

# **Verfahren zur Bestimmung der Tritiumkonzentration in Oberflächenwasser**

C-H-3-OWASS-01

Bearbeiter:  
H. Mundschenk

Leitstelle für Oberflächenwasser, Schwebstoff  
und Sediment in Binnengewässern

ISSN 1865-8725

Version Dezember 1993

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

## 6 Verfahren zur Bestimmung der Tritiumkonzentration in Oberflächenwasser

### 1 Anwendbarkeit

Zur Belastung der Gewässer mit Tritium tragen sowohl natürliche wie anthropogene Quellen bzw. Emittenten bei (1–4). Um insbesondere die langfristigen Auswirkungen in den zur Trinkwassergewinnung genutzten Bereichen zu erfassen, sind gemäß Routine-meßprogramm zum StrVG bzw. nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen entsprechende Messungen durchzuführen.

Mit dem beschriebenen Verfahren können unter praxisnahen Bedingungen Nuklidgehalte von ca.  $5 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  gemessen und somit die geforderte Nachweisgrenze von  $10 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  eingehalten werden (5–8).

### 2 Probeentnahme

Die Probeentnahme ist unter Verfahren C- $\gamma$ -SPEKT-OWASS-01 beschrieben.

### 3 Analytik

#### 3.1 Prinzip der Methode

Die in geeigneter Weise entnommene Wasserprobe wird destilliert. Ein Aliquot des Destillats wird mit einem kommerziell erhältlichen Gelszintillator zu einer Meßprobe («Cocktail») vermischt und anschließend in einem Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer gemessen.

#### 3.2 Probenvorbereitung

Ca. 100 ml einer unfiltrierten Wasserprobe werden in einer konventionellen Destillationsvorrichtung mit Claisenaufsatz bis zur Trockne überdestilliert. Bei Verwendung von Vorrichtungen mit elektrisch beheizten Pilzheizhauben werden hierzu ca. 1 Stunde pro Probe benötigt. Mit kommerziell erhältlichen Multipilzheizhaubenanordnungen können mehrere Proben gleichzeitig verarbeitet werden.

#### Anmerkung

Besteht der Verdacht auf Anwesenheit von anorganischem I-131, so ist der Probe vor der Destillation je 100 mg Natriumsulfit, 10 mg Kaliumiodid und 10 mg Silbernitrat in fester Form zuzusetzen und anschließend wenig Natriumcarbonat (fest) bis zur alkalischen Reaktion (pH-Wert ca. 8) hinzuzufügen.

### 3.3 Herstellung der Meßprobe

8 ml der destillierten Wasserprobe werden mit 12 ml eines Gelszintillators (z. B. Instagel der Fa. Packard-Canberra) in einem Meßfläschchen aus Kunststoff zu einem «Cocktail» gut vermischt. Nach thermischer Adaptierung in dem gekühlten Meßraum des Flüssigkeits-Szintillationsspektrometers kann ca. 1 Stunde später mit der eigentlichen Messung begonnen werden (5–7).

#### Anmerkung

Meßfläschchen aus Kunststoff (Niederdruckpolyethylen) weisen gegenüber Glasmeßfläschchen einen deutlich niedrigeren Nulleffekt auf. Nachteilig hierbei ist allerdings, daß bei Langzeitmessungen eine leichte Abnahme der Zählrate auftritt, die ggfs. korrigiert werden muß. Glasmeßfläschchen sind dann von Vorteil, wenn über größere Zeiträume gemessen werden soll und ein erhöhter Nulleffekt toleriert werden kann (6).

### 3.4 Störungen

Beim Ansetzen der Proben kann es zum Auftreten von Chemoluminiszenzerscheinungen kommen, die eine Messung stören. Diese Effekte sind jedoch erfahrungsgemäß eine Stunde nach der Präparation der Meßproben wieder abgeklungen. Dies sollte jedoch insbesondere bei Verwendung neuer Szintillatorlösungen stichprobenartig überprüft werden.

### 3.5 Nullwasser

Zur Ermittlung der Nulleffektzählrate sind stets mit tritiumfreiem bzw. -armem Wasser («Nullwasser») angesetzte Meßproben einzusetzen. Mit Tritium kontaminiertes Nullwasser verursacht systematische Verfälschungen der Tritiummessung, wie sie bei den von der BfG durchgeführten Vergleichsanalysen bei einzelnen Teilnehmern wiederholt auftraten (8, 9). Nullwasserproben können aus alten Grundwasservorkommen gewonnen werden. Hierbei ist sicherzustellen, daß der Tritiumgehalt dieser Proben vernachlässigbar ist. In begrenzten Mengen kann solches Nullwasser mit einem Tritiumgehalt von  $c_{\text{H-3}} < 0,02 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  auch von der BfG bezogen werden.

## 4 Messung der Aktivität

### 4.1 Justierung der Zählordnung

Die Messung der tritiumhaltigen Meßproben erfolgt in einem Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer. Hierbei sind, bei vorgegebener Verstärkung, untere und obere Diskriminatorschwelle sorgfältig derart einzustellen, daß ein möglichst günstiges Verhältnis des  $\beta$ -Spektrums von Tritium zu Untergrund resultiert. Eine Bestimmung der differentiellen Impulshöhenverteilung des  $\beta$ -Spektrums von Tritium ist ebenso wie die des Untergrundes zu empfehlen.

Die Nulleffektzählrate wird entscheidend von der Qualität der verwendeten Photomultiplier (Multialkaliekathoden), der Art und Umfang der verwendeten Abschirmung, der Arbeitstemperatur bei der Messung sowie von der am Aufstellungsort des Zählgerätes

herrschenden Ortsdosisleistung bestimmt. Grundsätzlich sollten für diese Messung nur für ausgesprochene Low-Level-Messungen ausgelegte Meßgeräte eingesetzt werden. Die auf rein zufällige Koinzidenzen zurückgehende elektronische Nulleffektzählrate des Gerätes sollte unterhalb von  $0,005 \text{ s}^{-1}$  liegen (Prüfung mit einem mit schwarzer Tusche gefüllten Meßfläschchen).

## 4.2 Kalibrierung der Zählordnung

Zur Bestimmung des Tritiumgehaltes einer Wasserprobe wird die Kenntnis der Zählausbeute für definierte Meßbedingungen vorausgesetzt. Hierbei sind Kalibrierung der Meßanordnung und Messung der eigentlichen Proben stets unter den gleichen Meßbedingungen (Geräteeinstellung, Zusammensetzung der Meßprobe, Szintillator u. a.) durchzuführen. Zur Kalibrierung müssen zertifizierte Standardlösungen (Aktivitätsnormale) verwendet werden.

Aus der gemessenen Nettozählrate der Standardprobe  $R_n (\text{s}^{-1})$  der bekannten Aktivitätskonzentration  $c_{\text{H-3}} (\text{Bq} \cdot \text{ml}^{-1})$  sowie dem vorgegebenen Probenvolumen  $V (\text{ml})$  erhält man die Zählausbeute für die Tritiummessung  $\epsilon_{\text{H-3}}$  zu:

$$\epsilon_{\text{H-3}} = \frac{R_b - R_o}{c_{\text{H-3}} \cdot V} = \frac{R_n}{c_{\text{H-3}} \cdot V} \quad (1)$$

Die Zählausbeute  $\epsilon_{\text{H-3}}$  der Meßanordnung ist zur Erfassung etwaiger Drifterscheinungen wöchentlich zu kontrollieren. Um etwaige Störungen bzw. Gerätefehlfunktionen frühzeitig erkennen zu können, sollte der Nulleffekt ständig überprüft werden.

## 4.3 Meßgüte

Zur Charakterisierung der Meßqualität einer Zählordnung können sog. Gütekenngrößen, wie die in der Literatur angegebene «Figure of merit» (FOM), herangezogen werden (5, 6). Für eine festliegende Zusammensetzung der Meßprobe (Wasser/Szintillator) ist der FOM-Wert einer Zählordnung wie folgt definiert:

$$\text{FOM} = \frac{\epsilon_{\text{H-3}}^2 \cdot V^2}{R_o} \quad (2)$$

Hieraus geht hervor, daß die Güte einer Zählordnung durch Steigerung der Zählausbeute bzw. Erhöhung des Probenvolumens effektiver verbessert werden kann, als durch eine vergleichbare Reduktion des Nulleffektes. Mit sorgfältig justierten Zählordnungen können bei Verwendung von Instagel als Szintillator und Kunststofffläschchen FOM-Werte von mindestens  $10^{-4} \text{ l}^2 \cdot \text{s}$  erreicht werden. Mit Hilfe dieser Gütekenngröße können die Justierung der Meßanordnung sowie die Zusammensetzung der Meßprobe effektiv optimiert werden.

## 5 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Tritiumkonzentration  $c_{\text{H-3}}$  einer Wasserprobe erfolgt nach folgender Beziehung:

$$c_{\text{H-3}} = \frac{R_b - R_o}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V} = \frac{R_n}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V} \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (3)$$

Mit Hinblick auf die lange Halbwertszeit von Tritium von  $t_{\text{H-3}} = 12,35 \text{ a}$  ist eine Korrektur des radioaktiven Zerfalls zwischen Zeitpunkt der Probeentnahme und Messung i. a. nicht erforderlich. Dies ist jedoch, insbesondere bei langen Standzeiten der Probe vor der Messung, im Einzelfall zu prüfen und ggfs. eine Zerfallskorrektur vorzunehmen.

Der bei einer Messung von Tritium auftretende statistische Zählfehler  $s_n$  der Nettozählrate  $R_n$  wird nach folgender Beziehung berechnet:

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

Hieraus erhält man den statistischen Zählfehler einer Tritiumbestimmung  $s(c_{\text{H-3}})$  zu:

$$s(c_{\text{H-3}}) = \frac{s_n}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V} = c_{\text{H-3}} \cdot \frac{s_n}{R_n} \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (5)$$

bzw. die relative Standardabweichung  $s(c_{\text{H-3}})/c_{\text{H-3}}$  (Variationskoeffizient) zu:

$$\frac{s(c_{\text{H-3}})}{c_{\text{H-3}}} = \frac{s_n}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V \cdot c_{\text{H-3}}} = \frac{s_n}{R_n} \quad (6)$$

Die bei der Tritiumbestimmung auftretenden Wäge-, Pipettier- und Kalibrierfehler können gegenüber dem statistischen Zählfehler i. a. vernachlässigt werden.

### 5.1 Rechenbeispiel

Ermittlung der Tritiumkonzentration  $c_{\text{H-3}}$  einer Flußwasserprobe.

Meßzeit des Nulleffektes:	$t_o = 60\,000 \text{ s}$
Meßzeit der Probe:	$t_m = 6000 \text{ s}$
Zählausbeute der Meßanordnung:	$\varepsilon_{\text{H-3}} = 0,25$
Nulleffektzählrate:	$R_o = 0,050 \text{ s}^{-1}$
Bruttozählrate:	$R_b = 0,13 \text{ s}^{-1}$
Wasseranteil der Meßprobe:	$V = 0,0081$

Hieraus erhält man die Tritiumkonzentration der Wasserprobe  $c_{\text{H-3}}$  nach Gl. 3 zu:

$$c_{\text{H-3}} = \frac{0,13 - 0,050}{0,25 \cdot 0,0081} = 40,0 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Der zugehörige statistische Zählfehler  $s(c_{\text{H-3}})$  wird nach Gleichung 4 und 5 wie folgt erhalten:

$$s(c_{\text{H-3}}) = \frac{\sqrt{\frac{0,050}{60\,000} + \frac{0,13}{6000}}}{0,25 \cdot 0,008} = 2,4 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Das Ergebnis der Tritiumbestimmung in Flußwasser mit dem einfachen statistischen Zählfehler lautet somit:

$$c_{\text{H-3}} = (40 \pm 2,4) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

bzw.

$$c_{\text{H-3}} = 40 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \pm 6,0 \%$$

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

### 6.1 Erkennungsgrenze

Die bei einer Tritiumbestimmung an Wasserproben unter praxisnahen Meßbedingungen erreichbare Erkennungsgrenze  $g_{\text{H-3}}^*$  kann in guter Näherung nach folgender Beziehung berechnet werden:

$$g_{\text{H-3}}^* = \frac{k_{1-\alpha}}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V} \cdot \sqrt{\frac{R_0}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{t_m}{t_0}\right)} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (7)$$

### 6.2 Nachweisgrenze

Für die Nachweisgrenze  $g_{\text{H-3}}$  gilt entsprechend die folgende Beziehung:

$$g_{\text{H-3}} = \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{\frac{R_0}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{t_m}{t_0}\right)}}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (8)$$

So beträgt beispielsweise die mit einer Meßanordnung unter praxisnahen Meßbedingungen ( $R_0 = 0,05 \text{ s}^{-1}$ ;  $t_0 = 60\,000 \text{ s}$ ;  $t_m = 10\,000 \text{ s}$ ;  $V = 0,008 \text{ l}$ ;  $\varepsilon_{\text{H-3}} = 0,25$ ) für  $k_{1-\alpha} = 3$  (99,865 %-Vertrauensbereich) erreichbare Erkennungsgrenze  $g_{\text{H-3}}^* = 3,5 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ . Für  $k_{1-\beta} = 1,645$  (95 %-Vertrauensbereich) kann hieraus die Nachweisgrenze des Verfahrens zu  $g_{\text{H-3}} = 5,4 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  berechnet werden (Kapitel IV.5). Auf die Besonderheiten der Meßbedingungen zur Limitierung der Irrtumswahrscheinlichkeit  $\beta$  (Fehler 2. Art) und Gewährleistung einer vorgegebenen statistischen Sicherheit  $1 - \beta$  wird nachdrücklich hingewiesen.

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

- Tritiumfreies Wasser («Nullwasser»)
- Natriumsulfit, reinst ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )
- Natriumcarbonat, reinst ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )
- Gelszintillator (z. B. Instagel der Fa. Packard-Canberra)
- Tritiumstandardlösung (Aktivitätsnormal) der Phys.-Tech. Bundesanstalt, Braunschweig
- Kaliumiodid-Lösung, p. A. (KI)
- Silbernitrat, p. A., ( $\text{AgNO}_3$ )

### 7.2 Geräte

- Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer mit Wechslerbetrieb sowie Ausgabeeinheiten zur tabellarischen und graphischen Meßwertausgabe
- Multipilzheizhaubenanlage
- Automatische Schnellpipette für Wasserproben
- Dispenser für Gel-Szintillator
- 20 ml-Meßfläschchen aus ND-Polyethylen
- Laborgrundausrüstung

### Literatur

- (1) UNSCEAR: Sources and effects of ionizing radiation. Annex C: Radioactive contamination due to nuclear explosions. United nations scientific committee on the effects of atomic radiation. United nations, New York, 1977, pp. 117–119
- (2) Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung: BMU-Jahresberichte. Herausgeber: Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn
- (3) Mundschenk, H., Krause, W.J.: Über Transport und Verteilung von  $^3\text{H}$  im Wasserkreislauf. 4. Fachgespräch «Überwachung der Umweltradioaktivität». Veranstalter: Institut für Strahlenhygiene des Bundesgesundheitsamtes, Neuherberg, 10.–12. März 1981. Tagungsbericht S. 45–76. Herausgeber: Bundesminister des Innern, Bonn
- (4) Mundschenk, H., Krause, W.J.: Behaviour and radiological significance of tritium from nuclear power plants and other sources in the Rhine river basin. J. Environ. Radioactivity 14 (1991) pp. 341–360
- (5) Williams, H.P., Florkowski, T.: Comparison of Triton-X emulsion system with dioxane solutions in liquid scintillation counting of low-level tritium in water, in: Radioactive dating and methods of low-level counting. Symposium, Monaco, 2–10 March 1967 by IAEA and ICSU. Proceedings pp. 703–709
- (6) Krause, W.J.: Die Eignung verschiedener Meßfläschchen und Szintillatorflüssigkeiten zur Bestimmung von Tritium in Wasser. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 18 (1985) S. 141–160
- (7) DIN 38404, Teil 13: Bestimmung von Tritium. Deutsches Institut für Normung e.V., Mai 1988
- (8) Krause, W.J., Mundschenk, H.: Vergleichsanalyse «Tritium in Wasser», 1987. Bericht der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Juli 1988; BfG-0447
- (9) Krause, W.J., Mundschenk, H.: Vergleichsanalyse «Tritium in Wasser», 1991. Bericht der Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Juni 1992; BfG-0680