

Verfahren zur Bestimmung von Radium-226 in Trinkwasser und Grundwasser

H-Ra-226-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 September 1992

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

8 Verfahren zur Bestimmung von Radium-226 in Trinkwasser und Grundwasser

1 Anwendbarkeit

Ra-226 gehört als Glied der Zerfallsreihe des U-238 zu den natürlich vorkommenden Radionukliden. Als Bestandteil des Bodens ist es in Grund- und Quellwässern enthalten und tritt deshalb in unterschiedlichen Konzentrationen auch im Trinkwasser und insbesondere in Mineralwässern auf.

Die hier beschriebene Methode zur Bestimmung der Ra-226-Aktivitätskonzentration ist geeignet für Trink- und Mineralwasserproben beliebiger Herkunft, daneben auch für Brunnen-, Grund- oder Quellwässer.

2 Probeentnahme

Zur Bestimmung des Ra-226 reicht im Normalfall ein Probenvolumen von 1 l. Das zu untersuchende Trinkwasser wird aus einer üblichen Wasserzapfstelle entnommen. Bei Entnahme aus Wasserleitungen, Brunnen oder anderen Probeentnahmestellen ist vor dem Abfüllen der Probe das abgestandene Wasser in den Rohrleitungen auszuspülen, z.B. durch hinreichend langes Abfließen bzw. Abpumpen des Wassers.

Anmerkung

Einen guten Hinweis darauf, ob die Ablaufzeit des Wassers ausreicht, gibt die Wassertemperatur oder die elektrische Leitfähigkeit, die einen konstanten Wert erreicht haben sollten.

Hinweise zur kontinuierlichen Entnahme von Wasserproben sind der Meßanleitung H- γ -SPEKT-TWASS zu entnehmen. Die Wasserprobe wird nach der Entnahme mit 1 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) angesäuert und kann in Polyethylen-Behältern bis zur Aufbereitung gelagert werden.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die Bestimmung des Ra-226 erfolgt durch Messung der α -Strahlung des Tochterproduktes Rn-222. Diese Radon-Emanations-Methode ist außerordentlich selektiv und empfindlich. Das Radium in der Probe wird an Bariumsulfat gebunden aus salzsaurer Lösung mitgefällt. Der Bariumsulfatniederschlag wird in ammoniakalischem Ethylendiamin-tetraacetat gelöst und in ein spezielles Gefäß (Bubbler) überführt. Mittels Durchblasen von Stickstoff wird Radon entfernt, die Probe wird «entemaniert». Während einer bekannten Lagerzeit bildet sich das Tochterprodukt Radon wieder nach. Schließlich wird das nachgebildete Radon mittels Stickstoff in eine evakuierte spezielle Szintillationsmeßkammer (Lucaskammer) überführt, in der die α -Strahlung des Rn-222 und seiner kurzlebigen Folgeprodukte gemessen wird.

Die chemische Ausbeute für diese Methode liegt für Trinkwasser im Mittel bei 95 %. Sie kann mittels Ba-133 als Tracer durch γ -Messung kontrolliert werden.

3.2 Probenvorbereitung

1 l des zu untersuchenden Wassers wird mit 2 ml Bariumträgerlösung und 10 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt. Falls eine Bestimmung der chemischen Ausbeute erfolgen soll, werden ca. 1000 Bq Ba-133-Tracer zugesetzt.

3.3 Analytik

Aus Gründen der Arbeitserleichterung empfiehlt es sich, mehrere Proben parallel zu verarbeiten.

3.3.1 Die Proben werden unter Rühren in 2-l-Bechergläsern bis fast zum Sieden (80 bis 90 °C) erwärmt. Unter kräftigem Rühren werden 5 ml Schwefelsäure ($18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugefügt. Anschließend wird noch etwa 5 Minuten lang weitergerührt. Danach werden zum Animpfen 3 Tropfen Bariumträgerlösung zugegeben. Spätestens dabei fällt Bariumsulfat als feiner weißer Niederschlag aus. Die Rührstäbe werden unter Abspülen entfernt. Die Bechergläser werden mit Uhrgläsern bedeckt und zur Alterung der Niederschläge über Nacht stehen gelassen, wobei sie sich auf Raumtemperatur abkühlen.

3.3.2 Die Überstände werden abgehebert und verworfen. Die Bariumsulfat-Niederschläge werden mit möglichst wenig Schwefelsäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in Zentrifugengläser (80 ml) gespült und zentrifugiert. Die Zentrifugate werden verworfen. Die Niederschläge werden zweimal mit Schwefelsäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) unter Aufrühren gewaschen. Die Waschlösungen werden verworfen.

3.3.3 Die Niederschläge werden in den Zentrifugengläsern mit 15 ml EDTA-Lösung ($0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 5 ml Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) in der Wärme etwa 4 bis 5 Stunden gelöst. Sollte nach dieser Zeit noch ein Rückstand vorliegen, wird noch etwas Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugefügt. Die Lösung wird dann auf etwa 20 ml eingeeengt.

3.4 Überführung

3.4.1 Die Lösung wird quantitativ in einen Radon-Bubbler (Abb. 1) eingefüllt. Da die Aktivitätskonzentration des Ra-226 über das Tochternuklid Rn-222 (Halbwertszeit: 3,82 Tage) gemessen wird, ist es wichtig, die Zeitspanne zwischen Beginn der Radon-Neubildung und dem Überführen des Radons in die Lucaskammer sowie die Zeitspanne zwischen Überführen in die Lucaskammer und Messung genau zu kennen, falls nicht im radioaktiven Gleichgewicht von Radon und Radium (nach etwa 4 Wochen) gemessen wird. Die Nachbildung des Rn-222 aus Ra-226 in Abhängigkeit von der Zeit ist in Abb. 2 dargestellt.

3.4.2 Um einen definierten Beginn der Radonnachbildung zu erhalten, wird für etwa 20 Minuten Stickstoff durch die Probe im Bubbler geleitet (Entemanierung). Anschließend werden beide Hähne am Bubbler geschlossen und die Probe zur Nachbildung des Rn-222 stehengelassen. Nach 9 Tagen beträgt die Aktivität des nachgebildeten Rn-222 etwa 80 % des Gleichgewichtswertes. Proben mit höherer Aktivität können auch nach entsprechend kürzerer Nachbildungszeit gemessen werden, Proben mit Meßwerten in der Größen-

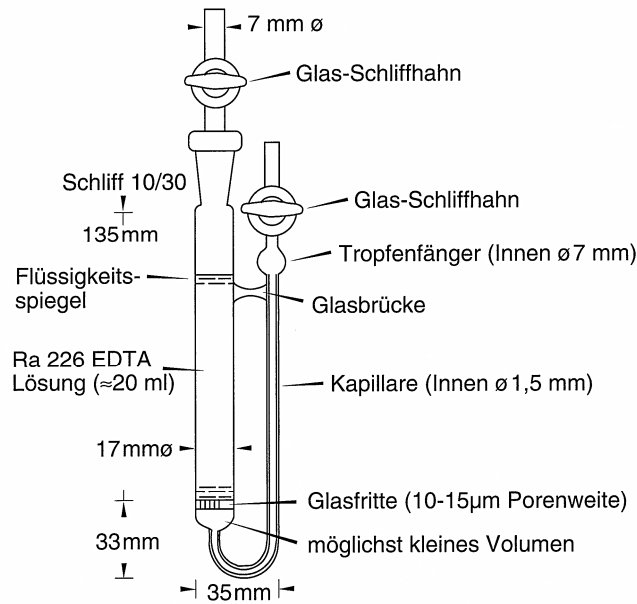


Abb. 1: Radon-Bubbler

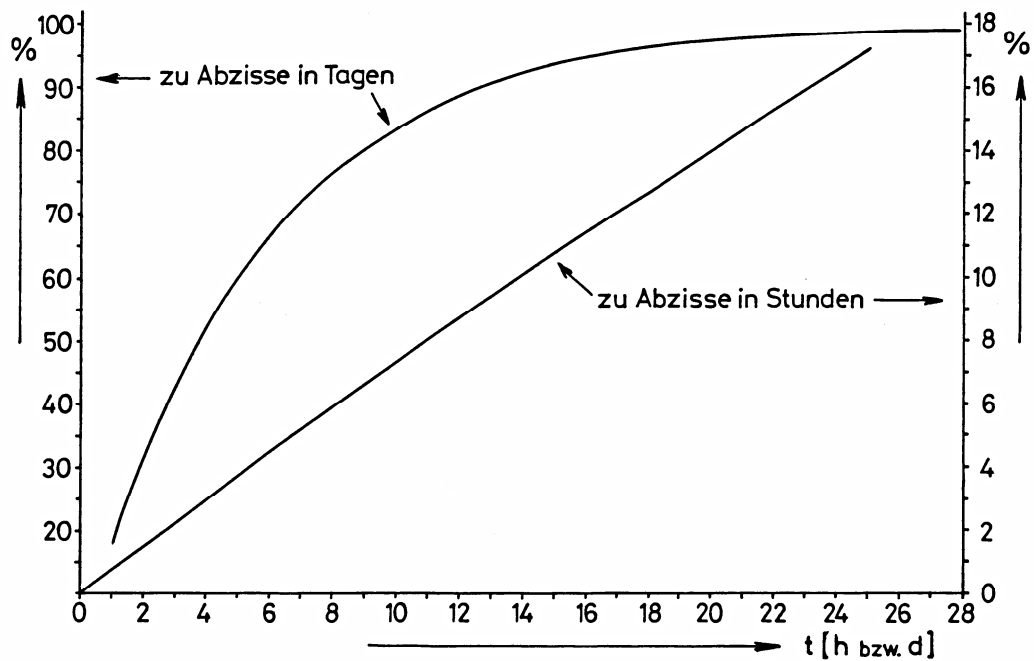


Abb. 2: Bildung von Radon-222 aus Radium-226

Prozent des Gleichgewichtswertes als Funktion der Zeit in Stunden (rechte Ordinate) und in Tagen (linke Ordinate)

ordnung des Nulleffektes sollten möglichst im radioaktiven Gleichgewicht gemessen werden.

3.4.3 Zur Messung wird das im Bubbler nachgebildete Radon in die Lucaskammer (Abb. 3) überführt. Die Überführung erfolgt mittels eines Pumpenstandes, der auch zum Spülen der Lucaskammer nach der Messung verwendet wird (vgl. Abb. 4 und 5). Um eine möglichst quantitative Überführung zu ermöglichen, müssen die Totvolumina der

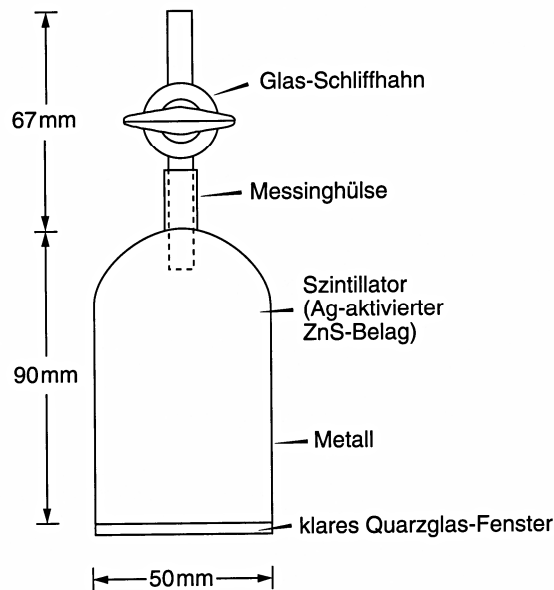


Abb. 3: Lucas-Kammer

Leitungen zwischen Bubbler und Lucaskammer möglichst klein sein. Als Zuleitungen sind deshalb Kapillaren zu verwenden. Das Trockenröhrchen (gefüllt mit Magnesiumperchlorat und Natronkalk) soll 100 mm lang sein und einen Innendurchmesser von 10 mm haben. Die Enden des Trockenröhrchens sind mit Glaswolle gestopft.

Anmerkung

Die Trockenmittel müssen in regelmäßigen Abständen erneuert werden.

3.4.4 Es empfiehlt sich, das radonfreie Trägergas (gealterte Preßluft, gealterter Stickstoff oder Helium) nicht unmittelbar aus der Stahlflasche, sondern aus einem Plastiksack unter Atmosphärendruck einzuleiten. Hierdurch wird vermieden, daß durch unsachgemäße Bedienung des Reduzierventils Überdruck entsteht. Folgende Einzelschritte sind vorzunehmen

- Aufsetzen der Lucaskammer auf den Pumpenstand (Abb. 4). Flansch ganz leicht fetten, die Verbindung muß dicht sein, es darf aber kein Fett in die Bohrung gelangen (Fett löst Radon).
- Evakuieren der Lucaskammer (die Quecksilbersäule im Manometer steigt an).
- Hahn der Lucaskammer schließen. Plastiksack mit Trägergas füllen (die Quecksilbersäule fällt).
- Verbindungen zwischen Plastiksack und Trägerflasche und zur Pumpe trennen. Bubbler am unteren Ende des Trockenröhrchens anschließen (Abb. 5).
- Hahn der Lucaskammer öffnen (es entsteht ein Unterdruck im System, die Quecksilbersäule steigt wieder an). Test auf Dichtheit der Apparatur.
- Auslaßhahn des Bubblers öffnen. Kurzzeitig steigen Blasen auf, bis Druckausgleich erfolgt ist.
- Einlaßhahn des Bubblers langsam öffnen, so daß das Trägergas in das System einströmt. Unter der Fritte sollte etwa eine Blase pro Sekunde durchperlen. Mit zunehmender Füllung der Lucaskammer sinkt die Quecksilbersäule, bis Atmosphärendruck erreicht ist. Die gesamte Überführung sollte nicht kürzer als etwa 15 Minuten dauern.

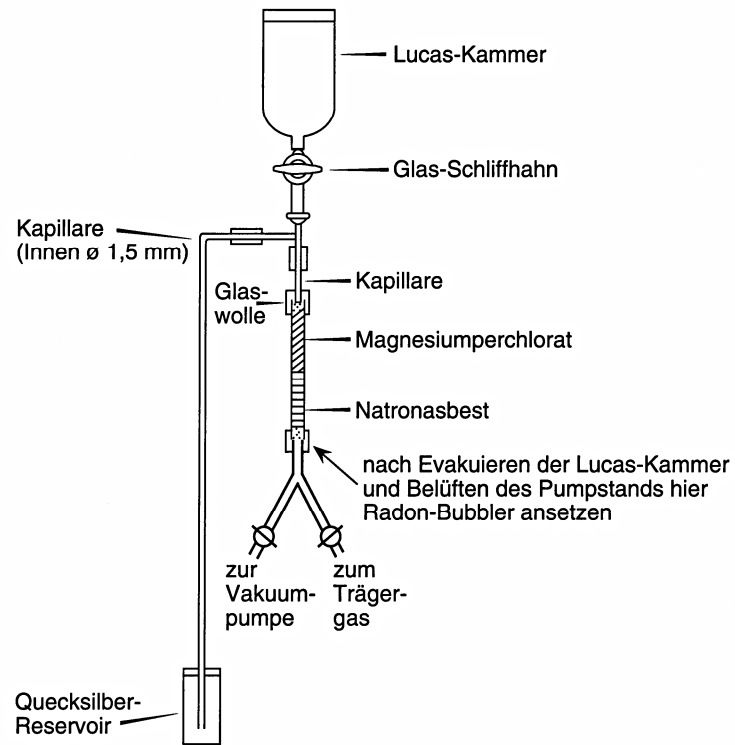


Abb. 4: Pumpstand zur Überführung von Radon-222 aus Bubbler in Lucas-Kammer und zum Spülen der Lucas-Kammern

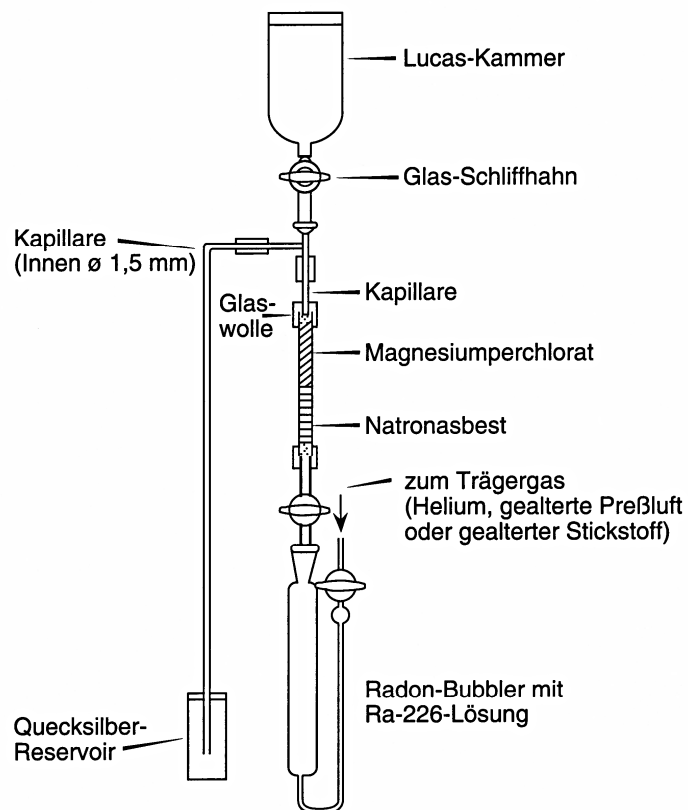


Abb. 5: Überführung von Radon-222 aus dem Bubbler in die Lucas-Kammer

- Hahn der Lucaskammer schließen. Lucaskammer abnehmen und bis zum Meßbeginn etwa 3 Stunden lang zur Nachbildung der kurzlebigen Radonfolgeprodukte stehen lassen.

Hinweis

Die Probe im Bubbler kann nach Anwachsen des Radons erneut «gemolken» werden. In diesem Fall sind nach der Überführung beide Hähne zu schließen. Der Zeitpunkt der Radonüberführung in die Lucaskammer markiert den Nullpunkt der Radonnachbildung.

4 Messung der Aktivität

4.1 Messgerät

Der Messplatz zur Messung von Radon besteht aus einer Lucaskammer, einem Photomultiplier mit Verstärker, einer Hochspannungsversorgung, einem Zählgerät und der Registriereinrichtung. Der Photomultiplier ist in einem lichtdicht verschließbaren Gehäuse derart eingebaut, daß die Lucaskammern zur Messung mit dem Fenster senkrecht auf ihn aufgesetzt werden können. Ein Blockschaltbild ist in Abb. 6 dargestellt.

4.2 Messung

Zur Messung gelangt nach einer Wartezeit von 3 Stunden die α -Strahlung des Radons zusammen mit seinen kurzlebigen Tochterprodukten. Die Dauer der Messung richtet sich nach der zu erwartenden Aktivität bzw. nach der geforderten Nachweisgrenze.

Hinweis

Bei höher aktiven Proben besteht die Gefahr der Kontamination der Lucaskammern durch langlebige Folgeprodukte des Radons, z. B. Pb-210. Zu ihrer Vermeidung sind solche Proben nur kurz zu messen.

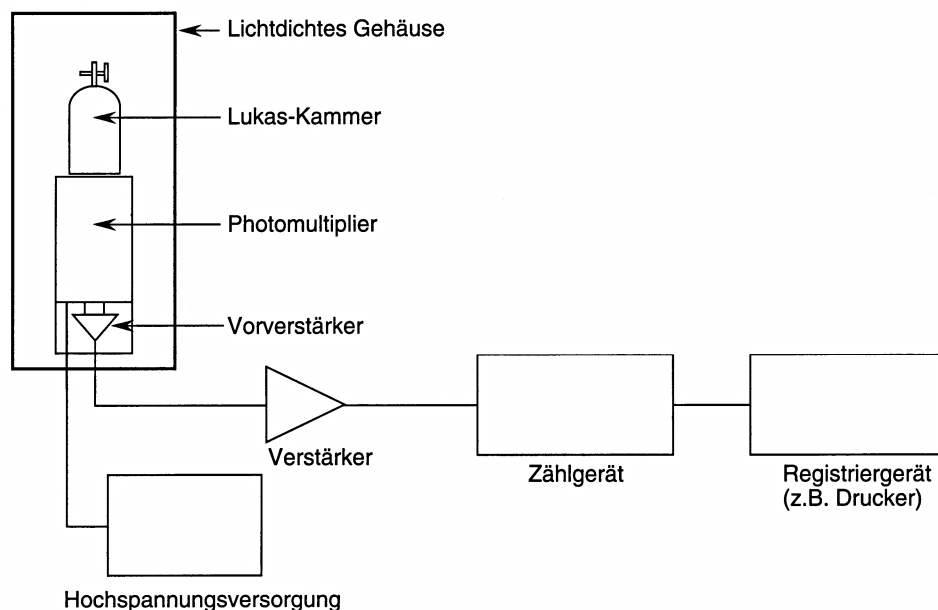


Abb. 6: Blockschaltbild des Meßplatzes für Radon-222

Im Anschluß an die Messung sind die Lucaskammern mit Trägergas mindestens 3mal zu spülen, d. h. mit Hilfe des Pumpstandes (Abb. 4) zu evakuieren und zu füllen.

Vor einer neuen Bestimmung des Nulleffektes der Kammern müssen die kurzlebigen Radonfolgeprodukte abgeklungen sein. Das ist nach einer Wartezeit von 24 Stunden der Fall.

4.3 Kalibrierung

Für jede Lucaskammer ist der Kalibrierfaktor φ_i individuell mit einer Standardlösung bekannter Ra-226-Aktivitätskonzentration zu ermitteln. Dabei wird das Radon überführt, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben wurde.

Es empfiehlt sich, die Werte des Nulleffektes und des Kalibrierfaktors für jede Lucaskammer regelmäßig zu kontrollieren und die Ergebnisse der Überprüfung auf «Kontrollkarten» aufzuzeichnen. Auf diese Weise können Unregelmäßigkeiten erkannt und kontaminierte Kammern oder solche mit zu schlechter Zählausbeute ausgesondert werden.

5 Berechnung des Analyseergebnisses

5.1 Berechnung des Kalibrierfaktors

Der Kalibrierfaktor φ_i für die Lucaskammer i wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$\varphi_i = \frac{A_s}{R_{si} - R_{oi}} \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

- A_s = Aktivität des Ra-226-Standards in Bq
- R_{si} = Bruttozählrate des Ra-226-Standards in Kammer i in s^{-1}
- R_{oi} = Nulleffektzählrate der Kammer i in s^{-1}

Der Korrekturfaktor f_1 berücksichtigt die Zeitspanne zwischen Entemanierung der Ra-226-Lösung im Bubbler und der Überführung des nachgebildeten Radons in die Lucaskammer. Es gilt Gleichung (2):

$$f_1 = \left[1 - \exp\left(-\ln 2 \frac{t_1}{t_{Rn-222}}\right) \right]^{-1} \quad (2)$$

In Gleichung (2) bedeuten

- t_1 = Zeitdifferenz zwischen Beginn der Radonbildung und Überführung in die Lucaskammer in s
- t_{Rn-222} = Halbwertszeit des Rn-222 in s

Der Korrekturfaktor f_2 berücksichtigt den Zerfall des Rn-222 in der Lucaskammer zwischen Überführung und Beginn der Messung. Es gilt Gleichung (3):

$$f_2 = \exp\left(\ln 2 \frac{t_2}{t_{\text{Rn-222}}}\right) \quad (3)$$

Hierin bedeutet:

t_2 = Zeitspanne zwischen Ende der Überführung und Beginn der Messung in s

Der Faktor f_3 berücksichtigt den Zerfall des Rn-222 während der Messung selbst. Es gilt Gleichung (4):

$$f_3 = \ln 2 \frac{t_m}{t_{\text{Rn-222}}} \left[1 - \exp\left(-\ln 2 \frac{t_m}{t_{\text{Rn-222}}}\right) \right]^{-1} \quad (4)$$

Hierin bedeutet:

t_m = Meßzeit in s

Bei Meßzeiten unter 21600 s (6 h) kann $f_3 = 1$ eingesetzt werden.

5.2 Berechnung der Ra-226-Aktivitätskonzentration

Die Aktivitätskonzentration c des Ra-226 erhält man nach Gleichung (5):

$$c_{\text{Ra-226}} = \frac{\varphi_i \cdot (R_b - R_o)}{V \cdot \eta} \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \quad (5)$$

worin bedeuten:

- R_o = Nulleffekt-Zählrate in s^{-1}
- R_b = Brutto-Zählrate der Probe in s^{-1}
- φ_i = Kalibrierfaktor in $Bq \cdot s$
- V = Volumen der Probe in l
- η = chemische Ausbeute, Zahl $< 1,0$

Für die Korrekturfaktoren f_1 , f_2 und f_3 gelten die Gleichungen (2), (3) und (4).

5.3 Rechenbeispiel

Mit den Zahlenwerten:

- t_1 = $1,21 \cdot 10^6$ s (14 d)
- $t_{\text{Rn-222}}$ = $3,305 \cdot 10^5$ s (3,825 d);
- t_2 = $1,08 \cdot 10^4$ s (3 h);
- t_m = $1,44 \cdot 10^4$ s (4 h);
- V = 1 l
- φ_i = 0,6 Bq · s
- R_b = $0,010$ s^{-1}
- f_1 = 1,09
- f_2 = 1,02
- f_3 = 1,02

$$\begin{aligned} R_o &= 0,003 \text{ s}^{-1} \\ \eta &= 0,95 \text{ (95 \%)} \end{aligned}$$

erhält man für die Aktivitätskonzentration c des Ra-226:

$$C_{\text{Ra-226}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

5.4 Fehlerbetrachtung

Den relativen statistischen Gesamtfehler $s(c)/c$ der Messung berechnet man nach Gleichung (6)

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\frac{R_{bi}/t_m + R_{oi}/t_o}{(R_{bi} - R_{oi})^2} + \left(\frac{s(\varphi_i)}{\varphi}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (6)$$

Zusätzlich zu den bereits definierten Symbolen bedeuten:

- t_o = Meßzeit des Nulleffektes in s
- $s(c)$ = Gesamt-Standardabweichung der Radiumkonzentration in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
- $s(\varphi_i)$ = Standardabweichung des Kalibrierfaktors der i -ten Lucaskammer in $\text{Bq} \cdot \text{s}$
- $s(\eta)$ = Standardabweichung der chemischen Ausbeute η

Mit den in Abschnitt 5.2 genannten Werten und

$$s(\eta)/\eta = 0,05$$

$$s(\varphi_i)/\varphi_i = 0,1$$

ergibt sich für den relativen Fehler der Radiumkonzentration

$$s(c)/c = 0,17.$$

Das Ergebnis der Aktivitätsmessung lautet somit

$$c = 5,0 \pm 0,8 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}.$$

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Berechnung der Aktivitätsnachweisgrenze G wird auf das Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen und dort auf Gleichung 2.5 verwiesen. Die Berechnung der Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g erfolgt nach Gleichung (7):

$$g = \frac{G}{V \cdot \eta} \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \quad (7)$$

Mit den obengenannten Zahlenwerten erhält man für die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration g bei einer Meßzeit des Nulleffektes von 14400 s (4 h), einem Nulleffekt der Meßanordnung von $0,003 \text{ s}^{-1}$ und $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$ einen Wert von:

$$g = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7 Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sollten analysenreine Chemikalien verwendet werden.

- Ammoniaklösung, NH_3 : $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Barium-Trägerlösung, $16 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{ Ba}^{2+}$ (28,4 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 1000 ml dest. Wasser)
- EDTA, Ethylendiamin-tetraacetat: $0,25 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($7,4448 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Magnesiumperchlorat, MgClO_4 wasserfrei
- Natronkalk, $\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ wasserfrei
- Ra-226-Standardlösung (etwa $1 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$)
- Salzsäure, HCl : $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : 0,1 und $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Trägergas, Helium oder gealterter Stickstoff (radonfrei)
- Quecksilber, Hg

7.2 Geräte

- Heizrührer
- Lucaskammern (Abb. 3)
- Radon-Bubbler (Abb. 1)
- Meßplatz (Abb. 6), bestehend aus: Photomultiplier, Verstärker, Hochspannungsversorgung, Zählgerät, Registriereinrichtung
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

Literatur

- (1) Bettencourt, A. O., et al.: Soil to Plant Transfer of Radium 226. *Journal of Environmental Radioactivity* 6 (1988), S. 49–60
- (2) Bland, C. J.: Measurements of Radium in water using impregnated fibres. *Natural Radiation Environment III*, Houston, Texas (1978)
- (3) Butts, J., et al.: A simplified method for Ra 226 determinations in natural waters. *Marine Chemistry* 25 (1988), S. 349–357
- (4) Campisano, C. D.: Geochemical and Hydrologic Controls an Radon 222 and Radium 226 in Ground Water. *Proceedings of the Ground Water Geochemics Conference*, Denver, Colorado, USA 23 (1988)
- (5) Flinn, F. B.: Controlled Radium Hazards. *American Industrial Hygiene Association Journal* 51 (1990), S. 122ff.
- (6) Gans, L., et al.: Radium 226 und andere natürliche Radionuklide im Trinkwasser und in Getränken in der Bundesrepublik Deutschland. *WaBoLu-Hefte* 4 (1987), S. 87–109
- (7) Harley, J. H.: HASL-300, EML Procedures Manual, E-Ra-02 bis E-Ra-05 (1972, 1983 und 1990)
- (8) Jiang, H. and Holtzman, R. B.: Simultaneous Determination of Radium-224, -226, and -228 in Large Volumes of Well Waters. *Health Physics* 57 (1989), S. 167ff.
- (9) Krieger, H. L. and Whittacker, E.L.: Prescribed procedures for measurement of radioactivity in drinking water. EPA-600, 4-80-032 (1980), S. 31ff.
- (10) Lucas, H. F.: Improved low-level alpha-scintillation Counter for Radon, *Rev. Scient. Instr.* 28 (1957), S. 680–683
- (11) McFarland, A. R., Hickman, P. D. and Parnell, C.B.: A simple compact system for the extraction of Radon from water samples. *Journal of Environmental Management* 24 No. 2 (1987), S. 276ff.
- (12) Moore, W. S. and Cock, L. M.: Radium removal from drinking water. *Nature* 253 (1975), S. 262ff.
- (13) Moron, C., et al.: An easy method for the determination of Radium isotopes and actinide alpha emitters from the same water sample. *Applied Radiation and Isotopes* 37 (1986), S. 383–389

- (14) Muth, H., Schraub, A., Aurand, K. und Hantke, H.-J.: Measurements of normal radium burdens, *Brit. J. Radiol., Suppl.* 7 (1957), S. 54–66
- (15) Prichard, H. M., et al.: Pattern of Distribution of Radium 226 in Drinking Water of Texas. *Water Resources Research* 23 (1987), S. 87ff.
- (16) Radiochemical Methodology for Drinking Water. EPA-600, 4-75-008 (1975), S. 16ff.
- (17) Watson, J. E. and Mitsch, B. F.: Groundwater concentrations of Ra 226 and Ra 222 in North Carolina phosphate lands. *Health Physics* 52 (1987), S. 361–365
- (18) Yamaoto, M., et al.: Determination of Low-level Radium-226 in Environmental Water Samples by Alpha-ray Spectrometry. *Radiochimica Acta* 46 (1989), S. 137ff.