

KfK 3532
April 1983

Bestimmung von Ra-228 durch Messung der Cerenkov-Strahlung des Ac-228

J. M. Godoy, H. Schüttelkopf
Hauptabteilung Sicherheit

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Hauptabteilung Sicherheit

KfK 3532

Bestimmung von Ra-228 durch Messung der Cerenkov-Strahlung
des Ac-228

J. M. Godoy, H. Schüttelkopf

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Ra-228 ist ein natürliches Radionuklid mit hoher Radiotoxizität. Seine direkte Messung ist schwierig. Die Messung erfolgt im allgemeinen durch Messung der Folgeprodukte Ac-228 und Th-228. Hier wird eine Methode der Messung von Ra-228 beschrieben, die die durch Ac-228 verursachte Cerenkov-Strahlung benutzt.

Nach radiochemischer Reinigung der Radiumfraktion wird eine Lösung mit Natriumsalicylat als Wellenlängenschieber gemessen. Die chemische Ausbeute wird über Barium bestimmt. Mit hohem physikalischen Wirkungsgrad kann eine Nachweisgrenze von 0,44 pCi/Probe bei 1000 min Meßzeit erreicht werden. Die Störung durch Ra-226 und Ra-224 kann durch einfache Maßnahmen vermieden werden.

Die Anwendung der Methode auf Standardproben und der Vergleich mit anderen Meßmethoden haben gute Übereinstimmung erbracht.

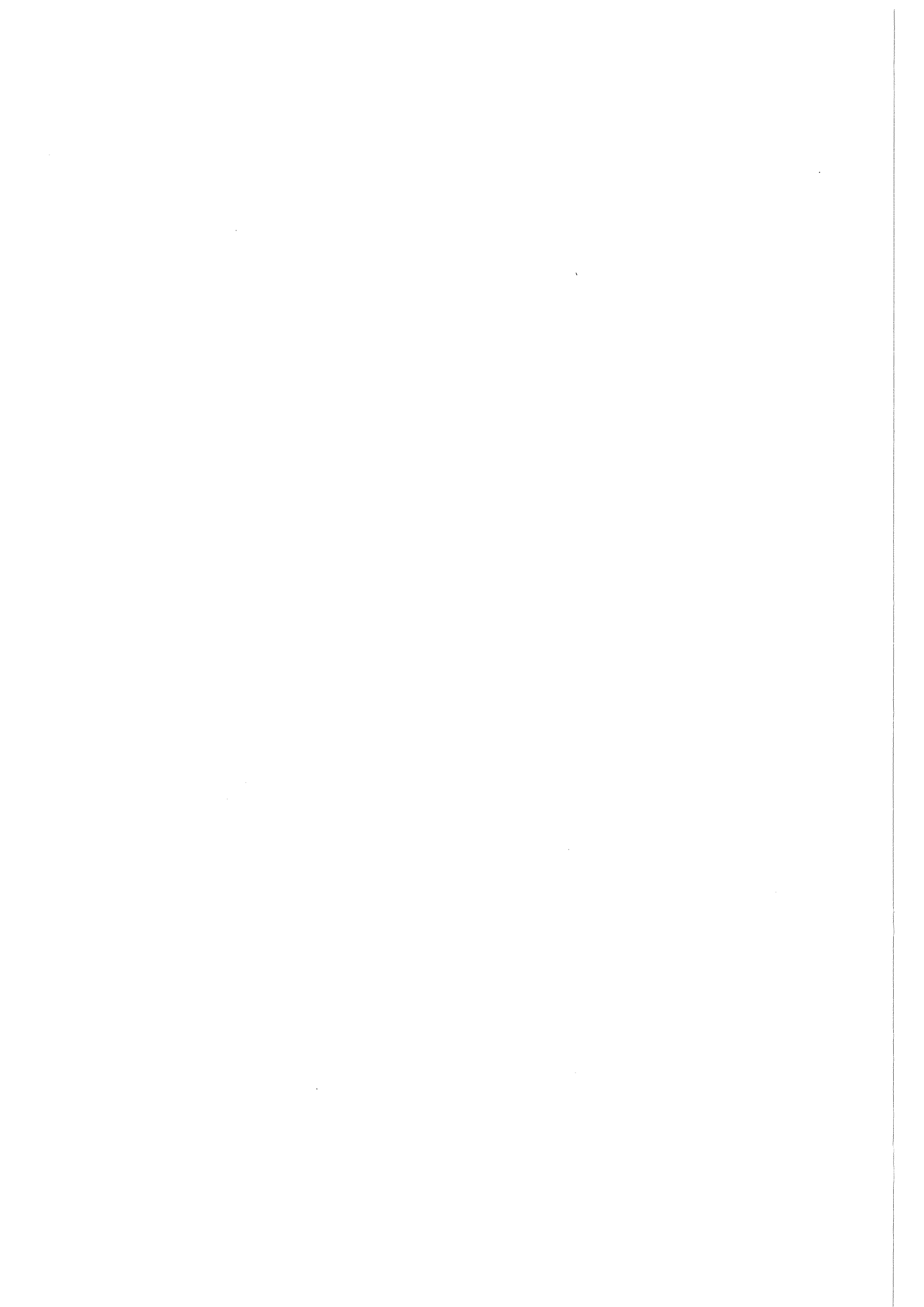
DETERMINATION OF Ra-228 BY COUNTING CERENKOV RADIATION CAUSED BY Ac-228

Abstract

Ra-228 is a natural radionuclide of high radiotoxicity. Direct measurement is difficult. Generally measurements are performed by counting the daughter products Ac-228 or Th-228. In this report a method is described, which uses Cerenkov radiation caused by Ac-228.

After radiochemical cleaning of radium, a solution with sodium salicylate as wavelength-shifting compound is measured. The chemical yield is determined using barium carrier. With high counting efficiency a lower detection limit of 0.44 pCi/sample can be achieved, using a counting time of 1000 min. Disturbances by Ra-226 and Ra-224 can be prevented by simple means.

The application of the method to standard samples and the comparison with other methods demonstrated good results.



Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Theorie	2
3. Experimenteller Teil	5
4. Die Anwendung der Methodik	12
5. Literatur	14

1. Einleitung

Die maximal zulässige Konzentration von Ra-228 in Wasser ist ca. zweimal so hoch als die für Ra-226. Diese praktisch vergleichbare Radiotoxizität der beiden Radionuklide überrascht, da Ra-228 mit 6,7 a Halbwertszeit relativ kurzlebig ist, weil Ra-228 ein β -Strahler ist und die maximale β -Energie E_{\max} nur 55 keV beträgt. Der Grund warum Ra-228 eine mit Ra-226 vergleichbare Radiotoxizität hat, ist das sehr kurzlebige Tochterprodukt Ac-228 mit $E_{\max} = 2,3$ MeV und dessen Tochterprodukt Th-228, ein 5,42 MeV α -Strahler mit einer Halbwertszeit von 1,913 a. Neben Ra-226 und Pb-210 gehört Ra-228 zu den natürlichen Radionukliden höchster Radiotoxizität. Seine Messung ist daher wichtig.

Nach der Abtrennung der Radiumfraktion ist die Direktmessung des niederenergetischen β -Strahlers nur im Flüssigszintillationsspektrometer möglich. In fast allen Publikationen über die Messung von Ra-228 wird nach der chemischen Abtrennung der Radiumfraktion entweder direkt oder nach einer weiteren Abtrennung die harte β -Strahlung des Ac-228 nach kurzer Aufbauzeit oder, nach längerer Aufbauzeit, die α -Strahlung des Th-228 zur Messung des Ra-228 benutzt. Die verschiedenen bisher publizierten Methoden zur Messung von Ra-228 werden in [1] beschrieben. Obwohl die harte β -Strahlung des Ac-228 die Benutzung der Cerenkov-Strahlung zur Messung von Ra-228 nahelegt ist den Verfassern keine Publikation zu dieser Meßtechnik bekannt. Der folgende Bericht beschreibt eine Methode, mit der Ra-228 durch Messung der Cerenkov-Strahlung bestimmt werden kann.

2. Theorie

Die Cerenkov-Strahlung

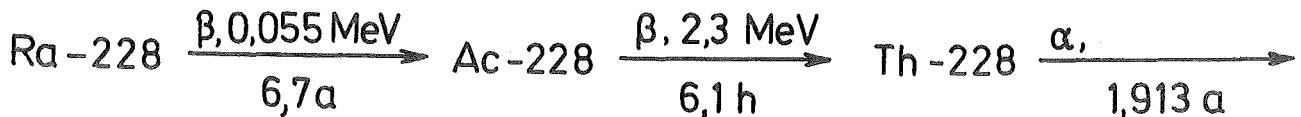
Die Lichtgeschwindigkeit V in einer durchsichtigen Flüssigkeit oder einem durchsichtigen Festkörper ist gegeben durch $V = c/n$; n ist der Brechungsindex des Mediums. Wenn ein geladenes Teilchen sich mit einer Geschwindigkeit $>V$ durch das Medium bewegt, d.h. sich schneller bewegt als das Licht in diesem Medium, dann wird Licht emittiert von den Atomen, welche durch das vorbeifliegende, geladene Teilchen elektrisch polarisiert werden. Für die Emissionen der Cerenkov-Strahlung existiert ein Energieschwellwert. Er kann berechnet werden nach der Formel:

$$E_{\min} = 0,511 [(1-1/n^2)^{-1/2} - 1] \text{ in MeV}$$

Für wässrige Lösungen ist E_{\min} 263 keV.

Störungen durch andere Radiumisotope

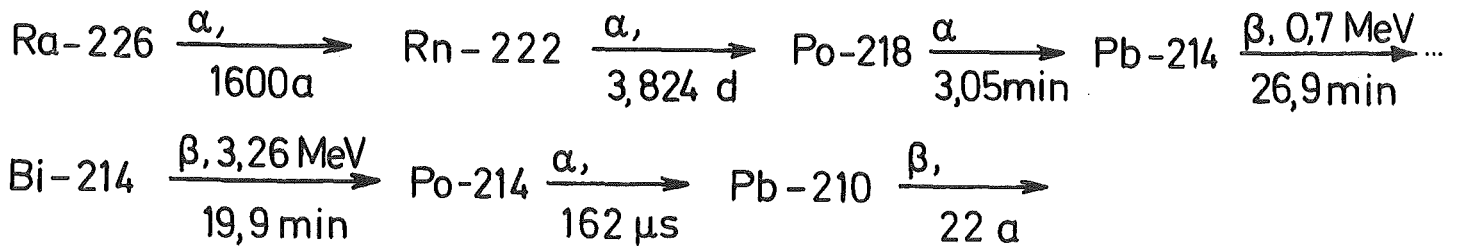
Nach der radiochemischen Abtrennung der Radiumfraktion enthält diese die Radionuklide Ra-223, Ra-224, Ra-226 und Ra-228. Ra-228 zerfällt nach:



Ac-228 baut sich aus Ra-228 wegen seiner kurzen Halbwertszeit rasch auf. Der Aufbau von Th-228 und dessen Folgeprodukten ist dagegen relativ langsam. Unter den Folgeprodukten des Ra-228 wird daher nur Ac-228 mit 2,3 MeV β -Strahlung zur Cerenkov-Strahlung beitragen.

Ra-223 ist ein Folgeprodukt von U-235; U-235 befindet sich im Natururan mit 0,7%. Im Gleichgewicht ist die spezifische Ra-223-Aktivität einer Probe um den Faktor 22 niedriger als die von Ra-226. Im allgemeinen wird man daher die Störungen durch Ra-223 vernachlässigen können.

Ra-226 zerfällt nach:



Pb-214 und Bi-214 sind Radionuklide mit einer β -Strahlung genügend hoher Energie, um zur Produktion der Cerenkov-Strahlung beizutragen. Eine Störung der Messung von Ra-228 durch Ra-226 wäre daher unumgebar. Da die genannten β -Strahler in der Zerfallsreihe nach dem Rn-222 liegen, ist durch Ausperlung des Radons mit reinstem Stickstoff über einen Zeitraum von ca. 3 Stunden diese Störung beseitigbar.

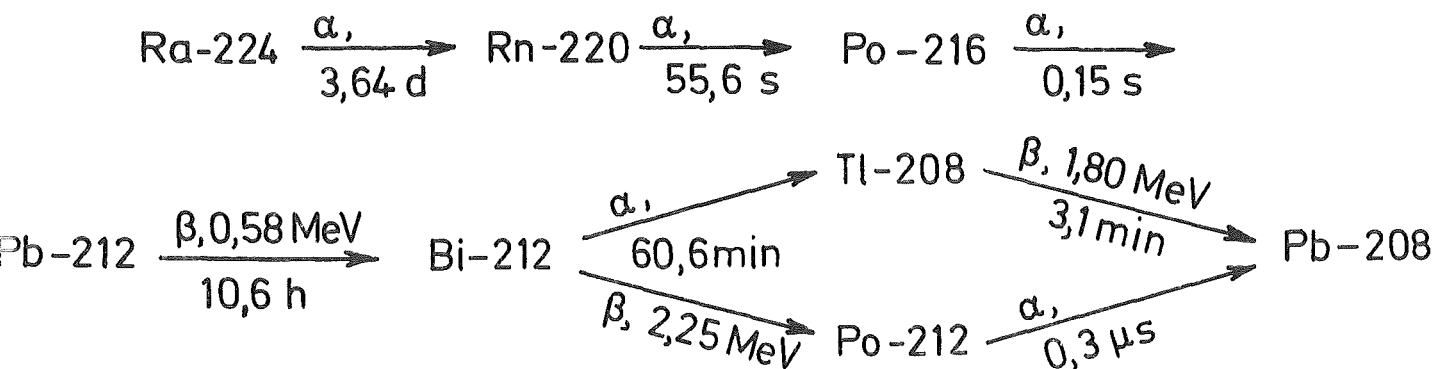
Da Ra-224 ein Folgeprodukt von Ra-228 ist, wird es in allen Proben in denen die Konzentration von Ra-228 interessiert vorkommen. Zur Zeit t in d nach der Thorium-Abtrennung beträgt die Aktivität $A(\text{Ra-224})$:

$$A(\text{Ra-224}) = A^\circ(\text{Ra-224}) \cdot e^{-0,191t} + 1,396 A^\circ(\text{Ra-228}) (e^{-3,3 \cdot 10^{-4}t} - e^{-1,010^{-3}t})$$

$A^\circ(\text{Ra-224})$ Ra-224-Aktivität zum Zeitpunkt $t = 0$

$A^\circ(\text{Ra-228})$ Ra-228-Aktivität zum Zeitpunkt $t = 0$

Ra-224 zerfällt nach:



Die Radionuklide Pb-212, Bi-212 und Tl-208 haben ausreichend hohe β -Energien um einen Beitrag zur Cerenkov-Strahlung zu leisten. Das Ausblasen des Rn-220, ähnlich wie oben für Rn-222 beschrieben, ist keine Möglichkeit zur Reduzierung dieser Störung. Die Halbwertszeit von 55,6s ist zu kurz; der Aufbau der Folgeprodukte würde noch während der Durchführung der Messung erfolgen. Eine Beseitigung dieser Störung ist möglich, durch eine Doppelmessung zu verschiedenen Zeitpunkten t_1 und t_2 oder durch Messung der Cerenkov-Strahlung nach einer Wartezeit von ca. 3 Wochen. Nach dieser Zeit ist Ra-224 und seine ausnahmslos kurzlebigeren Folgeprodukte praktisch quantitativ zerfallen.

Der Wellenlängenschieber

Ein großer Teil der Cerenkov-Strahlung liegt im UV-Bereich. Da UV-Licht in Lösungsmitteln, in den Wänden der Meßfläschchen, im Gehäuse des Photomultipliers und in anderen Stoffen stark absorbiert wird, ist es notwendig Substanzen zuzusetzen, die die Eigenschaft haben UV-Licht zu absorbieren und gleichzeitig im sichtbaren Bereich Licht isotropisch abzustrahlen. Dadurch werden der Richtungseffekt der Cerenkov-Strahlung und die Verluste durch UV-Absorption verkleinert. Außerdem wird dadurch die Fehlanpassung zwischen der Wellenlängenverteilung der Cerenkov-Strahlung und dem optimalen Wirkungsbereich des Photomultipliers korrigiert. In [2] wird als üblicher und wirkungsvoller Wellenlängenschieber die Verbindung Natriumsalicylat empfohlen.

3. Experimenteller Teil

Geräte und Chemikalien

Ra-228 Standard: 85,5 Bq/ml. Kalibrierung durch γ -Spektrometrie und Abtrennung aus ThO_2 .

Th-228-Standard: 4,02 Bq/ml. Abtrennung aus U-232-Lösung und Kalibrierung durch α -Spektrometrie.

Ra-226-Standard: 11,5 Bq/ml: Physikalisch-Technische Prüfanstalt, Braunschweig.

Natriumsalicylat: P.a. Firma Merck, Darmstadt.

Flüssigszintillationsspektrometer: Beckman LS 7800 mit Spektrumanalyseprogramm.

U-Rohr zum Ausperlen von Rn-222 (Abbildung 1).

Polyäthylenfläschchen zur Messung von Proben.

Die Analysen- und Meßmethode

Zur Analyse von Umweltproben wurde die BaSO_4 -Fällungsmethode nach [3] verwendet. Der Niederschlag von $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ wird mit 40 ml H_2O , 2 ml NH_3 , 25 %ig und 1,5 g EDTA gelöst und mit Essigsäure wird pH 4,5 eingestellt. Dabei fällt $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ wieder aus; die meisten mehrwertigen natürlichen Radionuklide bleiben komplexiert in Lösung. Die Lösung wird verworfen. Der Niederschlag wird mit 10 ml H_2O , 2 ml 6 M NaOH und 1 g EDTA wieder aufgelöst. Diese Lösung dient als Meßlösung. Der Zeitpunkt $t = 0$, das ist der Zeitpunkt der Abtrennung von Th von Ra, ist der Zeitpunkt der EDTA-Umfällung. Nach dem Füllen der Polyäthylenfläschchen mit der Meßlösung wurde das Volumen mit destilliertem Wasser auf 15 ml aufgefüllt.

Der Zusatz von 200 mg Natriumsalicylat führte zu einer Erhöhung der Impulsrate um den Faktor 10. Eine Erhöhung der zugesetzten Menge an Natriumsalicylat führte zu keiner Verbesserung des physikalischen Wirkungsgrades. Bei allen Messungen wurden daher 200 mg Natriumsalicylat zugesetzt.

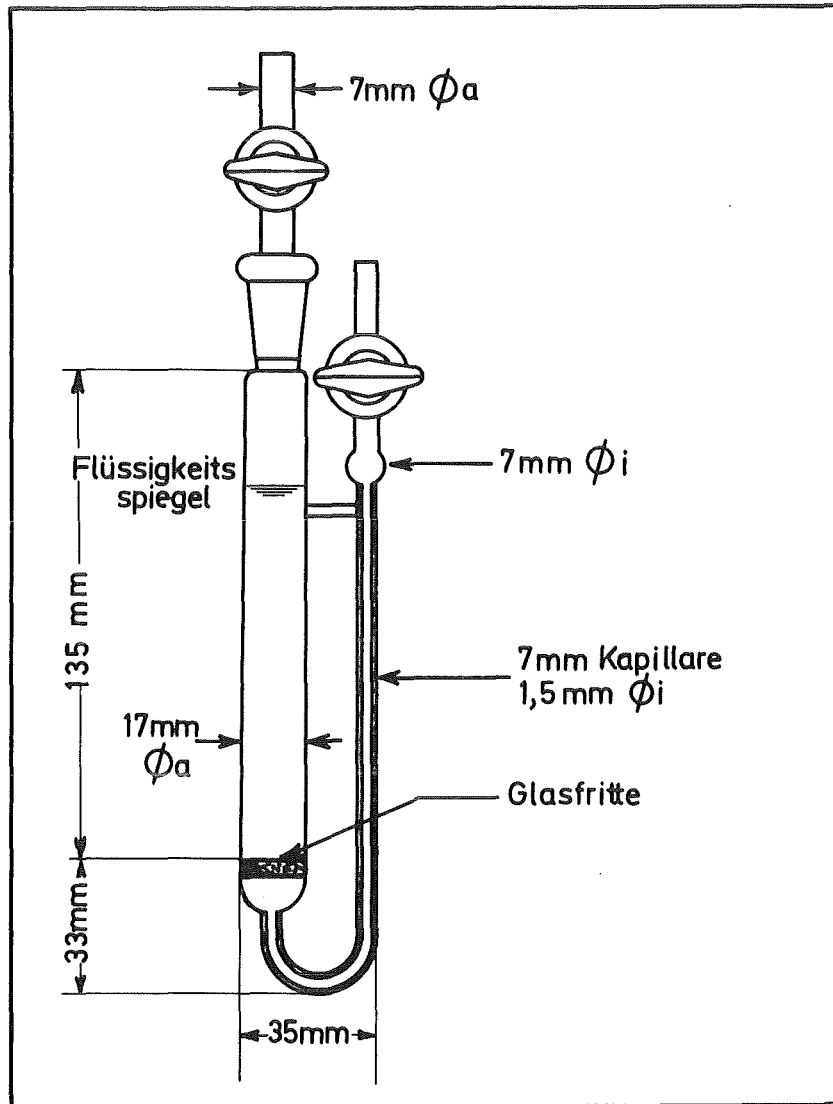


Abb. 1: U-Rohr zum Ausperlen von Rn-222 aus Probenlösungen mit N₂

Die Kalibrierung der Methode wurde durchgeführt mit 0,25 ml der Ra-228-Lösung, 1 ml der Th-228-Lösung und 1 ml der Ra-226-Lösung. Bei diesen Kalibrierungen wurden die physikalischen Wirkungsgrade für die verschiedenen Radiumisotope und ihre Folgeprodukte bestimmt und die Quenchkurven aufgenommen.

Die chemische Ausbeute der Methode wird bestimmt durch Wägung des umgefällten und getrockneten BaSO_4 oder durch Zusatz von Ba-133 und γ -spektrometrischen Vergleich mit einer 100 %-Probe.

Die Quenchkurven für Ra-228 und Ra-224

Das Flüssigszintillationsspektrometer LS-7800 der Firma Beckmann hat eine Cs-137-Quelle eingebaut und daher wurde die Kanalverhältnis-Methode nach [4] zur Aufnahme der Quenchkurven benutzt. Gemessen wurde der Farb-Quench von Methylrot im basischen Bereich für Ra-228 und Ra-224. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 und Abbildung 3 wiedergegeben. Der zu berücksichtigende Meßbereich wurde bestimmt aus dem Spektrum einer Ra-228-Standardprobe das in Abbildung 4 wiedergegeben wird.

Die Störung durch Ra-226

Um das Ausmaß der Störung durch Ra-226 zu studieren wurde zweimal eine Meßlösung mit reinem Ra-226 hergestellt. Die Lösung wurde in dem in Abb. 1 wiedergegebenen U-Rohr 3 Stunden lang mit Reinststickstoff durchperlt. Danach wurde die Lösung in ein Polyäthylenfläschchen gegeben und nach verschiedenen Zeiten wiederholt gemessen (Tabelle 1).

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht ist der physikalische Wirkungsgrad der Messung der Cerenkov-Strahlung bei Ra-226 vernachlässigbar klein. Es wurde angenommen, daß Rn-222 in den Wänden des Polyäthylenfläschchens absorbiert wird. Wegen der unterschiedlichen Halbwertszeit zwischen Rn-222 und Rn-220 war eine ähnliche Störung bei der Messung von Ra-224 nicht zu erwarten.

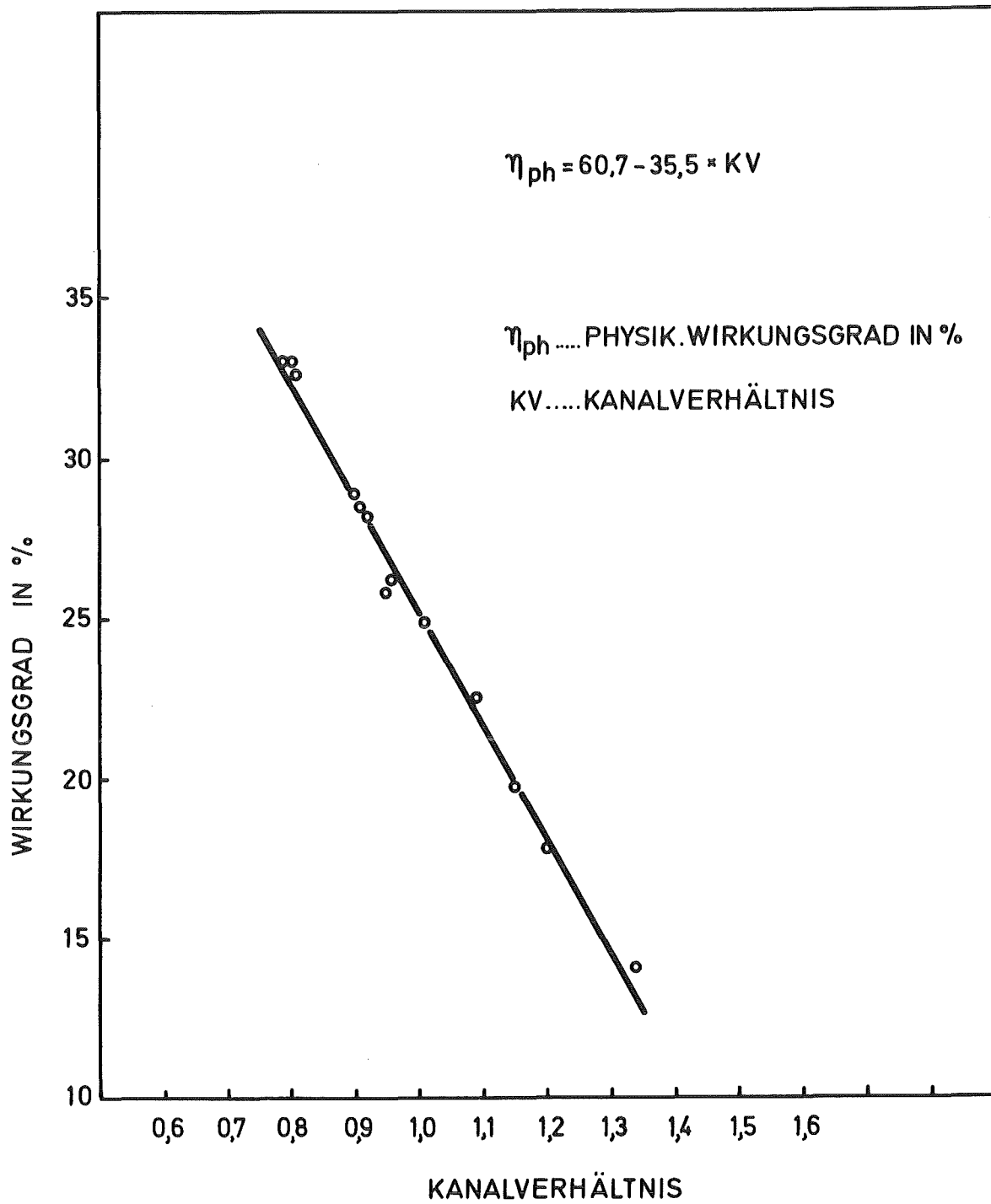


Abb. 2: Quenchkurve für Ra-228

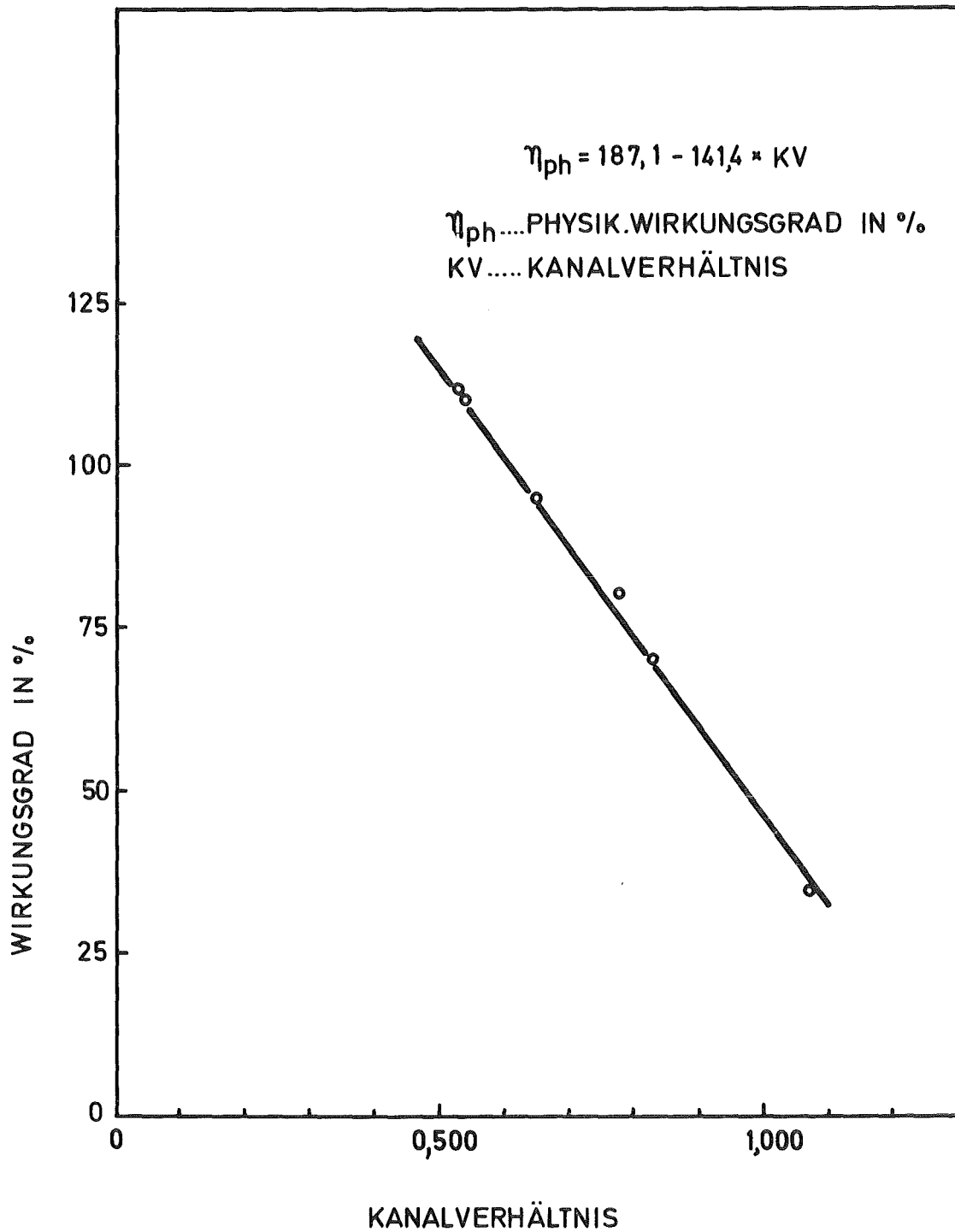


Abb. 3: Quenchkurve für Ra-224
(im Gleichgewicht mit Th-228)

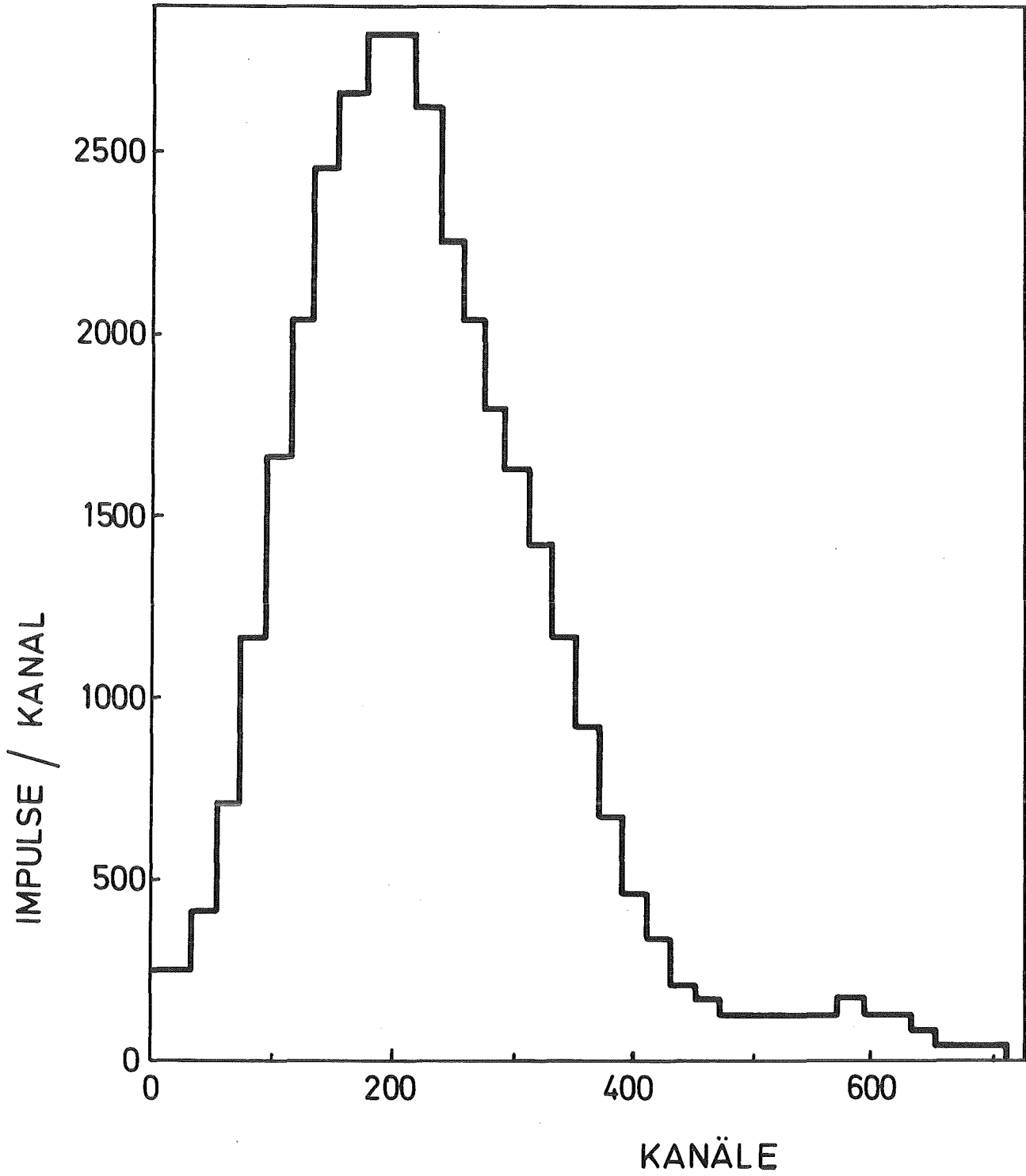


Abb. 4: Spektrum einer Ra-228-Standardprobe, gemessen in LS-7800 der Firma Beckman

Tabelle 1: Nettoimpulsrate von 11,5 Bq Ra-226 bei der Messung der Cerenkov-Strahlung in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Ausblasen des Rn-222

Zeit nach dem Ausblasen in d	Impulsrate in min^{-1}
1	5,5
4	7,8
7	9,8
10	9,8

Daher wurde der Versuch, der in Tabelle 1 wiedergegeben wurde mit Glasfläschchen wiederholt. Eine Aufnahme des Rn-222 in das Glas war nicht zu erwarten. Die Ergebnisse waren praktisch identisch mit denen, die in Tabelle 1 wiedergegeben wurden.

Dies bedeutet, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine Störung der Ra-228-Messung durch Ra-226 nicht zu erwarten ist. In vielen Umweltproben, in denen die Ra-226-Konzentration die von Ra-228 nicht wesentlich überragt, ist daher das Ausperlen mit Reinststickstoff nicht notwendig. Eine Erklärung für den geringen Wirkungsgrad von Ra-226 und Folgeprodukten kann zur Zeit von den Verfassern nicht gegeben werden.

4. Die Anwendung der Methodik

Die Auswertung

Die Berechnung der Aktivität von Ra-228, A(Ra-228), der Probe erfolgt nach:

$$A(\text{Ra-228}) = \frac{R_N}{2,22 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot [\eta_{\text{ph}}(\text{Ra-228}) + 1,396 \cdot (e^{-3,3 \cdot 10^{-4} \cdot t} - e^{-1,0 \cdot 10^{-3} \cdot t}) \cdot \eta_{\text{ph}}(\text{Ra-224})]}$$

in pCi

R_N Nettoimpulsrate in min^{-1}

η_{ch} ... chemische Ausbeute ermittelt über das Barium

$\eta_{\text{ph}}(\text{Ra-228})$... Zählerwirkungsgrad für Ac-228 (entnommen aus Abb. 2)

$\eta_{\text{ph}}(\text{Ra-224})$... Zählerwirkungsgrad für Pb-212 + Bi-212 + Tl-208
(entnommen aus Abb. 3)

Die Nachweisgrenze

Die 3σ -Nachweisgrenze NWG wird berechnet nach:

$$\text{NWG} = \frac{3\sqrt{R_0/t_M}}{2,22 \cdot \eta_{\text{ch}} \cdot \eta_{\text{ph}}}$$

Für die Untergrundrate R_0 wurden 11 min^{-1} gemessen. Mit einer chemischen Ausbeute von 75% und einem physikalischen Wirkungsgrad von 43% entsprechend einem Kanalverhältnis von 0,5, erhält man als 3σ -Nachweisgrenze für Ra-228 bei der Meßzeit $t_M=100 \text{ min}$ 1,4 pCi/Probe und bei $t_M=1000 \text{ min}$ 0,44 pCi/Probe.

Analysenergebnisse

Die hier beschriebene Methode wurde auf eine NBS-Sedimentprobe, eine Bodenprobe, eine Probe von Paranüssen und eine Ra-228-Standardlösung der PTB angewandt. Die Meßergebnisse wurden in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2: Meßergebnisse für Ra-228

Probematerial	Ra-228-Konzentration in pCi/g	
	Cerenkov-Methode	Sollwert
Sediment, NBS	1,2 ± 0,1	1,08
Boden, 163	1,5 ± 0,1	1,33, ± 0,07 ¹⁾
Ra-228-Standard, PTB	240 ± 20	220 ± 20 ¹⁾
Paranüsse	1,2 ± 0,2	0,9 ± 0,1 ²⁾

¹⁾ Gemessen durch γ -Spektrometrie

²⁾ Gemessen nach [3]

Die Übereinstimmung der Cerenkov-Methode mit den Ergebnissen der γ -Spektrometrie und den Angaben zum Ra-228-Gehalt der Standardproben ist zufriedenstellend.

5. Literatur

- [1] Noyce, J.R.- "Evaluation of Methods for the Assay of Ra-228 in Water" - NBS-TN-1135, Febr. 1981, US Environmental Protection Agency, P.O. Box 15027, Las Vegas, NV 89114

- [2] van Ginkel, G.- "An Investigation of Various Wavelength-Shifting Compounds for Improving Counting Efficiency when ^{32}P -Cerenkov Radiation is Measured in Aqueous Samples" - Intern. Journal of Applied Rad. and Isotopes 31, 307 - 312, 1980

- [3] Godoy, J.M.- "Entwicklung einer Analysenmethode für U-238, U-234, Th-232, Th-230, Th-228, Ra-228, Ra-226, Pb-210 und Po-210 und ihre Anwendung auf Umweltproben" - KfK 3502, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1, Januar 1983

- [4] Kamp, A.J. and Blanchard, R.L. - "Quench Correction in Cerenkov Counting: Channels Ratio and External Source Channels Ratio Methods"- Analytical Biochemistry 44, 369-380, 1971