

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Trinkwasser und Grundwasser

H- γ -SPEKT-TWASS-01

Bearbeiter:

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

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

ISSN 1865-8725

Version September 1992

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

2 Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung von Radionukliden in Trinkwasser und Grundwasser

1 Anwendbarkeit

Das beschriebene Verfahren ermöglicht es, mehrere in einer Probe vorhandene γ -Strahler gleichzeitig nebeneinander zu bestimmen. Da die bei einer Direktmessung einer 1-l-Probe erreichbaren Nachweisgrenzen weit oberhalb der tatsächlich im Trink- oder Grundwasser auftretenden Radionuklid-Aktivitätskonzentrationen liegen, ist zu deren Bestimmung eine Konzentrierung bzw. Anreicherung aus größeren Wasservolumina erforderlich.

2 Probeentnahme

Die Probe muß für das zu beurteilende Wasser repräsentativ sein. Die Probeentnahme erfolgt im Wasserwerk im allgemeinen in Form von Stichproben oder Sammelproben an den dafür vorgesehenen Zapfhähnen oder an sonstigen von den betreffenden Wasserversorgungsunternehmen vorgesehenen Probeentnahmestellen für Roh- und Reinwasser, bei Einzelwasserversorgungen direkt an den Brunnen. Aus diesen Proben, die in regelmäßigen, relativ kurzzeitigen Abständen entnommen werden, können durch Vereinigung jeweils für einen bestimmten Zeitraum (z. B. eine Woche oder einen Monat) repräsentative zeit- oder volumenproportionale Mischproben gewonnen werden.

Um eine für das zu beurteilende Trink- bzw. Rohwasser repräsentative Probe zu erhalten, ist vor der Entnahme der eigentlichen Probe für einen reichlichen Vorlauf zu sorgen, damit das in der Leitung stehende Wasser und die Ablagerungen aus den Rohren zuvor herausgepült werden. Dies ist bei stark eisenhaltigen Wässern besonders wichtig. Nach Möglichkeit sollte an den Probeentnahmehähnen ein ständiger Abfluß erfolgen («Dauerläufer»), was im Wasserwerk gängige Praxis ist.

Bei der Probeentnahme von Rohwässern sollten die Entnahmestellen Einzelbrunnen oder Brunnengalerien zuzuordnen sein. Werden ungeschützte Wässer, wie Oberflächenwässer (insbesondere Talsperrenwässer) und Uferfiltrat zur Trinkwassergewinnung genutzt, sollten besser kontinuierliche Probenahmegeräte verwendet werden. Die Sammelzeiträume können dabei – je nach Zweck der Untersuchung z. B. einen Tag oder auch einen deutlich längeren Zeitraum, wie z. B. einen Monat oder ein Vierteljahr umfassen.

Im folgenden werden Geräte zur kontinuierlichen Entnahme von Wasserproben beschrieben:

Abb. 1 zeigt schematisch den im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene entwickelten Leitungswassersammler (1). Das zu überwachende Wasser wird über einen Druckschlauch dem Leitungswassersammler direkt zugeführt. Das Sammelgerät wird auf eine geeignete Polyethylenflasche beispielsweise mit einem Volumen von 10 l aufgeschraubt. Das Prinzip des Sammlers besteht darin, daß in die Sammelflasche Wasser nur in dem Maße eintreten kann, wie Luft aus ihm entweicht. Die Menge der entweichenden Luft wird durch eine Kapillare geregelt; durch deren Dimensionierung wird der Sammelzeit-

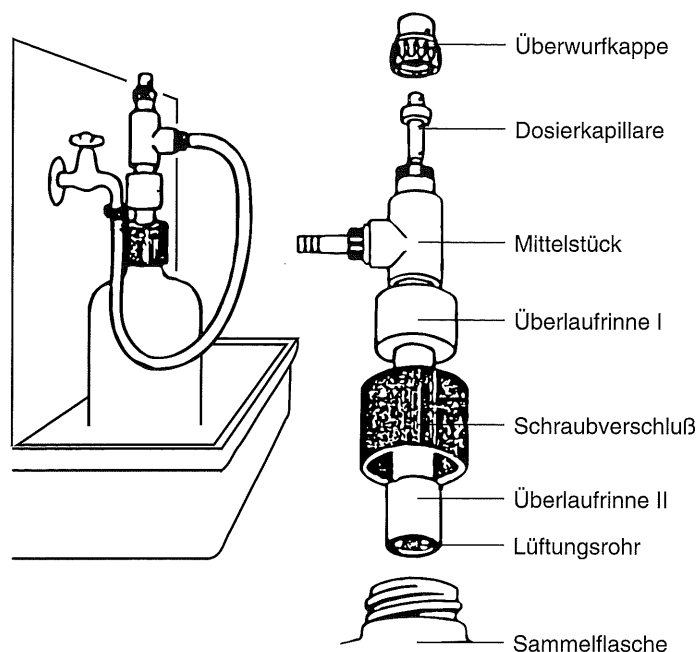


Abb. 1: Leitungswassersammler

raum festgelegt. Das bei voll geöffnetem Zapfhahn nicht in die Flasche gelangende Wasser wird über die Überlaufrinne abgeführt und sorgt für eine konstante Temperatur des Probengefäßes. Vorteile dieses einfachen Gerätes zur kontinuierlichen und zeitproportionalen Probeentnahme sind die freie Wählbarkeit des Sammelzeitraumes und die Unabhängigkeit von elektrischer Versorgung und vom Wasserdruck.

Andere Probeentnahmegeräte zur kontinuierlichen oder quasikontinuierlichen Sammlung von Wasserproben arbeiten mit Schlauchpumpen, deren Fördervolumen den jeweiligen Erfordernissen angepaßt werden kann.

In Abb. 2 ist der ebenfalls im Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene entwickelte Eindampfsammler dargestellt (2). Mit diesem Gerät ist eine kontinuierliche, zeitproportionale Entnahme von Wasserproben unter gleichzeitiger Konzentration der nichtflüchtigen Wasserinhaltsstoffe durch Verdampfen des Wassers möglich. Der Eindampfsammler besteht aus einem speziellen Destillierapparat aus Glas mit leicht auswechselbaren Kolben. Durch einen einfachen Regelmechanismus mittels Wippe und Quetschhahn ist gewährleistet, daß dem Verdampferkolben kontinuierlich soviel Wasser zugeführt wird, wie aus ihm verdampft. Der Flüssigkeitsspiegel im Kolben wird somit konstant gehalten. Durch eine ringförmige Heizvorrichtung wird Siedeverzug und Übersäumen verhindert. Die Volumenbestimmung des eingedampften Wassers erfolgt durch Auslitern des Destillates.

Anmerkung

Leichtflüchtige Radionuklide wie I-131 können mit dieser Methode nicht quantitativ erfaßt werden.

Mit dieser Anlage kann über größere Zeiträume der nichtflüchtige Feststoffanteil bis zu maximal einigen 100 l Wasser in dem Eindampfkolben gesammelt werden. Die Kolben mit den eingedampften Wasserproben können in speziellen Transportbehältern zur Messung verschickt werden.

Zur Stabilisierung und Vermeidung von Adsorptionseffekten an den Gefäßwandungen bei der Aufbewahrung von Proben (z. B. in Polyethylenflaschen) ist es erforderlich, die

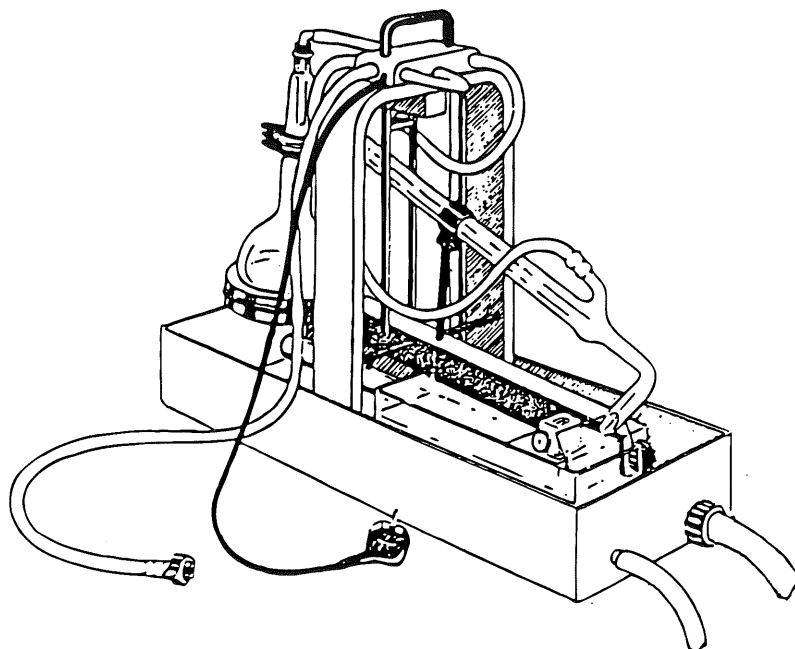


Abb. 2: Eindampfsammler

Proben mit Salpetersäure ($14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) bis zu einem p_{H} -Wert < 1 anzusäuern und gegebenenfalls zu trägern.

3 Analytik

3.1 Prinzip der Methode

Die Bestimmung eines Gemisches von γ -strahlenden Radionukliden in einer Trink- oder Grundwasserprobe kann grundsätzlich durch Direktmessung der stabilisierten und homogenisierten Wasserprobe erfolgen.

Zur Verbesserung der Empfindlichkeit der Methode reicht meistens eine einfache Konzentrierung der Radionuklide durch Eindampfen der Wasserproben aus. In besonderen Fällen, beispielsweise bei der Bestimmung von I-131 müssen chemische und physikalisch-chemische Aufbereitungs- und Trennverfahren zur Anreicherung der Radionuklide durchgeführt werden, wie z. B. Fällung mit Zentrifugation oder Filtration oder Ionenaustausch.

3.2 Probenvorbereitung

Eine Konzentrierung der Wasserinhaltsstoffe aus großen Wasservolumina kann im einfachsten Fall durch Eindampfen auf Heizrührern in entsprechenden Bechergläsern geschehen. Etwas aufwendiger ist die Verwendung von Rotationsverdampfern oder des in Abschnitt 2 beschriebenen Eindampfsammlers.

Für besondere Untersuchungen, die über den normalen Routinebetrieb hinausgehen, besteht die Möglichkeit, Wasserinhaltsstoffe aus sehr großen Volumina (Größenordnung: einige m^3) zu konzentrieren. Hierzu kann ein Umlaufverdampfer eingesetzt werden, dessen Funktionsweise in Abb. 3 dargestellt ist.

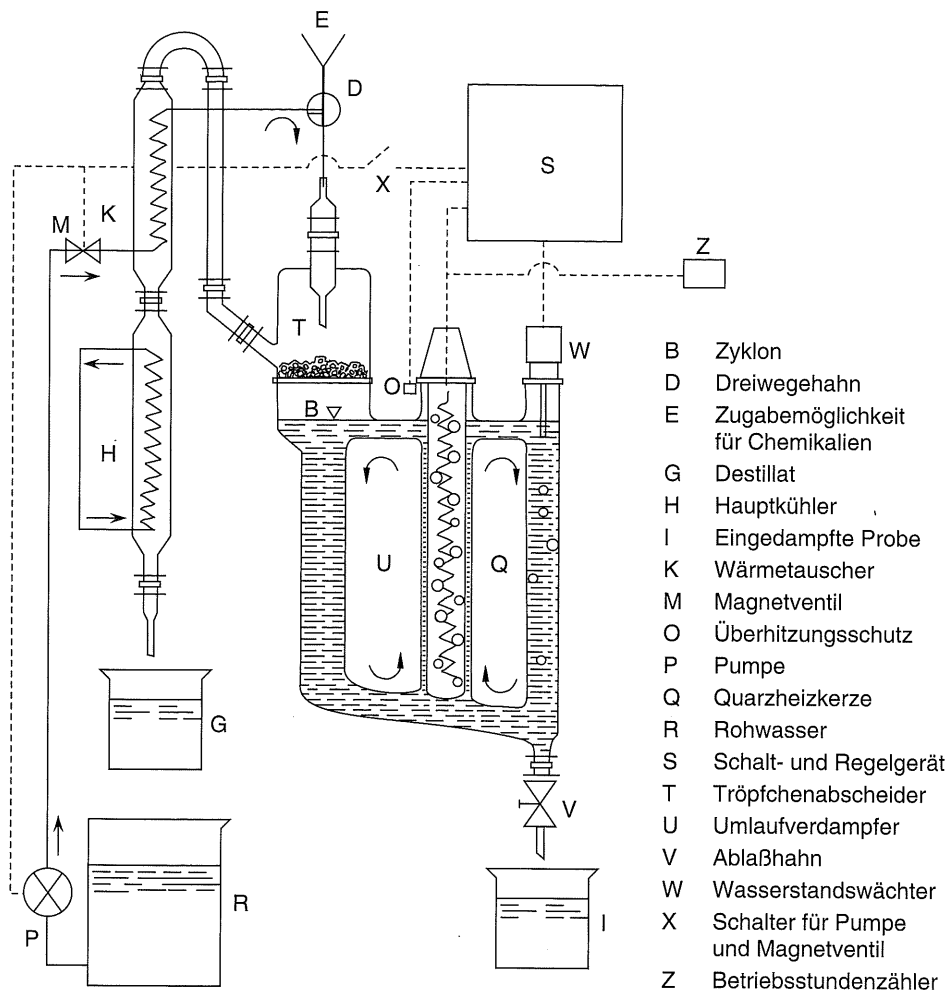


Abb. 3: Umlaufverdampferanlage

Das Rohwasser im Reservoir R wird mittels der Pumpe P in den Umlaufverdampfer U gefördert und dort durch die Quarzheizkerze Q zum Sieden erhitzt. Das entstehende Dampf-Wasser-Gemisch wird durch den Wärmeeuftrieb seitwärts in den Zyklon B eingeblasen und erzeugt dort einen Wirbel, an dessen großer Oberfläche sich Dampf und Wasser gut trennen. Das Wasser steigt ab und wird von unten der Heizkerze erneut zugeführt. Der Dampf durchströmt aufsteigend den Tropfenabscheider T und anschließend absteigend den Wärmetauscher K. Dieser dient zum Vorheizen des zugeführten Rohwassers. Hier nicht kondensierter Dampf wird im Hauptkühler H, der von Kühlwasser durchströmt wird, kondensiert. Das Kondensat sammelt sich im Sammelbehälter G und kann als destilliertes Wasser verwendet werden.

In einem Nebenschleife des Umlaufverdampfers befindet sich der Wasserwächter W. Bei zu niedrigem Wasserspiegel wird die Rohwasserpumpe P in Betrieb gesetzt und das Magnetventil M geöffnet. Nach Erreichen eines hinreichenden Wasserstandes werden M und P abgeschaltet. Wenn der Wasserstand über einen einstellbaren Zeitraum zu niedrig bleibt, beispielsweise, weil der Vorrat an Rohwasser erschöpft ist, wird die Heizkerze abgeschaltet. Das gleiche geschieht, wenn der Temperaturfühler O eine Temperatur über 120 °C meldet.

Das nach dem Abschalten im Umlaufverdampfer befindliche eingedampfte Wasser kann mittels des Handventils V in ein Sammelgefäß abgelassen und weiterverarbeitet werden.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung entfällt im allgemeinen und ist nur in Ausnahmefällen erforderlich (siehe z. B. H-I-131-AWASS-01).

4 Messung der Aktivität

Zur Messung der Aktivität wird auf das Kapitel IV.1.1 sowie die Vorschrift H- γ -SPEKT-AWASS-01 verwiesen.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Zur Berechnung der Analysenergebnisse wird auf die Vorschrift H- γ -SPEKT-AWASS-01 verwiesen.

6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Zur Berechnung der Nachweisgrenze bei der γ -Spektrometrie wird auf das Kapitel IV.5 und die dort angegebenen Beispiele sowie auf die Vorschrift H- γ -SPEKT-AWASS-01, Abschnitt 6 verwiesen.

In Tabelle 1 sind die Nachweisgrenzen für ausgewählte γ -Strahler zusammengestellt, die bei Direktmessung einer 1 l-Wasserprobe mit einem Ge(Li)-Halbleiterdetektor für zwei verschiedene Meßzeiten erreicht werden.

Tabelle 1: Aus einem Untergrundspektrum berechnete Nachweisgrenzen für verschiedene Meßzeiten bei der Gamma-Spektrometrie von Wasserproben in $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$. Geometrie: 1 l-Polyethylenflasche, senkrecht auf Detektor stehend; Detektorspezifikationen: Relative Nachweiswahrscheinlichkeit bei 1332 keV: 25 % (bez. auf $3'' \times 3''$ NaI(Tl)-Detektor); Auflösung bei 1332 keV: 1,9 keV; Abschirmung: 10 cm Pb mit Innenauskleidung (Cd, Cu, Plexiglas)

Nuklid	$t_m = 7200 \text{ s}$	$t_m = 60\,000 \text{ s}$
Cr-51	9,5	3,4
Mn-54	1,0	0,34
Fe-59	1,5	0,55
Co-57	1,0	0,34
Co-58	0,9	0,29
Co-60	1,1	0,37
Zn-65	1,8	0,64
Zr-95	1,7	0,58
Nb-95	0,9	0,32
Ru-103	1,0	0,35
Ru-106	8,7	3,1
Ag-110 ^m	1,2	0,43
Sb-124	1,7	0,58
Sb-125	3,4	1,2
Te-123 ^m	1,1	0,37
I-131	1,1	0,37
Cs-134	1,2	0,40
Cs-137	1,2	0,40
Ba-140	3,8	1,3
La-140	0,9	0,32
Ce-141	1,7	0,58
Ce-144	7,2	2,5

Die hier angegebenen Nachweisgrenzen lassen sich einerseits durch längere Meßzeiten herabsetzen, andererseits durch Konzentrierung der in der Probe enthaltenen Radionuklide in einem gegenüber der Ausgangsmenge kleineren Volumen. Tab. 2 zeigt eine Zusammenstellung von Reduktionsfaktoren, bezogen auf die Nachweisgrenze. So wird z. B. durch Änderung der Meßgeometrie, etwa Einengen einer 1 l-Probe auf 300 ml bei gleicher Meßzeit eine Verbesserung der Nachweisgrenze im Mittel um den Faktor 2 erzielt, beim Einengen auf 20 ml um den Faktor 8.

Tabelle 2: Reduktionsfaktoren für Nachweisgrenzen (bezogen auf die Direktmessung einer 1 l-Wasserprobe bei einer Meßzeit von 7200 s)

	Meßzeit t_m			
	$7,2 \cdot 10^3 \text{ s}$	$3 \cdot 10^4 \text{ s}$	$6 \cdot 10^4 \text{ s}$	$9 \cdot 10^4 \text{ s}$
Direktmessung				
V = 1 l	1	0,5	0,35	0,28
Anreicherung aus 1 l, Messung in 300 ml-Geometrie	0,5	0,25	0,17	0,14
Anreicherung aus 1 l, Messung in 20 ml-Geometrie	0,12	0,06	0,04	0,035
Anreicherung aus 100 l, Messung in 1 l-Geometrie	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
Anreicherung aus 400 l, Messung in 1 l-Geometrie	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Anreicherung aus 1 m^3 , Messung in 1 l-Geometrie	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$

Bei Anwendung des Eindampfsammlers (vergleiche Abschnitt 2), bei dem je nach Betriebszeit die Radionuklide aus etwa 200 bis 400 l Wasser aufkonzentriert werden, ergeben sich Nachweisgrenzen im Bereich bis zu $10^{-4} \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$. Nachweisgrenzen dieser Größenordnung und darunter sind auch bei Anwendung des Umlaufverdampfers zu erreichen.

Anmerkungen

In Abhängigkeit vom Feststoffgehalt (Eindampfrückstand) der Wasserprobe sind dem Einengen größerer Volumina Grenzen gesetzt. Der durchschnittliche gelöste Feststoffgehalt (Eindampfrückstand) von Trinkwasser beträgt 100 bis $500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Bei einer Schüttdichte von etwa $2 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ des Feststoffes erhält man z. B. beim Eindampfen von 400 l eines Wassers mit $500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Feststoffgehalt einen Eindampfrückstand von 1 l Volumen.

Außerdem ist der Einfluß des K-40-Gehaltes in der Probe auf die Nachweisgrenze infolge einer Erhöhung des kontinuierlichen Untergrundes des γ -Spektrums im Energiebereich unterhalb 1461 keV zu beachten.

7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

7.1 Chemikalien

Zu Chemikalien wird auf das Verfahren H- γ -SPEKT-AWASS-01 verwiesen.

7.2 Geräte

Es werden die in Verfahren H- γ -SPEKT-AWASS-01 beschriebenen Geräte benötigt, außerdem:

Probensammelgerät nach Abb. 1

Vorrichtung zum verlustfreien Eindampfen großer Probenvolumen nach Abb. 2 oder Abb. 3.

Literatur

- (1) Aurand, K. und H. Behrens, Gewinnung repräsentativer Mischproben von Leitungswasser mit einem einfachen kontinuierlichen Sammelgerät, *Gesundheits-Ingenieur* 86 (1965), S. 246–248
- (2) Aurand, K. und H. Behrens, Der Eindampfsammler, ein einfaches Gerät zur kontinuierlichen Probenahme unter gleichzeitiger Konzentrierung der Probe, *Atomkernenergie 10–51* (1965), S. 304–306
- (3) 1. Fachliches Kolloquium zum Integrierten Meß- und Informationssystem (IMIS) zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt, Proceedings des Symposiums 18. bis 20.4.1989, Institut für Strahlenhygiene des BGA, München

Weitere Literatur ist im Kapitel IV.1 und im Verfahren H- γ -SPEKT-AWASS-01, Abschnitt 8, angegeben.