

Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung von Uranisotopen in Trinkwasser und Grundwasser

H- α -SPEKT-TWASS-01

Bearbeiter:

Th. Bünger
H. U. Fusban
I. Gans
H. Rühle

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

ISSN 1865-8725

Version September 1992

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

5 Verfahren zur alphaspektrometrischen Bestimmung von Uranisotopen in Trinkwasser und Grundwasser

1 Anwendbarkeit

Die hier beschriebene Methode dient der Bestimmung der Uranisotope U-234, U-235 und U-238 nebeneinander in Trink- und Grundwasser. Sinngemäß läßt sich das Verfahren auch auf andere Wässer, wie z. B. Rohwasser in Wasserwerken, Quell- und Sickerwasser, Mineralwasser usw. übertragen. Diese Vorschrift entspricht im wesentlichen der Vorschrift H- α -SPEKT-AWASS-01 für Abwasser.

Bei sehr elektrolytreichen Wässern wie z. B. Mineral- und Sickerwässern von Deponien (mit einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit $> 2000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) ist mit geringeren chemischen Ausbeuten gegenüber den oben genannten Wässern zu rechnen.

Anmerkung

Bei Trink- und Grundwässern ist auf eine Besonderheit im Hinblick auf das Aktivitätsverhältnis der Uranisotope U-238 zu U-234 hinzuweisen. Im allgemeinen liegt das Aktivitätsverhältnis zwischen dem Mutternuklid U-238 und seinem Tochternuklid U-234 im Grundwasser bei etwa 1:1,2 bis 1:1,5 und weicht damit vom Gleichgewichtswert 1:1 mehr oder weniger stark ab. In Einzelfällen werden im Grundwasser Aktivitätsverhältnisse bis 1:5 beobachtet. Im Gegensatz dazu ist das Aktivitätsverhältnis des U-238 zum U-235 unverändert und hat den Wert 21,7:1.

2 Probeentnahme

Ein hinreichendes Volumen Probenwasser (im Normalfall 1–10 l) wird repräsentativ entnommen. Nähere Angaben zur Probenauswahl und zur Probeentnahme sind der Vorschrift H- γ -SPEKT-TWASS-01 zu entnehmen. Die Wasserproben werden zur Stabilisierung mit etwa 1 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) je Liter Wasser angesäuert und können in verschlossenen Polyethylenbehältern bis zur Verarbeitung gelagert werden.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Uran wird aus salzsaurer Lösung durch Anionenaustausch als Hexachlorokomplex von Begleitelementen (z. B. Plutonium, Thorium, Eisen) abgetrennt. Die Aktivität wird durch α -spektrometrische Messung von Dünnschichtpräparaten bestimmt, die durch elektrolytische Abscheidung des Urans in hydroxidischer Form auf Edelstahlplättchen erhalten werden. Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute wird als Tracer U-232 bekannter Aktivität zugesetzt.

Anmerkung

Die im Verfahren H- α -SPEKT-AWASS-01 beschriebene Extraktion mittels Trioctylammoniumnitrat/Xylol kann hier im allgemeinen entfallen.

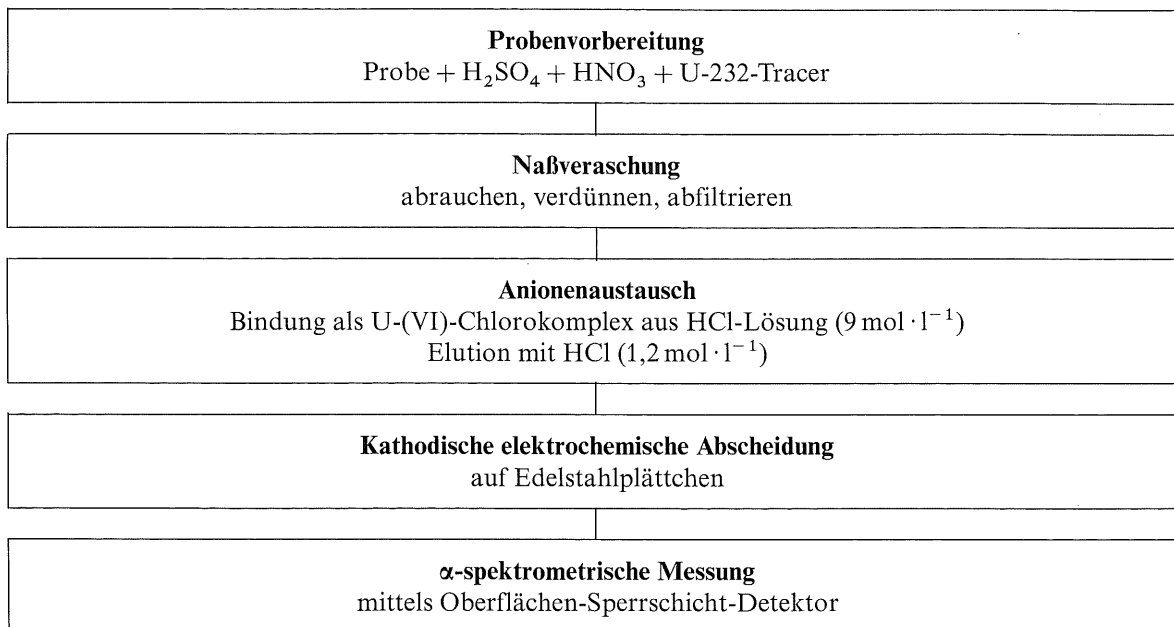


Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von Uranisotopen im Trinkwasser

3.2 Probenvorbereitung

Die Wasserprobe wird mit etwa 0,5 Bq U-232-Tracer, 5 ml Schwefelsäure (18 mol · l⁻¹) und 10 ml Salpetersäure (14 mol · l⁻¹) versetzt, eingedampft und bis zur Trockene abgeraucht. Der abgekühlte Rückstand wird mit 2 ml Schwefelsäure (18 mol · l⁻¹) und 5 ml Salpetersäure (14 mol · l⁻¹) versetzt und erneut zur Trockene abgeraucht. Dieser Schritt ist so oft zu wiederholen, bis der Rückstand keine organischen Bestandteile mehr enthält. Die Weiterverarbeitung erfolgt nach H- α -SPEKT-AWASS-01, Abschnitt 3.3.5.

4 Messung der Aktivität

Zur Messung der Aktivität wird auf die Vorschrift H- α -SPEKT-AWASS-01, Kapitel 4 verwiesen.

Ein typisches α -Spektrum einer Grundwasserprobe ist in Abb. 2 dargestellt, wobei besonders deutlich wird, daß hier das Verhältnis der Aktivitäten des U-238 zum U-234 nicht bei 1 : 1, sondern bei etwa 1 : 2 liegt.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration c_r der einzelnen Uranisotope r erfolgt nach Gleichung (1):

$$c_r = \frac{\varphi_A}{V \cdot \eta \cdot p_{\alpha r}} \cdot (R_b - R_o) \quad (1)$$

Darin bedeuten:

c_r = Aktivitätskonzentration des Uranisotops r in Bq · l⁻¹

φ_A = Kalibrierfaktor in Bq · s

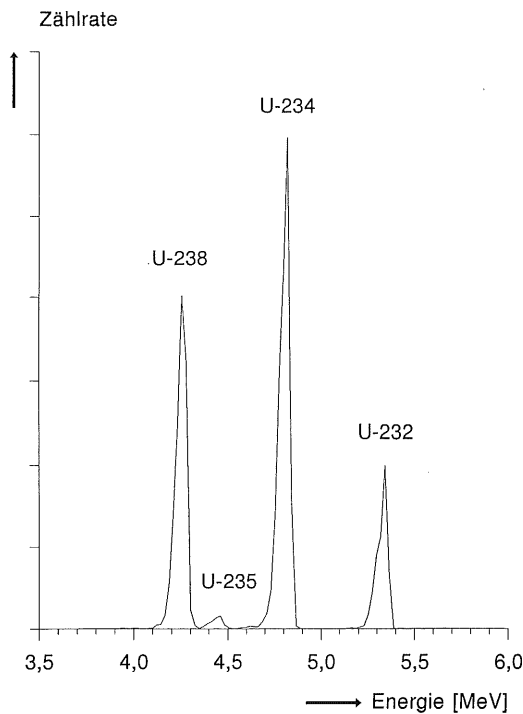


Abb. 2: α -Spektrum von Uran-Isotopen einer Grundwasserprobe

$p_{\alpha r}$ = Emissionswahrscheinlichkeit für α -Strahlung des Nuklids r

η = chemische Ausbeute; Zahl < 1

R_b = Bruttozählrate im Bereich der Linie bei E_α in s^{-1}

R_o = Mittlere Nulleffektzählrate im Bereich der Linienfußbreite bei E_α in s^{-1}

V = eingesetztes Volumen der Probe in l

5.1 Rechenbeispiel

Bei der Bestimmung des Urangehaltes einer Trinkwasserprobe liegen folgende Daten vor:

$$\Phi_A = 5,46 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\eta = 0,871 \text{ (87,1 \%)}$$

$$p_{\alpha r} = 0,74 \text{ für U-235}$$

$$p_{\alpha r} = 1,00 \text{ für U-234 und U-238}$$

$$t_m = 55885 \text{ s}$$

$$R_o = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-234 Linie}$$

$$R_o = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-235 Linie}$$

$$R_o = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-238 Linie}$$

$$R_b = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-234 Linie}$$

$$R_b = 2,86 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-235 Linie}$$

$$R_b = 7,87 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-238 Linie}$$

$$R_n = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-234 Linie}$$

$$R_n = 2,11 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-235 Linie}$$

$$R_n = 7,76 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ im Bereich der U-238 Linie}$$

$$V = 5,01$$

Damit erhält man für die U-Isotope nach Gleichung (1) folgende Werte der Aktivitätskonzentration:

$$\begin{aligned}c_{\text{U-234}} &= 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (14 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}) \\c_{\text{U-235}} &= < 5 \cdot 10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (\text{siehe Abschnitt 6}) \\c_{\text{U-238}} &= 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (9,7 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1})\end{aligned}$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Fehlerbetrachtung wird auf die Vorschrift H- α -SPEKT-AWASS-01, Kapitel 5.2 verwiesen.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen G wird auf das Kapitel IV.5, Gleichung (2.5) dieser Meßanleitungen verwiesen. Die Berechnung der erreichbaren Nachweisgrenzen wird in der Vorschrift H- α -SPEKT-AWASS-01 erläutert.

Bei Meßzeiten t_m (Probe) und t_o (Nulleffekt) von 84600 s, einem Wert von $k = 4,65$ ($k_{1-\alpha} = 3,00$; $k_{1-\beta} = 1,65$) und einem Kalibrierfaktor $\varphi_A = 5,46 \text{ Bq} \cdot \text{s}$ ergeben sich als Nachweisgrenzen der Aktivität für U-234 und U-238 je 1,8 mBq und für U-235 2,3 mBq. Bei einem Ausgangsvolumen V von 5 l Trinkwasser und einer radiochemischen Ausbeute η von 87% erhält man für die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration nach Gleichung (2)

$$g = \frac{G}{V \cdot \eta \cdot p_{\text{ar}}} \quad (2)$$

je etwa $0,5 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$ für die einzelnen Uranisotope.

Die in den Meßprogrammen nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (StrVG) geforderte Nachweisgrenze von $10 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$ für Trinkwasser kann unter sonst gleichen Bedingungen bei Einsatz eines Probenvolumens von 0,25 l erreicht werden.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

Die für dieses Verfahren benötigten Chemikalien und Geräte sind in der Vorschrift H- α -SPEKT-AWASS-01, Abschnitt 7 aufgeführt.

Literatur

Auf Literatur wird im Verfahren H- α -SPEKT-AWASS-01 verwiesen.