

Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von Strontium-90 in Fisch mittels Proportionalzählrohr

G-Sr-90-FISCH-01

Bearbeiter:

M.-O. Aust

B. Klug

G. Kanisch

Leitstelle für Fisch und Fischereierzeugnisse, Krustentiere,
Schalentiere, Meereswasserpflanzen

Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von Strontium-90 in Fisch mittels Proportionalzählrohr

1 Anwendungsbereich

Das beschriebene Verfahren wird für Fischfleisch- und Gesamtfischproben, die nach dem IMIS-Routinemessprogramm [1] gemäß Strahlenschutzgesetz (StrlSchG) [2] auf ihren Gehalt an Strontium-90 (Sr-90) untersucht werden sollen, eingesetzt. Ebenso kann es zur Überwachung der spezifischen Sr-90-Aktivität im Fischfleisch nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) im bestimmungsgemäßen Betrieb [3] verwendet werden. Das Verfahren darf nur angewendet werden, wenn sichergestellt ist, dass in der Probe spätestens zum Zeitpunkt der radiochemischen Strontiumabtrennung ein radioaktives Gleichgewicht zwischen Sr-90 und dessen Tochter Yttrium-90 (Y-90) vorliegt.

2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme von Fisch wird auf das Verfahren G- γ -SPEKT-FISCH-01 verwiesen.

Die Probenmenge richtet sich danach, ob Fischfleisch oder Gesamtfisch zu untersuchen ist, weil Strontium hauptsächlich in Gräten und Haut von Fischen angereichert wird. Daher ist in Proben, die Anteile von Haut oder Gräten enthalten, mit Sr-90-Gehalten zu rechnen, die mindestens um eine Größenordnung größer als im Fischfleisch sind. Für eine Sr-90-Analyse von Fischfleisch muss daher eine Probe mit einer Filet-Ausgangsmasse von mindestens 2 kg Frischmasse zur Verfügung stehen, während für Untersuchungen von Gesamtfisch bereits eine Probe von 1 kg Frischmasse ausreicht.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Die Fischesche wird nach Zugabe von Strontium-, Barium-, Cäsium- und Yttriumträgerlösungen mit Salzsäure ausgelaugt, das nachgewachsene Y-90 mit Bis-(2-ethylhexyl)-hydrogenphosphat (HDEHP, $0,45 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in n-Heptan extrahiert und anschließend mit Salzsäure und Trioctylmethylammoniumchlorid in Toluol rückextrahiert. Nach einer Oxalatfällung wird ein Messpräparat erhalten, dessen Y-90-Aktivität mit einem Low-level-Beta-Antikoinzidenzmessplatzes gemessen wird. Die chemische Ausbeute des Yttriums wird mittels komplexometrischer Titration bestimmt.

3.2 Probenvorbereitung

Die aus dem Verfahren G- γ -SPEKT-FISCH-01 erhaltene Fischasche wird für die nachfolgende radiochemische Trennung eingesetzt. Dazu müssen Reste stabiler Kohlenstoffverbindungen wie Kollagene durch eine Nachveraschung über acht Tage mit einer Endtemperatur von 600 °C entfernt werden. Anschließend soll die Asche nahezu weiß sein. Sie wird vorzugsweise in einem Exsikkator aufbewahrt, da Fischasche sehr hygroskopisch sein kann.

3.3 Radiochemische Trennung

Der nachfolgend beschriebene Trennungsgang ist für Aschemassen zwischen 50 g (Gesamtfisch) und 100 g (Fischfleisch) ausgelegt.

3.3.1 Die Fischasche wird bei 110 °C eine Stunde getrocknet und zur Abkühlung in einen Exsikkator gestellt.

3.3.2 Die Asche wird in ein 1000-ml-Becherglas (hohe Form) eingewogen, die genaue Einwaage notiert.

3.3.3 Die Asche wird mit destilliertem Wasser solange angefeuchtet, bis die Probe nicht mehr nachdunkelt.

3.3.4 Anschließend werden 5,0 ml Yttrium-Trägerlösung ($10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Y}^{3+}$), 1,5 ml Strontium-Trägerlösung ($40 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$), 2,5 ml Barium-Trägerlösung ($20 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Ba}^{2+}$) und 2,0 ml Cäsium-Trägerlösung ($30 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Cs}^+$) zugegeben.

Anmerkung:

Strontium, Cäsium und Barium dienen als Rückhalteträger, Yttrium zusätzlich zur Ausbeutebestimmung.

3.3.5 In das Becherglas wird pro Gramm eingewogener Asche 1 ml Salzsäure ($12,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben. Die Aufschlämmung wird zum Sieden erhitzt und für eine Dauer von 30 Minuten in der Siedehitze belassen.

3.3.6 Das Gemisch wird anschließend im Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.3.7 Das Gemisch wird mit Salzsäure (6 mol l^{-1} ; 1 ml pro Gramm eingewogener Asche) in ein ausreichend großes Zentrifugenglas überführt und für 30 Minuten bei 21 °C mit $2560\times g$ zentrifugiert. Die überstehende, klare Lösung wird in ein 1000-ml-Becherglas überführt.

3.3.8 Der Rückstand im Zentrifugenglas wird noch zweimal entsprechend Schritt 3.3.7 behandelt. Die jeweiligen klaren Überstände werden im 1000-ml-Becherglas vereinigt.

3.3.9 Die im 1000-ml-Becherglas vereinigten Lösungen werden mit Natronlauge ($10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf einen pH-Wert von 1 bis 1,5 eingestellt.

3.3.10 Die Lösung wird stehen gelassen, bis sie Raumtemperatur erreicht hat. Danach darf eine leichte Trübung auftreten, aber kein sichtbarer Feststoff ausfallen.

Anmerkung:

- Zu diesem Zeitpunkt darf die radiochemische Trennung ohne negative Auswirkungen auf das Analysergebnis unterbrochen werden.
- Falls Salzkristalle oder Niederschlag sichtbar sind, ist der pH-Wert der Lösung zu hoch. Es ist dann mit Salzsäure ($6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) auf den geforderten pH-Wert einzustellen, damit sich die Rückstände, ggf. unter Rühren, wieder lösen.

3.3.11 Die abgekühlte Lösung wird in einen ausreichend großen Scheidetrichter (üblicherweise 1000 ml) überführt.

3.3.12 100 ml Bis-(2-ethylhexyl)-hydrogenphosphat (HDEHP, $0,45 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in n-Heptan werden in den Scheidetrichter gegeben.

3.3.13 Es werden Datum und Zeitpunkt der Y-90-Abtrennung unmittelbar vor Beginn von Schritt 3.3.14 dokumentiert.

3.3.14 Die Lösung wird im Scheidetrichter für zehn Minuten auf einem Horizontalschüttler mit einer Schüttelfrequenz von 200 min^{-1} geschüttelt.

3.3.15 Nach Entnahme des Scheidetrichters aus dem Horizontalschüttler wird mindestens zehn Minuten gewartet, bis sich wässrige und organische Phase eindeutig getrennt haben.

3.3.16 Anschließend wird die wässrige (untere) Phase in ein 1000-ml-Becherglas überführt und die organische Phase in ein 250-ml-Becherglas abgelassen.

3.3.17 Die Schritte 3.3.12 und 3.3.14 bis 3.3.16 werden mit der wässrigen Phase einmal wiederholt. Die organischen Phasen werden im 1000-ml-Schütteltrichter vereinigt. Die wässrige Phase wird im 1000-ml-Becherglas aufbewahrt.

Anmerkung:

Die wässrige Lösung wird solange als Rückstellprobe aufbewahrt, bis ein plausibles Ergebnis der Aktivitätsbestimmung vorliegt. Gegebenenfalls kann die Analyse nach erneuter Zugabe von 5,0 ml Yttrium-Trägerlösung in die Rückstellprobe ab Schritt 3.3.11 wiederholt werden.

3.3.18 Die organische Phase wird in dem 1000-ml-Scheidetrichter fünfmal mit je 100 ml Salzsäure ($1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) für je zwei Minuten mit dem Horizontalschüttler bei einer Schüttelfrequenz von 200 min^{-1} geschüttelt. Nach der Phasentrennung wird die wässrige (untere) Phase abgelassen und verworfen.

Anmerkung:

Zu diesem Zeitpunkt wird ein Präparateträger zusammen mit einem Filterpapier nach Abschnitt 8.3 vorbereitet.

3.3.19 Zur organischen Phase werden 50 ml Salzsäure ($9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben, um das Yttrium zu extrahieren. Die Lösung im Scheidetrichter wird zwei Minuten mit dem Horizontalschüttler bei einer Schüttelfrequenz von 200 min^{-1} geschüttelt.

3.3.20 Nach Entnahme des Scheidetrichters aus dem Horizontalschüttler und einer anschließenden Wartezeit von mindestens zwei Minuten wird die untere salzsaure Phase in einen 500-ml-Scheidetrichter überführt.

3.3.21 Die Schritte 3.3.19 und 3.3.20 sind viermal zu wiederholen, wobei die salzsauren Phasen in demselben Scheidetrichter gesammelt werden.

3.3.22 Die salzsaure Lösung im Scheidetrichter wird mit 200 ml Trioctylmethylammoniumchlorid (ADOGEN[®] 464, 0,65 mol·l⁻¹) in Toluol versetzt und zehn Minuten lang mit dem Horizontalschüttler bei einer Schüttelfrequenz von 200 min⁻¹ geschüttelt.

3.3.23 Nach Entnahme des Scheidetrichters aus dem Horizontalschüttler und einer mindestens zehnminütigen Wartezeit sollte die Phasentrennung abgeschlossen, und die wässrige Phase klar und farblos sein.

Anmerkung:

Ist dies nicht der Fall, wird die Lösung maximal fünfmal kurz von Hand aufgeschüttelt und die Phasentrennung erneut abgewartet.

3.3.24 Die untere wässrige Phase wird in ein 1000-ml-Becherglas, in das bereits 200 ml destilliertes Wasser vorgelegt wurde, abgelassen. Die organische Phase wird in einem Abfallgefäß für halogenhaltige Lösungsmittel gesammelt.

Anmerkung:

Um Ablagerungen von HDEHP und ADOGEN[®] 464 und damit eine Kontamination der Glasgefäße zu vermeiden, werden die betroffenen Glaswaren zuerst mit Ethanol ausgeschwenkt. Anschließend werden sie mit Leitungswasser gespült, mit einem Gemisch aus handelsüblichem Spülmittel und Wasser vollständig gefüllt und über Nacht stehen gelassen. Die Glasgeräte werden im Folgenden entleert, erneut mit Leitungswasser gespült und mit den restlichen Glasgeräten in Reinigungslösung (siehe Abschnitt 8.1 dekontaminiert).

3.3.25 Es werden unter Rühren langsam 400 ml Ammoniaklösung (13,4 mol·l⁻¹) zugegeben. Der pH-Wert der Lösung liegt anschließend im Bereich 8,5 bis 9,5. Dabei bildet sich eine Trübung durch kolloidal ausfallendes Yttriumhydroxid.

3.3.26 Die Lösung wird im Wasserbad bis zum Sieden erhitzt und anschließend im Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.3.27 Nach dem Abkühlen der Lösung und dem Absetzen des Niederschlags wird die überstehende Lösung bis auf etwa 200 ml dekantiert oder beispielsweise mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt.

Anmerkung:

Dieser Schritt erfordert höchste Sorgfalt, um Ausbeuteverluste zu vermeiden.

3.3.28 Die verbliebene Lösung mit dem Niederschlag wird quantitativ in ein 250-ml-Zentrifugenglas überführt.

3.3.29 Nach dem Zentrifugieren für 30 Minuten bei 21 °C mit 2560×g wird die überstehende Lösung verworfen.

3.3.30 Der Niederschlag wird mit wenigen Tropfen Salpetersäure (7,2 mol·l⁻¹) vollständig gelöst. Die Lösung im Zentrifugenglas wird im Wasserbad bis zum Sieden erhitzt. Das Wasserbad wird anschließend sofort ausgeschaltet und Eis in das Wasserbad gegeben.

Anmerkung:

Ein 250-ml-Becherglas mit etwa 35 ml Wasser auf einer Heizplatte hat sich als Wasserbad bewährt.

3.3.31 Anschließend werden 20 ml destilliertes Wasser und 3 ml gesättigte Oxalsäure-Lösung zugegeben, so dass das Yttrium als Oxalat ausfällt.

3.3.32 Zur Prüfung der Fällung auf Vollständigkeit wird Ammoniaklösung ($13,4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) tropfenweise zugesetzt, bis ein pH-Wert zwischen 1,0 und 1,5 erreicht ist.

Anmerkung:

Ist an der Eintropfstelle keine Trübung mehr zu erkennen, liegt eine vollständige Fällung von Yttriumoxalat vor.

3.3.33 Nach dem Abkühlen und Absetzen des Niederschlags wird dieser mittels einer Hahnschen Nutsche auf ein geeignetes, zuvor gewogenes Filterpapier (Abschnitt 8.3) überführt. Im Zentrifugenglas verbliebener bzw. an der Hahnschen Nutsche anhaftender Niederschlag wird mit möglichst wenig ammoniakalischem Wasser auf den Filter übergespült. Der Niederschlag auf dem Filterpapier wird mit wenig Ethanol nachgewaschen.

3.4 Herstellung des Messpräparats

3.4.1 Die Hahnsche Nutsche wird geöffnet und an den Glasteilen anhaftende Rückstände von Yttriumoxalat werden mit dem Spatel entfernt und dem Niederschlag auf dem Filter hinzugefügt.

3.4.2 Der Filter mit dem Niederschlag wird für 30 Minuten bei $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

3.4.3 Nach Abkühlen auf Raumtemperatur im Exsikkator wird der Filter mit dem Niederschlag gewogen.

3.4.4 Der nach Abschnitt 8.3 vorbereitete Präparateträger wird aus dem Exsikkator entnommen.

3.4.5 Anschließend wird der beaufschlagte Filter auf die Kunststoffscheibe gelegt und mit Mylar[®]-Folie abgedeckt. Dies wird mit einem Fixierring vorsichtig fixiert, wobei dieser jedoch nicht vollständig bis zur Unterkante der Kunststoffscheibe heruntergeschoben werden darf.

3.4.6 Um eine gleichmäßige und dünne Belegung des Filters mit dem Yttriumoxalat-Niederschlag zu erzielen, wird Letzterer durch leicht kreisende Bewegungen mit einem Stempel, beispielsweise einem Polytetrafluorethylenküken mit geeignetem Durchmesser, gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt.

3.4.7 Die Mylar[®]-Folie wird anschließend faltenfrei glattgezogen und der Fixierring bis zur Unterkante der Kunststoffscheibe geschoben. Die über die Unterkante von Fixierring und Kunststoffscheibe herausstehende Mylar[®]-Folie wird abgeschnitten und vorhandene Oberflächenladungen per Ionengebläse ausgeglichen.

3.4.8 Das so hergestellte Messpräparat wird unverzüglich gemessen, um ein zu starkes Abklingen der Y-90-Aktivität zu vermeiden.

3.5 Bestimmung der chemischen Ausbeute des Yttriums

Erst nach Messung der Aktivität wird die chemische Ausbeute des Yttriums komplexometrisch ermittelt. Das Messpräparat wird dabei zerstört.

3.5.1 Der Yttriumoxalat-Niederschlag samt Mylar®-Folie und Filterpapier werden in einen 300-ml-Erlenmeyerkolben gegeben und mit 10 ml Titriplex-III-Lösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 20 ml Boratpuffer ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in der Wärme in Lösung gebracht.

3.5.2 Es wird eine Spatelspitze Indikatormischung zugegeben.

3.5.3 Anschließend wird mit Zinksulfatlösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) bis zum Umschlagpunkt von blau nach violett titriert.

3.5.4 Zum Vergleich werden 5 ml Yttriumträgerlösung ($10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Y}^{3+}$) in einem 300-ml-Erlenmeyerkolben vorgelegt, mit 10 ml Titriplex-III-Lösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) und 20 ml Boratpuffer ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) sowie einer Spatelspitze Indikator versetzt und mit Zinksulfatlösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) wiederum bis zum Umschlagpunkt von blau nach violett titriert.

3.5.5 Die chemische Ausbeute des Yttriums η_Y wird aus dem Verbrauch an Titriplex-III-Lösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) in der Lösung mit bekannter Yttriumkonzentration (Schritt 3.5.4) und dem Verbrauch in der Lösung mit unbekanntem Yttriumgehalt (Schritt 3.5.3) nach Gleichung (1) berechnet.

$$\eta_Y = \frac{V_{\text{EDTA},1} - V_{\text{Zn,Pr}}}{V_{\text{EDTA},2} - V_{\text{Zn,Tr}}} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$V_{\text{EDTA},k}$ Volumen der zugegebenen Titriplex-III-Lösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), 10 ml;

$V_{\text{Zn,Pr}}$ Verbrauch an Zinksulfatlösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) für die Lösung mit unbekannter Yttriumkonzentration, in ml;

$V_{\text{Zn,Tr}}$ Verbrauch an Zinksulfatlösung ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) für die Lösung mit bekannter Yttriumkonzentration, in ml.

Das Quadrat der relativen Unsicherheit der Yttriumausbeute wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$u_{\text{rel}}^2(\eta_Y) = \frac{u^2(V_{\text{EDTA},1}) + u^2(V_{\text{Zn,Pr}})}{(V_{\text{EDTA},1} - V_{\text{Zn,Tr}})^2} + \frac{u^2(V_{\text{EDTA},2}) + u^2(V_{\text{Zn,Pr}})}{(V_{\text{EDTA},2} - V_{\text{Zn,Tr}})^2} \quad (2)$$

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Mit einem Proportionalzählrohr werden die Impulse aller beta- und gammastrahlenden Radionuklide in einem Messpräparat in einer integralen Zählrate erfasst. Um diese Zählrate für die Aktivitätsbestimmung direkt verwenden zu können, müsste im Messpräparat das zu bestimmende Radionuklid ohne Verunreinigungen vorliegen. In realen Messpräparaten von Fischproben treten häufig Verunreinigungen mit beta- und gammastrahlenden Radionukliden auf, die bei der Aktivitätsbestimmung von Sr-90 berücksichtigt werden müssen (siehe Abschnitt 4.4). Im vorliegenden Fall wird dazu eine Abklingkurve, die an die zu verschiedenen Messzeitpunkten erhaltenen Nettozählraten des Y-90-Messpräparats angepasst wurde, verwendet.

4.2 Kalibrierung

Zur Kalibrierung des Low-level-Beta-Antikoinzidenzmessplatzes für Oxalatniederschläge wird ein Y-90-Messpräparat hergestellt. Dafür wird Y-90 aus einer Lösung mit genau bekannter Sr-90-Aktivität, die sich zusätzlich im radioaktiven Gleichgewicht befindet und mit den Trägern entsprechend Schritt 3.3.4 versetzt wurde, mittels Hydroxidfällung nach Schritt 3.3.25 abgetrennt. Das erhaltene Yttriumhydroxid wird anschließend entsprechend der Schritte 3.3.27 bis 3.3.30 gereinigt und Y-90 als Oxalat gefällt. Das Kalibrierpräparat wird wie in den Schritten 3.3.33 bis 3.4.8 beschrieben hergestellt und gemessen. Für jedes Kalibrierpräparat ist die chemische Ausbeute entsprechend Abschnitt 3.5 zu ermitteln.

Das Nachweisvermögen wird nach Gleichung (3) berechnet:

$$\varepsilon_{Y-90} = \frac{R_{n,Y-90}}{A_{Y-90}} \cdot e^{\lambda_{Y-90} \cdot t_1} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_m})}{\lambda_{Y-90} \cdot t_m} \quad (3)$$

Dabei bedeuten:

ε_{Y-90} Nachweisvermögen für Y-90, in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;

A_{Y-90} Aktivität von Y-90, in Bq;

$R_{n,Y-90}$ Nettozählrate von Y-90, in s^{-1} ;

t_{Y-90} Halbwertszeit von Y-90, in s;

t_m Messdauer, in s;

t_1 Zeitdifferenz zwischen Sr-/Y-Trennung und Beginn der Messung, in s;

λ_{Y-90} Zerfallskonstante von Y-90, in s^{-1}

$$\text{mit } \lambda_{Y-90} = \frac{\ln 2}{t_{Y-90}} \cdot$$

Über die vor und nach der Belegung ermittelten Massen wird die Massenbelegung nach Gleichung (4) berechnet, um die Selbstabsorptionseffekte im Messpräparat berücksichtigen zu können:

$$\rho_F = \frac{m_{bF} - m_{lF}}{F} \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

ρ_F Massenbelegung, in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$;

m_{bF} Masse des belegten Filters, in g;

m_{lF} Masse des leeren Filters, in g;

F effektive Oberfläche des Messpräparats berechnet aus dem Innendurchmesser des Fixierrings, in cm^2 .

Eine Korrektur der Selbstabsorption kann entfallen, wenn die Massenbelegungen der Kalibrierpräparate denen der Messpräparate entsprechen. Andernfalls muss eine Kalibrierkurve für die Selbstabsorption aufgenommen werden.

Das Quadrat der relativen Unsicherheit der Nachweisvermögen wird nach Gleichung (5) berechnet, wobei die Unsicherheiten der Zerfallskorrekturen vernachlässigt werden können:

$$u_{\text{rel}}^2(\varepsilon_{Y-90}) = u_{\text{rel}}^2(R_{n,Y-90}) + u_{\text{rel}}^2(A_{Y-90}) \quad (5)$$

Zur Verringerung zufälliger Unsicherheitsbeiträge aus der Ermittlung der chemischen Ausbeute, der Präparation des Messpräparats etc. sollten mehrere verschiedene Präparate zur Kalibrierung verwendet werden.

Zur Langzeitkontrolle der Nachweiswahrscheinlichkeit des Detektors wird ein Beta-Teilchen emittierendes Referenzpräparat verwendet.

4.3 Nulleffekt

Der hier betrachtete Nulleffekt entspricht der Blindwertzählrate R_{BL} , die sowohl Verunreinigungen aus der Analyse als auch den gerätespezifischen Nulleffekt beinhaltet. Die Nulleffektzählrate wird aus einer größeren Anzahl von Messungen verschiedener inaktiver Yttriumoxalat-Niederschläge ermittelt.

4.4 Messung

Die Messung der Y-90-Aktivität im Messpräparat erfolgt mit einem Low-level-Beta-Antikoinzidenzmessplatz, dessen Zentraldetektor in Antikoinzidenz mit einem Schirmdetektor betrieben wird. Das Detektorsystem sollte zur weiteren Verringerung des Nulleffektes

zusätzlich allseitig von mindestens 10 cm Blei umgeben sein, um Nulleffektzählraten von etwa $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ erreichen zu können.

Zur Aufnahme der Abklingkurve von Y-90 wird das Messpräparat mehrmals mit einer Einzelmessdauer von je zwei Stunden gemessen. Dabei können signifikante Zählraten-erhöhungen durch andere, mitextrahierte Radionuklide auftreten:

- Actinium-228 (Ac-228): Diese Störung tritt insbesondere bei den direkt im Anschluss an die Fertigstellung des Messpräparates durchgeführten ersten Messungen auf.
- Radonzerfallsprodukte: Diese können beim Abfiltrieren durch eine Hahn'sche Nutsche aus der Umgebungsluft im Messpräparat akkumuliert werden (vgl. Schritt 3.3.27 in Abschnitt 3.3) und stören die ersten durchgeführten Messungen.
- Radionuklide mit Halbwertszeiten deutlich über einer Stunde wie Cer-144 mit einer Halbwertszeit von 285 Tagen und Cer-141 mit einer Halbwertszeit von 32,5 Tagen: Diese Radionuklide erhöhen die Aktivitäten der gemessenen Zählraten während der Gesamtmessung. Dieser Fremdbeitrag zur Zählrate wird nur dann sicher erkannt, wenn die Abklingkurve über einen Zeitraum von mindestens drei Tagen aufgenommen wird.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Ergebnisgröße

Die zeitabhängig gemessenen Nettozählraten, $R_n(t_i)$, werden nach Gleichung (6) berechnet:

$$R_n(t_i) = R_b(t_i) - R_{BL} \quad (6)$$

Dabei bedeuten:

$R_b(t_i)$ Bruttozählrate zum Zeitpunkt t_i in s^{-1} ;

R_{BL} Blindwertzählrate in s^{-1} .

Wie in Abschnitt 4.4 erläutert, können Störnuklide im Messpräparat vorhanden sein. In diesem Fall setzen sich die Bruttozählraten der k Einzelmessungen aus den Beiträgen des Y-90, der Störnuklide und des Nulleffekts zusammen. Die zeitabhängige Nettozählrate $R_n(t_i)$ wird entsprechend Gleichung (7) berechnet.

$$R_n(t_i) \approx R_{n,Y-90}(t_i = 0) \cdot \left[e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_i} \cdot \frac{(1 - e^{-\lambda_{Y-90} \cdot t_{m,i}})}{\lambda_{Y-90} \cdot t_{m,i}} \right] + \sum_{j=1}^m R_{n,St,j}(t_i = 0) \cdot e^{-\lambda_{St,j} \cdot t_i} \quad (7)$$

Dabei bedeuten:

$R_{n,Y-90}(t_i = 0)$	Nettozählrate von Y-90 zum Zeitpunkt der Sr-/Y-Trennung, in s^{-1} ;
$R_{n,St,j}(t_i = 0)$	Nettozählrate des Störnuklids ($j = 1, \dots, m$) zum Zeitpunkt der Sr/Y-Trennung, in s^{-1} ;
t_i	Zeitdifferenz zwischen Y-90-Fällung und Beginn der i -ten Messung ($i = 1, \dots, k$), in s;
$t_{m,i}$	Messdauer der i -ten Messung, in s;
$\lambda_{St,j}$	Zerfallskonstante des Störnuklids ($j = 1, \dots, m$), in s^{-1} .

Anmerkung:

Nach erfolgter Aufnahme der Abklingkurve werden Chi-Quadrat-Werte für verschiedene Annahmen von Störnukliden ermittelt (siehe Anhang D des Allgemeinen Kapitels CHAGR-ISO-02 dieser Messanleitungen). Führt ein Vergleich dieser Werte zu der Erkenntnis, dass ein langlebiges Störnuklid im Messpräparat vorliegt, wird für dieses zunächst unbekanntes Störnuklid eine Halbwertszeit von 10^{14} s angenommen, die während des Fitvorgangs weiter optimiert und auf Plausibilität zu prüfen ist.

Mit Hilfe des aus der linearen Entfaltung erhaltenen Wertes $R_{n,Y-90}(t_i = 0)$ wird die auf das Probeentnahmedatum bezogene spezifische Sr-90-Aktivität nach Gleichung (8) berechnet:

$$a_{Sr-90} = \frac{e^{\lambda_{Sr-90} \cdot t_A}}{\varepsilon_{Y-90} \cdot \eta_Y \cdot m_A \cdot q_F} \cdot R_{n,Y-90}(t_i = 0) = \varphi \cdot R_{n,Y-90}(t_i = 0) \quad (8)$$

Dabei bedeuten:

a_{Sr-90}	spezifische Sr-90-Aktivität, bezogen auf den Zeitpunkt der Probeentnahme, in $Bq \cdot kg^{-1}$;
t_A	Zeitdifferenz zwischen dem Zeitpunkt der Probeentnahme und der Sr/Y-Trennung, in s;
m_A	zur Analyse verwendete Aschemasse, in kg;
q_F	Verhältnis Frischmasse zu Aschemasse;
λ_{Sr-90}	Zerfallskonstante von Sr-90, in s^{-1} mit $\lambda_{Sr-90} = \frac{\ln 2}{t_{Sr-90}}$;
φ	verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $Bq \cdot s \cdot kg^{-1}$.

5.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

Unsicherheitsbeiträge aus der Probeentnahme werden im Rahmen dieser Messanleitungen nicht berücksichtigt, da diese von vielen, oft nicht quantifizierbaren Faktoren abhängen können.

Die Standardunsicherheit der Nettozählrate wird entsprechend Gleichung (9) berechnet:

$$u^2(R_n(t_i)) = \frac{R_n(t_i)}{t_{m,i}} + R_{BL} \cdot \left(\frac{1}{t_{m,i}} + \frac{1}{t_0} \right) + u^2(R_{BL}) \quad (9)$$

Dabei bedeutet:

t_0 Messdauer der Nulleffektmessung, in s.

Das Quadrat der relativen Unsicherheit der spezifischen Sr-90-Aktivität wird nach Gleichung (10) berechnet, wobei die Unsicherheiten der Zerfallskorrektur vernachlässigbar sind:

$$u_{rel}^2(a_{Sr-90}) = u_{rel}^2(R_{n,Y-90}(t_i = 0)) + u_{rel}^2(\varphi) \quad (10)$$

mit

$$u_{rel}^2(\varphi) = u_{rel}^2(f_2) + u_{rel}^2(\varphi_A) + u_{rel}^2(\eta_{Sr}) + u_{rel}^2(V) \quad (11)$$

Die relative Standardunsicherheit der Nettozählrate von Y-90 zum Zeitpunkt der Sr/Y-Trennung ($t_i = 0$) beinhaltet auch die Standardunsicherheiten der Zählraten eventuell vorhandener Störnuklide. Diese Standardunsicherheiten werden beispielsweise über die mit der Software UncertRadio ermittelten Ergebnisse der Fitfunktion für die Abklingkurve abgebildet.

Erfahrungsgemäß liegt die kombinierte Standardunsicherheit im Bereich von etwa 10 % bis 15 %.

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [4]. Für weiterführende Betrachtungen wird auf das Allgemeine Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen verwiesen [5].

Die Berechnung der Erkennungsgrenze der spezifischen Sr-90-Aktivität des Radionuklids a_{Sr-90}^* und der Nachweisgrenze $a_{Sr-90}^\#$ kann nur durch numerische Iteration mit einer Software, z. B. UncertRadio, gelöst werden.

6.1 Erkennungsgrenze

Die Erkennungsgrenze a_{Sr-90}^* wird nach Gleichung (12) ermittelt:

$$a_{Sr-90}^* = k_{1-\alpha} \cdot u(a_{Sr-90} = 0) \quad (12)$$

Dabei bedeuten:

$a_{\text{Sr-90}}^*$ Erkennungsgrenze in $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ (FM);

$k_{1-\alpha}$ Quantil der standardisierten Normalverteilung zum Fehler 1. Art α .

Anmerkung:

Die Gleichung (12) weicht von dem in den Messanleitungen üblichen Schema ab, bei dem die Erkennungsgrenze direkt auf die nuklidspezifische Nulleffektzählrate bezogen wird. Im vorliegenden Fall wird die spezifische Sr-90-Aktivität indirekt über die Nettozählrate des Y-90 zum Zeitpunkt der Sr/Y-Trennung ermittelt, so dass die Erkennungsgrenze nur über die Unsicherheit der spezifischen Sr-90-Aktivität berechnet wird, die gleich Null gesetzt wird.

6.2 Nachweisgrenze

Der Wert der Nachweisgrenze $a_{\text{Sr-90}}^\#$ wird nach der impliziten Gleichung (13) bestimmt.

$$a_{\text{Sr-90}}^\# = a_{\text{Sr-90}}^* + k_{1-\beta} \cdot \tilde{u}(a_{\text{Sr-90}}^\#) \quad (13)$$

Darin bedeutet:

$k_{1-\beta}$ Quantil der standardisierten Normalverteilung zum Fehler 2. Art β .

6.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Eine Betrachtung der Grenzen des Überdeckungsintervalls ist nicht erforderlich.

7 Rechenbeispiel

Ein Excel[®]-Tabellenblatt (siehe Abschnitt 7.2.1) sowie eine Projektdatei zum Programm UncertRadio (siehe Abschnitt 7.2.2) sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

Die Berechnung der spezifischen Sr-90-Aktivität nach den Gleichungen (6) bis (11) ist nur über lineare Entfaltung zu lösen, da hier eine Abklingkurve der Y-90-Aktivität im Messpräparat gemessen wird. Daraus wird die spezifische Aktivität von Sr-90 ermittelt. Für diesen Zweck ist die Nutzung von Software, beispielsweise UncertRadio (siehe Abschnitt 7.2.2), notwendig.

7.1 Manuelle Auswertung

Bei der manuellen Auswertung werden die Zwischenergebnisse und das Endergebnis mit vier signifikanten Stellen gerundet angegeben.

Die spezifische Sr-90-Aktivität wird beispielhaft für 5,7 kg Frischmasse einer Heringsprobe, die am 10.04.2012 aus der Ostsee entnommen wurde, berechnet, wobei die nachstehenden Zahlenwerte erhalten wurden.

Sr-90/Y-90-Separationsdatum: 01.11.2012, 7:45 Uhr:

R_0	=	$0,0014 \text{ s}^{-1}$;	$u_{\text{rel}}(R_0)$	=	0,0585;
R_{BL}	=	$46,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	$u_{\text{rel}}(R_{\text{BL}})$	=	0,6071;
m_{A}	=	0,07784 kg;	$u_{\text{rel}}(m_{\text{A}})$	=	$51,39 \cdot 10^{-6}$;
q_{F}	=	73,42;	$u_{\text{rel}}(q_{\text{F}})$	=	0,02;
$\varepsilon_{\text{Y-90}}$	=	$0,4104 \text{ s}^{-1} \cdot \text{Bq}^{-1}$;	$u_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{Y-90}})$	=	0,029;
η_{Y}	=	0,8897;	$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Y}})$	=	0,02;
$t_{\text{Y-90}}$	=	$0,2307 \cdot 10^6 \text{ s}$;	$u_{\text{rel}}(t_{\text{Y-90}})$	=	$0,4858 \cdot 10^{-3}$;
$t_{\text{Ac-228}}$	=	$22,140 \cdot 10^3 \text{ s}$;	$u_{\text{rel}}(t_{\text{Ac-228}})$	=	$4,878 \cdot 10^{-3}$;

Die Standardunsicherheiten folgender Eingangsgrößen werden vernachlässigt:

t_{A}	=	$17,69 \cdot 10^6 \text{ s}$;	t_0	=	$208,694 \cdot 10^3 \text{ s}$;
$t_{\text{m},i}$	=	$72 \cdot 10^3 \text{ s}$;			
$t_{\text{Sr-90}}$	=	$0,9088 \cdot 10^9 \text{ s}$;			

Die Angaben zur Messreihe der Y-90-Abklingkurve sind Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1: Für jede Messung i der Messreihe sind Datum und Uhrzeit des Messbeginns, die Zeitdifferenz t_i zwischen der Sr/Y-Trennung und des Beginns der i -ten Messung aufgeführt; die Messdauer jedes Zyklus beträgt zwei Stunden.

Messung i	Messbeginn	Zeitdifferenz t_i in s	Bruttoimpulsanzahl N_{b}
1	01.11.2012 15:34	28 140	554
2	02.11.2012 11:34	100 140	280
3	03.11.2012 07:34	172 140	238
4	04.11.2012 03:34	244 140	188
5	04.11.2012 23:34	316 140	200
6	05.11.2012 19:34	388 140	164

Anhand der Messdaten wird vermutet, dass eine kurzlebige Verunreinigung beispielsweise mit Ac-228 im Messpräparat vorliegt. Diese Annahme wird mittels Abbildung 1 auf Plausibilität geprüft.

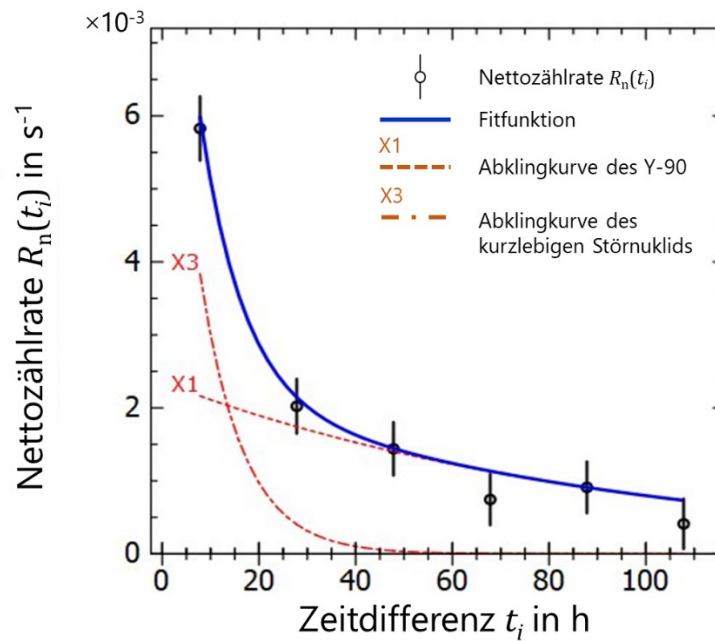


Abb. 1: Grafische Darstellungen der gemessenen Nettozählraten und deren Standardunsicherheiten;
 blau: an die Nettozählraten gefittete Abklingkurve;
 rot: Abklingkurven der Einzelkomponenten: Y-90 (X1) und schnell abklingendes Störnuklid (X3);

Entsprechend der Gleichungen (8) und (10) werden die spezifische Sr-90-Aktivität und die beigeordnete Standardunsicherheit berechnet:

$$a_{\text{Sr-90}} = (1,27 \pm 0,26) \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{FM})$$

Mit dem Wert des Quantils der standardisierten Normalverteilung zum Fehler 1. Art von $k_{1-\alpha} = 3$ wird für die Erkennungsgrenze der spezifischen Sr-90-Aktivität $a_{\text{Sr-90}}^*$ folgender Wert erhalten:

$$a_{\text{Sr-90}}^* = 0,673 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{FM})$$

Mit dem Wert des Quantils der standardisierten Normalverteilung zum Fehler 2. Art in Höhe von $k_{1-\beta} = 1,645$ wird nach iterativer Berechnung nachstehender Wert für die Nachweisgrenze der spezifischen Sr-90-Aktivität $a_{\text{Sr-90}}^\#$ ermittelt:

$$a_{\text{Sr-90}}^\# = 1,100 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}(\text{FM})$$

Bei Einsatz von 1 kg Frischmasse wird eine Nachweisgrenze von etwa $3,4 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ (FM), bei Einsatz von 2 kg Frischmasse etwa $1,7 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ (FM) erreicht.

7.2 Softwaregestützte Auswertung

7.2.1 Ansicht des Excel® -Tabellenblatts

Verfahren zur Bestimmung von Strontium-90 in Fisch mittels Proportionalitätszählrohr

G-Sr-90-FISCH-01 Version März 2024
 Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG: Hering, Filet ANALYT: Sr-90

Anzahl Ergebnisgrößen: 1
 Anzahl aller Fitparameter: 2
 Anzahl Messkanäle: 1
 Anzahl Messungen je Kanal: 6
 Anzahl der Parameter p: 2
 Anzahl der Parameter q: 6
 Anzahl Parameter ohne Unsicherh.: 0
 k_alpha: 3
 k_beta: 1,644854
 Wahrscheinlichkeit gamma: 0,05

Vorbereitung der Zählraten:

	tstart(i)	tmess(i)	Nb(i)	Rb(i)	tnull(i)	NO(i)	RO(i)	Rn(i)	u Rn(i)
1	469	72000	554	0,00769	208694	292,1716	0,00140	0,005828	0,00044
2	1669	72000	280	0,00389	208694	292,1716	0,00140	0,002022	0,00038
3	2869	72000	238	0,00331	208694	292,1716	0,00140	0,001439	0,00036
4	4069	72000	188	0,00261	208694	292,1716	0,00140	0,000744	0,00035
5	5269	72000	200	0,00278	208694	292,1716	0,00140	0,000911	0,00035
6	6469	72000	164	0,00228	208694	292,1716	0,00140	0,000411	0,00034

Werte der Parameter p:
 Wert: modifizierb: StdAbw:
 HwzY90 230550 112
 HWZAc228 22140 108

Werte der Parameter q:
 Wert: StdAbw:
 epsY 0,4104 0,0119016
 etaY 0,8897 0,017794
 m 77,84 0,004
 qF 73,42 1,4684
 tA 204,8 0,2
 HWZSr90 10519 26

Blindwertzählrate:
 Rbl 4,67E-04 2,83E-04

Werte von Parametern ohne Unsicherheiten:
 Wert:

Matrix Amat (transponiert):

	Y-90	Ac-228
1	0,826227716	0,164531929
2	0,665409643	0,017269941
3	0,535893416	0,001812723
4	0,431586402	0,000190271
5	0,347581845	1,99716E-05
6	0,279928048	2,0963E-06

Vektor x, modifiziert Vektor x:

	Rn(i)
1	0,00601503
2	0,002150639
3	0,001449302
4	0,001137531
5	0,000913006
6	0,00073497

Kovar-Matrix U_x

	1	2	3	4	5	6
1	1,93852E-07	8,69843E-08	8,69843E-08	8,69843E-08	8,69843E-08	8,69843E-08
2	8,69843E-08	1,40997E-07	8,69843E-08	8,69843E-08	8,69843E-08	8,69843E-08
3	8,69843E-08	8,69843E-08	1,32895E-07	8,69843E-08	8,69843E-08	8,69843E-08
4	8,69843E-08	8,69843E-08	8,69843E-08	1,2325E-07	8,69843E-08	8,69843E-08
5	8,69843E-08	8,69843E-08	8,69843E-08	8,69843E-08	1,25565E-07	8,69843E-08
6	8,69843E-08	8,69843E-08	8,69843E-08	8,69843E-08	8,69843E-08	1,1862E-07

Lösungs-Vektor y:
 modifizierbar:
 1 0,002625393 0,002625393
 2 0,023374536 0,023374536

Kovar-Matrix U_y:
 1 2,77797E-07 -8,39861E-07
 2 -8,39861E-07 6,81078E-06

StdDevs: 0,000527064
 Reduced ChiSquare: 0,609158558

Matrix Phi:

0,485727579	0
0	1

Lösungs-Vektor y':
 0,001275226
 0,023374536

Sensitivitätskoeffizienten:

p/q-Vektor:	Y-90	Ac-228
HwzY90	-2,34727E-09	2,61343E-08
HWZAc228	-2,88638E-08	-1,51893E-06
epsY	-0,003107272	0
etaY	-0,00143332	0
m	-1,63826E-05	0
qF	-1,73689E-05	0
tA	8,40307E-08	0
HWZSr90	-1,63604E-09	0

Budget%:

Y-90
0,00010131
0,01424453
2,004757159
0,953511134
6,29477E-06
0,953511134
4,14027E-07
2,65232E-06

Kovarianzmatrix U_pq:

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	12544	0	0	0	0	0	0	0
2	0	11664	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0,000141648	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0,000316626	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0,000016	0	0	0
6	0	0	0	0	0	2,15619856	0	0
7	0	0	0	0	0	0	0,04	0
8	0	0	0	0	0	0	0	676

Matrix Jmat (transponiert):

Y-90	0,485727579	0
Ac-228	0	1

Komplette Kovarianzmatrix von y':
 6,82193E-08 -4,07433E-07
 -4,07433E-07 6,8377E-06

Standardabweichungen von y':
 0,000261188
 0,002614899

Erkennungsgrenzen: 0,00067367
 Nachweisgrenzen: 0,00109975
 Ergebnis-Werte: 0,0012752
 Abgeleitete Werte: 0,00026119
 Omega's: 0,9999948
 Beste Schätzwerte: 0,00127523
 Unsicherheiten der b. Schätzwerte: 0,00026119
 untere Konfidenzgrenzen: 0,00076331
 obere Konfidenzgrenzen: 0,00178715

Rechnen!

Das zugehörige Excel® -Tabellenblatt ist auf der Internetseite dieser Messanleitung verfügbar.

Anmerkung:

Dieses Excel® -Tabellenblatt darf nur verwendet werden, wenn die Abklingkurve auf genau sechs Messwerten beruht.

7.2.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

The screenshot displays the 'Resultate' (Results) tab of the UncertRadio software. The interface is divided into several sections:

- Gesamtes Messergebnis für a :**
 - Wert der Ergebnisgröße: 1,27135E-03 Bq/kg
 - erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 2,64021E-04 Bq/kg
 - relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 20,767 %
- Beste Schätzwerte nach Bayes:**
 - Wert der Ergebnisgröße: 1,27135E-03 Bq/kg
 - erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 2,64019E-04 Bq/kg
 - untere Bereichsgrenze: 7,53881E-04 Bq/kg
 - obere Bereichsgrenze: 1,78882E-03 Bq/kg
- Erkennungs- und Nachweisgrenze für a :**
 - Erkennungsgrenze (EKG): 6,7362E-04 Bq/kg Iterationen: 1
 - Nachweisgrenze (NWG): 1,0997E-03 Bq/kg Iterationen: 4
 - k_alpha=3,000, k_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ
- PLSQ: Standardunsicherheiten des Fitparameters:**
 - aus LS-Analyse: 5,33116E-04 1/s
 - aus Unsicherheitsfortpflanzung: 3,68066E-04 1/s
 - reduziertes Chi-Quadrat: 0,5905
- Monte Carlo Simulation:**
 - Anzahl der simul. Messungen: 10000
 - Anzahl der Runs: 1
 - relSD%:
 - primärer Messwert: 1,26196E-03 Bq/kg 0,210
 - Unsichh. primärer Messwert: 2,65313E-04 Bq/kg 0,707
 - Wert der Ergebnisgröße: 1,26196E-03 Bq/kg 0,210
 - erweiterte Unsicherheit: 2,65313E-04 Bq/kg 0,707
 - relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 21,024 %
 - untere Bereichsgrenze: 7,49190E-04 Bq/kg 0,946
 - obere Bereichsgrenze: 1,78342E-03 Bq/kg 0,397
 - Erkennungsgrenze (EKG): 6,76410E-04 Bq/kg 2,76
 - Nachweisgrenze (NWG): 1,10003E-03 Bq/kg 1,77
 - aktiver Run: 1 IT: 9

Die zugehörige UncertRadio-Projektdatei ist auf der Internetseite dieser Messanleitung verfügbar.

Anmerkung:

Details zu diesem speziellen UncertRadio-Projekt, einschließlich des Modells der Auswertung, sind im Anhang D des Allgemeinen Kapitels CHAGR-ISO-02 dieser Messanleitungen beschrieben.

8 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

8.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Adogen® 464 in Toluol: 0,65 mol l⁻¹:
In einen 1000-ml-Messkolben werden 700 ml Toluol eingefüllt und mit 300 ml Adogen® 464 (Trioctylmethylammoniumchlorid) auf 1000 ml aufgefüllt;
- Ammoniakalisches Wasser: destilliertes Wasser mit Ammoniaklösung, pH ca. 8;
- Ammoniaklösung, NH₃: 13,4 mol·l⁻¹;
- Bariumträgerlösung: 20 mg·ml⁻¹ Ba²⁺:
In einem 250-ml-Messkolben werden 9,51 g Bariumnitrat (Ba(NO₃)₂) in destilliertem Wasser gelöst und auf 250 ml aufgefüllt;

-
- Boratpuffer: $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$:
In einem 1000-ml-Messkolben werden 38,1 g Natriumtetraborat Decahydrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) und 6,18 g Borsäure (H_3BO_3) gelöst und mit destilliertem Wasser auf 1000 ml aufgefüllt;
 - Cäsiumträgerlösung: $30 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Cs}^+$:
In einem 250-ml-Messkolben werden 9,50 g Cäsiumchlorid (CsCl) in destilliertem Wasser gelöst und auf 250 ml aufgefüllt;
 - HDEHP in n-Heptan: $0,45 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$:
In einen 1000-ml-Messkolben werden 850 ml n-Heptan vorgelegt und mit 150 ml Bis-(2-ethyl-hexyl)-hydrogenphosphat (HDEHP) auf 1000 ml aufgefüllt;
 - Indikator Mischung: Mischung aus Natriumchlorid (NaCl) und Eriochromschwarz T (Indikator für Metalltitrationen):
99 Teile NaCl werden mit 1 Teil Eriochromschwarz T in einem Mörser intensiv vermischt;
 - Natronlauge, NaOH : 10 mol l^{-1} :
In einen 1000-ml-Messkolben werden 400 g Natriumhydroxid-Plätzchen in destilliertem Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt;
 - Oxalsäurelösung $0,81 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (gesättigt):
Destilliertes Wasser wird in einem Becherglas bis zum Sieden erhitzt und Oxalsäure-Dihydrat als Feststoff zugegeben, bis sich ein Niederschlag bildet. Die überstehende Lösung wird in eine Flasche überführt und verschlossen. Die gesättigte Oxalsäure-Lösung ist über lange Zeit haltbar;
 - Reinigungslösung: z. B. 2 %ige RBS[®]-Lösung;
 - Salpetersäure, HNO_3 : $14,4 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
 - Salzsäure, HCl : $12,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
 - Salzsäure, HCl : $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$:
In einen 1000-ml-Messkolben werden 83 ml HCl ($12,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben und mit destilliertem Wasser aufgefüllt;
 - Salzsäure, HCl : $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$:
In einen 1000-ml-Messkolben werden 500 ml HCl ($12,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben und mit destilliertem Wasser aufgefüllt;
 - Salzsäure, HCl : $9 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$:
In einen 1000-ml-Messkolben werden 744 ml HCl ($12,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gegeben und mit destilliertem Wasser aufgefüllt;
 - Strontiumträgerlösung: $40 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$:
-

- In einen 250-ml-Messkolben werden 24,15 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ eingewogen, mit destilliertem Wasser gelöst und bis zur Markierung aufgefüllt;
- Titriplex[®]-III-Lösung: $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
 - Yttriumträgerlösung: $10 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Y}^{3+}$;
- In einem 250-ml-Messkolben werden 8,54 g Yttriumchlorid Hexahydrat ($\text{YCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) mit destilliertem Wasser gelöst und der Kolben bis zur Markierung aufgefüllt. Falls ein Rückstand sichtbar ist, wird dieser mit wenigen Tropfen Salzsäure ($12,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst. Die Gehaltsbestimmung erfolgt komplexometrisch;
- Zinksulfatlösung, ZnSO_4 : $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

8.2 Geräte

Für das Verfahren wird folgende Ausstattung benötigt:

- Analysenwaage;
- Low-level-Beta-Antikoinzidenzmessplatz;
- Bechergläser (1000 ml; hohe bzw. breite Form);
- Bürette;
- Erlenmeyerkolben (300 ml);
- Exsikkator;
- Hahn'sche Nutsche, Durchmesser 20 mm;
- Ionengebläse, z. B. Sartorius Stat-Fan YIB01;
- Mylar[®]-Folie;
- Scheidetrichter (1000 ml, 500 ml);
- Horizontalschüttler;
- Trockenschrank;
- Präparateträger, bestehend aus einer Kunststoffscheibe und einem Fixiererring (POM, Dichte ca. $1,41 \text{ g/cm}^3$). Gesamtdurchmesser 1 Zoll, Kunststoffscheibe: Höhe 6,1 mm, Durchmesser 23,8 mm);
- Filterpapier: aschefrei, langsam filtrierend, für feine und feinste Niederschläge, (mittleres Rückhaltevermögen $2 \mu\text{m}$ bis $4 \mu\text{m}$), Durchmesser 22 mm, z. B. Macherey-Nagel MN 640d.
- pH-Messgerät;
- pH-Teststreifen: Bereiche 0 bis 6, 5 bis 10 und 7,5 bis 14;
- temperierbare Zentrifuge;
- Zentrifugengläser (250 ml- bzw. 500 ml-Rundbodengefäße).

8.3 Vorbereitende Arbeiten

Ein Präparateträger wird zusammen mit einem Filterpapier (siehe Abschnitt 8.2 und Abbildung 2) in einem geeigneten Gefäß für mindestens 30 Minuten bei 110 °C getrocknet. Nach Abkühlung im Exsikkator werden die drei Teile einzeln gewogen und deren Massen dokumentiert. Bis zur weiteren Verwendung werden die drei Teile im Exsikkator aufbewahrt.



Abb. 2: a) Messpräparat, bestehend aus Kunststoffscheibe, Fixierring und Filterpapier mit Niederschlag und Mylar®-Folie, in einer Petrischale
b) Kunststoffscheibe und Fixierring

Literatur

- [1] *Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS)*. Bundesanzeiger, 2006, Nr. 244a vom 13.12.2006, S. 4-80.
- [2] *Gesetz zum Schutz vor der schädlichen Wirkung ionisierender Strahlung (Strahlenschutzgesetz - StrlSchG)* vom 27. Juni 2017 (BGBl. I S. 1966), zuletzt geändert durch die Bekanntmachung vom 3. Januar 2022 (BGBl. I S. 15).
- [3] *Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI)*. Gemeinsames Ministerialblatt, 2024, Nr. 6-9, S. 102.
- [4] Normenreihe DIN EN ISO 11929:2021-11, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (Teile 1 - 3)*.
- [5] Kanisch, G., Aust, M.-O., Bruchertseifer, F., Dalheimer, A., Heckel, A., Hofmann, S., et al.: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe – Teil 1: Grundlagen*. Version Mai 2022. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, (Hrsg.): *Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung*. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bmu.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 27.10.2023].