

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung spezifischer Aktivitäten von Radionukliden in Fisch

G- γ -SPEKT-FISCH-01

Bearbeiter:

P. Nogueira

M.-O. Aust

G. Kanisch

Leitstelle für Fisch und Fischereierzeugnisse, Krustentiere,
Schalentiere, Meereswasserpflanzen

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in Fisch

1 Anwendungsbereich

Das nachstehend beschriebene Verfahren dient zur gammaspektrometrischen Untersuchung von Fischproben, in denen nach dem Strahlenschutzgesetz (StrlSchG) [1] im IMIS-Routinemessprogramm [2] oder nach der Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) im bestimmungsgemäßen Betrieb [3] die spezifischen Aktivitäten von Radionukliden zu ermitteln sind. Das Verfahren ist insbesondere für Low-level-Messungen im Rahmen radioökologischer Untersuchungen geeignet, da aufgrund der Veraschung Nachweisgrenzen geringer als $0,03 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ Feuchtmasse (FM) bezogen auf Co-60 erreicht werden können.

Die spezifische Aktivität von Jodisotopen kann wegen des niedrigen Siedepunktes von Jod ($184 \text{ }^\circ\text{C}$) mit der hier vorgestellten Methode quantitativ nicht ermittelt werden. Zum quantitativen Nachweis von Jodisotopen wird auf das Verfahren G- γ -SPEKT-FISCH-02 verwiesen.

2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme von Fisch ist man im Allgemeinen auf die Unterstützung durch die entsprechenden Berufssparten (Fischer, Züchter) bzw. auf das Angebot des Handels angewiesen.

Der Probenehmer muss sicherstellen, dass die zu entnehmende Probe dem Herkunftsgewässer zugeordnet werden kann. Der Ursprungsort der Probe ist möglichst genau festzuhalten. Neben der Artenbezeichnung sind im Süßwasserbereich der Name des Gewässers und bei Fließgewässern nach Möglichkeit der Flusskilometer anzugeben, für Seefisch das Fanggebiet bzw. die Koordinaten des Fangorts. Nach einer Verordnung der Europäischen Union müssen im Markt zu erwerbende Proben mit der Handelsbezeichnung (Artenbezeichnung) und dem Fanggebiet ausgezeichnet sein [4].

Die Probenmenge richtet sich nach dem Untersuchungszweck. Für Untersuchungen nach dem StrlSchG und der REI sind mindestens $1,5 \text{ kg}$ Fischfleisch erforderlich; von einer nicht filetierten Ausgangsprobe müssen daher mindestens 3 kg vorhanden sein. Sollen zusätzlich die spezifischen Aktivitäten von Strontium-, Plutonium- und Americiumisotopen bestimmt werden, ist eine Probenmenge von bis zu 5 kg Fischfleisch erforderlich. Bei einigen Fischarten, z. B. Sprotten, kann wegen deren geringer Größe auch der Gesamtfisch untersucht werden.

Lebende Fische werden am Ort der Probeentnahme sofort getötet, nach Arten sortiert in Kunststoffbeutel verpackt und gekühlt möglichst direkt ins Laboratorium transportiert. Können die Proben hier nicht sofort verarbeitet werden, müssen sie bis zur weiteren Bearbeitung bei ca. -20 °C gelagert werden.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Der Gesamtfisch oder das nach dem Filetieren erhaltene Fischfleisch wird bei 100 °C bis 110 °C getrocknet und anschließend bei einer Ofentemperatur von maximal 420 °C verascht. Die spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in der homogenisierten Asche werden mit einer Gammaskpektrometriemesseinrichtung gemessen.

3.2 Probenvorbereitung

Alle Gegenstände, die zur Vorbereitung der Asche verwendet werden, z. B. Keramik- und Veraschungsschalen, sowie die Messbecher sind vor jeder Benutzung mit einer Reinigungslösung zu säubern.

Bei der Filetierung von frischem oder aufgetautem Fisch ist darauf zu achten, dass Gräten weitgehend entfernt werden; das erhaltene Fischfleisch wird grob zerkleinert. Fischfleisch oder Gesamtfisch werden zur anschließenden Trocknung in Edelstahl- oder Porzellan-schalen, die mit aschefreiem Transparentpapier ausgelegt sind, überführt. Eingefrorene Filetproben werden direkt in den vorbereiteten Edelstahlschalen aufgetaut, da die freiwerdende Gewebeflüssigkeit nicht verworfen werden darf, sondern in die Trocknung und Veraschung einbezogen werden muss. Im Falle des Auftauens von eingefrorenem Gesamtfisch ist zwischen Rundfisch, wie Hering, Sprotte oder Kabeljau, und Plattfisch, z. B. Kliesche, Flunder und Scholle, zu unterscheiden. Da aus den Plattfischen vor dem Einfrieren und nach dem Auftauen eine große Menge an Schleim frei wird, ist die frei gewordene Flüssigkeit zu verwerfen, ansonsten ist die frei gewordene Flüssigkeit Teil der Analyse. Die eingesetzte Feuchtmasse ist vor der Trocknung zu ermitteln.

Die Fischproben werden bis zur Massekonstanz, d. h. für ein bis zwei Tage, bei einer Temperatur von etwa 100 °C bis 110 °C getrocknet und die Trockenmasse (TM) ermittelt; das Verhältnis Feuchtmasse zu Trockenmasse beträgt bei Fischfleisch etwa 5.

Im Veraschungsvorgang ist die Zeitdauer bis zum Erreichen der Maximaltemperatur des Programms vom Fettgehalt des Probenmaterials abhängig. Bei Proben von fettreichen Fischen wie Aal, Makrele, Hering oder Sprotte liegt die Zeitdauer bis zum Erreichen der Maximaltemperatur bei 90 Stunden, um eine Selbstentzündung zu vermeiden. Bei Fischen mit geringem Fettgehalt, beispielsweise Kabeljau, darf die Zeitdauer auf ca. 45 Stunden verkürzt werden.

Anmerkung:

Bei der Veraschung besonders fettreicher Organe, z. B. Dorschleber, ist die Gefahr, dass sich die Proben schon bei etwa 300 °C im Ofen entzünden, besonders hoch. Deshalb darf die Probe in den Schalen nur als dünne Schicht ausgelegt werden. Zudem ist die maximale Endtemperatur auf 380 °C zu begrenzen.

Für eine vollständige Veraschung wird die Endtemperatur in jedem Fall für weitere 96 Stunden bis 154 Stunden gehalten. Es hat sich folgendes Temperaturprogramm bewährt:

1. Abschnitt: Temperaturerhöhung auf 230 °C innerhalb von 3 Stunden;
2. Abschnitt: Temperaturerhöhung auf die Endtemperatur von 420 °C innerhalb von weiteren 87 Stunden bzw. 42 Stunden, abhängig vom Fettgehalt;
3. Abschnitt: Halten der Endtemperatur für mindestens weitere 96 Stunden, optimal 154 Stunden.

Die Endtemperatur ist auf 420 °C zu begrenzen, da die Verflüchtigung von Cäsium in diesem Fall vernachlässigbar ist.

Die Aschemasse ist zu ermitteln, sobald die Veraschungsschale handwarm ist, um Hygroskopieeffekte zu vermeiden. Das Verhältnis Feuchtmasse zu Aschemasse liegt bei Fischfleisch zwischen 65 bis 95, in der Regel bei etwa 80. Bei Gesamtfisch kann dieses Verhältnis um den Faktor 2 niedriger sein. Für eine gammaspektrometrische Messung sind eventuell in der Asche noch vorhandene schwarze Kohlenstoffreste unerheblich. Die Asche wird mit einem Mörser homogenisiert, in einen geeigneten Messbecher eingefüllt und mit einem Stempel manuell vorsichtig zusammengepresst; die erhaltene Füllhöhe wird dokumentiert. Aus der Masse und Füllhöhe sowie aus dem Durchmesser des Messbechers werden die Dichte und die Messgeometrie ermittelt. Erfahrungsgemäß liegt die Pressdichte bei etwa 0,5 g·cm⁻³.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Zu grundlegenden Ausführungen zur Gammaskpektrometrie wird auf das Allgemeine Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen [5] sowie auf die Literatur [6, 7, 8] verwiesen.

4.2 Kalibrierung

Üblicherweise wird für die Kalibrierung ein Kalibrierpräparat verwendet, das in seiner Zusammensetzung und Geometrie dem Messpräparat nahekommmt. Geeignete Kalibrierpräparate sind für Fischaschen nicht verfügbar. Deshalb muss die Kalibrierung für Asche über ein anderes Kalibriermedium erfolgen. Die Nachweiswahrscheinlichkeit in diesem Kalibriermedium $\varepsilon_{\text{Kal}}(E)$ berücksichtigt die Koinzidenzkorrektur f_1 , die Korrektur der Selbstschwächung für das Kalibriermedium f_2 , den Korrekturfaktor für den radioaktiven Zerfall während der Messung, f_3 , und den Korrekturfaktor für den radioaktiven Zerfall bezogen auf den Bezugszeitpunkt des Aktivitätsnormals, f_4 . Zudem wird ein energieabhängiger Korrekturfaktor für Selbstschwächung der Asche $f_5(E)$ benötigt.

Die Nachweiswahrscheinlichkeit in Asche $\varepsilon_A(E)$ wird nach Gleichung (1)

$$\varepsilon_A(E) = \frac{\varepsilon_{\text{Kal}}(E)}{f_5(E)} \quad (1)$$

und die relative Standardunsicherheit $u_{\text{rel}}(\varepsilon_A)$ nach Gleichung (2) berechnet:

$$u_{\text{rel}}(\varepsilon_A) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\varepsilon_{\text{Kal}}) + u_{\text{rel}}^2(f_5)} \quad (2)$$

Nachweiswahrscheinlichkeiten werden für verschiedene Füllhöhen benötigt, wie Abbildung 1 zeigt.

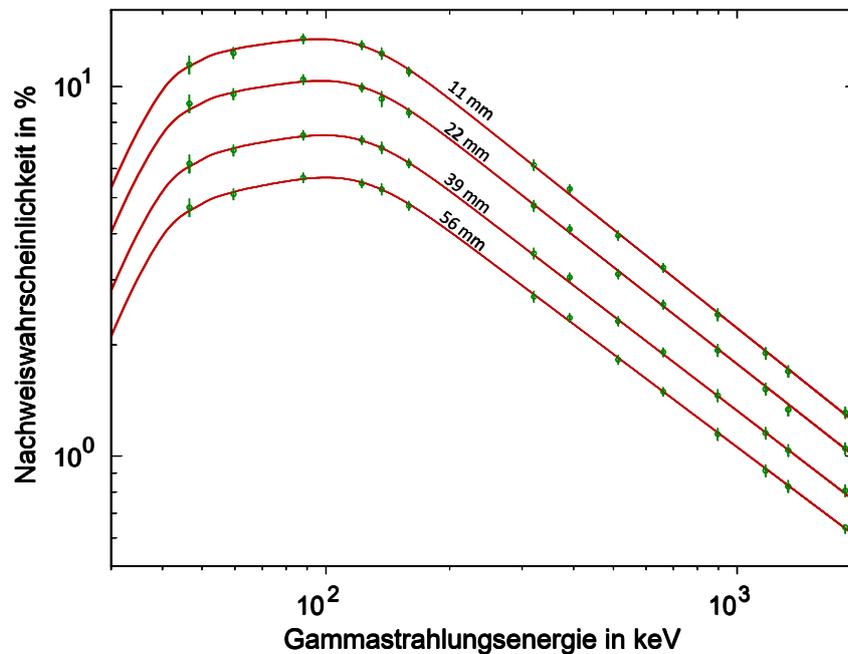


Abb. 1: Gemessene Nachweiswahrscheinlichkeiten in Prozent und angepasste Kurven für verschiedene Füllhöhen von 11 mm bis 56 mm, von oben nach unten angeordnet; bei dem Detektor handelt es sich um einen n-type-Detektor mit Aluminium-Endkappe.

Alle genannten Parameter können in aktueller Gammaskpektrometrie-Software bei der Aktivitätsbestimmung berücksichtigt werden.

Es lassen sich Werte der relativen kombinierten Standardunsicherheit der Nachweiswahrscheinlichkeit in Asche $\varepsilon_A(E)$ im Bereich von ca. 2 % bis 4 % für Photonenenergien oberhalb von etwa 100 keV erreichen; für Photonenenergien unterhalb dieser Grenze können sie jedoch deutlich höher liegen.

Für weitergehende Betrachtungen zur Kalibrierung einer Gammaskpektrometrie-Messeinrichtung und zu Korrekturfaktoren wird auf das Allgemeine Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen [5] und die Literatur [9, 10, 11] verwiesen.

4.3 Nulleffekt und Blindwert

Im Rahmen der Qualitätssicherung und zur Erfassung von Kontaminationen der Gammaskpektrometrie-Messeinrichtung sind regelmäßig Nulleffektspektren mit einer Messdauer von mindestens 1,5 Tagen aufzunehmen. Aus zwei oder drei aufeinander folgenden Nulleffektmessungen ist für jede Nulleffektlinie ein Mittelwert und aus der Streuung der Einzelwerte eine Standardabweichung zu berechnen. Besondere Bedeutung hat dabei die K-40-Nulleffektzählrate, da diese zur Plausibilisierung der Messergebnisse herangezogen wird.

Anmerkung:

Üblicherweise liegt die spezifische Aktivität von K-40 im Fischfleisch bei ca. $110 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ FM, für Gesamtfisch bei ca. $80 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ FM. Deshalb geht ein wesentlicher Beitrag im Impulshöhenspektrum eines Messpräparats auf das Comptonpektrum des K-40 zurück; dieser Beitrag kann das Impulshöhenspektrum des Messpräparats im Vergleich zum Nulleffektspektrum bis zum Dreifachen erhöhen.

Für weitere Ausführungen zur Ermittlung des Nulleffektes wird auf das Allgemeine Kapitel γ -SPEKT/NULLEF dieser Messanleitungen verwiesen [12].

4.4 Messung

Für die Messung werden eine handelsübliche Gammaskpektrometrie-Messeinrichtung sowie zylindrische Messbecher aus Kunststoff, z. B. Polyvinylchlorid (PVC), mit möglichst planen Böden verwendet.

Anmerkung:

PVC hat gegenüber anderen Kunststoffen den Vorteil, aufgrund höherer Absorption kleinerer Photonenenergien, die Nachweiswahrscheinlichkeit für Röntgenlinien zu verringern, die wiederum Einfluss auf die Koinzidenzsummationen haben können.

Die Messung erfolgt üblicherweise über Nacht. Die Messdauer kann sich jedoch, abhängig von Messzweck oder geforderter Nachweisgrenze, auf bis zu eine Woche verlängern (siehe auch Abschnitt 7.1).

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Ergebnisgröße

In Impulshöhenspektren von Messpräparaten, die im IMIS-Routinebetrieb erhalten werden, treten üblicherweise keine Interferenzen zwischen Gammalinien verschiedener Radionuklide auf. Im einfachsten Fall lassen sich die spezifischen Aktivitäten der Radionuklide aus einer ungestörten Gammalinie (siehe Abschnitt 5.1.1), im Falle von Mehrliniennukliden bzw. beim Vorliegen sich überlagernder Gammalinien mehrerer Radionuklide unter Verwendung des gewichteten Mittelwerts (siehe Abschnitt 5.1.2) berechnen.

Für Details zum Auftreten und der Berücksichtigung von Interferenzen wird auf das Allgemeine Kapitel γ -SPEKT-INTERF dieser Messanleitungen verwiesen [13].

5.1.1 Berechnung der spezifischen Aktivität aus einer einzelnen Gammalinie

Wurde die Gammalinie des Radionuklids r mit der Nettozählrate $R_{n,r}$ nachgewiesen, wird die spezifische Aktivität a_r des Radionuklids r , bezogen auf die Feuchtmasse (FM) und den Zeitpunkt der Probeentnahme, nach Gleichung (3) berechnet:

$$a_r = \varphi \cdot R_{n,r} = \frac{f_1 \cdot f_3 \cdot f_4}{\varepsilon_A \cdot p_\gamma \cdot m_A \cdot q_F} \cdot (R_{b,r} - R_{T,r} - R_{0,r}) \quad (3)$$

mit

$$f_3 = \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m}} \quad (4)$$

$$f_4 = e^{\lambda_r \cdot t_A} \quad (5)$$

In den Gleichungen (3) bis (5) bedeuten:

- f_1 Korrektionsfaktor für Koinzidenz; bei einer ungestörten Gammalinie gilt: $f_1 = 1$;
- f_3 Korrektionsfaktor für das Abklingen des Radionuklids r während der Messung;
- f_4 Korrektionsfaktor für den Zerfall des Radionuklids r bezogen auf einen Bezugszeitpunkt;
- m_A Masse der zur Messung eingesetzten Asche, in kg;
- p_γ Emissionsintensität der Gammalinie des Radionuklids r ;
- q_F Verhältnis Feuchtmasse zu Aschemasse;
- $R_{b,r}$ Bruttozählrate der betrachteten Gammalinie des Radionuklids r , in s^{-1} ;
- $R_{n,r}$ Nettozählrate des Radionuklids r in der Kalibrierlösung, in s^{-1} ;

- $R_{T,r}$ Linienuntergrundzählrate der betrachteten Gammalinie des Radionuklids r , z. B. als Trapezuntergrundzählrate, in s^{-1} ;
- $R_{0,r}$ Nettozählrate der betrachteten Gammalinie des Radionuklids r im Nulleffekt-spektrum, in s^{-1} ;
- t_A Zeitdauer zwischen dem Zeitpunkt der Probeentnahme und dem Messbeginn, in s ;
- t_m Messdauer, in s ;
- λ_r Zerfallskonstante des Radionuklids r , in s^{-1} ;
- φ verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $Bq \cdot s \cdot kg^{-1}$.

5.1.2 Berechnung der spezifischen Aktivität aus mehreren Gammalinien

Wurde bei Mehrliniennukliden bzw. beim Vorliegen sich überlagernder Gammalinien mehrerer Radionuklide eine Anzahl von j Gammalinien nachgewiesen, die für die Berechnung der Aktivität geeignet sind, wird für j größer eins die spezifische Aktivität a_r des Radionuklids r , bezogen auf die Feuchtmasse (FM) und den Zeitpunkt der Probeentnahme, nach der Gleichung (6) berechnet:

$$a_r = \varphi_m \cdot A_r = \frac{f_3 \cdot f_4}{m_A \cdot q_F} \cdot A_r \quad (6)$$

Hierin ist A_r die aus mehreren Einzellinien als „gewichteter Mittelwert“ berechnete Aktivität zur Zeit der Messung,

$$A_r = u^2(A_r) \cdot \sum_j \frac{A_{r,j}}{u^2(A_{r,j})} \quad (7)$$

wobei die Varianz der Aktivität $u^2(A_r)$ mit Gleichung (8) ermittelt wird:

$$u^2(A_r) = \frac{1}{\sum_j \frac{1}{u^2(A_{r,j})}} \quad (8)$$

Hierin zählt der Index j die Linien ab. Die Aktivitäten $A_{r,j}$ der einzelnen Linien j des Radionuklids r werden analog zu Gleichung (3) berechnet:

$$A_{r,j} = R_{n,r,j} \cdot \varphi_{r,j} = R_{n,r,j} \cdot \frac{f_{1,r,j}}{\varepsilon_{A,r,j} \cdot p_{\gamma,r,j}} \quad (9)$$

In den Gleichungen (6) bis (9) bedeuten:

- $f_{1,r,j}$ Korrektionsfaktor für die Koinzidenzsummation der Gammalinie j ;
- $p_{\gamma,r,j}$ Emissionsintensität der Gammalinie j des Radionuklids r ;

$R_{n,r,j}$	Nettozählrate der Gammalinie j des Radionuklids r , in s^{-1} ;
$\varepsilon_{A,r,j}$	Nachweiswahrscheinlichkeit der Gammalinie j in Asche, in $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$ (siehe Abschnitt 4.2);
φ_m	massebezogener, linienunabhängiger Kalibrierfaktor, in kg^{-1} ;
$\varphi_{r,j}$	linienbezogene Kalibrierfaktoren, in $Bq \cdot s$.

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.

5.2.1 Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität aus einer einzelnen Gammalinie

Bei Verwendung des Trapezverfahrens zur Berechnung des linearen Untergrunds (siehe Allgemeine Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen [5]) wird die Varianz der Nettozählrate nach Gleichung (10)

$$u^2(R_{n,r}) = \mu_{0,r} \cdot R_{n,r}^2 + \mu_{1,r} \cdot R_{n,r} + \mu_{2,r} \quad (10)$$

mit den Koeffizienten

$$\mu_{0,r} = 0 \quad (11)$$

$$\mu_{1,r} = \frac{1}{t_m} \quad (12)$$

$$\mu_{2,r} = \frac{R_{T,r}}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2 \cdot L}\right) + R_{0,r} \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0}\right) + \frac{R_{T,0,r}}{t_0} \cdot \left(1 + \frac{b_0}{2 \cdot L_0}\right) \quad (13)$$

ermittelt.

In den Gleichungen (11) bis (13) bedeuten:

t_0	Messdauer des Nulleffektspektrums, in s;
b	Fußbreite der Gammalinien des Probenspektrums, in Kanälen;
b_0	Fußbreiten der Gammalinien des Nulleffektspektrums, in Kanälen;
L	Anzahl derjenigen Kanäle im Probenspektrum, über die der Linienuntergrund jeweils links und rechts von der Gammalinie bestimmt wird;
L_0	Anzahl derjenigen Kanäle im Nulleffektspektrum, über die der Linienuntergrund jeweils links und rechts von der Gammalinie bestimmt wird;
$R_{T,0,r}$	Linienuntergrundzählrate in der Gammalinie des Radionuklids r im Nulleffektspektrum, z. B. als Trapezuntergrundzählrate, in s^{-1} .

Die relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors wird entsprechend Gleichung (14) ermittelt, wobei die Unsicherheitsbeiträge der Zerfallskorrekturen vernachlässigt werden dürfen:

$$u_{\text{rel}}(\varphi) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(f_1) + u_{\text{rel}}^2(f_3) + u_{\text{rel}}^2(f_4) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon_A) + u_{\text{rel}}^2(p_\gamma) + u_{\text{rel}}^2(m_A) + u_{\text{rel}}^2(q_F)} \quad (14)$$

Die kombinierte Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität $u(a_r)$ wird unter Verwendung von Gleichung (3) berechnet:

$$u(a_r) = a_r \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \frac{u^2(R_{n,r})}{R_{n,r}^2}} \quad (15)$$

Sie liegt bei Proben, die zur Erfüllung des IMIS-Routinemessprogramm entnommen wurden, für die spezifische Cs-137-Aktivität unter 10 %, wobei der größte Beitrag aus der Nettozählrate resultiert.

5.2.2 Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität aus mehreren Gammalinien

Die Varianzen der $A_{r,j}$ werden nach Gleichung (16) berechnet:

$$u^2(A_{r,j}) = \varphi_{r,j}^2 \cdot u^2(R_{n,r,j}) + R_{n,r,j}^2 \cdot u^2(\varphi_{r,j}) \quad (16)$$

Werden die Nettozählraten nach dem Trapezverfahren ermittelt, können ihre Standardunsicherheiten nach Gleichung (10) berechnet werden. Wird dagegen ein Linienanpassungsverfahren (Fitten) verwendet, ändert sich in Gleichung (13) der Faktor $1+b/(2 \cdot L)$ des Trapezverfahrens in einen vom Anpassungsverfahren abhängigen Faktor f_B , so dass Gleichung (17) gilt:

$$\mu_{2,r,j} = \frac{R_{T,r,j}}{t_m} \cdot f_B + R_{0,r} \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right) + \frac{R_{T,0,r}}{t_0} \cdot \left(1 + \frac{b_0}{2 \cdot L_0} \right) \quad (17)$$

Der Faktor f_B setzt sich aus der mittleren Höhe des Untergrunds je Kanal unter der Linie und einem Zählratenverhältnis zusammen und kann durch einen festen Wert approximiert werden (siehe Abschnitt 7.1.2).

Anmerkung:

Der Wert des Faktors f_B liegt üblicherweise knapp über eins.

Die Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität wird nach Gleichung (18) berechnet:

$$u(a_r) = a_r \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\varphi_m) + u_{\text{rel}}^2(A_r)} \quad (18)$$

mit

$$u_{\text{rel}}(\varphi_m) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(m_A) + u_{\text{rel}}^2(q_F)} \quad (19)$$

Bei Mehrliniennukliden, z. B. Cs-134, muss der Unsicherheitsbeitrag des Korrektionsfaktors für die Koinzidenzsummation berücksichtigt werden, der bei signifikanten Korrekturen einige Prozent betragen kann. Details zu Koinzidenzsummskorrekturen sind in den Allgemeinen Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL und γ -SPEKT/SUMESC dieser Messanleitungen [5, 14] beschrieben.

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [15]. Für weiterführende Betrachtungen wird auf die Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 und CHAGR-ISO-02 dieser Messanleitungen verwiesen [16, 17].

6.1 Erkennungsgrenze

6.1.1 Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität aus einer einzelnen Gammalinie

Die Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität a_r^* bei Auswertung einer einzelnen Gammalinie wird entsprechend Gleichung (20) ermittelt:

$$a_r^* = \varphi \cdot k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\mu_2} = \varphi \cdot k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{t_m} \cdot (R_{T,r} + R_{0,r}) + u^2(R_{T,r}) + u^2(R_{0,r})} \quad (20)$$

Darin bedeutet:

$k_{1-\alpha}$ Quantil der Normalverteilung zur Wahrscheinlichkeit des Fehlers 1. Art α .

6.1.2 Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität aus mehreren Gammalinien

Bei Mehrliniennukliden bzw. beim Vorliegen sich überlagernder Gammalinien mehrerer Radionuklide kann die Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität a_r^* gemäß nach Gleichung (21) direkt berechnet werden:

$$a_r^* = \varphi_m \cdot k_{1-\alpha} \cdot u(A_r = 0) = \varphi_m \cdot k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{\sum_j \frac{t_m}{\varphi_{r,j}^2 \cdot R_{T,r,j} \cdot f_B}}} \quad (21)$$

6.2 Nachweisgrenze

6.2.1 Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität aus einer einzelnen Gammalinie

Die Nachweisgrenze einer Bestimmung der spezifischen Aktivität $a_r^\#$ bei Auswertung einer einzelnen Gammalinie wird mit Hilfe der über Gleichung (20) ermittelten Erkennungsgrenze a_r^* nach der impliziten Gleichung (22)

$$a_r^\# = a_r^* \cdot \frac{\psi}{\theta} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (22)$$

mit den Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) \quad (23)$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot a_r^*} \cdot \frac{\varphi}{t_m} \quad (24)$$

bestimmt.

Darin bedeutet:

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

6.2.2 Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität aus mehreren Gammalinien

Bei Mehrliniennukliden bzw. beim Vorliegen sich überlagernder Gammalinien mehrerer Radionuklide wird die Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität $a_r^\#$ nach Gleichung (25) aus der über Gleichung (21) ermittelten Erkennungsgrenze iterativ abgeschätzt,

$$a_r^\# \approx a_r^* + k_{1-\beta} \cdot u(a_r^{\#'}) \quad (25)$$

wobei die Standardunsicherheit der iterierten spezifischen Aktivität $u(a_r^{\#'})$ nach Gleichung (26) berechnet wird.

$$u(a_r^{\#'}) = \sqrt{\left(\frac{a_r^*}{k_{1-\alpha}} \right)^2 + \left[u^2(a_r) - \left(\frac{a_r^*}{k_{1-\alpha}} \right)^2 \right] \cdot \frac{a_r^{\#'}}{a_r}} \quad (26)$$

6.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Eine Betrachtung der Grenzen des Überdeckungsintervalls ist nicht erforderlich.

7 Rechenbeispiele

Die Auswertung kann manuell (siehe Abschnitt 7.1) oder softwaregestützt mit Excel[®] oder UncertRadio (siehe Abschnitt 7.2) erfolgen. Ein Excel[®]-Tabellenblatt sowie Projektdateien zum Programm UncertRadio sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

Bei der Auswertung einer einzelnen Gammalinie können die Ergebnisgröße, die beigeordnete Standardunsicherheit und die charakteristischen Grenzen noch explizit berechnet werden. Dagegen können für Mehrliniennuklide bzw. beim Vorliegen sich überlagernder Gammalinien mehrerer Radionuklide nur die Ergebnisgröße und die beigeordnete Standardunsicherheit explizit ermittelt werden. Zur Abschätzung der charakteristischen Grenzen ist eine softwaregestützte Auswertung erforderlich.

7.1 Manuelle Auswertung

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

7.1.1 Berechnung der spezifischen Aktivität des Cs-137

Für die Berechnung der spezifischen Cs-137-Aktivität in 1,1 kg Fischfleisch (FM) werden folgende Zahlenwerte verwendet.

$R_{n,Cs-137}$	=	$6,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	$R_{T,Cs-137}$	=	$2,71 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;
$b/(2 \cdot L)$	=	0,523;			
m_A	=	$13,17 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$;	$u_{\text{rel}}(m_A)$	=	$4,0 \cdot 10^{-3}$;
q_F	=	83,54;	$u_{\text{rel}}(q_F)$	=	$20,0 \cdot 10^{-3}$;
p_γ	=	0,8499;	$u_{\text{rel}}(p_\gamma)$	=	$2,35 \cdot 10^{-3}$;
ε_W	=	$30,56 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;	$u_{\text{rel}}(\varepsilon_W)$	=	$29,0 \cdot 10^{-3}$;
f_1	=	1,000;	$u_{\text{rel}}(f_1)$	=	0;
f_5	=	0,976;	$u_{\text{rel}}(f_5)$	=	$8,0 \cdot 10^{-3}$.

Die Standardunsicherheiten folgender Eingangsgrößen sind vernachlässigbar:

t_A	=	$19,79 \cdot 10^6 \text{ s}$;	λ_{Cs-137}	=	$0,7309 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$;
t_m	=	$72,0 \cdot 10^3 \text{ s}$.			

Mit den Gleichungen (4) und (5) werden die Korrekturfaktoren f_3 und f_4 für das Abklingen während der Messdauer bzw. bezogen auf den Bezugszeitpunkt berechnet:

$$f_3 = \frac{0,7309 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot 72,0 \cdot 10^3 \text{ s}}{1 - e^{-0,7309 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot 72,0 \cdot 10^3 \text{ s}}} \approx 1,000$$

$$f_4 = e^{0,7309 \cdot 10^{-9} \cdot 19,79 \cdot 10^6} \approx 1,015$$

Die Nachweiswahrscheinlichkeit in Asche ε_A und die relative Standardunsicherheit $u_{\text{rel}}(\varepsilon_A)$ werden nach den Gleichungen (1) und (2) berechnet:

$$\varepsilon_A = \frac{30,56 \cdot 10^{-3}}{0,976} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \approx 31,31 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$u_{\text{rel}}(\varepsilon_A) = \sqrt{(8,0 \cdot 10^{-3})^2 + (29,0 \cdot 10^{-3})^2} = 30,08 \cdot 10^{-3}$$

Der nach Gleichung (3) definierte verfahrensbezogene Kalibrierfaktor beträgt:

$$\varphi = \frac{1,0 \cdot 1,000 \cdot 1,015}{31,31 \cdot 10^{-3} \cdot 0,8499 \cdot 13,17 \cdot 10^{-3} \cdot 83,54} \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 34,67 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Die spezifische Aktivität $a_{\text{Cs-137}}$ im Fischfleisch beträgt nach Gleichung (3), bezogen auf die Feuchtmasse (FM):

$$a_{\text{Cs-137}} = 34,67 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 6,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \approx 219,1 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Die relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors wird nach Gleichung (14) berechnet:

$$u_{\text{rel}}(\varphi) = \sqrt{(30,08 \cdot 10^{-3})^2 + (2,35 \cdot 10^{-3})^2 + (4,0 \cdot 10^{-3})^2 + (20,0 \cdot 10^{-3})^2} \approx 36,42 \cdot 10^{-3}$$

Mit den Zahlenwerten der Eingangsgrößen wird der Koeffizient μ_2 nach Gleichung (13) unter Vernachlässigung der beiden letzten Terme ermittelt:

$$\mu_2 = \frac{2,71 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{72,0 \cdot 10^3 \text{ s}} \cdot (1 + 0,523) \approx 57,32 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-2}$$

Die Standardunsicherheit der Nettozählrate wird nach Gleichung (10) berechnet:

$$u(R_{\text{n,Cs-137}}) = \sqrt{\frac{6,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{72,0 \cdot 10^3 \text{ s}} + 57,32 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-2}} \approx 0,3809 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Die Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität $u(a_{\text{Cs-137}})$ wird nach Gleichung (15) berechnet:

$$u(a_{\text{Cs-137}}) = 219,1 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \sqrt{(36,42 \cdot 10^{-3})^2 + \left(\frac{0,3809 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{6,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}\right)^2} \approx 15,43 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Damit beträgt die spezifische Cs-137-Aktivität:

$$a_{\text{Cs-137}} = (219,1 \pm 15,4) \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Der Wert der Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität $a_{\text{Cs-137}}^*$ beträgt unter Verwendung des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors φ und dem Quantil der Normalverteilung zur Wahrscheinlichkeit des Fehlers 1. Art $k_{1-\alpha}$ von 3:

$$a_{\text{Cs-137}}^* = 34,67 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 3,0 \cdot \sqrt{57,32 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-2}} \approx 24,90 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Die Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität $a_{\text{Cs-137}}^\#$ wird mit dem Quantil der Normalverteilung zur Wahrscheinlichkeit des Fehlers 2. Art $k_{1-\beta}$ von 1,645 und den Werten der Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot (36,42 \cdot 10^{-3})^2 \approx 0,9964$$

$$\psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 24,90 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot \frac{34,67 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}}{72,0 \cdot 10^3 \text{ s}} \approx 1,026$$

nach Gleichung (22) berechnet:

$$a_{\text{Cs-137}}^\# = 24,90 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \frac{1,026}{0,9964} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{0,9964}{1,026^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3,0^2} \right)} \right] \approx$$

$$\approx 40,56 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

7.1.2 Berechnung der spezifischen Aktivität des Cs-134

Für die Berechnung der spezifischen Cs-134-Aktivität in 3,7 kg Kabeljaufleisch (FM) aus dem Nordatlantik vor Grönland wurde die Asche auf einer Gammaskpektrometriemess-einrichtung etwa 15 Tage lang gemessen und die beiden Hauptlinien bei den Energien von 604,7 keV und 795,9 keV ausgewertet.

Folgende Zahlenwerte werden für die Berechnung verwendet:

$$\begin{array}{ll} m_A & = 51,21 \cdot 10^{-3} \text{ kg}; & u_{\text{rel}}(m_A) & = 4,0 \cdot 10^{-3}; \\ q_F & = 72,4; & u_{\text{rel}}(q_F) & = 20,0 \cdot 10^{-3}; \end{array}$$

Die Eingangswerte für die Berechnung der Aktivitäten der beiden Cs-134-Gammalinien sind:

1. Gammalinie bei der Energie von 604,7 keV

$$\begin{array}{ll} R_{\text{n,Cs-134,1}} & = 0,4796 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; & R_{\text{T,Cs-134,1}} & = 4,973 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \\ p_{\gamma,\text{Cs-134,1}} & = 0,9763; & u_{\text{rel}}(p_{\gamma,\text{Cs-134,1}}) & = 0,8194 \cdot 10^{-3}; \end{array}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{w,Cs-134,1} &= 20,71 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; & u_{\text{rel}}(\varepsilon_{w,Cs-134,1}) &= 19,5 \cdot 10^{-3}; \\ f_{1,Cs-134,1} &= 1,133; & u_{\text{rel}}(f_{1,Cs-134,1}) &= 12,09 \cdot 10^{-3}; \\ f_{5,Cs-134,1} &= 0,9243; & u_{\text{rel}}(f_{5,Cs-134,1}) &= 10,0 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

2. Gammalinie bei der Energie von 795,9 keV

$$\begin{aligned} R_{n,Cs-134,2} &= 0,3835 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; & R_{T,Cs-134,2} &= 4,961 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}; \\ p_{\gamma,Cs-134,2} &= 0,854; & u_{\text{rel}}(p_{\gamma,Cs-134,2}) &= 1,053 \cdot 10^{-3}; \\ \varepsilon_{w,Cs-134,2} &= 16,38 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; & u_{\text{rel}}(\varepsilon_{w,Cs-134,2}) &= 16,32 \cdot 10^{-3}; \\ f_{1,Cs-134,2} &= 1,137; & u_{\text{rel}}(f_{1,Cs-134,2}) &= 14,15 \cdot 10^{-3}; \\ f_{5,Cs-134,2} &= 0,932; & u_{\text{rel}}(f_{5,Cs-134,2}) &= 10,0 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Die Standardunsicherheiten folgender Eingangsgrößen sind vernachlässigbar:

$$\begin{aligned} t_A &= 13,65 \cdot 10^6 \text{ s}; & \lambda_{Cs-134} &= 10,64 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}; \\ t_m &= 1,314 \cdot 10^6 \text{ s}; & f_B &= 1,08. \end{aligned}$$

Mit den Gleichungen (4) und (5) werden die Korrekturfaktoren f_3 und f_4 für das Abklingen während der Messdauer bzw. bezogen auf den Bezugszeitpunkt berechnet:

$$f_3 = \frac{10,64 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot 1,314 \cdot 10^6 \text{ s}}{1 - e^{-10,64 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot 1,314 \cdot 10^6 \text{ s}}} \approx 1,007$$

$$f_4 = e^{10,64 \cdot 10^{-9} \cdot 13,65 \cdot 10^6} \approx 1,156$$

Der Faktor φ_m und dessen relative Standardunsicherheit $u_{\text{rel}}(\varphi_m)$ werden nach den Gleichungen (6) und (19) berechnet:

$$\varphi_m = \frac{1,007 \cdot 1,156}{51,21 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot 72,4} \approx 314,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^{-1}$$

$$u_{\text{rel}}(\varphi_m) = \sqrt{(4,0 \cdot 10^{-3})^2 + (20,0 \cdot 10^{-3})^2} \approx 20,40 \cdot 10^{-3}$$

Mit den linienbezogenen Kalibrierfaktoren $\varphi_{r,j}$ werden nach Gleichung (9) die Aktivitäten für jede der beiden Cs-134-Gammalinien ermittelt:

$$\begin{aligned} A_{Cs-134,1} &= 0,4796 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \frac{1,133 \cdot 0,9243}{20,71 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,9763} \approx \\ &\approx 0,4796 \cdot 10^{-3} \cdot 51,79 \text{ Bq} \approx 24,84 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{Cs-134,2} &= 0,3835 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \frac{1,137 \cdot 0,932}{16,38 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,854} \approx \\ &\approx 0,3835 \cdot 10^{-3} \cdot 75,75 \text{ Bq} \approx 29,05 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \end{aligned}$$

Die Standardunsicherheiten der beiden Nettozählraten betragen nach den Gleichungen (10) und (17), wobei in Gleichung (17) die beiden letzten Terme unberücksichtigt bleiben:

$$u(R_{n,Cs-134,1}) = \sqrt{\frac{0,4796 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{1,314 \cdot 10^6 \text{ s}} + \frac{4,973 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{1,314 \cdot 10^6 \text{ s}} \cdot 1,08} \approx 66,73 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$u(R_{n,Cs-134,2}) = \sqrt{\frac{0,3835 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{1,314 \cdot 10^6 \text{ s}} + \frac{4,961 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{1,314 \cdot 10^6 \text{ s}} \cdot 1,08} \approx 66,10 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Die relativen Standardunsicherheiten der beiden linienbezogenen Kalibrierfaktoren $u_{\text{rel}}(\varphi_{r,j})$ werden wie folgt berechnet:

$$u_{\text{rel}}(\varphi_{Cs-134,1}) = \sqrt{(12,09^2 + 10,0^2 + 19,50^2 + 0,8194^2) \cdot (10^{-3})^2} \approx 25,04 \cdot 10^{-3}$$

$$u_{\text{rel}}(\varphi_{Cs-134,2}) = \sqrt{(14,15^2 + 10,0^2 + 16,32^2 + 1,053^2) \cdot (10^{-3})^2} \approx 23,83 \cdot 10^{-3}$$

Die Varianzen der Aktivitätswerte für jede der beiden Gammalinien werden nach Gleichung (16) bestimmt:

$$u^2(A_{Cs-134,1}) = [51,79^2 \cdot (66,73 \cdot 10^{-6})^2 + (0,4796 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (25,04 \cdot 10^{-3})^2] \text{ Bq}^2 \approx 11,94 \cdot 10^{-6} \text{ Bq}^2$$

$$u^2(A_{Cs-134,2}) = [75,75^2 \cdot (66,10 \cdot 10^{-6})^2 + (0,3835 \cdot 10^{-3})^2 \cdot (23,83 \cdot 10^{-3})^2] \text{ Bq}^2 \approx 25,07 \cdot 10^{-6} \text{ Bq}^2$$

Aus diesen wird nach Gleichung (8) die Varianz der Aktivität von Cs-134 und daraus wiederum deren Standardunsicherheit ermittelt:

$$u^2(A_{Cs-134}) = \frac{1}{\frac{1}{11,94 \cdot 10^{-6} \text{ Bq}^2} + \frac{1}{25,07 \cdot 10^{-6} \text{ Bq}^2}} \approx 8,088 \cdot 10^{-6} \text{ Bq}^2$$

$$u(A_{Cs-134}) = 2,844 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$$

Nach Gleichung (7) wird der Cs-134-Aktivitätswert A_{Cs-134} erhalten:

$$A_{Cs-134} = 8,088 \cdot 10^{-6} \text{ Bq}^2 \cdot \left(\frac{24,84 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}}{11,94 \cdot 10^{-6} \text{ Bq}^2} + \frac{29,05 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}}{25,07 \cdot 10^{-6} \text{ Bq}^2} \right) \approx 8,088 \cdot 10^{-6} \cdot 3,239 \cdot 10^3 \text{ Bq} \approx 26,20 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$$

Die spezifische Cs-134-Aktivität und deren beigeordneter Standardunsicherheit der Probe werden schließlich gemäß den Gleichungen (6) und (18) berechnet:

$$a_{\text{Cs-134}} = 314,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg}^{-1} \cdot 26,20 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \approx 8,227 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

$$u(a_{\text{Cs-134}}) = 8,227 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \sqrt{(20,40 \cdot 10^{-3})^2 + \left(\frac{2,844 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}}{26,20 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}}\right)^2} \approx \\ \approx 0,9087 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Damit beträgt die spezifische Cs-134-Aktivität:

$$a_{\text{Cs-134}} = (8,227 \pm 0,909) \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Mit den Zahlenwerten der Eingangsgrößen und dem Wert für das Quantil der Normalverteilung zur Wahrscheinlichkeit des Fehlers 1. Art $k_{1-\alpha}$ von 3 wird zunächst die Summe aus Gleichung (21) berechnet:

$$\frac{1,314 \cdot 10^6}{51,79^2 \cdot 4,973 \cdot 10^{-3} \cdot 1,08} \text{ Bq}^{-2} + \frac{1,314 \cdot 10^6}{75,75^2 \cdot 4,961 \cdot 10^{-3} \cdot 1,08} \text{ Bq}^{-2} \approx \\ \approx 91,21 \cdot 10^3 \text{ Bq}^{-2} + 42,74 \cdot 10^3 \text{ Bq}^{-2} \approx 134,0 \cdot 10^3 \text{ Bq}^{-2}$$

Die Berechnung der Erkennungsgrenze für die Messung der spezifischen Cs-134-Aktivität ergibt:

$$a_{\text{Cs-134}}^* = 314,0 \cdot 10^{-3} \cdot 3,0 \cdot \sqrt{\frac{1}{134,0 \cdot 10^3}} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 2,573 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Dieser Wert für die Erkennungsgrenze stimmt mit dem Wert, der sich mit der Software UncertRadio ergibt (siehe Abschnitt 7.2.2.2), sehr gut überein. Er ist kleiner als die beiden Erkennungsgrenzen der einzelnen Gammalinien, die $3,12 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ und $4,55 \text{ mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$ betragen.

Die Nachweisgrenze der spezifischen Cs-134-Aktivität wird entsprechend der Gleichungen (25) und (26) wie folgt iterativ abgeschätzt. Der erste Iterationsschritt ergibt:

$$(a_r^{\#'}) = \left\{ \left(\frac{2,573 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}}{3,0} \right)^2 + \frac{3,0 + 1,645}{3,0} \cdot \frac{2,573 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}}{8,227 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot \right. \\ \left. \cdot \left[(0,9087 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1})^2 - \left(\frac{2,573 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}}{3,0} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \approx \\ \approx \{0,7356 \cdot 10^{-6} \text{ Bq}^2 \cdot \text{kg}^{-2} + 0,4842 \cdot 0,092 \cdot 10^{-6} \text{ Bq}^2 \cdot \text{kg}^{-2}\}^{1/2} \approx \\ \approx 0,8838 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

$$a_{Cs-134}^{\#} \approx 2,573 \cdot 10^{-3} + 1,645 \cdot 0,8838 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 4,027 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Diese iterativ berechnete Nachweisgrenze zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus UncertRadio $4,031 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ (siehe Abschnitt 7.2.2.2).

7.2 Softwaregestützte Auswertung

7.2.1 Ansicht des Excel®-Tabellenblatts

7.2.1.1 Excel®-Tabellenblatt für Cs-137

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in Fisch

G-γ-SPEKT-FISCH-01

Version März 2025

Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG: Variante 1 - Einliniennuklid

ANALYT: Cs-137

#Anzahl der Eingangsgrößen	14
k.alpha	3
k.beta	1,645
gamma	0,05

Erstellen von Excel-Variablen

Anwender:	Definition Größen / Excel-Variablen
	Eingabe Excel-Formeln
	Eingabe Werte Eingangsgrößen
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

DATENEINGABE				UNSIKERHEITSBUDGET		
#Werte der Eingangsgrößen	Einheit	Excel-Variable	Eingabewerte	abs. StdUns.	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget in %
p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb		Nb	650,16	25,50	0,000481292	0,012272103
p 2 Trapez-Untergrundzählrate	1/s	RT	2,710E-03	1,403E-04	-34,6530414	0,004861951
p 3 b/2L		b2L	5,230E-01	0,000E+00	0	0
p 4 Nachweiswahrscheinlichkeit in Wasser	1/(Bq*s)	epsW	3,056E-02	8,862E-04	-7,16645951	0,006351203
p 5 Emissionsintensität bei 661,7 keV		p_gamm	8,499E-01	1,997E-03	-0,25768561	0,000514666
p 6 Aschemasse	kg	mA	1,317E-02	5,268E-05	-16,6292333	0,000876028
p 7 Verhältnis Frischmasse/Aschemasse		qF	8,354E+01	1,671E+00	-0,00262158	0,00438014
p 8 Zeitdifferenz Probeentnahme --> Messbeginn	s	tA	1,979E+07	0,000E+00	1,6008E-10	0
p 9 Halbwertszeit Cs-137	s	thalb	9,483E+08	0,000E+00	-3,3466E-12	0
p 10 Korrektionsfaktor Koinzidenzsummation		_f1	1,000E+00	0,000E+00	0,219007222	0
p 11 Korrektionsfaktor Selbstschwächung in Asche		_f5	9,760E-01	7,808E-03	0,224392645	0,001752058
p 12 Messdauer	s	tm	7,200E+04	0,000E+00	-4,346E-06	0
p 13 Nettozählrate der Linie im Nulleffektspektrum	1/s	RnNE	0,000E+00	0,000E+00	0	0
p 14 Messdauer des Nulleffekts	s	tNE	7,200E+04	0,000E+00	0	0
(Liste hier verlängerbar)						

MODELL		Erg = phi * Rn	
Abgeleitete Größen		(Formeln)	
h 1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	9,030E-03
h 2 Zerfallskonstante Cs-137	1/s	_lam	7,309E-10
h 3 Nachweiswahrscheinlichkeit in Asche	1/(Bq*s)	epsA	3,131E-02
h 4 Korrektionsfaktor Zerfall während Messung		_f3	1,000E+00
h 5 Korrektionsfaktor hinsichtlich Probeentnahme		_f4	1,015E+00
(Liste hier verlängerbar)			
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	6,320E-03
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/kg	phi	3,465E+01
#Ergebniswert	Bq/kg	Erg	2,190E-01
#kombin. Stdunsicherheit	Bq/kg	uErg	1,542E-02
#Erkennungsgrenze	Bq/kg		2,489E-02
#Nachweisgrenze	Bq/kg		4,054E-02

0,04054204 <-- von VBA modifizierb. Ergebniswert

Rechnen!

WEITERE ABGELEITETE GRÖßEN

Hilfsgröße Omega		Omega	1
Bester Schätzwert	Bq/kg	BestWert	2,190E-01
Stdunsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/kg		1,542E-02
u. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/kg		1,888E-01
o. Grenze d. Überdeckungsintervalls	Bq/kg		2,492E-01

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

7.2.1.2 Excel®-Tabellenblatt für Cs-134

Aufgrund der Komplexität der Berechnung steht für diesen Fall kein Excel®-Tabellenblatt zur Verfügung.

7.2.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

7.2.2.1 UncertRadio-Resultatseite für Cs-137

Gesamtes Messergebnis für a_Cs137 :

Wert der Ergebnisgröße:	0,21901	Bq/kg FM
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,54230E-02	Bq/kg FM
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	7,0422	%
Beste Schätzwerte nach Bayes:		<input type="checkbox"/> min. Überdeck.-Intervall
Wert der Ergebnisgröße:	0,21901	Bq/kg FM
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,54230E-02	Bq/kg FM
untere Bereichsgrenze:	0,18878	Bq/kg FM
obere Bereichsgrenze:	0,24924	Bq/kg FM

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen: 100000 min. Überdeck.-Intervall
Anzahl der Runs: 1

primärer Messwert:	0,21931	Bq/kg FM	0,022
Unsichh. primärer Messwert:	1,54572E-02	Bq/kg FM	0,224
Wert der Ergebnisgröße:	0,21931	Bq/kg FM	0,022
erweiterte Unsicherheit:	1,54572E-02	Bq/kg FM	0,224
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	7,0481	%	
untere Bereichsgrenze:	0,18971	Bq/kg FM	0,069
obere Bereichsgrenze:	0,25055	Bq/kg FM	0,052
Erkennungsgrenze (EKG):	2,50030E-02	Bq/kg FM	0,873
Nachweisgrenze (NWG):	4,05813E-02	Bq/kg FM	0,561

aktiver Run: 1 IT: 9 Start MC

Erkennungs- und Nachweisgrenze für a_Cs137 :

Erweiterungsfaktor k: 1,0
Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950
Erkennungsgrenze (EKG): 2,4890E-02 Bq/kg FM Iterationen: 1
Nachweisgrenze (NWG): 4,0541E-02 Bq/kg FM Iterationen: 4
k_alpha=3,000, k_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

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

7.2.2.2 UncertRadio-Resultatseite für Cs-134

Gesamtes Messergebnis für a_Cs134 :

Wert der Ergebnisgröße:	8,22678E-03	Bq/kg FM
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	9,13862E-04	Bq/kg FM
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	11,108	%
Beste Schätzwerte nach Bayes:		<input type="checkbox"/> min. Überdeck.-Intervall
Wert der Ergebnisgröße:	8,22678E-03	Bq/kg FM
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	9,13862E-04	Bq/kg FM
untere Bereichsgrenze:	6,43565E-03	Bq/kg FM
obere Bereichsgrenze:	1,00179E-02	Bq/kg FM

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen: 100000 min. Überdeck.-Intervall
Anzahl der Runs: 1

primärer Messwert:	8,21967E-03	Bq/kg FM	0,035
Unsichh. primärer Messwert:	9,16648E-04	Bq/kg FM	0,224
Wert der Ergebnisgröße:	8,21967E-03	Bq/kg FM	0,035
erweiterte Unsicherheit:	9,16648E-04	Bq/kg FM	0,224
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	11,152	%	
untere Bereichsgrenze:	6,43694E-03	Bq/kg FM	0,120
obere Bereichsgrenze:	1,00287E-02	Bq/kg FM	0,077
Erkennungsgrenze (EKG):	2,58868E-03	Bq/kg FM	0,873
Nachweisgrenze (NWG):	4,02643E-03	Bq/kg FM	0,580

aktiver Run: 1 IT: 11 Start MC

Erkennungs- und Nachweisgrenze für a_Cs134 :

Erweiterungsfaktor k: 1,0
Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950
Erkennungsgrenze (EKG): 2,5737E-03 Bq/kg FM Iterationen: 1
Nachweisgrenze (NWG): 4,0223E-03 Bq/kg FM Iterationen: 4
k_alpha=3,000, k_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

WeiMean: Standardunsicherheiten des Fitparameters:
aus LS-Analyse: 2,86052E-03 Bq
aus Unsicherheitsfortpflanzung: 2,86052E-03 Bq
reduziertes Chi-Quadrat: 0,4680

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

8 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

8.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollen analysenrein sein.

- Reinigungslösung: stark basisches Laborreinigungsmittel, pH-Wert größer als 13, als 2 %ige Lösung.

8.2 Geräte

Für das Verfahren wird die übliche Ausstattung eines radiochemischen Labors benötigt. Zusätzlich sind nachstehende Geräte erforderlich.

8.2.1 Probeentnahme

- Eisbehälter / Kühlbehälter;
- Kunststofftüten;
- Tiefkühltruhe (ca. -18 °C), falls die Proben gelagert werden müssen.

8.2.2 Probenvorbereitung

- Filetierbrett aus Kunststoff;
- scharfe Filetirmesser;
- schnittfeste Handschuhe.
- Veraschungs-ofen mit katalytischer Nachverbrennung; organische Abgase sollen weitgehend zu Kohlenstoffdioxid und Wasser verbrannt werden;
- Edelstahlschalen (V4A) in Abmessungen entsprechend dem Kammervolumen des Ofens;
- Transparentpapier mit einem Flächengewicht von etwa 90 g·m⁻² zum Auslegen der Edelstahlschalen.

8.2.3 Kalibrierung und Aktivitätsbestimmung

- gammastrahlende Radionuklide, möglichst Einlinienstrahler; gegebenenfalls in einer Lösung für den gesamten Energiebereich;
- zylindrische Kunststoffgefäße, z. B. aus PVC mit einem Innendurchmesser von ca. 7 cm und einem Fassungsvermögen von ca. 220 ml, mit möglichst ebenem Boden;
- Gammaskpektrometriemesssystem, z. B. mit einem Germanium-Halbleiterdetektor mit relativem Ansprechvermögen bezogen auf einen 3" x 3" NaI(Tl)-Kristall vorzugsweise zwischen 20 % und 60 % und dessen Halbwertsbreite kleiner als 2,0 keV bezogen auf die 1,33 MeV-Gammalinie des Co-60 ist.
- ggf. eigenständige Softwaretools für die Berechnung der Korrektionsfaktoren.

Literatur

- [1] *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).
- [2] *Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS)*. Bundesanzeiger, 13.12.2006 Nr. 244a, S. 4-80.
- [3] *Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI)*. Gemeinsames Ministerialblatt Nr. 6-9, S. 102.
- [4] *Verordnung (EU) Nr. 1379/2013 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 11. Dezember 2013 über die gemeinsame Marktorganisation für Erzeugnisse der Fischerei und der Aquakultur, zur Änderung der Verordnungen (EG) Nr. 1184/2006 und (EG) Nr. 1224/2009 des Rates und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 104/2000 des Rates*. Amtsblatt der Europäischen Union, 28.12.2013, L 354/1.
- [5] Arnold, D., Debertin, K., Heckel, A., Kanisch, G., Wershofen, H., Wilhem, C.: *Grundlagen der Gammaspektrometrie*. γ -SPEKT/GRUNDL, Version März 2018. 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].
- [6] Gilmore, G. R.: *Practical Gamma-ray Spectroscopy*. New York (USA): John Wiley & Sons, 2008, 2. Auflage, 408 S. ISBN 978-0-470-86196-7.
- [7] Knoll, G. F.: *Radiation Detection and Measurement*. New York (USA): John Wiley & Sons, 2010, 4. Auflage, 864 S. ISBN 978-0-470-13148-0.
- [8] Debertin, K., Helmer, R.: *Gamma- and X-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*. Amsterdam (NL): North Holland, 1988, 402 S. ISBN 978-0444871077.
- [9] Debertin, K., Schötzig, U.: *Bedeutung von Summationskorrekturen bei der Gammastrahlen-Spektrometrie mit Germaniumdetektoren*. Braunschweig: Physikalisch-Technische Bundesanstalt, 1990, PTB-Ra 24. ISBN 3-89429-010-9.
- [10] Kanisch, G., Vidmar, T., Sima, O.: *Testing the equivalence of several algorithms for calculation of coincidence summing corrections*. Applied Radiation and Isotopes, 2009, Vol. 67 (10), S. 1952-1956.
- [11] Vidmar, T., Kanisch, G.: *Intrinsic error of the point-source and the LS-curve approximations in treatment of true coincidence summing*. Applied Radiation and Isotopes, 2010, Vol. 68 (9), S. 1785-1788.
- [12] Arnold, D., Heckel, A., Wershofen, H.: *Nulleffektbeiträge in der Gammaspektrometrie*. γ -SPEKT/NULLEF, Version Juni 2019. 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 21.08.2024].
- [13] Kanisch, G., Mundschenk, H., Schkade, U.-K., Wershofen, H.: *Interferenzen bei der Gammaskpektrometrie*. γ -SPEKT/INTERF, Version März 2019. 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 21.08.2024].
- [14] Arnold, D., Kanisch, G., Wershofen, H.: *Summations- und Escapelinien ausgewählter Radionuklide in der Gammaskpektrometrie*. γ -SPEKT/SUMESC, Version November 2018. 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 21.08.2024].
- [15] Normenreihe DIN EN ISO 11929:2021, *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen (Teile 1 bis 3)*.
- [16] 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*. CHAGR-ISO-01, 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 26.10.2024].
- [17] 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 2: Anwendungsbeispiele*. CHAGR-ISO-02, Version Juni 2024. 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>.