

# **Schnellverfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration im Trinkwasser**

H- $\alpha$ -GESAMT-TWASS-02

Bearbeiter:

M. Beyermann  
T. Bünger

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

# Schnellverfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration im Trinkwasser

## 1 Anwendbarkeit

Dieses Verfahren dient der Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration von natürlichen Radionukliden in Trinkwasser sowie in Quell- und Mineralwässern mit geringen Eisen- und Salzgehalten (Eisenkonzentration kleiner als  $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , Summe der Calcium- und Magnesiumkonzentration kleiner als  $500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Es ist für Untersuchungen zur Überwachung radioaktiver Parameter gemäß § 7 der Trinkwasserverordnung (TrinkwV 2001) (1) geeignet.

Zu der hier betrachteten Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration tragen hauptsächlich die Uranisotope U-238, U-235 und U-234 sowie Ra-226 und Po-210 bei; das Edelgas Rn-222 bleibt unberücksichtigt. Es wird bei diesem Verfahren im Rahmen der Probenpräparation aus der Probe entfernt. Das kurzlebige Ra-224 (Halbwertszeit 3,63 Tage) aus der Thorium-Zerfallsreihe kann nur dann erfasst werden, wenn die Analyse in unmittelbarem Anschluss an die Probeentnahme stattfindet. Zu beachten ist auch das sich ändernde Aktivitätsverhältnis zwischen Pb-210 und Po-210 im Wasser, wenn zum Zeitpunkt der Probeentnahme kein radioaktives Gleichgewicht vorliegt. Grundsätzlich sollte deshalb eine längere Lagerung der Proben vermieden werden. Zur Berechnung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration kann nur das Datum der Messung als Bezugszeitpunkt zugrunde gelegt werden.

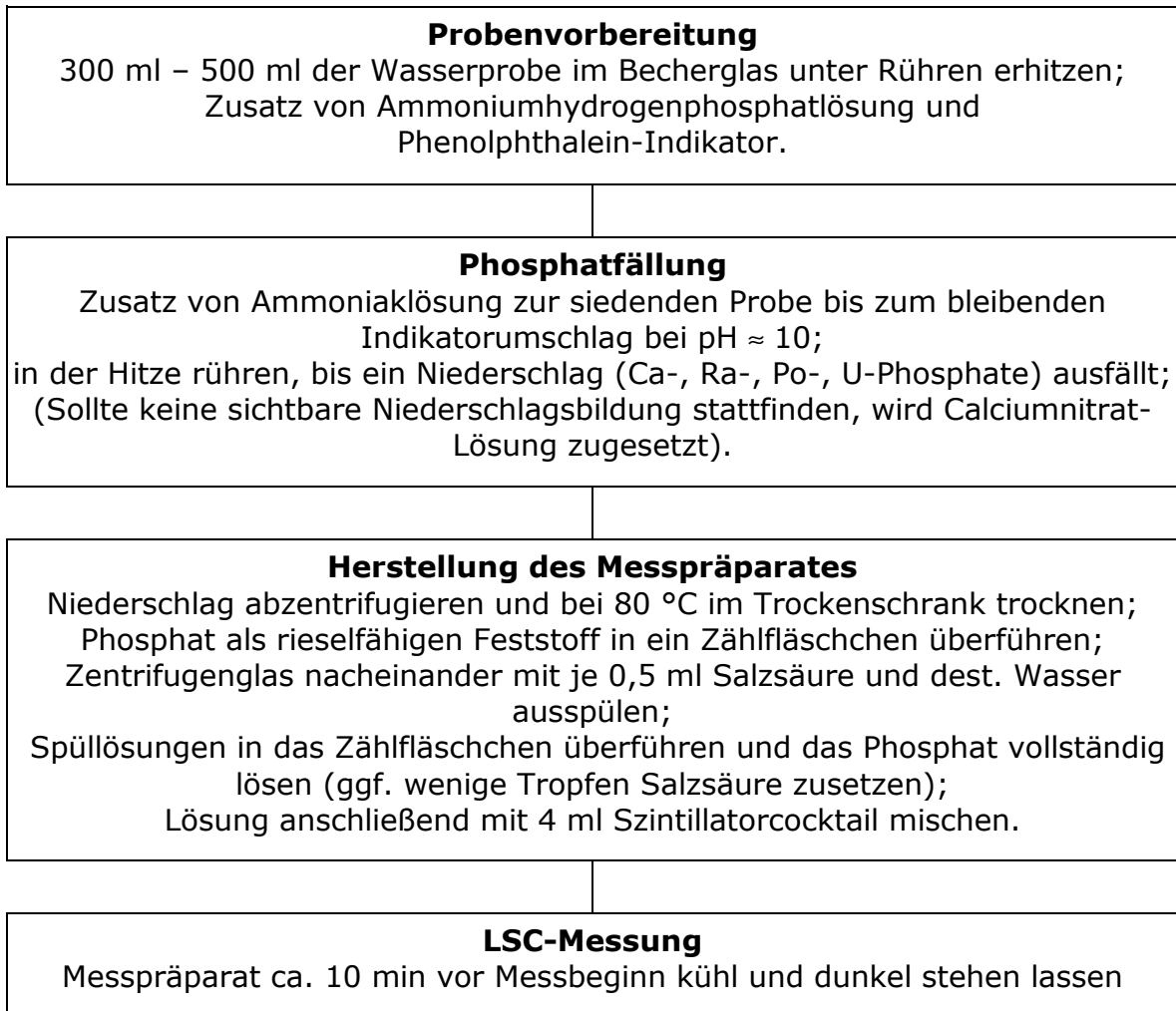
Das Verfahren ist einfach in der Handhabung, setzt jedoch die Verfügbarkeit eines Flüssigkeitsszintillationszählers (LSC) mit Alpha-Beta-Trennung voraus. Bei einer Messdauer zwischen 100 Minuten und 200 Minuten und Probenvolumina von 0,3 l bis 0,5 l werden Nachweisgrenzen von  $15 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$  bis  $30 \text{ mBq}\cdot\text{l}^{-1}$  erreicht. Eine zweite Messung nach 3 Tagen bis 6 Tagen liefert außerdem einen Hinweis auf den Anteil von Ra-226 an der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration.

## 2 Probeentnahme

Die allgemeinen Anforderungen an eine repräsentative Probeentnahme und Probeentnahmesysteme gemäß DIN 38402 Teil 13 und Teil 14 (2, 3) sind einzuhalten. In diesem Zusammenhang wird zugleich auf H-VORBEMERK-TWASS-01 und das Verfahren H- $\gamma$ -SPEKT-TWASS-01 verwiesen.

Probeentnahmen für Screening-Messungen mit dem Ziel der Ermittlung von Trinkwässern (oder Versorgungsnetzen), bei denen eine Überschreitung der Gesamtrichtdosis von  $0,1 \text{ mSv}$  (gemäß TrinkwV 2001) zu besorgen ist, können in den Wasserversorgungseinrichtungen oder ggf. bei Endverbrauchern erfolgen.

Im Normalfall genügt ein Probenvolumen von 1 Liter. Zur Aufbewahrung und zum Transport eignen sich Probenflaschen aus Polyethylen oder Glas, wie sie üblicherweise in der Wasseranalytik eingesetzt werden. Zur Konservierung sind die Proben mit Salpetersäure ( $14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf einen pH-Wert kleiner als 2 anzusäuern.



**Abb. 1:** Schematische Darstellung des Verfahrens zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Trinkwässern

## 3 Analytik

### 3.1 Prinzip der Methode

Das Verfahren beruht auf der Mitfällung von Uran, Radium und Polonium an Calciumphosphat, der Lösung des Phosphates in Salzsäure und einer anschließenden Messung im Flüssigkeitsszintillationszähler. Die einzelnen Verfahrensschritte sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Bei geringer Probenzahl ist die Durchführung von Doppelbestimmungen empfehlenswert, auf eine wesentliche Verlängerung der Messdauer sollte jedoch wegen der möglichen Nachbildung von Rn-222 und seiner kurzlebigen Folgenuklide verzichtet werden.

**Anmerkung:**

Aufgrund der kurzen Halbwertszeit von 3,82 Tagen wird Rn-222 sehr schnell aus vorhandenem Ra-226 nachgebildet. Bereits 12 Stunden nach der Abtrennung beträgt die Rn-222-Aktivität etwa 10 % der Ra-226-Aktivität. Da die Folgenuklide des Rn-222 mit Halbwertszeiten im Minuten- bzw. Sekundenbereich vergleichbare Aktivitäten besitzen und ebenfalls zur Impulsrate beitragen, ergibt sich eine Überbewertung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von ihrem Ra-226-Anteil.

### 3.2 Radiochemische Trennung

**3.2.1** 300 ml bis 500 ml der Wasserprobe werden im Becherglas unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein-Indikatorlösung und 2 ml Ammoniumhydrogenphosphatlösung ( $3,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) wird mit Ammoniaklösung ( $13,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) auf einen pH-Wert von ca. 10 (Indikatorumschlag nach rot) eingestellt. Danach wird noch einige Minuten in der Hitze gerührt, das Becherglas von der Heizplatte genommen und der Rührmagnet aus der Lösung entfernt.

**Anmerkung:**

In der Regel enthalten Trinkwässer Calcium und Magnesium in ausreichender Menge, so dass sofort eine deutlich sichtbare Niederschlagsbildung einsetzt. Sollte dies nicht der Fall sein, wird der siedenden Lösung tropfenweise 1 ml Calciumnitratlösung ( $1,25 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zugesetzt.

**3.2.2** Nach dem Abkühlen und Absetzen des Phosphatniederschlags werden die überstehende, klare Lösung dekantiert und der Niederschlag quantitativ in ein Zentrifugenglas überführt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, die überstehende Lösung verworfen und der Niederschlag ca. 30 Minuten bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet.

**3.2.3** Der trockene Phosphatniederschlag wird mit einem Glasstab zerrieben und über einen kleinen Glasrichter in ein Zählfläschchen mit Nennvolumen 7 ml überführt. Das Zentrifugenglas wird dann nacheinander mit 0,5 ml Salzsäure ( $4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) und 0,5 ml dest. Wasser ausgespült, die Lösungen werden ebenfalls über den Glasrichter in das Messfläschchen gegeben. Nach kurzem kräftigen Schütteln des verschlossenen Gefäßes sollte der Niederschlag vollständig gelöst sein. Geht der Niederschlag nicht vollständig in Lösung, müssen weitere Tropfen Salzsäure ( $4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zugesetzt werden, um eine klare rückstandsfreie Lösung zu erhalten.

**Anmerkung:**

Da für die LSC-Messung eine homogene Mischung aus Probenlösung und Szintillatorcocktail hergestellt werden muss, ist die zu verwendende Lösungsmittelmenge meist begrenzt. Herstellerangaben über die Aufnahmekapazität des Szintillatorcocktails sind hier hilfreich. Ultima Gold AB™ ist z. B. ein speziell für die Alpha-Beta-Trennung entwickelter Szintillatorcocktail, der maximal 2,25 ml Salzsäure ( $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) pro 10 ml Szintillatorcocktail aufnehmen kann (4).

**3.2.4** Die Probenlösung wird mit 4 ml eines geeigneten Szintillatorcocktails gemischt und vor der Messung ca. 10 Minuten kühl und dunkel aufbewahrt.

## 4 Messung der Aktivität

### 4.1 Prinzip des Messverfahrens

Die relevanten Alphastrahler U-238, U-234, Ra-226 und Po-210 mit Energien zwischen 4100 keV und 5300 keV können im Trinkwasser in den unterschiedlichsten Aktivitätsverhältnissen vorkommen. Sie sind begleitet von energiereichen Betastrahlern wie Pa-234m (Th-234) mit  $E_{\beta\max} = 2280$  keV oder Bi-210 mit  $E_{\beta\max} = 1162$  keV. Ac-228 mit  $E_{\beta\max} = 2100$  keV, ein kurzlebige Folgenuklid des Ra-228, kann in Ausnahmefällen mit höherer Aktivitätskonzentration als die genannten Alphastrahler im Wasser enthalten sein.

Die Anwesenheit hochenergetischer Betastrahler und die bei Routineanalysen nicht zu vermeidende Variabilität in der Zusammensetzung der Messpräparate, die in unterschiedlichem Quench zum Ausdruck kommt, beeinflussen die quantitative Trennung von Alpha- und Betastrahlung. Der Festlegung einer geeigneten Diskriminatorschwelle kommt deshalb besondere Bedeutung zu.

**Anmerkung:**

Die getrennte Registrierung von Alpha- und Betastrahlung erfolgt bei modernen Flüssigkeitsszintillationszählern mittels Impulsformanalyse, d. h. einer Unterscheidung der Impulse nach ihrem zeitlichen Verlauf. Mit zunehmendem Quench wird diese Unterscheidung schwieriger. Prinzipiell wird bei zu niedrig gewählter Diskriminatorschwelle Betastrahlung zum großen Teil im Alphamessbereich registriert und andererseits bewirkt eine zu hohe Diskriminatorschwelle die Registrierung von Alphastrahlung im Betamessbereich.

Im Unterschied zu nuklidspezifischen LSC-Messungen ist eine rechnerische Korrektur des Nachweisvermögens für Alphastrahlung in Abhängigkeit vom Quenchwert des Messpräparates nicht sinnvoll. Die Abhängigkeit des Nachweisvermögens vom Quenchparameter ist zum einen gering, zum anderen ändert sich der Einfluss von Betastrahlung auf die Zählrate im Alphamessbereich mit dem Quenchparameter ebenfalls. Auch eine erneute Messung einzelner Präparate mit veränderter, dem Quenchwert angepasster Diskriminatorschwelle ist im Routinebetrieb nicht zweckmäßig.

### 4.2 Kalibrierung

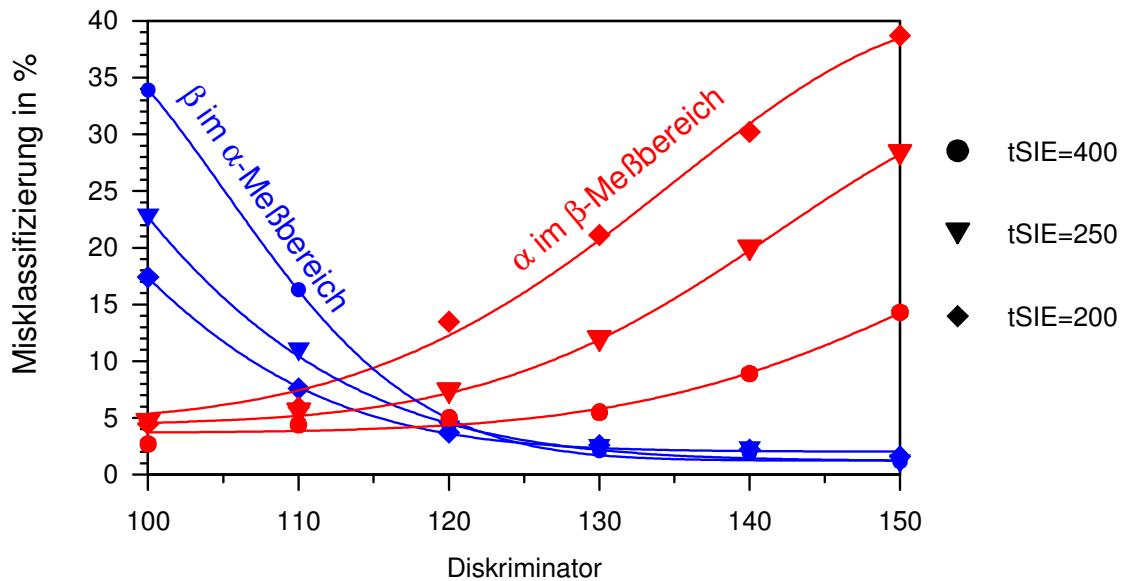
Die Kalibrierung umfasst die Festlegung der Diskriminatorschwelle für eine optimale Alpha-Beta-Trennung und gleichzeitig die Bestimmung des Nachweisvermögens für Alphastrahlung bei Quenchwerten realer Messpräparate.

**Anmerkung:**

Im Unterschied zu den im Handel erhältlichen ungequenchten Alpha- und Betakalibrierpräparaten muss bei der Messung realer Proben aufgrund der für die Energieübertragung ungünstigeren Probenzusammensetzung, die einen deutlich höheren Quench verursacht, mit einer niedrigeren zu wählenden Diskriminatorschwelle und einer höheren Missklassifizierungsrate (Anteil der Alphastrahlung, der im Betamessbereich zur Impulsrate beiträgt und umgekehrt) gerechnet werden.

Zur Kalibrierung werden eine Am-241-Lösung bekannter Aktivität und z. B. eine (Sr-90 + Y-90)-Lösung verwendet. Auch Th-234, das relativ leicht aus natürlichem Uran hergestellt werden kann (siehe Verfahren H-Th-AWASS-01), ist für diesen

Zweck ein geeigneter Betastrahler. Entscheidend ist hier der Einsatz eines Radionuklids mit hoher Betastrahlungsmaximalenergie.



**Abb. 2:** Misklassifizierung von Alpha- und Betastrahlung bei unterschiedlichem Quench in Abhängigkeit von der Diskriminatorschwelle

Es werden zwei Messpräparate hergestellt, deren chemische Zusammensetzung den realen Messpräparaten weitgehend entsprechen sollte und von denen das eine nur betastrahlende und das andere nur alphastrahlende Radionuklide enthält. Dazu werden jeweils ca. 20 mg Calciumphosphat im Zählfläschchen in 1 ml Salzsäure ( $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst und ein möglichst geringes Volumen (im  $\mu\text{l}$ -Bereich) der Radionuklidlösung zugesetzt. Die zugesetzte Aktivität beträgt mindestens einige Becquerel, um bei kurzer Messdauer ausreichend hohe Impulsraten zu erzeugen. Nach dem Mischen mit jeweils 4 ml Szintillatorcocktail und einer kurzen Wartezeit werden die beiden Messpräparate nacheinander bei verschiedenen Diskriminatoreinstellungen gemessen, wobei die beiden Messbereiche für Alpha- und Betastrahlung den gesamten, zur Verfügung stehenden Energiebereich überdecken. Ein stärkerer Quench bei der nächsten Messserie wird durch Zusatz von 5  $\mu\text{l}$  bis 10  $\mu\text{l}$  Tetrachlorkohlenstoff zu den Messpräparaten erreicht.

Die Ergebnisse der Kalibrierung eines TRICARB 3170 TR/SL mit den oben beschriebenen Messpräparaten von Am-241 und (Sr-90 + Y-90) sind beispielhaft in Abbildung 2 dargestellt. Der Quench ist als gerätespezifischer Parameter (hier: transformierter Spektralindex = tSIE) angegeben, wobei ein niedriger Wert einem starken Quench entspricht. Der Quench bei realen Messpräparaten in der hier beschriebenen Zusammensetzung liegt in der Regel bei tSIE-Werten zwischen 450 und 350, in Ausnahmefällen darunter.

Die Misklassifizierungsanteile  $q_\alpha$  bzw.  $q_\beta$  (5) charakterisieren den Anteil der Zählrate bei der Messung des Alphamesspräparates, z. B. Am-241, im Betamessbereich ( $q_\alpha$ ) bzw. den Anteil der Zählrate bei der Messung des Betamesspräparates, z. B. (Sr-90 + Y-90), im Alphamessbereich ( $q_\beta$ ). Sie werden nach Gleichung (1) berechnet.

$$q_{\alpha} = \frac{R_{\beta,K}}{R_{\alpha,K} + R_{\beta,K}}, \quad q_{\beta} = \frac{R_{\alpha,K}}{R_{\alpha,K} + R_{\beta,K}} \quad (1)$$

- $q_{\alpha}$  Missklassifizierungsanteil durch Alphastrahlung im Betamessbereich;  
 $q_{\beta}$  Missklassifizierungsanteil durch Betastrahlung im Alphamessbereich;  
 $R_{\alpha,K}$  Nettoimpulsraten im Betamessbereich bei der Messung eines Alphakalibrierpräparates in  $\text{min}^{-1}$ ;  
 $R_{\beta,K}$  Nettoimpulsraten im Alphamessbereich bei der Messung eines Betakalibrierpräparates in  $\text{min}^{-1}$ .

Aus Abbildung 2 ist ersichtlich, dass sich die optimale Diskriminatorschwelle als Schnittpunkt der beiden Kurven mit gleichem Quenchwert ergibt und der jeweilige Quench die Lage des Schnittpunktes bestimmt. Für die Diskriminatorschwelle wurde bei tSIE-Werten zwischen 200 und 400 der Wert von 115 gewählt. Damit bleibt der Missklassifizierungsanteil in einem akzeptablen Bereich von 5 % bis 10 %. Bei üblichen tSIE-Werten um 400 ist der Missklassifizierungsanteil der Alphastrahlung gering, das Nachweisvermögen liegt bei 95 %; jedoch muss bei anwesender Betastrahlung in vergleichbarem Aktivitätsbereich mit geringfügiger Überschätzung der Alphaaktivität gerechnet werden. Eine Unterschätzung der Alphaaktivität um mehr als 10 % würde dagegen nur bei starkem Quench (tSIE-Werte kleiner als 200) auftreten. Messungen bei tSIE-Werten unter 200 werden deshalb nicht mehr ausgewertet; in diesen Fällen wird die Analyse wiederholt (siehe Abschnitt 5.2).

### 4.3 Messung der Proben

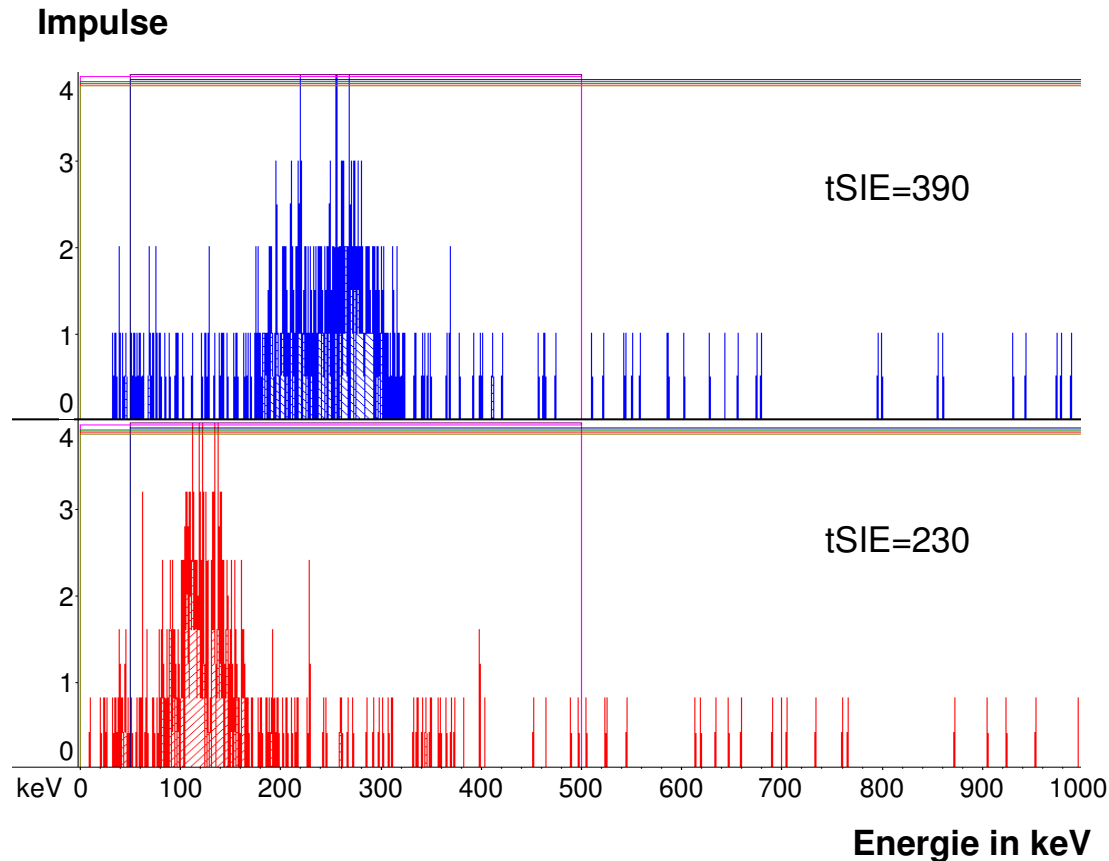
Die Eingrenzung des Alphamessbereiches, d. h. die Festlegung der impulszählenden Kanäle, richtet sich nach der Impulshöhenverteilung bei geringem und stärkerem Quench (siehe Abbildung 3).

Am Beispiel einer realen Trinkwasserprobe mit erhöhten U-238- und U-234-Aktivitätskonzentrationen ist der Einfluss des Quenchs auf die Impulshöhenverteilung bei der Messung in Abbildung 3 veranschaulicht. Der stärkere Quench bei der wiederholten Messung des Messpräparates wurde durch Zusatz von 10  $\mu\text{l}$  Tetrachlorkohlenstoff erzeugt. Er verursacht eine Verschiebung des Spektrums zu niedrigerer Energie und eine deutlich schlechtere Energieauflösung. Die Impulsrate und damit das Nachweisvermögen bleiben jedoch nahezu konstant.

Der für Routinemessungen geeignete Alphamessbereich wurde mit 50 keV bis 500 keV festgelegt; damit wird eine Nulleffektzählrate von  $0,01 \text{ s}^{-1}$  erreicht.

Die übliche Messdauer beträgt 100 Minuten; sind vier oder mehr Messpräparate nacheinander zu messen, ist die mögliche Nachbildung von Rn-222 zu berücksichtigen, eine kürzere Messdauer ist in den Fällen günstiger, in denen hauptsächlich Ra-226 zur Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration beiträgt.

Eine Wiederholungsmessung nach 3 Tagen bis 5 Tagen kann Aufschluss darüber geben, ob Ra-226 als dominierender Alphastrahler vorliegt. Im Vergleich zum ursprünglichen Messergebnis wird dann zu diesem Zeitpunkt eine etwa doppelt so hohe Impulsrate gezählt.



**Abb. 3:** Impulshöhenverteilungen im Alphamessbereich bei Messungen eines uranhaltigen Messpräparates mit unterschiedlichen Quenchwerten (tSIE)

## 5 Berechnung der Analyseenergebnisse

### 5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration  $c$  zum Zeitpunkt der Messung wird nach Gleichung (2) berechnet.

$$c = \frac{\varphi_A \cdot [(R_{b,\alpha} - R_{0,\alpha}) \cdot (1 - q_\beta) - (R_{b,\beta} - R_{0,\beta}) \cdot q_\beta]}{(1 - q_\alpha - q_\beta) \cdot V \cdot \eta} \quad (2)$$

Für Messungen, bei denen relative Standardmessunsicherheiten von ca. 20 % akzeptiert werden können, wird die Aktivitätskonzentration  $c$  nach der vereinfachten Gleichung (3) berechnet.

$$c = \frac{\varphi_A \cdot (R_{b,\alpha} - R_{0,\alpha})}{V \cdot \eta} \quad (3)$$



Neben den bereits definierten Größen bedeuten in den Gleichungen (2) und (3):

- $c$  Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in  $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ ;
- $\varphi_A$  Kalibrierfaktor in  $\text{Bq}\cdot\text{s}$ ;
- $V$  Volumen der Probe in l;
- $\eta$  chemische Ausbeute (liegt erfahrungsgemäß zwischen 0,95 und 1);
- $R_{b,\alpha}$  Bruttozählrate im Alphamessbereich in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{0,\alpha}$  Nulleffektzählrate im Alphamessbereich in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{b,\beta}$  Bruttozählrate im Betamessbereich in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $R_{0,\beta}$  Nulleffektzählrate im Betamessbereich in  $\text{s}^{-1}$ .

Die relative Standardmessunsicherheit der Alphaaktivitätskonzentration ergibt sich aus dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz gemäß Gleichung (4):

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{s(R_{n,\alpha})}{R_{n,\alpha}}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (4)$$

mit

- $\frac{s(c)}{c}$  relative Standardmessunsicherheit  
der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration;
- $\frac{s(R_{n,\alpha})}{R_{n,\alpha}}$  relative Standardmessunsicherheit der Nettozählrate  $R_{n,\alpha}$ ;
- $\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}$  relative Standardmessunsicherheit des Kalibrierfaktors;
- $\frac{s(\eta)}{\eta}$  relative Standardmessunsicherheit der chemischen Ausbeute.

Die relative Standardmessunsicherheit der Nettozählrate wird nach Gleichung (5) berechnet:

$$\frac{s(R_{n,\alpha})}{R_{n,\alpha}} = \frac{1}{R_{n,\alpha}} \sqrt{\frac{R_{b,\alpha}}{t_m} + \frac{R_{0,\alpha}}{t_0}} \quad (5)$$

Neben den bereits definierten gehen auch folgende Größen in die Berechnung ein:

- $R_{n,\alpha}$  Nettozählrate in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $t_m$  Messdauer des Messpräparates in s;
- $t_0$  Messdauer des Nulleffektes in s.

## 5.2 Rechenbeispiel

Für die Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in einer Trinkwasserprobe liegen neben der eingestellten Diskriminatorschwelle von 115 und einem  $tSIE$ -Wert von 410 folgende Analysendaten vor:

$$\begin{array}{ll} V &= 0,3 \text{ l}; & t_m &= t_0 = 6000 \text{ s}; \\ \varphi_A &= 1,0 \text{ Bq}\cdot\text{s}; & R_{0,\alpha} &= 0,01 \text{ s}^{-1}; \\ \eta &= 1,0; & R_{b,\alpha} &= 0,085 \text{ s}^{-1}. \end{array}$$

Damit beträgt das Analyseergebnis:

$$c = \frac{(0,085 - 0,01)}{0,3} = 0,25 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

$$\frac{s(R_{n,\alpha})}{R_{n,\alpha}} = \frac{1}{0,075} \cdot \sqrt{\frac{0,085 + 0,01}{6000}} = 5,3 \cdot 10^{-2}$$

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{(0,053)^2 + (0,2)^2 + (0,1)^2} = 0,23$$

Der Wert der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in der Trinkwasserprobe betrug zum Messzeitpunkt:

$$c = (0,25 \pm 0,06) \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

## 5.3 Gesamtunsicherheiten der Analyseergebnisse

Probleme bei der LSC-Messung können auftreten, wenn z. B. Grundwässer, die zur Trinkwasseraufbereitung genutzt werden, nach diesem Verfahren untersucht werden. Anwesende Matrixbestandteile können bei der Lösung des Phosphatniederschlages in Salzsäure eine intensive Färbung verursachen, die einen starken Quench des Messpräparates zur Folge hat. Der mit Eisenionen gebildete, gelb gefärbte Chlorokomplex wird in der Regel durch Zusatz von 20  $\mu\text{l}$  40 %iger Fluorwasserstoffsäure ( $23 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) zerstört; Färbungen durch andere Verunreinigungen können an dieser Stelle meist nicht mehr beseitigt werden. In solchen Fällen ist ggf. ein geringeres Volumen der Wasserprobe vorsichtig bis fast zur Trockne einzudampfen und mit Salpetersäure und Wasserstoffperoxid nass zu veraschen. Die Analyse wird anschließend wiederholt.

### Anmerkung:

Aufgrund der relativ niedrigen Siede- und Schmelztemperaturen ist das Element Polonium bei hohen Temperaturen flüchtig. Polonium in Form des Chlorides sublimiert bei etwa 200 °C, als Oxid bei etwa 500 °C; bei organisch gebundenem Polonium ist bereits oberhalb von 100 °C mit Verlusten durch Sublimation zu rechnen.

Die kombinierte Standardmessunsicherheit der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration wird sowohl durch die Zählstatistik, als auch durch die Unsicherheit bei der Alpha-Beta-Trennung und die damit im Zusammenhang stehende Unsicherheit des Kalibrierfaktors bestimmt. Erfahrungen bei der Durchführung und Auswertung von LSC-Messungen sollten vorhanden sein, um die beiden Hauptfehlerquellen

- Einstellung einer ungeeigneten Diskriminatorschwelle und
  - Vernachlässigung probenspezifischer Quenchwerte aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Messpräparate
- zu vermeiden.

Der Beitrag der relativen Standardmessunsicherheit von  $s(R_{n,\alpha}) \cdot R_{n,\alpha}^{-1}$  zur Gesamtunsicherheit der Messgröße spielt nur bei niedrigen Impulsraten bzw. bei kurzer Messdauer eine nennenswerte Rolle. Die relative Standardmessunsicherheit des Kalibrierfaktors ist abhängig von der Schwankungsbreite in der Zusammensetzung der Messpräparate. Um den Bereich der zulässigen  $tSIE$ -Werte nicht stark einzugrenzen, muss mit einer Unsicherheit des Kalibrierfaktors von ca. 20 % gerechnet werden ( $s(\varphi_A) \cdot \varphi_A^{-1} = 0,2$ ). Ein systematischer Beitrag aufgrund der nicht zu bestimmenden chemischen Ausbeute liegt erfahrungsgemäß bei 10 %, die bei exemplarischen Ausbeutebestimmungen an Einzelnucliden ermittelt wurden. Die Bestimmung der chemischen Ausbeute des Verfahrens erfolgt mit eigens dafür hergestellten Messpräparaten, die Radionuklide enthalten, die keine Betastrahlung emittieren (z. B. Am-241 oder Po-208). Dazu werden zertifizierte Aktivitätsnormale verwendet. Eine routinemäßige Ausbeutebestimmung für jedes einzelne Messpräparat ist nicht möglich.

Eine längere Lagerungsdauer der Proben von mehreren Monaten sollte vermieden werden, um Fehlinterpretationen aufgrund veränderter Aktivitätsverhältnisse in der Wasserprobe (z. B. die Nachbildung von Po-210 aus überschüssig vorhandenem Pb-210) auszuschließen.

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

### 6.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Nachweisgrenze der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration wird gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen für hinreichend große Impulszahlen des Nulleffektes nach Gleichung (6) berechnet:

$$g = \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{V \cdot \eta} \cdot \varphi_A \cdot \sqrt{R_{0,\alpha} \cdot \left( \frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} \quad (6)$$

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 zur Berücksichtigung der Fehler 1. und 2. Art.

## 6.2 Rechenbeispiel

Für ein Probenvolumen von 0,3 l, eine Messdauer des Nulleffekts und des Messpräparates von je 100 Minuten, eine Nulleffektzählrate von 0,60 min<sup>-1</sup> (siehe Abschnitt 5.2) und mit den Quantilwerten  $k_{1-\alpha} = 3$  und  $k_{1-\beta} = 1,645$  erhält man:

$$g = 0,028 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$$

Bei einer Messdauer von 200 Minuten und einem Probenvolumen von 0,5 l kann eine Nachweisgrenze der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration von 0,012 Bq·l<sup>-1</sup> erreicht werden.

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sind analysenreine Chemikalien zu verwenden

- Ammoniaklösung, NH<sub>3</sub> 13,5 mol·l<sup>-1</sup> (25 %);
- Ammoniumhydrogenphosphatlösung, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 3,2 mol·l<sup>-1</sup>, 42,2 g in 100 ml Wasser lösen;
- Calciumnitratlösung, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O 1,2 mol·l<sup>-1</sup>, 14 g in 50 ml Wasser lösen;
- Fluorwasserstoffsäure, HF 23 mol·l<sup>-1</sup> (40 %);
- Phenolphthaleinlösung 1 %ig in Ethanol;
- Salpetersäure, HNO<sub>3</sub> 14 mol·l<sup>-1</sup>;
- Salzsäure, HCl 4 mol·l<sup>-1</sup>;
- Szintillatorcocktail z. B. Ultima Gold AB<sup>TM</sup>.

### 7.2 Geräte

- Übliche Grundausstattung eines radiochemischen Labors zur Bestimmung von niedrigen Aktivitätskonzentrationen in Umweltmedien, insbesondere Heizplatten mit Magnetprüher, Sandbad, Trockenschrank und Zentrifuge;
- Flüssigkeitsszintillationszähler mit Alpha-Beta-Trennung.

## **Literatur**

- (1) Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung TrinkwV 2001) BGBl. 2001, Teil I, S. 959
- (2) Norm DIN 38402 Teil 13 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Probeentnahme aus Grundwasserleitern (A13). 1985-12
- (3) Norm DIN 38402 Teil 14 Deutsche Einheitsverfahren für Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser (A14). 1986-03
- (4) Internetseiten der Hersteller von Flüssigkeitsszintillationszählern
- (5) Sanchez-Cabeza, J. A. et al: Optimization and calibration of a low-background liquid scintillation counter for the simultaneous determination of alpha and beta emitters in aqueous samples. In: Liquid Scintillation Spectrometry 1992 edited by J. E. Noakes, F. Schönhofer and H. A. Polach, Radiocarbon, S. 43–50, 1993