

Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Sedimentproben

C- α -GESAMT-SEDIM-01

Bearbeiter:
H. Mundschenk

Leitstelle für Oberflächenwasser, Schwebstoff
und Sediment in Binnengewässern

4 Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Sedimentproben

1 Anwendbarkeit

Mit α -Strahlern belastete Feststoffe können in sog. Stillwasserzonen eines Gewässers sedimentieren und somit eine Akkumulation von α -Strahlern in der Sohlschicht bewirken. Mit einer Gesamt-Alpha-Bestimmung können die Nuklide in Sedimentproben empfindlich und mit vergleichsweise geringem Aufwand gemessen werden. Sie dient als Monitormessung zur Erfassung langfristiger Kontaminationen in der Sedimentphase sowie zur Detektion kurzzeitiger Erhöhungen als Folge störfallbedingter Einträge. Hinweise über die Zusammensetzung des in der Probe vorliegenden Nuklidgemisches können einer solchen Messung nicht entnommen werden. Bei erhöhten Werten der spezifischen Aktivität sind alphaspektrometrische Einzelnuklidmessungen vorzunehmen. Mit dem angegebenen Verfahren können unter praxisnahen Bedingungen noch Gehalte von $10 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ bestimmt werden.

2 Probeentnahme

Die Probeentnahme wird in Verfahren C- γ -SPEKT-SEDIM-01 beschrieben.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von Sedimentproben wird die Probe zunächst getrocknet und anschließend gegläht. Die Messung des Meßpräparates erfolgt im α -Plateau eines Proportionalzählers.

3.2 Probenvorbereitung

Ca. 0,1 kg (Feuchtmasse) einer feinkörnigen Sedimentprobe wird in einer Porzellanschale für 2 Stunden in einem Trockenschrank bei 105°C getrocknet und anschließend in einem Muffelofen 1 Stunde bei 450°C gegläht. Der verbleibende Glührückstand wird in einem Achatmörser oder in einer Kugelmühle staubfein zermahlen.

3.3 Herstellung des Meßpräparates

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

4 Messung der Aktivität

4.1 Hinweise zur Meßanordnung

Hinweise zur Meßanordnung können Verfahren C- α -GESAMT-OWASS-01 entnommen werden.

4.2 Kalibrierung der Meßanordnung

Zur Kalibrierung der Meßanordnung bei der Untersuchung von Sedimentproben unbekannter Zusammensetzung ist stets Am-241 als Kalibriernuklid zu verwenden. Die Energie der α -Strahlung dieses Nuklids ($E_\alpha = 5,486$ und $5,443$ MeV) liegt im mittleren Energiebereich häufig auftretender α -Strahler, so daß eine Überschätzung bzw. Unterschätzung bei der Messung energieärmerer bzw. energiereicherer α -Strahler weitgehend vermieden wird. Eine Kalibrierung mit U_{nat} ist nur dann vertretbar, wenn die Gehalte der zu untersuchenden Sedimentproben überwiegend auf Uran zurückgehen (siehe auch Verfahren C- α -GESAMT-OWASS-01).

Zur Minimierung von Matrixeffekten ist die Kalibrierung stets mit dem (nahezu) gleichen Material durchzuführen, das auch bei den zu untersuchenden Proben vorliegt. Zur Reduzierung des Einflusses der Energieabhängigkeit der α -Zählzählrohrbeute ist bei den eigentlichen Bestimmungen eine konstante, möglichst geringe Flächenbelegung ($d = 3,2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$) zu wählen (2, 6).

Ist das in einer Sedimentprobe vorliegende Nuklid bzw. Nuklidgemisch bekannt, so können Meßpräparate auch bei höheren Schichtdicken gemessen werden. Hierbei ist

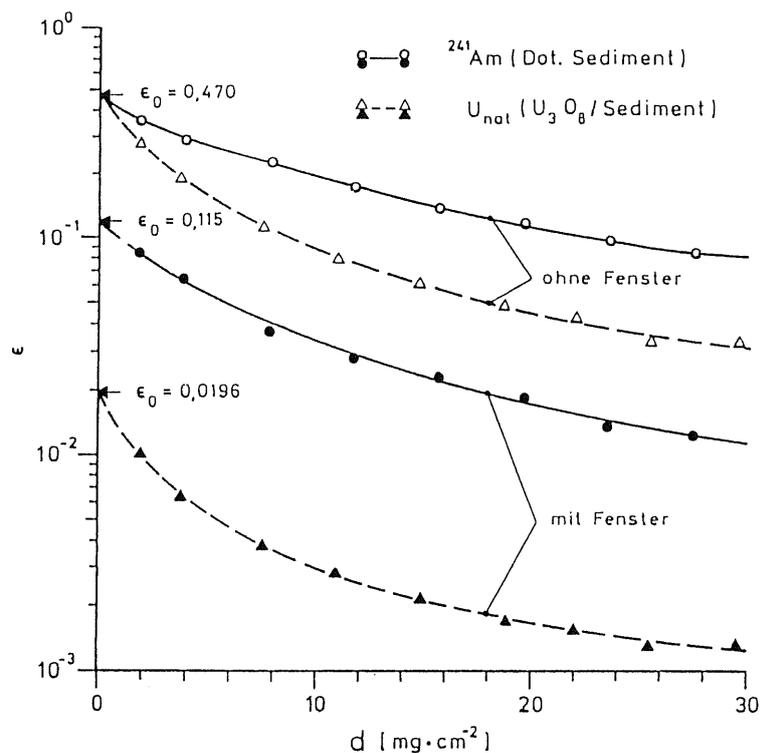


Abb. 1: α -Zählrohrbeute ϵ in Abhängigkeit von der Flächenbedeckung d , gemessen mit markierten Sedimentproben (Sediment mit U_3O_8 und Sediment mit Am-241), mit und ohne Zählrohrfenster (Detektor: FHT 650 C 2; Fensterdicke: $0,86 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)

jedoch die Abhängigkeit der α -Zählausbeute von der jeweiligen Flächenbelegung zu beachten. In Abb. 1 ist beispielhaft der Verlauf der α -Zählausbeute in Abhängigkeit von der Flächenbelegung für mit Am-241 und mit U_{nat} markierte Sedimentproben aufgetragen (6). Hieraus kann die für eine bestimmte Schichtdicke d geltende Zählausbeute ϵ unmittelbar entnommen werden. Eine separate Ermittlung von Korrekturfaktoren für die Selbstabsorption der α -Strahlung ist hierbei nicht erforderlich.

Die Kalibrierung der Meßanordnung wird in der gleichen Weise vorgenommen, wie in Verfahren C- α -GESAMT-OWASS-01 beschrieben. Anstelle des Glührückstandes wird hier eine getrocknete und entsprechend aufbereitete Sedimentprobe verwendet. Zur Kalibrierung geeignetes und mit Am-241 markiertes Material (Flußsediment) kann in begrenztem Umfange von der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, bezogen werden.

4.3 Störungen

Störungen bei der Bestimmung der spezifischen Aktivität von Sedimentproben können auftreten, wenn der Arbeitspunkt $U_{\text{AP},\alpha}$ im α -Plateau des Proportionalzählers zu hoch gewählt wurde, so daß merkliche Anteile der in der Probe stets vorhandenen β -Strahler ebenfalls gemessen werden (siehe auch Verfahren C- α -GESAMT-OWASS-01). Eine unzureichende Vorspülung mit Zählgas vor der eigentlichen Messung kann bei Verwendung von fensterlosen Proportionalzählern ebenfalls Anlaß zu Fehlmessungen sein.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die spezifische Aktivität $a_{G\alpha}$ einer Sedimentprobe wird nach folgender Beziehung berechnet:

$$a_{G\alpha} = \frac{R_b - R_o}{\epsilon_{\text{Am-241}} \cdot m_u} = \frac{R_n}{\epsilon_{\text{Am-241}} \cdot m_u} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (1)$$

Die Werte sind stets auf Trockenmasse (TM) zu beziehen. 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 einer Gesamt- α -Bestimmung auftretende zählstatistische Fehler s_n der Nettozählrate R_n kann wie folgt berechnet werden:

$$s_n = \sqrt{\frac{R_o}{t_o} + \frac{R_b}{t_m}} \quad \text{s}^{-1} \quad (2)$$

Hieraus wird der zählstatistische Fehler $s(a_{G\alpha})$ einer Gesamt- α -Bestimmung erhalten zu:

$$s(a_{G\alpha}) = \frac{s_n}{\epsilon_{\text{Am-241}} \cdot m_u} \quad \text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (3)$$

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

$$\frac{s(a_{G\alpha})}{a_{G\alpha}} = \frac{s_n}{\epsilon_{\text{Am-241}} \cdot m_u \cdot a_{G\alpha}} \quad (4)$$

Die bei einer Gesamt- α -Messung an Sedimentproben auftretenden Wägefehler können gegenüber dem zählstatistischen Fehler i. a. vernachlässigt werden.

5.1 Rechenbeispiel

Ermittlung der spezifischen Aktivität $a_{G\alpha}$ einer Sedimentprobe

Meßzeit des Nulleffektes	: t_o	= 60 000 s
Meßzeit der Probe	: t_m	= 6 000 s
Zählausbeute der Meßanordnung	: ϵ_{Am-241}	= 0,30
Nulleffektzählrate	: R_o	= $0,017 \text{ s}^{-1}$
Bruttozählrate	: R_b	= $0,033 \text{ s}^{-1}$
Masse des Meßpräparates	: m_u	= 0,001 kg

Hieraus erhält man die gesuchte spezifische Aktivität der untersuchten Sedimentprobe $a_{G\alpha}$ nach Gl. (1) zu:

$$a_{G\alpha} = \frac{0,033 - 0,017}{0,30 \cdot 0,001} = 53 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Der zugehörige zählstatistische Fehler $s(a_{G\alpha})$ wird nach Gl. (3) berechnet:

$$s(a_{G\alpha}) = \frac{\sqrt{\frac{0,017}{60\,000} + \frac{0,033}{6000}}}{0,30 \cdot 0,001} = 8,0 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Das Ergebnis der Bestimmung der spezifischen Aktivität $a_{G\alpha}$ einer Sedimentprobe mit dem einfachen zählstatistischen Fehler lautet somit:

$$a_{G\alpha} = (53 \pm 8) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

bzw.

$$a_{G\alpha} = 53 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM} \pm 15\%$$

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

6.1 Erkennungsgrenze

Die bei der Bestimmung der spezifischen Aktivität $a_{G\alpha}$ von Sedimentproben erreichbare Erkennungsgrenze $g_{G\alpha}^*$ kann nach folgender Beziehung in guter Näherung berechnet werden:

$$g_{G\alpha}^* = \frac{k_{1-\alpha}}{\epsilon_{Am-241} \cdot m_u} \cdot \sqrt{\frac{R_o}{t_m} \left(1 + \frac{t_m}{t_o}\right)} \quad (5)$$

So kann beispielsweise für eine Meßanordnung mit einer Nulleffektzählrate $R_o = 0,017 \text{ s}^{-1}$, bei einer Meßzeit $t_o = 60\,000 \text{ s}$ und Probe $t_m = 6000 \text{ s}$, einer Probenmasse $m_u = 0,001 \text{ kg}$, einer Zählausbeute $\epsilon_{Am-241} = 0,30$ die mit einer 200 mm-Meßschale für $k_{1-\alpha} = 3$ erreichbare Erkennungsgrenze mit $g_{G\alpha}^* = 18 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$ 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 auch Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen):

$$g_{G\alpha} = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{k_{1-\alpha}} \cdot g_{G\alpha}^* \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (6)$$

Für $k_{1-\beta} = 1,645$ kann die Nachweisgrenze des Verfahrens somit zu $g_{G\alpha} = 27 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$ angegeben werden. Auf die Besonderheit 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 von bekannter Aktivitätskonzentration (Aktivitätsnormal) der Phys.-Tech. Bundesanstalt, 38116 Braunschweig

7.2 Geräte

- Low-Level-Meßplatz mit Proportionalzähler und rechnergestützter Auswertung
- Trockenschrank
- Muffelofen
- Achatmörser oder Kugelmühle (z. B. Pulverisette von Fa. A. Fritsch, 55743 Idar-Oberstein)
- Laborgrundausrüstung

8 Literatur

- (1) Hoetzl, H., Rosner, G., Winkler, R.: Untersuchungen über den Nachweis von Alpha-Strahlern 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
- (2) Mundschenk, H.: Vergleichsanalyse «Radionuklide in Sediment». Bericht der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz (1981)
- (3) A handbook of radioactivity measurements procedures. NCRP report No. 58, Washington DC, 1978
- (4) Dannecker, A., Kiefer, H., Maushart, R.: Messung kleiner α - und β -Aktivitäten im Wasser. Nukleonik 1 (1959) 319–324
- (5) Block, W., Lotz, W.: Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität in Oberflächenwasser. Wasser-Abwasser 107 (1966) 1308–1310
- (6) Mundschenk, H.: Zur Problematik der $G\alpha$ -Bestimmung an Wasser- und Sedimentproben. 5. Fachgespräch «Überwachung der Umweltradioaktivität», Veranstalter: Bundesforschungsanstalt für Ernährung/Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 22.–24. März 1983. Herausgeber: Bundesminister des Inneren, Bonn