

# **Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radium-226 in Abwasser**

K-Ra-226-AWASS-01

Bearbeiter:

M. Beyermann

B. Höfs

U.-K. Schkade

K. Schmidt

Leitstelle für Fragen der Radioaktivitätsüberwachung  
bei erhöhter natürlicher Radioaktivität (ENORM)

# Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Radium-226 in Abwasser

## 1 Anwendbarkeit

Das beschriebene Verfahren dient der Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Ra-226 im Abwasser. Mit diesem Verfahren können Aktivitätskonzentrationen für Ra-226 von mehr als  $0,05 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  erfasst werden. Damit erfüllt das Verfahren die Anforderungen der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung bei bergbaulichen Tätigkeiten (REI Bergbau).

## 2 Probeentnahme

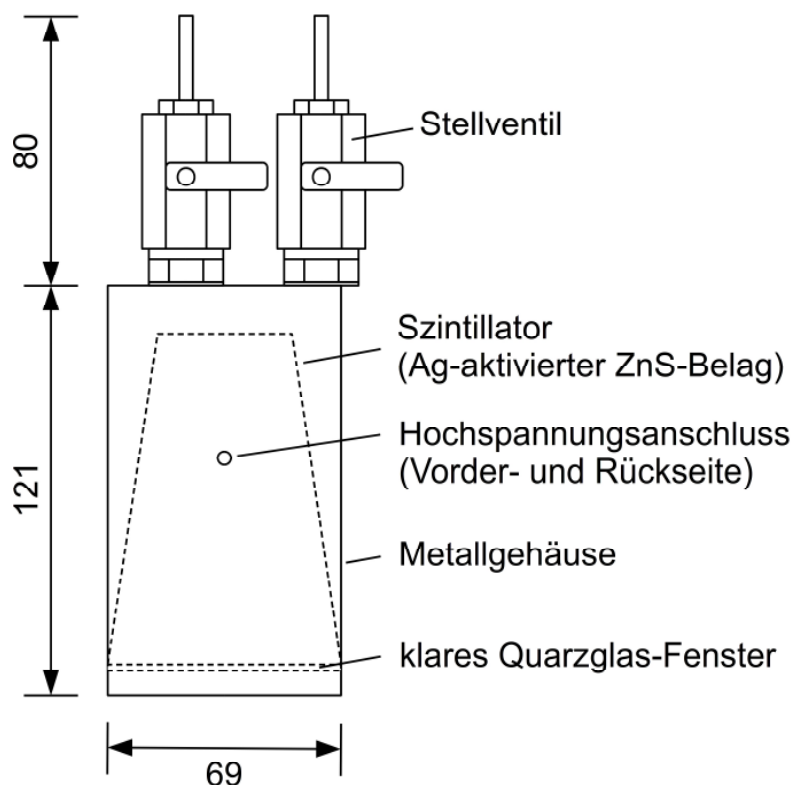
Zur Probeentnahme wird auf das Verfahren H- $\gamma$ -SPEKT-AWASS-01 verwiesen. Bei Abwasserproben ist die Aktivitätskonzentration von Ra-226 in gelöster Form und an Schwebeteilchen gebunden zu bestimmen. Die Wässer werden deshalb vor Ort nicht filtriert. Zur Stabilisierung und Vermeidung von Adsorptionseffekten an den Gefäßwandungen werden die Wässer nach der Probeentnahme vor Ort mit Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) auf einen pH-Wert von ungefähr 1 angesäuert. Dazu sind üblicherweise 10 ml Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) je Liter Wasser ausreichend.

## 3 Analyse

### 3.1 Prinzip des Verfahrens

Zum Prinzip des Verfahrens wird auf die Messanleitung H-Ra-226-TWASS-01 verwiesen. Es beruht auf dem Nachweis der Alphastrahlung von Rn-222 und seinen Folgenukliden Po-218 und Po-214 nach Überführung des Rn-222 aus einer entsprechend vorbereiteten Probe in eine Szintillationsmesskammer, eine sogenannte Lucas-Kammer (Abbildung 1); dieses Verfahren wird auch als Emanometrie bezeichnet. Die wesentlichen Bearbeitungsschritte sind:

- Veraschen der getrockneten Proben bei  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- Mikrowellenaufschluss mit Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure,
- Zusatz von Bariumträgerlösung,
- Fällung der Sulfate,
- Lösen des Niederschlages in Tetranatriummethylen-diamintetraacetat-Lösung ( $\text{Na}_4\text{EDTA}$ -Lösung) und Überführung in ein Emaniergefäß,
- Nachbildung des Folgenuklides Rn-222 über einen Zeitraum von ca. 14 Tagen;
- Überführen des Rn-222 in eine Lucas-Kammer;
- Nachbildung der kurzlebigen Rn-222-Folgeprodukte über einen Zeitraum von ca. 3 Stunden;
- Nachweis der Alphastrahlung.



**Abb. 1:** Lucas-Kammer (Abmessungen in mm)

### 3.2 Störungen

Das Verfahren ist spezifisch für die Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Ra-226; Störungen durch andere Radiumisotope oder Radionuklide treten nicht auf.

### 3.3 Probenvorbereitung

Die Abwasserproben werden eingedampft und im Muffelofen verascht. Muss neben der Aktivitätskonzentration von Ra-226 auch die Aktivitätskonzentration von Pb-210 in der Abwasserprobe bestimmt werden, darf die Temperatur 400 °C bei der Veraschung nicht überschreiten, um Pb-210-Verluste zu vermeiden.

### 3.4 Radiochemische Trennung

**3.4.1** In einem Becher aus Polytetrafluorethylen (PTFE) werden 1 g bis 2 g der vorbehandelten Probe vorsichtig (mit intensiver Reaktion muss gerechnet werden) mit 3 ml bis 4 ml Wasserstoffperoxidlösung ( $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) versetzt und ca. 5 Minuten stehen gelassen.

#### Anmerkung

Die weiteren Angaben der nachfolgenden Bearbeitungsschritte beziehen sich auf eine Einwage von 1 g Asche.

**3.4.2** Nach Zugabe von 7 ml konzentrierter Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) und 1 ml Fluorwasserstoffsäure ( $22,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wird der PTFE-Becher verschlossen. Es wird ein Mikrowellenaufschluss bei 210 °C (1000 Watt) über einen Zeitraum von ca. 1 Stunde

durchgeführt. Bei vollständig aufgeschlossener Probe wird eine klare Lösung erhalten; ist dies nicht der Fall, wird der Aufschluss nach Zusatz von 5 ml konzentrierter Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wiederholt.

**3.4.3** Die aufgeschlossene Probe wird quantitativ in ein Becherglas überführt, der PTFE-Becher wird mit wenig heißem destilliertem Wasser nachgespült. Nach Zusatz von 3 ml Bariumnitrat-Lösung ( $0,043 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) wird die Lösung auf dem Sandbad bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 5 ml bis 10 ml konzentrierter Salpetersäure ( $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst und die Lösung mit destilliertem Wasser auf ein Volumen von etwa 0,5 l aufgefüllt.

**3.4.4** Der Lösung werden 5 ml Citronensäurelösung ( $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ), einige Tropfen Methylrot-Lösung und ca. 2,5 ml konzentrierte Ammoniaklösung ( $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) bis zum Umschlag des Indikators nach gelb unter Rühren zugefügt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, und aus der heißen Lösung wird Barium(Radium)-Sulfat mit 2,5 ml Schwefelsäure ( $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gefällt. Nach dem Absetzen des Niederschlages (ca. 12 Stunden) wird die überstehende Lösung dekantiert und verworfen.

**3.4.5** Der Niederschlag wird mit destilliertem Wasser in ein 100-ml-Zentrifugenglas überführt und zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird dekantiert und verworfen.

**3.4.6** Der Niederschlag wird zweimal mit je 50 ml destilliertem Wasser gewaschen und zentrifugiert. Die Waschlösungen werden dekantiert und verworfen.

**3.4.7** Der Niederschlag wird unter Erwärmen im Wasserbad in 5 ml  $\text{Na}_4\text{EDTA}$ -Lösung ( $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) gelöst und die Lösung quantitativ in ein Emaniergefäß überführt, indem mehrmals mit wenigen Millilitern destilliertem Wasser nachgespült wird. Die Lösung im Emaniergefäß wird auf 25 ml (etwa zwei Drittel des Gefäßvolumens) mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

### **3.5 Entemanation des Emaniergefäßes nach der Probenvorbereitung**

**3.5.1** Mit einer Schlauchverbindung wird das Emaniergefäß über Ventil 2 mit einer regelbaren Vakuumpumpe verbunden (Abbildung 2). Anschließend wird die Vakuumpumpe angeschaltet. Üblicherweise wird ein Druck von 800 mbar eingestellt.

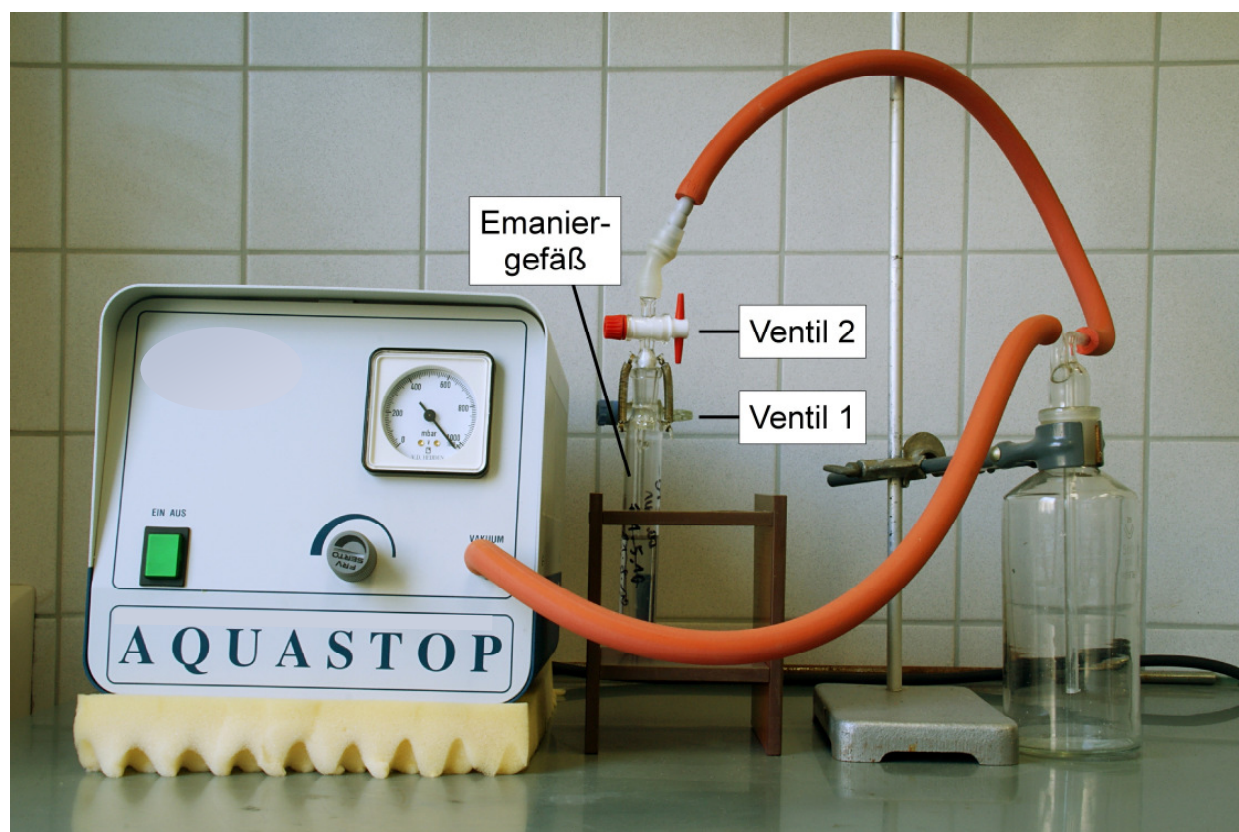
**3.5.2** Um einen definierten Startpunkt für die Nachbildung von Rn-222 zu erreichen, wird vorhandenes Rn-222 aus dem Emaniergefäß entfernt. Die Ventile 1 und 2 am Emaniergefäß werden geöffnet, um über einen Zeitraum von ca. 15 Minuten einen gleichförmigen Gasstrom durch das Emaniergefäß zu leiten.

#### **Anmerkung**

Ein Schäumen der Lösung ist zu vermeiden.

**3.5.3** Im Anschluss wird das Ventil 1 am Emaniergefäß geschlossen und über einen Zeitraum von ca. 5 Minuten evakuiert.

**3.5.4** Als Letztes wird das Ventil 2 geschlossen und die Vakuumpumpe ausgeschaltet. Der Zeitpunkt des Abschlusses der Entemanation und Beginn der Nachbildung von Rn-222 ( $t_1$ ) wird notiert.



**Abb. 2:** Anordnung zur Entemanation des Emaniergefäßes

### 3.6 Überführung von Rn-222 aus dem Emaniergefäß in die Lucas-Kammer

**3.6.1** Nach ca. 14 Tagen wird das Emaniergefäß über ein mit Calciumchlorid gefülltes Trockenrohr an die Lucas-Kammer (Abbildung 3) gekoppelt.

**3.6.2** Die Lucas-Kammer wird an einen Radium-Emanationsstand angeschlossen. Mit einer Vakuumpumpe wird die Lucas-Kammer evakuiert. Die Ventile 1 und 2 sind dabei geschlossen, die Ventile 3, 4 und 5 werden geöffnet.

**3.6.3** Die Dichtheit des Systems ist dadurch zu prüfen, dass nach Schließen des Ventils 3 der Druck im System nicht ansteigt.

**3.6.4** Um das Rn-222 aus dem Emaniergefäß in die Lucas-Kammer zu leiten, wird folgendermaßen verfahren:

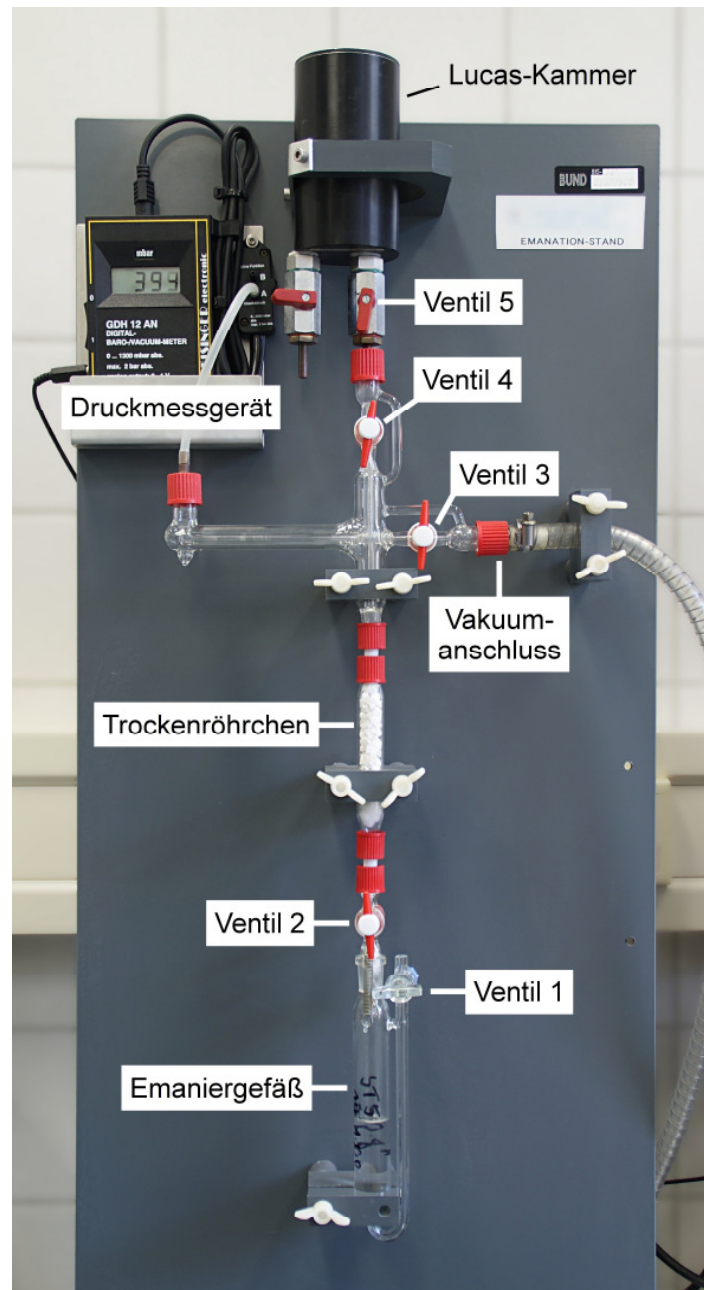
- die Ventile 1, 2 und 3 sind geschlossen;
- das Ventil 2 wird vorsichtig geöffnet, so dass keine Flüssigkeit bzw. kein Schaum in das Trockenrohr übertritt;
- das Ventil 1 wird so weit geöffnet, dass ein gleichmäßiger Luftstrom durch die Probenlösung gesaugt wird. Nach etwa 20 Minuten ist die Entemanation beendet. Der Zeitpunkt der Überführung des Rn-222 in die Lucas-Kammer ( $t_2$ ) wird notiert.

#### Anmerkung

- Um zu vermeiden, dass Aerosolpartikel in die Lucas-Kammer eindringen, ist in das mit Calciumchlorid gefüllte Trockenrohr zwischen Messkammer und Emaniergefäß Glaswolle einzufüllen und festzudrücken.

- Bei nicht zu vernachlässigender Rn-222-Konzentration der Raumluft wird empfohlen, das Einlassrohr von Ventil 1 mit einem mit Aktivkohle gefüllten Trockenrohr zu versehen.

**3.6.5** Nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichts zwischen Rn-222 und seinen kurzlebigen Folgeprodukten (ca. 3 Stunden) wird die Zählrate infolge der Alphastrahlung in der Lucas-Kammer bestimmt. Der Zeitpunkt der Mitte der Messung ( $t_3$ ) wird notiert.



**Abb. 3:** Anordnung zur Überführung von Rn-222 aus dem Emaniergefäß in die Lucas-Kammer

## 4 Messung der Aktivität

Zur Messung der Aktivität wird auf das Verfahren K-Ra-226-TWASS-01 verwiesen.

## 5 Berechnung der Analysenergebnisse

Zur Berechnung der Analysenergebnisse wird auf das Verfahren K-Ra-226-TWASS-01 verwiesen.

## 6 Nachweisgrenzen des Verfahrens

Für die Berechnung der Nachweisgrenze wird entsprechend Kapitel IV.5 dieser Messanleitungen und dem Verfahren K-Ra-226-TWASS-01 verfahren.

## 7 Verzeichnis der erforderlichen Chemikalien und Geräte

### 7.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein:

- Ammoniaklösung,  $\text{NH}_3$ -Lösung:  $13 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (25 %ig);
- Bariumnitratlösung,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ :  $0,043 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (11,2 g·l<sup>-1</sup>);
- Citronensäurelösung:  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (210,15 g·l<sup>-1</sup>);
- Fluorwasserstoffsäure, HF:  $22,6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- Methylrotlösung: 0,1 %ig;
- $\text{Na}_4\text{EDTA}$ -Lösung:  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$   
(186,0 g  $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 40 g NaOH in deion. Wasser zu einem Liter auflösen);
- Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ :  $14 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  $9 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;
- Wasserstoffperoxidlösung,  $\text{H}_2\text{O}_2$ : ca.  $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

### 7.2 Geräte

- Szintillationsmesskammer (Lucas-Kammer);
- Emaniovorrichtung mit Emaniergefäß;
- Messplatz bestehend aus: Photomultiplier, Verstärker, Hochspannungsversorgung, Zählgerät, Registriereinrichtung;
- Heizrührer;
- übliche Ausrüstung eines radiochemischen Labors.