

Erfahrungen beim Uraninnachweis mit Aktivkohle

Von F. BAUER (Wien)

Die Anwendung von Aktivkohle zum Nachweis von Uranin im Rahmen von Färbeversuchen wurde zuletzt von A. LALLEMAND und H. PALOC (1964, dort auch weitere Literatur) eingehend beschrieben. Die Methode wurde im alpinen Bereich im Rahmen von Testversuchen überprüft, wobei eine weitgehende Vereinfachung der Manipulation, die auch die Durchführung von Großversuchen mit ungeschultem Personal ermöglicht, angestrebt wurde. Über die dabei gewonnenen Erfahrungen wird hier kurz berichtet.

Die Methode beruht auf der Fähigkeit der Aktivkohle, in wässriger Lösung befindliches Uranin aufzunehmen und zu speichern. Aus der uraninhaltigen Aktivkohle kann der Farbstoff mittels einer alkoholischen KOH-Lösung eluiert werden.

Zum Uraninnachweis bei Färbeversuchen muß die Aktivkohle in geeigneter Form in das auf Uraningehalte zu prüfende Gewässer eingebracht werden.

Die Menge des in Aktivkohle gespeicherten Uranins hängt ab:

- a) Von der Uraninkonzentration im zu prüfenden Wasser;
- b) von der Qualität der Aktivkohle und ihrer Körnung;
- c) von der Stärke der Umspülung der einzelnen Aktivkohlekörner durch das zu prüfende Wasser;
- d) von der Expositionsdauer der Aktivkohle.

Von den handelsüblichen Aktivkohlen hat sich die „Aktivkohle gekörnt 1½ mm, Art. Nr. 2514“ der Fa. MERCK, die hier ausschließlich verwendet wurde, gut bewährt. Testversuche mit Aktivkohlen anderer Erzeugerfirmen sind vorgesehen.

Den Aktivkohlekörnern haftet meist feinsten Kohlestaub in beträchtlichen Mengen an, der schon durch einen schwachen Luftzug weit vertragen werden kann. Um eine Verschleppung von uraninhaltigem Kohlestaub in uraninfreie Kohleproben zu verhindern, wurde die gekörnte Aktivkohle noch vor Befüllung der Gazesäckchen (siehe

unten) dreimal je eine Viertelstunde lang in einer Schüttelmaschine mit Leitungswasser stark geschüttelt, wobei nach jedem Schütteln die Feinfraktionen aus den Kohlekörnern mit reinem Leitungswasser ausgewaschen wurden. Abschließend wurden die nun weitgehend staubfreien Kohlekörner 24 Stunden lang bei 110° C getrocknet.

Je 4—5 g Aktivkohle werden in 3 cm breite Säckchen aus Nylon-gaze mit 0,67 mm Maschenweite* abgefüllt. Die Kohlesäckchen sind zur leichteren Identifizierung fortlaufend nummeriert: In jedem Säckchen befinden sich zwei gleiche (auf Zelluloidplättchen 10×20 mm mit was-serunlöslicher Tusche geschriebene) Nummern, und zwar eine zwischen den Kohlekörnern und eine (von außen frei sichtbar) im oberen Um-schlag des Säckchens. Durch die Schlaufe des Säckchens ist eine Schnurschlinge gezogen, an der die Aufhängung erfolgen kann. (Abb. 1).

Die befüllten Säckchen werden in das auf Uraningehalte zu prü-fende Wasser bei möglichst großer Fließgeschwindigkeit (allenfalls Ein-bau von Rinnen usw.) eingehängt, um eine möglichst starke Umspülung der Einzelkörner zu erzielen. Nach der Entnahme aus dem Gewässer werden sie vorerst zur Entfernung des größten Teiles des anhaftenden Wassers kräftig ausgebeutelt und dann, einzeln in Nyloonsäckchen (60×250 mm; Verschluss durch Abknüpfen) verpackt, dem Labor über-mittelt.

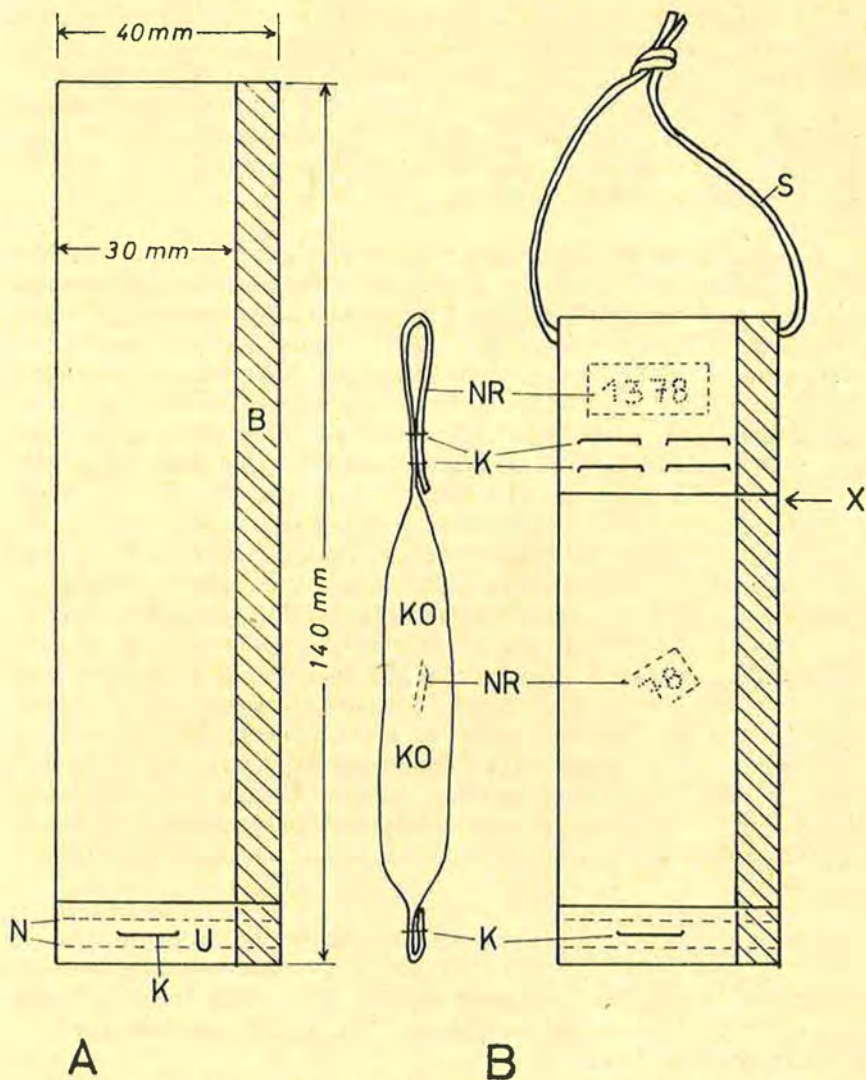
In Säckchen aus feinmaschigerem Gewebe bilden sich leicht Luft-blasen, die die Durchflutung hemmen. Größere Säckchen (etwa 10×10 cm), die mit mehr als 20 g Kohle befüllt sind, werden sehr un-gleichmäßig durchströmt; die zentral liegenden Kohleteilchen spei-chern weitaus weniger Uranin als die randlichen. Die beste Umspülung der Einzelkörner würden Gasesäckchen von weniger als 5 mm Durch-messer, die mit nur 1 g Kohle befüllt sind, gewährleisten; doch er-schweren so geringe Kohlemengen die Aufarbeitung und Untersuchung der Einzelproben.

Abb. 1 Herstellung der Aktivkohlesäckchen.

A: Unbefülltes Säckchen. Aus 8 cm breiten Nylongazestreifen werden mit Nylongarn Schläuche von 4 cm Breite (Innenbreite 3 cm) genäht. Die Abnähkante wird, um ein Ausfransen der Gaze zu verhindern, mit einem Band B aus Nylongewebe eingesäumt. Die Schläuche werden auf 15 cm lange Stücke zerschnitten, von denen je ein Ende 1 cm breit umgeschlagen (U) und mit Nylongarn festgenäht wird. Diese Naht N kann durch eine Heft-klammer K gesichert werden.

B: Schnitt und Vorderansicht des mit 4 g Aktivkohle befüllten Säck-chens. Durch Umschlagen des freien Oberendes des Säckchens und Befesti-gung mit vier Heftklammern K wird das Säckchen verschlossen. Sowohl

* Schweizer Nylon-Beuteltuch Nr. 30-GG/670 der Schweiz. Seidengaze-fabrik A. G., Zürich, Grütlistraße 68.



zwischen den Kohlekörnern *KO* wie auch im oberen Umschlag des Säckchens befindet sich ein Nummerntäfelchen *NR*. Die Nummer im Umschlag muß von außen (durch die Gaze) gut lesbar sein. Durch den Umschlag wird eine Schnurschlinge *S* gebunden, an der das Säckchen aufgehängt werden kann. Zur Entleerung wird das Säckchen (nach Lufttrocknung) bei *X* abgetrennt; die zwischen den Kohlekörnern befindliche Nummer bleibt bis zur endgültigen Aufarbeitung der Kohle bei dieser.

Weitere Erläuterungen im Text.

Nach möglichst baldiger Lufttrocknung der Säckchen (Aufhängung in Sicherheitsabständen von 5 cm) werden die Kohleproben (mit den zwischen den Körnern befindlichen Nummern!) in entsprechend beschriftete Papiersäckchen abgefüllt. (Durch die Beigabe der Nummern wird eine jederzeitige Identifizierung der Proben ermöglicht.) Die trockenen Kohleproben können nun beliebig lang lagern, ohne daß die Uraninnachweisbarkeit beeinträchtigt würde.

Zur Eluierung des Farbstoffes werden je 2 g der trockenen Kohlekörner in Eprouvetten (ebener Boden, zirka 15 mm Innendurchmesser) abgefüllt und vorsichtig mit je 7 ml eines Gemisches von 96%igem Alkohol und 15%iger wässriger KOH-Lösung (Mischungsverhältnis 1 : 1) versetzt. Selbstverständlich kann auch ein anderes Verhältnis Kohle zu Eluens gewählt werden; wichtig ist im Interesse der Vergleichbarkeit nur, daß stets nach derselben Vorschrift eluiert wird. Das Alkohol-KOH-Gemisch wird jeweils erst vor Gebrauch hergestellt, da es sich nach längerem Stehen meist braun färbt. Stärkere KOH-Gehalte führen erfahrungsgemäß zu keinen besseren Ergebnissen. Die Eprouvetten, die mit den Nummern der Kohlesäckchen zu bezeichnen sind, werden mit PVC-Stopfen dicht verschlossen und vorsichtig geschüttelt, damit alle Aktivkohlekörner gleichmäßig vom Alkohol-KOH-Gemisch umspült werden. Die Proben werden noch zweimal in zirka zwölfstündigem Abstand geschüttelt und dann durch 24 Stunden zum Absetzen der Trübe (Kohlestaub, Verunreinigungen) ruhig stehen gelassen. Ein Abfiltern der Trübe ist nicht möglich, da die meist auf Zelluloseazetatbasis hergestellten Membranfilter sowohl durch Alkohol wie auch durch Kalilauge zerstört würden. Entsprechend feinporige Kunststofffilter sind derzeit noch nicht verfügbar. Außerdem könnte nur mit Überdruck filtriert werden, da beim Absaugen der Alkohol absieden würde.

Die nunmehr über der Kohle stehende klare Lösung kann in einem stark fokussierten Lichtstrahl (Mikroskopier-Niedervoltlampe genügt!) direkt auf Uraningehalte geprüft werden. Eluate mit Uraningehalten von mehr als 5000 mg/m^3 werden zur Konzentrationsbestimmung im Verhältnis 1 : 100 verdünnt.

Sehr gute und auch halbquantitativ auswertbare Ergebnisse liefern Kohledurchflußfilter. Die Kohlekörner befinden sich hier in bestimmter Schichtdicke in Plastikrohren, die vom Untersuchungswasser mit gleichbleibender Geschwindigkeit durchströmt werden (Abb. 2). Die gleichmäßige Umspülung aller Einzelkörner gewährleistet hierbei die größtmögliche Uranspeicherung (siehe Bericht über den Färbeversuch Semriach-Peggau 1966 in diesem Band Seite 363 ff.).

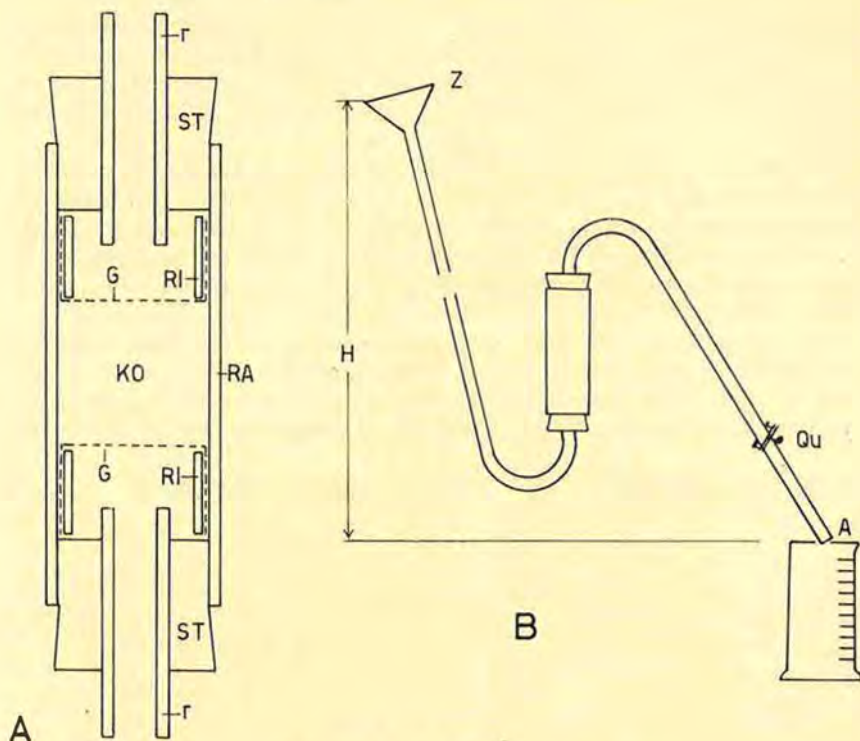


Abb. 2: Kohledurchfußfilter.

A: Aufbau der Filter. In ein Außenrohr RA aus durchsichtigem Kunststoff (Durchmesser 3—5 cm) sind zwei knapp sitzende Innenrohre RI, die mit feinmaschiger Nylongaze G überspannt sind, eingeschoben. Im Raum zwischen den Gazeflächen befindet sich die Aktivkohle KO. Die Innenrohre werden durch zwei festsitzende Stopfen ST, die mit Rohren r (für Zu- und Ablauf) versehen sind, fixiert.

B: Filteranordnung. An den Rohren r werden Gummischläuche von erforderlicher Länge angebracht. Die Fallhöhe H zwischen Zulauf Z und Auslauf A soll möglichst groß sein (Ausnützung des natürlichen Gefälles oder Verwendung eines Hochbehälters mit Pumpe). Am Zulauf wird bei Einbau in natürlichen Gerinnen ein mit einem Schutzgitter überzogener Trichter angebracht. Am Ablauf kann die Durchfußmenge durch einen Quetschhahn Qu eingestellt werden. Zulauf- und Auslauföffnung müssen zur Konstanthaltung des Wasserdruckes höhenmäßig unveränderlich fixiert sein. Der Filterkörper muß stets von unten nach oben durchströmt werden, damit die sich aus dem Wasser abscheidende Luft dauernd abgeführt wird und nicht die gleichmäßige Umspülung aller Kohlekörner behindert.

Weitere Erläuterungen im Text.

In Abb. 3 sind die bei einem Testversuch direkt im Quellwasser nachgewiesenen und die aus der Aktivkohle bei verschieden langer Exposition gewonnenen Uraninkonzentrationen dargestellt. Die Gegenüberstellung der Kurven zeigt deutlich, daß die Konzentration in den Eluaten um so höher ist, je länger die Kohlen dem Wasser ausgesetzt werden.

Wie neuere Untersuchungen ergeben haben, ist der Faktor der Urananreicherung in der Aktivkohle um so größer, je geringer die Uraninkonzentration im Wasser ist (siehe Bericht über den Färbeversuch Semriach-Peggau 1966 in diesem Band). So können z. B. bei einem Uraningehalt von 200 mg/m^3 im Wasser und bei vierundzwanzigstündiger Kohleeinhängung in den Kohleeluaten Konzentrationen von 10.000 mg/m^3 gemessen werden (1 : 50), während bei Gehalten von 5 mg/m^3 Uranin in den Eluaten bis zu 2000 mg/m^3 festgestellt werden können (1 : 400). Die mittels Aktivkohle erhaltenen Kurven sind daher nicht so stark akzentuiert wie die Durchgangskurven und daher (bei

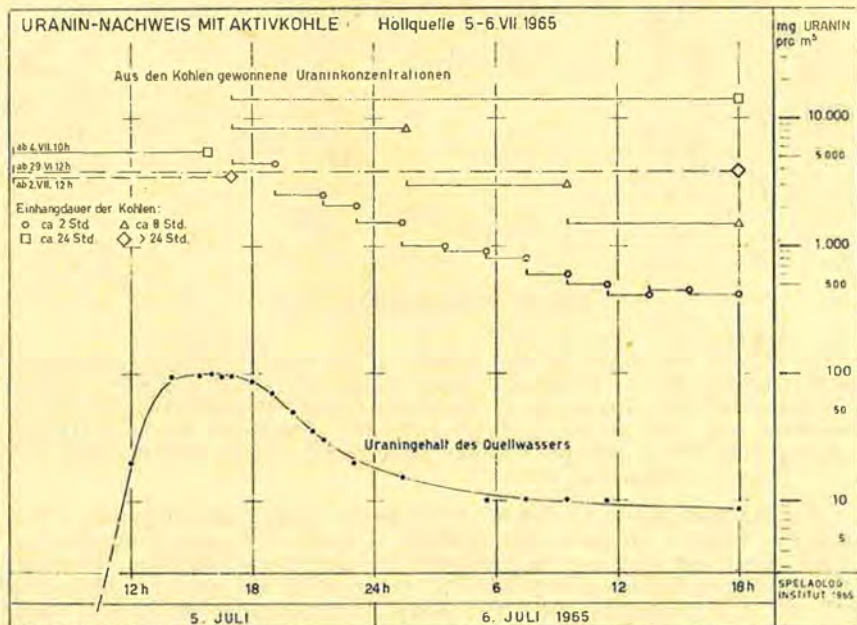


Abb. 3: Uraninnachweis mit Aktivkohle in der Höllquelle beim Färbeversuch Schlagerboden (Frankenfels, NÖ) 1965. Den direkt im Quellwasser gemessenen Uraningehalten sind die Konzentrationen in den Eluaten verschieden lang exponiert gewesener Aktivkohlen gegenübergestellt. Die waagrechten Linien geben die jeweiligen Einhängzeiten der Kohlen an. (Weitere Erläuterungen im Text.)

logarithmischer Darstellung der Konzentration) mit diesen nicht deckungsgleich. Für den qualitativen Nachweis geringer Uraninkonzentrationen ist das Ansteigen des Anreicherungsfaktors mit Sinken des Uraningehaltes im Wasser von Bedeutung.

Wird bei einem Färbeversuch nur auf den qualitativen Nachweis eines Farbaustrittes Wert gelegt, ist eine langfristige Einhängung von Aktivkohlekörpern in das zu untersuchende Gewässer vorzuziehen. So können z. B. durch vierzehntägige Einhängung von Aktivkohlesäckchen noch Farbaustritte nachgewiesen werden, wenn bei eintägiger Einhängung keine Uraninspuren im Eluat mehr festzustellen sind.

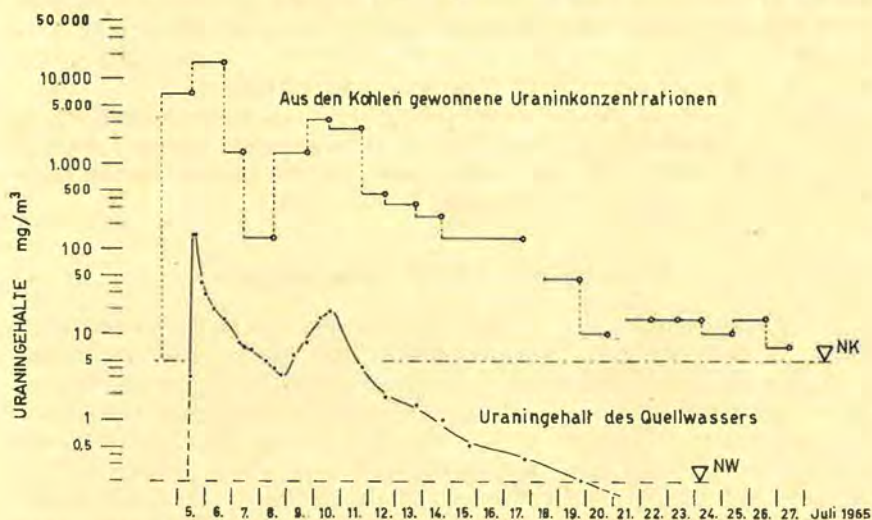


Abb. 4: Uraninnachweis mit Aktivkohle in der Höllquelle beim Färbeversuch Schlagerboden (Frankenfels, NÖ) 1965. Die waagrechten Linien geben die Einhängenzeiten der Kohlen an. Die mit freiem Auge erzielbaren Nachweisgrenzen sind mit NW (gefiltertes Quellwasser) und NK (Kohle-Eluate) bezeichnet. (Weitere Erläuterungen im Text.)

Der Verlauf eines Uranindurchganges bildet sich in der aus den Aktivkohlen gewonnenen Kurve gut ab (Abb. 4). Wenn auf eine genaue zeitliche Erfassung des Farbdurchganges Wert gelegt wird (erster Farbaustritt, Spitze des Farbdurchganges), müssen die Aktivkohlekörper allerdings in entsprechend kurzen, stets gleichbleibenden Abständen ausgewechselt werden.

In der Praxis empfiehlt es sich, beide Methoden miteinander zu kombinieren. Auch wenn ein kurzfristiger Wechsel der Kohlesäckchen möglich ist, sollen ein bis zwei Kohlesäckchen während der Gesamtdauer des Versuches im zu beobachtenden Gewässer belassen werden,

um auch schwache Uraninaustritte, die mittels kurzfristig eingehängter Kohlen nicht mehr nachzuweisen sind, allenfalls doch noch feststellen zu können.

Die Eluate von Aktivkohlen, an denen sich während der Einhängung organisches Material abgesetzt hat, zeigen nach mehrstündigem Stehen meist eine mehr oder weniger starke gelbbraune Färbung, die schwache Uraninfluoreszenzen maskieren kann. In den aus Aktivkohlen gewonnenen Eluaten können daher durch Vergleich mit Standardproben mit freiem Auge günstigenfalls Konzentrationen bis zu 5 mg/m^3 noch eindeutig nachgewiesen werden. Bei Untersuchung der Eluate mittels eines Spektralfuorometers können jedoch noch weitaus geringere Konzentrationen festgestellt werden; damit wären (bei hundertfacher Anreicherung in den Kohlen) Uraningehalte von Gewässern bis unter $0,01 \text{ mg/m}^3$ noch ohne weiteres nachweisbar.

Standardproben, die zur Bestimmung der Uraninkonzentrationen in den (stark alkalischen) Kohle-Eluaten herangezogen werden, müssen ebenfalls alkalisch gemacht werden, da sich die Stärke der Uraninfluoreszenz mit dem pH-Wert ändert (W. Käss, 1964).

Vorteile der Aktivkohlemethode

Uraninkonzentrationen in den Eluaten aus den Aktivkohleproben betragen das Hundert- bis Tausendfache der maximalen Uraninkonzentrationen, die während der Exposition der Aktivkohlen im Gewässer aufgetreten sind. Farbaustritte mit einer Konzentration von $0,1$ bis $0,5 \text{ mg/m}^3$ Wasser können mittels Aktivkohle noch einwandfrei nachgewiesen werden, da die Uraninkonzentrationen in den Eluaten in diesem Fall erfahrungsgemäß mindestens 10 – 50 mg/m^3 (und bei mehrtäglichem Farbaustritt und langer Einhängdauer der Kohlen bis über 100 – 500 mg/m^3) betragen. Durch Vergrößerung des Verhältnisses Aktivkohle zu Eluens kann eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit erzielt werden. Die Handhabung der Aktivkohlesäckchen ist äußerst einfach und kann auch von ungeschultem Personal (auch von Einheimischen) durchgeführt werden. Die Entnahme der Aktivkohleproben aus den zu beobachtenden Gewässern ist, wenn keine qualitative Auswertbarkeit gefordert wird, an keine Termine gebunden, da jeder während der Einhängdauer erfolgte Uraninaustritt mittels der Kohle nachgewiesen werden kann. Die Kohleproben können nach ihrer Entnahme beliebig lang aufbewahrt werden, ohne daß eine Beeinträchtigung des Uraninnachweises eintritt. Da zur Aufarbeitung der Kohlen jeweils nur 1 – 2 g benötigt werden, bleibt genügend Kohlematerial für eine allfällige spätere Überprüfung der Meßwerte übrig. Die Kosten der Aktivkohle und der zu ihrer Aufarbeitung benötigten Reagenzien sind äußerst gering, die Herstellung der Kohlesäckchen und Durchflußfilter ist einfach. Zur Auswertung sind keine Spezialgeräte erforder-

derlich. Durch Ausmessung der Eluate mit einem Spektralfluorometer kann die Empfindlichkeit des Nachweises auf das Zehn- bis Hundertfache gesteigert werden. Eine Erfäßbarkeit der Durchgangskurven und deren halbquantitativen Auswertung kann durch entsprechend kurzfristigen Kohlewechsel an den Beobachtungsstellen bei Einhaltung gleichlanger Expositionszeiten erreicht werden.

Der wesentlichste Vorteil der Aktivkohlemethode liegt vor allem darin, daß eine qualitative Klärung unterirdischer Abflußverhältnisse mit geringstem Personalaufwand möglich ist. Sie ist daher wie keine andere Methode zur Anwendung in verkehrsmäßig schlecht aufgeschlossenen und vor allem in hochalpinen Gebieten geeignet.

Literatur

- LALLEMAND, A. & H. PALOC: La Methode de Détection au Charbon actif pour les Opérations de Traçage a la Fluoresceine. Quelques Exemples d'Application. Bureau de Recherches Géologiques et Minières, DS. 64. A 47, Paris 1964.
- KÄSS, W.: Die unmittelbare Bestimmung von Uraninspuren bei Färbeversuchen. Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, Jg. 1963/64, Graz 1964.

Summary

The usability of activated charcoal for the detection of uranine in colouring experiments was tested. Special attention was paid to the respective degrees of uranine concentration caused by varying times of exposition of the activated charcoal particles in the water under observation, and to the feasibility of ascertaining the passage of a dye by means of activated charcoal particles. It was found that the curve of a dye-passage can be ascertained satisfactorily by exchanging the activated charcoal particles in appropriately brief succession. The uranine concentrations won from the activated charcoal vary with the times of exposition and are 100—200 times higher than those of the water under observation. The method applied is described in detail.

Résumé

La possibilité d'utiliser le charbon actif pour décèler l'uranine à la suite d'expériences de coloration fut examinée. On a étudié tout particulièrement jusqu'à quel point l'enrichissement en uranine était réalisé lorsque les particules de charbon actif étaient exposées dans l'eau à observer, pendant des périodes différentes. On a également examiné la possibilité de décèler par des particules de charbon actif le passage d'un traceur. Il se révéla que la courbe désignant le passage d'un traceur peut être constatée parfaitement pourvu que les particules de charbon actif soient changées à une cadence assez fréquente. Les gains de concentration d'uranine sur le charbon actif sont, selon la durée de l'exposition 100 à 200 fois plus élevées que celle de l'eau observée. La méthode utilisée sera expliquée au détail.

Diskussion

W. KÄSS: Die Tatsache, daß große Gebiete beobachtet werden müssen, verhindert nicht, unsere Untersuchungsmethode anzuwenden. Es sind mir sehr einfache Geräte bekannt, die automatisch in beliebigen Abständen Durchschnittsproben entnehmen, so daß man die Proben nur alle 24 Stunden einzusammeln braucht.

F. BAUER: Die Verwendung von automatischen Probenentnahmegeräten ermöglicht eine quantitative Bestimmung des Farbdurchganges trotz bedeutender Personaleinsparung. Mit der Aktivkohlemethode können (bei Einhaltung gewisser Bedingungen) höchstens halbquantitative Ergebnisse erzielt werden; sie gestattet aber die Klärung der Grundzüge der unterirdischen Entwässerung von Karstgebieten mit einfachsten Mitteln. Unter Umständen kann ein Mann allein einen Großversuch durchführen: er bestückt zuerst alle Beobachtungsstellen mit Kohlesäckchen, führt anschließend die Einspeisung durch und sammelt nach entsprechend langer Wartezeit (die sich über Wochen erstrecken kann) die Kohlesäckchen wieder ein. Auf Grund der Ergebnisse von derart mit geringstem Aufwand durchgeführten Versuchen können quantitativ auswertbare Großversuche viel leichter geplant werden. Ein weiterer Vorteil der Aktivkohle ist, daß die Beobachtungsstellen weder besonders gesichert noch bewacht werden müssen.