

Aktivierungsanalyse in der Hydrogeologie

Von K. BUCHTELA (Wien)

1. Einführung

Um Zusammenhänge zwischen Versickerungsstellen und Quellaustritten festzustellen, setzt man dem versickernden Wasser Markierungsstoffe zu. Dabei können hohe Verdünnungen des eingesetzten Materials eintreten. Zum Nachweis des Indikators in den Quellwässern sind daher empfindliche Analysenverfahren erforderlich. Eine der leistungsfähigsten Methoden ist die Aktivierungsanalyse. Sie findet auch in der Hydrogeologie in zunehmendem Maß Anwendung (1, 2, 3).

Das Prinzip dieser Methode sei kurz erläutert:

Viele chemische Elemente gehen bei der Bestrahlung mit Neutronen, Protonen, Heliumkernen und Deuteronen Kernreaktionen ein, wobei radioaktive Folgeprodukte entstehen. Diese Radioaktivität kann für eine quantitative und qualitative Analyse verwertet werden. Die dafür am häufigsten angewendete Kernreaktion ist der sogenannte (n, γ) -Prozeß, der Einfang eines Neutrons, der von der Aussendung einer γ -Strahlung begleitet wird. Dabei werden aus den Isotopen des zu analysierenden Elementes die um eine Massenzahl schwereren, in vielen Fällen radioaktiven Isotope gebildet, deren Strahlung gemessen wird. Als Neutronenquelle für dieses Verfahren dient im allgemeinen ein Atomreaktor.

Radioaktive Stoffe werden durch die Art, Halbwertszeit und Energie ihrer Strahlung identifiziert und durch die Intensität der Strahlung quantitativ bestimmt. Bei bekannten Versuchsbedingungen dieser „Neutronenaktivierungsanalyse“ können demnach Schlüsse auf Art und Menge der Ausgangsstoffe gezogen werden (4). Fig. 1 zeigt für eine Anzahl von chemischen Elementen die Nachweisgrenzen bei der Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse (5).

Bei hydrogeologischen Untersuchungen soll ein Indikator die chemischen, physikalischen und besonders die hygienischen Eigenschaften des untersuchten Wassers möglichst wenig ändern. Bei der Aktivie-

rungsanalyse können diese Forderungen weitgehend erfüllt werden: Die zugesetzten Mengen sind äußerst gering, ungiftig, nicht radioaktiv und sind außer mit der Aktivierungsanalyse mit keinem anderen Verfahren nachweisbar.

2. Die Adsorption von Markierungsstoffen in Gesteinsschichten

Bei der Untersuchung von unterirdischen Wasserwegen in nichtkarbonatischem Gestein, wie Granit, Gneis und kristallinem Schiefer, kommt es vielfach zu Reaktionen zwischen dem Gestein und dem Markierungsmittel. Filtration, physikalische und chemische Adsorption sowie Ionenaustausch spielen besonders bei Vorliegen von Verwitterungsprodukten der erwähnten Gesteine eine Rolle. Es kommt zu beträchtlichen Verlusten an Markierungsmaterial, oft ist ein eindeutiger Nachweis des Indikators am Quellaustritt nicht mehr möglich. Dies kann zu schweren Fehlschlüssen bei der Auswertung der Versuchsergebnisse führen. Auch bei manchen aktivierungsanalytisch nachweisbaren Markierungsmitteln treten diese Schwierigkeiten auf. Eingesetzte Metallkationen werden in austauschaktiven Bodenmaterialien nahezu völlig sorbiert (6). Um dies zu verhindern, müssen die Indikatoren in einer Form eingesetzt werden, welche eine Reaktionsmöglichkeit mit dem Gestein, insbesondere einen Kationenaustausch, weitgehend ausschließt (7). Der Einsatz von Anionen, wie Bromid und Jodid, ist nicht in allen Fällen möglich, da viele Quellwässer ein natürliches Vorkommen dieser Elemente aufweisen.

3. Der Einsatz von Komplexverbindungen als Tracer

Viele Metallkationen bilden mit Äthylendiaminotetraessigsäure (ÄdtE) Komplexe, die an Kationenaustauschern nicht mehr adsorbiert werden. Ist die Gleichgewichtskonstante dieser Komplexbildungsreaktion hoch, so wird das betrachtete Metallion in kationenaustauschaktiven Gesteinsschichten nicht zurückgehalten. In Tabelle 1 sind die Komplexbildungskonstanten für eine Reihe von Kationen zusammengestellt (8).

Wie man aus Fig. 1 und Tabelle 1 entnehmen kann, bietet sich der ÄdtE-Komplex des Indiums wegen der hohen Komplexbildungskonstante und der guten aktivierungsanalytischen Nachweisbarkeit des Metallions als Markierungsmittel an. Der Preis für 100 Gramm reines Indiummetall beträgt etwa öS 600.—.

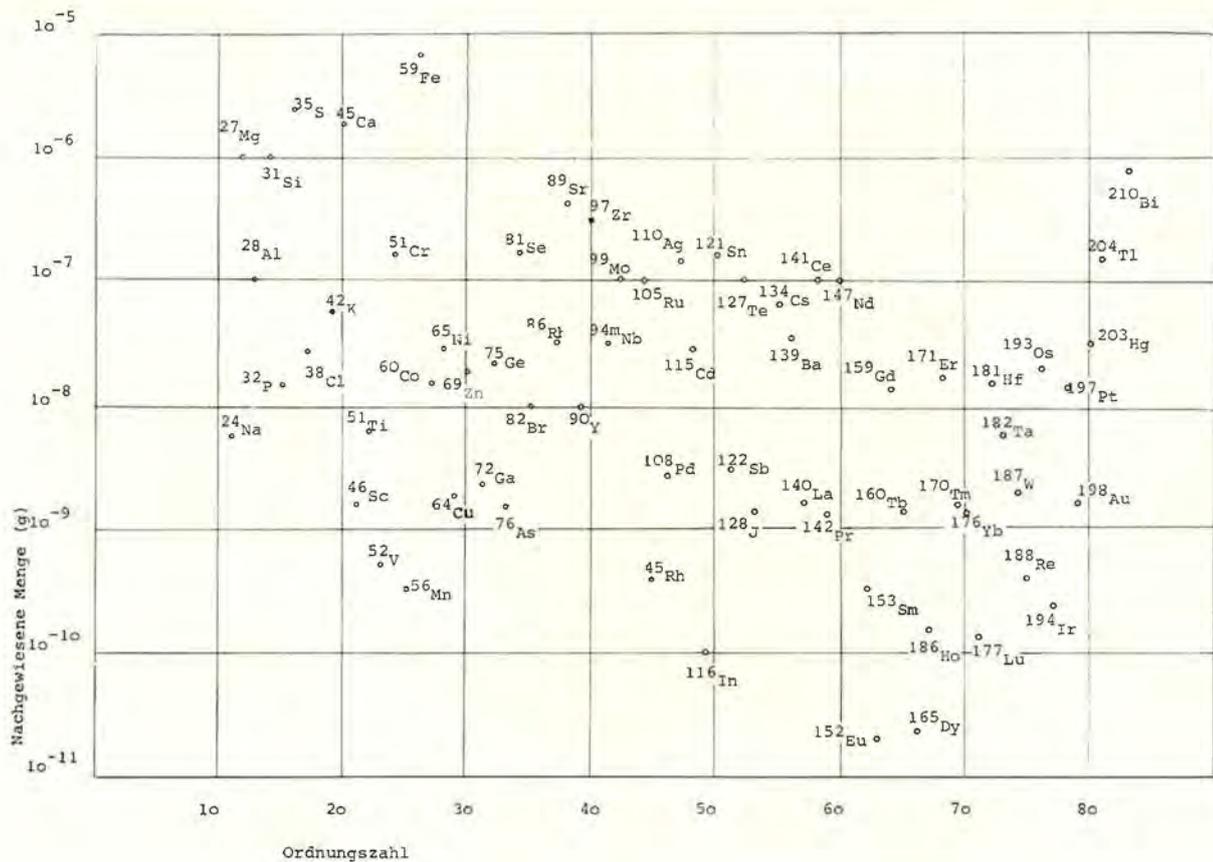


Fig. 1: Empfindlichkeit der Neutronenaktivierungsanalyse bei Entstehen der angegebenen Radionuklide durch (n, γ)-Reaktion während der Bestrahlung in einem Atomreaktor.

Tabelle 1: Die Komplexbildungskonstanten für einige Metallkationen mit Äthylendiaminotetraessigsäure.

	log K		log K
Vanadium (III)	25,9	Blei	18,0
Eisen (III)	25,1	Europium	17,3
Indium	24,9	Zink	16,5
Chrom (III)	24,0	Cadmium	16,4
Scandium	23,1	Kobalt	16,3
Quecksilber	21,8	Mangan	13,8
Gallium	20,3	Calcium	11,0
Kupfer	18,8	Magnesium	8,7
Nickel	18,6	Strontium	8,6
Dysprosium	18,3	Barium	7,8

C. DIMITROULAS, T. PAPADIMITROPOULOS und N. PAPAKIS (7) führten Laboratoriumsversuche mit Indiumkomplexen als Markierungsmittel durch. Die Autoren verwendeten Kolonnen, die mit Kationenaustauschern und verschiedenen Gesteinsproben gefüllt waren. Eine praktische Erprobung wurde jedoch von dieser Arbeitsgruppe nicht beschrieben. In der nachfolgenden Mitteilung (14) wird über die Erfahrung mit diesem Markierungsmittel in einem Bergsturzgelände im Gebiet von Badgastein berichtet. Da in diesem Versuchsgelände schon eine Reihe von anderen Indikatormaterialien geprüft worden sind (9), konnten Aussagen über den Wert des Indium-Tracers durch den Vergleich mit früheren Versuchsergebnissen erhalten werden.

3. 1. Die Herstellung des Indiumkomplexes

100 g (0,88 Mol) Indiummetall wurden in konzentrierter warmer Salzsäure gelöst. Die Lösung wurde eingeeengt, um den Überschuß an Salzsäure zu vertreiben. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt. 328 g (0,88 Mol) Natriumsalz der Äthylendiaminotetraessigsäure wurden zusammen mit 40 g (2 Mol) Natriumhydroxid in 2 Liter Wasser gelöst. Die beiden Lösungen werden erst unmittelbar vor der Einspeisung gemischt, um ein temperaturbedingtes Auskristallisieren des Indiumkomplexes aus der konzentrierten Lösung zu vermeiden. Die Einzelkomponenten sind auch bei relativ niedriger Temperatur gut wasserlöslich.

4. Die Aktivierungsanalyse der Wasserproben

Ein neutronenaktivierter Indikator kann oft durch sein charakteristisches Gammasppektrum qualitativ nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden. Daher ist für die Radioaktivitätsmessung die Aufnahme von Gammasppektrern vorteilhaft. Bei der Bestrahlung von Wasserproben im Reaktor wird aber nicht nur der darin enthaltene Markierungsstoff, also etwa das Indium, radioaktiv, sondern auch viele andere im Wasser gelöste Ionen. Ist die Radioaktivität des Tracers

sehr niedrig oder sind störende aktivierte Begleitsubstanzen vorhanden, so daß sein Gammaspektrum überdeckt wird, muß eine chemische Abtrennung vorgenommen werden. Dabei wird der radioaktivierte Indikator aus der bestrahlten Probe isoliert.

Die bei der chemischen Trennung auftretenden Verluste werden durch Isotopenverdünnung bestimmt. Bei diesem Verfahren wird unmittelbar nach der Bestrahlung eine bekannte Menge an inaktivem Indikator (sog. Träger) zugesetzt. Nach der Aufarbeitung wird dann die noch in der Meßprobe vorhandene Menge an inaktivem Träger durch ein herkömmliches analytisches Verfahren (Volumetrie, Kolorimetrie etc.) ermittelt.

4. 1. Die Bestimmung des Indiums

In Tabelle 2 sind die bei der Neutronenbestrahlung von Indium entstehenden Radioisotope und deren Strahlungseigenschaften angegeben (10, 11). Bei der hier beschriebenen aktivierungsanalytischen Bestimmung wurde die Radioaktivität des Indium-116m (Halbwertszeit 54 Minuten) gemessen. Die in der Tabelle angeführten kurzlebigen Radioisotope waren in der Zeit zwischen Bestrahlung und Messung bereits abgeklungen, das Indium-114m mit einer Halbwertszeit von 50 Tagen entsteht bei kurzzeitiger Aktivierung im Reaktor nur in geringerer Menge und wird bei der Messung nicht erfaßt.

4. 1. 1. Arbeitsvorschrift

Je 5 ml der Wasserproben und einige Vergleichsproben mit bekanntem Indiumgehalt wurden 1 Stunde im Reaktor bei einem Neutronenfluß von $1,7 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bestrahlt. Fig. 2 zeigt die γ -Spektren von reinem reaktorbestrahltem Quellwasser, welches bei den Beobachtungsstellen der Teststrecke entnommen wurde. Da diese Proben vor dem Markierungsversuch gezogen wurden, enthalten sie kein Indium. Die Radioaktivität ist auf die im Wasser gelösten Ionen, die bei der Bestrahlung im Reaktor aktiviert wurden, zurückzuführen. Für das Maximum bei 1,3 MeV ist u. a. das Natrium-24 verantwortlich. In Fig. 3 kann bereits eine Veränderung des Spektrums durch aktives Indium beobachtet werden. In Fig. 4 ist das Auftreten von Indium sehr deutlich erkennbar. Um auch geringste Mengen an Indium nachweisen zu können und so das erste Auftauchen des Tracers zeitlich möglichst genau zu bestimmen, wurde das Indium aus den bestrahlten Proben chemisch abgetrennt. Dazu wurden sofort nach der Entnahme aus dem Reaktor 5 ml einer Indiumträgerlösung (2 g Indium pro Liter) zugegeben. Das gesamte Indium wurde mit 2 ml Ammoniaklösung ausgefällt, der Niederschlag abzentrifugiert und zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Niederschlag in 1 ml Essigsäure gelöst und diese Lösung in Polyäthylenkapseln eingefüllt. Die Kapseln wurden im γ -Spektrometer gemessen. In diesen Meßproben sind keine

Tabelle 2: Die bei Bestrahlung von Indium mit thermischen Neutronen entstehenden Radioisotope (n, γ -Reaktion). Die Aktivitätsberechnungen wurden für den im Reaktor des Atominstututs der Österreichischen Hochschulen vorliegenden Neutronenfluß von $1,7 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ durchgeführt.

Stabile Isotope	Isotope nach Neutronenaktivierung	Halbwertszeit	Therm. Aktivierungsquerschnitt (10^{-24} cm^2)	Sättigungsaktivität in Ci/g	Energie der β -Strahlung (MeV)	Energie der γ -Strahlung (MeV)
^{113}In	$^{114\text{m}_2}\text{In}$	2,5 sec	?	?		0,15
	$^{114\text{m}_1}\text{In}$	50 d	56	0,6		0,56, 0,72
	^{114}In	72 sec	2	0,02	1,98 (0,68)	(1,3)
^{115}In	$^{116\text{m}_1}\text{In}$	54 min	155	36	0,3, 0,6 0,8, 1,0	0,41, 0,81, 1,08, 1,27
	^{116}In	13 sec	50	11	3,3	0,15
	$^{116\text{m}_2}\text{In}$	2,5 sec	?	?		

störenden Verunreinigungen mehr enthalten. Fig. 5 zeigt die Spektren gereinigter Meßproben. Auch bei der Messung der Halbwertszeiten konnte keine störende Beimengung mehr festgestellt werden. Eine quantitative Bestimmung konnte durch das Ausmessen des Maximums bei 0,406 MeV und Vergleich mit Indiumproben bekannten Gehalts erreicht werden. Für diese Bestimmungen wurde mit einem Einkanal- γ -Spektrometer im Bereich von 0,35 bis 0,45 MeV gemessen.

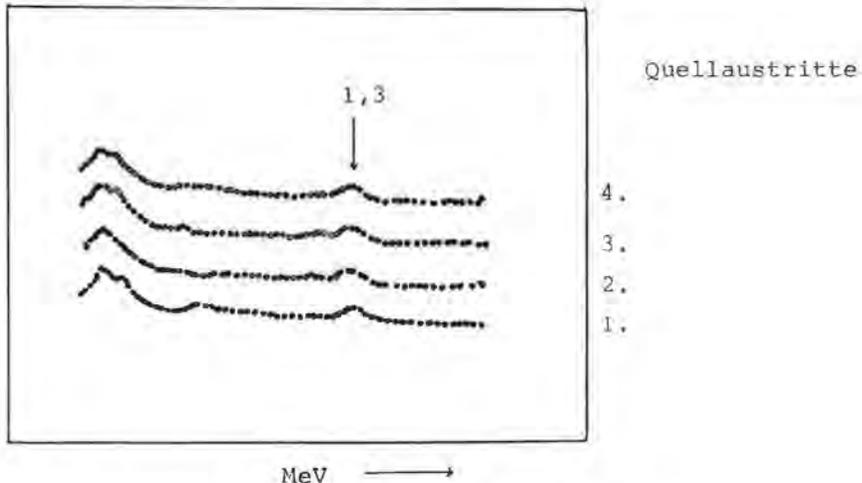


Fig. 2: Gammaspektren reiner aktivierter Quellwässer.

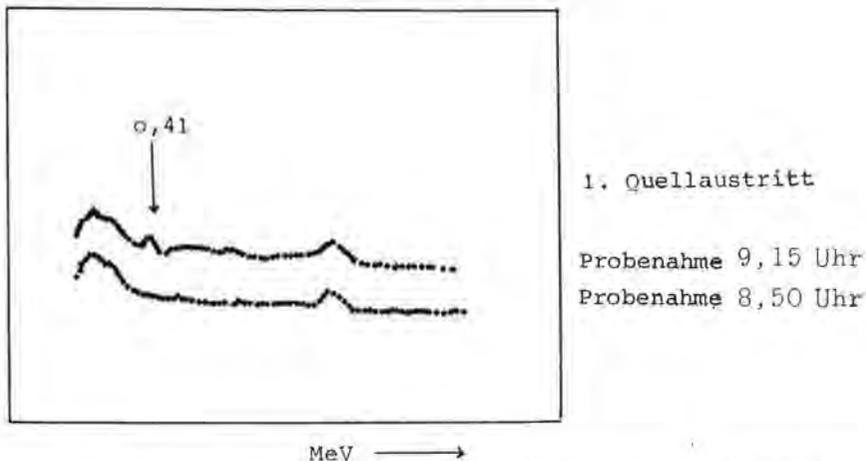


Fig. 3: Gammaspektren von aktivierten Quellwässern: Probenahme 8.50 Uhr zeigt reines Quellwasser, Probenahme 9.15 Uhr zeigt die ersten Spuren von Indium.

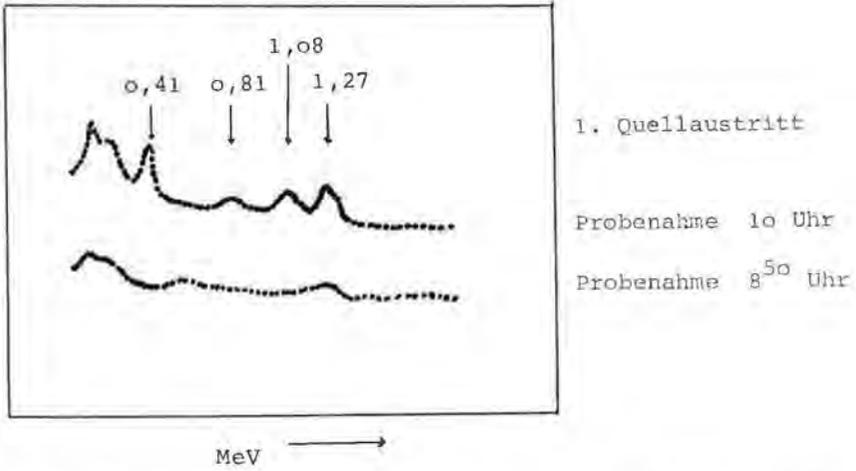


Fig. 4: Gammaspektren von aktivierten Quellwässern: Probenahme 8.50 Uhr zeigt reines Quellwasser, in der Probe von 10 Uhr kann Indium deutlich nachgewiesen werden.

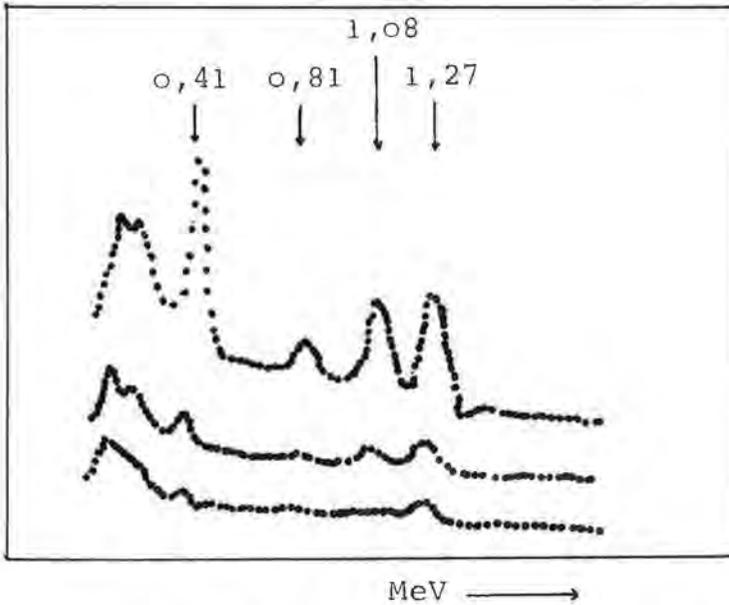


Fig. 5: Gammaspektren von gereinigtem, aus Quellwasser isoliertem radioaktivem Indium.

Eine weitere Reinigung des Indiums kann durch Fällung aus der schwach gepufferten essigsäuren Lösung als Oxychinolat erfolgen (12). Diese Reinigung war aber bei der vorliegenden Versuchsreihe in keinem Fall notwendig.

Die Verluste an Indium bei der Fällung und beim Waschen des Niederschlages werden durch komplexometrische Titration des Indiumträgers ermittelt (13).

Alle Meßwerte wurden entsprechend der Halbwertszeit des Indiums korrigiert und auf die Aktivitätsrate unmittelbar nach einer einstündigen Bestrahlung im Reaktor umgerechnet. Der durchschnittliche Zeitbedarf für die Aufarbeitung und Messung von 10 Proben betrug 45 Minuten.

Aus den in Fig. 1 der nachfolgenden Versuchsbeschreibung (14) dargestellten Durchgangskurven kann man entnehmen, daß die Maximalkonzentration von Indium im Quellwasser nach Zufuhr von 100 g 340 $\mu\text{g/l}$ beträgt. Für einen eindeutigen Nachweis von Indium nach dem oben beschriebenen Verfahren genügt eine Konzentration von 0,1 $\mu\text{g/l}$. Die zur Einspeisung verwendete Indiummenge war also reichlich bemessen. Bei einer sorgfältigen Reinigung des isolierten Indiumtracers und bei längerer Meßzeit der aktiven Präparate kann die Empfindlichkeit noch weiter gesteigert werden.

Zusammenfassung

Die Aktivierungsanalyse ermöglicht einen empfindlichen Nachweis spezieller hydrogeologischer Tracer. Ein durch Kationenaustausch bedingter Verlust von Tracer im Bodenmaterial muß vermieden werden. Man verwendet daher Anionen oder neutrale bzw. anionische Komplexe. In vorliegender Arbeit wird die Anwendung eines Äthylendiaminotetraessigsäurekomplexes von Indium beschrieben. Für die Aufarbeitung von Wasserproben werden Arbeitsvorschriften gebracht. Es können 10^{-7} Gramm pro Liter noch gut nachgewiesen werden.

Literatur

- (1) CAPPADONA, C.: Modern Trends in Activation Analysis. Proc. of the 1968 Int. Conf. Nat. Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland, Vol. I, 72.
- (2) BUCHTELA, K., J. MAIRHOFER, V. MAURIN, T. PAPADIMITROPOULOS & J. ZÖTL: Vergleichende Untersuchungen an neueren Methoden zur Verfolgung unterirdischer Wässer. Die Wasserwirtschaft, 54, Stuttgart 1964.
- (3) BUCHTELA, K.: Aktivierungsanalytischer Nachweis von Markierungsstoffen zur Verfolgung unterirdischer Gewässer. Steir. Beitr. z. Hydr., 1966/67, Graz 1967.
- (4) SCHULZE, W.: Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel. Die chemische Analyse, Bd. 50, F. Enke Verlag, Stuttgart 1962.
- (5) LINTNER, R.: Kern- und Radiochemie. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961.

- (5a) MEINKE, W. W.: Activation Analysis Using Fast Radiochemical Separations and Portable Neutron Generators. Proc. of the Conf. on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry. IAEA, Copenhagen 1960.
- (6) HALEVY, E. & A. NIR: Use of Radioisotopes in Studies of Groundwater Flow. Proc. 2nd U. N. Int. Conf. on the Peaceful Uses of At. En., 20, 1958.
- (7) DIMITOULAS, C., T. PAPADIMITROPOULOS & N. PAPAKIS: The Loss of Tracers in Various Geological Formations. Congres Geologique International, Belgrad 1963.
- (8) SILLEN, L. G. & A. E. MARTELL: Stability Constants of Metal Ion Complexes. The Chemical Society, Burlington House, London 1964.
- (9) JOB, C., G. MUTSCHLECHNER & J. ZÖTL: Vergleichende Markierungsversuche an Hangwässern in einem Bergsturzgelände. Steir. Beitr. z. Hydr., 21, Graz 1969.
- (10) BAUMGÄRTNER, F.: Tabelle zur Neutronenaktivierung. Verlag K. Thiemig KG, München 1967.
- (11) Nuclear Data Sheets. National Academy of Sciences, Nat. Res. Council, Washington, USA.
- (12) PRODINGER, W.: Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Verlag F. Enke, Stuttgart 1957.
- (13) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex. E. Merck AG, Darmstadt.
- (14) BUCHTELA, K. & C. JOB: Vergleichende Markierungsversuche mit Indium-Ädte und Kaliumchlorid in einem Bergsturzgelände. Steir. Beitr. z. Hydr., 22, Graz 1970.

Summary

By means of activation analysis very small amounts of hydrogeological tracers can be detected. To avoid loss of tracer due to ion exchange in the ground anions or complex ions are used. The application of the ethylenediaminetetraacetic acid complex of Indium is described. Examples are given for the processing of water samples. 10^{-7} g/l can be detected.

Anschrift des Verfassers:

Dr. K. BUCHTELA, Atominstitut der Österr. Hochschulen,
Schüttelstraße 115, A-1020 Wien