

**Verfahren zur Bestimmung  
der Tritiumkonzentration  
in Oberflächenwasser  
nach elektrolytischer Anreicherung**

C-H-3-OWASS-02

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“

# 7 Verfahren zur Bestimmung der Tritiumkonzentration in Oberflächenwasser nach elektrolytischer Anreicherung

## 1 Anwendbarkeit

Die anfangs der neunziger Jahre in deutschen Oberflächengewässern auftretenden Tritiumgehalte liegen überwiegend unterhalb der im Routinemeßprogramm zum StrVG angegebenen Nachweisgrenze von  $10 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  (1). Eine Bestimmung derart niedriger Tritiumgehalte über eine Direktmessung (siehe Verfahren C-H-3-OWASS-01) ist nur bei Inkaufnahme eines hohen statistischen Zählfehlers möglich.

Zur Durchführung von radioökologischen Untersuchungen, Dispersionsmessungen sowie zur Erfassung von Langzeittrends kann die Empfindlichkeit der Tritiumbestimmung ganz wesentlich dadurch gesteigert werden, daß vor der eigentlichen Messung dieses Nuklid in der zu untersuchenden Wasserprobe elektrolytisch angereichert wird (2–7). Hierdurch kann die Erkennungsgrenze  $g_{\text{H-3}}^*$  gegenüber der Direktmessung um einen Faktor von bis zu ca. 25 abgesenkt werden, so daß nach diesem Verfahren Tritiumgehalte bis zu ca.  $0,2 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  noch bestimmt werden können. Im Rahmen der allgemeinen Umgebungsüberwachung ist allerdings ein Erfordernis zur Durchführung von Tritiumbestimmungen bei derart niedrigen Erkennungsgrenzen, mit Hinblick auf die geringe Radiotoxizität dieses Nuklides und den erheblichen meßtechnischen Aufwand, aus radiologischen Gründen nicht gegeben.

## 2 Probeentnahme

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

## 3 Analytik

### 3.1 Prinzip der Methode

Zur Bestimmung niedriger Tritiumgehalte in Oberflächenwasser wird die destillierte Probe von einem Ausgangsvolumen von 260 ml unter Zusatz von Natriumperoxid als Elektrolyt über einen Zeitraum von ca. 5 Tagen bei  $0^\circ \text{C}$  bis auf ein Endvolumen von 10 bis 20 ml elektrolytisch zerlegt. Der das Tritium enthaltende Elektrolyserückstand wird in einer Destillationsvorrichtung bis zur Trockne eingeeengt, um den Salzanteil abzutrennen. Ein Aliquot des Destillats wird mit einem Gel-Szintillator in einem festliegenden Volumenverhältnis zu einer Meßprobe («Cocktail») angesetzt und in einem Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer gemessen.

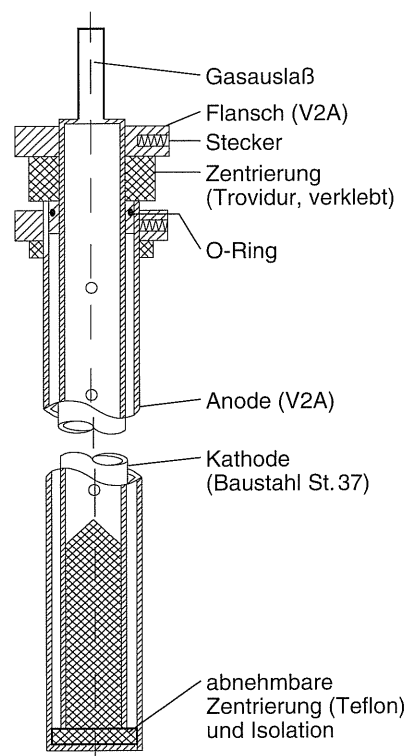
### 3.2 Anlage zur elektrolytischen Anreicherung von Tritium in Wasser

Eine Anreicherungsanlage besteht i. a. aus bis zu 20 in Serie geschalteten Elektrolysezellen, die in einer Kühltruhe bei  $0^{\circ}\text{C}$  betrieben werden. Im Falle eines durch evtl. Gerätestörungen verursachten Temperaturanstiegs bewirkt ein Thermofühler oberhalb von  $3^{\circ}\text{C}$  die Unterbrechung der Elektrolyse. Die Leistung der Kühltruhe muß ausreichend bemessen sein, um die bei der Elektrolyse auftretende Wärme abführen zu können. Zur besseren Luftumwälzung im eigentlichen Kühlbereich ist der Einsatz eines leistungsfähigen Ventilators von Vorteil.

Die Anode einer Elektrolysezelle besteht aus einem V2A-Rohr (Innendurchmesser: 30 mm) mit eingeschweißtem Boden, in das die zylindrische Kathode (Baustahl St. 37 mit phosphatierter Oberfläche) konzentrisch eingesetzt ist (Abb. 1).

Ein im unteren Ende der Kathode aufgesetzter Distanzhalter aus Teflon und eine am oberen Ende angesetzte Halterung aus Troidur gewährleisten eine konstante Entfernung der Elektrodenoberflächen von ca. 2 mm sowie eine elektrische Isolierung der beiden Zellenteile untereinander. Ein in die Troidurhalterung eingesetzter O-Ring aus Perbunan bzw. Silikongummi gewährleistet eine ausreichende Dichtigkeit der Zelle. Die elektrischen Anschlüsse werden über Steckkontakte (Bananenstecker) an den an Anode und Kathode angebrachten Flanschen aus V2A-Stahl hergestellt (7).

Das bei der Elektrolyse entstehende Sauerstoff-/Wasserstoffgemisch (Knallgas) gelangt aus dem Gasauslaßrohr über mit Silikonöl gefüllte Gaswaschflaschen ins Freie. Jede Elektrolysezelle verfügt über eine separate Gaswaschflasche, so daß deren Dichtigkeit ständig überwacht und kontrolliert werden kann. Die während des Betriebes mit Knallgas gefüllten Teile und Leitungen sind aus Sicherheitsgründen mit einer mindestens 10 mm starken Plexiglasschutzscheibe abzuschirmen.



**Abb. 1:** Schnittzeichnung einer Elektrolysezelle zur Anreicherung von Tritium in Wasserproben (7)

Bei der Beschickung der Elektrolysezellen liegt das Ausgangsvolumen der Probe bei 260 ml, das bei einer Stromstärke von 5 A in einem Zeitraum von 5 Tagen auf ein Endvolumen von ca. 15 ml elektrolytisch zerlegt wird. Der Fortgang der Elektrolyse kann über einen Ampèrestundenzähler kontrolliert werden. In praxi ist jedoch eine Kontrolle über eine Wägung vorzuziehen, da der spezifische Energieverbrauch (Ampèrestunden/ml), je nach den Elektrolysebedingungen, mehr oder weniger über dem theoretischen Wert liegen kann. Zur elektrolytischen Zersetzung von 1 ml Wasser werden theoretisch  $2,98 \text{ A} \cdot \text{h}$  benötigt. Bei der Elektrolyse treten darüber hinaus Verluste infolge Verdunstung der Probe in Höhe von ca. 2 % auf, die ggfs. berücksichtigt werden müssen.

Vor dem ersten Einsatz der Elektrolysezellen ist eine entsprechende Vorbehandlung unbedingt erforderlich. So ist die Anode sorgfältig mit Aceton zu entfetten und anschließend im Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$  zu trocknen. Die Kathode wird zunächst ebenfalls mit Aceton entfettet, mit destilliertem Wasser abgespült, dann in halbkonzentrierte Salzsäure ( $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) eingetaucht und anschließend ca. 1 Stunde bei 40 bis  $50^\circ\text{C}$  in einem Phosphorsäurebad (ortho-Phosphorsäure,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85 %) behandelt. Nach dem Abspülen mit destilliertem Wasser wird die Kathode im Trockenschrank bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet.

Vor dem eigentlichen Einsatz müssen die Ausbeuten bei der elektrolytischen Tritiumanreicherung der einzelnen Zelle mit Wasserproben bekannter Tritiumkonzentration ermittelt werden. Erfahrungsgemäß sind hierzu 5 bis 10 Durchsätze erforderlich, um ausreichend konstante Ausbeute-Werte zu erhalten. Bei sorgfältiger Wartung können mit derart vorbehandelten Zellen hunderte von Elektrolysen durchgeführt werden, ohne daß merkliche Änderungen der Anreicherungsausbeuten, die von Zeit zu Zeit kontrolliert werden sollten, auftreten. Nach jeder Bestimmung der Ausbeute-Werte ist eine Elektrolyse mit Nullwasserproben anzuschließen, um evtl. Kontaminationen der Zellen (Memory-Effekt) erkennen zu können.

### 3.3 Ermittlung der Tritiumausbeuten bei der elektrolytischen Anreicherung

Die Tritiumausbeute bei der elektrolytischen Anreicherung, die von verschiedenen Einflußgrößen (Stromdichte, Elektrodenmaterial, Art und Konzentration des Hilfselektrolyten, Beschaffenheit der Kathodenoberfläche u. a.) abhängt, muß für jede einzelne Zelle empirisch mit tritiiertem Wasser bekannter Aktivitätskonzentration  $c_{\text{H-3}}$  bestimmt werden. Hierzu wird diese Standardprobe unter den üblichen Meßbedingungen elektrolysiert, aufgearbeitet und entsprechend ausgemessen.

Aus der vor der Elektrolyse der Standardprobe von der Masse ( $m_{\text{w,v}} - m_{\text{E}}$ ) gemessenen Nettozählrate  $R_{\text{n,v}}$  und nach der Elektrolyse im Rückstand von der Masse ( $m_{\text{w,n}} - m_{\text{E}}$ ) gemessenen Zählrate  $R_{\text{n,n}}$  errechnet sich die Tritiumausbeute  $\eta_{\text{A,i}}$  für Zelle  $i$  zu (7):

$$\eta_{\text{A,i}} = \frac{R_{\text{n,n}}}{R_{\text{n,v}}} \cdot \frac{(m_{\text{w,n}} - m_{\text{E}})}{(m_{\text{w,v}} - m_{\text{E}})} \quad (1)$$

$m_{\text{E}}$  entspricht hierbei der Masse des eingesetzten Elektrolyten Natriumperoxid. Da erfahrungsgemäß die Tritiumausbeuten bei der Elektrolyse  $\eta_{\text{A,i}}$  von Zelle zu Zelle nur geringfügig schwanken (Standardabweichung der Einzelwerte liegt typischerweise bei ca. 3 %), können bei der Auswertung und Bestimmung der Tritiumgehalte in guter Näherung die entsprechenden Mittelwerte  $\bar{\eta}_{\text{A}}$  eingesetzt werden.

Die bei der Anreicherung von Tritium nach dem vorliegenden Verfahren erreichbaren Ausbeuten liegen üblicherweise bei  $\bar{\eta}_A = 0,95 \pm 0,03$  ( $\pm$  Standardabweichung).

Die bei der elektrolytischen Zersetzung einer zu untersuchenden Wasserprobe erfolgende Volumen- bzw. Massenreduktion kann aus den vor und nach der Elektrolyse erhaltenen Massen  $m_{w,v}$  und  $m_{w,n}$  unter Berücksichtigung des zugesetzten Elektrolyten  $m_E$  ermittelt und hieraus der entsprechende Reduktionsfaktor  $f_{R,i}$  wie folgt berechnet werden:

$$f_{R,i} = \frac{m_{w,v} - m_E}{m_{w,n} - m_E} \quad (2)$$

Hieraus kann der zur Berechnung des Tritiumgehaltes einer unbekannt Probe insgesamt resultierende Anreicherungsfaktor  $F_{A,i}$  für Zelle  $i$  wie folgt erhalten werden.

$$F_{A,i} = f_{R,i} \cdot \eta_{A,i} \approx f_{R,i} \cdot \bar{\eta}_A \quad (3)$$

### 3.4 Probenvorbereitung

300 ml einer unfiltrierten Wasserprobe werden ohne Zusätze in einer Destillationsvorrichtung (NS 29) mit Claisen-Aufsatz bis zur Trockne überdestilliert. Hierdurch verbleiben gelöste Salze sowie Schwebstoffanteile im Rückstand. Bei Verwendung von konventionellen Destillationsvorrichtungen mit Pilzheizhauben wird ca. 1 Stunde benötigt. Die Aufbereitung mehrerer Proben gleichzeitig ist mit entsprechend ausgelegten Einrichtungen möglich.

#### Anmerkung

Bei Verdacht auf Vorliegen von I-131 in der Probe in anorganischer Form ist wie bei Verfahren C-H-3-OWASS-01 zu verfahren.

### 3.5 Elektrolytische Anreicherung

In 260 ml (g) des nach Abschnitt 3.4 erhaltenen Destillats werden in einem Becherglas 2,6 g Natriumperoxid ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) gelöst. Die schwach alkalische Lösung wird anschließend in die gut gereinigte und getrocknete Elektrolysezelle (Anode) eingefüllt. Die exakte Probenmasse  $m_{w,v}$  der Ausgangsprobe wird durch Differenzwägung (Gewicht (gefüllte Zelle) – Gewicht (leere Zelle)) ermittelt. Nach dem Einsetzen der Kathode und Verschließen wird die Zelle – zusammen mit den übrigen entsprechend beschickten Zellen – in einer Kühlvorrichtung auf  $< 3^\circ\text{C}$  abgekühlt.

Nach Herstellung der Schlauchverbindungen zur Ableitung des bei der Elektrolyse entstehenden Knallgases und eingehender Dichtigkeitsüberprüfung wird die Elektrolyse durch Anlegen einer Gleichspannung von ca. 3 Volt je Zelle gestartet. Zur Vermeidung einer lokalen Erwärmung der Zellen bei der Elektrolyse, die zu erhöhten Verdunstungsverlusten führt, ist die Stromstärke auf 5 A zu begrenzen. Vorrichtungen zur Stabilisierung der Stromstärke sowie zur Temperaturkontrolle (Thermofühler) sind zur Erhöhung der Betriebssicherheit zu empfehlen. Nach einer Elektrolysedauer von ca. 120 Stunden beträgt das Endvolumen noch ca. 15 ml. Die exakte Probenmasse  $m_{w,n}$  wird wiederum durch Differenzwägung (Gewicht (gefüllte Zelle) – Gewicht (leere Zelle)) erhalten.

Der stark alkalische Rückstand wird in einen 50 ml Rundkolben aus Borsilikatglas überführt und der Elektrolyt durch Destillation bis zur Trockne in einer Vorrichtung mit

Claisen-Aufsatz (NS 14,5) abgetrennt. Eine Überprüfung des pH-Wertes des Destillates ist vorzunehmen. Bei einem pH-Wert  $> 8$ , der bei sorgfältigem Arbeiten nicht erreicht wird, ist die Destillation zu wiederholen. Die entleerten Elektrolysezellen werden mit heißem Leitungswasser zunächst vorgespült, mit destilliertem Wasser nachgespült und anschließend im Trockenschrank über Nacht bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet.

### 3.6 Herstellung der Meßprobe

8 ml des destillierten Elektrolyserückstandes werden mit 12 ml eines Gel-Szintillators in einem Meßfläschchen aus Kunststoff gut homogenisiert («Cocktail»). Nach thermischer Adaptierung im gekühlten Meßgerät für ca. 1 Stunde kann mit der Messung begonnen werden. Von den kommerziell erhältlichen Gel-Szintillatoren weist Insta-Gel der Fa. Packard-Canberra hinsichtlich der Empfindlichkeit Vorteile auf (8).

#### Anmerkung

Bei der Messung von niedrigsten Tritiumgehalten sind Meßfläschchen aus Niederdruckpolyethylen vorzuziehen, da hiermit sehr niedrige Nulleffektzählraten erzielt werden. Nachteilig hierbei allerdings ist, daß bei Langzeitmessungen ( $> 1$  Woche) die Zählrate stetig abnimmt, was entsprechend zu korrigieren ist (8). Glasfläschchen sind dann von Vorteil, wenn über größere Zeiträume gemessen werden muß und leicht erhöhte Nulleffekte toleriert werden können.

Weitere Hinweise können der Meßanleitung von Verfahren C-H-3-OWASS-01 entnommen werden.

## 4 Messung der Aktivität

### 4.1 Kalibrierung der Meßanordnung

Kalibrierung und Justierung der Meßanordnung werden bei Verfahren C-H-3-OWASS-01 beschrieben.

## 5 Berechnung des Analyseergebnisses

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

$$c_{\text{H-3}} = \frac{R_b - R_o}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V \cdot f_{\text{R,i}} \cdot \bar{\eta}_A} = \frac{R_n}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V \cdot f_{\text{R,i}} \cdot \bar{\eta}_A} = \frac{R_n}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V \cdot F_{\text{A,i}}} \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (4)$$

Mit Hinblick auf die lange Halbwertszeit von Tritium von  $t_{\text{H-3}} = 12,35$  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.

Die bei einer Tritiumbestimmung nach vorangegangener elektrolytischer Anreicherung erreichbare Genauigkeit wird insbesondere durch einen zählstatistischen Fehler  $s(R_n)$  bzw.  $s^t(R_n)$  sowie einen experimentellen Fehler  $s_{\text{exp}}$  bzw.  $s_{\text{exp}}^t$  bestimmt. Hieraus erhält

man den relativen Gesamtfehler  $s_g^r$  einer Tritiumbestimmung nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz zu:

$$s_g^r = \sqrt{(s^r(R_n))^2 + (s_{\text{exp}}^r)^2} \quad (5)$$

Der experimentelle Fehler  $s_{\text{exp}}$  setzt sich wiederum aus folgenden Fehleranteilen zusammen (7):

- $s(\bar{\eta}_A)$ : Fehler der mittleren Tritiumausbeute  $\bar{\eta}_A$
- $s(f_{R,i})$ : Wägefehler bei der Bestimmung von  $f_{R,i}$  von Zelle  $i$
- $s(\varepsilon_{H-3})$ : Kalibrierfehler (Fehler der Kalibrierlösung, statistischer Zählfehler bei der Kalibrierung etc.)

Der Fehleranteils  $s^r(\bar{\eta}_A)$  muß empirisch an einer größeren Anzahl der eingesetzten Elektrolysezellen ermittelt werden. Hierdurch werden auch solche Fehlereinflüsse erfaßt, die rein rechnerisch nicht beschreibbar sind (z. B. Schwankungen aufgrund der unterschiedlichen Beschaffenheit der Kathodenoberflächen u. a.). Erfahrungsgemäß liegt dieser Fehler bei gut präparierten und gewarteten Zellen bei  $s^r(\bar{\eta}_A) = 3$  bis  $4\%$ .

Aufgrund der bei der Wägung von Zelle  $i$  auftretenden Wägefehler  $s_m$  ist  $f_{R,i}$  mit einem entsprechenden Fehler  $s^r(f_{R,i})$  behaftet, der nach einer an anderer Stelle angegebenen Beziehung abgeschätzt werden kann (7). Der bei der Bestimmung von  $f_{R,i}$  von Zelle  $i$  bei einer Wägegenauigkeit von  $s_m = \pm 0,03$  g auftretende Fehler  $s^r(f_{R,i})$  liegt unterhalb von  $0,5\%$  und kann meist vernachlässigt werden.

Der bei der Kalibrierung der Meßanordnung auftretende relative Fehler  $s^r(\varepsilon_{H-3})$  wird durch die von der Phys.-Tech. Bundesanstalt angegebene Unsicherheit, den bei der Herstellung der Standardproben auftretenden Wägefehler sowie den entsprechenden statistischen Zählfehler bei der eigentlichen Messung bestimmt. Durch ausreichend lange Meßzeiten bei der Messung der Standardprobe sowie durch sorgfältige Einwaage der Standardlösung ( $\pm 0,01$  g) können die beiden letzteren Fehleranteile leicht auf Werte unterhalb von  $1\%$  herabgesetzt werden, so daß der Fehler  $s^r(\varepsilon_{H-3})$  somit in erster Linie durch den Eichfehler, der üblicherweise mit  $0,5$  bis  $1\%$  angegeben wird, bestimmt wird. Wird die Herstellung der Standardprobe nicht durch Wägung sondern Pipettieren vorgenommen, so kann der hieraus resultierende Pipettierfehler bei der Volumenbestimmung durchaus Werte von  $1\%$  und darüber erreichen.

Der bei einer Tritiumbestimmung auftretende statistische Zählfehler  $s(R_n)$  der Nettozählrate  $R_n$  kann nach folgender Beziehung berechnet werden:

$$s(R_n) = \sqrt{\frac{R_o}{t_o} + \frac{R_b}{t_m}} \quad (6)$$

und der relative Fehler  $s^r(R_n)$  nach:

$$s^r(R_n) = \frac{s(R_n)}{R_n} \quad (7)$$

Der bei einer Tritiumbestimmung nach elektrolytischer Anreicherung auftretende relative Gesamtfehler  $s_g^r(c_{H-3})$  kann somit nach folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$s_g^r(c_{H-3}) = \sqrt{(s^r(R_n))^2 + (s^r(\bar{\eta}_A))^2 + (s^r(f_{R,i}))^2 + (s^r(\varepsilon_{H-3}))^2} \quad (8)$$

Aus dem rein statistischen Zählfehler, der bei der Messung von Tritium im Low-Level-Bereich dominiert, kann der entsprechende Fehler der Tritiumbestimmung  $s(c_{\text{H-3}})$  wie folgt berechnet werden:

$$s(c_{\text{H-3}}) = \frac{s(R_n)}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V \cdot f_{\text{R,i}} \cdot \bar{\eta}_{\text{A}}} = c_{\text{H-3}} \cdot \frac{s(R_n)}{R_n} \quad (9)$$

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

$$s^r(c_{\text{H-3}}) = \frac{s(c_{\text{H-3}})}{c_{\text{H-3}}} = \frac{s(R_n)}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V \cdot f_{\text{R,i}} \cdot \bar{\eta}_{\text{A}} \cdot c_{\text{H-3}}} = \frac{s(R_n)}{R_n} \quad (10)$$

## 5.1 Rechenbeispiel

Bestimmung des Tritiumgehaltes einer Wasserprobe nach elektrolytischer Anreicherung:

Zählausbeute der Meßanordnung:	$\varepsilon_{\text{H-3}}$	= 0,25
Meßzeit des Nulleffektes:	$t_o$	= 60 000 s
Meßzeit der Probe:	$t_m$	= 6000 s
Nulleffektzählrate:	$R_o$	= 0,10 s <sup>-1</sup>
Bruttozählrate:	$R_b$	= 0,20 s <sup>-1</sup>
Wasseranteil in der Meßprobe («Cocktail»):	V	= 0,0081
Mittlere Ausbeute bei der Anreicherung:	$\bar{\eta}_{\text{A}}$	= 0,95
Massenreduktionsfaktor, Zelle i	$f_{\text{R,i}}$	= 20
Rel. Fehler von $\bar{\eta}_{\text{A}}$	$s^r(\bar{\eta}_{\text{A}})$	= 0,04
Rel. Fehler von $\varepsilon_{\text{H-3}}$	$s^r(\varepsilon_{\text{H-3}})$	= 0,02
Rel. Fehler von $f_{\text{R,i}}$	$s^r(f_{\text{R,i}})$	= 0,005

Hieraus erhält man die gesuchte Tritiumkonzentration  $c_{\text{H-3}}$  der Probe nach Gleichung 4 zu:

$$c_{\text{H-3}} = \frac{0,20 - 0,10}{0,25 \cdot 0,008 \cdot 20 \cdot 0,95} = 2,63 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Der relative statistische Zählfehler  $s^r(R_n)$  errechnet sich nach Gleichung 6 und 7 zu:

$$s^r(R_n) = \frac{1}{0,20 - 0,10} \cdot \sqrt{\frac{0,10}{60000} + \frac{0,20}{6000}} = 0,059$$

und somit der relative Gesamtfehler  $s_g^r(c_{\text{H-3}})$  nach Gleichung 8:

$$s_g^r(c_{\text{H-3}}) = \sqrt{0,059^2 + 0,04^2 + 0,005^2 + 0,02^2} = 0,074$$

Das Ergebnis der Tritiumbestimmung nach elektrolytischer Anreicherung mit dem einfachen Gesamtfehler lautet somit:

$$c_{\text{H-3}} = (2,63 \pm 0,19) \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

bzw.

$$c_{\text{H-3}} = 2,63 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \pm 7,4 \%$$



## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

### 6.1 Erkennungsgrenze

Die bei einer Tritiumbestimmung nach elektrolytischer Anreicherung erreichbare Erkennungsgrenze  $g_{\text{H-3}}^*$  kann in guter Näherung nach folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$g_{\text{H-3}}^* = \frac{k_{1-\alpha}}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V \cdot f_{\text{R,i}} \cdot \bar{\eta}_{\text{A}}} \cdot \sqrt{\frac{R_o}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{t_m}{t_o}\right)} \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (11)$$

### 6.2 Nachweisgrenze

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

$$g_{\text{H-3}} = \frac{k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}}{\varepsilon_{\text{H-3}} \cdot V \cdot f_{\text{R,i}} \cdot \bar{\eta}_{\text{A}}} \cdot \sqrt{\frac{R_o}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{t_m}{t_o}\right)} \quad \text{Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad (12)$$

So beträgt beispielsweise die mit einer Meßanordnung unter praxisnahen Bedingungen ( $R_o = 0,10 \text{ s}^{-1}$ ;  $t_o = 60\,000 \text{ s}$ ;  $t_m = 6000 \text{ s}$ ;  $V = 0,008 \text{ l}$ ;  $f_{\text{R,i}} = 20$ ;  $\bar{\eta}_{\text{A}} = 0,95$ ;  $\varepsilon_{\text{H-3}} = 0,25$ ) die für einen Konfidenzkoeffizienten  $k_{1-\alpha} = 3$  (99,865 %-Vertrauensbereich) erreichbare Erkennungsgrenze  $g_{\text{H-3}}^* = 0,34 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ . Für  $k_{1-\beta} = 1,645$  (95 %-Vertrauensbereich) kann hieraus die Nachweisgrenze des Verfahrens zu  $g_{\text{H-3}} = 0,52 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  berechnet werden. 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

- Gel-Szintillator (z. B. Insta-Gel, Fa. Canberra-Packard)
- Natriumperoxid,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , p. a.
- Aceton, chemisch rein
- Silikonöl
- Tritiumfreies Wasser («Nullwasser»)
- Tritium-Standardlösung (Aktivitätsnormal) der Phys.-Tech. Bundesanstalt, Braunschweig
- ortho-Phosphorsäure,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85 %, chemisch rein
- Salzsäure,  $\text{HCl}$ ,  $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , chemisch rein

### 7.2 Geräte

- Anlage zur elektrolytischen Anreicherung von Tritium in Wasserproben (Mehrzellenanlage) mit Kühlvorrichtung, Gleichstromversorgung, Thermofühler, Abschaltvorrichtung bei Stromunterbrechung u. a.

- Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer mit Wechslerbetrieb sowie Ausgabeeinheiten zur tabellarischen und graphischen Meßwertausgabe
- Elektronische Schnellwaage, Wägebereich 4000 g, Ablesbarkeit 0,01 g, Genauigkeit 0,03 g
- Automatische Schnellpipette für Wasser- bzw. Gel-Szintillatorproben (z. B. EM-Dispenser, Fa. Hirschmann, Laborgeräte, Eberstadt)
- 50 ml-Waschflaschen, mit Silikonöl gefüllt
- Trockenschrank
- 20 ml-Meßfläschchen aus ND-Polyethylen
- Laborgrundausrüstung

### Literatur

- (1) Umweltradioaktivität und Strahlenbelastung: Jahresberichte des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn
- (2) Mundschenk, H., Krause, W. J.: Behaviour and radiological significance of tritium from nuclear power plants and other sources in the Rhine river basin. *J. Environm. Radioactivity* 14 (1991) pp. 341–360
- (3) Mundschenk, H., Krause, W. J.: Zur Bestimmung von Fließzeiten und longitudinaler Dispersion im Hoch- und Oberrhein mit  $^3\text{HHO}$  als Tracer. *Deutsche Gewässerkdl. Mitteilungen* 35 (1991) S. 93–107
- (4) Cameron, J. F., Payne, B. R.: Apparatus for concentration and measurement of low tritium activities. *Proc. of the 6th Int. Conf. on radiocarbon and tritium dating*. Washington State University, Pullman, Wash., March 7–11, 1965, CONF-650652, p. 45
- (5) Zutshi, P. K., Sas-Hubicki, J.: A new cathode treatment for the reproducible electrolytic enrichment of tritium. *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes* 17 (1966) 670
- (6) Hartley, P. E.: Design and performance of tritium measurement systems using electrolytic enrichment. *Nucl. Instr. Meth.* 100 (1972) 229
- (7) Krause, W. J., Mundschenk, H.: Elektrolytische Anreicherung und Bestimmung von Tritium in Grund- und Oberflächengewässern. *Deutsche Gewässerkundl. Mitteilungen* 22 (1978) 76–95
- (8) Krause, W. J.: Die Eignung verschiedener Meßfläschchen und Szintillatorflüssigkeiten zur Bestimmung von Tritium in Wasser. *Z. Wasser-Abwasser-Forschung* 18 (1985) S. 141–160