

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Bodenproben

F- γ -SPEKT-BODEN-01

Bearbeiter:

A. Wiechen

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und
Nahrungsmittel pflanzlicher und tierischer Herkunft

1 Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Bodenproben*

1 Anwendbarkeit

Die nachstehend beschriebenen Verfahren sind bei der Untersuchung aller Bodenproben anzuwenden, die nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz und der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen im Routinefall zu überwachen sind.

2 Probeentnahme

2.1 Allgemeines

Bodenproben sollten an denselben Probeentnahmestellen gezogen werden, an denen auch Futtermittelprobeentnahmen vorgesehen sind. Alle Proben sind nach Möglichkeit von Jahr zu Jahr wieder bei demselben landwirtschaftlichen Betrieb, zumindest aber in ein- und derselben Gemarkung zu entnehmen.

Die Entnahme von Bodenproben ist nicht unproblematisch und bedarf einiger Erfahrung. Die Bodenprobeentnahme sollte daher möglichst solchen Institutionen übertragen werden, die über entsprechende Erfahrungen verfügen. Ein Fachmann für Bodenkunde muß den Probeentnehmer in seine Aufgaben einweisen. Gegebenenfalls müssen landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalten, geologische Landesämter oder bodenkundliche Institute der Hochschulen um Amtshilfe bzw. Rat ersucht werden. Dies gilt insbesondere auch dann, wenn die Böden bei der erstmaligen Entnahme nach ihrer Bodenart charakterisiert werden müssen.

Bei der Auswahl der Probeentnahmeflächen muß darauf geachtet werden, daß von Hindernissen (Gebäuden, Bäumen u. ä.) mindestens ein Abstand von der zweifachen Höhe der Hindernisse eingehalten wird. Lage und Umgrenzung der Beprobungsfläche sind genau und eindeutig zu beschreiben, damit Jahr für Jahr dieselben Flächen beprobt werden können. Da über einen längeren Zeitraum nicht auszuschließen ist, daß sich die Flächennutzung ändert und die ursprünglichen Beprobungsflächen nicht mehr für die Probeentnahme zur Verfügung stehen, sollten in unmittelbarer Nähe Ersatzflächen vorgesehen werden. Es ist zweckmäßig, daß der Probeentnehmer Flurkarten mit sich führt, in die die Beprobungs- und Ersatzflächen genau eingezeichnet sind. Für die Probeentnahme muß eine für die Bodenart typische, homogene, möglichst ebene und wenig geneigte Fläche von 0,1 bis 1,0 ha festgelegt werden. Nur in Ausnahmefällen, in denen keine ausreichend großen Flächen zur Verfügung stehen, kann die Flächengröße bis auf 100 m² reduziert werden. Dies kann beispielsweise bei kerntechnischen Anlage erforderlich sein, wenn in der Nähe des maximalen Aufpunktes keine größeren Flächen vorhanden sind.

* Diese Vorschriften wurden unter Mitwirkung von Herrn Dr. H. Weller, LUFA Speyer und des VDLUFA (Verband der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalten), Fachgruppe XI, Arbeitsgruppe «Radioanalytik» erarbeitet.

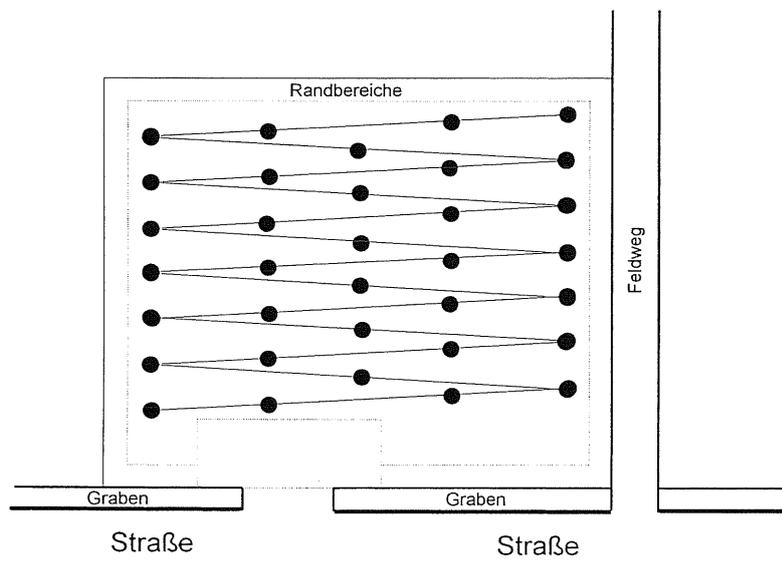


Abb. 1: Verteilung der Einstiche bei der Bodenprobeentnahme

Grundsätzlich sollten sogenannte Vorgewende und Grenzbereiche zu Straßen, Wegen und Gräben von der Probeentnahme ausgenommen werden. In Abbildung 1 sind diese Bereiche, die in der Regel eine stärker abweichende Bodenbeschaffenheit besitzen, durch unterbrochene Linien gegen die Probeentnahmefläche abgegrenzt. Zur Probeentnahme sollte, wann immer möglich, ein Bohrstock von 5 cm Durchmesser verwendet werden. Die Einstichstellen werden gleichmäßig über die Probeentnahmefläche verteilt. Ein Beispiel für eine ideale Gleichverteilung der Einstiche ist in Abbildung 1 dargestellt. Der Probeentnehmer bewegt sich in diesem Fall auf einem Zick-Zack-Kurs auf der Fläche und sollte die Verteilung der Einstiche in möglichst guter Annäherung an den dargestellten Idealzustand realisieren.

Mit einem 5-cm-Bohrstock sind mindestens 20 Einstiche unter genauer Einhaltung der Entnahmetiefe erforderlich. Werden Bohrstöcke mit geringerem Durchmesser, beispielsweise Pürkhauerbohrer, eingesetzt, müssen entsprechend mehr Einstiche durchgeführt werden, um vergleichbare Probenmengen zu erhalten. Bei sehr humusreichen Böden (Moor, Wald) sind auch mit einem 5-cm-Bohrstock mindestens 30 Einstiche vorzusehen, um ausreichendes Probenmaterial zu bekommen. Die Mindestprobenmenge sollte in allen Fällen etwa 5 kg betragen. Auf skelettreichen Böden ist ein Bohrstock oft nicht einsetzbar, so daß die Probeentnahme an mindestens 10 Stellen mit einem Spaten erfolgen muß. Dabei ist darauf zu achten, daß jeweils gleiche Mengenanteile über die gesamte Entnahmeschicht gezogen werden, der Einstich also nicht konisch nach unten verengt wird. Alle Einzelproben werden in einem Plastikbeutel vereinigt und so ins Laboratorium gebracht.

2.2 Ackerböden

Die Probeentnahme erfolgt exakt bis zur der Pflugtiefe (A_p -Horizont), die je nach örtlichen Gegebenheiten zwischen 15 und 40 cm liegt. Unterboden darf in den Proben nicht enthalten sein. Steine werden zunächst nicht entfernt, sondern erst bei der Probenvorbereitung. Zur Umrechnung der Meßergebnisse auf die Einheit $Bq \cdot m^{-2}$ (Flächenaktivität) muß die Probeentnahmetiefe notiert werden.

2.3 Weiden, Wiesen und andere unbearbeitete Böden

Die Einstichtiefe beträgt in diesen Fällen 10 cm. Die Einstichstellen sollten, wenn möglich, zwischen den Pflanzenbüscheln plaziert werden. Größere unbewachsene Stellen, Maulwurfshügel und ähnliche gestörte Flächen müssen gemieden werden. Bei unbearbeiteten Böden ist auf eine exakte Einhaltung der Entnahmetiefe besonders zu achten. Zur Gewinnung ausreichender Bodenmengen muß die Anzahl der Einstiche je nach Humusgehalt eventuell auf 30 bis 50 erhöht werden.

2.4 Waldböden

Die Probeentnahme von Waldböden ist in aller Regel sehr problematisch, da die Bodenhorizonte schwer zu unterscheiden sind und darüber hinaus sehr unterschiedliche Mächtigkeit aufweisen. Von der Bodenoberfläche beginnend unterscheidet man bei Waldböden in der Regel folgende Horizonte:

Horizontbezeichnung	Horizontbeschreibung
A ₀₀ oder O _l	loser Blätter- oder Nadelteppich
A ₀ oder O _f plus O _h	Humusauflage
A ₁ oder A _h	humoser Mineralboden
B	verdichteter mineralischer Unterboden

Für die Zwecke der Radioaktivitätsüberwachung ist es sinnvoll, diejenigen Horizonte zu beproben, die die höchsten Nährstoffmengen enthalten und in denen daher Pilze ihr Mycel und Pflanzen ihre Wurzeln ausbilden. Dieses sind vor allem die Humusauflage (Bezeichnung: O_f- und O_h-Horizonte oder A₀-Horizont) und der meist humose Mineralboden unter der Humusauflage (Bezeichnung: A_h- bzw. A₁-Horizont), der eine Mächtigkeit zwischen etwa 5 und 40 cm aufweisen kann. Die Bodenstreuenschicht, d. h. der lose Blätter- oder Nadelteppich (O_l- bzw. A₀₀-Horizont), und der tiefere verdichtete mineralische Unterboden (B-Horizont) sind für das Pilz- und Pflanzenwachstum von geringerer Bedeutung.

Zur Gewinnung von Proben aus der Humusschicht wird zunächst die lose Blatt- oder Nadelaufgabe vorsichtig abgetragen. Anschließend werden die Proben mit einem Bohrstock über die Gesamttiefe der Humusschicht (O_f- plus O_h-Horizont), unabhängig von der Mächtigkeit dieser Schicht, entnommen. Mit einem Bohrstock von 5 cm Durchmesser werden 30 bis 50 Einstiche gleichmäßig über die Probeentnahmefläche verteilt durchgeführt. Die Probeentnahmetiefe (Mächtigkeit der Humusschicht) wird notiert.

Anschließend wird an mindestens 20 Probeentnahmestellen die Humusaufgabe vorsichtig abgetragen und danach mit einem Bohrstock, bei skelettreichen Böden auch mit einem Spaten, je nach Mächtigkeit des A_h(A₁)-Horizontes bei einer Einstichtiefe von 5 bis maximal 40 cm das Probenmaterial aus der unmittelbar unter der Humusaufgabe liegenden mineralischen Schicht gewonnen. Die Einstichtiefe wird notiert. Den Übergang des A- in den B-Horizont erkennt man anhand des dichteren Gefüges des B-Horizontes, der dementsprechend nur gering durchwurzelt ist. Typisch für den B-Horizont sind darüber hinaus Flecke, Adern und Streifen, die durch Ablagerung von Mineralstoffen oder Kolloiden mit häufig brauner oder rostbrauner Farbe bedingt sind.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Das Probenmaterial wird in der Regel grob zerkleinert, bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, dann weiter zerkleinert und durch ein Sieb mit 2 mm Maschenweite gesiebt. Der nochmals homogenisierte Feinboden wird gammaspektrometrisch mit einem Halbleiterspektrometer gemessen.

Bodenproben mit sehr hohem Anteil an organischem Material (Hochmoorböden, Waldböden) werden nach dem Trocknen zweckmäßigerweise mit einer Schlagkreuzmühle mit 1 mm-Sieb gemahlen, danach nochmals homogenisiert und dann gamma-spektrometrisch gemessen.

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 Trocknen und Sieben

Die Bodenproben werden grob zerkleinert und gemischt. Klumpen lassen sich während des Trocknens meist leicht zerdrücken. Der hierfür geeignete Feuchtigkeitsgehalt ist, abhängig vom Tongehalt des Bodens, unterschiedlich und muß während des Trocknungsvorganges durch Probieren ermittelt werden.

Die Mischproben werden im Umlufttrockenschrank bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dabei der Trockenmasse- bzw. Wassergehalt bestimmt. Anschließend werden sie dann von Hand zerkleinert und durch ein Sieb mit 2 mm Maschenweite gesiebt. Alternativ kann für die Aufbereitung ein spezielles Bodensiebgerät, das den Boden in einem Arbeitsgang zwischen schwingenden Stahlzylindern fein zerschlägt und auf 2 mm siebt, eingesetzt werden. Steine werden dabei nicht zerkleinert. Deren Anteil, wie auch derjenige anderer grober Teile, so von z. B. Wurzeln und Pflanzenteilen, wird durch Wägung ermittelt und prozentual angegeben (Skelettanteil). Danach werden die Grobteile verworfen. Die Kenntnis des Skelettanteils und die Bestimmung des Volumengewichtes mittels Stechzylinder oder der Labormethode (siehe VDLUFA-Methodenbuch, Band I, Neuauflage z. Zt. in Bearbeitung) ist erforderlich, wenn die massenbezogenen Meßwerte auf die Flächeneinheit umgerechnet werden sollen. Es wird nur der trockene Feinboden analysiert, nachdem nochmals durch Mischen homogenisiert wurde.

Das Probenmaterial von Hochmoorböden und die Humusaufgabe von Waldböden werden nach dem Trocknen mit Hilfe einer Schlagkreuzmühle mit 1 mm-Sieb gemahlen und durch nachträgliches Mischen homogenisiert.

3.2.2 Veraschung

Sollte im Laboratorium nur ein Halbleiterdetektor mit geringer Ansprechwahrscheinlichkeit und/oder eine Bleiabschirmung mit zu hohem Untergrund zur Verfügung stehen, so daß die geforderten Nachweisgrenzen nur mit einem unverhältnismäßigem Zeitaufwand bei der Messung erreicht werden können, kann eine Veraschung der nach 3.2.1 vorbereiteten Proben vorgenommen werden und dann eine Messung der Aschen erfolgen. Allerdings ist die Volumenreduktion durch die Veraschung nur für Bodenproben mit hohem Gehalt an organischem Material nennenswert.

Für die Bestimmung von Sr-90 (siehe F-Sr-90-BODEN-01) ist stets eine Veraschung erforderlich. Dazu wird das getrocknete und zerkleinerte Probenmaterial in V4A-Schalen-

bei einer Ofentemperatur unter 400 °C verascht. Die Schalen mit dem Probengut werden in den noch kalten Ofen gestellt. Zunächst wird die Luftzufuhr zum Ofen so stark wie möglich gedrosselt, um eine Verschmelzung der Proben zu erreichen und eine Entzündung zu vermeiden. Erst am Ende des Schwelprozesses werden die Luftschieber des Ofens geöffnet. Während des Veraschungsprozesses müssen die Proben mehrfach aufgerührt werden, um dem Luftsauerstoff Zutritt zu verschaffen und so eine vollständige Zerstörung des organischen Materials zu erreichen. Der veraschte Boden wird nochmals durch Mischen homogenisiert.

Um Ablagerungen von Schwelprodukten in Schornsteinen und dadurch mögliche Schornsteinbrände einerseits und Umweltbelastungen durch die Schwelprodukte andererseits zu vermeiden, ist es zu empfehlen, bei der Veraschung größerer Mengen biologischen Materials einen Veraschungs-ofen mit katalytischer Nachverbrennung einzusetzen. Besonders bewährt haben sich solche Ofenkonstruktionen, bei denen der Veraschungsraum direkt durch einen großen Durchgangsquerschnitt mit der katalytischen Nachverbrennungseinheit mit zusätzlicher Beheizung verbunden ist.

Die Ascheausbeute ist zu ermitteln, damit die Meßergebnisse auf die Trockenmasse (TM) umgerechnet werden können.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist für die gamma-spektrometrische Messung nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

Zur Gamma-Spektrometrie finden sich grundlegende Ausführungen und Hilfen in den Kapiteln IV. 1.1 bis IV. 1.3 dieser Meßanleitungen.

Die Messung der Gamma-Spektren erfolgt mit einem Ge-Spektrometer (>15 % relative Ansprechwahrscheinlichkeit verglichen mit einem 3" × 3" NaI(Tl)-Detektor für die 1,33 MeV-Linie des Co-60) in 11-Ringschalen.

Die Vorgehensweise bei der quantitativen Kalibrierung der Gamma-Spektrometer ist bei Verfahren F- γ -SPEKT-MILCH-01 ausführlich beschrieben. An dieser Stelle finden sich auch Hinweise zur Korrektur von Summations- und Selbstabsorptionsverlusten, die unter Umständen bei der Messung von Bodenproben zu beachten sind. Bodenproben können außerordentlich unterschiedliche Schüttdichten zwischen etwa 0,3 und 1,8 g · cm⁻³ aufweisen!

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Für Personal-Computer stehen zur Auswertung von Gamma-Spektren leistungsfähige Programme verschiedener Software-Anbieter zur Verfügung. Es sollten solche Programme bevorzugt werden, die für alle wichtigen Radionuklide neben der Berechnung der spezifischen Aktivität auch die Berechnung der Erkennungs- und Nachweisgrenzen entsprechend Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen vorsehen (siehe auch Punkt 6) und die Erkennungsgrenze in den Suchalgorithmen als Kriterium für die Entscheidung benutzen, ob eine Linie vom Untergrund verschieden ist oder nicht.

Die Meßergebnisse sind stets, also auch im Fall von Aschemessungen, in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ TM (Trockenmasse) Feinboden anzugeben. Unter Berücksichtigung des Volumengewichtes in kg Trockenmasse Feinboden pro m^3 , der Einstichtiefe in m und des Skelettanteils wird die Aktivitätsflächenbelegung in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2}$ berechnet. Sowohl bei den masse- als auch bei den flächenbezogenen Aktivitätswerten ist stets die Einstichtiefe oder Schichtdicke zu nennen, wenn sie durch diese Vorschrift nicht eindeutig festgelegt ist (Ackerböden, Waldböden).

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Nachweisgrenzen der Gamma-Spektrometrie von Bodenproben werden nicht nur von der Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors und den kernphysikalischen Daten der zu messenden Radionuklide, sondern insbesondere vom Radionuklidspektrum der zu messenden Probe bestimmt. Das Untergrundspektrum der Meßanordnung hat in diesem Fall eine geringere Bedeutung, da Boden stets beträchtliche Mengen an K-40 und Radionuklide der natürlichen Zerfallsreihen enthält. Abhängig von der Bodenart unterliegen die Konzentrationen der natürlichen Radionuklide beträchtlichen Schwankungen. Der K-40-Gehalt kann sich beispielsweise zwischen etwa 30 und $1000 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ TM bewegen. Bei schweren Böden sind die Konzentrationen dieser Radionuklide höher als bei leichten, so daß die Nachweisgrenzen für künstliche Radionuklide bei ersteren stets höher liegen.

Die Nachweisgrenzen werden nach Kapitel IV.5, Unterkapitel 4.5, Gleichung 4.32 a dieser Meßanleitung berechnet. Für den Fall, daß die Algorithmen des benutzten Auswerteprogramms für die Berechnung der Nachweisgrenzen nicht der Gleichung in Kapitel IV.5 entsprechen, sind Korrekturen erforderlich, die evtl. nachträglich vorgenommen werden müssen. Beispiele für die Berechnung der Nachweisgrenzen bei der Gamma-Spektrometrie finden sich ebenfalls in Kapitel IV.5, Unterkapitel 6.4 und 6.5. Im vorliegenden Fall kann diesen Beispielen analog verfahren werden.

Als Anhaltspunkt für die erreichbaren Nachweisgrenzen, die ohne besonderen Aufwand zu realisieren sind, mag ein Wert für Co-60 von $0,3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ TM gelten, der für eine Probe eines humosen Sandbodens (1400 g getrockneter Boden in einer 11-Ringschale, Detektor: 25 % relativer Ansprechwahrscheinlichkeit, Meßzeit; 12 Stunden) erhalten wurde.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Chemikalien werden nicht benötigt, da keine radiochemischen Trennungen durchzuführen sind.

7.2 Geräte

Die erforderlichen Geräte sind bei Verfahren F- γ -SPEKT-MILCH-01 beschrieben. Zusätzlich wird ein Großtrockenschrank (Umlufttrockenschrank) und eventuell ein Bodensiebgerät (Hersteller: Fa. Leo Schäffer, Eldsiger Weg 85, 5350 Euskirchen) benötigt.