

Verfahren zur Bestimmung von Blei-210 im Abwasser

H-Pb-210-AWASS-01

Bearbeiter:

Th. Bünger
H.U. Fusban[†]
H. Rühle

Diese Version entspricht der Druckfassung mit den Lieferungen 1 bis 7, Stand: 1.3.2006
--

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

ISSN 1865-8725

Version Dezember 1993

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

15 Verfahren zur Bestimmung von Blei-210 im Abwasser

1 Anwendbarkeit

Die vorliegende Analysenvorschrift ist auf Abwasserproben beliebiger Herkunft und Zusammensetzung anwendbar, insbesondere auf Sickerwässer von Halden und Grubenwässer. Sinngemäß läßt sich das Verfahren – gegebenenfalls nach Anreicherung durch Eindampfen großer Volumina – auf andere Wässer, wie z. B. Grundwasser, Trinkwasser und Oberflächenwasser übertragen.

2 Probeentnahme

Nähere Angaben zur Probenauswahl und zur Probeentnahme sind den Vorschriften H- γ -SPEKT-AWASS-01 und H- γ -SPEKT-TWASS-01 zu entnehmen. Benötigt wird ein Probenvolumen von 3 bis 10 l (in Sonderfällen auch mehr).

Falls die Probe nicht sofort im Labor verarbeitet werden kann, ist sie zu entgasen, um in der Probe möglicherweise enthaltenes Radon-222 zu entfernen. Dies ist insbesondere bei Wässern mit hohem Radongehalt wie z. B. Sicker- und Grubenwässern wichtig, weil aus dem in der Probe enthaltenen Rn-222 als Tochterprodukt zusätzliches Pb-210 entsteht und so bei längeren Standzeiten den zu bestimmenden Pb-210-Gehalt der Probe verfälscht. Die Entgasung erfolgt durch längeres Belüften der Wasserprobe über eine Fritte. Zur nahezu vollständigen Entfernung des Radons (bis auf einen Restgehalt von etwa 10 %) ist bei einem 25-l-Gefäß beispielsweise eine Belüftungszeit von ca. einer Stunde erforderlich. Noch zweckmäßiger ist das Durchleiten von Stickstoff aus einer Druckflasche durch die Wasserprobe. Die entgaste Probe kann in verschlossenen Polyethylenflaschen bis zur Weiterverarbeitung aufbewahrt werden. Zur Stabilisierung werden die Wasserproben pro Liter mit etwa 1 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) angesäuert.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode ist in Abb. 1 dargestellt.

Nach Trägerung mit Bleiionen und Einengen der Probe werden sämtliche Salze durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfate umgewandelt. Die wasserunlöslichen Sulfate (Blei, Erdalkalien) werden in der Kälte abfiltriert und in ammoniakalischem EDTA gelöst. Aus dieser Lösung wird Blei als Bleisulfid gefällt. Zur Abtrennung des Pb-210 von seinen Zerfallsprodukten, insbesondere Bi-210, wird das Blei als Chlorokomplex an einem stark basischen Anionenaustauscher gebunden und mit verdünnter Salzsäure eluiert. Das Blei wird aus dem Eluat als Bleichromat gefällt und zur Bestimmung der chemischen Ausbeute des Trennungsganges in dieser Form ausgewogen. Die Messung der Aktivität des Bleichromatpräparates erfolgt indirekt nach entsprechender Aufbauzeit des Tochterproduktes Bi-210 mittels eines Low-Level- β -Methandurchflußzählers in Antikoinzidenzschaltung.

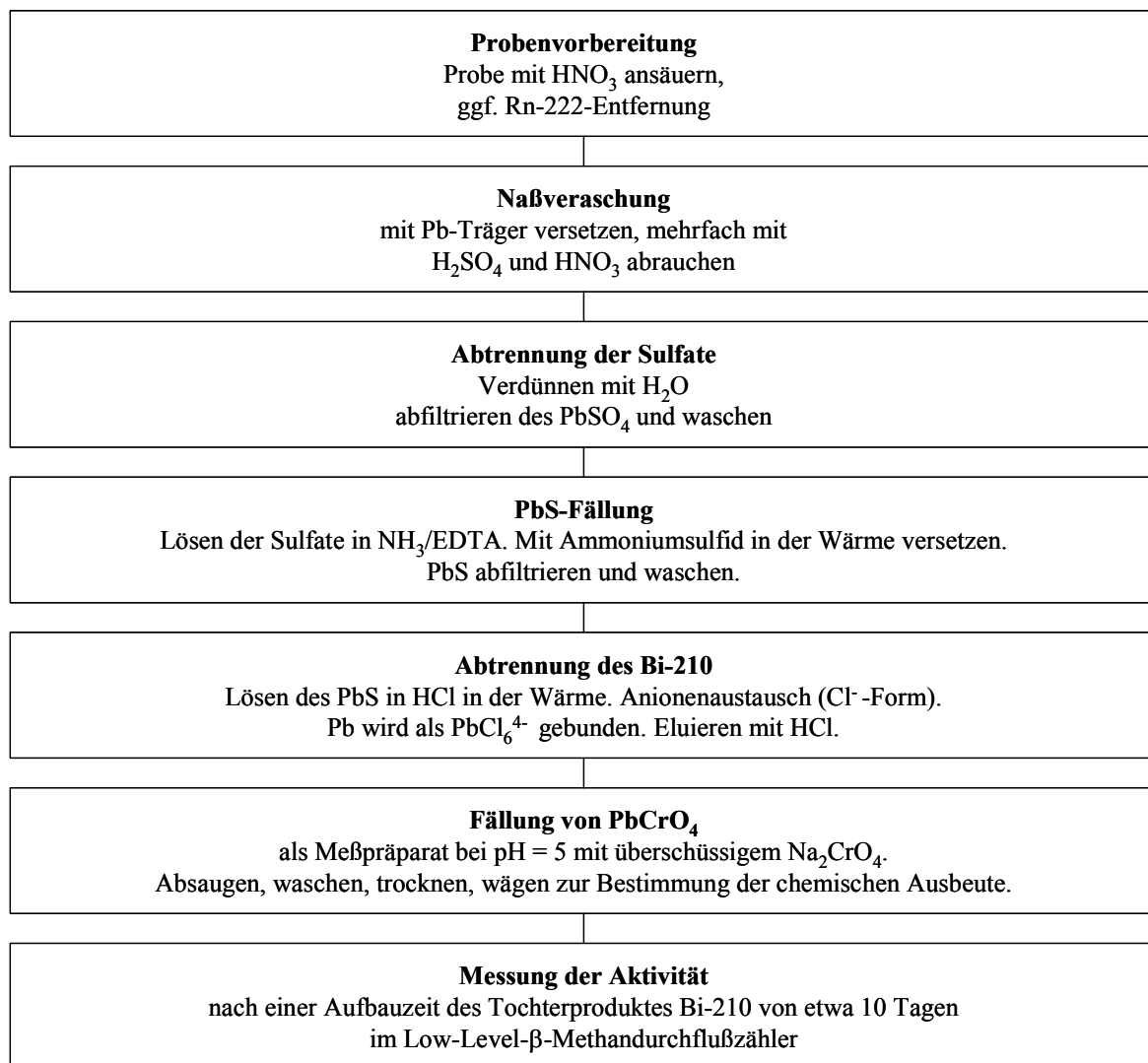


Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von Pb-210 im Abwasser

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 Die Wasserprobe wird in einem Becherglas geeigneter Größe (breite Form) mit 50 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), 20 ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 100 mg Blei-Träger versetzt und auf dem Sandbad eingedampft, bis Schwefelsäure-Nebel entstehen und möglichst alle Sulfate gelöst sind. Wenn der Rückstand noch unzersetztes organisches Material enthält, wird bis zur Trockne abgeraucht und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur die Naßveraschung wiederholt.

Anmerkungen

Im Normalfall ist die Masse des zugefügten Blei-Trägers sehr groß gegenüber dem Blei-Blindgehalt der Probe. In Sonderfällen ist der Blindgehalt der Probe zu bestimmen und bei der Berechnung der chemischen Ausbeute zu berücksichtigen.

Eventuell enthaltene Chloride und Nitrate müssen vor der Weiterverarbeitung nach Abschnitt 3.3 vollständig entfernt sein, da sonst die anschließende Sulfatfällung nicht quantitativ erfolgt.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird der Rückstand mit wenig Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgenommen. Anschließend wird die Lösung mit dest. Wasser vorsichtig auf etwa 250 ml verdünnt und mit einem Uhrglas bedeckt mindestens 2 Stunden, zweckmäßigerweise über Nacht auf dem Sandbad bei mäßiger Wärme stehengelassen. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird der Sulfatniederschlag über ein Blaubandfilter abgesaugt und mit Schwefelsäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden verworfen.

3.3.2 Das Filter mit dem Niederschlag wird in ein 400-ml-Becherglas gegeben, mit 150 ml EDTA-Lösung ($0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 20 ml Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und mit aufgelegtem Uhrglas auf dem Sandbad erwärmt, bis sich der Niederschlag gelöst hat; ggf. ist die Menge der EDTA-Lösung zu erhöhen. Zweckmäßigerweise läßt man nach mehrmaligem Umschwenken die abgedeckte Probe über Nacht bei mäßiger Wärme auf dem Sandbad stehen. Ungelöst gebliebene Teile (Silikate) werden abfiltriert und mit Ammoniak ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Der Niederschlag wird verworfen. Waschlösung und Filtrat werden vereinigt. Es werden 10 ml Wismut-Trägerlösung hinzugefügt.

3.3.3 Die klare Lösung wird in der Siedehitze unter dem Abzug mit überschüssiger (10 ml) Ammoniumsulfid-Lösung versetzt und anschließend 3 Stunden bei mäßiger Wärme auf dem Sandbad stehengelassen, bis sich der Blei/Wismutsulfid-Niederschlag zusammengeballt hat. Anschließend wird bei maximal $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durch einen Schnellauftrichter filtriert (Weißbandfilter) und mit ammoniakalischem dest. Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit Ammoniumsulfid auf Abwesenheit von Blei- und Wismutionen geprüft. Falls bei diesem Schritt erneut Sulfid ausfällt, muß erneut filtriert werden. Der Niederschlag wird im Filter mit wenig heißer Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und in ein 250-ml-Becherglas filtriert. Das Filter wird mit wenig Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und mit dest. Wasser gewaschen.

3.3.4 Die Lösung wird *unter Beobachtung* zur Trockne eingedampft; der Rückstand sollte möglichst weiß sein. Dieser wird in der Wärme in 50 ml Salzsäure ($1,8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Die Lösung wird mit einer Durchflußrate von etwa 2 ml pro Minute über einen Anionenaustauscher gegeben. Es wird mit 50 ml Salzsäure ($1,8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gewaschen. Durchlauf und Waschlösung werden verworfen.

3.3.5 Anschließend wird Blei mit 150 ml Salzsäure ($0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) eluiert, Wismut bleibt am Austauscher gebunden. Der Zeitpunkt der Pb-210/Bi-210-Trennung wird notiert.

3.3.6 Das Eluat wird mit 2 ml Essigsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und mit Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert = 5 eingestellt. In der Siedehitze wird mit 8 ml Natriumchromat Bleichromat ausgefällt. Der Niederschlag wird nach dem Absetzen mittels Hahn-scher Nutsche über ein konstant gewogenes Blaubandfilter abgesaugt, mit wenig dest. Wasser und Aceton gewaschen, getrocknet ($105 \text{ }^\circ\text{C}$) und zur Bestimmung der chemischen Ausbeute gewogen.

Hinweis

Der Arbeitsschritt 3.3.6 sollte unmittelbar nach Arbeitsschritt 3.3.5 durchgeführt werden.

4 Messung der Aktivität

Pb-210 ist ein β -Strahler mit einer β -Maximalenergie von 63 keV und einer Halbwertszeit von 22,3 Jahren. Es entsteht in der Zerfallsreihe des U-238 als langstlebiges Radionuklid hinter Ra-226 aus dem Edelgas Rn-222. Pb-210 zerfällt zu Bi-210, einem β -Strahler mit 1161 keV maximaler β -Energie und 5,01 Tagen Halbwertszeit, dessen Aktivität gemessen wird. Die Messung des in einem Aluminiumschalchen montierten Filterpreparates erfolgt nach einer hinreichenden Wartezeit in einem Low-Level- β -Methandurchflußzähler (siehe auch H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01). Die Wartezeit ist erforderlich, um das Tochternuklid Bi-210 nachwachsen zu lassen. Wegen der Stormoglichkeit von Pb-212 aus der Thoriumzerfallsreihe ($t_r = 10,6$ Stunden) sollte die Wartezeit mindestens 4 Tage betragen. Andererseits darf mit der Messung nicht zu lange gewartet werden (nicht länger als 2 bis 3 Wochen), weil sonst Po-210 ($t_r = 138$ Tage), das Tochterprodukt von Bi-210, zu stark anwächst und stört. Die schwache β -Strahlung des Mutternuklids Pb-210 selbst beeinflusst die Messung unwesentlich und wird bei der Kalibrierung berücksichtigt.

Zur Kalibrierung des Meßplatzes dienen Bleichromat-Preparate mit Massenbelegungen zwischen 20 und 140 mg, die aus einer Pb-210-Standardlösung hergestellt werden. Aus den Messungen dieser Preparate wird der Kalibrierfaktor $\varphi_f(m_G)$ als lineare Funktion der Massenbelegung m_G ermittelt. Eine entsprechende Kalibrierkurve ist in Abb. 2 dargestellt.

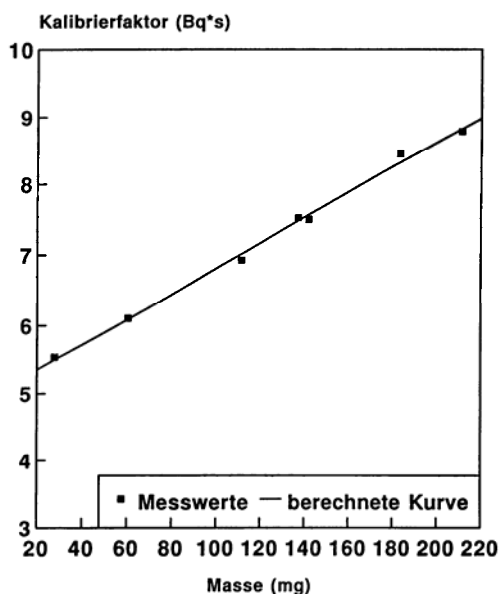


Abb 2: Abhängigkeit des Kalibrierfaktors von der Bleichromat-Masse

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration c des Pb-210 erfolgt nach Gleichung (1):

$$c = \frac{(R_b - R_o) \cdot \varphi_f(m_G)}{\eta \cdot V \cdot p_\beta} \cdot f_1 \cdot f_2 \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

V	=	Probenvolumen in l
p_{β}	=	β -Emissionswahrscheinlichkeit des Bi-210
R_o	=	Nulleffektzählrate in s^{-1}
R_b	=	Bruttozählrate in s^{-1}
$\varphi(m_G)$	=	Kalibrierfaktor in Abhängigkeit von der Masse in $Bq \cdot s$
η	=	chemische Ausbeute
f_1	=	Aufbaufaktor des Bi-210
f_2	=	Korrekturfaktor für den Zerfall des Pb-210 zwischen der Probeentnahme und der Messung des Bi-210-Präparates

Für die chemische Ausbeute η gilt Gleichung (2):

$$\eta = \frac{m_G \cdot f_c}{m} \quad (2)$$

mit	m	=	Masse des Bleiträgers in g
	m_G	=	Masse des Bleichromats in g
	f_c	=	Umrechnungsfaktor Pb/PbCrO ₄ (= 0,6411).

Für den Aufbaufaktor f_1 des Bi-210 gilt Gleichung (3):

$$f_1 = \left[1 - \exp\left(-\ln 2 \cdot \frac{t_1}{t_{\text{Bi-210}}}\right) \right]^{-1} \quad (3)$$

mit	t_1	=	Zeitspanne zwischen der Abtrennung des Bi-210 und Messung des Präparates in s
	$t_{\text{Bi-210}}$	=	Halbwertszeit des Bi-210 in s

und für den Korrekturfaktor f_2 für den Zerfall des Pb-210 zwischen Probeentnahme und Messung gilt Gleichung (4):

$$f_2 = \exp\left(-\ln 2 \cdot \frac{t_2}{t_{\text{Pb-210}}}\right) \quad (4)$$

mit	t_2	=	Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messung des Präparates in s
	$t_{\text{Pb-210}}$	=	Halbwertszeit des Pb-210 in s.

5.1 Rechenbeispiel

Mit den Zahlenwerten:

R_o	=	0,010 s^{-1}	t_1	=	$1,21 \cdot 10^6$ s (14d)
R_b	=	0,088 s^{-1}	t_2	=	$8,64 \cdot 10^6$ s (100 d)
V	=	3 l	$t_{\text{Bi-210}}$	=	$4,33 \cdot 10^5$ s (5,01 d)
m	=	0,100 g	$t_{\text{Pb-210}}$	=	$7,08 \cdot 10^8$ s (22,3 a)
m_G	=	0,127 g	p_{β}	=	0,99
$\varphi(m_G)$	=	6,81 $Bq \cdot s$			

erhält man für die chemische Ausbeute nach Gleichung (2):

$$\eta = 0,782 \text{ (78,2 \%)}$$

für den Aufbaufaktor des Bi-210 nach Gleichung (3):

$$f_1 = 1,162,$$

für den Zerfallsfaktor des Pb-210 nach Gleichung (4):

$$f_2 = 1,0085$$

und für die Aktivitätskonzentration nach Gleichung (1):

$$c = 0,27 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme.

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Abschätzung der Gesamtunsicherheit der berechneten Aktivitätskonzentration c ist neben dem statistischen Zählfehler s der Fehler bei der Bestimmung der Zählausbeute (Kalibrierfehler) und der Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute zu berücksichtigen, während der Fehler bei der Bestimmung des eingesetzten Probenvolumens meist zu vernachlässigen ist. Die Unsicherheit der Nachweiswahrscheinlichkeit liegt bei 5 %, der relative Fehler der chemischen Ausbeute schwankt in Abhängigkeit von der jeweils tatsächlich erzielten chemischen Ausbeute im Mittel zwischen 5 und 10 %.

Mit der in Kapitel IV.5 angegebenen Gleichung 2.7 für die Standardabweichung $s(R_n)$ der Nettorate läßt sich der relative Fehler der Konzentration nach folgender Gleichung berechnen

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\frac{R_b / t_m + R_o / t_o}{(R_b - R_o)^2} + \left(\frac{s(\varphi)}{\varphi}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (5)$$

Mit den in Abschnitt 5.1 genannten Werten für R_b , R_o und Meßzeit des Nulleffektes $t_o = 61200 \text{ s}$ und der Meßzeit der Probe $t_m = 7200 \text{ s}$ sowie mit

$$\frac{s(\varphi)}{\varphi} = 0,05 \quad \text{und} \quad \frac{s(\eta)}{\eta} = 0,1$$

ergibt sich für den relativen Fehler der Pb-210-Konzentration:

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{2,03 \cdot 10^{-3} + 2,5 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 10^{-2}} \quad (6)$$

Das Ergebnis der Aktivitätsmessung lautet somit:

$$c = (0,27 \pm 0,03) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Zusätzliche systematische Fehlerquellen können Radionuklide sein, die im Trennungsgang nicht abgetrennt wurden und einen Beitrag zur gemessenen Impulsrate liefern. Auf die Fehlermöglichkeiten durch nicht abgetrenntes Rn-222, nicht vollständig abgeklungenes Pb-212 sowie den Einfluß des nachwachsenden Po-210 wurde bereits verwiesen.

6 Nachweisgrenze des Verfahrens

Zur Berechnung der Nachweisgrenze der Pb-210-Aktivität G wird auf das Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen verwiesen. Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g ($\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$) erhält man nach Gleichung (7):

$$g = \frac{G}{\eta \cdot V \cdot p_{\beta}} \cdot f_1 \cdot f_2 \quad (7)$$

mit G = Aktivitätsnachweisgrenze in Bq.

Mit den in Abschnitt 5 genannten Zahlenwerten von $t_0 = 61200$ s und der Meßzeit der Probe $t_m = 7200$ erhält man nach Gleichung 2.5 im Kapitel IV.5 für die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g zum Zeitpunkt der Probeentnahme:

$$g = 20 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sollten analysenreine Chemikalien verwendet werden

- Aceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
- Ammoniak, NH_3 : 1 und 13 mol $\cdot \text{l}^{-1}$
- Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$: ca. 1 mol $\cdot \text{l}^{-1}$
- Anionenaustauscher, stark basisch, Cl^- -Form (z. B. DOWEX 1 \times 8, 50 bis 100 mesh)
- Blei-Trägerlösung: 10 g $\cdot \text{l}^{-1}$ Pb^{2+} (15,989 g $\cdot \text{l}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)
- Essigsäure, CH_3COOH : 18 mol $\cdot \text{l}^{-1}$
- Ethylendiaminotetraacetat, EDTA: 0,25 mol $\cdot \text{l}^{-1}$
- Natriumchromat, Na_2CrO_4 : 0,1 mol $\cdot \text{l}^{-1}$
- Pb-210-Standardlösung, ca. 1000 Bq $\cdot \text{l}^{-1}$ (z. B. PTB, Braunschweig)
- Salpetersäure, HNO_3 : 14 mol $\cdot \text{l}^{-1}$
- Salzsäure, HCl : 0,05, 1,8 und 8 mol $\cdot \text{l}^{-1}$
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : 0,1 und 18 mol $\cdot \text{l}^{-1}$
- Wismut-Trägerlösung: 1,5 g $\cdot \text{l}^{-1}$ Bi^{3+} (2,19 g $\text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 10 ml HNO_3 (14 mol $\cdot \text{l}^{-1}$) in 1 l dest. H_2O)

7.1.1 Vorbehandlung des Anionenaustauschers

Der mit dest. Wasser etwa 1 Stunde vorgequollene Anionenaustauscher wird luftblasenfrei zu etwa 2/3 des Säulenvolumens in die Säule eingeschlämmt und mit 100 ml Salzsäure (1,8 mol $\cdot \text{l}^{-1}$) unmittelbar vor der Aufgabe der vorbereiteten Probenlösung konditioniert.

7.2 Geräte

- Hahnsche Nutsche
- Low-Level- β -Methandurchflußzähler mit Schirmzählrohr in Antikoinzidenzschaltung
- pH-Meßgerät
- Zählgas
- Meßschälchen
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors.

Literatur

- (1) Appleby, P.G., et al.: Pb-210 Dating of Lake Sediments and Ombrotrophic Peats by Gamma-assay, *The Science of the Total Environment* 69 (1988), S. 157–158
- (2) Aronson, A.L., Hammond, P.B.: Faster Analysis for Pb-210 in biological Specimens, *Nucleonics* (1964), S. 90 ff.
- (3) Binford, M.W., Brenner, M.: Dilution of Pb-210 by Organic Sedimentation in Lakes of different Trophic States, and Application to Studies of Sediment-water Interactions, *Limnol. Oceanogr.* 31 (1987), S. 584 ff.
- (4) Brajnik, D., Korun, M.: Levels of Pb-210 and Other Low Energy Photon Emitters Studied by a Planar Ge (HP) Spectrometer, *The Science of the Total Environment* 69 (1988), S. 145–156
- (5) Campana, S.E., et al.: Pb-210/Ra-226 Determination of Longevity in Redfish, *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 47, No. 1 (1990), S. 163 ff.
- (6) El-Daoushy, F.: A summary on the lead-210 cycle in nature and related applications in Scandinavia, *Environment International* 14, No. 4 (1988), S. 305–319
- (7) El-Daoushy, F., Garcia-Tenorio, R.: Speciation of Pb-210/Po-210 in aquatic Systems and their deposits., *The Science of the Total Environment* 69 (1988), S. 191–209
- (8) Fabry, V.J., Delaney, M.L.: Lead-210 and Polonium-210 in pteropod and heteropod mollusc shells from the North Pacific: Evaluation of Sample treatments and variation with shell size, *Journal of Marine Research* 47, No. 4 (1989), S. 933–949
- (9) Fairman, W.D., Sedlet, J.: Direct Determination of Lead-210 by Liquid Scintillation Counting, *Analytical Chemistry* 40 (1968), S. 2004 ff.
- (10) Koide, M., Goldberg, E.D.: Lead-210 in natural Waters, *Science* 134 (1961), S. 98 ff.
- (11) Magno, P.J., Groulx, P.R., Apidianakis, J.C.: Lead-210 in Air and total Diets in the United States during 1966, *Health Physics* 18 (1979), S. 383 ff.
- (12) Petrow, H.G., Cover, A.: Direct Radiochemical Determination of Lead-210 in Bone, *Analytical Chemistry* 37 (1965), S. 1659
- (13) Sill, C.W., Willis, C.P.: Radiochemical Determination of Lead-210 in Mill Products and Biological Materials, *Analytical Chemistry* 37 (1965), S. 1661 ff.
- (14) Sill, C.W.: Radiochemical Determination of Lead-210 in Uranium ores and air dusts, *Analytical Chemistry* 49 (1977), S. 302–306
- (15) Sill, C.W.: Determination of Lead-210 in Standard Samples of Soil, Ores and Mill Tailings, *Analytical Chemistry* 60 (1988), S. 320 ff.
- (16) Talvitie, N.A., Garcia, W.J.: Radiochemical Determination of Lead-210 after Solvent Extraction as Iodide and Dithizonate, *Analytical Chemistry* 37 (1965), S. 851 ff.
- (17) Wan, G.J., et al.: Natural (Pb-210, Be-7) and Fallout (Cs-137, Pu-239, Pu-240, Sr-90) Radionuclides as Geochemical Tracers of Sedimentation in Greifensee, Switzerland, *Chem. Geo.* 63 (1987), S. 181 ff.