

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radium-228 in Trinkwasser und Grundwasser

H-Ra-228-TWASS-01

Bearbeiter:

M. Beyermann
D. Obrikat

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

ISSN 1865-8725

Version Oktober 2004

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

11 Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radium-228 in Trinkwasser und Grundwasser

1 Anwendbarkeit

Dieses Verfahren ist für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Ra-228 in Trinkwasser geeignet; andere Wässer, wie Grund-, Mineral- oder Quellwässer mit Salzkonzentrationen bis etwa $2,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ und Bariumkonzentrationen unterhalb von $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ können ebenfalls mit diesem Verfahren untersucht werden. Bei Wässern mit höheren Salzkonzentrationen ist mit einer niedrigen Ausbeute infolge unvollständiger Radiumanreicherung zu rechnen.

Die erreichbaren Nachweisgrenzen betragen bei einem Probenvolumen von 10 Litern und üblichen Verfahrensparametern 1,5 bis $2 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$.

2 Probeentnahme

Die allgemeinen Anforderungen an eine repräsentative Probeentnahme und Probeentnahmesysteme gemäß DIN 38402 Teil 13 und Teil 14 (1, 2) sind einzuhalten. In diesem Zusammenhang wird zugleich auf H-VORBEMERK-TWASS-01 und das Verfahren H- γ -SPEKT-TWASS-01 verwiesen.

3 Analytik

3.1 Prinzip des Verfahrens

Dieses Verfahren beinhaltet in Anlehnung an (3) die Anreicherung von Radium und Actinium durch Mitfällung an Bariumsulfat, die Umwandlung des Sulfates in das leichter lösliche Carbonat, eine Abtrennung von Actinium durch Extraktionschromatographie, die Mikrofällung von Actinium mit Cerfluorid und die unmittelbar anschließende Messung der β -Strahlung des kurzlebigen Ac-228 mit einer Halbwertszeit von 6 Stunden. Die chemische Ausbeute der Radiumabtrennung wird mit Hilfe des Trägerelementes Barium, z. B. durch atomabsorptionsspektrometrische Messung, bestimmt. Der Analysengang ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

3.2 Probenvorbereitung

Um eine 10-l-Probe im Labor zu handhaben, erfolgt entweder eine Volumenreduktion durch Eindampfen oder eine Teilung in vier Aliquote, die im weiteren Analysenverlauf wieder vereint werden.

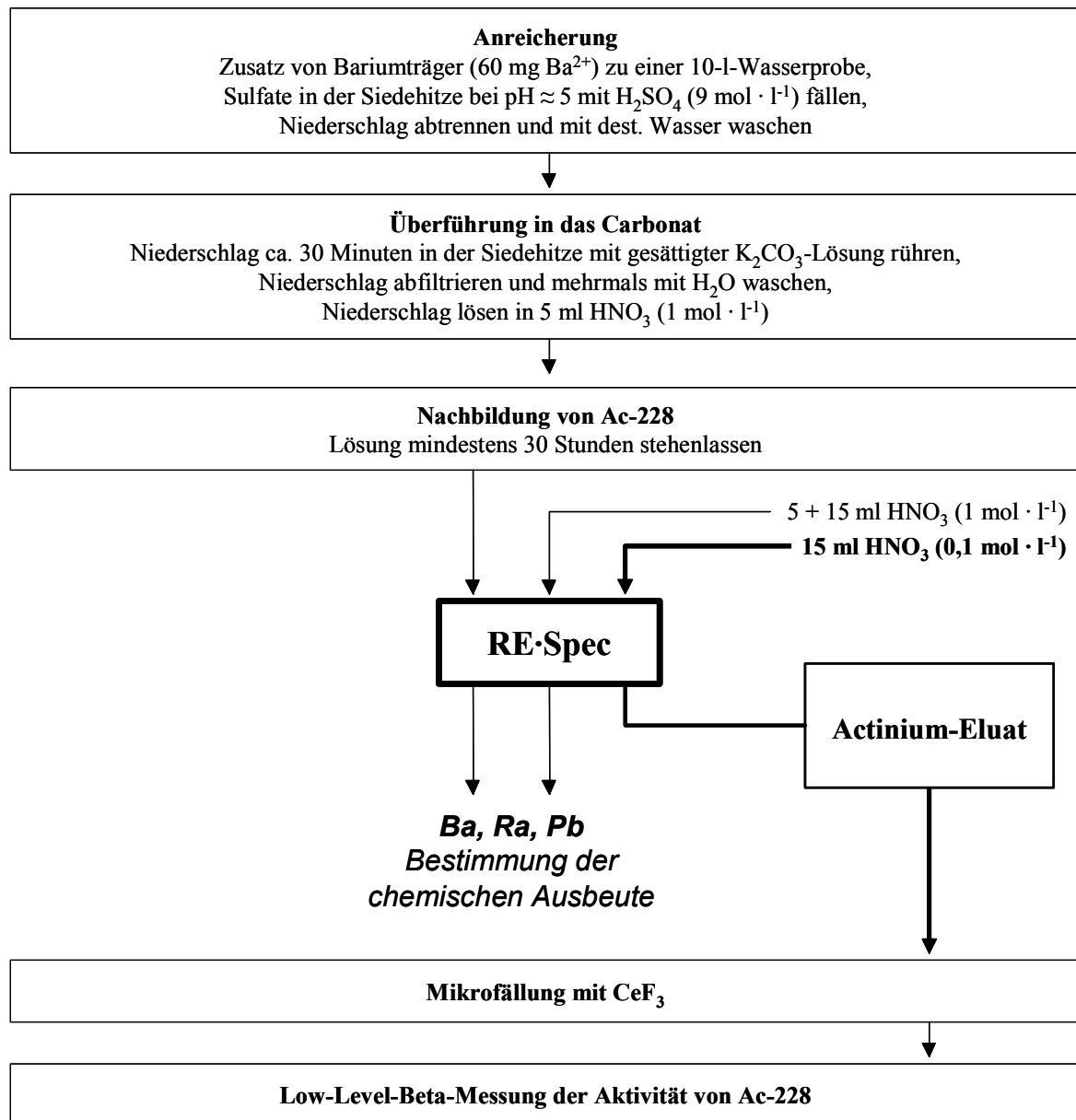


Abb. 1: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Ra-228 im Trinkwasser

3.3 Radiochemische Trennung

3.3.1 Zu 2,5 l Wasser im 3-l-Becherglas als eine der vier Teilproben bzw. als Konzentrat nach dem Eindampfen werden 5 ml Citronensäurelösung (1 mol · l⁻¹) und einige Tropfen Methylrot-Lösung gegeben. Nach Zusatz von 0,5 ml Barium-Trägerlösung zu jeder der vier Teilproben bzw. 2 ml Barium-Trägerlösung mit 60 mg Barium zum Eindampfrückstand wird konzentrierte Ammoniaklösung (13 mol · l⁻¹) bis zum Umschlag des Indikators nach gelb hinzugefügt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und Bariumsulfat anschließend mit ca. 3 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure (9 mol · l⁻¹) gefällt. Nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages wird die überstehende, klare Lösung dekantiert und verworfen.

3.3.2 Der Niederschlag und die verbleibende Lösung werden in eine Filtriereinrichtung überführt und die Lösung wird im Vakuum abgesaugt. An dieser Stelle werden die Teilproben wieder vereint, indem ein Filter für alle vier Teilproben verwendet wird. Der Sulfatniederschlag wird mehrmals mit dest. Wasser gewaschen, anschließend mit dem Filter in ein 50-ml-Becherglas überführt und mit ca. 20 ml dest. Wasser überschichtet. Nach Zusatz von ca. 700 mg Kaliumcarbonat wird mit einem Uhrglas abgedeckt, bis zum Sieden erwärmt und ca. 30 Minuten in der Hitze gerührt.

3.3.3 Nach Abspülen und Entfernen des Filters wird erneut in eine Filtriereinrichtung überführt und die Lösung im Vakuum abgesaugt. Mit dest. Wasser wird solange gewaschen bis der pH-Wert des Waschwassers neutral ist. Der Carbonatniederschlag wird in 5 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst (Zeitpunkt t_1) und mindestens 30 Stunden zur Nachbildung von Ac-228 stehengelassen.

3.3.4 Zur anschließenden Extraktionschromatographie wird eine RE-Säule mit einem Säulenbettvolumen von 2 ml und 0,7 g eines speziellen Harzes zur Isolierung seltener Erden, das mit Octyl(phenyl)-N, N-diisobutyl-carbamoyl-methyl-phosphinoxid in Tri-n-butylphosphat beladen ist, verwendet. Sie wird mit 5 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) konditioniert; der Durchlauf wird verworfen. Zum Auffangen der folgenden Lösungen wird ein 50-ml-Maßkolben unter den Säulenauslauf gestellt und die radiumhaltige Lösung aufgetragen. Das Becherglas wird mit 5 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) nachgewaschen und das Waschwasser ebenfalls über die Säule gegeben (Zeitpunkt t_2). Anschließend werden restliche Barium-, Radium- und Blei-Ionen mit 15 ml Salpetersäure ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ausgewaschen. Der Maßkolben wird bis zur Eichmarke mit dest. Wasser aufgefüllt und die Lösung zur Bestimmung der chemischen Ausbeute verwendet.

3.3.5 Die Actinium-Ionen werden mit 15 ml Salpetersäure ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) von der Säule eluiert.

3.3.6 Nach Zusatz von 0,2 ml Certräger (200 μg Cer) und 1 ml 40 %iger Fluorwasserstoffsäure ($23 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zum Eluat wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Eine sichtbare Niederschlagsbildung tritt bei der Mikrofällung nicht auf, die Lösung bleibt klar. Sie wird in einer Absaugvorrichtung über ein säurebeständiges Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 μm filtriert. Der Fluoridniederschlag wird mit dest. Wasser gewaschen und durch Spülen mit Aceton getrocknet. Das getrocknete Filter wird mit doppelseitigem Klebestreifen auf ein gekennzeichnetes Stahlplättchen geklebt und unmittelbar im Anschluß die Aktivität gemessen (Zeitpunkt t_3).

4 Messung der Aktivität

4.1 Prinzip des Messverfahrens

Die β -Aktivität des Ac-228 wird in einer Low-Level-Antikoinzidenzmesseinrichtung gemessen. Die Messung erfolgt in der gleichen geometrischen Anordnung, in der kalibriert wurde.

Hinweise

Aufgrund der kurzen Halbwertszeit des Ac-228 wird die Messung unmittelbar nach Herstellung des Messpräparates gestartet. Jede Zeitverzögerung vor Messbeginn bewirkt

einen Anstieg der erreichbaren Nachweisgrenze, diese erhöht sich bereits bei einer Stunde Zeitverzug um ca. 15 %.

Eine Kontrolle der chemischen Ausbeute durch einen Ba-133-Tracerzusatz, wie in (3) beschrieben, ist nicht empfehlenswert, da für zusätzliche γ -spektrometrische Messungen vergleichsweise hohe Ba-133-Aktivitäten eingesetzt werden müssten, die bei unvollständiger Trennung von Barium und Actinium zu einer Störung der Low-level-Beta-Messung führen. Für jedes einzelne Messpräparat muss dann nach dem Abklingen von Ac-228 eine weitere Beta-Messung zur Kontrolle des Nulleffektes erfolgen.

4.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Messeinrichtung erfolgt mit Auftropfpräparaten bekannter Sr-89-Aktivitäten, da Kalibrierpräparate von Ac-228 nicht erhältlich sind und die beiden Radionuklide vergleichbare mittlere β -Energien besitzen. Ein üblicher Wert des Kalibrierfaktors ist $2,0 \text{ Bq} \cdot \text{s}$.

4.3 Messung

Die Zählraten werden im 60-Minuten-Takt über einen Zeitraum von mindestens 500 Minuten gemessen. Zur Aktivitätsberechnung wird der aus den Einzelmesswerten gebildete Mittelwert verwendet, gegebenenfalls werden vorher Ausreißer eliminiert. Um Verunreinigungen des Messpräparates, z. B. durch Pb-210 oder Th-234 auszuschließen, werden die Abklingkurven der gemessenen Aktivität stichprobenartig überprüft. In Abb. 2 ist dies am Beispiel einer Mineralwasserprobe dargestellt.

Eventuell vorhandenes Ac-227 stört die Messung nicht, da die β -Strahlung des Ac-227 ($E_{\beta\text{max}} = 40 \text{ keV}$) im Gegensatz zur energiereichen Beta-Strahlung des Ac-228 ($E_{\beta\text{max}} = 2100 \text{ keV}$) nur mit etwa 1,5 %iger Nachweiswahrscheinlichkeit gemessen wird.

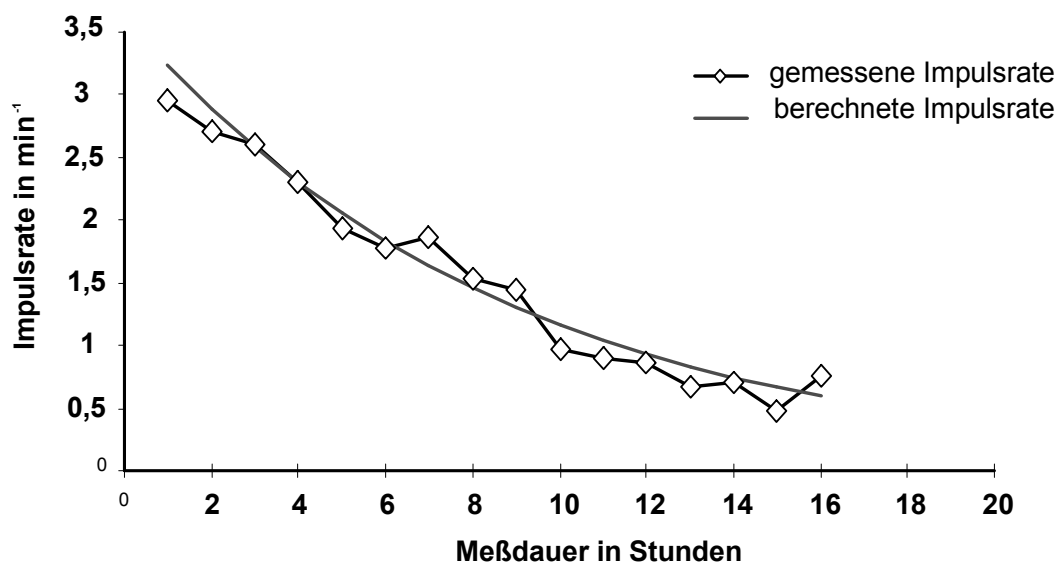


Abb 2: Abklingkurve des Actinium-Messpräparates einer Mineralwasserprobe

5 Berechnung der Analysenergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Aktivitätskonzentration des Ra-228 wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$c = \frac{\varphi_A \cdot (R_b - R_o)}{V \cdot \eta} \cdot \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - e^{(-\lambda_r \cdot t_m)}} \cdot \frac{e^{\lambda_r \cdot (t_3 - t_2)}}{1 - e^{-\lambda_r (t_2 - t_1)}} \quad (1)$$

Darin bedeuten:

- c = Aktivitätskonzentration des Ra-228 in Bq · l⁻¹
- R_b = Bruttozählrate der Messprobe in s⁻¹
- R_o = Nulleffekt-Zählrate in s⁻¹
- V = Probenvolumen in l
- φ_A = Kalibrierfaktor für die jeweilige Messkammer in Bq · s
- η = chemische Ausbeute
- λ_r = Zerfallskonstante des Ac-228 in s⁻¹
- t₂ – t₁ = Zeitspanne der Nachbildung des Ac-228 in s
(t₁ = Lösung des Carbonates, t₂ = Beginn der Elution der Ac-Fraktion)
- t₃ – t₂ = Zeitintervall des Abklingens von Ac-228 in s
(t₃ = Beginn der β-Messung)
- t_m = Messdauer in s

Anmerkung

Werden die Wasserproben eine längere Zeit als 3 Monate gelagert, ist das Abklingen von Ra-228, das nicht mit Th-232 im radioaktiven Gleichgewicht steht, zu berücksichtigen und Gleichung (1) entsprechend zu ergänzen. Etwa 3 % der ursprünglichen Ra-228-Aktivität sind nach 3 Monaten abgeklungen.

Die chemische Ausbeute η erhält man nach Gleichung (2):

$$\eta = \frac{m_E}{m_p} \quad (2)$$

Neben den bereits erläuterten Symbolen bedeuten:

- m_E = Masse des Elementes Barium im Ba(Ra)-Eluat in mg
- m_p = Masse des als Träger zugefügten Bariums zur Probe in mg

Die relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (3), die relative Standardabweichung der Nettozählrate nach Gleichung (4) berechnet.

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{\left(\frac{s(R_n)}{R_n}\right)^2 + \left(\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}\right)^2 + \left(\frac{s(\eta)}{\eta}\right)^2} \quad (3)$$

$$\frac{s(R_n)}{R_n} = \frac{1}{R_n} \cdot \sqrt{\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_o}{t_o}} \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

$\frac{s(c)}{c}$ = relative Standardabweichung der Aktivitätskonzentration

$\frac{s(R_n)}{R_n}$ = relative Standardabweichung der Nettozählrate R_n

$\frac{s(\varphi_A)}{\varphi_A}$ = relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors φ_A

$\frac{s(\eta)}{\eta}$ = relative Standardabweichung der chemischen Ausbeute

R_n = Nettozählrate in s^{-1}

t_0 = Messdauer der Nulleffektmessung in s.

5.2 Rechenbeispiel

Nachfolgend wird ein Rechenbeispiel zur Bestimmung der Ra-228-Aktivitätskonzentration gegeben, wobei neben den folgenden Zahlenwerten die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors mit 10 % und die der chemischen Ausbeute mit 15 % als Schätzwerte verwendet werden.

$$V = 10 \text{ l}$$

$$t_2 - t_1 = 115200 \text{ s (32 h)}$$

$$t_3 - t_2 = 7200 \text{ s}$$

$$\lambda_{Ac-228} = 3,13 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$\varphi_A = 2,8 \text{ Bq} \cdot \text{s}$$

$$m_P = 60 \text{ mg}$$

$$m_E = 48 \text{ mg}$$

$$t_0 = 240000 \text{ s}$$

$$t_m = 57600 \text{ s}$$

$$R_0 = 0,0045 \text{ s}^{-1}$$

$$R_b = 0,025 \text{ s}^{-1}$$

Bestimmung der chemischen Ausbeute:

$$\eta = \frac{48}{60} = 0,8$$

Berechnung der Aktivitätskonzentration:

$$c = \frac{2,8 \cdot (0,025 - 0,0045)}{10 \cdot 0,8} \cdot \frac{3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 57600}{1 - e^{(-3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 57600)}} \cdot \frac{e^{3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 7200}}{1 - e^{-3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 115200}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad \dots$$

$$\dots = 0,0072 \cdot \frac{1,803}{1 - 0,164} \cdot \frac{1,253}{1 - 0,0271} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 2,02 \cdot 10^{-2} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Berechnung der relativen Standardabweichung der Aktivitätskonzentration:

$$\frac{s(R_n)}{R_n} = \frac{1}{0,0205} \cdot \sqrt{\frac{0,025}{57600} + \frac{0,0045}{240000}} = 0,033$$

$$\frac{s(c)}{c} = \sqrt{0,033^2 + 0,1^2 + 0,15^2} = 0,183$$

Die Ra-228 Aktivitätskonzentration der Probe beträgt

$$c = (20 \pm 4) \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$$

5.3 Gesamtunsicherheiten der Analyseergebnisse

Die relative Standardabweichung des Kalibrierfaktors ergibt sich aus der Unsicherheit der Aktivität des eingesetzten Kalibrierpräparates und der relativen Standardabweichung der entsprechenden Nettozählrate sowie aus der Unsicherheit durch Verwendung eines mit Ac-228 nicht identischen Radionuklids; sie wird mit etwa 10 % geschätzt. Die relative Unsicherheit der chemischen Ausbeute wird mit 10 % bis 20 % geschätzt, da die beiden letzten Schritte der Analyse, die Elution des Actiniums und die Mitfällung an Cerfluorid, bei der Ausbeutebestimmung nicht erfaßt werden. Pipettierfehler bzw. Unsicherheiten bei der Wägung sind dagegen von untergeordneter Bedeutung.

Hinweis

Wird die Analyse ohne Ausbeutekontrolle durchgeführt, sollte mit einem höheren Beitrag zur Ergebnisunsicherheit gerechnet werden. Erfahrungsgemäß liegen die chemischen Ausbeuten bei 70 % bis 80 %, Werte unterhalb von 50 % sind jedoch möglich.

Die relative Gesamtunsicherheit des Verfahrens liegt unter Berücksichtigung der genannten Angaben und bei Betrachtung des extrem niedrigen Aktivitätsniveaus bei etwa 30 %.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

6.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Nachweisgrenze der Ra-228-Aktivitätskonzentration wird nach Gleichung (5) berechnet:

$$g = \frac{\varphi_A \cdot (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta})}{V \cdot \eta} \cdot \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - e^{(-\lambda_r \cdot t_m)}} \cdot \frac{e^{\lambda_r \cdot (t_3 - t_2)}}{1 - e^{-\lambda_r \cdot (t_2 - t_1)}} \cdot \sqrt{\frac{R_o}{t_o} + \frac{R_o}{t_m}} \quad (5)$$

Dabei sind:

- g = Nachweisgrenze der Ra-228-Aktivitätskonzentration in Bq · l⁻¹
k_{1-α}, k_{1-β} = Quantile der Standardnormalverteilung für Fehler 1. und 2. Art.

6.2 Rechenbeispiel

Mit den Werten des Rechenbeispiels aus Abschnitt 5.2 und $k_{1-\alpha} = 3,0$, $k_{1-\beta} = 1,645$ ergibt sich nach Gleichung (5) folgende Nachweisgrenze:

$$g = \frac{2,8 \cdot 4,645}{100,8} \cdot \frac{3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 57600}{1 - e^{-3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 57600}} \cdot \frac{e^{3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 7200}}{1 - e^{-3,13 \cdot 10^{-5} \cdot 115200}} \cdot \sqrt{\frac{0,0045}{240000} + \frac{0,0045}{57600}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} \quad \dots$$

$$\dots = 1,626 \cdot \frac{1,8}{1 - 0,164} \cdot \frac{1,269}{1 - 0,0271} \cdot \sqrt{9,675 \cdot 10^{-8}} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1} = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$$

Die Nachweisgrenze beträgt in diesem Beispiel $1,4 \text{ mBq} \cdot \text{l}^{-1}$.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Für die extraktionschromatographische Trennung wird ein Träger benötigt, der unter der Bezeichnung RE-Resin (Eichrom™) erhältlich ist.

Weiterhin sollten nach Möglichkeit analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- konz. Salpetersäure, HNO_3 : $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, weiterhin verdünnte Salpetersäurelösungen: $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- verdünnte Schwefelsäure, H_2SO_4 : $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- 40 %ige Fluorwasserstoffsäure, HF: $23 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- 25 %ige Ammoniaklösung, NH_3 : $13,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- Citronensäure-Lösung, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$:
210,15 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 1 l H_2O lösen
- 0,1 %ige Methylrot-Lösung
- Kaliumcarbonat, K_2CO_3
- Trägerlösung für die Radiumanreicherung und Ausbeutebestimmung:
5,31 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml H_2O lösen
- Trägerlösung für die Mikrofällung mit CeF_3 :
155 mg $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml HCl ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) lösen

7.2 Geräte

Neben der üblichen Ausrüstung eines radiochemischen Labors werden benötigt:

- 3-l- bis 5-l-Bechergläser mit Uhrgläsern entsprechender Größe
- Sandbad
- Heizrührer
- Zubehör für die Extraktionschromatographie (Ständer für Säulen, Trichter, Verschlusskappen)
- Vakuumabsaugvorrichtung und säurebeständige Membranfilter mit einer Porengröße von $0,1 \mu\text{m}$
- Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, $\varnothing 25 \text{ mm}$, Dicke $0,3 \text{ mm}$)

- Low-Level-Gasdurchflusszähler mit Antikoinzidenz-Einrichtung
- Atomabsorptionsspektrometer

Literatur

- (1) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, DIN-Norm 38402, Teil 13: Probenahme aus Grundwasserleitern, Beuth-Verlag GmbH, Berlin 1985
- (2) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, DIN-Norm 38402, Teil 14: Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser, Beuth-Verlag GmbH, Berlin 1986
- (3) W. C. Burnett, P. H. Cable, R. Moser: Determination of radium-228 in natural waters using extraction chromatographic resins, Radioactivity and Radiochemistry 6, Vol. 3, S. 36–44, 1995