

Schnellverfahren zur Bestimmung von Strontium-89 und Strontium-90 im Abwasser

H-Sr-89/Sr-90-AWASS-02

Bearbeiter:

Th. Bünger
H.U. Fusban[†]
H. Rühle

Diese Version entspricht der Druckfassung mit den Lieferungen 1 bis 7, Stand: 1.3.2006
--

Leitstelle für die Überwachung der Radioaktivität in Trinkwasser,
Grundwasser, Abwasser, Klärschlamm, Reststoffen und Abfällen

ISSN 1865-8725

Version Dezember 1994

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

14 Schnellverfahren zur Bestimmung von Strontium-89 und Strontium-90 im Abwasser

1 Anwendbarkeit

Die im folgenden beschriebene Methode zur schnellen Bestimmung von Sr-89 und Sr-90 ist anwendbar auf Abwasserproben beliebiger Art.

Die Vorschrift ist so angelegt, daß das Meßergebnis nach zwei Tagen vorliegt. Der als *Beispiel* dienende Zeitplan ist so aufgebaut, daß am ersten Tag um 7:00 Uhr mit den chemischen Trennungen begonnen wird. Die im Zeitplan angegebenen Zeiten dürfen nicht wesentlich überschritten werden. Den Analysengang sollte eine in der Strontiumanalytik erfahrene Laborkraft durchführen. Sie kann in der vorgegebenen Zeit zwei Proben parallel aufarbeiten, sofern zwei für die Messung geeignete kalibrierte β -Meßplätze und ein Gamma-Meßplatz verfügbar sind. Zur Berechnung der Analysenergebnisse sollte ein geeignetes Auswertprogramm zur Verfügung stehen.

2 Probeentnahme

Die Probeentnahme ist in der Vorschrift H- γ -SPEKT-AWASS-01 beschrieben.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die Vorschrift entspricht im wesentlichen dem Verfahren H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01. Hauptsächlich wegen des geringeren Probenvolumens und des geringeren Zeitaufwandes bei den einzelnen Analysenschritten, insbesondere für die Nachbildung des Y-90, kann die Bestimmung in zwei Arbeitstagen durchgeführt werden. Das Prinzip der Methode ist schematisch in Abb. 1 dargestellt.

3.2 Probenvorbereitung

Die angesäuerte Probe wird durch Schütteln homogenisiert. Es werden maximal 100 ml zur Bestimmung abgenommen.

In dem als Beispiel gewählten Zeitplan erfolgte die Probeentnahme einen Tag vor Beginn des Trennungsganges zum Zeitpunkt t_1 .

3.3 Radiochemische Trennungen (Zeitplan)

Anmerkung

Um den folgenden beispielhaft gewählten Zeitplan einzuhalten, müssen bei Arbeitsbeginn die Sandbäder bereits vorgeheizt sein.

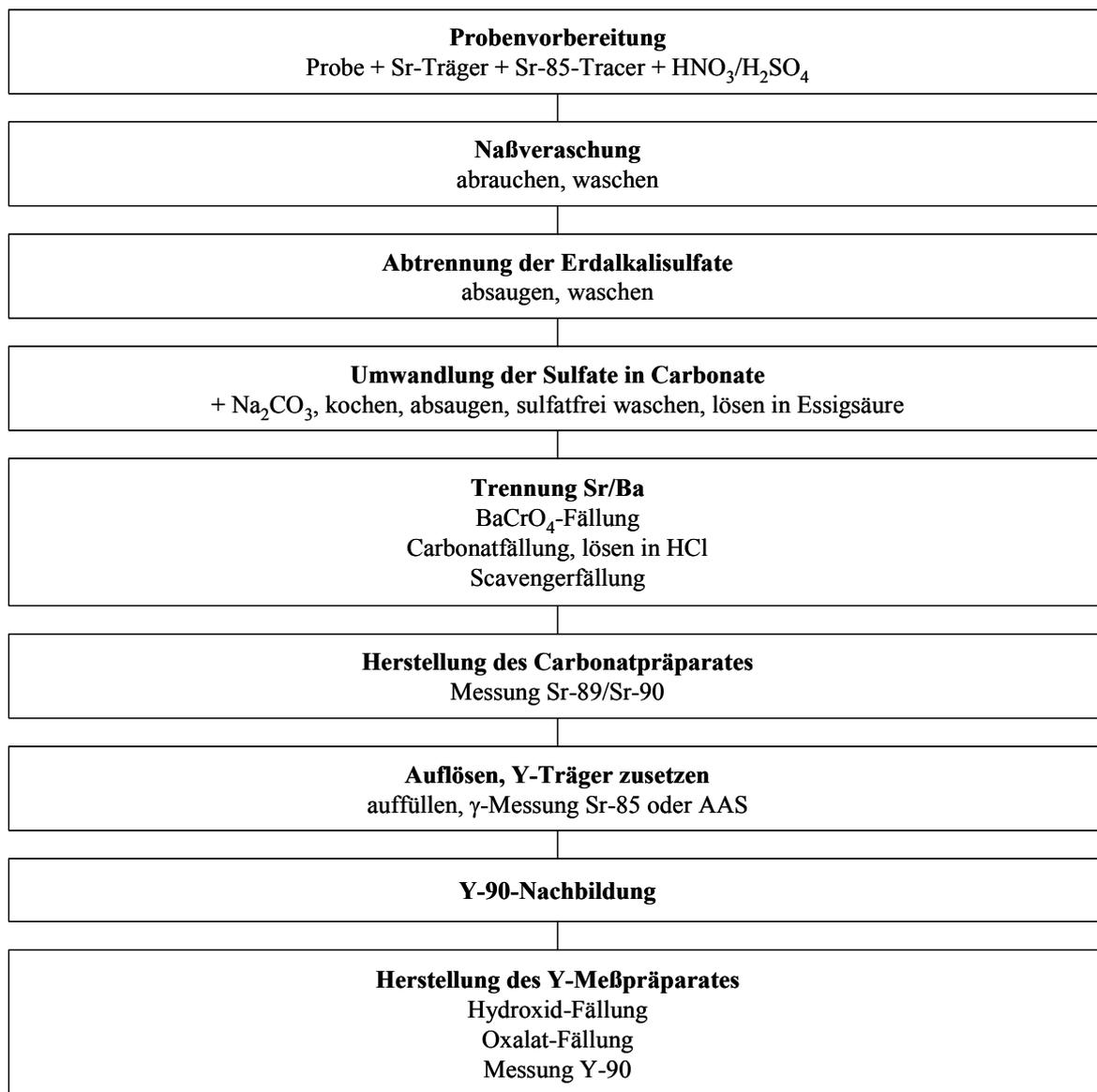


Abb. 1: Prinzip der Bestimmung von Sr-89/Sr-90 im Abwasser

1. Tag, 07:00

3.3.1 0,1 l der Probe werden in einem 250-ml-Becherglas mit 10 ml Strontium-Trägerlösung, mit 10 ml Sr-85-Tracerlösung (siehe Verfahren H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01, Abschnitt 7), mit 10 ml Salpetersäure (14 mol · l⁻¹) und 10 ml konz. Schwefelsäure (18 mol · l⁻¹) versetzt und auf einem Sandbad eingeeengt, bis weiße Schwefelsäurenebel entweichen.

08:45

3.3.2 Man läßt den Rückstand auf Zimmertemperatur abkühlen (gegen Ende im kalten Wasserbad), gibt vorsichtig 100 ml dest. Wasser hinzu und erwärmt unter Rühren auf ca. 80 °C.

09:30

3.3.3 Die ausgefallenen Erdalkalisulfate werden auf einer Nutsche mit aufgelegtem Blaubandfilter abgesaugt und portionsweise mit ca. 100 ml heißem dest. Wasser gewaschen.

10:15

3.3.4 Die Sulfate werden zur Umwandlung in Carbonate quantitativ in ein 400-ml-Becherglas überführt, mit 2 g Natriumcarbonat und 150 ml dest. Wasser versetzt und unter Rühren mit aufgesetztem Uhrglas zum leichten Sieden erhitzt; verdampfendes Wasser ist gegebenenfalls von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Parallel dazu werden die Meßschälchen mit Filter für die Meßpräparate nach Punkt 3.3.11 ausgewogen.

14:00

3.3.5 Der Carbonatniederschlag wird auf einer Nutsche mit aufgelegtem Filter abgesaugt und mit heißem dest. Wasser sulfatfrei gewaschen.

14:30

3.3.6 Der Niederschlag wird in warmer Essigsäure ($6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vorsichtig gelöst (ggf. sind einige Tropfen Salzsäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zuzusetzen; Vorsicht: schäumt stark) und mit 2 ml Barium-Trägerlösung versetzt. Anschließend wird die Lösung mit Natronlauge ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zunächst auf einen pH-Wert von ca. 2, dann mit Natriumacetatlösung ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf nahezu pH 4,5 eingestellt und in der Siedehitze mit 1 ml Natriumchromatlösung versetzt, aufgeköcht und 10 Minuten abgekühlt.

14:50

3.3.7 Der entstandene Bariumchromatniederschlag wird über ein Weißbandfilter in einem Schnellauftrichter abfiltriert und verworfen. Anschließend wird die Bariumchromatfällung durch Hinzufügen von weiteren 2 ml Barium-Trägerlösung zum Filtrat noch einmal wiederholt.

15:20

3.3.8 Das Filtrat wird auf dem Sandbad etwa zur Hälfte eingeeengt, mit 5 ml Ammoniaklösung ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 5 ml Ammoniumcarbonatlösung (gesättigt) versetzt. Es fällt Strontiumcarbonat aus. Die Lösung wird zentrifugiert und die überstehende Lösung dekantiert und verworfen. Der Niederschlag wird in ammoniakalischem Waschwasser suspendiert, erneut zentrifugiert und die überstehende Lösung ebenfalls abgetrennt und verworfen.

15:50

3.3.9 Der Carbonatniederschlag wird in 5 ml Salzsäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst und zur Reduktion des überschüssigen Chromates mit wenigen Tropfen Wasserstoffperoxid ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt, mit dest. Wasser auf ca. 50 ml aufgefüllt und unter Rühren erhitzt, bis das Wasserstoffperoxid verkocht ist.

16:10

3.3.10 Die Lösung wird in der Siedehitze mit 1 ml Eisenchloridlösung ($10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) und 2 g Ammoniumchlorid versetzt. Mit 10 ml carbonatfreier Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) wird in der Siedehitze Eisenhydroxid ausgefällt (Scavangerfällung). Das Glas wird mit einem Uhrglas abgedeckt. Ballt sich der Niederschlag zusammen, wird er über ein Weißbandfilter abfiltriert und verworfen und der Zeitpunkt (t_3) notiert. Das Filtrat wird

sofort in der Siedehitze mit 5 ml gesättigter Ammoniumcarbonatlösung versetzt und 5 Minuten leicht erwärmt.

16:30

3.3.11 Das ausgefallene Strontiumcarbonat wird auf einer Hahnschen Nutsche abgesaugt und mit wenig destilliertem Wasser und Aceton gewaschen, getrocknet (ggf. im Trockenschrank bei 60 °C) und im Aluminium-Meßschälchen gewogen.

16:45

3.3.12 Anschließend wird die β -Zählrate des Präparates mittels eines Low-Level-Meßplatzes bestimmt (Meßzeit $t_m = 60$ Minuten). Der Zeitpunkt des Beginns der Messung ist t_2 . Gegebenenfalls kann die Meßzeit auf 30 Minuten verkürzt werden.

2. Tag, 08:00

3.3.13 Das Carbonatpräparat wird (mit Filter) in ein Becherglas überführt und nach Zugabe von 10 ml Yttrium-Trägerlösung und 5 ml Salzsäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) vorsichtig gelöst. Zur Bestimmung der Ausbeute des Strontiums wird durch γ -spektrometrische Messung die Zählrate der Lösung und anschließend in der gleichen Geometrie (d. h. in gleicher Füllhöhe im Meßgefäß) die Zählrate des Sr-85-Standards bestimmt (Meßzeiten jeweils 30 Minuten).

14:00

3.3.14 Die Nachbildung des Y-90 sollte so lange wie möglich erfolgen. Bei der Weiterverarbeitung um 14:00 sind ca. 21 % des Y-90/Sr-90-Gleichgewichtswerts erreicht (vergleiche Tabelle 1). Die Lösung wird zum leichten Sieden erhitzt und mit carbonatfreier Ammoniaklösung ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) versetzt bis die Yttriumhydroxidabscheidung vollständig ist. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit heißem dest. Wasser gewaschen. Er wird auf dem Filter mit wenig Salzsäure ($2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst; das Filtrat wird in einem Becherglas aufgefangen. Der Zeitpunkt der Filtration (t_4) wird notiert.

14:30

3.3.15 Die Lösung wird mit Ammoniaklösung ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert von 2 bis 3 eingestellt, erwärmt und mit 4 ml gesättigter Oxalsäurelösung versetzt. Die Lösung wird kurz erhitzt und ca. 10 Minuten stehen gelassen. Das ausgefallene Yttriumoxalat wird über Blaubandfilter auf einer Hahnschen Nutsche abgesaugt, mit wenig dest. Wasser gewaschen, mit Aceton getrocknet und schließlich im Meßschälchen 5 Minuten bei 100 °C getrocknet.

15:00

3.3.16 Anschließend erfolgt die Messung des Präparates (siehe Abschnitt 4). Der Zeitpunkt des Beginns der Messung ist t_5 . Die Yttrium-Ausbeute liegt erfahrungsgemäß bei ca. 95 % und wird bei diesem Schnellverfahren als konstant vorausgesetzt. Die Meßzeit sollte mindestens 120 Minuten betragen.

17:00-17:20

3.3.17 Berechnung der Ergebnisse (siehe Abschnitt 5).

4 Messung der Aktivität

Die Kalibrierung der Meßanordnung und die Messung der Aktivität sind im Verfahren H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01 beschrieben. Für die Berechnung der Sr-89- und Sr-90-Konzentrationen müssen die φ_1 für Sr-89, φ_2 für Sr-90, φ_3 für Y-90 sowie das Verhältnis q der Netto- γ - zur Netto- β -Zählrate des Sr-85-Tracers bekannt sein.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Berechnung der Sr-89- und Sr-90-Konzentrationen kann nach dem im Verfahren H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01 explizit angegebenen Rechengang durchgeführt werden. Für die schnelle Ermittlung der Ergebnisse muß ein Rechner mit der erforderlichen Software zur Verfügung stehen.

Im Hinblick auf die Programmierung des Rechenganges – insbesondere auch für die Berechnung von Standardabweichungen und Nachweisgrenzen – ist es zweckmäßig, analog Abschnitt 6.3 des Kapitels IV.5 dieser Meßanleitungen (Nachweis- und Erkennungsgrenzen verschiedener Meßmethoden) folgendermaßen vorzugehen:

$$R_{\text{Sr-89}} = R_1 - \omega_1 \cdot R_2 - \omega_2 \cdot R_3 \quad (\text{s}^{-1}) \quad (1)$$

Die Koeffizienten ω_1 und ω_2 enthalten Zählkreisbeuten, chemische Ausbeuten und Zerfallskorrekturen.

$$\omega_1 = \frac{\varphi_3 \cdot \exp \lambda_{\text{Y-90}} \cdot (t_5 - t_4 + t_m / 2)}{\eta_{\text{Y}} \cdot \varphi_2 \cdot [(1 - \exp \{-\lambda_{\text{Y-90}} \cdot (t_4 - t_3)\})]} \quad (2)$$

$$\omega_2 = q \quad (3)$$

$$\eta_{\text{Sr}} = \frac{R_3}{R_4} \quad (4)$$

Die Aktivitätskonzentrationen von Sr-89 und Sr-90 ergeben sich dann nach Gleichung (5) und Gleichung (6):

$$c_{\text{Sr-89}} = \frac{R_{\text{Sr-89}} \cdot \varphi_1}{\eta_{\text{Sr}} \cdot V \cdot \exp \{-\lambda_{\text{Sr-89}} \cdot (t_2 - t_1)\}} \quad (\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}) \quad (5)$$

$$c_{\text{Sr-90}} = \frac{\omega_1 \cdot R_2 \cdot \varphi_2}{\eta_{\text{Sr}} \cdot V} \quad (\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}) \quad (6)$$

Bedeutung der Symbole:

- R_1 = Nettozählrate der β -Messung des SrCO_3 -Präparates in s^{-1}
- R_2 = Nettozählrate der β -Messung des Yttriumoxalat-Präparates
- R_3 = Nettozählrate der γ -Messung des SrCO_3 -Präparates
- R_4 = Nettozählrate der γ -Messung des Sr-85-Standards
- η_{Y} = chemische Yttrium-Ausbeute, Zahl < 1
- η_{Sr} = chemische Strontium-Ausbeute, Zahl < 1

- φ_i = Kalibrierfaktoren in Bq · s
- i = 1: für Sr-89
- i = 2: für Sr-90
- i = 3: für Y-90
- q = Nettozählratenverhältnis von γ - und β -Messung des Sr-85
- λ_r = Zerfallskonstanten der Radionuklide r in s^{-1}
- t_m = Meßzeit Y-90 in s
- t_i = Zeitpunkte
- i = 1: Probeentnahme, Bezugsdatum
- i = 2: Messung des SrCO₃-Präparates
- i = 3: Fe(OH)₃-Fällung
- i = 4: Y(OH)₃-Fällung
- i = 5: Beginn der Messung des Yttrium-Präparates
- V = Volumen der eingesetzten Abwasserprobe in l
- c_{Sr-89} = Sr-89-Aktivitätskonzentration in Bq · l⁻¹
- c_{Sr-90} = Sr-90-Aktivitätskonzentration in Bq · l⁻¹

5.1 Rechenbeispiel

Die Berechnung erfolgt mit folgenden Werten einer Sr-90/Sr-90-Bestimmung:

Nulleffektzählrate der β -Messungen

$$R_0 = 6,88 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Nettozählrate der β -Messung des SrCO₃-Präparates

$$R_1 = 1,904 \text{ s}^{-1}$$

Nettozählrate der β -Messung des Yttriumoxalat-Präparates

$$R_2 = 0,305 \text{ s}^{-1}$$

Nettozählrate der γ -Messung des SrCO₃-Präparates

$$R_3 = 0,889 \text{ s}^{-1}$$

Nettozählrate der γ -Messung des Sr-85-Standards

$$R_4 = 1,056 \text{ s}^{-1}$$

chemische Yttrium-Ausbeute geschätzt

$$\eta_Y = 0,95$$

Kalibrierfaktoren

$$\text{für Sr-89} \quad \varphi_1 = 5,68 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\text{für Sr-90} \quad \varphi_2 = 9,776 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$\text{für Y-90} \quad \varphi_3 = 5,100 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

Nettozählratenverhältnis von γ - und β -Messung des Sr-85

$$q = \omega = 0,4447$$

Zerfallskonstanten

$$\lambda_{Y-90} = 3,01 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda_{Sr-89} = 1,59 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$$

Zeitpunkt der Probeentnahme	$t_1 = 0 \text{ s}$
Zeitpunkt der Messung des SrCO ₃ -Präparates	$t_2 = 1,476 \cdot 10^5 \text{ s}$
Zeitpunkt der Fe(OH) ₃ -Fällung	$t_3 = 1,446 \cdot 10^5 \text{ s}$
Zeitpunkt der Y(OH) ₃ -Fällung	$t_4 = 2,229 \cdot 10^5 \text{ s}$
Beginn der Messung des Yttrium-Präparates	$t_s = 2,268 \cdot 10^5 \text{ s}$
Meßzeit des Yttrium-Präparates	$t_m = 7,2 \cdot 10^3 \text{ s}$
Volumen der eingesetzten Abwasserprobe	$V = 0,1 \text{ l}$

$$\text{Gl. 2: } \omega_1 = \frac{5,1 \cdot \exp[3,01 \cdot 10^{-6} \cdot (2,268 - 2,229 + 0,072/2) \cdot 10^5]}{0,95 \cdot 9,776 \cdot [1 - \exp\{-3,01 \cdot 10^{-6} \cdot (2,229 - 1,446) \cdot 10^5\}]}$$

$$\omega_1 = \frac{5,1 \cdot \exp[0,02258]}{9,2872 \cdot [1 - \exp\{-0,23568\}]} = 2,675$$

$$\text{Gl. 1: } R_{Sr-89} = 1,904 - 2,675 \cdot 0,305 - 0,4447 \cdot 0,889 \text{ s}^{-1}$$

$$R_{Sr-89} = 0,693 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Gl. 4: } \eta_{Sr} = \frac{0,889}{1,056} = 0,842$$

$$\text{Gl. 5: } c_{Sr-89} = \frac{0,693 \cdot 5,68}{0,842 \cdot 0,1 \cdot \exp\{-1,59 \cdot 10^{-7} \cdot (1,476 \cdot 10^5 - 0)\}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{Sr-89} = 47,9 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$\text{Gl. 6: } c_{Sr-90} = \frac{2,67508 \cdot 0,305 \cdot 9,776}{0,842 \cdot 0,1} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$c_{Sr-90} = 94,7 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

5.2 Fehlerbetrachtung

Zur Fehlerbetrachtung wird auf das Kapitel IV.5 dieser Meßanleitungen und das dort aufgeführte Rechenbeispiel (Abschnitt 5.6.3) verwiesen. Bei der Berechnung der Standardabweichungen werden die Fehler der Aufbau- und Abklingzeiten sowie der Probemasse als klein gegenüber anderen Fehlern angenommen und vernachlässigt. Fehler der Bestimmung der chemischen Ausbeuten müssen unter Umständen berücksichtigt werden.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Berechnung der Nachweisgrenze und des Fehlers wird auf die Ausführungen im Verfahren H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01 und in Kapitel IV.5 (Gleichung 4.2, Abschnitt 2.1.2 und Gleichung 4.22a, Abschnitt 4.4) verwiesen. Mit den hier angegebenen Werten (Ausgangsvolumen $V = 0,1$ l; Aufbauzeit des Y-90 $t_4 - t_3 = 78300$ s (22 h); Meßzeit $t_m = 7200$ s (2 h); Nulleffekt der Meßanordnung $R_0 = 6,88 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) liegen die Nachweisgrenzen des Verfahrens für Sr-89 bei 4,3 Bq/l und für Sr-90 bei 1,6 Bq/l.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

Bezüglich der erforderlichen Chemikalien und Geräte wird auf die Vorschrift H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01 verwiesen.

Literatur

Die Literatur ist in der Vorschrift H-Sr-89/Sr-90-AWASS-01 angegeben.