

**Verfahren zur Bestimmung der
mittleren Aktivitätskonzentration
von Phosphor-32
in der Fortluft kerntechnischer Anlagen**

J-P-32-ALUFT-01

Bearbeiter:

K. Vogl
P. Gesewsky†

Leitstelle für Fortluft aus kerntechnischen Anlagen

Verfahren zur Bestimmung der mittleren Aktivitätskonzentration von Phosphor-32 in der Fortluft kerntechnischer Anlagen

1 Anwendbarkeit

Das nachfolgend beschriebene Verfahren eignet sich zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von an Aerosolpartikeln gebundenem Phosphor-32 (P-32), aber auch von gasförmigen Phosphorwasserstoffen oder organischen Phosphorverbindungen in der Abluft oder Fortluft kerntechnischer Anlagen.

2 Probeentnahme

2.1 Chemische Verbindungen von P-32 in der Abluft oder Fortluft von kerntechnischen Anlagen

In der Abluft oder Fortluft kerntechnischer Anlagen liegt P-32 zum Teil auf Aerosolpartikeln mit einem Teilchendurchmesser von 0,1 µm bis 1 µm vor (1, 2). P-32 kommt auch in Form von gasförmigen Phosphorverbindungen, wie z. B. Phosphorwasserstoffen (Phosphane wie PH_3 oder P_2H_4), vor (1). Zur Probeentnahme des P-32 wird aus der Abluft oder Fortluft mittels eines Probeentnahmesystems ein repräsentativer Teilluftstrom entnommen und über Sammelmedien geleitet, auf oder an denen die Phosphorverbindungen abgeschieden werden. Als Sammelmedien für an Aerosolpartikeln gebundene Phosphorverbindungen werden Schwebstofffilter, für gasförmige Phosphorverbindungen Wasser oder Natronlauge eingesetzt (1, 2, 3).

2.2 Allgemeines zur Probeentnahme

Angaben über die Auslegung der verwendeten Probeentnahmesysteme sind der Literatur (3, 4) und dem Verfahren J-γ-SPEKT-ALUFT-03 dieser Messanleitungen zu entnehmen. Zur Probeentnahme von an Aerosolpartikeln gebundenen Phosphorverbindungen sollen die Abscheideverluste in den Probeentnahmeleitungen gering sein. Bei der Probeentnahme von gasförmigen Phosphorverbindungen sollten die Probeentnahmeleitungen aus einem Material bestehen, das mit den Phosphorverbindungen chemisch nicht reagiert, beispielsweise aus Edelstahl. Der Luftdurchsatz wird mit einem Luftdurchsatzmeter, wie einer kalibrierten Gasuhr in Trockenbauweise, oder mit Luftdurchflussmessern, wie Schwebekörperdurchflussmessern oder Massendurchflussmessern, gemessen.

2.3 Probeentnahme von P-32 in Form von an Aerosolpartikeln gebundenen Phosphorverbindungen

P-32-Aktivität tragende Aerosolpartikeln werden kontinuierlich auf Schwebstofffiltern H12 oder besser nach DIN EN 1822-1 mit Durchmessern zwischen 4 cm und 20 cm bei einem Volumenstrom von $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ bis $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ abgeschieden (5). Als Tiefenfilter werden Faserfilter, z. B. Glasfaserfilter, und als Oberflächenfilter Membranfilter mit einer Porengröße von $4 \mu\text{m}$ bis $8 \mu\text{m}$ eingesetzt (1, 2). Dabei ist darauf zu achten, dass Schwebstofffilter verwendet werden, die möglichst wenig gasförmige Radionuklide, wie z. B. radioaktive Edelgase oder Iodisotope, adsorbieren. Glasfaserfilter ohne organische Bindemittel können benutzt werden, weisen aber nur geringe mechanische Festigkeit auf. Besser geeignet sind Teflonmembranfilter, die mit einem Nylonstützgewebe zur Erhöhung der mechanischen Stabilität versehen sind.

2.4 Probeentnahme von P-32 in Form von gasförmigen Phosphorverbindungen

Zur Probeentnahme von gasförmigen Phosphorverbindungen wird ein Teilluftstrom mit einem Volumenstrom von ca. $1 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ über einen Katalysator, wie Platinverbindungen oder Kupferoxid bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$, geleitet. Aus Phosphorwasserstoff und anderen gasförmigen Phosphorverbindungen entsteht dabei Phosphoroxid.

An Aerosolpartikeln gebundene Radionuklide, die die Messung der Aktivität des P-32 stören könnten, werden durch ein Schwebstofffilter H12 oder besser nach DIN EN 1822-1 (5) in der Zuleitung zur Sammeleinrichtung aus dem Teilluftstrom entfernt. Eine andere Möglichkeit besteht in der Entnahme aus dem weitgehend aerosolpartikelfreien Teilluftstrom nach dem Schwebstofffilter des Bilanzierungssammlers.

Der Luftstrom wird durch eine 200 ml-Gaswaschflasche, die mit 100 ml Wasser oder carbonatfreier Natronlauge ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gefüllt ist, geleitet. Ist man nur an der Probeentnahme von P-32-haltigen Phosphorverbindungen interessiert, ist als Absorptionsmittel Wasser ausreichend. Üblicherweise entnimmt man dem Teilluftstrom jedoch gleichzeitig auch das Kohlenstoffdioxid zur Bestimmung der C-14-Aktivitätskonzentration. Dabei wird als Absorptionsmittel Natronlauge verwendet. Dies hat unter anderem den Vorteil, dass man aus der Masse des bei dem Verfahren entstehenden Carbonates den Luftdurchsatz bestimmen kann (siehe Verfahren J-C-14-ALUFT-01 dieser Messanleitungen). Aus dem Phosphoroxid entstehen im Absorptionsmittel Phosphate. Um einen hohen Wirkungsgrad bei der Probeentnahme zu erzielen, sollte der Luftstrom durch eine poröse Schicht (Glas- oder Kunststofffritte mit dem Porositätsgrad G4) in die Flüssigkeit eintreten, um durch die Verteilung des Luftstroms in Form feiner Luftbläschen eine große Austauschoberfläche zu erzielen. Eine Gaswaschflasche nach Friedrichs ist ebenfalls gut geeignet. Der Luftdurchsatz beträgt üblicherweise einige Kubikmeter.

Bei der Probeentnahme werden im wesentlichen die Geräte verwendet, wie sie im Verfahren J-C-14-ALUFT-01 dieser Messanleitungen für die Probeentnahme von C-14 beschrieben sind.

Gasförmige Verbindungen, die die Messung der P-32-Aktivität störende Radionuklide, wie C-14, S-35, Tc-99 sowie Iodisotope, enthalten, werden teilweise in die Absorptionsmedien zusammen mit den gasförmigen Phosphorverbindungen aufge-

nommen. Prinzipiell ist aufgrund der sehr unterschiedlichen Betastrahlungsenergien der beiden Radionuklide auch eine Messung der Aktivität des P-32 bei Anwesenheit von hohen Aktivitäten von C-14 möglich. Wegen der üblicherweise wesentlich höheren Aktivitätskonzentration von C-14 sollte dieses Radionuklid vor der Messung der Aktivität des P-32 jedoch radiochemisch abgetrennt werden. C-14 kann aus gefällten Carbonaten mit Säuren als gasförmiges Kohlendioxid ausgetrieben werden. H-3 und S-35 stören die Messung von P-32 aufgrund der unterschiedlichen Betastrahlungsenergien und der relativ geringen S-35-Aktivitätskonzentration nur unwesentlich. Sollten sehr hohe Aktivitätskonzentrationen von S-35 oder von anderen störenden Radionukliden vorliegen, was aus dem Spektrum im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer zu ersehen wäre, müssten diese Radionuklide vor der Messung der P-32-Aktivität ebenfalls radiochemisch entfernt werden.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

3.1.1 Verfahren bei an Aerosolpartikeln gebundenen Phosphorverbindungen

Die Schwebstofffilter werden nach Zugabe von Phosphorträgerlösung mit Salpetersäure und Schwefelsäure ausgelaugt. Phosphor wird aus der Lösung als Ammoniummolybdatophosphat ausgefällt, mit Ammoniaklösung gelöst und wieder als Ammoniummolybdatophosphat gefällt. Nach Lösung mit Ammoniaklösung, Zugabe von Zitronensäure zur Komplexierung des Molybdaens und Zugabe von Magnesia-mixtur wird Phosphor als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt. Der Niederschlag wird mit Salzsäure gelöst und über eine Kationenaustauschersäule zur Abtrennung von Kationen, vor allem des Caesiums, gegeben. Aus der durchlaufenden Lösung wird Phosphor erneut als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Die P-32-Aktivität im Niederschlag wird mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer bestimmt. Eine schematische Darstellung des Verfahrens zeigt Abbildung 1.

3.1.2 Verfahren bei gasförmigen Phosphorverbindungen

Die Lösung, die man bei der Probeentnahme gasförmiger Phosphorverbindungen durch Oxidation und nachfolgende Absorption in Wasser oder Natronlauge erhält, wird mit Trägerlösung und Bariumchlorid versetzt. P-32 enthaltendes Bariumphosphat fällt aus. Der Niederschlag wird getrocknet, und seine Masse gravimetrisch bestimmt.

Der Niederschlag, der bei Verwendung von Natronlauge als Absorptionsmittel überwiegend aus Bariumcarbonat besteht, oder eine Teilmenge von bis zu zwei Gramm wird mit Salzsäure versetzt und unter Erhitzen das C-14 als Kohlenstoffdioxid ausgetrieben. Der Rückstand wird zur Messung der Aktivität von P-32 im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer verwendet. Da Versuche zeigten, dass das radiochemische Verfahren quantitativ ist, wird auf eine Bestimmung der chemischen Ausbeute verzichtet. Eine schematische Darstellung des Verfahrens zeigt Abbildung 2.

3.2 Probenvorbereitung

3.2.1 Probenvorbereitung bei an Aerosolpartikeln gebundenen P-32-haltigen Phosphorverbindungen nach Abschnitt 2.3

Die Abtrennung und Aufbereitung der P-32-haltigen Phosphorverbindungen auf den Schwebstofffiltern wird folgendermaßen durchgeführt:

3.2.1.1 Die Schwebstofffilter werden in dünne Streifen geschnitten und in ein 250 ml-Becherglas gegeben. Zu den zerkleinerten Schwebstofffilterstreifen werden 80 ml destilliertes Wasser, 5 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 20 ml Schwefelsäure ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 5 ml Phosphatträgerlösung und 5 ml Wasserstoffperoxid ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben. Die Lösung wird zwei Stunden nahe dem Siedepunkt erhitzt und nach dem Abkühlen über eine Glasfritte mit dem Porositätsgrad G4 in einer Hahnschen Nutsche in ein weiteres 250 ml-Becherglas filtriert. Der Filtrerrückstand wird mit 4 ml Schwefelsäure ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gewaschen.

3.2.1.2 Das Filtrat wird bis zur Bildung von SO_3 -Nebeln durch Erhitzen eingengt. Falls die Lösung nicht farblos ist, wird nach dem Abkühlen mit etwa 30 ml destilliertem Wasser aufgefüllt, 2 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben und die Lösung wiederum bis zum Auftreten von SO_3 -Nebel eingengt.

3.2.1.3 Zur abgekühlten Lösung werden 100 ml destilliertes Wasser gegeben und die Lösung auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Lösung wird durch ein Blaubandfilter in ein 250 ml-Becherglas filtriert.

3.2.1.4 Die Lösung wird mit 15 ml Ammoniaklösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 10 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 100 ml Ammoniummolybdatlösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt und mit weiterer Ammoniaklösung neutralisiert. Die Lösung wird auf ca. $70 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Feinkörniges gelbes Ammoniummolybdatphosphat fällt aus.

3.2.1.5 Der Niederschlag wird 10 Minuten abzentrifugiert und der Überstand verworfen. Der abzentrifugierte Niederschlag wird mit 20 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) aufgeschlämmt und erneut abzentrifugiert.

3.2.1.6 Der Niederschlag wird mit wenig Ammoniaklösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst. 10 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 25 ml Ammoniummolybdatlösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) werden zugesetzt und die Lösung auf ca. $70 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Ammoniummolybdatphosphat fällt aus.

3.2.1.7 Der Niederschlag wird 10 Minuten abzentrifugiert und der Überstand verworfen. Der abzentrifugierte Niederschlag wird mit 20 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) aufgeschlämmt und erneut abzentrifugiert.

3.2.1.8 Der Niederschlag aus 3.2.1.7 wird mit wenig Ammoniaklösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst. Die Lösung wird mit 20 ml destilliertem Wasser verdünnt und vorsichtig mit Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) neutralisiert.

3.2.1.9 In der Lösung wird 1 g Zitronensäure zur Komplexbildung des Molybdaens gelöst und die Lösung 1 bis 2 Stunden im Kühlschrank bei ca. $5 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt.

3.2.1.10 Der gekühlten Lösung werden 20 ml Magnesiamixtur und 5 ml Ammoniaklösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugesetzt. Beim Zentrifugieren fällt Phosphor als Magnesiumammoniumphosphat aus. Durch weitere Zugabe von 5 ml Ammoniaklösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wird geprüft, ob die Fällung vollständig war. Die Probe wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt.

3.2.1.11 Der gebildete Niederschlag wird mittels einer Hahnschen Nutsche auf einem Blaubandfilter abgeschieden und mit Ammoniaklösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gewaschen. Der Niederschlag auf dem Blaubandfilter wird quantitativ in ein Becherglas überführt und mit 10 ml Salzsäure ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst.

3.2.1.12 Die Lösung wird mit 5 ml Caesiumträgerlösung versetzt und über einen Kationenaustauscher (siehe Abschnitte 7.1 und 7.3) gegeben. Dies dient vor allem der Abtrennung von Caesium, das bei der Fällung des Ammoniummolybdatophosphates (Schritte 3.2.1.4 und 3.2.1.6) mitgefällt wurde. Der Kationenaustauscher wird mit 50 ml Salzsäure ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gewaschen.

3.2.1.13 Zur durchlaufenden Lösung und der Waschlösung nach Schritt 3.2.1.12 werden 20 ml Magnesiamixtur zugegeben. Zur vollständigen Fällung des Phosphors als Magnesiumammoniumphosphat werden mehrmals 5 ml Ammoniaklösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben.

3.2.1.14 Der Niederschlag wird mittels einer Hahnschen Nutsche auf einem Blaubandfilter abgeschieden und mit Ammoniaklösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gewaschen. Anschließend wird der Niederschlag vom Blaubandfilter in ein Zählfläschchen überführt.

<p>Probeentnahme von an Aerosolpartikeln gebundenen Phosphorverbindungen</p> <ul style="list-style-type: none"> – Abscheiden der Phosphorverbindungen auf Schwebstofffiltern.
<p>Probenvorbereitung</p> <ul style="list-style-type: none"> – Versetzen der zerkleinerten Schwebstofffilter werden mit 80 ml dest. Wasser, 5 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 20 ml Schwefelsäure ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 5 ml Wasserstoffperoxid ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 5 ml Phosphatträgerlösung; – Auslaugen unter Hitze; – Filtrieren und Eindampfen der Lösung; – Zugabe von 100 ml dest. Wasser; – Filtrieren mit Blaubandfilter.
<p>Erste Abtrennung als Ammoniummolybdatophosphat</p> <ul style="list-style-type: none"> – Versetzen der Lösung mit 15 ml Ammoniaklösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 10 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 100 ml Ammoniummolybdatlösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$); – Erhitzen auf $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$; – Fällung von Ammoniummolybdatophosphat.
<p>Zweite Abtrennung als Ammoniummolybdatophosphat</p> <ul style="list-style-type: none"> – Lösen des Niederschlages mit Ammoniaklösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$); – Zugabe von 10 ml Salpetersäure ($14 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$); – Erhitzen auf $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$; – Fällung von Ammoniummolybdatophosphat; – Abzentrifugieren des Niederschlages.
<p>Erste Abtrennung als Magnesiumammoniumphosphat</p> <ul style="list-style-type: none"> – Lösen des Niederschlages mit Ammoniaklösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$); – Neutralisieren mit Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$); – Zugabe von 1 g Zitronensäure; – Kühl halten bei $5 \text{ }^{\circ}\text{C}$; – Zugabe von 20 ml Magnesiummischung und 5 ml Ammoniaklösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$); – Fällung von Magnesiumammoniumphosphat.
<p>Abtrennung von Kationen</p> <ul style="list-style-type: none"> – Zugabe von 5 ml Caesiumträgerlösung; – Aufgabe auf Kationenaustauschersäule; – Waschen der Kationenaustauschersäule;
<p>Zweite Abtrennung als Magnesiumammoniumphosphat</p> <ul style="list-style-type: none"> – Zugabe von 20 ml Magnesiummischung zur durchgelaufenen Lösung und der Waschlösung; – Zugabe von Ammoniaklösung ($13 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$); – Fällung von Magnesiumammoniumphosphat.
<p>Herstellung des Messpräparates</p> <ul style="list-style-type: none"> – Überführen des Niederschlages in ein Zählfläschchen; – Zugabe von Szintillatorlösung.

Abb. 1: Schematische Darstellung der Probeentnahme, radiochemischen Probenaufbereitung und Herstellung eines Messpräparates bei an Aerosolpartikeln gebundenen Phosphorverbindungen

3.2.2 Probenvorbereitung bei gasförmigen P-32-haltigen Phosphorverbindungen

3.2.2.1 Bei Probeentnahme der gasförmigen Phosphorverbindungen durch Oxidation und nachfolgende Absorption in Wasser oder Natronlauge gemäß Abschnitt 2.4 wird die Lösung in ein 250 ml-Becherglas gegeben und 100 ml Ammoniumchloridlösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 10 ml Phosphatträgerlösung zugefügt. Die Lösung wird auf ca. $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und unter Rühren tropfenweise 30 ml aktivitätsarme, wenig Radium enthaltende Bariumchloridlösung ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugesetzt. Das P-32-enhaltende Bariumphosphat fällt aus.

3.2.2.2 Der Niederschlag wird abzentrifugiert und zwei Stunden bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Nach dem Abkühlen wird die Masse des Niederschlages gravimetrisch bestimmt.

3.2.2.3 Bei der Probeentnahme mit Natronlauge als Absorptionsmittel wird eine Teilmenge des Niederschlages mit einer Masse von ein bis zwei Gramm entnommen und tropfenweise mit Salzsäure festzustellen ist. Anschließend wird die Salzsäure abgeraucht. Dieser Schritt dient zur Entfernung des C-14 als Kohlenstoffdioxid.

3.2.2.4 Bei der Probeentnahme mit Wasser als Absorptionsmittel wird der Gesamtniederschlag tropfenweise mit Salzsäure ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt (*Vorsicht: Gasbildung!*), bis keine Kohlenstoffdioxidbildung mehr festzustellen ist. Anschließend wird die Salzsäure abgeraucht. Dieser Schritt dient zur Entfernung des C-14 als Kohlenstoffdioxid.

3.2.2.5 Um die Anzahl von Störstellen, die Lumineszenzen bei der Messung erzeugen können, zu reduzieren, wird der bei den Schritten 3.2.2.3 oder 3.2.2.4 verbliebene Rückstand zwei Stunden bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet (4) und anschließend in einem Achatmörser zu einem feinen Pulver zerrieben.

Versuche ergaben, dass das radiochemische Verfahren quantitativ ist. Auf eine Ausbeutebestimmung wurde daher verzichtet.

Probeentnahme von gasförmigen Phosphorverbindungen mit Wasser oder Natronlauge

- Phosphorwasserstoff und gasförmige organische Phosphorverbindungen werden mit Hilfe von Katalysatoren aus einem Teilluftstromvolumen von 1 m³ bis 2 m³ zu Phosphoroxid oxidiert;
- Durchleiten des Gasstromes durch eine Gaswaschflasche mit Fritte oder nach Friedrichs, gefüllt mit Wasser oder Natronlauge (1 mol·l⁻¹) bei einem Volumenstrom von ca. 1 l·h⁻¹.

Probenvorbereitung

- Zugabe von 100 ml Ammoniumchloridlösung (1 mol·l⁻¹) und 10 ml Trägerlösung;
- Erhitzen auf 80 °C;
- Tropfenweise Zugabe von Bariumchloridlösung (0,5 mol·l⁻¹);
- Fällung von Bariumphosphat (bei Probeentnahme mit Natronlauge fällt überwiegend Bariumcarbonat aus);
- Abzentrifugieren und Trocknen des Niederschlags
- Gravimetrische Bestimmung der Masse des Niederschlags bei Probeentnahme mit Natronlauge.

Herstellung des Messpräparats

- Entnehmen des Niederschlags oder eines Aliquots (bis zu 2 g) bei Probeentnahme mit Natronlauge;
- Zugabe von Salzsäure (1 mol·l⁻¹);
- Trocknen des Rückstands zwei Stunden bei 350 °C;
- Zerreiben des Rückstands zu feinem Pulver;
- Abzentrifugieren des Niederschlags
- Einrühren in 16 ml Szintillatorlösung in einem Zählfläschchen;
- Aufbewahren des Messpräparates fünf Stunden im Dunkeln und Kühlen.

Abb. 2: Schematische Darstellung der Probeentnahme, radiochemischen Probenaufbereitung und Herstellung eines Messpräparates bei gasförmigen Phosphorverbindungen

4 Messung der Aktivität

Der gemäß den Abschnitten 3.2.1 oder 3.2.2 gewonnene Niederschlag wird in einem 20 ml-Zählfläschchen mit 16 ml thixotroper Szintillatorlösung (Quickszint 701 und 1 g Cab-O-Sil pro Messpräparat) versetzt, gut verrührt und drei Minuten mit Ultraschall behandelt. Alternativ kann der pulverförmige Niederschlag auch in ein Zählfläschchen gegeben, mit 10 ml Szintillatorlösung (z. B. Quickszint 701) versetzt und durch Rühren und dreiminütige Ultraschallbehandlung möglichst homogen in der Szintillatorlösung verteilt werden. Nach Absetzen des pulverförmigen Niederschlages bildet sich ein Zwei-Phasensystem. Obgleich die Nachweiswahrscheinlichkeit gegenüber der ersten Methode etwas geringer ist, ist dieses Verfahren wegen der leichteren Herstellung des Messpräparates ebenfalls gut geeignet.

Nach mindestens fünfstündigem Abklingen der Chemolumineszenz im Dunkeln und Kühlen wird das Messpräparat mehrmals 100 Minuten im Flüssigkeitsszintillationspektrometer gemessen. Durch die mehrfache Messung wird die Messunsicherheit verringert und es kann festgestellt werden, ob noch Chemolumineszenz vorliegt. Bei einigen Flüssigkeitsszintillationsspektrometern ist für diesen Zweck ein Lumineszenzmonitor vorhanden. Für die Messung wird ein Energiebereich verwendet, dessen untere Schwelle deutlich oberhalb des Endpunktes des C-14- und S-35-Spektrums liegt (siehe Abbildung 3). Die Messungen werden nach ca. einem Monat wiederholt, wenn die Aktivität von P-32 auf 24% und die des S-35 auf 79% abgeklungen sind (siehe Abbildung 4). Diese Wiederholung dient hauptsächlich dazu, einen möglichen Einfluss von anderen Radionukliden auf die Messung der Aktivität von P-32 festzustellen und zu korrigieren.

Zur Kontrolle der Messungen und zur Überprüfung und Kalibrierung der Messanordnung werden bei jedem Messdurchlauf ein jeweils neu hergestelltes Nulleffektmesspräparat (0,1 g Bariumphosphat) und ein P-32-Kalibrierpräparat (0,1 g Bariumphosphat mit ca. 10 Bq P-32) mitgemessen. Das eingesetzte Kalibrierpräparat wird aus einer P-32 enthaltenden Natriumphosphatlösung bekannter Aktivität durch Zugabe von Bariumchloridlösung ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gefällt (siehe Abschnitt 3.2.2).

Bei jeder Messung wird der Quench-Parameter ermittelt. Im Prinzip kann die Nachweiswahrscheinlichkeit ε als Funktion des Quench-Parameters dargestellt werden. Diese Funktion wird mittels verschieden "gequenchter", mit P-32-Lösungen bekannter Aktivität nach dem gleichen Verfahren wie oben hergestellter Kalibrierpräparate bestimmt. Da bei den Messungen nahezu gleiche Bedingungen herrschen, schwankt der Wert des Quench-Parameters nur geringfügig. Zudem ist die Nachweiswahrscheinlichkeit ε in diesem Bereich nur wenig vom Quench-Parameter abhängig und weist erfahrungsgemäß bei allen Messungen nahezu gleiche Werte auf (siehe H-C-14-AWASS-01, Abb. 3). Daher wird für die Bestimmung der Aktivität in den Messpräparaten bei ähnlichen Werten des Quench-Parameters von Messpräparat und P-32-Kalibrierpräparat der aus der Zählrate und der Aktivität des mitgemessenen P-32-Kalibrierpräparates berechnete Wert der Nachweiswahrscheinlichkeit ε bzw. des Kalibrierfaktors φ_A verwendet.

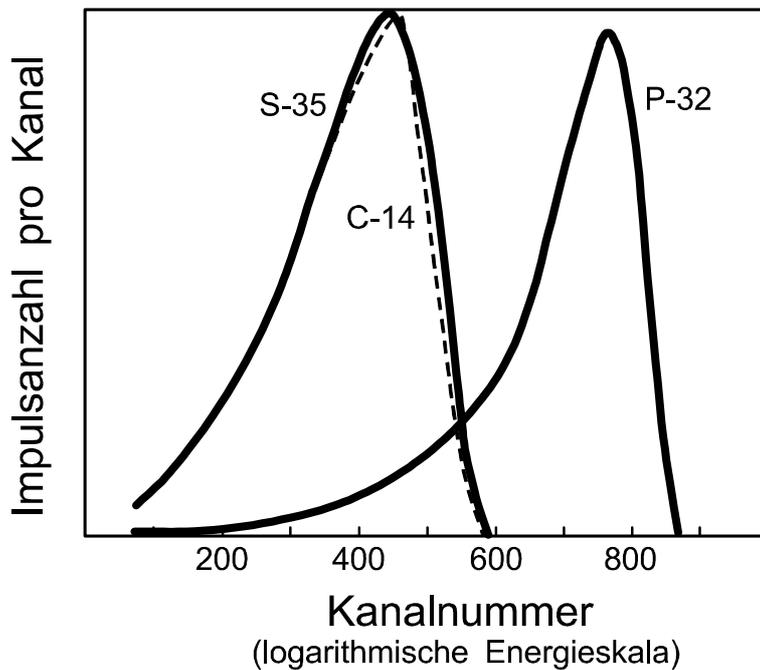


Abb. 3: Spektren von C-14, S-35 und P-32, gemessen mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer

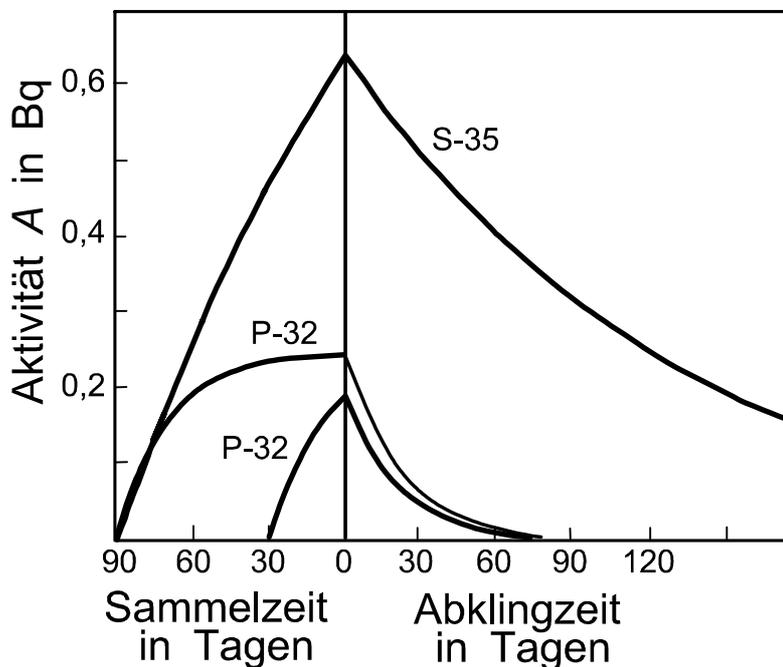


Abb. 4: Aufbau und Zerfall der gesammelten Aktivität von P-32 bei konstanter Aktivitätskonzentration von $1 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ im Abluft- oder Fortluftstrom

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Aktivitätskonzentration c von P-32 auf Aerosolpartikeln und in gasförmigen Phosphorverbindungen, bei deren Probeentnahme Wasser als Absorptionsmittel verwendet wird, wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$c = \frac{\varphi_A \cdot q}{V} \cdot (R_b - R_0) \cdot \frac{\lambda \cdot t_s \cdot e^{\lambda \cdot t_A} \cdot \lambda \cdot t_m}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_s}) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_m})} \quad (1)$$

Die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration $s(c) \cdot c^{-1}$ erhält man gemäß Gleichung (2):

$$\frac{s(c)}{c} = \frac{\sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + (R_b - R_0)^2 \cdot \left(\left(\frac{s(V)}{V} \right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A} \right)^2 \right)}}{R_b - R_0} \quad (2)$$

Die Aktivitätskonzentration c von P-32 in gasförmigen Phosphorverbindungen, mit Natronlauge als Absorptionmittel, wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$c = \frac{\varphi_A \cdot f_C \cdot q}{m} \cdot (R_b - R_0) \cdot \frac{\lambda \cdot t_s \cdot e^{\lambda \cdot t_A} \cdot \lambda \cdot t_m}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_s}) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_m})} \quad (3)$$

Die relative Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration $s(c) \cdot c^{-1}$ hierbei erhält man gemäß Gleichung (4):

$$\frac{s(c)}{c} = \frac{\sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + (R_b - R_0)^2 \cdot \left(\left(\frac{s(m)}{m} \right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A} \right)^2 \right)}}{R_b - R_0} \quad (4)$$

In den Gleichungen (1) bis (4) bedeuten:

- c Aktivitätskonzentration von P-32 in Bq m^{-3} ;
 R_b Bruttozählrate in s^{-1} ;
 R_0 Nulleffektzählrate in s^{-1} ;
 t_m Messdauer in s;
 t_0 Messdauer der Nulleffektmessung in s;
 t_s Sammelzeitraum in s;
 t_A Zeitspanne vom Ende der Probeentnahme bis zum Beginn der Messung in s;
 ϕ_A Kalibrierfaktor in Bq s ;
 f_C Umrechnungsfaktor, mit dem die Masse des Niederschlages in den
 Luftdurchsatz umgerechnet werden kann ($f_C = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$);
 m für das Messpräparat verwendete Masse des Niederschlages in kg;
 λ Zerfallskonstante in s^{-1} ;
 $s(c)$ Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$;
 $s(\phi_A)$ Standardmessunsicherheit des Kalibrierfaktors in $\text{Bq} \cdot \text{s}$;
 $s(m)$ Standardmessunsicherheit der verwendeten Masse des Niederschlages
 in kg;
 $s(V)$ Standardmessunsicherheit des Luftdurchsatzes in m^3 ;
 q Gesamtverlustfaktor (siehe Verfahren J- γ -SPEKT-ALUFT-03);
 V Luftdurchsatz in m^3 .

5.2 Rechenbeispiel

Einen Monat wurde kontinuierlich ein Teilluftstrom der Fortluft eines Kernkraftwerkes bei einem Volumenstrom von $0,5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ durch eine mit Natronlauge gefüllte Gaswaschflasche geleitet. Nach Herstellung des Messpräparates aus dem Niederschlag wurde dieses, ein P-32-Kalibrierpräparat und ein Nulleffektpräparat 6000 s gemessen. Nach Ende der Messung liegen für die Berechnung der Aktivitätskonzentration von P-32 folgende Daten vor:

$$\begin{array}{ll}
 R_b = 0,75 \text{ s}^{-1}; & R_0 = 0,1 \text{ s}^{-1}; \\
 t_m = 6000 \text{ s}; & t_0 = 6000 \text{ s}; \\
 t_s = 2,6 \cdot 10^6 \text{ s}; & t_A = 6,0 \cdot 10^5 \text{ s}; \\
 \phi_A = 1,2 \text{ Bq} \cdot \text{s}; & \lambda = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}; \\
 f_C = 0,0029 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}; & m = 0,002 \text{ kg}; \\
 q = 1. &
 \end{array}$$

Der Wert der Aktivitätskonzentration c beträgt:

$$c = \frac{1,2 \cdot 0,0029 \cdot 1}{0,002} \cdot (0,75 - 0,1) \cdot \frac{5,6 \cdot 10^{-7} \cdot 2,6 \cdot 10^6 \cdot e^{5,6 \cdot 10^{-7} \cdot 6,0 \cdot 10^5} \cdot 5,6 \cdot 10^{-7} \cdot 6000}{(1 - e^{-5,6 \cdot 10^{-7} \cdot 2,6 \cdot 10^6}) \cdot (1 - e^{-5,6 \cdot 10^{-7} \cdot 6000})} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 1,74 \cdot 0,65 \cdot 2,66 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 3,0 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Bei einer relativen Standardmessunsicherheit der Massenbestimmung des verwendeten Niederschlages von 10 % gilt:

$$\frac{s(c)}{c} = \frac{\sqrt{\frac{0,75}{6000} + \frac{0,1}{6000} + (0,75 - 0,1)^2 \cdot (0,1^2 + 0,05^2)}}{0,75 - 0,1} = 0,11$$

Die Aktivitätskonzentration beträgt demnach:

$$c = (3,0 \pm 0,3) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

Die Hauptbeiträge der Standardmessunsicherheit der Aktivitätskonzentration sind die zählstatistischen Standardmessunsicherheiten der Bruttozählrate und der Null-effektzählrate sowie die Standardmessunsicherheit der Masse des zur Messung verwendeten Niederschlages oder der chemischen Ausbeute im Fall von P-32.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

6.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Nachweisgrenze g wird gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen nach Gleichung (5) für an Aerosolpartikeln gebundenes P-32 oder für gasförmige Phosphorverbindungen bei Verwendung von Wasser als Absorptionsmittel und nach Gleichung (6) für gasförmige Phosphorverbindungen bei Verwendung von Natronlauge als Absorptionsmittel mit den Quantilen $k_{1-\alpha}$ und $k_{1-\beta}$ berechnet:

$$g = \frac{\varphi_A \cdot q}{m} \cdot \frac{\lambda \cdot t_s \cdot e^{\lambda \cdot t_A} \cdot \lambda \cdot t_m}{(1 - e^{\lambda \cdot t_s}) \cdot (1 - e^{\lambda \cdot t_m})} \cdot \left[(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2}{4} \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right) \right] \quad (5)$$

$$g = \frac{\varphi_A \cdot f_C \cdot q}{m} \cdot \frac{\lambda \cdot t_s \cdot e^{\lambda \cdot t_A} \cdot \lambda \cdot t_m}{(1 - e^{\lambda \cdot t_s}) \cdot (1 - e^{\lambda \cdot t_m})} \cdot \left[(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right)} + \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})^2}{4} \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_m} \right) \right] \quad (6)$$

6.2 Rechenbeispiel

Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration von P-32 in gasförmigen Phosphorverbindungen beträgt mit den Zahlenwerten des Beispiels in Abschnitt 5.1 und den Werten für die Quantile $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$:

$$g = \frac{1,2 \cdot 0,0029 \cdot 1}{0,002} \cdot \frac{5,6 \cdot 10^{-7} \cdot 2,6 \cdot 10^6 \cdot e^{5,6 \cdot 10^{-7} \cdot 6,0 \cdot 10^5} \cdot 5,6 \cdot 10^{-7} \cdot 6000}{(1 - e^{-5,6 \cdot 10^{-7} \cdot 2,6 \cdot 10^6}) \cdot (1 - e^{-5,6 \cdot 10^{-7} \cdot 6000})} =$$

$$\cdot \left[4,645 \cdot \sqrt{0,1 \cdot \left(\frac{1}{6000} + \frac{1}{6000} \right)} + \frac{21,6}{4} \cdot \left(\frac{1}{6000} + \frac{1}{6000} \right) \right] \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} =$$

$$= 1,74 \cdot 2,66 \cdot [4,645 \cdot 0,0058 + 5,4 \cdot 0,0003] \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 0,13 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Ammoniaklösung, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0,1 mol·l⁻¹, 13 mol·l⁻¹;
- Ammoniumchloridlösung, NH_4Cl : 1 mol l⁻¹;
- Ammoniummolybdatlösung, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$: 0,1 mol·l⁻¹;
- Bariumchloridlösung, BaCl_2 : 0,5 mol l⁻¹;
- Bariumhydroxidlösung, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$: kaltgesättigt;
- Caesiumträgerlösung, CsCl : 100 mg pro Liter wässriger Lösung;
- Kationenaustauscher: z. B. Dowex 50x4, 100-200 mesh;
- Magnesiummischung: 55 g·l⁻¹ $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 140 g·l⁻¹ NH_4Cl ;
- Natronlauge, NaOH : 1 mol l⁻¹;
- Phosphatträgerlösung, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$: 5 g pro Liter wässriger Lösung;
- Salzsäure, HCl : 0,1 mol·l⁻¹, 6 mol·l⁻¹, 9 mol·l⁻¹;
- Salpetersäure, HNO_3 : 1 mol·l⁻¹, 14 mol·l⁻¹;
- Schwefelsäure, H_2SO_4 : 9 mol·l⁻¹;
- Szintillatorlösung, thixotrop: z. B. Quickszint 701 mit 1 g Cab-O-Sil;
- Wasserstoffperoxid, H_2O_2 : 9 mol·l⁻¹.

7.2 Geräte

- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors;
- Probeentnahmesystem mit Probeentnahmesonden, Probeentnahmeleitungen, Luftfördergeräten und Sammeleinrichtungen;
- Halter für Schwebstofffilter;
- Schwebstofffilter, z. B. Glasfaserfilter, möglichst ohne Bindemittel, oder Membranfilter mit 4 µm bis 8 µm;
- Gaswaschflasche mit Glas- oder Kunststoffritze (Porositätsgrad G4) oder nach Friedrichs;
- Austauschersäule (20 cm lang, 1 cm Durchmesser);
- Zählfläschchen aus kaliumarmem Glas oder Polyethylen;
- Flüssigkeitsszintillationsspektrometer vorzugsweise in Low-level-Ausführung mit Lumineszenzmonitor.

7.3 Vorbereitung der Kationenaustauschersäule

Die Austauschersäule wird frei von Luftblasen mit dem in Wasser aufgeschlammten Kationenaustauscherharz (5 g bis 10 g Trockenmasse) gefüllt. Das Kationenaustauscherharz wird mit 100 ml destilliertem Wasser, 100 ml Salzsäure ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und weiteren 100 ml destilliertem Wasser bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von ca. 2 Tropfen pro Sekunde gewaschen.

Literatur

- (1) Vogl, K., Fouasnon, S., Gesewsky, P., Winkelmann, I.: Untersuchungen über die Emission von Phosphor-32 und Schwefel-35 mit der Abluft aus Kernkraftwerken in der Bundesrepublik Deutschland von 1983 bis Mitte 1985. Bericht des Institutes für Strahlenhygiene, 1985, ISH-Heft 84
- (2) Fouasnon, S., Vogl, K.: Untersuchungen über die Emission von aerosolgetragem Phosphor-32 mit der Abluft aus Kernkraftwerken. Bericht des Institutes für Strahlenhygiene, 1986, ABE-244
- (3) Norm DIN 25423 Teil 3 Probenahme bei der Radioaktivitätsüberwachung der Luft: Probenahmeverfahren. 1987-03
Hinweis: Diese Norm wird voraussichtlich im Jahre 2009 durch die Norm DIN ISO 2889 ersetzt.
- (4) Vogl, K.: Rechnerische Abschätzung der Aerosolpartikelverluste in Probeentnahmesystemen bei kerntechnischen Anlagen: Physikalische Modelle, Vorgehensweise, Ergebnisse und weitere Ausblicke. Bericht der Fachbereiches Strahlenschutz des BfS, 1992, ST2-32/1992
- (5) Norm DIN EN 1822 Teil 1 Schwebstofffilter (HEPA und ULPA); Klassifikation, Leistungsprüfung, Kennzeichnung. 1998-07