

# **Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden im Klärschlamm**

H- $\gamma$ -SPEKT-KLAER-01

Bearbeiter:

Th. Bünger  
H. U. Fusban  
I. Gans  
H. Rühle

Leitstelle für Trinkwasser, Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm,  
Reststoffe und Abfälle, Abwasser aus kerntechnischen Anlagen

ISSN 1865-8725

Version September 1992

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

# 1 Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden im Klärschlamm

## 1 Anwendbarkeit

Die Methode ist anwendbar auf die verschiedenen Typen von Schlämmen, vornehmlich auf die bei der Abwasserbehandlung anfallenden Schlämme, darüber hinaus auch auf Sedimente aus Regenrückhaltebecken, Sinkkastenschlamm und Sandfanggut.

Man unterscheidet bei Klärschlämmen nach ihrer Herkunft zwischen folgenden drei Gruppen:

- Primärschlamm: Rohschlamm (früher Frischschlamm) aus der ersten Reinigungsstufe der Kläranlagen
- Sekundärschlamm: Überschussschlamm (Belebtschlamm als Überschussschlamm) und Tropfkörperschlamm aus der zweiten Reinigungsstufe (biologische Abwasserreinigung)
- Tertiärschlamm: Phosphatschlamm (z. B. aus der Phosphatelimination) aus der dritten Reinigungsstufe

Bei den einzeln oder in Kombination durchgeführten Verfahren der Schlammbehandlung (Eindickung, Entwässerung, Konditionierung und Stabilisierung) entstehen Schlämme unterschiedlicher Konsistenz wie z. B. Zentrifugenaustrag, Filterkuchen, Trockenbeetschlamm, Faulschlamm u. a.

Da der Wassergehalt von Schlämmen außerordentlich stark variieren kann, von weniger als 1 % Trockenmasseanteil (z. B. Rohschlamm) bis zu ca. 40 % (z. B. Schlamm aus der Filterpresse), müssen die Proben unter standardisierten Bedingungen getrocknet und sämtliche Ergebnisse der spezifischen Aktivität auf die Trockenmasse bezogen werden.

## 2 Probeentnahme

Die Auswahl der zu beprobenden Schlammtypen in einer Kläranlage richtet sich nach der Fragestellung der anstehenden Untersuchung. Bei Untersuchungen im Zusammenhang mit dem Verbleib von Klärschlämmen ist die Entnahme von Schlammproben in der Bearbeitungsstufe erforderlich, in der er die Kläranlage verläßt.

Die wichtigsten Arten der Verwendung und Beseitigung des Klärschlammes sind:

- landwirtschaftliche Verwertung
- Verbrennung und
- Ablagerung auf einer Deponie.

Für Bilanzierungen von Aktivitätsfrachten ist es im allgemeinen erforderlich, den Schlamm vor und nach wesentlichen Behandlungsstufen zu untersuchen, z. B. teilentwässerten Schlamm vor der Verbrennung und die entstehende Asche.

Die Probe muß für den zu untersuchenden Schlamm repräsentativ sein. Dies gelingt durch eine Zeit- oder durchflußproportionale Probeentnahme, die kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen kann. Wo dies nicht möglich ist, müssen insbesondere auch bei großen Inhomogenitäten des Probenmaterials aus mehreren Einzelproben oder Stichproben nach einem bestimmten Schema (z. B. flächendeckend), Sammel- oder Durchschnittpuben zusammengestellt werden.

Zur Entnahme von Schlammproben aus oberflächennahen Schichten oder sehr wasserreichen, homogenen Schlämmen eignen sich Schöpfbecher. Zur Entnahme von Schlammproben aus größeren, sowie aus definierten Tiefen benötigt man Schöpfapparate (durch Klappen oder Ventile verschließbare Hohlkörper, z. B. Schlammgreifer). Schlämme dichter Konsistenz (stichfeste Schlämme) entnimmt man mit einem Schlammstecher oder Stechheber.

Die erforderliche Menge des Schlammes, mindestens 1 Liter, wird in eine Polyethylenflasche oder andere verschließbare Gefäße mit möglichst weiter Öffnung gefüllt und bis zur Untersuchung möglichst kühl und dunkel aufbewahrt. Durch biologische Prozesse kann in der geschlossenen Flasche durch Gasentwicklung Überdruck entstehen. Als Konservierungsmaßnahme kommt für kürzere Zeit Kühlen auf 4 °C und zur Lagerung Tiefgefrieren auf mindestens – 20 °C in Frage. Eine Konservierung durch Chemikalienzugabe, z. B. Formaldehyd, ist wegen der Probleme beim Trocknen des Schlammes in der Regel nicht zu empfehlen.

Bei der Probeentnahme ist besonders auf eine eindeutige Beschreibung des Probeentnahmeortes und des Probengutes und auf eine unverwechselbare Kennzeichnung der Probe zu achten. Auch der Zeitpunkt und besondere Umstände müssen notiert werden. Hierfür wird die Benutzung eines Formulars empfohlen.

Weitere Hinweise zur Probeentnahme von Schlämmen können der DIN-Norm 38414-S1 (1) entnommen werden.

### **Anmerkung**

Klärschlamm kann Krankheitserreger (pathogene Keime, Wurmeier usw.) enthalten. Deshalb sollten bei der Probeentnahme und bei der Probenaufbereitung unbedingt Einweghandschuhe getragen werden. Nach Beendigung der Arbeit ist für sorgfältige Desinfizierung der Hände zu sorgen.

## **3 Analytik**

### **3.1 Prinzip der Methode**

Die Schlammprobe wird getrocknet, homogenisiert und ohne weitere chemische Aufbereitungsschritte in einer geeigneten Meßgeometrie gammaspectrometrisch untersucht.

Nach der Trocknung kann die Probe zur Anreicherung der Nuklide verascht werden, wenn die Nachweisgrenzen verringert werden sollen (Messung der volumenreduzierten Probe in günstigerer Meßgeometrie).

### **3.2 Probenvorbereitung**

50 ml bis 5 l – je nach Wassergehalt – des Schlammes werden in einer Porzellanschale mindestens 24 Stunden bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Aus dem eingesetzten Volumen und dem Trockenrückstand werden der Wassergehalt und die Einwaagemasse bestimmt. Die Schlammprobe wird zerkleinert, mittels Mörser oder geeigneter Mühlen homogenisiert und in zur direkten Messung geeignete, möglichst gasdicht verschließbare Kunststoffgefäße randvoll eingefüllt. Sollen neben den künstlichen Gammastrahlern auch die natürlichen Isotope Ra-226 und Ra-228 aus der Uran-Radium- bzw. Thorium-Zerfallsreihe bestimmt werden, muß sichergestellt sein, daß die

Tochternuklide (Bi-214, Pb-214 bzw. Ac-228), über deren Linien die Bestimmung erfolgt, im radioaktiven Gleichgewicht vorliegen. Dies wird z. B. dadurch erreicht, daß die Probengefäße gasdicht verschlossen und über einen Zeitraum von mindestens 14 Tagen bis zur Messung stehengelassen werden. Wird auf die Radiumbestimmung über die Tochternuklide verzichtet, kann sofort mit der Messung begonnen werden.

#### **Anmerkung**

Wenn I-131 bestimmt werden soll, muß die noch nicht getrocknete Originalprobe möglichst bald nach Probeneingang  $\gamma$ -spektrometrisch gemessen werden, da Iod sowie organische Iodverbindungen bei höheren Temperaturen flüchtig sein können. Bei der Messung der Originalprobe ist auf eine hinreichend homogene Verteilung im Probengefäß zu achten. Nach der Messung wird die Probe, wie oben beschrieben, getrocknet; die Ergebnisse sind auch in diesen Fällen bezogen auf die Trockenmasse anzugeben.

Zur Veraschung des Schlammes wird auf das Verfahren H-Sr-89/Sr-90-KLAER-01 verwiesen. Es muß sichergestellt sein, daß die Temperatur im Veraschungsgut  $450^{\circ}\text{C}$  nicht überschreitet, da andernfalls die Cäsiumisotope flüchtig sind.

## **4 Messung der Aktivität**

Zur Messung dient ein Ge(Li)- oder Reinst-Ge-Detektor in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator und entsprechender Datenausgabe- und Auswerteeinheit. Der Detektor muß gut gegen die Untergrundstrahlung abgeschirmt sein, z. B. durch strahlungsarmes Blei («Bleiburg») oder durch Co-60-freien Stahl.

### **4.1 Kalibrierung**

Die Kalibrierung der Detektoren erfolgt mit Kalibrierstandards in Form wäßriger Lösungen (siehe Vorschrift H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01). Der Fehler bei der Kalibrierung mit wäßrigen Lösungen anstelle der Klärschlammatrix infolge unterschiedlicher Selbstabsorption ist im allgemeinen vernachlässigbar, da die Schüttdichte von getrockneten Klärschlämmen etwa  $0,7$  bis  $1\text{ g/cm}^3$  beträgt. Im Rahmen eines Ringversuches mit Molkepulver (Schüttdichte ca.  $0,8\text{ g/ml}$ ) wurde festgestellt, daß der systematische Fehler, der gegenüber einer wäßrigen Kalibrierlösung entsteht, z. B. für Cs-137 etwa  $+3\%$  beträgt (2). Bei veraschten Proben kann der Fehler größer werden. Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Kalibrierung und zur Aktivitätsmessung mittels  $\gamma$ -Spektrometrie sei auf die Vorschrift H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01 sowie auf die unter (3), (4) und (5) genannten Arbeiten verwiesen.

#### **Anmerkungen**

Bei der direkten Bestimmung von Ra-226 im Klärschlamm über die Gammalinie bei  $186\text{ keV}$  ist zu beachten, daß auch U-235 bei dieser Energie eine Linie besitzt und damit das Ergebnis der Ra-226-Bestimmung bei Anwesenheit von U-235 fehlerhaft wird (siehe Tab. 2). Die Bestimmung von Ra-226 sollte daher – wie bereits oben erwähnt – über die Tochternuklide Bi-214 und Pb-214 erfolgen, wobei auf Gleichgewichtsbedingungen zu achten ist. Bei der Aufbewahrung der getrockneten Schlammproben in den Kunststoffgefäßen muß beachtet werden, daß diese häufig für Radon nicht absolut dicht sind, wodurch die Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts gestört sein kann. Es empfiehlt sich, die Deckel der Gefäße z. B. durch Silicondichtungsmasse abzudichten.

Bei der  $\gamma$ -spektrometrischen Bestimmung des Gehalts an natürlichen Radionukliden muß ebenfalls berücksichtigt werden, daß die entsprechenden Linien auch bei der Messung des Nulleffekts im  $\gamma$ -Spektrum auftreten und bei der Berechnung der Nettopeakflächen entsprechend berücksichtigt werden müssen. Weiterhin ist zu beachten, daß bei bestimmten  $\gamma$ -Energien Linien natürlicher Radionuklide mit denen künstlicher Radionuklide zusammenfallen und so die Anwesenheit des einen oder anderen Radionuklides vorgetäuscht werden kann. So bilden z. B. die  $\gamma$ -Übergänge von 795 keV des Cs-134 und von 796 keV des Ac-228 (Ra-228-Folgeprodukt) eine gemeinsame Linie im  $\gamma$ -Spektrum. Das gilt auch für dicht beieinander liegende Gammalinien, wie z. B. bei 144 keV (U-235 und Ac-227) und 145 keV (Ce-141) oder bei 605 keV (Cs-134) und 609 keV (Bi-214 als Ra-226-Folgeprodukt). Ein entsprechendes Beispiel ist im Kapitel IV.5.6.6 dieser Meßanleitungen dargestellt. In Tab. 2 sind  $\gamma$ -Energien ausgewählter natürlicher Radionuklide zusammengestellt.

## 5 Berechnung der Analysenergebnisse

Bezüglich der Auswertung von Gammaskpektren sei auf die Vorschrift H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01 der Meßanleitungen verwiesen.

Die Ergebnisse werden als spezifische Aktivitäten (auf die Trockenmasse bezogen) in  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$  angegeben. Zweckmäßig ist es, den Wassergehalt der Ausgangsprobe ebenfalls anzugeben.

### 5.1 Rechenbeispiel

Im folgenden Beispiel wird die spezifische Cs-137-Aktivität einer Klärschlammprobe nach Gl. 1 berechnet.

$$a_r = \frac{\varphi_A \cdot N_n}{m_T \cdot p_\gamma \cdot t_m} \quad (\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (1)$$

Mit den Zahlenwerten:

$$\begin{aligned} N_n &= 3230 \\ \varphi_A &= 279 \text{ Bq} \cdot \text{s} \\ t_m &= 55266 \text{ s} \\ m_T &= 0,75 \text{ kg} \\ p_\gamma &= 0,85 \end{aligned}$$

erhält man den Wert

$$a_{\text{Cs-137}} = 25,3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

### 5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Berechnung der Standardabweichungen von Gammamessungen wird auf das Kapitel IV.5 der Meßanleitungen verwiesen. Da im allgemeinen der Kalibrierfehler etwa 5% beträgt, ist selbst bei Messungen von relativ hohen Aktivitäten (Nettopeakfläche > 1000 Impulse), bei denen der Zählfehler etwa 3% beträgt, keine höhere Genauigkeit als etwa 6% zu erreichen. Bei deutlich geringeren Aktivitäten wird der Anteil des statistischen Zählfehlers überwiegen.

Die Meßgenauigkeiten bei der Bestimmung des Probenvolumens, der Meß-, Abkling- und Halbwertszeiten und der Gamma-Emissionswahrscheinlichkeiten sind demgegenüber klein und daher im allgemeinen zu vernachlässigen.

Zusätzlich sind Unsicherheiten infolge von Abweichungen in der Probengeometrie, durch variierende Probendichten (unterschiedliche Selbstabsorption), durch Interferenzen mit Linien weiterer Nuklide und durch Kaskadenübergänge bei Mehrliniennukliden (z. B. Cs-134), gegeben. Erfahrene Labors erreichen bei der Bestimmung spezifischer Aktivitäten in der Größenordnung des unter 5.1 aufgeführten Beispiels Streubreiten von etwa 7%.

## 6 Nachweisgrenze des Verfahrens

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen der Aktivität wird auf das Kapitel IV.5 der Meßanleitungen, Abschnitte 2.2 sowie 4.5 bis 4.7 und 6 verwiesen.

Die Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität bei der Bestimmung von  $\gamma$ -Strahlern in Klärschlamm wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$g = \frac{G}{m_T} \cdot \exp\left(\ln 2 \frac{t_A}{t_r}\right) \quad (2)$$

G = Aktivitäts-Nachweisgrenze in Bq nach Kapitel IV.5, Gl. 2.13

$m_T$  = Trockenmasse in kg

$t_A$  = Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messung in s

$t_r$  = Halbwertszeit in s.

Mit den in Abschnitt 5.2 angegebenen Zahlenwerten erhält man eine Nachweisgrenze von

$$g_{Cs-137} = 1,6 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TM}$$

In Tab. 1 sind für eine Reihe ausgewählter Nuklide erreichbare Nachweisgrenzen für die spezifische Aktivität angegeben.

Bedingungen der Messung: Messung von 300 g Probe in verschlossenen Kunststoffbehältern direkt auf dem Detektor stehend; Detektor mit 18% rel. Nachweiswahrscheinlichkeit und 2,0 keV Auflösungsvermögen bei 1332 keV; Abklingzeit zwischen Probenahme und Messung 7 Tage.

**Tabelle 1:** Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Gamma-Strahlern in Klärschlämmen ( $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

Nuklid	Energie (keV)	$t_m = 10000 \text{ s}$	$t_m = 80000 \text{ s}$
Be-7	478	28	10
Co-60	1332	7	2,3
Ru-106	622	32	10
Ag-110	885	6	2
Sb-125	427	10	3
Cs-134	796	5	1,7
Cs-137	662	4	1,2
Ra-226*	609	10	3
Ra-228*	911	24	8
Th-228	583	15	5
U-235	144	22	7
U-238*	1001	800	270

\* Radioaktives Gleichgewicht mit den entsprechenden Folgeprodukten vorausgesetzt

**Tabelle 2:** Natürliche Radionuklide, die mittels Gamma-Spektrometrie bestimmt werden können

Nuklid	HWZ	Gasförmiges Zwischenprodukt	Energie (keV)	Emissionswahrscheinlichkeit (%)
Be-7	53,3 d	—	478	10,3
K-40	$4,66 \cdot 10^{11}$ d	—	1461	10,7
Ra-226	$5,844 \cdot 10^5$ d	Rn-222 (3,82 d)	609 (Bi-214)	44,6
			352 (Pb-214)	35,1
			295 (Pb-214)	18,2
			1764 (Bi-214)	15,1
			186 (Ra-226)	3,51
Ra-228	$2,104 \cdot 10^3$ d	—	911 (Ac-228)	26,6
			969 (Ac-228)	16,2
			338 (Ac-228)	11,3
Ac-227	$7,951 \cdot 10^3$ d	—	236 (Th-227)	12,0
			269 (Ra-223)	13,6
			351 (Bi-211)	12,9
Pb-210	8145 d	—	47	4,2
Th-227	18,5 d	—	236	12,0
			256	6,3
			94	1,4
			269 (Ra-223)	13,6
			154 (Ra-223)	5,58
			351 (Ra-223)	12,9
Th-228	$6,988 \cdot 10^2$ d	Rn-220 (55 s)	583 (Tl-208)	30,7
Th-234	24,1 d	—	63	4,5
			93	2,6
			766 (Pa-234m)	0,32
			1001 (Pa-234m)	0,84
U-235	$2,57 \cdot 10^{11}$ d	—	144	11,0
			186	57,2
			205	5,01

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Es sind keine Chemikalien erforderlich.

### 7.2 Geräte

- Meßplatz für die Gammaskopie
- Detektor/Meßanordnung (beispielsweise):  
Ge(Li)- oder Reinst-Ge-Halbleiterdetektor mit Vorverstärker, Abschirmung aus Blei mit Innenauskleidung aus Plexiglas, Kupfer und Cadmium (Sandwich-Bauweise) oder Abschirmung aus Co-60-freiem Stahl, NIM-Überrahmen, Hochspannungsversorgung (HV), Hauptverstärker (amplifier), Analog-Digital-Konverter (ADC), Vielkanal-Impulshöhenanalysator, Datenausgabegerät/Rechner
- Umluft-Trockenschrank mit Abzug

- gasdicht verschließbare Einweg-Kunststoff-Meßbehälter
- Veraschungsöfen mit katalytischer Nachverbrennung
- Schlag- bzw. Kreuzkopfmühle
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

### Literatur

- (1) Deutsches Institut für Normung (DIN): DIN 38414-S1; Probenahme von Schlämmen, Beuth-Verlag, Berlin (1986); zugleich Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung (S1), VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim
- (2) A. Wiechen: Ergebnisse der Ringanalyse Molkepulver 1988, durchgeführt vom Institut für Chemie und Physik der Bundesanstalt für Milchforschung, Mitteilung der Leitstelle
- (3) K. Debertain: Meßanleitungen für die Bestimmung von Gammastrahlen-Emissionsraten mit Germanium-Detektoren, Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, PTB-Bericht Ra-12, September 1980
- (4) K. Debertain: Radioaktive Standards und ihre Anwendung im Bereich der Kerntechnik und Umgebungsüberwachung, PTB-Bericht Ra-13 (1983)
- (5) U. Schötzig und H. Schrader: Halbwertszeiten und Photonen-Emissionswahrscheinlichkeiten von häufig verwendeten Radionukliden, PTB-Berichte Ra-16 (1984) und Ra-16/2 (1986)