

Verfahren zur Bestimmung von Strontium-89 und Strontium-90 im Abwasser

H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01

Bearbeiter:

Th. Bünger
H.U. Fusban[†]
H. Rühle
I. Gans

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 September 1992

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

13 Verfahren zur Bestimmung von Strontium-89 und Strontium-90 im Abwasser

1 Anwendbarkeit

Das im folgenden beschriebene Meßverfahren für die Überwachung des Abwassers auf seinen Gehalt an Strontiumisotopen läßt sich sowohl auf die Emissions- als auch auf die Immissionsüberwachung anwenden. Dazu gehören Abwässer aus kerntechnischen Anlagen, Abwässer von Isotopenanwendern sowie Abwässer bzw. gereinigte Abwässer aus Kläranlagen. Das hier beschriebene Verfahren läßt sich mit gewissen Modifikationen auch auf andere Wässer – wie z. B. Oberflächen- oder Grundwässer – übertragen.

2 Probeentnahme

Angaben zur Probenauswahl und zur Probeentnahme sind der Vorschrift H- γ -SPEKT-AWASS-01, Abschnitt 2, zu entnehmen.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode ist in Abb. 1 dargestellt.

Zur Abtrennung des radioaktiven Strontiums wird die Probe mit inaktivem Strontium-Träger versetzt. Organische Bestandteile des Abwassers werden durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Salpetersäure zerstört. Beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung fällt Strontiumsulfat fast quantitativ aus, Calciumsulfat bleibt zum Teil in Lösung. Dieser Schritt bewirkt auch eine gute Abtrennung von fast allen Elementen außer den Erdalkalien, Blei und Radium.

Die ausgefällten Sulfate werden in Carbonate umgewandelt und wieder gelöst. Mittels einer Bariumchromat-Fällung werden Barium, Radium und Blei als Chromate abgetrennt. Eine Abtrennung des Calciums kann im allgemeinen entfallen (insbesondere, wenn nur Sr-90 bestimmt werden soll). Die seltenen Erden werden zusammen mit Yttrium in einer Scavenger-Fällung mittels Eisenhydroxid mitgefällt. Die Messung des dann erhaltenen reinen Strontiumcarbonat-Präparates ergibt die Summe der Zählraten von Sr-89 und Sr-90. Nach definierter Nachbildungszeit wird das Tochternuklid Y-90 als Hydroxid abgetrennt und zu einem Oxalatpräparat verarbeitet. Aus dessen Messung ergibt sich der Gehalt an Sr-90. Der Sr-89-Gehalt wird aus der Differenz zur Sr-89/Sr-90-Messung berechnet.

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute an Strontium erfolgt wahlweise mit dem γ -Strahler Sr-85 als Tracer oder durch Messung des Sr-Trägers mittels Atomabsorptionsspektrometrie oder Flammenphotometrie. Letztere Methoden setzen voraus, daß der Gehalt an inaktivem Strontium in der Probe gegenüber der zugesetzten Trägermenge zu vernachlässigen ist (der natürliche Strontiumgehalt beträgt ca. 1/70 des Gehaltes an Calcium). Ist der Strontiumgehalt der Abwasserprobe nicht zu vernachlässigen, ist eine Bestimmung des

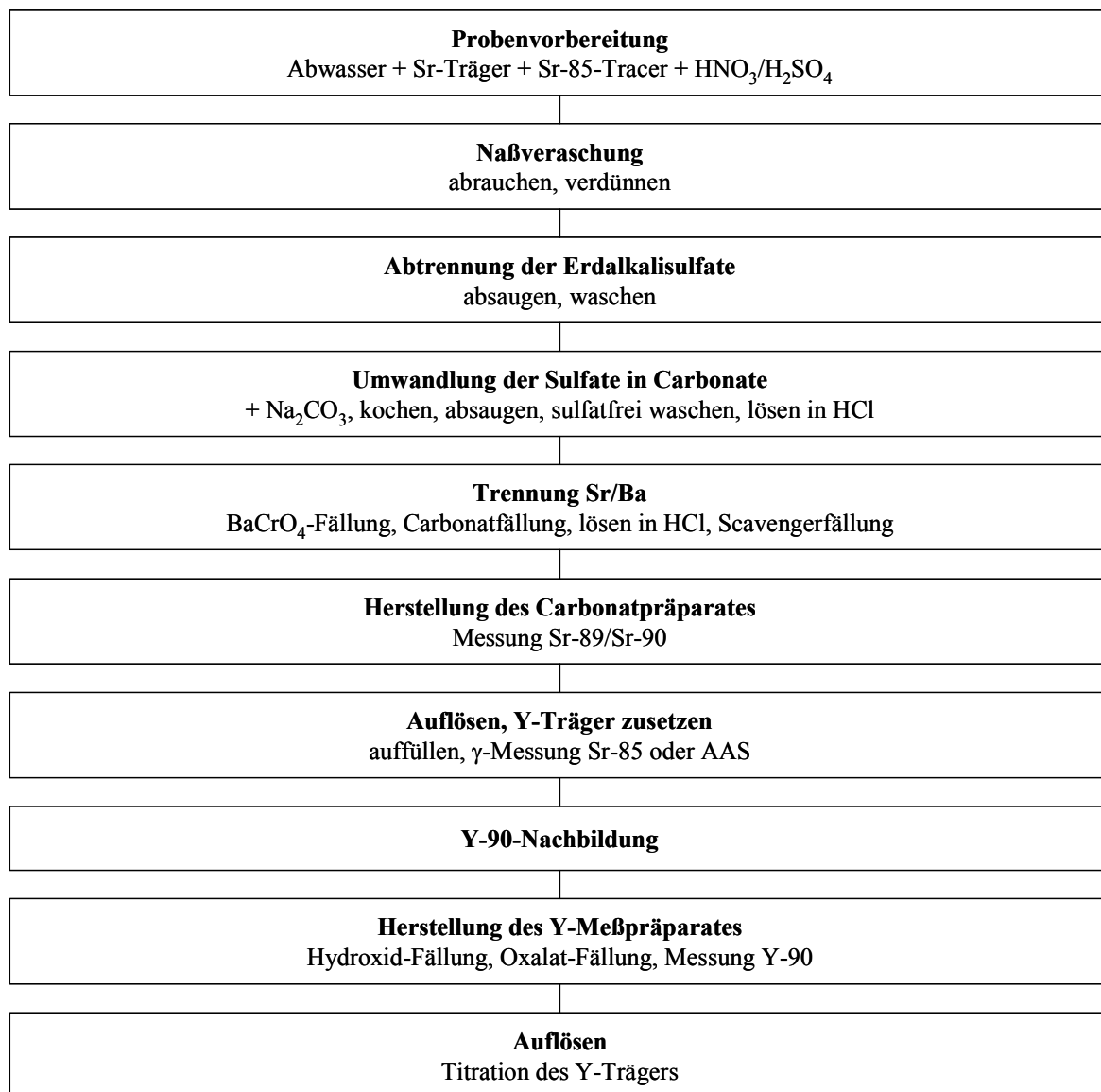


Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von Sr-89/Sr-90 im Abwasser

Strontiums vor Beginn des Trennungsgangs erforderlich. Die Ausbeute an Yttrium wird durch komplexometrische Titration ermittelt.

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 Zu der Wasserprobe (30 bis 1000 ml – je nach der zu erwartenden Radiostrontiumkonzentration) werden 10 ml Strontium-Trägerlösung und ca. 10 ml Sr-85-Tracerlösung (z. B. 10 ml, s. Abschnitt 7.1) zur Ausbeutebestimmung gegeben. Ist eine sehr geringe Radiostrontiumkonzentration zu erwarten, so werden zur Herabsetzung der Nachweisgrenze entsprechend geringere Mengen an Sr-85-Tracerlösung eingesetzt. Wird die Ausbeutebestimmung mittels Atomabsorptionsspektrometrie durchgeführt, entfällt der Zusatz von Sr-85-Tracerlösung.

3.2.2 Die Probe wird vorsichtig mit 20 ml Schwefelsäure (18 mol · l⁻¹) und 10 ml Salpetersäure (14 mol · l⁻¹) versetzt und auf dem Sandbad bis zum Erscheinen von Schwefel-

säure-Nebeln, bzw. bis der Rückstand rein weiß ist, erhitzt. Falls der flüssige Rückstand nicht farblos ist, werden weitere 1 bis 2 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugesetzt und erneut erhitzt, bis Schwefelsäure-Nebel auftreten. Dieser Schritt wird so oft wiederholt, bis die Lösung keine organischen Bestandteile mehr enthält.

3.3 Radiochemische Trennungen

3.3.1 Die schwefelsaure Lösung wird nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur vorsichtig mit etwa 100 ml dest. Wasser verdünnt, auf 80°C erwärmt und mindestens 30 Minuten lang gerührt. Der Sulfatniederschlag wird auf einer Nutsche abgesaugt, mit dest. Wasser gründlich gewaschen, bei 105°C ca. 1 Stunde getrocknet und gewogen (Erdalkalisulfate).

3.3.2 Der Sulfatniederschlag wird mit der 4-fachen Menge Natriumcarbonat vermischt und in einem 1-l-Becherglas mit 800 ml dest. Wasser unter Rühren bis nahezu Siedetemperatur erhitzt; das Rühren wird über Nacht mit aufgesetztem Uhrglas fortgesetzt. Der Niederschlag wird auf der Nutsche abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser sulfat- bzw. carbonatfrei ist und neutral reagiert. Filtrat und Waschwasser werden verworfen.

3.3.3 Der Carbonatniederschlag wird in möglichst wenig warmer Essigsäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und mit 2 ml Barium-Trägerlösung versetzt. Es wird mit Natriumhydroxid auf ca. pH 2, dann mit Natriumacetatlösung auf genau pH 4,5 eingestellt. Danach werden in der Siedehitze 0,8 ml Natriumchromatlösung zugesetzt, 5 Minuten lang gerührt, abgekühlt und über ein Weißbandfilter filtriert. Das Filtrat wird auf etwa 50 ml eingeeengt (pH-Wert überprüfen), nochmals mit 2 ml Barium-Trägerlösung versetzt und ohne weiteren Zusatz von Chromat nach 5-minütigem Rühren und Abkühlen in ein Zentrifugenglas (100 ml) filtriert.

3.3.4 Zum Filtrat werden ca. 10 ml Ammoniumcarbonatlösung und ca. 5 ml Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gegeben. Bei mindestens 4000 Umdrehungen pro Minute wird 10 Minuten lang zentrifugiert und die überstehende Lösung abgesaugt.

3.3.5 Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, in ein Becherglas überführt und mit 2 bis 3 Tropfen Wasserstoffperoxid ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) aufgeköcht (Reduktion des überschüssigen Chromats). Nach Zusatz von 1 ml Eisenchloridlösung ($10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$) und 2 g Ammoniumchlorid wird in der Siedehitze mit carbonatfreier Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) Eisenhydroxid ausgefällt. Das Glas wird mit einem Uhrglas abgedeckt. Ballt sich der Niederschlag zusammen, wird über ein Weißbandfilter filtriert und der Zeitpunkt (t_3) notiert.

3.3.6 Das Filtrat wird sofort in der Siedehitze mit gesättigter Ammoniumcarbonatlösung bis zur vollständigen Fällung der Erdalkalicarbonate versetzt. Nach kurzem Abkühlen und Absetzen der Carbonate wird über ein Blaubandfilter, welches vorher mit einem Aluminium-Meßschälchen gewogen worden ist, auf der Hahnschen Nutsche abgesaugt und der Niederschlag mit wenig destilliertem Wasser und Aceton gewaschen. Das Filter wird in das Aluminiumschälchen überführt, getrocknet und gewogen.

3.3.7 Die β -Zählrate des Präparates wird mittels einer Low-Level-Meßanordnung während einer Meßzeit von maximal 6000 s bestimmt und notiert. Die Messung sollte spätestens 2 Stunden nach der Eisenfällung beendet sein, damit die Verfälschung der Meßergebnisse durch nachgebildetes Y-90 vernachlässigt werden kann. Der Zeitpunkt des Beginns der Messung ist t_2 .

3.3.8 In ein graduiertes Becherglas werden 10 ml Yttrium-Trägerlösung gegeben. Das Carbonatpräparat wird (mit Filter) in dieses Becherglas überführt und unter vorsichtiger Zugabe von Salzsäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Die Lösung wird auf 50 ml aufgefüllt.

3.3.9 Die Sr-85-Aktivität dieser Lösung wird mittels einer γ -Meßanordnung im Energiebereich von 514 keV gemessen. Die chemische Ausbeute des Strontiums wird durch Vergleich mit 50 ml Sr-85-Tracerlösung bestimmt, die in der gleichen Meßgeometrie am gleichen Tag gemessen wird. Die Meßzeit sollte für die Probe z. B. 2400 s und für den Standard 1200 s betragen.

Anmerkung

Aus dem Verhältnis des o. g. Volumens von 50 ml zum eingesetzten Volumen von 10 ml Sr-85-Tracerlösung ergibt sich der Faktor $f=5$ in Gleichung 7 (s. Abschnitt 5.1 Rechenbeispiel).

3.3.10 Frühestens am nächsten Tag wird das nachgebildete Y-90 abgetrennt. Die Lösung wird in der Siedehitze mit carbonatfreier Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt, bis die Yttriumhydroxidabscheidung vollständig ist. Der Niederschlag wird über Schwarzbandfilter filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und in Salzsäure gelöst. Der Zeitpunkt der Filtration (t_4) wird notiert. Die Fällung wird wiederholt.

3.3.11 Die salzsaure Lösung des umgefällten Yttriumhydroxidniederschlags wird mit Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf einen Wert von pH 2 bis 3 eingestellt, erwärmt und mit 4 ml gesättigter Oxalsäurelösung versetzt. Das ausgefallene Yttriumoxalat wird über Blaubandfilter auf der Hahnschen Nutsche abgesaugt, mit wenig dest. Wasser und mit Aceton gewaschen und in einem Meßschälchen 5 Minuten lang bei 100°C getrocknet.

3.3.12 Die β -Zählrate des Yttriumpräparates wird mittels einer Low-Level-Meßanordnung bestimmt. Der Zeitpunkt des Beginns der Messung ist t_5 .

3.3.13 Zur Ausbeutebestimmung wird das Yttriumpräparat (mit Filter) nach der Messung in einem Erlenmeyerkolben in genau 20 ml EDTA-Lösung unter Zusatz von 10 ml Ammoniumchloridpuffer gelöst und gegen Eriochromschwarz T auf bleibenden Rotstich titriert. Der Gehalt der Yttrium-Trägerlösung wird ebenso bestimmt. Durch Titration der EDTA-Lösung (Titer = 1) mit der Magnesiumchloridlösung wird deren Titer bestimmt. Die chemische Ausbeute liegt erfahrungsgemäß bei etwa 95 %.

4 Messung der Aktivität

Die Messung der β -Aktivität, sowohl des Strontiumcarbonatpräparates (siehe Abschnitt 3.3.7) als auch des Yttriumoxalatpräparates (siehe Abschnitt 3.3.12) erfolgt in einer Low-Level-Meßanordnung mit Durchflußzählrohr. Die Messung der Sr-85-Aktivität zur Strontium-Ausbeutebestimmung (siehe Abschnitt 3.3.9) wird an einem gammaspektrometrischen Meßplatz durchgeführt.

4.1 Kalibrierung

Bei der Kalibrierung der Meßapparaturen treten folgende geräteabhängige Größen auf:

- φ_1 : Kalibrierfaktor für Sr-89
- φ_2 : Kalibrierfaktor für Sr-90

- φ_3 : Kalibrierfaktor für Y-90
 q : Zählratenverhältnis für die Gamma- und Betamessung von Sr-85

Von diesen vier Größen kann nur φ_3 unter den vorliegenden Bedingungen als konstant angesehen werden, da die chemische Ausbeute der Yttriumfällungen meist zwischen 95 und 98 % liegt, so daß die Schichtdicke der Yttriumoxalat-Präparate praktisch gleich bleibt und außerdem die harte β -Strahlung des Y-90 ($E_{\max} = 2,27$ MeV) bei der vorliegenden Schichtdicke kaum im Präparat absorbiert wird. Die anderen Größen sind von der Schichtdicke abhängig; die Kalibrierungsfaktoren φ_1 und φ_2 lassen sich in Abhängigkeit vom Präparatgewicht m zwischen $m = 30$ mg und $m = 250$ mg durch ein Polynom $\varphi_i = r_0 + r_1 \cdot m + r_2 \cdot m^2$ darstellen. Das Gleiche gilt für das Zählratenverhältnis q .

Die Kalibrierung beginnt mit der Bestimmung des Zählratenverhältnisses q für Sr-85. An einer Reihe von Strontiumcarbonat-Präparaten mit Massen zwischen 30 und 250 mg und einer nicht zu geringen Sr-85-Aktivität werden jeweils auf den zu Radiostrontiumbestimmungen zur Verfügung stehenden β -Meßplätzen Messungen durchgeführt, die Proben anschließend aufgelöst und auf den γ -Meßplätzen in der Meßgeometrie, die später zur Bestimmung der chemischen Strontium-Ausbeute verwendet wird, die γ -Impulsrate bestimmt. Für jede Kombination von γ - und β -Meßplatz wird q und die Funktion $q = q(m)$ berechnet.

Aus Standardlösungen von Sr-89 und Sr-90 werden unter Zusatz verschiedener Strontium-Trägermengen und einer gleichbleibenden Menge Sr-85-Aktivität Standardreihen mit SrCO_3 -Massenbelegungen zwischen 30 und 250 mg hergestellt. Dabei ist zu beachten, daß die Sr-90-Standards spätestens eine Stunde nach Abtrennung des Y-90 gemessen sein müssen, weil andernfalls die Aktivität des nachgebildeten Y-90 nicht vernachlässigt werden kann. Der genaue Radiostrontiumgehalt der Kalibrierungsproben ergibt sich aus dem Gehalt der eingesetzten Standardlösungen und der chemischen Strontium-Ausbeute, die durch γ -Messung des Sr-85 und Vergleich mit einem Sr-85-Standard erhalten wird. Dabei ist ein eventueller Sr-85-Gehalt der Sr-89-Lösung zu berücksichtigen. Die β -Zählrate des Präparates wird unter Verwendung von q für den Anteil des Sr-85 korrigiert. Aus den Meßreihen werden dann die Funktionen $\varphi_i = \varphi_i(m)$ berechnet.

Zur Bestimmung des Ausbeutefaktors φ_3 für Y-90 wird aus einer im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen und etwa 30 mg Yttrium-Träger pro Probe enthaltenden Sr-90-Standardlösung das Y-90, wie in der Arbeitsvorschrift angegeben, abgetrennt, gemessen und die chemische Ausbeute bestimmt. Der Kalibrierungsfaktor wird unter Berücksichtigung des Y-90-Zerfalls berechnet; es werden 3 bis 5 Parallelbestimmungen durchgeführt.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Berechnung der spezifischen Sr-89- und Sr-90-Aktivitäten wird wie folgt durchgeführt (Bedeutung der Symbole s. unten):

$$\eta_Y = \frac{V_{\text{EDTA}} - (V_{\text{Pr}} \cdot T)}{V_{\text{EDTA}} - (V_{\text{Tr}} \cdot T)} \quad (1)$$

$$R_i = R_{\text{bi}} - R_{0i} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (2)$$

$$A_{Y-90} = \frac{R_2 - \varphi_3}{\eta_Y} \quad (\text{Bq}) \quad (3)$$

$$t_{Y-90} = \frac{t_m}{2} + (t_5 - t_4) \quad (\text{s}) \quad (4)$$

$$A_{Y-90}(t_4) = A_{Y-90} \cdot \exp\{\lambda_{Y-90} \cdot t_{Y-90}\} \quad (\text{Bq}) \quad (5)$$

$$R_{Sr-90} = \frac{A_{Y-90}(t_4)}{\varphi_2[1 - \exp\{-\lambda_{Y-90} \cdot (t_4 - t_3)\}]} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (6)$$

$$\eta_{Sr} = \frac{f \cdot R_3}{R_4} \quad (7)$$

$$A_{Sr-90} = \frac{R_{Sr-90} \cdot \varphi_2}{\eta_{Sr}} \quad (\text{Bq}) \quad (8)$$

$$R_{Sr-89} = R_3 \cdot q \quad (\text{s}^{-1}) \quad (9)$$

$$R_{Sr-89} = R_1 - R_{Sr-90} - R_{Sr-85} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (10)$$

$$A_{Sr-89} = \frac{R_{Sr-89} \cdot \varphi_1}{\eta_{Sr}} \cdot \exp\{\lambda_{Sr-89} \cdot (t_2 - t_1)\} \quad (\text{Bq}) \quad (11)$$

$$c_{Sr-89} = \frac{A_{Sr-89}}{V} \quad (\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}) \quad (12a)$$

$$c_{Sr-90} = \frac{A_{Sr-90}}{V} \quad (\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}) \quad (12b)$$

Bedeutung der Symbole:

- N_i = Bruttoimpulszahl
- R_{bi} = Bruttoimpulsrate in s^{-1}
- R_{0i} = Nulleffektimpulsrate in s^{-1}
- R_i = Nettoimpulsraten in s^{-1}
- i = 1: β -Messung des SrCO_3 -Präparates
- i = 2: β -Messung des Yttriumoxalat-Präparates
- i = 3: γ -Messung des SrCO_3 -Präparates
- i = 4: γ -Messung des Sr-85-Präparates
- i = Sr-89: Sr-89-Anteil der Zählrate des Carbonatpräparates
- i = Sr-90: Sr-90-Anteil der Zählrate des Carbonatpräparates
- i = Sr-85: Sr-85-Anteil der Zählrate des Carbonatpräparates
- A_r = Aktivität in Bq
- r = Y-90: Y-90-Aktivität (z. Zeitpunkt der Mitte der Yttrium-Messung)
- r = Y-90(t_4): Y-90-Aktivität (z. Zeitpunkt der Abtrennung von Sr-90)
- r = Sr-90: Sr-90-Aktivität

r	= Sr-89: Sr-89-Aktivität
η_Y	= chemische Yttrium-Ausbeute Zahl ≤ 1
f	= Faktor für Volumenverhältnis; $f=5$ (s. Abschnitt 3.3.3.10)
η_{Sr}	= chemische Strontium-Ausbeute Zahl ≤ 1
i	= Kalibrierfaktoren in $Bq \cdot s$
i	= 1: für Sr-89
i	= 2: für Sr-90
i	= 3: für Y-90
q	= Zählratenverhältnis γ - und β -Messung Sr-85
V_{Pr}	= Verbrauch der Probe an $MgCl_2$ -Lösung in ml
V_{Tr}	= Verbrauch der Yttrium-Trägerlösung an $MgCl_2$ -Lösung in ml
V_{EDTA}	= Vorgelegtes Volumen der EDTA-Lösung
T	= Titer der $MgCl_2$ -Lösung
λ_r	= Zerfallskonstanten der Radionuklide r in s^{-1}
t_{Y-90}	= Abklingzeit Y-90 in s
t_m	= Meßzeit Y-90 in s
t_i	= Zeitpunkte
i	= 1: Probenahme, Bezugsdatum
i	= 2: Messung des $SrCO_3$ -Präparates
i	= 3: $Fe(OH)_3$ -Fällung
i	= 4: $Y(OH)_3$ -Fällung
i	= 5: Beginn der Messung des Yttrium-Präparates
V	= Volumen des eingesetzten Abwasserprobe in l
c_{Sr-89}	= Sr-89-Aktivitätskonzentration in $Bq \cdot l^{-1}$
c_{Sr-90}	= Sr-90-Aktivitätskonzentration in $Bq \cdot l^{-1}$

5.1 Rechenbeispiel

Bei der Berechnung der spezifischen Aktivitäten von Sr-89 und Sr-90 in einer Abwasserprobe wird beispielsweise folgendermaßen vorgegangen:

5.1.1 Chemische Ausbeute einer Yttriumoxalat-Fällung

Verbrauch der Magnesiumchloridlösung

$$\text{Präparat } V_{Pr} = 3,75 \text{ ml}$$

$$\text{Y-Träger } V_{Tr} = 3,10 \text{ ml}$$

$$\text{vorgelegte EDTA-Lösung } V_{EDTA} = 20,0 \text{ ml} \quad T = 1,00$$

$$\text{Gl. 1:} \quad \eta_Y = \frac{20,0 - 3,75 \cdot 1,00}{20,0 - 3,10 \cdot 1,00} = 0,962 = 96,2 \%$$

5.1.2 Y-90-Aktivität zum Zeitpunkt der Messung

$$t_m = 6,68 \cdot 10^4 \text{ s}$$

$$R_0 = 0,016 \text{ s}^{-1}$$

$$N_{Y-90} = 9095$$

$$R_2 = R_{Y-90} = \frac{N_{Y-90}}{t_m} - R_o = \left[\frac{9095}{6,68 \cdot 10^4} - 0,016 \right] s^{-1} = 0,120 s^{-1}$$

$$\varphi_3 = 2,997 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\text{Gl. 3:} \quad A_{Y-90} = \frac{0,120 \cdot 2,997}{0,962} \text{ Bq} = 0,374 \text{ Bq}$$

5.1.3 Y-90-Aktivität zum Zeitpunkt der Abtrennung vom Sr-90

$$t_5 - t_4 = 10680 \text{ s}$$

$$t_m = 6,68 \cdot 10^4 \text{ s}$$

$$\text{Gl. 4:} \quad t_{Y-90} = 44100 \text{ s}$$

$$\lambda_{Y-90} = 3,01 \cdot 10^{-6} s^{-1}$$

$$t_{Y-90} \cdot \lambda_{Y-90} = 0,133$$

$$\text{Gl. 5:} \quad A_{Y-90}(t_4) = 0,374 \cdot e^{0,133} \text{ Bq} = 0,427 \text{ Bq}$$

5.1.4 Sr-90-Anteil an der Carbonat-Impulsrate R_1

$$t_4 - t_3 = 4,34 \cdot 10^5 \text{ s}$$

$$\lambda_{Y-90} \cdot (t_4 - t_3) = 1,306$$

$$\varphi_2 = 6,32 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\text{Gl. 6:} \quad R_{Sr-90} = \frac{0,427}{6,32 \cdot (1 - \exp\{-1,306\})} s^{-1} = 0,0926 s^{-1}$$

5.1.5 Chemische Ausbeute der Strontiumcarbonat-Präparation

Meßzeit der γ -Impulsrate R_4 des Standards (St): 1200 s

Meßzeit der γ -Impulsrate R_3 des Präparates (Pr): 2400 s

Nulleffektzählrate R_o des NaI(Tl)-Detektors: 3,00 s^{-1}

$$R_4 = \frac{N_{Sr-85}(\text{St})}{t} - R_o = \left[\frac{14565}{1200} - 3,00 \right] s^{-1} = 9,138 s^{-1}$$

$$R_3 = \frac{N_{Sr-85}(\text{Pr})}{t} - R_o = \left[\frac{10855}{2400} - 3,00 \right] s^{-1} = 1,523 s^{-1}$$

$$\text{Gl. 7:} \quad \eta_{Sr} = \frac{5 \cdot R_3}{R_4} = 0,833 = 83,3 \%$$

5.1.6 Sr-90-Aktivität

$$\text{Gl. 8:} \quad A_{Sr-90} = \frac{0,0926 \cdot 6,32}{0,833} \text{ Bq} = 0,703 \text{ Bq}$$

5.1.7 Sr-85-Anteil an der Carbonat-Impulsrate R_1

$$q = 0,0196 \text{ (1,96 \%)}$$

$$R_3 = 1,523 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Gl. 9: } R_{\text{Sr-85}} = 0,030 \text{ s}^{-1}$$

5.1.8 Sr-89-Anteil an der Carbonat-Impulsrate R_1

Meßzeit des Carbonat-Präparates: 3600 s

Nulleffektzählrate des β -Meßplatzes: 0,0162 s^{-1}

$$R_1 = \frac{N_{\text{Sr}}}{t} - R_0 = \left[\frac{6202}{3600} - 0,0162 \right] \text{ s}^{-1} = 1,707 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Gl. 10: } R_{\text{Sr-89}} = (1,707 - 0,0926 - 0,030) \text{ s}^{-1} = 1,584 \text{ s}^{-1}$$

5.1.9 Sr-89-Aktivität bei der Probeentnahme

$$t_2 - t_1 = 4,20 \cdot 10^6 \text{ s}$$

$$\lambda_{\text{Sr-89}} = 1,59 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot (t_2 - t_1) = 0,508$$

$$\varphi_1 = 3,37 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\text{Gl. 11: } A_{\text{Sr-90}} = \frac{1,584 \cdot 3,37 \cdot \exp 0,508}{0,833} \text{ Bq} = 10,65 \text{ Bq}$$

5.1.10 Spezifische Aktivität für Sr-89 und Sr-90 am Tag der Probeentnahme

Probenvolumen: $V = 0,5 \text{ l}$

$$\text{Gl. 12a: } c_{\text{Sr-89}} = \frac{10,65}{0,5} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 21,3 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{Gl. 12b: } c_{\text{Sr-90}} = \frac{0,703}{0,5} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 1,4 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Anmerkung zum Rechengang

Im Hinblick auf die Programmierung des Rechenganges – insbesondere auch für die Berechnung von Standardabweichungen und Nachweisgrenzen – ist es zweckmäßig, den Ausdruck nach Gl. 10 in der Form

$$R_{\text{Sr-89}} = R_1 - \omega_1 \cdot R_2 - \omega_2 \cdot R_3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

zu bestimmen. Die Koeffizienten ω_1 und ω_2 enthalten Zählausbeuten, chemische Ausbeuten und Zerfallskorrekturen.

$$\omega_1 = \frac{\varphi_3 \cdot \exp \lambda_{\text{Y-90}} \cdot (t_5 - t_4 + t_m / 2)}{\eta_{\text{Y}} \cdot \varphi_2 \cdot [(1 - \exp \{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot (t_4 - t_3)\})]} \quad (13)$$

$$\omega_2 = q \quad (14)$$

Die Aktivitätskonzentrationen von Sr-89 und Sr-90 ergeben sich dann nach Gl. (15) und Gl. (16):

$$c_{\text{Sr-89}} = \frac{R_{\text{Sr-89}} \cdot \varphi_1}{\eta_{\text{Sr}} \cdot V \cdot \exp\{-\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot (t_2 - t_1)\}} \quad (\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}) \quad (15)$$

$$c_{\text{Sr-90}} = \frac{\omega_1 \cdot R_2 \cdot \varphi_2}{\eta_{\text{Sr}} \cdot V} \quad (\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}) \quad (16)$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Fehlerbetrachtung wird auf das Kapitel IV.5 der Meßanleitungen und das dort aufgeführte Rechenbeispiel (Abschnitt 5.6.3) verwiesen. Bei der Berechnung der Standardabweichungen werden die Fehler der Aufbau- und Abklingzeiten sowie der Probenmasse als klein gegenüber anderen Fehlern angenommen und vernachlässigt. Fehler der Bestimmung der chemischen Ausbeute müssen unter Umständen berücksichtigt werden.

Zusätzliche systematische Fehlerquellen können mitgefällte Radionuklide sein, die im Trennungsgang nicht abgetrennt wurden, beispielsweise Ba-140/La-140, Ce-141 und Ce-144 und Tochternuklide der natürlichen Ra-228- und Ra-226-Zerfallsreihen. Daneben kann bei Verwendung nicht carbonatfreien Ammoniaks bei der Yttrium-Fällung auch Sr-90 aus der Mutterlösung mit ausfallen und einen zu hohen Sr-90-Wert vortäuschen.

Anmerkungen

Besteht Verdacht auf systematische Fehler, so sollte die Messung des Yttriumoxalat-Präparates im Abstand von etwa 3 Tagen wiederholt werden (Zerfallskontrolle).

Eine wiederholte Yttrium-Abtrennung und erneute β -Messung des Yttriumoxalat-Präparates kann ebenfalls Hinweise auf evtl. Verunreinigungen liefern, ebenso wie γ -spektrometrische Messung des Präparates.

6 Nachweisgrenze des Verfahrens

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen und der Standardabweichungen wird auf die Ausführungen im Kapitel IV.5 der Meßanleitungen und das Beispiel in Abschnitt 6.3 verwiesen. Mit den in Abschnitt 5.1 dieser Vorschrift gegebenen Werten werden folgende Nachweisgrenzen der Aktivitätskonzentrationen erreicht:

$$g_{\text{Sr-89}} = 0,4 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$g_{\text{Sr-90}} = 0,04 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Es sollten nach Möglichkeit analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- Aceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
- Ammoniumchlorid-Puffer, $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$: pH-Wert 10
- Ammoniaklösung: $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, carbonatfrei, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [+ca. 1 g $\text{Ba}(\text{OH})_2$]; $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Ammoniumcarbonatlösung, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: gesättigte Lösung von Ammoniumcarbaminat (Raumtemperatur)
- Ammoniumchlorid, NH_4Cl
- Bariumchlorid (Trägerlösung): $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{Ba}^{2+}$ ($17,78 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Eisenchlorid: $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ ($48,4 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); $100 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ ($484 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Eriochromschwarz T: 2 %ige Lösung in Ethanol absolut
- Essigsäure, CH_3COOH : $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Dinatriumsalz: $0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($7,4448 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Titriplex III)
- Ethanol, 95 %
- Magnesiumchlorid: $0,02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($4,0662 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Natriumacetat: $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($402,2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Natriumcarbonat, Na_2CO_3
- Natriumchromat: $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($161,97 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{Na}_2\text{CrO}_4$)
- Natriumhydroxid: $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($80,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{NaOH}$)
- Natriumcarbonat, Na_2CO_3 : gesättigte Lösung (Raumtemperatur); 1 %ige Lösung
- Salpetersäure: $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{HNO}_3$ (konz.)
- Salzsäure, HCl : $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $12 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : $18 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (konz.); 1 %ige Lösung
- Strontiumnitrat (Trägerlösung): $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{Sr}^{2+}$ [$24,15 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$]
- Wasserstoffperoxid, H_2O_2 : $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Yttriumchlorid (Trägerlösung): $3 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{Y}^{3+}$ ($10,03 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Sr-85-Lösung (ca. $1 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$ und $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1} \text{Sr}^{2+}$ -Träger)

7.2 Geräte

- Low-Level-Gasdurchflußzählrohr mit Antikoinzidenz-Einkanal-Auswerteeinheit
- Gammaskpektrometrie-Meßplatz
- Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

Literatur

- (1) A. Montag: Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 in Lebensmitteln durch Erdalkalisulfattrennung. Zeitschr. f. Lebensm.-Unters. und -Forsch. 127 (1965), 121 ff.
- (2) K. Aurand u. a.: Radiochemische Methoden zur Bestimmung von Radionukliden: Sr-89 und Sr-90. Schriftenreihe des Bundesministers für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, 10 (1959)
- (3) H.L. Krieger and S. Gold: Procedures for Radiochemical Analysis of Nuclear Reactor Aqueous Solutions. Environmental Monitoring Series EPA-R4-73-014, (1973), 108ff.
- (4) J.H. Harley: EML Procedures Manual HASL 300. Environmental Measurements Laboratory of U. S. Department of Energy, E-Sr-01 bis E-Sr-05

- (5) G.H. Kramer and J.M. Davies: Isolation of Sr-90, Y-90, Pm-147 and Ce-144 from wet asched Urine by Ca-oxalate-Coprecipitation and Sequential Solvent Extraction. *Anal. Chem.* *54* (1982), 1428