



Messung der Gesamt-Alpha-Aktivität in Wasser

Bearbeiter: Jost Eikenberg, Paul Scherer Institut, Villigen
Thomas Ernst, Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und
Naturschutz, NLWKN, Hannover-Hildesheim
Bernd Florschütz, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Kassel
Josef Salvamoser, Institut für angewandte Isotopen-, Gas- und Umweltuntersuchungen,
Wörthsee
Thomas Steinkopff, Deutscher Wetterdienst, Offenbach
Christoph Wilhelm, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe
Sascha Wisser, FCI – Laborgeräte & Consulting, Mainz

Inhaltsverzeichnis

1	Zweck der Überwachungsmaßnahme.....	1
2	Rechtliche Vorgaben	1
3	Probenvorbereitung für die Messung mit Proportionalzählrohr	2
4	Probenvorbereitung für die Messung mit LSC.....	3
4.1	Eindampfen	4
4.2	Fällung	5
4.3	Sorption, Ionentauscher	5
4.4	Gefriertrocknung.....	5
5	Berechnung der Gesamt-Alpha-Aktivität.....	5
6	Literatur	6

1 Zweck der Überwachungsmaßnahme

Der Zweck der Bestimmung von Summenparametern ist meist ein Auswahlprüfverfahren (Screening). Der Summenparameter Gesamt-Alpha-Aktivität einer eingedampften Probe liefert nach Ablauf einer vergleichsweise kurzen Vorbereitungszeit eine Aussage darüber, ob vorgegebene Richtwerte überschritten oder eingehalten werden. Bei Ergebnissen unterhalb der Richtwerte bedarf es keiner Auswahl von weiteren Analysemethoden. Bei Gesamt-Alpha-Aktivitäten oberhalb der Richtwerte werden in der Regel nuklidspezifische Analysen gefordert. Es handelt sich damit um eine Screening-Methode, die einen hohen Probendurchsatz im Vergleich zu nuklidspezifischen Analysen erlaubt. Nuklidspezifische Verfahren liefern Aktivitätskonzentrationen einzelner Radionuklide. Sie bedingen jedoch aufwändigere radiochemische Trennverfahren und spezielle Präparationstechniken (Alpha-Spektrometrie).

Eine Standardmethode, wie sie auch in den Messanleitungen des Bundes [1] für Oberflächenwasser, Abwasser und Trinkwasser beschrieben wird, ist das Eindampfen der Probe und Messen des Eindampfrückstandes mittels eines Proportionalzählrohrs. Eine besondere Herausforderung liegt hier in der Herstellung einer sehr dünnen Schicht, um die Selbstabsorption von Alphastrahlung in der Probe zu minimieren. Der Einfluss der Probendicke kann jedoch durch die Bestimmung von Korrekturfaktoren weitestgehend berücksichtigt werden.

Alternativ lässt sich die Gesamt-Alpha-Aktivität per LSC-Verfahren (Liquid Scintillation Counting) aus flüssigen Proben bestimmen. LSC-Methoden haben dabei den Vorteil, vergleichende Informationen über die Energieverteilung auch ohne nuklidelektive Vorbehandlungen erhalten zu können.

2 Rechtliche Vorgaben

Die Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung von kerntechnischen Anlagen (REI) [2] beschreibt in Routinemessprogrammen und Störfallmessprogrammen die erforderlichen Messungen, um die Einhaltung von Grenzwerten der Strahlenschutzverordnung und der Anlageneinigungen zu überprüfen. Die



Messverfahren gelten als geeignet, wenn sie die geforderten Nachweisgrenzen sicher erreichen. Besonders in Routinemessprogrammen für Kontrollmessungen wird die Möglichkeit einer Messung der Gesamt-Alpha-Aktivität vorgegeben.

In der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Umweltradioaktivität (AVV-IMIS) [3] werden für unterschiedliche Umweltbereiche Messungen der Gesamt-Alpha-Aktivität in „Routinemessprogrammen“ und „Intensivmessprogrammen“ vorgeschrieben. Die dazu benötigten Messverfahren sind in den Messanleitungen des Bundes publiziert [1].

Nach den Messkonzepten der AVV-IMIS sind folgende für den Strahlenschutz relevante wässrige Umweltbereiche zu überwachen:

- Niederschlag
- Oberflächenwasser
- Meerwasser
- Grundwasser
- Trinkwasser – Mineralwasser
- Abwasser

In der seit 2003 geltenden deutschen Trinkwasserverordnung sind Vorgaben zur Überwachung von Radionukliden im Trinkwasser enthalten (Allgemeine Indikatorparameter: Gesamtrichtdosis; Tritium). Hierfür wurden jedoch bislang keine Ausführungsvorschriften erlassen. Aufgrund der Entwicklung innerhalb der EU ist mit einer Änderung der Trinkwasserverordnung zu rechnen. Unter Berücksichtigung der Empfehlung 2001/928/EURATOM der Kommission [11] ist ein neuer Indikatorparameter entstanden und aus der Gesamtrichtdosis ist eine Richtdosis geworden. Für die Überwachung der Indikatorparameter Radon, Tritium und Richtdosis hat die EU mit der Richtlinie 2013/51/EURATOM des Rates [12] Ausführungsbestimmungen festgelegt. Ein Teil von nationalen Prüfstrategien zur Überwachung der Richtdosis kann aufgrund der Richtlinie über die Ermittlung der Gesamt-Alpha-Aktivität erfolgen.

Tabelle 1 gibt einen exemplarischen Überblick über die in der Praxis zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt eingesetzten Methoden zur Messung der Gesamt-Alpha-Aktivität in Wässern. Dazu kommen noch Verfahren, wie sie in nationalen und internationalen Normenwerken beschrieben werden.

3 Probenvorbereitung für die Messung mit Proportionalzählrohr

Bei allen in Tabelle 1 aufgeführten Methoden, die eine Messung im Proportionalzähler erfordern, ist abhängig vom Anwendungsbereich eine mehr oder weniger aufwendige Probenvorbereitung erforderlich. Diese Probenvorbereitung kann im einfachsten Fall darin bestehen, den pH-Wert der Wasserprobe annähernd neutral auf einen Wert im Bereich zwischen 6,5 und 7 einzustellen (Trinkwasser) und die Probe bis fast zur Trockne einzudampfen. Sie kann aber auch im anderen Extrem das ein- oder mehrmalige Abrauchen mit Schwefelsäure und anschließende Glühen des Trockenrückstandes bei 450 °C im Muffelofen erfordern (Oberflächenwasser). Bei der Probenvorbereitung sind ggf. Verluste an Po-210 zu berücksichtigen.

Die Herstellung des Messpräparates erfordert unbedingt die möglichst gleichmäßige Verteilung des Eindampfrückstandes und damit eine gleichmäßige Schichtdicke. Eine Kalibrierkurve berücksichtigt die Abhängigkeit der Nachweiswahrscheinlichkeit von der Flächenbelegung auf der Messschale (Selbstabsorptionskorrektur). Weitere Korrekturen sind notwendig, weil sich die Kalibrierpräparate und die Probenpräparate hinsichtlich ihrer Nuklidzusammensetzung, der Materialmatrix, der Korngröße und deren Verteilung, der Massendichte und der Verteilung der alphastrahlenden Materie unterscheiden können. Daher wird für die Ermittlung der Gesamt-Alpha-Aktivität nach diesen Methoden von einer Unsicherheit von $\pm 50\%$ ausgegangen.



Tabelle 1: Auswahl von publizierten Methoden zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität in Wasser

Titel	Jahr	Messung
ISO 9696 „Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität in salzarmem Wasser – Bestimmung in dicken Schichten“	2007	Proportionalzähler
DIN 38 404 Teil 14 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) – Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration A_α in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser (C 14)“	1987	Proportionalzähler
H. Mundschenk, „Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Oberflächenwasser C- α -GESAMT-OWASS-01“ in Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externe Strahlung“	1994	Proportionalzähler
H. U. Fusban und H. Rühle, „Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität im Abwasser H- α -GESAMT-AWASS-01“ in Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externe Strahlung“	1994	Proportionalzähler
Wisser, S., Frenzel, E., Dittmer, M., Innovative Procedure for the Determination of Gross-Alpha/Beta Activities in Drinking Water. Applied Radiation and Isotopes, 64, pp. 368-372, Elsevier, Amsterdam	2006	LSC
Th. Bünger und H. Rühle „Verfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration in Trinkwasser und Grundwasser H- α -GESAMT-TWASS-01“ in Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externe Strahlung“	2006	Proportionalzähler
M. Beyermann und Th. Bünger „Schnellverfahren zur Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration im Trinkwasser H- α -GESAMT-TWASS-02“ in Messanleitungen für die „Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externe Strahlung“	2009	LSC
7110 Gross Alpha and Gross Beta Radioactivity (Total, Suspended, and Dissolved), Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 21st Edition, American Public Health Association, 2005	2005	Proportionalzähler
ASTM D1943-05, Standard Test Method for Alpha Particle Radioactivity of Water	2011	Proportionalzähler
ASTM D3648-05 Standard Practices for the Measurement of Radioactivity	2005	verschiedene
Applied radiation and isotopes - Experimental investigation of mass efficiency curve for alpha radioactivity counting using a gas-proportional detector	2004	Proportionalzähler
Nuclear instruments and methods in physics research - Dependence of self-absorption on thickness for thin and thick alpha-particle sources of UO ₂ , 31.05.2009	2005	Hintergrund Informationen zur Selbstabsorption
Nuclear instruments and methods in physics research - Modelling of alpha mass-efficiency curve	2004	Proportionalzähler Hintergrund Infos zur Selbstabsorption
Radiation Measurements- Gross alpha determination in radioactive wastes from nuclear power plants using the track registration technique	2007	Kernspurdetektor

4 Probenvorbereitung für die Messung mit LSC

Durch direkte Messung einer Wasserprobe im Flüssigszintillationszähler sind für die Gesamt-Alpha-Aktivitäts- und die Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration Nachweisgrenzen von ca. 0,7 bis 1 Bq L⁻¹ und ca. 8 Bq L⁻¹ erreichbar. Für Schnellmessungen bei Notfallsituationen sind diese Nachweisgrenzen ausreichend. Für Messungen nach der Richtlinie 2013/51 EURATOM des Rates [12] sind Nachweisgrenzen von 0,04 Bq L⁻¹ für die Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration und 0,4 Bq L⁻¹ für die Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration erforderlich. Daneben wird im „Leitfaden zur Untersuchung und Bewertung von Radioaktivität im Trinkwasser“ eine Nachweisgrenze von 0,025 Bq L⁻¹ für die Gesamt-Alpha-Aktivität genannt [4]. Um diese Nachweisgrenze zu erreichen, können bei der Messung per Proportionalzähler die Schichtdicken limitierend sein. Bei LSC-Messung werden in der Regel geeignete Anreicherungs-schritte notwendig. Tabelle 2 zeigt verschiedene Verfahren zur Probenvorbereitung [5,6].



Tabelle 2: Verfahren zur Probenvorbereitung für die LSC-Messung

Methode	Direktmessung	Eindampfen		Fällung	Ionenaustauscher; Festphasenextraktion	Gefrier-trocknung
Probenpräparation	keine weitere Vorbereitung	Einengen	Eindampfen zur Trockne	Fe ⁺⁺⁺	Actiniden Resin	Gefriertrocknen
Anreicherungs-faktor bei 1 L Probeneinsatz	Keine	10-20	50 - > 500	50 - > 500	50 - > 500	30 - 40
Wiederfindungsraten [%]	100%	85-95%	95-99%	85-95	85-95	85
Proben-volumen [mL]	10	100 – 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 – 1000	50 – 150
Nachteil		bei höherer Mineralisation Ausfällungen	Aufschluss, chem. Präparation,	Aufschluss, chem. Präparation nur für G- α Wiederfindung G- β (50%)	Aufschluss, chem. Präparation nur für G- α Wiederfindung G- β (50%)	bei höherer Mineralisation Ausfällungen im LSC-Vial
Vorteil	für G- α , G- β geeignet, Schnellmethode, Notfallmessung	für G- α , G- β geeignet	für G- α , G- β geeignet		Abtrennung störender Matrix-anteile	für G- α , G- β geeignet
Geeignet für	alle Wässer	Trinkwasser-proben, Mineralisation < 1mS/cm	alle Wässer	alle Wässer	alle Wässer	Trinkwasser, Oberflächenwasser, Regenwasser, Mineralisation < 1mS/cm
Ungeeignet		Thermal-Mineralwässer Abwasser			Für Radium nur bedingt geeignet, vor allem in karbonatreichen Wässern mit viel Calcium	stark salzhaltige Wässer
Nachweisgrenze bei 1 L Probeneinsatz [Bq L ⁻¹]	0,7-1	0,05	0,02 - 0,002	0,002	0,002	-
Messung im LSC, Probe in [mL]	10	10	1-3	1-3	1-3	4
Geeignet für	U, Th, Am, Pu, Ra	U, Th, Am, Pu, Ra	U, Th, Am, Pu, Ra	U, Th, Am, Pu, (Ra)	U, Th, Am, Pu, Ra	U, Th, Am, Pu, Ra, Po

4.1 Eindampfen

Die Gesamt-Alpha-Aktivität und die Gesamt-Beta-Aktivität in Wasserproben (ca. 1000 mL) werden durch Eindampfen angereichert. Die Anreicherung wird etwa um den Faktor 10 (1000 mL → 100 mL) bis zum Faktor 50 (1000 mL → 20 mL) durchgeführt. Ein Problem bei höheren Anreicherungen sind Ausfällungs-



reaktionen, die bei höherer Mineralisation des Probenwassers auftreten können. Bei Trinkwässern ist nicht mit Ausfällungen zu rechnen, da die Mineralisation meist deutlich unter 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ liegt. Bei hoher Mineralisation (z. B. Meerwasser) sollte die Probe zur Trockne eingedampft werden und über einen Königswasseraufschluss, Trocknung, Lösung in HCl und Lösung in Wasser der LSC-Messung zugeführt werden.

4.2 Fällung

Die Methode einer Anreicherung der Alpha-Strahler durch Fällung mit Fe^{+++} wird zur Anreicherung von Actiniden aus Wasserproben angewandt. Die Fällung erfolgt hierbei durch Zugabe von FeCl_3 zur Probe und einer Fällung mit Ammoniak zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Die Actiniden werden als Komplexe mitgefällt. Der Eisenkomplex wird mit HCl gelöst, eingedampft und in einigen mL dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird dann mit Szintillator versetzt und im LSC gemessen. Die Fällung von Radium mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ erfolgt allerdings selten quantitativ. Phosphate oder Carbonate in Gegenwart von Barium eignen sich eher, um eine vollständige Fällung zu erreichen.

4.3 Sorption, Ionentauscher

Eine weitere, wenig aufwendig durchzuführende Methode stellt die Konzentration und Abtrennung der alphastrahlenden Aktinide mittels "ActinideResin©" dar. Dazu wird die Wasserprobe (ca. 100 - 1000 mL) mit konz. HCl auf pH 2 eingestellt und anschließend eine definierte Menge an ActinideResin© zur Probe hinzugegeben. Die Probe wird mindestens 2 Stunden gerührt, über einen Membranfilter (0,45 μm) abfiltriert und getrocknet. Im letzten Schritt wird das Resin mit Filter in ein LSC-Vial überführt und ein geeigneter Szintillationscocktail zur Messung hinzugegeben.

Alternativ kann die vom Resin sorbierte Aktivität mit 20 mL Isopropanol vom Filter gewaschen werden. Das Eluat wird abgedampft, der Rückstand mit etwas Wasser aufgenommen und nach Zugabe eines Szintillationscocktails direkt in einem LSC-Gerät mit Alpha/Beta-Diskriminierung gemessen. Je nach Anwendung sind verschiedene Abwandlungen dieser Methode bekannt, z. B. [7], [8].

4.4 Gefriertrocknung

Unter Verwendung einer Gefriertrocknungsanlage werden ca. 150 mL der Wasserprobe gefriergetrocknet. Dadurch wird das Wasser vollständig aus der Probe entfernt und der resultierende Trockenrückstand muss nur noch mit Hilfe von schwacher Salzsäure (0,5 M) als Lösungsmittel in ein LSC-Vial überführt werden. Als optimal stellt sich ein Mischungsverhältnis von 14 zu 4 zwischen Szintillationscocktail (für einen ausgewählten Cocktail) und HCl heraus [9]. Außerdem wird mit dieser Methode eventuell im Wasser vorhandenes Radon-222, das nicht zur Abschätzung der Richtdosis nach Richtlinie 2013/51/EURATOM des Rates berücksichtigt werden muss, vollständig aus der Probe entfernt. Dagegen bleiben weitere im Wasser ursprünglich vorhandene Radionuklide im Trockenrückstand zurück. Mit modernen Gefriertrocknungsanlagen lassen sich zahlreiche Proben gleichzeitig einfrieren und gefrieretrocknen, so dass innerhalb von 12 Stunden problemlos bis zu 25 Wasserproben aufbereitet werden können. Die Messung ist in einem LSC-Messgerät mit Alpha-/Beta-Trennung durchzuführen. Die Methode eignet sich grundsätzlich für schwach mineralisierte Wässer (z. B. Trinkwasser, Oberflächenwasser, Regenwasser) bis zu einem Salzgehalt von maximal 1 g/L. Bei Reduzierung des Probenvolumens ist diese Methode aber auch für die Untersuchung von Mineral- und Thermalwässern geeignet.

5 Berechnung der Gesamt-Alpha-Aktivität

Im Losen Blatt 5.5 der Loseblattsammlung des Arbeitskreises Umweltüberwachung im Fachverband für Strahlenschutz wird exemplarisch die Gesamt-Alpha- und Gesamt-Beta-Aktivitätskonzentration einer Wasserprobe unter Berücksichtigung der DIN ISO 11929 berechnet [10]. Die Messung erfolgt nach dem Proportionalzählrohrverfahren. Ausgangsmenge waren 2 L, die eingedampft wurden.

Die Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration errechnet sich danach zu $c_{G\alpha} = 0,026 \text{ Bq L}^{-1}$, aus der Nettozählrate $r_{n,\alpha}$ mit $0,0195 \text{ s}^{-1}$ und dem erweiterten Kalibrierfaktor w mit $1,342 \text{ L}^{-1}$. Dieser berücksichtigt den Alpha-



Zählwirkungsgrad ϵ_α mit 0,414, die Ausgangsmenge der Probe $m = 2$ L und den Selbstabsorptionsfaktor für die Alpha-Strahlung mit $S_\alpha = 0,9$.

Die Standardmessunsicherheit der Gesamt-Alpha-Aktivitätskonzentration berechnet sich zu $u(c_{G\alpha}) = 0,005$ Bq L⁻¹. Die Erkennungsgrenze der Alpha-Aktivitätskonzentration wird aus der Nulleffektzählrate berechnet mit $c_{G\alpha}^* = 0,007$ Bq L⁻¹. Die Nachweisgrenze gemäß DIN ISO 11929 resultiert zu $c_{G\alpha}^\# = 0,012$ Bq L⁻¹.

6 Literatur

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. „Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung“. <http://www.bmub.bund.de/themen/atomenergie-strahlenschutz/strahlenschutz/radioaktivitaet-in-der-umwelt/messanleitungen/> (24.02.2014).
- [2] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) in der Fassung vom 23.03.2006, GMBL 2006, Nr. 14-17, S. 254-336
- [3] Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS) vom 13. Dezember 2006, BAnz. 244a vom 29.12.2006
- [4] Leitfaden zur Untersuchung und Bewertung von Radioaktivität im Trinkwasser: Empfehlung von BMU, BMG, BfS, UBA DVGW und BDEW - erstellt unter Mitwirkung von Ländervertretern, 52 S., 10.07.2012
- [5] Forte M., Rusconi R., Di Caprio E., Bellinzona S., Sgorbati G.: Natural Radionuclides Measurements in Drinking Water by Liquid Scintillation Counting. Methods and Results; 9th International Symposium on Environmental Radiochemical Analysis (Proc. Symp. Maidstone, Kent, 2002)
- [6] Happel A.: Verfahrensoptimierung für die Bestimmung von α - und β -strahlenden Nukliden in Wasser- und Bodenproben; Dissertation Fachbereich Chemie, Philipps Universität Marburg, Marburg/Lahn 2003
- [7] Lassalle, J., Bestimmung der Gesamt-Alpha-Aktivität wässriger Proben mittels Flüssig-szintillations-Messtechnik und Actinide Resin™. Bachelorarbeit. Duale Hochschule Baden Württemberg, Karlsruhe 2011
- [8] Edler, R., Applikationsnote 17. Grundlagen der Alpha-/Beta-Diskriminierung im Szintillationszähler. s.l. Perkin Elmer, 2005.
- [9] Wisser, S., Frenzel, E., Dittmer, M., Innovative Procedure for the Determination of Gross-Alpha/Beta Activities in Drinking Water. Applied Radiation and Isotopes, 64, pp. 368-372, Elsevier, Amsterdam, 2006
- [10] Fachverband für Strahlenschutz e.V. (Herausg.). M. Winter, A. Beutmann, Chr. Wilhelm, A. Lochte (Red.). Empfehlungen zur Überwachung der Umweltradioaktivität (Loseblattsammlung). FS 78-15-AKU. Dezember 1979 (Beginn). Publikationsreihe Fortschritte im Strahlenschutz. ISSN 1013-4506.
- [11] Empfehlung 2001/928/EURATOM der Kommission vom 20. Dezember 2001 über den Schutz der Öffentlichkeit vor der Exposition gegenüber Radon im Trinkwasser (Amtsblatt Nr. L 344 vom 28.12.2001)
- [12] Richtlinie 2013/51/EURATOM des Rates vom 22. Oktober 2013 zur Festlegung von Anforderungen an den Schutz der Gesundheit der Bevölkerung hinsichtlich radioaktiver Stoffe in Wasser für den menschlichen Gebrauch, Amtsblatt Nr. L 296/12 vom 07.11.2013