich auch Becher oder Schalen aus Polyfluorethylen (TEFLON[®]). In diesem Fall erfolgt die Einengung zweckmäßigerweise im Trockenschrank.

Nach dem Abkühlen werden zur Reduzierung der Oberflächenspannung Spuren eines Geschirrspülmittels (ca. 20 μl bis 40 μl) zugesetzt. Die Lösung oder Suspension wird mit Hilfe eines Gummiwischers quantitativ in eine vorbereitete Messschale überführt (ggf. wird das Becherglas mehrmals mit wenig destilliertem Wasser ausgespült). Der Boden der Messschale muss gleichmäßig mit der Lösung oder Suspension bedeckt sein.

Der Schaleninhalt wird mit einer Infrarot-Lampe oder im Trockenschrank bei maximal 105 °C zur Trockene eingedunstet. Dieser Vorgang darf nicht zu schnell erfolgen. Um eine homogene Schicht des Rückstands in der Messschale zu erhalten, ist auf eine völlig horizontale bzw. plane Unterlage zu achten. Um zu vermeiden, dass sich am Rand der Messschale dickere Krusten abscheiden oder die Lösung infolge zu geringer Oberflächenspannung über den Rand steigt, ist es zweckmäßig, diesen vorher mit einem dünnen wasserabweisenden Siliconfilm zu versehen.

Wenn die Flüssigkeit vollständig verdunstet ist, lässt man die Schale auf Zimmertemperatur abkühlen und bestimmt die Masse durch Wägung. Zeigt die Auflage noch Restfeuchte, ist die Schale gegebenenfalls weiter zu trocknen und auf Gewichtskonstanz zu überprüfen. Auch im Hinblick auf eventuell erforderliche Absorptionskorrekturen ist in jedem Fall ein Rückwägen des Präparates zu empfehlen.

Hinweis:

Die in die Messschale gebrachte Probensuspension muss neutral sein, damit das Schalenmaterial, normalerweise Weißblech, beim Eindunsten nicht korrodiert. Dies ist unbedingte Voraussetzung, damit die Selbstabsorption der α -Strahlen im Messpräparat auf ein Minimum reduziert wird. Zum anderen ist nur bei einem neutralen Messpräparat sichergestellt, dass das Zählrohr vor der korrosiven Wirkung flüchtiger Säuren oder Basen (z. B. Spuren von Chlorwasserstoff, nitrose Gase, Ammoniak) geschützt ist.

3.3 Radiochemische Trennung

Bei diesem Verfahren ist eine radiochemische Trennung nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

4.1 Prinzip des Messverfahrens

Zur Messung werden Messeinrichtungen mit großflächigen Durchfluss-Proportionalzählrohren mit oder besser ohne Fenster mit dem Zählgas Methan-Argon eingesetzt, die durch geeignete Wahl der Hochspannung im α -Plateau betrieben werden. Bei fensterlosen

Zählrohren wird die Absorption der Alpha-Strahlung im Zählrohrfenster vermieden, wodurch die Messempfindlichkeit erhöht wird. Die Nulleffektzählrate der Messung wird durch die Eigenradioaktivität des Zählrohres und der Messschale bestimmt; optimale Nulleffektzählraten liegen bei $0,004 \text{ s}^{-1}$ bis $0,01 \text{ s}^{-1}$.

Hinweis:

Nach dem Wechsel einer Probe muss zur vollständigen Verdrängung der Luft aus dem Zählrohr vor der Messung mindestens 30 Minuten mit dem Zählgas gespült werden.

4.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung umfasst die Bestimmung des Kalibrierfaktors unter Verwendung eines geeigneten Standards bzw. zertifizierten Aktivitätsnormals, beispielsweise Uran in der natürlichen Isotopenzusammensetzung ($\ll U_{\text{nat}} \gg$), wobei 1 mg Uranylacetat mit der natürlichen Isotopenzusammensetzung des Urans eine Gesamt- α -Aktivität von 14,2 Bq hat. Außer Uran können auch andere α -Strahler wie z. B. Am-241 zum Kalibrieren verwendet werden.

Die Geometrie und die Massenbelegung der Kalibrierpräparate sollten möglichst mit den zu messenden Proben übereinstimmen. Wegen der geringen Reichweite von α -Strahlen in fester Materie muss bei Massenbelegungen von mehr als etwa $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ die Selbstabsorption der α -Strahlung in der Messpräparateschicht berücksichtigt werden. Hierzu muss der Kalibrierfaktor als Funktion der Flächenbelegung bekannt sein. Man erhält eine derartige Funktion beispielsweise durch Dotierung steigender Massen eines Ballaststoffes, z. B. Calciumsulfat oder Kieselgel, mit bekannter Uranaktivität. Hierbei ist anzumerken, dass neben der Massenbelegung der Schale auch die Teilchengrößenverteilung eine Rolle spielt (vergl. auch Verfahren H- α -GESAMT-AWASS-01 und H- α -GESAMT-KLAER-01).

Hinweis:

Im Handel zu beziehende Uranverbindungen enthalten fast ausschließlich abgereichertes Uran. Uranoxid mit natürlicher Isotopenzusammensetzung ist z. B. bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) erhältlich.

Die Messdauer zur Bestimmung des Kalibrierfaktors und des Nulleffekts sollte mindestens 6000 Sekunden betragen. Die Kalibrierung ist zur Überwachung der Gerätefunktion regelmäßig zu wiederholen.

Unter der Voraussetzung, dass die Selbstabsorption im Kalibrierpräparat vernachlässigbar ist, wird der Kalibrierfaktor nach Gleichung (1) berechnet.

$$\varphi_A = \frac{A_K}{R_{\text{bK}} - R_0} \quad (1)$$

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors wird nach Gleichung (2) berechnet.

$$\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A} = \sqrt{\frac{\frac{R_{\text{bK}}}{t_{\text{mK}}} + \frac{R_0}{t_0}}{(R_{\text{bK}} - R_0)^2} + \left(\frac{s(A_K)}{A_K}\right)^2} \quad (2)$$

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

φ_A	Kalibrierfaktor in Bq · s
R_{bK}	Bruttozählrate des Kalibrierpräparates in s^{-1}
R_0	Nulleffektzählrate in s^{-1}
A_K	Aktivität des Kalibrierpräparates in Bq
t_{mK}	Messdauer des Kalibrierpräparates in s
t_0	Messdauer der Nulleffektmessung in s
$s(\varphi_A)$	Standardabweichung des Kalibrierfaktors in Bq · s
$s(A_K)$	Standardabweichung der Aktivität des Kalibrierpräparates in Bq

4.3 Messung der Probe

Zur Messung der Aktivität der Probe und des Nulleffekts ist eine Messdauer in der Größenordnung von 60000 Sekunden erforderlich. Es ist zweckmäßig, diese Zeit in Perioden von z. B. 6000 Sekunden aufzuteilen (entsprechend 10 mal 6000 Sekunden) und die Zählimpulse dieser Perioden jeweils separat zu registrieren. Diese Betriebsweise ermöglicht es, eventuelle Störimpulse durch elektrische Geräte (z. B. startende Leuchtstoffröhren) oder Erdungsprobleme, die zu starken Erhöhungen der Zählrate führen können, während der Messung zu erkennen und zu eliminieren.

Hinweis:

Die Nulleffektzählrate wird in der gleichen Zählapparatur bestimmt, in der später das Messpräparat gemessen wird. Die Bestimmung der individuellen Nulleffektzählrate der leeren Schale ist erforderlich, weil selbst bei Schalen der gleichen Charge starke Abweichungen voneinander auftreten können.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration c wird nach Gleichung (3) berechnet.

$$c = \frac{\varphi_A \cdot f \cdot R_n}{V} \quad (3)$$

mit $R_n = R_b - R_0$ und $R_b = \frac{N_b}{t_m}$

Die relative Standardabweichung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration $s(c) \cdot c^{-1}$ wird nach Gleichung (4) berechnet.

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\frac{R_0 + R_b}{t_0 \cdot t_m} + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(V)}{V}\right)^2} \quad (4)$$

In Gleichung (3) und (4) bedeuten:

c	Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
R_n	Nettozählrate in s^{-1}
R_b	Bruttozählrate in s^{-1}
R_0	Nulleffektzählrate in s^{-1}
N_b	Bruttoimpulsanzahl
t_m	Messdauer der Probe in s
t_0	Messdauer der Nulleffektmessung in s
f	Selbstabsorptionskorrektur, $f = 1$ für Massenbelegungen kleiner als $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$
φ_A	Kalibrierfaktor in $\text{Bq} \cdot \text{s}$
$s(\varphi_A)$	Standardabweichung des Kalibrierfaktors in $\text{Bq} \cdot \text{s}$
V	Probenvolumen in l
$s(V)$	Standardabweichung des Probenvolumens in l

5.2 Rechenbeispiel

Nachfolgend wird je ein Rechenbeispiel für die Kalibrierung, die Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration und für die Berechnung der relativen Standardabweichung aufgeführt.

5.2.1 Kalibrierung

Nach einer gemäß Abschnitt 4.3 erfolgten Kalibrierung liegen folgende Daten vor:

R_{bK}	=	$31,29 \text{ s}^{-1}$
R_0	=	$4,10 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
A_K	=	$78,3 \text{ Bq}$ (= $3,1 \text{ mg } U_{\text{nat}} \approx 5,52 \text{ mg Uranylacetat}$)
t_{mK}	=	6000 s
t_0	=	6000 s
$s(A_K)$	=	1 Bq

Mit diesen Größen ergeben sich für den Kalibrierfaktor und seine relative Standardabweichung entsprechend den Gleichungen (1) und (2) die folgenden Werte:

$$\varphi_A = \frac{78,3}{31,29 - 4,10 \cdot 10^{-3}} \text{ Bq} \cdot \text{s} = 2,50 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A} = \sqrt{\frac{\frac{31,29}{6000} + \frac{4,10 \cdot 10^{-3}}{6000}}{(31,29 - 4,10 \cdot 10^{-3})^2} + \left(\frac{1}{78,3}\right)^2} = 0,013$$

5.2.2 Ermittlung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration

Bei der Durchführung der Messung wurden folgende Daten ermittelt:

$$\begin{aligned}
 R_b &= 8,90 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\
 R_0 &= 4,04 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\
 t_m &= 54000 \text{ s} \\
 t_0 &= 60000 \text{ s} \\
 f &= 1,0 \\
 \varphi_A &= 2,50 \text{ Bq} \cdot \text{s} \\
 s(\varphi_A) &= 0,0325 \text{ Bq} \cdot \text{s} \\
 V &= 0,30 \text{ l} \\
 s(V) &= 0,003 \text{ l}
 \end{aligned}$$

Die Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration c beträgt nach Gleichung (3):

$$c = \frac{2,50 \cdot 1,0 \cdot (8,90 \cdot 10^{-3} - 4,04 \cdot 10^{-3})}{0,3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 4,05 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit den obigen Werten beträgt nach Gleichung (4) die relative Standardabweichung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration:

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\frac{\frac{4,04 \cdot 10^{-3}}{60000} + \frac{8,90 \cdot 10^{-3}}{54000}}{(8,90 \cdot 10^{-3} - 4,04 \cdot 10^{-3})^2} + \left(\frac{0,0325}{2,50}\right)^2 + \left(\frac{0,003}{0,3}\right)^2} = 0,1$$

5.3 Gesamtunsicherheit der Analyseergebnisse

Die Unsicherheit bei der Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration wird sowohl durch die Zählstatistik, als auch von den Unsicherheiten bei der Kalibrierung, der Herstellung des Messpräparates und der Ermittlung des Probenvolumens bestimmt. Hauptfehlerquellen sind:

- Unterschiedliche Radionuklidzusammensetzung bei Probenmessung und Kalibrierung.
- Unterschiedliche Matrix von Messpräparat und Kalibrierpräparat.
- Inhomogene Verteilung des Probenmaterials auf der Messschale.
- Inhomogene Aktivitätsverteilung innerhalb der Feststoffpartikel.

In der Praxis muss darüber hinaus mit Inhomogenitäten bei der Probenentnahme und bei der Aliquotierung sowie eventuellen Verlusten bei der Aufbereitung gerechnet werden. Im Konzentrationsbereich von $1 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ liegt die Gesamtunsicherheit des Verfahrens bei etwa 30 %. Die beschriebene Methode ist deshalb vor allem als Screening-Methode geeignet.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

6.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Nachweisgrenze wird gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen für hinreichend große Impulszahlen des Nulleffektes nach Gleichung (5) berechnet:

$$g = \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{V} \cdot f \cdot \varphi_A \cdot \sqrt{R_0 \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} \quad (5)$$

Neben den bereits definierten Größen bedeuten:

g Nachweisgrenze der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
 $k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ Quantile der Standardnormalverteilung für die Fehler 1. und 2. Art

6.2 Rechenbeispiel

Der Wert der Nachweisgrenze der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration beträgt für das obige Beispiel mit den folgenden Quantilwerten:

$k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$

$$g = \frac{(3 + 1,645)}{0,3} \cdot 1,0 \cdot 2,50 \cdot \sqrt{4,04 \cdot 10^{-3} \left(\frac{1}{60000} + \frac{1}{54000} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sind analysenreine Chemikalien zu verwenden

- Salpetersäure, HNO_3 : $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Ammoniak-Lösung $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- pH-Messstäbchen
- Haushalts-Spülmittel
- Aceton
- Calciumsulfat, $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Uranylacetat, $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit natürlicher Isotopenzusammensetzung.
- Siliconpaste (für Schliffe)
- Methan-Argon Gasgemisch 90:10 (P10) mit niedrigem Gehalt an α -Strahlern
- Messschalen aus Weißblech (z. B. Durchmesser 20 cm) mit niedrigem Gehalt an α -Strahlern

Vorbereitung der Messschale:

Die Messschale wird entfettet, z. B. durch Auswischen mit einem mit Aceton befeuchteten Wischpapier oder Spülen mit einer wässrigen Lösung eines Geschirrspülmittels, Abspülen mit destilliertem Wasser und sofortiges Trocknen im Trockenschrank.

Anschließend wird die Schale mit einem wasserfesten Filzschreiber gekennzeichnet, der Rand vorsichtig mit Siliconpaste behandelt und die Schale ausgewogen.

7.2 Geräte

- Übliche Grundausstattung eines radiochemischen Labors zur Bestimmung der Umwelt-radioaktivität, insbesondere Heizplatten mit Magnetprüher, Sandbad und Trockenschrank.
- Messeinrichtung für die Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität großflächiger Präparate mit fensterlosem Durchfluss-Proportionalzählrohr («Großflächenzählrohr»), Hochspannungseinheit, Auswerteeinheit und Messrechner.

Literatur

- (1) Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI), GMBI. 44, Nr. 29, S. 501, 1993 und GMBI. 47, Nr. 9/10, S. 195, 1996
- (2) Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV 2001) BGBI. 2001, Teil I, Nr. 124, S. 959, 2001
- (3) Norm DIN 38402 Teil 13 Probenahme aus Grundwasserleitern, 1985
- (4) Norm DIN 38402 Teil 14 Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser, 1986