

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radium-228 in Wasserproben

H-Ra-228-TWASS-02

Bearbeiter:

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

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

11a Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Ra-228 in Wasserproben

1 Anwendbarkeit

Dieses Verfahren ist für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Ra-228 in Trink-, Grund-, Mineral- und Quellwasser mit Salzkonzentrationen bis etwa $2,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ und Bariumkonzentrationen unterhalb von $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ geeignet; andere Wässer mit ähnlicher Beschaffenheit können ebenfalls nach diesem Verfahren untersucht werden.

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

2 Probenentnahme

Zur Probenentnahme wird auf das Verfahren H-Ra-228-TWASS-01 verwiesen.

3 Analytik

3.1 Prinzip des Verfahrens

Ebenso wie beim Verfahren H-Ra-228-TWASS-01 beruht die radiochemische Analyse nach [1] auf der Anreicherung von Radium und Actinium durch Mitfällung an Bariumsulfat, der Umwandlung des Sulfates in das leichter lösliche Carbonat, einer Abtrennung von Actinium durch Extraktionschromatographie und der Mikrofällung von Actinium mit Cerfluorid. Im Unterschied zur vorgenannten Methode wird die Extraktionschromatographie an Ln-Resin, einem speziellen Harz zur Isolierung von Lanthaniden mit Bis-(2-ethylhexyl-)phosphat als Extraktionsmittel durchgeführt. Geeignete Fertigsäulen (Ln-Spec, EichromTM) mit 0,7 g Harz sind im Handel erhältlich.

Die Messung der Beta-Strahlung des kurzlebigen Ac-228 erfolgt wie in H-Ra-228-TWASS-01 beschrieben, die chemische Ausbeute der Radiumabtrennung wird ebenfalls mit Hilfe des Trägerelementes Barium, z. B. durch atomabsorptions-spektrometrische Messung, bestimmt. Hier werden jedoch nur 30 mg Bariumträger eingesetzt, um das vollständige Lösen des Carbonates in einem kleinen Volumen stark verdünnter Salpetersäure zu ermöglichen. Der Analysengang ist in Abb. 1 schematisch dargestellt.

3.2 Probenvorbereitung

Kohlensäurehaltige Mineralwässer werden ca. 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, um gelöstes Kohlendioxid auszutreiben, für andere Wässer ist keine Probenvorbereitung erforderlich.

3.3 Radiochemische Trennung

Zu 2,5 Liter Wasser werden 5 ml Citronensäurelösung ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), einige Tropfen Methylrot-Lösung und 1 ml Barium-Trägerlösung mit 30 mg Ba^{2+} gegeben. Danach wird konzentrierte Ammoniaklösung ($13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zum Umschlag des Indikators nach gelb hinzugefügt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und Bariumsulfat anschließend mit ca. 3 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure ($9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gefällt. Nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages wird die überstehende, klare Lösung dekantiert und verworfen.

Der Niederschlag und die verbleibende Lösung werden in eine Filtriereinrichtung überführt und die Lösung wird im Vakuum abgesaugt. Der Sulfatniederschlag wird mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen, anschließend mit dem Filter in ein 50-ml-Becherglas überführt und mit ca. 20 ml destilliertem 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.

Nach Abspülen und Entfernen des Filters wird erneut in eine Filtriereinrichtung überführt und die Lösung im Vakuum abgesaugt. Mit destilliertem Wasser wird solange gewaschen bis der pH-Wert des Waschwassers neutral ist. Der Carbonatniederschlag wird in 5 ml Salpetersäure ($0,095 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) gelöst (Zeitpunkt t_1) und mindestens 30 Stunden zur Neubildung von Ac-228 stehen gelassen.

Eine Ln-Säule wird mit 5 ml Salpetersäure ($0,095 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 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 ($0,095 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) nachgewaschen und das Waschwasser ebenfalls über die Säule gegeben. Anschließend werden restliche Barium-, Radium- und Blei-Ionen mit 10 ml Salpetersäure ($0,095 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) ausgewaschen. Der Maßkolben wird bis zur Eichmarke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und die Lösung zur Bestimmung der chemischen Ausbeute verwendet.

Die Actinium-Ionen werden mit 10 ml Salpetersäure ($0,35 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) von der Säule eluiert (Zeitpunkt t_2).

Nach Zusatz von 0,2 ml Certräger ($200 \mu\text{g Ce}^{3+}$) 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 $0,1 \mu\text{m}$ filtriert. Der Fluoridniederschlag wird mit destilliertem 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

Hierzu wird auf H-Ra-228-TWASS-01 verwiesen.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Zur Berechnung der Analysenergebnisse wird ebenfalls auf H-Ra-228-TWASS-01 verwiesen.

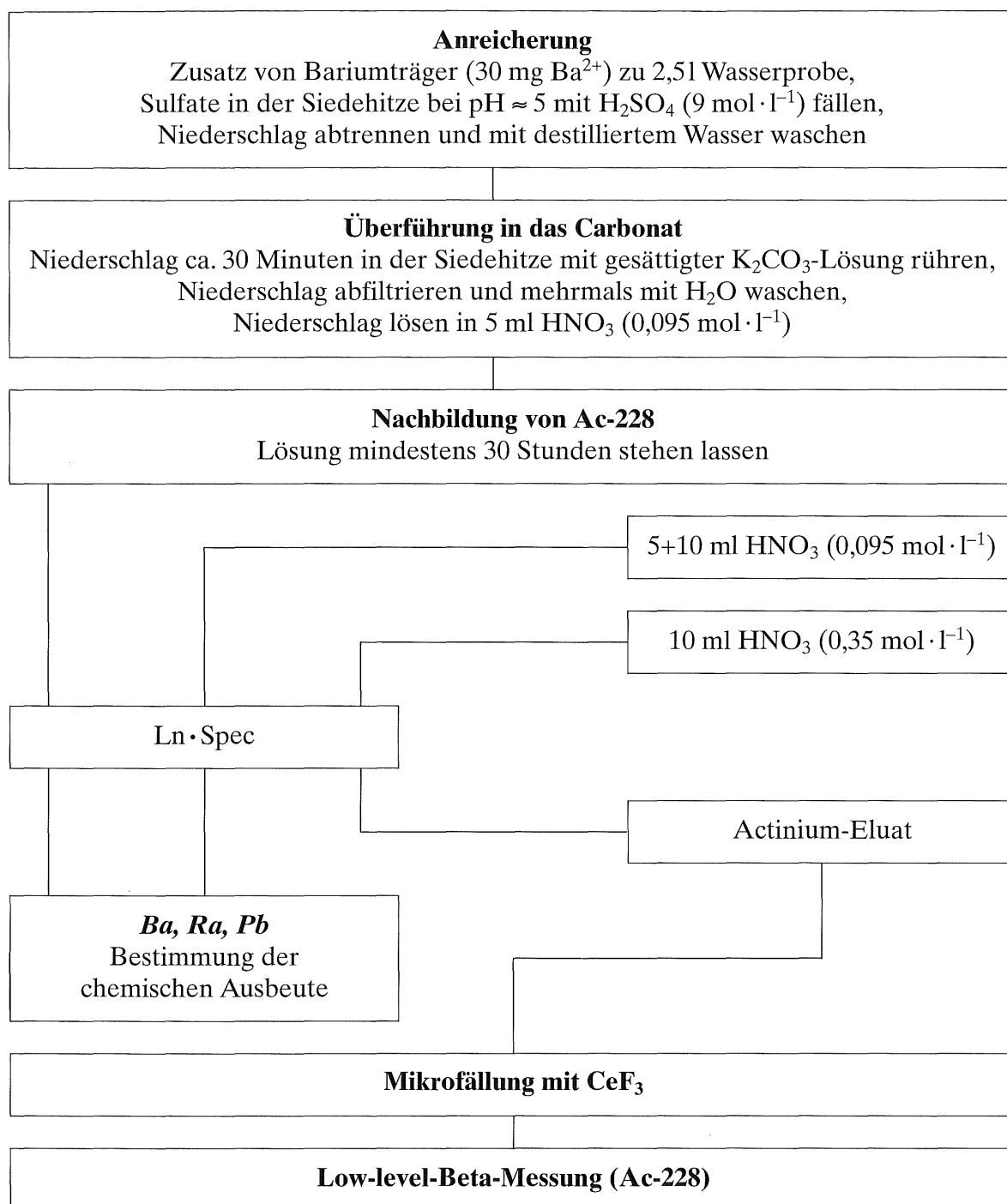


Abb. 1: Schematische Darstellung des Verfahrens zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Ra-228 im Wasser

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Die Gleichung zur Berechnung der Nachweisgrenze sowie ein Rechenbeispiel sind H-Ra-228-TWASS-01 zu entnehmen.

Im Unterschied zur Aktivitätsmessung langlebiger Radionuklide ergibt sich beim Ac-228 keine stetige Verringerung der Nachweisgrenze mit längerer Messdauer. Die niedrigsten Nachweisgrenzen werden bei einer Messdauer zwischen 18000 und 36000 Sekunden (300

bis 600 Minuten) erreicht. In Abb. 2 sind die für die angegebenen, üblichen Parameter des Verfahrens berechneten Nachweisgrenzen in Abhängigkeit von der Messdauer dargestellt.

7 Verzeichnis der erforderlichen Geräte und Chemikalien

7.1 Chemikalien

Für die extraktionschromatographische Trennung werden Fertigsäulen verwendet, die unter der Bezeichnung Ln-Spec (EichromTM) erhältlich sind.

Weiterhin sollten nach Möglichkeit analysenreine Chemikalien verwendet werden:

- konz. Salpetersäure, HNO_3 : $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, weiterhin
- verdünnte Salpetersäurelösungen: $0,095 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $0,35 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- 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 1M HCl lösen

7.2 Geräte

Neben der üblichen Ausrüstung eines radiochemischen Labors werden benötigt:

- 3- bis 5-l-Bechergläser mit Uhrgläsern entsprechender Größe
- Sandbad

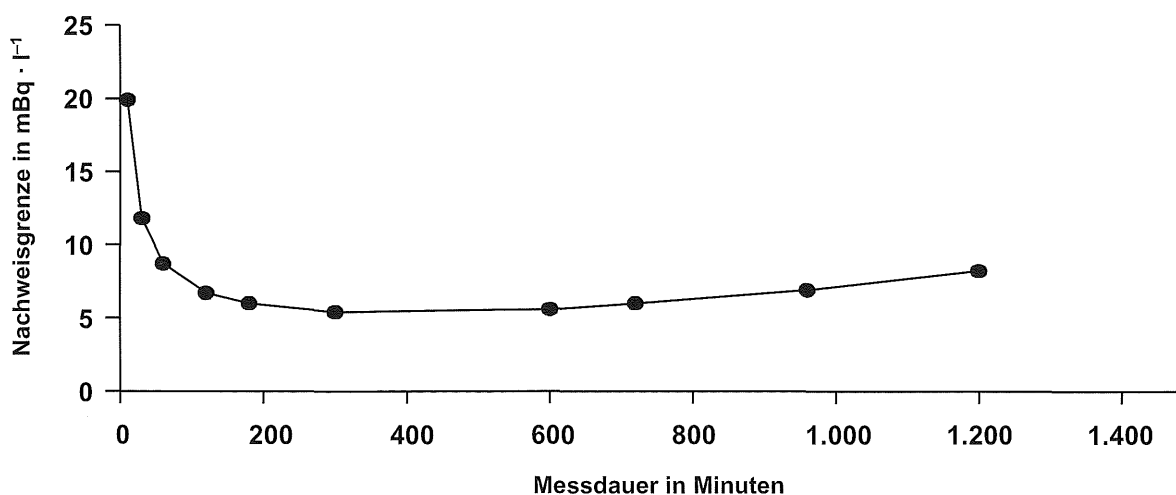


Abb. 2: Nachweisgrenze der Ra-228-Aktivitätskonzentration in Abhängigkeit von der Messdauer

- Heizrührer
- Zubehör für die Extraktionschromatographie (Ständer für Säulen, Trichter, Verschlusskappen)
- Vakuumabsaugvorrichtung und säurebeständige Membranfilter mit einer Porengröße von 0,1 µm
- Edelstahlplättchen (V2A-Stahl, Ø 25 mm, Dicke 0,3 mm)
- Low-level-Gasdurchflusszähler mit Antikoinzidenz-Messeinheit
- Atomabsorptionsspektrometer

Literatur

- (1) Burnett, W. C.; Cable, P. H.; Moser, R.: Determination of radium-228 in natural waters using extraction chromatographic resins. Radioactivity and Radiochemistry 6, Vol. 3, S. 36–S. 44, 1995