

Verfahren zur Bestimmung der
mittleren Aktivitätskonzentration
von Schwefel-35
in der Fortluft kerntechnischer Anlagen

J-S-35-ALUFT-01

Version
Dezember 2007

Leitstelle für die Überwachung der Aktivitätsableitungen
radioaktiver Stoffe mit der Fortluft aus kerntechnischen Anlagen

ISSN 1865-8725

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

Verfahren zur Bestimmung der mittleren Aktivitätskonzentration von Schwefel-35 in der Fortluft kerntechnischer Anlagen

1 Anwendbarkeit

Das Verfahren dient zur Bestimmung der mittleren Aktivitätskonzentration des Radionuklides Schwefel-35 (S-35) als Schwefeldioxid in der Abluft oder Fortluft kerntechnischer Anlagen. Die erreichbare Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration beträgt je nach Probeentnahmeverfahren, Sammelmedium und Sammelzeitraum $10 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$ bis $100 \text{ mBq}\cdot\text{m}^{-3}$.

2 Probeentnahme

2.1 Allgemeines

S-35 als Schwefeldioxid wird aus einem Teilluftstrom der Abluft oder der Fortluft von kerntechnischen Anlagen in den Absorptionsmedien Wasser, Natronlauge oder Molekularsieb aufgenommen (1, 2).

Zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von S-35 in anderen gasförmigen Verbindungen als Schwefeldioxid, z. B. Schwefelwasserstoff und gasförmigen organischen Schwefelverbindungen, werden diese Verbindungen während der Probeentnahme in einem Teilluftstrom der Abluft oder der Fortluft zu Schwefeldioxid oxidiert, das in Wasser, Natronlauge oder Molekularsieb absorbiert wird.

Die Probeentnahme von S-35 als Schwefeldioxid erfolgt üblicherweise mit den im Verfahren J-C-14-ALUFT-01 beschriebenen Sammeleinrichtungen. Angaben über die Auslegung der Probeentnahmeeinrichtung sind der Literatur (3), (4) und dem Verfahren J- γ -SPEKT-ALUFT-03 zu entnehmen. Die Leitungen der Probeentnahme-einrichtung sollten aus einem Material bestehen, das mit Schwefelverbindungen chemisch nicht reagiert, beispielsweise Edelstahl.

Aerosolpartikelgetragene Radionuklide, die die Messung der Aktivität der entnommenen S-35 in gasförmigen Verbindungen stören können, werden durch ein Schwebstofffilter mit einem Abscheidegrad besser als 99,5 % (z. B. Typ H12 nach DIN EN 1822 (5)) in der Zuleitung zur Sammeleinrichtung für Schwefelverbindungen aus dem Teilluftstrom entfernt. Eine andere Möglichkeit besteht in der Entnahme aus dem weitgehend aerosolpartikelfreien Teilluftstrom nach dem Schwebstofffilter des Bilanzierungssammlers (siehe Verfahren J- γ -SPEKT-ALUFT-03).

Der Luftdurchsatz wird mit einem Luftdurchsatzmesser, z. B. mit einer kalibrierten Gasuhr in Trockenbauweise, gemessen. Bei Verwendung einer Dosiereinrichtung, z. B. einer Hubpumpe, ist die Messung des Luftdurchsatzes nicht erforderlich, sofern die Hubzahl aufgezeichnet wird.

2.2 Probeentnahme als Schwefeldioxid

2.2.1 Probeentnahme durch Absorption in Wasser oder Natronlauge

Ein Teilluftstrom der Abluft oder Fortluft mit einem Volumenstrom von etwa $1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ wird durch eine 200 ml-Gaswaschflasche, die 100 ml Wasser oder carbonatfreie Natronlauge ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) enthält, geleitet. Ist man nur an der Probeentnahme von S-35-haltigem Schwefeldioxid interessiert, ist Wasser als Absorptionsmittel ausreichend. Üblicherweise entnimmt man dem Teilluftstrom jedoch gleichzeitig auch das Kohlenstoffdioxid zur Bestimmung der C-14-Aktivitätskonzentration, wozu als Absorptionsmittel Natronlauge verwendet wird. Aus dem Schwefeldioxid entstehen im Absorptionsmittel Sulfite und Sulfate. Um bei diesem hohen Volumenstrom einen hinreichend großen Sammelwirkungsgrad bei der Probeentnahme zu erzielen, sollte der Luftstrom durch eine Glas- oder Kunststofffritte mit dem Porositätsgrad G4 in die Flüssigkeit eintreten, damit durch die Bildung feiner Luftbläschen eine große Austauschoberfläche erzielt wird. Bei geringeren Volumenströmen ist eine Gaswaschflasche nach Friedrichs gut geeignet. Das Verfahren ist kurz in Abbildung 1 dargestellt.

2.2.2 Probeentnahme mit festem Absorptionsmittel

Ein Teilluftstrom der Abluft oder Fortluft wird durch einen Edelstahlzylinder mit einem Innendurchmesser von etwa 5 cm und einem Innenvolumen von etwa 500 ml bei einem Volumenstrom von etwa $1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, maximal $10 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$, geleitet. Der Edelstahlzylinder ist mit etwa 400 g Molekularsieb in Kugel- oder Stäbchenform mit Abmessungen im mm-Bereich und mit einem definierten Porendurchmesser von 5 nm bis 10 nm gefüllt. Das Molekularsieb ist mit einer losen Schicht von Quarzwolle oder mit einem Edelstahllochblech im Edelstahlzylinder fixiert. Vor der Sammlung von Schwefeldioxid muss das Molekularsieb bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ im Stickstoffstrom aktiviert werden, wie es im Verfahren J-C-14-ALUFT-01 beschrieben ist. Der Edelstahlzylinder sollte senkrecht stehen und der Luftstrom von oben zugeführt werden, damit die Bildung von Luftkanälen in der Molekularsiebschüttung vermieden wird. Neben Schwefeldioxid wird auch Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid in der Molekularsiebschüttung absorbiert. Um eine Verdrängung des in den Hohlräumen des Molekularsiebes adsorbierten Schwefeldioxides durch das stärker adsorbierende Wasser zu vermeiden, sollte bei den oben genannten Bedingungen der Luftdurchsatz weniger als 2 m^3 betragen. Das Verfahren ist kurz in Abbildung 1 dargestellt.

2.3 Probeentnahme als andere chemische Verbindung

Neben Schwefeldioxid kommen auch andere gasförmige Schwefelverbindungen, wie z. B. Schwefelwasserstoff oder organische Schwefelverbindungen, in der Abluft und der Fortluft vor, die gegebenenfalls bei der Bestimmung der Aktivitätskonzentration von S-35 berücksichtigt werden sollen. Dazu wird ein Teilluftstrom der Abluft oder der Fortluft über einen Oxidationskatalysator, z. B. Platinverbindungen bei einer Temperatur um $500 \text{ }^\circ\text{C}$ oder Kupferoxid bei einer Temperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$, wie beim Verfahren J-C-14-ALUFT-01 geleitet. Aus Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen entsteht Schwefeldioxid, das dann von einem der oben genannten Absorptionsmittel nach den Abschnitten 2.2.1 oder 2.2.2 aufgenommen wird.

Probeentnahme von Schwefeldioxid mit Wasser oder Natronlauge

- Durchleiten von 1 m³ bis 3 m³ gefilterter schwefeldioxidhaltiger Luft durch eine Gaswaschflasche, gefüllt mit Wasser oder Natronlauge (1 mol·l⁻¹), mit einem Volumenstrom von ca. 1 l·h⁻¹;
- Schwefelwasserstoff und gasförmige organische Schwefelverbindungen können zuvor zu Schwefeldioxid oxidiert werden.

Probeentnahme von Schwefeldioxid mit Molekularsieb

- Durchleiten von 1 m³ bis 2 m³ gefilterter schwefeldioxidhaltiger Luft durch 400 g Molekularsieb mit einem Porendurchmesser von 0,5 nm bis 1 nm bei einem Volumenstrom von ca. 0,1 l·h⁻¹;
- Schwefelwasserstoff und gasförmige organische Schwefelverbindungen können zuvor zu Schwefeldioxid oxidiert werden;
- Heißextraktion von Wasser und Kohlenstoffdioxid aus dem Molekularsieb;
- Langsame Zugabe des Molekularsieves zu 1000 ml Wasser unter Rühren;
- Abfiltrieren des Molekularsieves.

**Gemeinsame Probenvorbereitung**

- Zugabe von 50 ml Natriumsulfatlösung (20 g·l⁻¹) und 10 ml Wasserstoffperoxid;
- Sieden für 30 Minuten;
- Zugabe von 100 ml Ammoniumchloridlösung;
- Tropfenweise Zugabe von 40 ml Bariumchloridlösung (1 mol·l⁻¹);
- Fällung von Bariumsulfat;
bei Probeentnahme mit Natronlauge fällt hauptsächlich Bariumcarbonat aus;
- Dekantieren des Überstandes;
- Abzentrifugieren, Waschen und Trocknen des Niederschlages;
- Gravimetrische Bestimmung der Masse des Niederschlages.

**Herstellen des Messpräparates**

- Entnehmen des Niederschlages oder eines Aliquots;
- Zugabe von Salzsäure (1 mol·l⁻¹), bis keine Gasbildung mehr zu beobachten ist;
- Abrauchen der Salzsäure;
- Trocknen des Rückstandes zwei Stunden bei 350 °C;
- Zerreiben zu feinem Pulver;
- Gravimetrische Bestimmung der Masse des Pulvers;
- Einrühren des Pulvers in 16 ml Szintillationslösung in einem Zählfläschchen;
- Aufbewahren des Messpräparates 5 Stunden im Dunklen und Kühlen.

Abbildung 1: Schema des radiochemischen Trennungsganges

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Nach der Sammlung des S-35-Schwefeldioxides gemäß 2.1.1 wird das Absorptionsmittel Wasser oder Natronlauge in einen Rundkolben überführt. Natriumsulfat-trägerlösung ($10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) und Wasserstoffperoxidlösung ($17 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) werden zugegeben und die Lösung unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird in ein Becherglas überführt und Ammoniumchloridlösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) hinzugegeben. Die Lösung wird auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und Bariumchloridlösung ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben. Dabei wird Schwefel als Bariumsulfat gefällt. Der Niederschlag wird mehrmals mit Wasser gewaschen; anschließend wird er getrocknet und seine Masse gravimetrisch bestimmt. Der getrocknete Niederschlag enthält bei Verwendung von Natronlauge auch Bariumcarbonat. Bis zu zwei Gramm des Niederschlages wird mit Salzsäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt und das C-14 unter Erhitzen als Kohlenstoffdioxid ausgetrieben. Die Praxis zeigte, dass die chemische Ausbeute mehr als 95 % beträgt, so dass auf eine besondere Bestimmung der chemischen Ausbeute verzichtet wird. Die Aktivität von S-35 im Rückstand wird im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer bei denselben Einstellungen wie bei der Messung der Aktivität von C-14 gemessen.

Bei der Sammlung des S-35-Schwefeldioxids mittels Molekularsieb gemäß 2.2.2 ist das Schwefeldioxid zu stark an den Wandungen der Hohlräume des Molekularsiebes adsorbiert, als dass es sich wie das Kohlenstoffdioxid in Verfahren J-C-14-ALUFT-01 durch Heißextraktion mit Stickstoffgas bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ aus dem Molekularsieb quantitativ entfernen ließe. Allenfalls einige Promille des adsorbierten Schwefeldioxides werden mit dem Wasser bei dieser Heißextraktion mit ausgetrieben und finden sich in der Wasserfraktion. Daher wird das Molekularsieb nach der im Verfahren J-C-14-ALUFT-01 beschriebenen Heißextraktion wegen der Erwärmung des Wasserbades portionsweise vorsichtig in ein 1500 ml -Becherglas, das mit 1000 ml destilliertem Wasser gefüllt ist, gegeben. Das Molekularsieb verbleibt im Becherglas unter Rühren mehr als zwei Stunden. Das im Molekularsieb absorbierte Schwefeldioxid geht dabei quantitativ in das Wasser über. Nach Abfiltration des Molekularsiebes wird das Wasser wie im obigen Abschnitt beschrieben behandelt. Die Messung der Aktivität des S-35 erfolgt ebenfalls wie im obigen Abschnitt beschrieben. Das Verfahren ist in Abbildung 1 kurz beschrieben.

Gasförmige Verbindungen, die die Messung störende Radionuklide, wie z. B. H-3, C-14, P-32 sowie Iodisotope, enthalten, werden teilweise in den Absorptionsmedien zusammen mit Schwefeldioxid aufgenommen. Da die Aktivitätskonzentration von H-3 und C-14 in der Abluft und der Fortluft von kerntechnischen Anlagen üblicherweise wesentlich höher ist als diejenige von S-35, müssen diese Radionuklide vor der Messung der Aktivität des S-35 radiochemisch abgetrennt werden. H-3 kann durch mehrmaliges Waschen des Niederschlages größtenteils entfernt werden. C-14 wird aus dem Niederschlag mit Säuren unter Erhitzen als gasförmiges Kohlenstoffdioxid ausgetrieben. Der Einfluss von P-32 auf die Messung der Aktivität des S-35 ist aufgrund der unterschiedlichen Betastrahlungsenergie und der üblicherweise geringeren Aktivitätskonzentration von P-32 gering und kann vernachlässigt werden.

3.2 Probenvorbereitung

Eine Probenvorbereitung ist nicht erforderlich

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Radiochemische Trennung bei Absorption mit Wasser oder Natronlauge

- 3.3.1.1 Bei der Sammlung mit Wasser oder Natronlauge in einer Gaswaschflasche gemäß Abschnitt 2.1.1 wird das Wasser oder die Natronlauge aus der Gaswaschflasche in einen 500 ml-Rundkolben überführt und 50 ml Natriumsulfatlösung ($10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) und 10 ml Wasserstoffperoxid zugegeben.
- 3.3.1.2 Die Lösung siedet 30 Minuten unter Rückfluss.
- 3.3.1.3 Nach Abkühlen wird die Lösung in ein 500 ml-Becherglas überführt und 100 ml Ammoniumchloridlösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben.
- 3.3.1.4 Die Lösung wird auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und tropfenweise unter Rühren 40 ml aktivitätsarme, wenig Radium enthaltende, Bariumchloridlösung ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) zugegeben. Dabei fällt Bariumsulfat und auch Bariumcarbonat aus.
- 3.3.1.5 Die Lösung bleibt über Nacht stehen. Danach wird der Überstand dekantiert.
- 3.3.1.6 Der Niederschlag wird in ein Zentrifugenglas überführt und dreimal mit jeweils 10 ml Wasser gewaschen und anschließend zentrifugiert. Durch diesen Schritt wird H-3 entfernt.
- 3.3.1.7 Der Niederschlag wird in ein 100 ml-Becherglas überführt und zwölf Stunden bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet.
- 3.3.1.8 Die Masse des Niederschlages wird gravimetrisch bestimmt.
- 3.3.1.9 Der Niederschlag wird vorsichtig tropfenweise mit Salzsäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) versetzt (Vorsicht: Gasbildung), bis kein Entweichen von Kohlenstoffdioxid mehr festzustellen ist. Durch diesen Schritt wird C-14 als Kohlenstoffdioxid entfernt.
- 3.3.1.10 Die restliche Salzsäure wird abgeraucht.
- 3.3.1.11 Der Niederschlag wird in ein Zentrifugenglas überführt, mit 10 ml Wasser gewaschen und zentrifugiert.
- 3.3.1.12 Der Niederschlag wird in ein 100 ml-Becherglas überführt.
- 3.3.1.13 Der verbliebene Niederschlag zwei Stunden bei $350 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet (4) und anschließend in einem Achatmörser zu einem feinen Pulver zerrieben. Dadurch wird die Anzahl von Störstellen, die Lumineszenzen bei der Aktivitätsmessung erzeugen können, reduziert.
- 3.3.1.14 Die Masse des pulverisierten Niederschlages wird gravimetrisch bestimmt.

3.3.2 Radiochemische Trennung bei Sammlung mittels Molekularsieb

- 3.3.2.1 Aus dem Molekularsieb wird gemäß des Verfahrens J-C-14-ALUFT-01 mittels Heißextraktion bei 450 °C in Stickstoffgasstrom Kohlenstoffdioxid und der größte Teil des absorbierten Wassers entfernt.
- 3.3.2.2 Das Molekularsieb wird in ein 2 l-Becherglas, das 1000 ml destilliertes Wasser enthält, unter Rühren vorsichtig portionsweise überführt. Wegen der starken Erwärmung und Gas- und Dampfentwicklung arbeitet man am besten im Eisbad.
- 3.3.2.3 Die Wasser-Molekularsieb-Mischung wird zwei Stunden gerührt.
- 3.3.2.4 Die Mischung wird über ein Filter gegeben und die Molekularsiebpartikeln abfiltriert.
- 3.3.2.5 Das Filtrat wird entsprechend den Schritten 3.3.1.1 bis 3.3.1.14 weiterbehandelt.

Die Praxis zeigte, dass das radiochemische Verfahren eine chemische Ausbeute über 95 Prozent aufweist. Auf eine Ausbeutebestimmung wird deshalb verzichtet.

4 Messung der Aktivität

4.1 Prinzip des Messverfahrens

Der pulverisierte Niederschlag aus Abschnitt 3.3 oder ein Aliquot davon wird in ein Flüssigkeitsszintillationszählfläschchen gegeben. Es wird dabei entweder mit einer thixotropen Szintillatorlösung homogen verteilt oder aber in üblicher Szintillatorlösung am Boden des Flüssigkeitsszintillationszählfläschchen abgelagert. Die Messung der Aktivität von S-35 erfolgt mit denselben Einstellungen des Flüssigkeitsszintillationsspektrometers, die bei der Messung der C-14-Aktivität verwendet werden.

4.2 Kalibrierung

Für die Kalibrierung des Flüssigkeitsszintillationsspektrometers wird eine wäßrige Lösung von 100 ml Wasser und einer auf ein Normal zurückführbaren S-35-haltigen Schwefelsäure hergestellt und gemäß den Schritten 3.3.1.1 bis 3.3.1.14 aufgearbeitet.

4.3 Messung

Der gemäß Schritt 3.3.1.14 im Abschnitt 3.3 gewonnene pulverisierte Niederschlag wird in einem 20 ml-Zählfläschchen mit thixotroper Szintillatorlösung (siehe Abschnitt 7.1) versetzt, verrührt und drei Minuten im Ultraschallbad behandelt. Alternativ kann das Pulver auch in ein Zählfläschchen gegeben, mit 10 ml Szintillatorlösung (z. B. Quickszint 701 oder Ultima Gold) versetzt und durch Rühren und dreiminütige Behandlung im Ultraschallbad gleichmäßig in der Szintillatorlösung verteilt werden. Nach Absetzen des Pulvers bildet sich ein Zwei-Phasensystem. Diese Methode ist wegen der leichteren Herstellung des Messpräparates für die Praxis gut geeignet; es hat gegenüber der ersten Methode jedoch ein etwas geringeres Nachweisvermögen.

Nach mindestens fünfstündigem Abklingen der Chemolumineszenz im Dunkeln und Kühlen wird das Messpräparat mehrmals 100 Minuten im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer 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 derselbe Energiebereich wie für die Messung der Aktivität von C-14 verwendet (siehe Abbildung 2).

Die Messungen werden nach ca. einem Monat wiederholt, wenn die Aktivität von möglicherweise ebenfalls vorhandenem P-32 auf etwa 25 % und die des S-35 auf etwa 80 % abgeklungen ist (siehe Abbildung 3). Diese Wiederholungsmessung dient hauptsächlich dazu, einen möglichen Einfluss von P-32 auf die Messung der Aktivität von S-35 festzustellen und zu korrigieren.

Zur Kontrolle der Messungen und zur Überprüfung und Kalibrierung der Messanordnung werden bei jedem Messdurchlauf ein jeweils neu hergestelltes Nulleffektpräparat (0,1 g Bariumsulfat) und ein S-35-Kalibrierpräparat einbezogen.

Bei jeder Messung wird der Quench-Parameter ermittelt. Im Prinzip kann das Nachweisvermögen ε als Funktion des Quench-Parameters dargestellt werden. Diese Funktion wird mittels verschieden "gequenchter", mit S-35-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 das Nachweisvermögen ε in diesem Bereich nur wenig vom Quench-Parameter abhängig und weist erfahrungsgemäß bei allen Messungen nahezu gleiche Werte auf (siehe das Verfahren 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 S-35-Kalibrierpräparat der aus der Zählrate und der Aktivität des mitgemessenen S-35-Kalibrierpräparates berechnete Wert des Nachweisvermögens ε bzw. des Kalibrierfaktors f_A verwendet.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

5.1.1 Gleichungen zur Berechnung bei Absorption in Wasser oder Natronlauge

Die Aktivitätskonzentration c wird bei Verwendung von Wasser oder Natronlauge als Absorptionsmittel nach Gleichung (1) berechnet:

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

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

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

5.1.2 Gleichungen zur Berechnung bei Verwendung von Molekularsieb

Die Aktivitätskonzentration c bei Verwendung von Molekularsieb als Absorptionsmittel wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$c = \frac{(R_b - R_0) \cdot \varphi_A \cdot q_R \cdot f}{V} \cdot \frac{\lambda \cdot t_s \cdot e^{\lambda \cdot t_A}}{1 - e^{-\lambda \cdot t_s}} \quad (3)$$

Die relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration $s(c) \cdot c^{-1}$ wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$\frac{s(c)}{c} = \frac{\sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + (R_b - R_0)^2 \cdot \frac{s(V)^2}{V^2} + \frac{s(\varphi)^2}{\varphi^2}}}{R_b - R_0} \quad (4)$$

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

c	Aktivitätskonzentration von S-35 in $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$,
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	Abklingzeit vom Ende der Sammelzeit bis zum Beginn der Messung in s,
ϕ_A	Kalibrierfaktor in $\text{Bq}\cdot\text{s}$,
λ	Zerfallskonstante von S-35 in s^{-1} ,
$s(c)$	Standardabweichung der Aktivitätskonzentration in $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$,
$s(V)$	Standardabweichung des Luftdurchsatzes in m^3 ,
q_R	Gesamtverlustfaktor (siehe Verfahren J- γ -SPEKT-ALUFT-03),
V	Luftdurchsatz in m^3 ,
V_L	für die Aktivitätsmessung entnommenes Wasservolumen in ml,
V_W	gesamtes Wasservolumen in ml,
f	Korrektionsfaktor für Batch-Verfahren.

Auf eine Korrektur des radioaktiven Zerfalls während der Messung kann in beiden Fällen verzichtet werden.

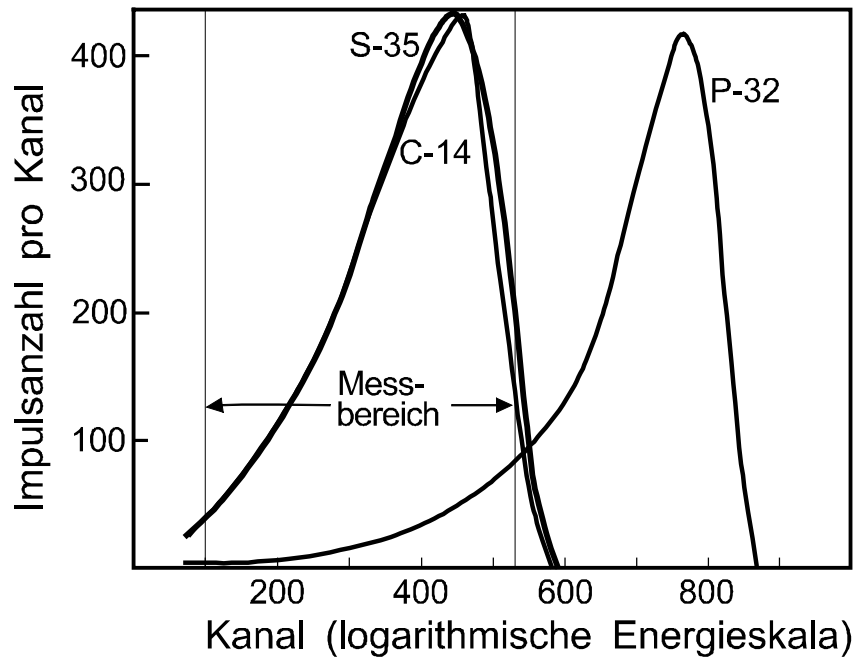


Abbildung 2: Impulshöhenspektren von S-35, C-14 und P-32, aufgenommen mit einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer

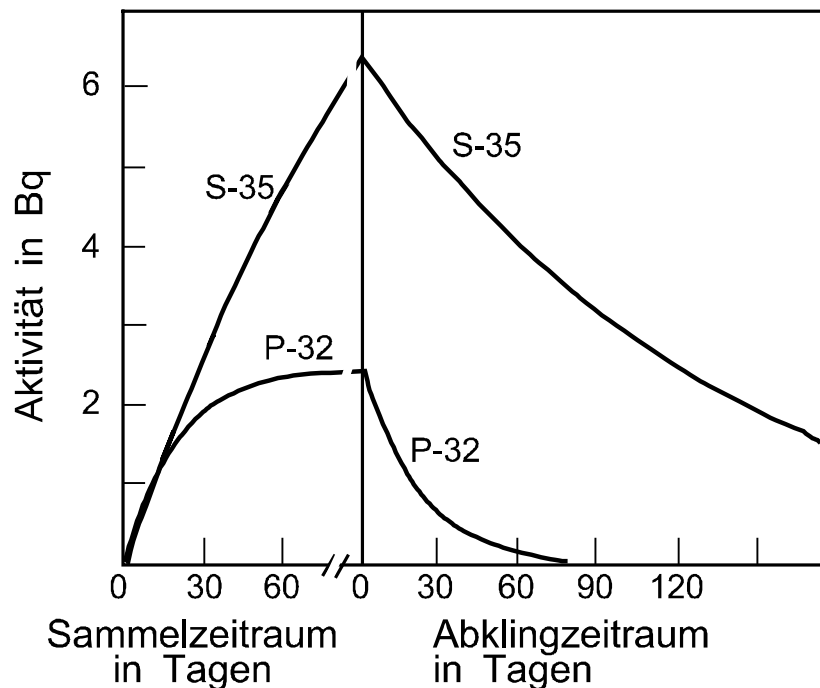


Abbildung 3 Aufbau und Abnahme der gesammelten Aktivität von S-35 und P-32, konstante Aktivitätskonzentration in der Luft angenommen

5.2 Rechenbeispiel

Über einen Zeitraum von einem Vierteljahr 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 S-35-Kalibriermesspräparat und ein Nulleffektpräparat 6000 s gemessen. Nach Ende der Messung liegen für die Berechnung der Aktivitätskonzentration von S-35 folgende Daten vor:

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 1 \text{ s}^{-1}, \\
 A_0 &= 0,25 \text{ s}^{-1}, \\
 t_m &= 6000 \text{ s}, \\
 t_0 &= 6000 \text{ s}, \\
 t_s &= 7,8 \cdot 10^6 \text{ s}, \\
 t_A &= 2,6 \cdot 10^6 \text{ s}, \\
 f_A &= 1,25 \text{ Bq} \cdot \text{s}, \\
 \lambda &= 9,17 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}, \\
 q_R &= 1,3, \\
 V &= 1,08 \text{ m}^3.
 \end{aligned}$$

Der Wert der Aktivitätskonzentration c beträgt gemäß Gleichung (1):

$$\begin{aligned}
 c &= \frac{1,25 \cdot 1,3}{1,08} \cdot (1 - 0,25) \frac{9,17 \cdot 10^{-8} \cdot 7,8 \cdot 10^6 \cdot e^{9,17 \cdot 10^{-8} \cdot 2,6 \cdot 10^6}}{1 - e^{9,17 \cdot 10^{-8} \cdot 7,8 \cdot 10^6}} \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \\
 &= 1,50 \cdot 0,75 \cdot 1,77 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 2,0 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}
 \end{aligned}$$

Bei einer relativen Unsicherheit der Volumenbestimmung von 10 % und des Kalibrierfaktors von 5 % beträgt die relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration:

$$\frac{s(c)}{c} = \frac{\sqrt{\frac{1}{6000} + \frac{0,25}{6000} + (1 - 0,25)^2 \cdot 0,1^2 + 0,05^2}}{1 - 0,25} = 0,9$$

Die Aktivitätskonzentration c beträgt demnach:

$$c = (2,0 \pm 0,2) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

5.3 Gesamtunsicherheiten der Analyseergebnisse

Die Hauptbeiträge zur Unsicherheit bei der Messung der Aktivitätskonzentration sind die zählstatistischen Unsicherheiten der Bruttozählrate und der Nulleffektzählrate.

Damit liegt die Gesamtunsicherheit des Verfahrens bei etwa 10 %.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

6.1 Gleichungen zur Berechnung

6.1.1 Gleichung bei Absorption in Wasser oder Natronlauge

Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration wird gemäß Kapitel IV.5 dieser

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

Messanleitungen nach der Gleichung (5) berechnet

6.1.2 Gleichung bei Absorption mit Molekularsieb

Die Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration wird gemäß Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen nach der Gleichung (6) berechnet:

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

Dabei bedeuten:

g	Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$
$k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$	Quantile der Normalverteilung

6.2 Rechenbeispiel

Der Wert der Nachweisgrenze beträgt bei dem Beispiel aus Abschnitt 5.2 mit den folgenden Werten für die Quantile $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$:

$$g = \frac{1,25 \cdot 1,3}{1,08} \cdot \frac{9,17 \cdot 10^{-8} \cdot 7,8 \cdot 10^6 \cdot e^{9,17 \cdot 10^{-8} \cdot 2,6 \cdot 10^6}}{1 - e^{-9,17 \cdot 10^{-8} \cdot 7,8 \cdot 10^6}} \cdot \left(4,645 \cdot \sqrt{0,25 \cdot \left(\frac{1}{6000} + \frac{1}{6000} \right) + \frac{21,6}{4} \cdot \left(\frac{1}{6000} + \frac{1}{6000} \right)} \right) \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= 1,777 \cdot 1,5 \cdot (4,645 \cdot 0,0091 + 5,4 \cdot 0,0003) \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 0,118 \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3} = 118 \text{mBq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die in der Praxis erreichbare Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration beträgt bei einem Sammelzeitraum von einem Vierteljahr und einer Messdauer von 6000 s etwa $100 \text{mBq} \cdot \text{m}^{-3}$. Durch höheren Volumenstrom der Luft und dadurch kürzeren Sammelzeitraum kann die Nachweisgrenze bis auf $10 \text{mBq} \cdot \text{m}^{-3}$ gesenkt werden.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

Natriumsulfatträgerlösung,	je 10 g Natriumsulfat pro Liter wäßriger Lösung
Ammoniumchloridlösung, NH_4Cl	$1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Bariumchloridlösung, BaCl_2	$0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Wasserstoffperoxid, H_2O_2	$17 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Natronlauge, NaOH	$1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Salzsäure	$1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Molekularsieb	Porendurchmesser 0,5 bis 1 nm
thixotrope Szintillatorlösung	z. B. 16 ml Quickszint 701 mit 1 g Cab-O-Sil pro Messpräparat,
S-35-Lösung bekannter Aktivität	als Natriumsulfat in wäßriger Lösung

7.2 Geräte

- Probeentnahmesystem mit Probeentnahmesonden, Probeentnahmeleitungen, Schwebstofffilter, Wasserdampfabscheider, Luftfördergeräten, Gaswaschflasche, z. B. nach Friedrichs oder mit Glas- oder Kunststofffritte (G4)
- Ultraschallbad
- Edelstahlzylinder
- Zählfläschchen aus Polyethylen
- Flüssigkeitsszintillationspektrometer, vorzugsweise low-level-Ausführung
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors

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, ISH-Heft 84, September 1985
- (2) Norm DIN 25423 Teil 3 *Probeentnahme bei der Radioaktivitätsüberwachung der Luft; Probeentnahmeverfahren.* 1987-03
- (3) Norm 25423 Beiblatt *Probeentnahme bei der Radioaktivitätsüberwachung der Luft; Hinweise zur Berechnung von Partikelverlusten in Probeentnahmeleitungen und Hinweise zur Ermittlung des Fehlers infolge anisokinetischer Probeentnahme.* 1987-03
- (4) Vogl, K.:
Rechnerische Abschätzung der Aerosolpartikelverluste in Probeentnahme-einrichtungen bei kerntechnischen Anlagen: Physikalische Modelle, Vorgehensweise, Ergebnisse und weitere Ausblicke
Fachbereich Strahlenschutz des Bundesamtes für Strahlenschutz,
ST 2-32/1992, 1992
- (5) Norm DIN EN 1822 Teil 1 *Schwebstofffilter (HEPA und ULPA); Klassifikation, Leistungsprüfung, Kennzeichnung.* 1998-07
- (6) Gesewsky, P.:
Verfahren zur Abtrennung von Kohlenstoff-14-Verbindungen aus der Abluft kerntechnischer Anlagen
Bericht des Institutes für Strahlenhygiene, ISR-82, 1980
- (7) Sicherheitstechnische Regel des Kerntechnischen Ausschusses KTA 1503.1:
Überwachung der Ableitung gasförmiger und an Schwebstoffe gebundener radioaktiver Stoffe, Teil 1: Überwachung der Ableitung radioaktiver Stoffe mit der Kaminabluft bei bestimmungsmäßigem Betrieb (Fassung 6/02)
Carl Heymanns Verlag, Köln, 1993