

Verfahren zur Bestimmung von Polonium-210 im Trinkwasser

H-Po-210-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 November 1998

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

9 Verfahren zur Bestimmung von Polonium-210 im Trinkwasser

1 Anwendbarkeit

1.2 Anwendungsbereich

Die vorliegende Analysenvorschrift ist auf Grund- und Trinkwässer beliebiger Herkunft und Zusammensetzung anwendbar. Sinngemäß läßt sich das Verfahren – gegebenenfalls nach Anreicherung durch Eindampfen größerer Volumina – auf andere Wässer, wie z. B. Oberflächenwässer sowie auf Sickerwässer von Halden und Grubenwässer, übertragen.

2 Probeentnahme

Nähere Angaben zur Probenauswahl und zur Probeentnahme sind der Vorschrift H- γ -SPEKT-TWASS-01 dieser Meßanleitungen zu entnehmen. Benötigt wird in der Regel ein Probenvolumen von 0,2 bis 2 l. Zur Stabilisierung werden die Wasserproben mit etwa 1 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) je Liter angesäuert.

Wegen der relativ kurzen Halbwertszeit des Po-210 von 138 Tagen sind längere Lagerzeiten der Proben zu vermeiden. Hierbei ist auch zu berücksichtigen, daß Po-210 durch den Zerfall von eventuell in der Probe enthaltenem Pb-210 nachgebildet wird und das Meßergebnis entsprechend korrigiert werden muß.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Prinzip der Methode ist in Abb. 1 dargestellt. Nach der Trägerung mit Wismutionen und Zugabe von Po-208 als Tracer wird die Probe mit Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) stark angesäuert und gegebenenfalls eingengt. Das Polonium wird mittels Thioacetamid zusammen mit Wismut als Sulfid ausgefällt. Dieser Schritt wird zur Reinigung wiederholt. Zur Herstellung eines Meßpräparates wird das Polonium unter Ausnutzung seines edelmetallischen Charakters (stark positives Potential in der elektrochemischen Spannungsreihe) redoxchemisch (stromlos) auf einem Silberblech abgeschieden. Die Messung des Po-210 erfolgt α -spektrometrisch, die Bestimmung der chemischen Ausbeute durch α -spektrometrische Messung des Po-208-Tracers.

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 1 bis 2 l der angesäuerten Wasserprobe (siehe Verfahren H- γ -SPEKT-TWASS-01) werden mit 20 mg Wismut-Träger, etwa 1 Bq Po-208-Tracer sowie 5 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und auf dem Sandbad auf etwa 150 ml eingengt.

3.2.2 Enthält die Probe organisches Material, wird sie in eine Platinschale geeigneter Größe (breite Form) überführt und nach Zugabe von 50 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und



Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von Po-210 im Trinkwasser

20 ml Flußsäure ($21 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf dem Wasserbad bei mäßiger Wärme im Flußsäure-Abzug bis beinahe zur Trockne abgeraucht. Dieser Schritt wird ggf. mehrfach wiederholt.

Anmerkung

Weil Polonium bei höheren Temperaturen flüchtig ist, dürfen die Proben nicht auf Temperaturen oberhalb $150 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt werden. Es darf daher keinesfalls vollständig bis zur Trockne abgeraucht werden.

3.2.3 Der Rückstand wird mit 10 ml Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und erneut bis beinahe zur Trockne abgeraucht. Dieser Schritt wird ggf. ebenfalls mehrfach wiederholt. Der Rückstand wird mit 20 ml Salzsäure ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt und unter Umrühren erwärmt.

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Die nach 3.2 erhaltene Lösung bzw. Suspension wird durch ein Blaubandfilter in ein 400-ml-Becherglas filtriert. Der Rückstand auf dem Filter wird mit heißer Salzsäure ($0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gründlich gewaschen und anschließend verworfen. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt.

3.3.2 Mit dest. Wasser wird die Lösung auf ein Volumen von etwa 200 ml aufgefüllt, mit Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird ein pH-Wert von 1 bis 1,5 eingestellt und auf dem Sandbad bis nahe zum Sieden erwärmt. Die klare Lösung wird in der Siedehitze unter dem Abzug mit 1 g Thioacetamid versetzt. Anschließend läßt man die Probe mindestens 1 Stunde (besser über Nacht) mit einem Uhrglas bedeckt bei mäßiger Wärme (ca. $40 \text{ }^\circ\text{C}$) auf dem Sandbad stehen, bis sich der Wismut-Poloniumsulfid-Niederschlag zusammengeballt hat. Danach wird eine Spatelspitze Thioacetamid zugefügt und erneut eine Stunde erwärmt. Anschließend wird der Niederschlag bei maximal $40 \text{ }^\circ\text{C}$ mittels eines Schnelllauftrichters

auf einem Weißbandfilter gesammelt und mit heißem dest. Wasser gewaschen; das Filtrat wird verworfen. Der Niederschlag auf dem Filter wird mit wenig heißer Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und die Lösung in einem 250-ml-Becherglas aufgefangen. Es wird mit heißem dest. Wasser nachgewaschen. Waschwasser und Filtrat werden vereinigt, das Filter mit eventuell vorhandenen Spuren eines Rückstands wird verworfen.

3.3.3 Mit dest. Wasser wird die Lösung erneut auf ein Volumen von etwa 200 ml aufgefüllt, mit Ammoniak ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird ein pH-Wert von 1 bis 1,5 eingestellt. Die Lösung wird auf dem Sandbad bis nahe zum Sieden erwärmt. Die Wismutsulfidfällung wird wie in Abschnitt 3.3.2 beschrieben wiederholt. Der Niederschlag auf dem Filter wird mit wenig heißer Salzsäure ($8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst. Es wird mit möglichst wenig heißem dest. Wasser gewaschen. Waschwasser und Filtrat werden vereinigt.

3.3.4 Die Lösung wird erforderlichenfalls eingeeengt und quantitativ in eine Elektrolysezelle (siehe Verfahren H- α -SPEKT-AWASS-01, Abschnitt 7.2) überführt. Der pH-Wert sollte bei etwa 1 liegen (Kontrolle mit pH-Meßstäbchen). Auf das Edelstahlplättchen wird eine Silberfolie gleichen Durchmessers gelegt und mit eingespannt. Anschließend wird das Polonium (stromlos) redoxchemisch unter vierstündiger Luftleitung über eine Kapillare (vornehmlich zur Konvektion der Lösungen) abgeschieden. Bei diesem Verfahren wird praktisch 100%ige Abscheidung erreicht.

Anmerkung

Alternativ kann das Polonium auch durch Elektrolyse auf Edelstahlplättchen oder (besser) Nickelplättchen kathodisch abgeschieden werden.

Die Zelle wird demontiert. Die Silberfolie wird zunächst mit destilliertem Wasser, anschließend mit Aceton gespült und getrocknet. Zelle, Dichtung und Bodenplatte werden mit dest. Wasser gereinigt, das Zellenoberteil wird in RBS-Lösung aufbewahrt.

4 Messung der Aktivität

Die Messung der Polonium-Isotope erfolgt mittels eines Meßplatzes für α -Spektrometrie. Als solcher dient beispielsweise ein im Vakuum (ca. 10^2 Pa Restdruck) betriebener Oberflächen-Sperrschichtzähler bei ca. 100 V in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator und einer Datenausgabeeinheit.

Zu grundlegenden Ausführungen zur α -Spektrometrie wird auf das Kapitel IV.2 dieser Meßanleitungen verwiesen.

Po-210 zerfällt mit einer α -Energie von 5304 keV mit einer Emissionswahrscheinlichkeit von 100 % und einer Halbwertszeit von 138,4 Tagen zu stabilem Pb-206.

Als Tracer zur Bestimmung der chemischen Ausbeute wird Po-208 verwendet, ein α -Strahler mit einer α -Energie von 5115 keV, 100 % Emissionswahrscheinlichkeit und einer Halbwertszeit von 2,9 Jahren. Die Ausbeute ergibt sich als Verhältnis der Nettozählrate des Po-208-Peaks im Probenpräparat zur Nettozählrate für Po-208 eines entsprechenden Vergleichspräparates, das mit der gleichen Menge der Tracerlösung und damit mit gleicher Po-208-Aktivität unter identischen Abscheidungsbedingungen hergestellt wird.

4.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Meßanordnung erfolgt z. B. mit Hilfe von U-233- und Am-241-Präparaten bekannter Aktivität und vernachlässigbar kleiner Schichtdicke (siehe Abschnitt 7.2). Der Kalibrierfaktor ist innerhalb des Energiebereichs von ca. 3 bis 7 MeV nahezu konstant.

Zur Überprüfung der Energiekalibrierung werden feste Präparate verwendet, die mehrere α -Strahler enthalten (z. B. U-233, Pu-239, Am-241, Cm-244, Cf-250 und Cf-252).

Anmerkungen

Bei der Kalibrierung des Meßplatzes muß sichergestellt sein, daß die Kalibrierpräparate den gleichen Durchmesser besitzen wie die Meßpräparate. Ansonsten sind rechnerische Korrekturen für die Abhängigkeit der Zähl ausbeute von der Meßgeometrie erforderlich. Weitere Anmerkungen finden sich im Kapitel IV.2 dieser Meßanleitungen.

4.2 Messung der Probe

Die Messung der Probe erfolgt in der gleichen geometrischen Anordnung, in der auch die Messung des Kalibrierpräparates erfolgte. Typische Meßzeiten sind 10 und mehr Stunden.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

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

$$c = \frac{\varphi_A}{V \cdot \eta \cdot p_\alpha} \cdot (R_b - R_o) \cdot \exp\left(\ln 2 \frac{t_A}{t_r}\right) \quad (1)$$

Der relative Fehler der Aktivitätskonzentration läßt sich gemäß der in Kapitel IV.5 angegebenen Gleichung 2.7 für die Standardabweichung $s(R_n)$ der Nettozählrate folgendermaßen berechnen:

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

Darin bedeuten:

- c = Po-210-Konzentration in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$
- φ_A = Kalibrierfaktor in $\text{Bq} \cdot \text{s}$
- $s(\varphi)$ = Standardabweichung des Kalibrierfaktors
- V = Volumen der Probe in l
- η = chemische Ausbeute; Zahl < 1
- $s(\eta)$ = Standardabweichung der chemischen Ausbeute
- R_b = Bruttozählrate bei E_α in s^{-1}
- R_o = Mittlere Nulleffektzählrate im Bereich der Linienfußbreite bei E_α in s^{-1}
- t_A = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messung in s
- t_r = Halbwertszeit des Po-210 in s
- p_α = Emissionswahrscheinlichkeit der α -Strahlung von Po-210 ($p_\alpha = 1$)

t_m = Meßzeit der Probe in s
 t_o = Meßzeit des Nulleffekts in s

Anmerkung

Bei der Berechnung der Aktivitätskonzentration des Po-210 nach Gleichung (1) ist zu berücksichtigen, daß Po-210 durch den Zerfall von eventuell in der Probe enthaltenem Pb-210 nachgebildet wird. Ist die Konzentration an Pb-210 c_{Pb-210} bekannt und gegenüber der von Po-210 nicht vernachlässigbar klein, so ist die berechnete Po-210-Konzentration um den Wert des nachgebildeten Anteils

$$c_{Po-210} = c_{Pb-210} \cdot \left[1 - \exp\left(-\ln 2 \cdot \frac{t_A}{t_r}\right) \right] \quad (3)$$

zu vermindern. Voraussetzung hierbei ist, daß sich Pb-210 und Bi-210 zum Zeitpunkt der Probeentnahme im radioaktiven Gleichgewicht befinden (vgl. Verfahren H-Pb-210-AWASS-01).

5.1 Rechenbeispiel

Bei der Bestimmung des Poloniumgehaltes einer Grubenwasserprobe liegen folgende Daten vor:

φ_A = 16,4 Bq · s
 η = 0,731 (73,1 %)
 V = 0,5 l
 R_o = $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ im Bereich der Po-210-Linie
 R_b = $4,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ im Bereich der Po-210-Linie
 t_A = $1,037 \cdot 10^6 \text{ s}$ (12 Tage)
 t_r = $1,196 \cdot 10^7 \text{ s}$ (138,4 Tage)

Damit ergibt sich nach Gleichung (1) folgender Wert der spezifischen Aktivität:

$$c = 0,20 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Mit den genannten Werten für R_o und R_b , einer Meßzeit des Nulleffektes und der Probe von jeweils 60000 s sowie mit

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

ergibt sich:

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{0,0039 + 0,05^2 + 0,1^2} = 0,13 \quad (4)$$

Das Ergebnis der Aktivitätsmessung lautet somit:

$$c = (0,20 \pm 0,03) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Die Hauptbeiträge zur Gesamtunsicherheit der Aktivitätskonzentration c liefern neben dem statistischen Zählfehler der Fehler bei der Zählausbeutebestimmung (Kalibrierfehler) und der Fehler bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute, während der Fehler des Probenvolumens demgegenüber zu vernachlässigen ist. Der relative Fehler der chemischen Ausbeute schwankt je nach der tatsächlich erzielten Ausbeute zwischen 5 und 10 %.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Abschätzung von Nachweisgrenzen wird auf das Kapitel IV.5, Abschnitte 2.1, 2.3 und 4.8, dieser Meßanleitungen verwiesen. Der Ansatz zur Bestimmung der Nachweisgrenze besteht darin, daß man die Auswertung einer α -Linie mit der Linienfußbreite b als integrale Messung mit einem Einkanalanalysator auffaßt.

In der Praxis ist die Nulleffektzählrate R_0 an Blindproben zu bestimmen, die unter den gleichen Bedingungen hergestellt werden wie die zu untersuchenden Proben. Die dabei registrierten Untergrundzählraten können höher als die einer Leerprobe, z. B. eines unbehandelten Silberplättchens, sein.

Die Größenordnung der erreichbaren Nachweisgrenzen wird im folgenden Beispiel abgeschätzt. Durch Langzeitmessungen wurden an der Stelle der Linie des Po-210 die folgenden mittleren Nulleffektzählraten für die benutzte Meßanordnung ermittelt:

Isotop	E_α (MeV)	Linienfußbreite b (Kanäle)	R_0 in s^{-1} im Bereich b	R_0 in s^{-1} pro Kanal
Po-210	5,304	18	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
Po-208	5,115	18	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$

Nach Gleichung 2.4 im Abschnitt 2.1.2 des Kapitels IV.5 ergeben sich bei Meßzeiten t_m (Probe) und t_o (Nulleffekt) von jeweils 60000 s (16,7 h), einem Kalibrierfaktor $\phi_A = 16,4 \text{ Bq} \cdot \text{s}$ und einem Wert für $k_{1-\alpha} + k_{1-\beta} = 4,645$ als Nachweisgrenze G der Aktivität für Po-210 3,3 mBq.

Die Nachweisgrenze g der Aktivitätskonzentration erhält man nach Gleichung (5):

$$g = \frac{G}{V \cdot \eta} \cdot \exp\left(\ln 2 \frac{t_A}{t_r}\right) \quad (5)$$

Bei einem eingesetzten Volumen von $V = 0,5 \text{ l}$ und einer radiochemischen Ausbeute von $\eta = 0,74$ (74 %) erhält man als Nachweisgrenze etwa $10 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$.

7 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Nach Möglichkeit sind analysenreine Chemikalien zu verwenden.

- Aceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
- Ammoniaklösung, NH_3 ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Wismut-Trägerlösung (10 g Bi^{3+} pro $\text{l} = 23,21 \text{ g Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pro l)
- Flußsäure, HF : $21 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Po-208-Standardlösung (ca. $1 \text{ Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$)
(z. B. Amersham-Buchler, Braunschweig)
- RBS-50- oder Mucasol-Konzentrat (Reinigungsmittel)
- Salpetersäure, HNO_3 ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Salzsäure, HCl ($0,5$; $8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
- Thioacetamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$

7.2 Geräte

Silberfolie, Ag (Dicke 0,1 mm)

Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, austenitisch, $\text{Ø} = 25 \text{ mm}$, Dicke 0,3 mm)

Elektrolysezelle: siehe Verfahren H- α -SPEKT-AWASS-01 dieser Meßanleitungen

Meßplatz für α -Spektrometrie, bestehend aus:

- Oberflächensperrschichtzähler (z. B. 400 mm^2 aktive Fläche, $100 \mu\text{m}$ Tiefe der Verarmungszone, 25 keV Auflösung)
- Vakuumkammer
- Vakuumpumpe
- Spannungsversorgung
- Verstärker
- Analog-Digital-Konverter (ADC)
- Vielkanal-Impulshöhenanalysator
- Datenausgabegerät
- pH-Meßgerät

Platinschalen

U-233- und Am-241-Standardpräparate (z. B. Commissariat a l'Energie Atomique, Laboratoire de Metrologie des Rayonnements Ionisants)

Übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

7.2.1 Vorbereitung der Elektrolysezelle:

Die Elektrolysezelle und die Silberfolie werden in RBS-50-Lösung (ca. 10 %) aufbewahrt. Vor der Elektrolyse ist die Zelle in der RBS-50-Lösung etwa 10 Minuten zu erwärmen und danach mit dest. Wasser gründlich zu spülen. Die Silberfolie ist nach der RBS-50-Behandlung mit dest. Wasser gründlich zu spülen.

Literatur

- (1) Harley, J. H.: EML Procedures Manual HASL 300, Environmental Measurements Laboratory of U.S. Department of Energy, E-Po-01 bis E-Po-02, 1983 und 1990
- (2) Bojanowski, R.: Polonium-210 content in sea water and its accumulation in southern Baltic plankton. *Marine Biology* 97, No. 2, S. 301–307, 1988
- (3) El-Daoushy, R, Garcia-Tenorio, R.: Speciation of Pb-210/Po-210 in aquatic systems and their deposits. *The Science of the Total Environment* 69, S. 191–209, 1988
- (4) Gouvea, R. C., et al.: Accumulation of Po-210 by benthic algae. *Environmental Technology Letters* 9, No.8, S. 891–897, 1988
- (5) Harada, K., et.al.: Polonium in Florida groundwater and its possible relationship to the sulfur cycle and bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, No. 1, S. 143–150, 1989
- (6) 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, S. 933–949, 1989
- (7) Santos, E. L., et al.: Accumulation of Po-210 in Foodstuffs Cultivated in Farms Around the Brazilian Mining and Milling Facilities an Pocos de Caldas Plateau. *Journal of Environmental Radioactivity* 11, No. 2, S. 141–150, 1990
- (8) Anand, S. J. S., Rangarajan, C.: Studies an the Activity Ratios of Polonium-210 to Lead-210 and their Dry Deposition Velocities at Bombay in India. *Journal of Environmental Radioactivity* 11, No. 3, S. 235–250, 1990
- (9) El-Daoushy, R, Garcia-Tenorio, R.: Lead 210/Polonium 210 speciation of aquatic deposits: refinement and utility. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 138, No. 1, S. 5–15, 1990
- (10) Godoy, J. M.: Entwicklung einer Analysenmethode für die Bestimmung von U-238, U-234, Th-230, Th-228, Ra-228, Ra-226, Pb-210 und Po-210 und ihre Anwendung auf Umweltproben. *Forschungszentrum Karlsruhe KfK-Bericht* 3502, S. 281–282, 1983
- (11) Cross, E, McBeth, G. W. and Rimmington, H. E: Rapid identification and radioassay of picocurie quantities of the a-emitting series. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 125, Heft 3, S. 425–427, 1975
- (12) Rosner, G., Bunzl, K., Hötzl, H., Winkler, R.: Low level measurements of natural radionuclides in soll samples around a coal-fired power plant. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 223, S. 585–589, 1984
- (13) Hallstadius, L.: A method for the electrodeposition of Actinides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 223, S. 266–267, 1984