

Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Oberflächenwasser

C- α -GESAMT-OWASS-01

Bearbeiter:
H. Mundschenk

Leitstelle für Oberflächenwasser, Schwebstoff
und Sediment in Binnengewässern

ISSN 1865-8725

Version Dezember 1994

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

10 Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Oberflächenwasser

1 Anwendbarkeit

Die im quatischen Bereich auftretenden α -Strahler sind sowohl natürlichen wie anthropogenen Ursprungs (1 bis 3). Mit einer Gesamt-Alpha-Bestimmung kann eine Bestimmung des Gesamtgehaltes von α -Strahlern in Oberflächenwasser bei vergleichsweise geringem Aufwand vorgenommen werden. Diese Bestimmung eignet sich als Monitoring zur Erfassung langfristiger Belastungen sowie zum Nachweis erhöhter Freisetzen. Hinweise über die Zusammensetzung des in einer Probe vorliegenden Nuklidgemisches können einer solchen Messung nicht entnommen werden. Bei erhöhter Aktivitätskonzentration und Überschreiten vorgegebener Grenzwerte sind daher alphaspektrometrische Einzelnuklidmessungen durchzuführen. Bei den in der Meßpraxis üblichen Bedingungen können Gehalte von $0,01 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ noch bestimmt werden (4 bis 9).

2 Probeentnahme

Die Probeentnahme ist unter Verfahren C- γ -SPEKT-OWASS-01 beschrieben.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration wird die Wasserprobe unter Zusatz von Schwefelsäure auf dem Sandbad abgeraucht und der Rückstand bei 450°C geglüht. Hieraus wird ein Präparat von definierter Dicke hergestellt, das im α -Plateau eines Proportionalzählers gemessen wird.

3.2 Probenvorbereitung

Die Wasserprobe wird wie folgt aufgearbeitet:

3.2.1 1 bis 2 Liter einer unfiltrierten Wasserprobe werden nach Zusatz von 5 bis 10 ml Schwefelsäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) in einer Porzellanschale eingedampft und anschließend im Sandbad im Abzug abgeraucht. Um ausreichende Salzurückstände zu erhalten, muß bei salzarmen Wässern das Volumen der einzudampfenden Probe u. U. erhöht oder aber eine definierte Menge an Calcium zugegeben werden.

3.2.2 Der verbleibende Rückstand wird 1 Stunde bei 450°C in einem Muffelofen geglüht.

3.2.3 Der Glührückstand wird gewogen (m_G) und anschließend in einem Achatmörser zerkleinert.

3.3 Herstellung des Meßpräparates

90 bzw. 1000 mg (m_u) des fein pulverisierten Glührückstandes werden auf einer 60 bzw. 200 mm-Meßschale mit wenig dest. Wasser aufgeschlämmt, mit einem Pistill gleichmäßig verteilt und schließlich an der Luft über Nacht getrocknet. Die Flächenbelegung des Meßpräparates beträgt jeweils $3,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2}$. Zur Erzielung einer möglichst guten Haftung sollten die verwendeten Meßschalen zuvor mit feinem Schmirgelpapier leicht angeraut werden.

4 Messung der Aktivität

4.1 Hinweise zur Meßanordnung

Das Meßpräparat wird in einer Low-Level-Meßanordnung mit Proportionalzähler gemessen. Eine ausreichende Abschirmung mit strahlungsarmem Material (5 bis 10 cm Blei) ist vorzusehen, um einen möglichst niedrigen Nulleffekt zu erzielen. Für 200-mm-Meßschalen sind Werte von $R_o = 0,005$ bis $0,02 \text{ s}^{-2}$ und für 60-mm-Meßschalen von $R_o = 0,0005$ bis $0,004 \text{ s}^{-1}$ typisch.

Die Messungen werden im α -Plateau eines Proportionalzählers stets bei der gleichen Einstellung der Hochspannung $U_{AP,\alpha}$ (Arbeitspunkt) vorgenommen, bei der auch die Kalibriermessungen durchgeführt wurden (Abb. 1).

Bei Verwendung eines Proportionalzählers ist die Messung ohne Zählrohrfenster dem Betrieb mit Zählrohrfenster vorzuziehen, da im ersteren Falle deutlich höhere Zählausbeuten resultieren (Abb.2). Hierbei ist jedoch besonders darauf zu achten, daß das

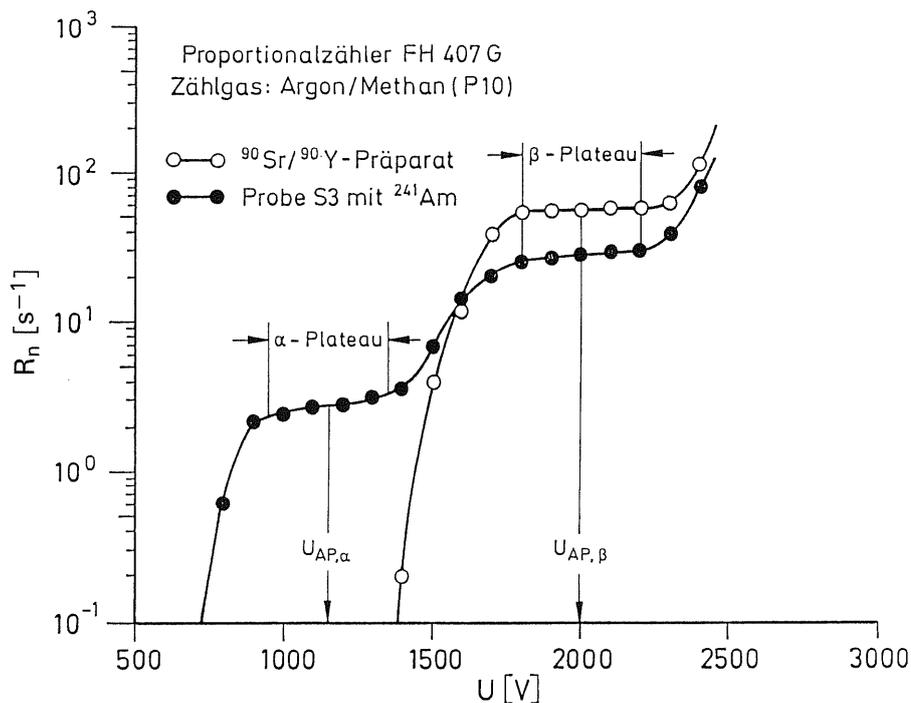


Abb. 1: Zählrohrcharakteristik eines Proportionalzählers mit α - und β -Plateau mit den entsprechenden Arbeitsspannungen $U_{AP,\alpha}$ und $U_{AP,\beta}$, aufgenommen mit einem Am-241- bzw. Sr-90/Y-90-Standardpräparat.

Zählrohr vor der eigentlichen Messung stets ausreichend mit Zählgas vorgespült sein muß (typische Vorspülzeit: Je nach Detektor 30 bis 60 Minuten).

Die Meßzeiten t_m betragen üblicherweise 6000 s. Die Nulleffektzählrate R_o ist ständig zu kontrollieren, um etwaige Kontaminationen oder sonstige Störungen während des Betriebes erkennen zu können. Desgleichen ist die Zählhausbeute ϵ in zeitlichen Abständen mit Präparaten bekannter Aktivität zu überprüfen.

Die Empfindlichkeit einer Meßanordnung kann zum Zwecke des Vergleiches durch sog. Gütekenngößen, wie der Figure-of-Merit (FOM), gekennzeichnet werden. Für vorgegebene Meßbedingungen (Zählhausbeute ϵ ; Masse des Präparates m_u ; Masse des Glührückstandes m_G ; Nulleffektzählrate R_o) kann die Gütekenngöße FOM einer Zählordnung wie folgt angegeben werden:

$$\text{FOM} = \frac{\epsilon^2 \cdot \left(\frac{m_u}{m_G} \cdot V \right)^2}{R_o} \quad \text{l}^2 \cdot \text{s} \quad (1)$$

Hieraus geht hervor, daß die Güte einer Messung effizienter durch eine Erhöhung der Zählhausbeute ϵ bzw. des Probenvolumens V verbessert werden kann, als durch eine Reduktion des Nulleffektes R_o . Die FOM-Werte von sorgfältig abgeschirmten und justierten Low-Level-Meßplätzen liegen bei Verwendung von 200 mm-Meßschalen bei 5 bis $20 \text{l}^2 \cdot \text{s}$.

4.2 Kalibrierung der Meßanordnung

Bei der Untersuchung von Proben unbekannter Herkunft ist eine Kalibrierung der Meßanordnung stets mit Am-241 vorzunehmen. Die Energie der α -Strahlung dieses Nuklids ($E_\alpha = 5,486$ und $5,443$ MeV) liegt im mittleren Energiebereich häufig auftretender α -Strahler. Hierdurch wird eine Unter- bzw. Überschätzung bei der Messung von energieärmeren bzw. energiereicheren α -Strahlern weitgehend vermieden. Eine Kalibrierung mit U_{nat} ist nur dann vertretbar, wenn die Aktivitätskonzentration $c_{G\alpha}$ der zu untersuchenden Proben überwiegend auf Uran zurückgeht. Die niedrigere Energie der α -Strahlung der natürlichen Uranisotope (U-234: 4,775 und 4,722 MeV; U-238: 4,198 und 4,151 MeV; U-235: 4,398, 4,366 u. a. MeV) bedingt, daß stark herabgesetzte Zählhausbeuten ϵ erhalten werden, so daß bei der Messung von α -Strahlern mittlerer oder höherer Energie die Gehalte entsprechend überschätzt werden (siehe Verfahren C- α -GESAMT-SEDIM-01). Hinzu kommt, daß im Handel erhältliches Uran bisweilen aus Urananreicherungsanlagen stammt und eine nicht näher bekannte Isotopenzusammensetzung aufweist.

Zur Minimierung von Matrixeffekten ist die Kalibrierung stets mit dem (nahezu) gleichen Material durchzuführen, das auch bei den zu untersuchenden Proben anfällt. Zur Reduzierung des Einflusses der Energieabhängigkeit der α -Zählhausbeute ist zudem eine möglichst geringe Schichtdicke der Meßpräparate ($3,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-1}$) zu wählen (4, 5, 8).

Die Kalibrierung ist wie folgt durchzuführen:

4.2.1 Je nach Salzgehalt werden 10 bis 20 Liter einer unfiltrierten Flußwasserprobe nach Zusatz von 50 bis 100 ml Schwefelsäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) in einer Porzellanschale sukzessive eingedampft und schließlich auf einem Sandbad im Abzug bis zur Trockne abgeraucht. Vorsicht beim Auftreten von Schwefeltrioxiddämpfen.

- 4.2.2** Der Rückstand wird 1 Stunde bei 450 °C in einem Muffelofen geblüht.
- 4.2.3** Nach dem Erkalten wird der Glührückstand in einem Achatmörser oder in einer Kugelmühle fein zermahlen.
- 4.2.4** Zur Herstellung der Kalibrierproben wird eine ausreichende Menge des fein pulverisierten Glührückstandes in einer Porzellanschale exakt eingewogen und in wenig dest. Wasser aufgeschlämmt.
- 4.2.5** Ein genau dosiertes Volumen einer Am-241-Lösung bekannter Aktivitätskonzentration $c_{\text{Am-241}}$ wird zu dieser Aufschlämmung zugegeben und gut homogenisiert. Die spezifische Aktivität $a_{\text{Am-241}}$ der Kalibrierproben sollte bei ca. 60 Bq · g⁻¹ liegen.
- 4.2.6** Anschließend wird die derart markierte Probe im Trockenschrank 2 Stunden bei 105 °C getrocknet und anschließend im Muffelofen 1 Stunde bei 450 °C geblüht.
- 4.2.7** Der mit Am-241 markierte Glührückstand wird nun in einem Mörser oder einer Kugelmühle fein zermahlen. Zur Erfassung etwaiger Kontaminationen sind entsprechende Gewichts- und Aktivitätskontrollen bei der Präparation sowie Wischtests in den eigentlichen Arbeitsbereichen vorzunehmen.
- 4.2.8** Zur Überprüfung des Einflusses der Flächenbelegung d auf die Zählausbeute $\epsilon_{\text{Am-241}}$ werden genau eingewogene Mengen des markierten Glührückstandes m_u auf 60 bzw. 200 mm-Meßschalen in wenig dest. Wasser aufgeschlämmt und mit einem Pistill

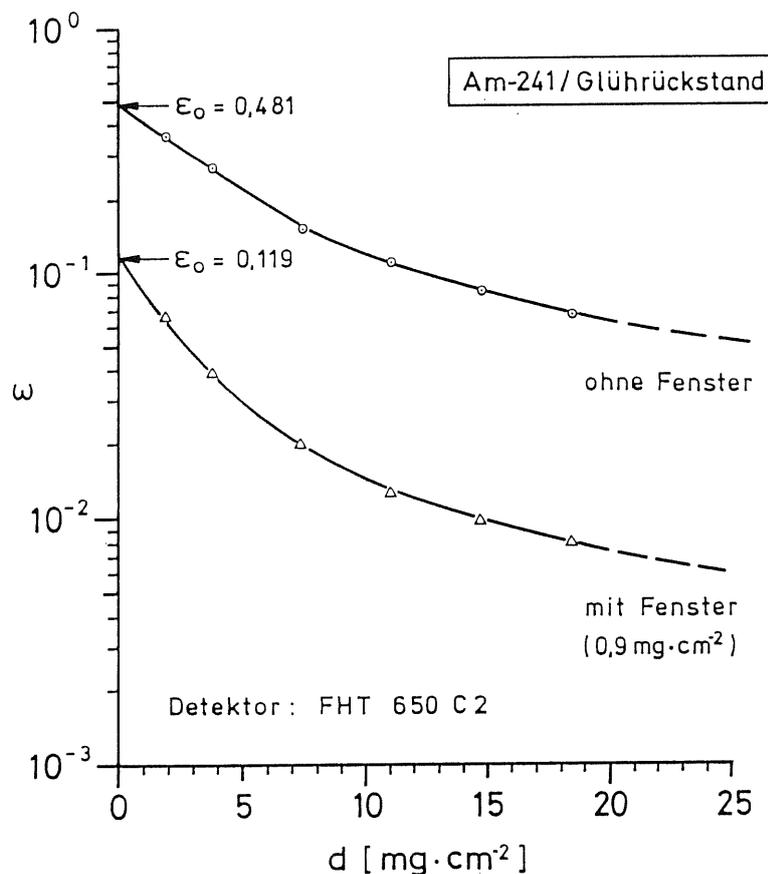


Abb. 2: Zählausbeute $\epsilon_{\text{Am-241}}$ für mit Am-241 markierte Glührückstände von Flußwasserproben, mit und ohne Zählrohrfenster gemessen, in Abhängigkeit von der Flächenbelegung d

gleichmäßig verteilt. Die Präparate werden über Nacht an der Luft getrocknet. Zur Erhöhung der Haftung sind die Meßschalen ggfs. zuvor mit feinem Schmirgelpapier leicht anzurauhen.

Die Kalibrierkurve sollte in Abhängigkeit von der Flächenbelegung im Bereich von 1 bis $25 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ gemessen werden (Abb. 2). Hierdurch wird erreicht, daß eine Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Wasserproben auch dann durchgeführt werden kann, wenn aus gegebenem Anlaß von der empfohlenen Flächenbelegung von $3,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ abgewichen werden muß.

4.2.9 Aus der Einwaage m_u (g) und der bekannten spezifischen Aktivität des markierten Glührückstandes $a_{\text{Am-241}}$ ($\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$) kann die gesuchte Zählausbeute $\epsilon_{\text{Am-241}}$ bei einer Flächenbelegung d ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) aus der gemessenen Nettozählrate R_n (s^{-1}) wie folgt erhalten werden:

$$\epsilon_{\text{Am-241}} = \frac{R_b - R_o}{m_u \cdot a_{\text{Am-241}}} = \frac{R_n}{m_u \cdot a_{\text{Am-241}}} \quad (2)$$

Der Verlauf der Zählausbeute $\epsilon_{\text{Am-241}}$ einer typischen Zählordnung ist, mit und ohne Zählrohrfenster gemessen, für mit Am-241 dotierte Glührückstände von Wasserproben in Abhängigkeit von der Flächenbelegung d in Abb. 2 beispielhaft aufgetragen. Hieraus kann die für eine beliebige Schichtdicke geltende Zählausbeute $\epsilon_{\text{Am-241}}$ entnommen werden. Eine gesonderte Ermittlung der Selbstabsorption ist unter diesen Bedingungen nicht erforderlich.

4.3 Störungen

Störungen bei der Messung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Wasserproben sind dann zu erwarten, wenn bei der Messung der Proben der Arbeitspunkt $U_{\text{AP},\alpha}$ im α -Plateau des Proportionalzählers zu hoch gewählt wurde und hierdurch merkliche Anteile der in der Probe u. U. enthaltenen β -Strahler mitgemessen werden (Abb. 1).

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Berechnung der Aktivitätskonzentration $c_{G\alpha}$ einer Wasserprobe wird nach folgender Beziehung vorgenommen:

$$c_{G\alpha} = \frac{R_b - R_o}{\epsilon_{\text{Am-241}} \cdot \frac{m_u}{m_G} \cdot V} = \frac{R_n}{\epsilon_{\text{Am-241}} \cdot q_u \cdot V} \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (3)$$

mit:

$$\frac{m_u}{m_G} = q_u$$

Eine Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls zwischen dem Zeitpunkt der Probeentnahme und Messung ist mit Hinblick auf die Langlebigkeit der zu messenden α -Strahler i. a. nicht erforderlich.

Der bei der Gesamt- α -Messung auftretende zählstatistische Fehler s_n der Nettozählrate R_n kann nach folgender Beziehung berechnet werden:

$$s_n = \sqrt{\frac{R_o}{t_o} + \frac{R_b}{t_m}} \quad s^{-1} \quad (4)$$

Hieraus erhält man den zählstatistischen Fehler einer Gesamt- α -Messung $s(c_{G\alpha})$ zu:

$$s(c_{G\alpha}) = \frac{s_n}{\epsilon_{Am-241} \cdot q_u \cdot V} \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (5)$$

bzw. die relative Standardabweichung $s(c_{G\alpha})/c_{G\alpha}$ (Variationskoeffizient):

$$\frac{s(c_{G\alpha})}{c_{G\alpha}} = \frac{s_n}{\epsilon_{Am-241} \cdot q_u \cdot V \cdot c_{G\alpha}} \quad (6)$$

Die bei der Gesamt- α -Messung auftretenden Wäge- bzw. Kalibrierfehler können gegenüber dem zählstatistischen Fehler i. a. vernachlässigt werden.

5.1 Rechenbeispiel

Ermittlung der Aktivitätskonzentration $c_{G\alpha}$ in einer Oberflächenwasserprobe

Meßzeit der Nulleffektmessung	: t_o	= 60 000 s
Meßzeit der Probe	: t_m	= 6 000 s
Zählausbeute der Meßanordnung	: ϵ_{Am-241}	= 0,29
Nulleffektzählrate	: R_o	= 0,0167 s ⁻¹
Bruttozählrate	: R_b	= 0,0333 s ⁻¹
Masse des Glührückstandes	: m_G	= 1,5 g
Masse des Meßpräparates	: m_u	= 1,0 g
Masse der eingedampften Probe	: V	= 2 l

Hieraus erhält man die gesuchte Aktivitätskonzentration $c_{G\alpha}$ nach Gl. 3 zu:

$$c_{G\alpha} = \frac{0,0333 - 0,0167}{0,29 \cdot 0,67 \cdot 2} = 0,043 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Der zugehörige statistische Zählfehler $s(c_{G\alpha})$ wird nach Gl. 4 und 5 wie folgt erhalten:

$$s(c_{G\alpha}) = \frac{\sqrt{\frac{0,0167}{60\,000} + \frac{0,0333}{6000}}}{0,29 \cdot 0,67 \cdot 2} = 0,0062 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Das Ergebnis der Gesamt- α -Bestimmung mit dem einfachen zählstatistischen Fehler lautet somit:

$$c_{G\alpha} = (43 \pm 6) \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

bzw.

$$c_{G\alpha} = 43 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1} \pm 14 \%$$

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

6.1 Erkennungsgrenze

Die bei der Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Wasserproben erreichbare Erkennungsgrenze $g_{G\alpha}^*$ kann nach folgender Beziehung in guter Näherung berechnet werden:

$$g_{G\alpha}^* = \frac{k_{1-\alpha}}{\varepsilon_{\text{Am-241}} \cdot q_u \cdot V} \cdot \sqrt{\frac{R_o}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{t_m}{t_o}\right)} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (7)$$

So kann beispielsweise für eine Meßanordnung mit einer Nulleffektzählrate $R_o = 0,017 \text{ s}^{-1}$ bei einer Meßzeit der Probe von $t_m = 6000 \text{ s}$ bzw. des Nulleffektes von $t_o = 60000 \text{ s}$, einem Wasservolumen von $V = 2 \text{ Liter}$, einem gesamten Glührückstand von $m_G = 1,5 \text{ g}$, einer Masse des Meßpräparates von $m_u = 1,0 \text{ g}$, einer Zählausbeute $\varepsilon_{\text{Am-241}} = 0,29$ die mit einer 200 mm-Meßschale für einen Konfidenzkoeffizienten $k_{1-\alpha} = 3$ erreichbare Erkennungsgrenze zu $g_{G\alpha}^* = 0,014 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ angegeben werden.

6.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze $g_{G\alpha}$ des Verfahrens kann unter Einbeziehung des Konfidenzkoeffizienten $k_{1-\beta}$ für den Fehler 2. Art aus der Erkennungsgrenze $g_{G\alpha}^*$ wie folgt berechnet werden (siehe Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen):

$$g_{G\alpha} = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{k_{1-\alpha}} \cdot g_{G\alpha}^* \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Für $k_{1-\beta} = 1,645$ kann die Nachweisgrenze des Verfahrens damit zu $g_{G\alpha} = 0,022 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ angegeben werden. Auf die Besonderheiten der Meßbedingungen zur Limitierung der Irrtumswahrscheinlichkeit β (Fehler 2. Art) und Gewährleistung einer statistischen Sicherheit $1 - \beta$ wird nachdrücklich hingewiesen.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

- Am-241-Lösung bekannter Aktivitätskonzentration (Aktivitätsnormal) der Phys.-Tech. Bundesanstalt, 38116 Braunschweig
- Naturanoxid, mit Zertifikat
- Schwefelsäure, H_2SO_4 , $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
- Zählgas Argon/Methan (P10-Gas)
- Calciumchlorid-Lösung, $219 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in dest. Wasser

7.2 Geräte

- Low-Level-Meßplatz mit Proportionalzählrohr und rechnergestützter Auswertung
- Oberflächenstrahler
- Trockenschrank
- Muffelofen
- Porzellanschalen
- Achatmörser oder Kugelmühle (z. B. Pulverisette von der Firma A. Fritsch, 55743 Idar-Oberstein)
- Laborgrundausrüstung

8 Literatur

- (1) Aurand, K. et al.: Die natürliche Strahlenexposition des Menschen. G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1974
- (2) Klös, H., Schoch, C.: Untersuchung radiumhaltiger Grubenabwässer im Lippeinzugsbereich vor Inbetriebnahme des THTR-300-Kernkraftwerkes Schmehausen. 3. Fachgespräch «Überwachung der Umweltradioaktivität». Veranstalter: Bundesforschungsanstalt für Ernährung/Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 3.–5. April 1979
- (3) Hoetzel, H., Rosner, G., Winkler, R.: Untersuchungen über den Nachweis von Alphastrahlern in Proben aus dem Abwasser, dem Primärkreislauf und der Abluft von Kernkraftwerken der BRD aus den Jahren 1973–1975, GSF-Bericht S. 412, Mai 1976
- (4) Mundschenk, H.: Vergleichsanalyse «Radionuklide in Sediment». Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz (1981)
- (5) The atomic nucleus. McGraw Hill Book Company Inc. (1955)
- (6) Dannecker, A., Kiefer, H., Maushart, R.: Messung kleiner α - und β -Aktivitäten im Wasser. Nukleonik 1 (1959) 319–324
- (7) Block, W., Lotz, W.: Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität in Oberflächenwasser. Wasser-Abwasser 107 (1966) 1308–1310
- (8) Mundschenk, H.: Zur Problematik der $G\alpha$ -Bestimmung an Wasser- und Sedimentproben. 5. Fachgespräch «Überwachung der Umweltradioaktivität», 22.–24. März 1983, Karlsruhe, Bundesminister des Innern, Bonn
- (9) DIN-Norm 38 404, Teil 14: Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser (C 14). Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, 1987