

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
 Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)
 Bestimmung von Radionukliden in Trink-, Grund-, Oberflächenwasser
 und Abwasser mittels Gammaskpektrometrie (C 16)

DIN
38 404
 Teil 16

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; physical and physical-chemical parameters (group C); determination of radionuclides in potable water, ground water, surface water and waste water by γ -ray spectrometry (C 16)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; paramètres physiques et physico-chimiques (groupe C); détermination des radionuclides dans des eaux potables, des eaux souterraines, des eaux de surface et des eaux résiduaires par spectrométrie gamma (C 16)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

1 Allgemeine Angaben

Gammastrahlende Radionuklide kommen überall in der Umwelt vor. Sie sind teils natürlichen, teils anthropogenen Ursprungs. Zur anthropogenen Belastung tragen vor allem bei: Kernwaffenversuche in der Atmosphäre, kerntechnische Anlagen und Einrichtungen, Radionuklidverarbeitung und -anwendung (z. B. Nuklearmedizin).

2 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist anwendbar auf Trink-, Grund-, Oberflächenwasser und Abwasser. Es gestattet die Bestimmung von Radionukliden mit Gammaenergien > 100 keV. Die Erkennungsgrenze*) ist vom eingesetzten Probenvolumen, von der Probengeometrie, von der Meßdauer, von der Art und Größe des Detektors und von der Abschirmung abhängig. Sie kann damit in weiten Grenzen dem jeweiligen Meßzweck angepaßt werden. Bei einer Meßdauer von 1000 min können mit Halbleiterdetektoren (z. B. Ge-Detektoren mit 25% relativer Nachweiswahrscheinlichkeit) bei einem Probenvolumen von 1 l (Direktmessung) noch Aktivitätskonzentrationen von etwa 0,1 Bq/l bestimmt werden. Bei Anreicherung durch Eindampfen der Probe kann die Erkennungsgrenze weiter gesenkt werden. Liegt die Gesamtaktivität der Wasserprobe über 50 kBq, muß sie verdünnt bzw. ein Aliquot genommen werden, um Zählverluste zu vermeiden [1].

*) Siehe DIN 25 482 Teil 1

Fortsetzung Seite 2 bis 15

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
 Normenausschuß Kerntechnik (NKe) im DIN

3 Zweck

Bestimmungen von Radionukliden mittels Gammaskpektrometrie werden sowohl bei der Immissionsüberwachung als auch bei der Emissionsüberwachung durchgeführt [2].

Über die Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen der einzelnen Radionuklide kann die Strahlenbelastung des Menschen ermittelt und damit auch die Einhaltung der Dosisgrenzwerte nach der Strahlenschutzverordnung überprüft werden [3], [4].

4 Grundlage des Verfahrens

Die Wasserproben werden entweder direkt oder nach Anreicherung durch Eindampfen mit einem hochauflösenden Halbleiterdetektor gemessen. Die im Detektor absorbierten Gammaquanten erzeugen ein Signal, das energieproportional verstärkt und nach Konversion in einem Analog/Digitalkonverter gespeichert wird (Impulshöhenanalyse).

Mit Hilfe rechnerunterstützter Auswertesysteme werden die einzelnen Radionuklide der Probe identifiziert und deren Aktivitätskonzentrationen ermittelt [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12].

Je nach dem Ziel der Untersuchung und der dabei erforderlichen Erkennungsgrenze müssen unterschiedliche Verfahren der Probenvorbereitung eingesetzt werden.

Eine niedrigere Erkennungsgrenze wird durch eine gezielte Anreicherung einzelner Radionuklide erreicht [1]. Werden solche Verfahren angewandt, ist die chemische Ausbeute zu bestimmen.

5 Störungen

Bei der Auswertung komplexer Gammaskpektren werden die einzelnen identifizierten Photopeaks über die zugehörige Gammaenergie dem jeweiligen Nuklid zugeordnet. Trotz der hohen Energieauflösung moderner Halbleiterdetektoren kann eine eindeutige Identifizierung der zu bestimmenden Radionuklide durch Photonenemission aus dem Detektor und seiner Umgebung erschwert werden. Diese Photonenemission kann auch eine Aktivität in der Probe vortäuschen.

Die Kenntnis des Untergrundspektrums des benutzten Detektors ist daher unerlässlich. Es ist regelmäßig zu kontrollieren. Die auftretenden Photopeaks sind bei der Auswertung zu berücksichtigen [1], [9].

Inhomogenitäten der Probe oder Homogenitätsänderungen während der Messung führen zu fehlerhaften Ergebnissen; sie können nach den Angaben in Abschnitt 10.1 vermieden werden.

Die Zählraten von Photopeaks auf einer Comptonkante können häufig nicht genau ermittelt werden. Solche Photopeaks sollten daher nicht zur Aktivitätsbestimmung herangezogen werden.

Bei der Bestimmung der Zählusbeute eines Detektors in naher Meßgeometrie entstehen für Kaskadenübergänge durch Summationseffekte Zählverluste, die bei energiespezifischer Kalibrierung berücksichtigt werden müssen.

Überlappende Photopeaks, die nicht zuverlässig mit dem Auswerteverfahren getrennt oder nicht als Mehrfachphotopeaks im Spektrum erkannt werden, können zu einem falschen Ergebnis führen.

Verbreiterungen der Photopeaks können bei der Auswertung zu fehlerhaften Ergebnissen führen. Die Halbwertsbreite der Photopeaks ist daher bei jeder Messung zu kontrollieren.

Die Zählausbeute und die Energiekalibrierung eines Detektors können sich im Laufe der Zeit ändern, daher ist ihre regelmäßige Kontrolle erforderlich.

6 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Radionukliden in Trink-, Grund-, Oberflächenwasser und Abwasser mittels Gammaskpektrometrie (C 16):

Verfahren DIN 38 404 – C 16

7 Geräte

7.1 Meßplatz für Gammaskpektrometrie [1], [7], [13], [14], [15], [16] mit:

- Halbleiterdetektor mit rechnergestütztem Vielkanalanalysator
- Abschirmung aus Blei oder Eisen, Innenauskleidung aus Kupfer und Polyacrylglas
- Dateneingabegeräte/Datenausgabegeräte

7.2 Ringschalen oder Meßpräparatebehälter (z. B. Polyethylenflaschen)

7.3 Eindampfvorrichtungen; z. B. Vakuumrotationsverdampfer oder Oberflächenverdampfer

8 Chemikalien

Als Chemikalien werden solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“ verwendet. Die Lösungen werden mit destilliertem Wasser angesetzt.

8.1 Salpetersäure, $\rho(\text{HNO}_3) = 1,41 \text{ g/ml}$

8.2 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$

8.3 Schwefelsäure, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,18 \text{ g/ml}$

8.4 Silbernitrat-Lösung

- 3,2 g Silbernitrat, AgNO_3 , in Wasser lösen, mit 25 ml Salpetersäure (nach Abschnitt 8.1) versetzen und mit Wasser auf 1 l auffüllen.
- Die Lösung in einer dunklen Flasche aufbewahren.

8.5 Kaliumiodid-Lösung

- 1,3 g Kaliumiodid, KI, in 1 l Wasser lösen.

8.6 Natriumsulfit, Na_2SO_3

8.7 Dihydrogenperoxid-Lösung, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%$

8.8 Natriumcarbonat-Lösung, Na_2CO_3 , bei 20 °C gesättigte Lösung

8.9 Trägerlösungen

8.9.1 Trägerlösung I

- 5,3 g Chrom(III)-chlorid, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 - 3,6 g Mangan(II)-chlorid, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 - 4,8 g Eisen(III)-chlorid, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 - 4,0 g Cobalt(II)-chlorid, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 - 3,5 g Zirkon(IV)-oxidchlorid, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
 - 1,3 g Caesiumchlorid, CsCl
 - 1,8 g Bariumchlorid, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 - 2,7 g Lanthan(III)-chlorid, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 - 2,7 g Cer(III)-chlorid, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 - 2,1 g Zink(II)-chlorid, ZnCl_2
 - und 2,1 g Kaliumtellurat, K_2TeO_4 , in 100 ml Salzsäure (nach Abschnitt 8.2) lösen.
- Je l Wasserprobe wird 1 ml dieser Trägerlösung verwendet.

8.9.2 Trägerlösung II

- 1,9 g Antimon(III)-chlorid, SbCl_3 , und 6 g Weinsäure, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, in 100 ml Wasser lösen.
- Je l Wasserprobe wird 1 ml dieser Trägerlösung verwendet.

9 Probenahme und Probenaufbewahrung

- Bei der Entnahme der Proben darauf achten, daß für den überwachten Bereich und die Zeitspanne repräsentative Proben erhalten werden (siehe DIN 38 402 Teil 11 bis Teil 15).
- Das Probenvolumen im Hinblick auf die geforderten Erkennungsgrenzen festlegen.
- Zur Stabilisierung und zur Vermeidung von Adsorptionseffekten an den Gefäßwandungen die Proben bei der Probenahme (z. B. in Polyethylenflaschen) ansäuern ($\text{pH-Wert} < 1$) und in geeigneter Weise trügern.
- Algenwachstum vermeiden.

Die Trägerlösung ist dem Untersuchungszweck anzupassen. Für weite Bereiche sollten die Trägerlösungen nach Abschnitt 8.9 verwendet werden. Sollen die ungelösten Stoffe getrennt erfaßt werden, sind sie vor dem Ansäuern abzutrennen (Filtration oder Zentrifugation).

10 Durchführung

Je nach geforderter Erkennungsgrenze stehen folgende Verfahren zur Verfügung :

- Direktmessung
- Messung nach Volumenverminderung durch Eindampfen ohne Iodrückhaltung
- Messung nach Volumenverminderung durch Eindampfen mit Iodrückhaltung

10.1 Direktmessung

Dieses Verfahren wird vor allem bei der Emissionsüberwachung (kerntechnische Anlagen und Einrichtungen, Isotopenanwender, Kläranlagen) angewandt. Falls die so erreichbaren Erkennungsgrenzen den Anforderungen genügen, ist es auch auf andere Wässer, wie z. B. Trink- und Oberflächenwasser, anwendbar.

- Die Wasserprobe in geeignete Meßgefäße, z. B. Ringschalen oder Polyethylenflaschen, geben und ohne weitere Vorbehandlung direkt mit dem Halbleiterdetektor messen.
- Enthält die Probe Feststoffe oder ist zu erwarten, daß sich während der Messung Feststoffe absetzen, über ein Membranfilter (Porenweite $\leq 0,45 \mu\text{m}$) abfiltrieren.
- Getrennte Messungen von Filtrat und Rückstand durchführen.
- Vor der Messung den Rückstand bei etwa 105 °C trocknen und anschließend homogenisieren.

Alternativ besteht die Möglichkeit, die Probe während der Messung durch Rühren zu homogenisieren oder durch Zusatz von gelbildenden Mitteln das Absetzen der Feststoffe zu verhindern.

10.2 Messung nach Volumenverminderung durch Eindampfen

- Aktivitätsverluste, die durch das Eindampfen verursacht sind, durch Bestimmung der chemischen Ausbeute (η_r) berücksichtigen.

Die chemische Ausbeute des Verfahrens wird für jedes Nuklid ermittelt, indem man die Masse des zugegebenen Trägers (nach Abschnitt 8.9) oder die Aktivität der zugegebenen Standardlösung eines geeigneten Nuklids vor und nach dem Eindampfen bestimmt.

10.2.1 Eindampfen ohne Iodrückhaltung

- Nach Zugabe der Trägerlösungen (nach Abschnitt 8.9) die Wasserprobe eindampfen. Falls erforderlich, Schwebstoffe abtrennen.
- Den bei etwa 105 °C getrockneten Rückstand homogenisieren, wägen (m_G) und die Gesamtmenge bzw. ein Aliquot (m_A) in einen Meßpräparatebehälter (nach Abschnitt 7.2) quantitativ überführen.

Unter Umständen reicht es aus, die Probe bis auf ein zur Messung geeignetes Restvolumen einzuengen. Diese Probe kann dann, wenn sie homogen ist, direkt gemessen werden.

Bei diesem Verfahren werden Iodisotope nur unvollständig erfaßt.

10.2.2 Eindampfen mit Iodrückhaltung

Bei diesem Verfahren werden unter Zusatz von Silbernitrat unter reduzierenden Bedingungen Iodisotope (z. B. I 131) gebunden.

- Je 1 l einer unfiltrierten Wasserprobe 10 ml Kaliumiodid-Lösung (nach Abschnitt 8.5), 0,1 g Natriumsulfit (nach Abschnitt 8.6) und 5 ml Schwefelsäure (nach Abschnitt 8.3) unter Rühren zusetzen.
- Nach etwa 5 min 10 ml Silbernitrat-Lösung (nach Abschnitt 8.4) und 10 ml Dihydrogenperoxid-Lösung (nach Abschnitt 8.7) hinzufügen.