

# **Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung spezifischer Aktivitäten von Radionukliden in Krustentieren (Garnelen)**

G- $\gamma$ -SPEKT-KRUST-01

Bearbeiter:

M.-O. Aust

P. Nogueira

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 wird zur Untersuchung von Fleisch von Krustentieren verwendet. Speziell wird die spezifische Aktivität gammastrahlender Radionuklide im Fleisch von Nordseegarnelen (*Crangon crangon*) gemäß Strahlenschutzgesetz (StrlSchG) [1] im IMIS-Routinemessprogramm [2] erfasst. Das Verfahren ist insbesondere für Low-level-Messungen im Rahmen radioökologischer Untersuchungen geeignet, da infolge einer vorherigen Veraschung niedrigere Nachweisgrenzen erreicht werden.

## 2 Probeentnahme

Nordseegarnelen werden hauptsächlich zwischen Frühjahr und Spätherbst gefangen. Die Probeentnahme in den Wintermonaten ist möglich, sofern sie nicht durch Eisgang behindert wird. Mit der Probeentnahme werden üblicherweise Fischereigenossenschaften oder Krabbenfischer beauftragt. Krabbenfischer geben in der Regel eine genaue Auskunft über die Herkunft der Garnelen, d. h. über die Seekoordinaten sowie über das Datum und die Uhrzeit des Fanges. Werden Garnelen über eine Fischereigenossenschaft bezogen, muss der Probenehmer genaue Informationen über deren Herkunft einholen. Werden Fische und Fischereiprodukte, zu denen auch Garnelen zählen, im freien Handel erworben, müssen sie gemäß der Verordnung 1379/2013 der Europäischen Union [3] mindestens mit der Handelsbezeichnung (Artenbezeichnung) und dem Fanggebiet ausgezeichnet sein.

Üblicherweise werden die Garnelen bereits an Bord gekocht; dieses erleichtert das im Labor zur Herstellung einer verzehrfertigen Probe erforderliche Schälen. Produkte aus dem Handel sind in der Regel verzehrfertig, d. h. gekocht und geschält. Hier besteht der Nachteil, dass die genauen Fangkoordinaten verloren gehen, weil die Garnelen üblicherweise im Ausland geschält werden. Dabei werden dem Garnelenfleisch zur besseren Haltbarkeit Zusatzstoffe wie Ascorbinsäure oder Sulfite zugesetzt.

Es werden 10 kg gekochte bzw. 3 kg gekochte und geschälte Garnelen für die anschließende Analyse benötigt. Gekochte und geschälte Garnelen werden bis zur Verarbeitung kühl oder tiefgefroren aufbewahrt. Gekochte, aber ungeschälte Garnelen dürfen nur gekühlt, aber nicht eingefroren werden, um das spätere Schälen zu erleichtern.

## 3 Analyse

### 3.1 Prinzip des Verfahrens

Das verzehrfertige Garnelenfleisch wird zunächst getrocknet und anschließend bei einer Ofentemperatur von maximal 420 °C verascht. Die homogenisierte Asche wird gamma-spektrometrisch gemessen.

**Anmerkung:**

Die Aschemenge reicht üblicherweise für die anschließende Durchführung jeweils einer Sr-90- und einer Transuranbestimmung aus.

Die spezifische Aktivität von Jodisotopen kann wegen des niedrigen Siedepunktes von Jod und seinen flüchtigen Verbindungen mit diesem Verfahren nicht quantitativ ermittelt werden; hierfür wird auf das Verfahren G- $\gamma$ -SPEKT-KRUST-02 verwiesen.

### 3.2 Probenvorbereitung

Alle für die Vorbereitung der Aschen eingesetzten Werkzeuge, z. B. Edelstahl- und Keramikschalen, sowie die Messbecher sind vor jeder Benutzung mit einer Reinigungslösung zu säubern.

Im Labor ist auf eine ausreichende Kühlung der Garnelen auch während des Schälens zu achten, um eine Zersetzung des Garnelenfleisches zu vermeiden. Das verzehrfertige Garnelenfleisch wird in Edelstahlschalen, die mit aschefreiem Transparentpapier ausgelegt sind, überführt und die Feuchtmasse (FM) bestimmt. Anschließend wird das Garnelenfleisch bei einer Temperatur von etwa 100 °C bis 110 °C bis zur Massekonstanz, d. h. für ein bis zwei Tage, getrocknet und die Trockenmasse (TM) ermittelt. Das Verhältnis Frischmasse zu Trockenmasse von Garnelenfleisch beträgt etwa 4,0. Die getrocknete Probe wird, wie im Verfahren G- $\gamma$ -SPEKT-FISCH-01 beschrieben, verascht.

Nach dem Abkühlen der Asche wird die Aschemasse ermittelt, wobei das Verhältnis Feuchtmasse zu Aschemasse für Garnelenfleisch im Bereich zwischen 30 und 50 liegt. Dieses Verhältnis wird für die spätere Berechnung der spezifischen Aktivität benötigt.

Die Asche wird homogenisiert, in einen zylindrischen Messbecher aus Kunststoff, z. B. Polyvinylchlorid (PVC) mit möglichst planem Boden überführt und mit einem Stempel vorsichtig zusammengepresst. Die erhaltene Füllhöhe wird dokumentiert.

**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.

Aus der Aschemasse und der Füllhöhe sowie dem Durchmesser des Messbechers werden die Messgeometrie und die Pressdichte ermittelt; diese liegt erfahrungsgemäß bei etwa 0,5 g·cm<sup>-3</sup>.

### 3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist nicht erforderlich.

## 4 Messung der Aktivität

### 4.1 Allgemeines

Grundlagen der Gammaspektrometrie sind im Allgemeinen Kapitel  $\gamma$ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen [4] und in der Literatur [5, 6, 7] beschrieben. Interferenzen im Impulshöhenspektrum werden entsprechend des Allgemeinen Kapitels  $\gamma$ -SPEKT-INTERF dieser Messanleitungen berücksichtigt [8].

### 4.2 Kalibrierung

Für Ausführungen zur Kalibrierung wird auf das Verfahren G- $\gamma$ -SPEKT-FISCH-01 verwiesen.

### 4.3 Nulleffekt und Blindwert

Im Rahmen der Qualitätssicherung und zur Erfassung von Kontaminationen der Gamma-spektrometriemesseinrichtung 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 K-40-Aktivität im Garnelenfleisch bei  $50 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$ . 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  $\gamma$ -SPEKT/NULLEF dieser Messanleitungen verwiesen [9].

### 4.4 Messung

Die gammaspektrometrische Messung erfolgt üblicherweise über Nacht. Die Messdauer kann jedoch, abhängig von Messzweck oder geforderter Nachweisgrenze (siehe auch Abschnitt 6.2), auf bis zu eine Woche verlängert werden. Wenn in der Asche Mehrlinien-nuklide nachgewiesen werden, muss Koinzidenzsummationen berücksichtigt werden. Dazu wird auf das Allgemeine Kapitel  $\gamma$ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen [4] und die Literatur [10, 11, 12] verwiesen.

## 5 Berechnung der Analysenergebnisse

Nachfolgend werden die Gleichungen zur Ermittlung der spezifischen Aktivität eines Einliniennuklids und dessen beigeordneter Standardunsicherheit aufgestellt und erläutert; für Mehrliniennuklide wird auf das Verfahren G-γ-SPEKT-FISCH-01 verwiesen.

### 5.1 Ergebnisgröße

Die spezifische Aktivität  $a_r$  des Radionuklids  $r$ , bezogen auf die Feuchtmasse (FM) und den Zeitpunkt der Probeentnahme, wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$a_r = \varphi \cdot R_{n,r} = \frac{f_1 \cdot f_3 \cdot f_4}{\varepsilon_A \cdot p_\gamma \cdot m_A \cdot q_F} \cdot (R_{b,r} - R_{T,r} - R_{0,r}) \quad (1)$$

mit

$$f_3 = \frac{\lambda_r \cdot t_m}{1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m}} \quad (2)$$

$$f_4 = e^{\lambda_r \cdot t_A} \quad (3)$$

In den Gleichungen (1) bis (3) 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;
- $p_\gamma$  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 Nulleffektspektrum, in  $s^{-1}$ ;
- $t_A$  Zeitdauer zwischen dem Zeitpunkt der Probeentnahme und dem Messbeginn, in s;
- $t_m$  Messdauer, in s;
- $\varepsilon_A$  Nachweiswahrscheinlichkeit in Asche, in  $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$ ;
- $\lambda_r$  Zerfallskonstante des Radionuklids  $r$ , in  $s^{-1}$ ;
- $\varphi$  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.

Zur Berechnung der Varianz der Nettozählrate  $u^2(R_{n,r})$  nach Gleichung (4)

$$u^2(R_{n,r}) = \mu_{0,r} \cdot R_{n,r}^2 + \mu_{1,r} \cdot R_{n,r} + \mu_{2,r} \quad (4)$$

werden die Koeffizienten  $\mu_k$  entsprechend der Gleichungen (5) bis (7)

$$\mu_{0,r} = 0 \quad (5)$$

$$\mu_{1,r} = \frac{1}{t_m} \quad (6)$$

$$\mu_{2,r} = \frac{R_{T,r}}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2 \cdot L}\right) + R_{0,r} \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0}\right) + \frac{R_{T,0,r}}{t_0} \cdot \left(1 + \frac{b_0}{2 \cdot L_0}\right) \quad (7)$$

ermittelt. Falls im Nulleffektspektrum keine entsprechende Linie vorhanden ist, entfallen in Gleichung (7) die beiden letzten Terme.

Dabei 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 ist nach Gleichung (8) zu ermitteln, wobei die Unsicherheitsbeiträge der Zerfallskorrekturen vernachlässigbar sind:

$$u_{\text{rel}}(\varphi) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(f_1) + u_{\text{rel}}^2(f_3) + u_{\text{rel}}^2(f_4) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon_A) + u_{\text{rel}}^2(p_\gamma) + u_{\text{rel}}^2(m_A) + u_{\text{rel}}^2(q_F)} \quad (8)$$

Die kombinierte Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität  $u(a_r)$  wird unter Verwendung von Gleichung (1) nach Gleichung (9) berechnet:

$$u(a_r) = a_r \cdot \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \frac{u^2(R_{n,r})}{R_{n,r}^2}} \quad (9)$$

Die kombinierte Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität liegt üblicherweise unter 10 %, wobei der größte Beitrag aus der Nettozählrate resultiert. Wird die Selbstschwächungskorrektur auf Garnelenfleischasche nicht angewendet, führt dies zu einem zusätzlichen systematischen Fehler von bis zu 5 %.

Bei Mehrliniennukliden muss der Unsicherheitsbeitrag des Korrekturfaktors für die Koinzidenzsummation, siehe Allgemeine Kapitel  $\gamma$ -SPEKT/GRUNDL und  $\gamma$ -SPEKT/SUMESC dieser Messanleitungen [4, 13], berücksichtigt werden, der bei signifikanten Korrekturen einige Prozent betragen kann.

## 6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [14]. Für weiterführende Betrachtungen wird auf die Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 und CHAGR-ISO-02 dieser Messanleitungen verwiesen [15, 16].

Nachfolgend werden die Gleichungen zur Ermittlung der charakteristischen Grenzen der Aktivitätsbestimmung für Einliniennuklide aufgestellt und erläutert; für Mehrliniennuklide wird auf das Verfahren G- $\gamma$ -SPEKT-Fisch-01 verwiesen.

### 6.1 Erkennungsgrenze

Die Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität  $a_r^*$  wird entsprechend Gleichung (10) ermittelt:

$$a_r^* = \varphi \cdot k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\mu_2} = \varphi \cdot k_{1-\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{t_m} \cdot (R_{T,r} + R_{0,r}) + u^2(R_{T,r}) + u^2(R_{0,r})} \quad (10)$$

Darin bedeutet:

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

### 6.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze einer Bestimmung der spezifischen Aktivität  $a_r^\#$  wird mit Hilfe der über Gleichung (10) ermittelten Erkennungsgrenze  $a_r^*$  nach der impliziten Gleichung (11)

$$a_r^\# = a_r^* \cdot \frac{\psi}{\theta} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \left( 1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (11)$$

mit den Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) \quad (12)$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot a_r^*} \cdot \frac{\varphi}{t_m} \quad (13)$$

bestimmt.

Darin bedeutet:

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

### 6.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Eine Betrachtung der Grenzen des Überdeckungsintervalls ist nicht erforderlich.

## 7 Rechenbeispiel

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.

Da die Gleichungen dieselben sind wie die des Verfahrens G- $\gamma$ -SPEKT-FISCH-01, sind auch die Beispiele entsprechend übertragbar. Daher wird im Folgenden nur ein Beispiel für die Berechnung der spezifischen Aktivität von Cs-137 vorgestellt.

### 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 2,9 kg Garnelenfleisch (FM) werden folgende Zahlenwerte verwendet.

|                          |   |                                                             |                                          |   |                                        |
|--------------------------|---|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------|---|----------------------------------------|
| $R_{\text{n,Cs-137}}$    | = | $2,467 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ;                      | $R_{\text{T,Cs-137}}$                    | = | $6,316 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ; |
| $b/(2 \cdot L)$          | = | 1,125;                                                      |                                          |   |                                        |
| $m_{\text{A}}$           | = | $68,76 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ ;                          | $u_{\text{rel}}(m_{\text{A}})$           | = | $4,0 \cdot 10^{-3}$ ;                  |
| $q_{\text{F}}$           | = | 42,46;                                                      | $u_{\text{rel}}(q_{\text{F}})$           | = | $20,0 \cdot 10^{-3}$ ;                 |
| $p_{\gamma}$             | = | 0,8499;                                                     | $u_{\text{rel}}(p_{\gamma})$             | = | $2,35 \cdot 10^{-3}$ ;                 |
| $\varepsilon_{\text{A}}$ | = | $31,31 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; | $u_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{A}})$ | = | $30,08 \cdot 10^{-3}$ ;                |
| $f_1$                    | = | 1,000;                                                      | $u_{\text{rel}}(f_1)$                    | = | 0.                                     |

Die Standardunsicherheiten folgender Eingangsgrößen sind vernachlässigbar:

$$\begin{aligned} t_A &= 4,32 \cdot 10^6 \text{ s}; & \lambda_{\text{Cs-137}} &= 0,7309 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}; \\ t_m &= 576,0 \cdot 10^3 \text{ s}. \end{aligned}$$

Mit den Gleichungen (2) und (3) werden die Korrekturfaktoren  $f_3$  und  $f_4$  für das Abklingen während der Messdauer bzw. bezogen auf den Bezugszeitpunkt berechnet:

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

$$f_4 = e^{0,7309 \cdot 10^{-9} \cdot 4,32 \cdot 10^6} \approx 1,003$$

Der nach Gleichung (1) definierte verfahrensbezogene Kalibrierfaktor beträgt:

$$\varphi = \frac{1,0 \cdot 1,000 \cdot 1,003}{31,31 \cdot 10^{-3} \cdot 0,8499 \cdot 68,76 \cdot 10^{-3} \cdot 42,46} \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \approx 12,91 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Die spezifische Aktivität  $a_{\text{Cs-137}}$  im Fischfleisch beträgt nach Gleichung (1), bezogen auf die Feuchtmasse (FM):

$$a_{\text{Cs-137}} = 12,91 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 2,467 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \approx 31,85 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Die relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors wird nach Gleichung (8) berechnet:

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

Mit den Zahlenwerten der Eingangsgrößen wird der Koeffizient  $\mu_2$  nach Gleichung (7) unter Vernachlässigung der beiden letzten Terme ermittelt:

$$\mu_2 = \frac{6,316 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{576,0 \cdot 10^3 \text{ s}} \cdot (1 + 1,125) \approx 23,30 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-2}$$

Die Standardunsicherheit der Nettozählrate wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$u(R_{\text{n,Cs-137}}) = \sqrt{\frac{2,467 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{576,0 \cdot 10^3 \text{ s}} + 23,30 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-2}} \approx 0,1661 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Die Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität  $u(a_{\text{Cs-137}})$  wird nach Gleichung (9) berechnet:

$$u(a_{\text{Cs-137}}) = 31,85 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \sqrt{(36,42 \cdot 10^{-3})^2 + \left(\frac{0,1661 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{2,467 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}\right)^2} \approx \\ \approx 2,438 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Damit beträgt die spezifische Cs-137-Aktivität:

$$a_{\text{Cs-137}} = (31,9 \pm 2,4) \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Der Wert der Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität  $a_{\text{Cs-137}}^*$  beträgt unter Verwendung des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors  $\varphi$  und dem Wert 3 für das Quantil der Normalverteilung zur Wahrscheinlichkeit des Fehlers 1. Art  $k_{1-\alpha}$  mit Gleichung (10):

$$a_{\text{Cs-137}}^* = 12,91 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 3,0 \cdot \sqrt{23,30 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-2}} \approx 5,912 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

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

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

$$\psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 5,912 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot \frac{12,91 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}}{576,0 \cdot 10^3 \text{ s}} \approx 1,005$$

nach Gleichung (11) berechnet:

$$a_{\text{Cs-137}}^\# = 5,912 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \frac{1,005}{0,9964} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9964}{1,005^2} \cdot \left( 1 - \frac{1,645^2}{3,0^2} \right)} \right] \approx \\ \approx 9,284 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

## 7.2 Softwaregestützte Auswertung

### 7.2.1 Ansicht des Excel®-Tabellenblatts

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung spezifischer Aktivitäten von Radionukliden in Krustentieren (Garnelen)

G-γ-SPEKT-FISCH-01

Version November 2024

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

PROBENBEZEICHNUNG:

Garnelen

ANALYT: Cs-137 (Einliniennuklid)

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| #Anzahl der Eingangsgrößen | 13    |
| 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-Variablen | Eingabewerte | abs. StdUns. | partielle Ableitungen                 | Unsicherh.- Budget | Budget in % |
| p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb                         |          | Nb              | 5059         | 71,13        | 2,2422E-05                            | 0,00159484         | 42,7621298  |
| p 2 Trapez-Untergrundzählrate                      | 1/s      | RT              | 6,316E-03    | 1,111E-04    | -12,9150455                           | 0,00143444         | 34,59292374 |
| p 3 Quotient Linienfußbreite zu Kanalanzahl (b/2L) |          | b2L             | 1,125E+00    | 0,000E+00    | 0                                     | 0                  | 0           |
| p 4 Nachweiswahrscheinlichkeit in Asche            | 1/(Bq*s) | epsA            | 3,131E-02    | 9,418E-04    | -1,01780439                           | 0,00095857         | 15,44812338 |
| p 5 Emissionsintensität bei 661,7 keV              |          | p_gamma         | 8,499E-01    | 1,997E-03    | -0,03749554                           | 7,4889E-05         | 0,094287862 |
| p 6 Aschemasse                                     | kg       | mA              | 6,876E-02    | 2,750E-04    | -0,46345921                           | 0,00012747         | 0,273174432 |
| p 7 Verhältnis Feuchtmasse/Aschemasse              |          | qF              | 4,246E+01    | 8,492E-01    | -0,00075053                           | 0,00063735         | 6,829360792 |
| p 8 Zeitdifferenz Probeentnahme-->Messbeginn       | s        | tA              | 4,320E+06    | 0,000E+00    | 2,32919E-11                           | 0                  | 0           |
| p 9 Zerfallskonstante von Cs-137                   | 1/s      | _lam            | 7,309E-10    | 0,000E+00    | 146849,0772                           | 0                  | 0           |
| p 10 Korrektionsfaktor für Koinzidenzsumation      |          | _f1             | 1,000E+00    | 0,000E+00    | 0,031867487                           | 0                  | 0           |
| p 11 Messdauer                                     | s        | tm              | 5,760E+05    | 0,000E+00    | -1,9693E-07                           | 0                  | 0           |
| p 12 Nettozählrate der Nulleffektlinie             | 1/s      | Rn0             | 0,000E+00    | 0,000E+00    | 0                                     | 0                  | 0           |
| p 13 Messdauer der Nulleffektmessung               | s        | t0              | 5,760E+05    | 0,000E+00    | 0                                     | 0                  | 0           |
| (Liste hier verlängerbar)                          |          |                 |              |              |                                       |                    |             |
| MODELL                                             |          |                 |              |              | Erg = phi * Rn                        |                    |             |
| Abgeleitete Größen                                 |          |                 |              |              | (Formeln)                             |                    |             |
| h 1 #Bruttozählrate Rb                             | 1/s      | Rb              | 8,783E-03    |              |                                       |                    |             |
| h 2 Zerfallskorrektur Messdauer                    |          | _f3             | 1,000E+00    |              |                                       |                    |             |
| h 3 Zerfallskorrektur Probeentnahme                |          | _f4             | 1,003E+00    |              |                                       |                    |             |
| (Liste hier verlängerbar)                          |          |                 |              |              |                                       |                    |             |
| #Nettozählrate Rn                                  | 1/s      | Rn              | 2,467E-03    |              |                                       |                    |             |
| #Kalibrierfaktor, verf.-bez.                       | Bq*s/kg  | phi             | 1,292E+01    |              |                                       |                    |             |
| #Ergebniswert                                      | Bq/kg    | Erg             | 3,187E-02    | 0,00928932   | <-- von VBA modifiziert. Ergebniswert |                    |             |
| #kombin. Stdunsicherheit                           | Bq/kg    | uErg            | 2,439E-03    |              |                                       |                    |             |
| #Erkennungsgrenze                                  | Bq/kg    |                 | 5,914E-03    |              |                                       |                    |             |
| #Nachweisgrenze                                    | Bq/kg    |                 | 9,289E-03    |              |                                       |                    |             |
|                                                    |          |                 |              |              | Rechnen!                              |                    |             |
| WEITERE ABGELEITETE GRÖßEN                         |          |                 |              |              |                                       |                    |             |
| Hilfsgröße Omega                                   |          | Omega           | 1,000E+00    |              |                                       |                    |             |
| Bester Schätzwert                                  | Bq/kg    | BestWert        | 3,187E-02    |              |                                       |                    |             |
| Stdunsicherheit des b. Schätzwerts                 | Bq/kg    |                 | 2,439E-03    |              |                                       |                    |             |
| u. Grenze d. Überdeckungsintervalls                | Bq/kg    |                 | 2,709E-02    |              |                                       |                    |             |
| o. Grenze d. Überdeckungsintervalls                | Bq/kg    |                 | 3,665E-02    |              |                                       |                    |             |

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

## 7.2.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

**Gesamtes Messergebnis für a-Cs137 :**

|                                   |                                                   |          |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------|----------|
| Wert der Ergebnisgröße:           | 3,18655E-02                                       | Bq/kg FM |
| erweiterte (Std.-)Unsicherheit:   | 2,43874E-03                                       | Bq/kg FM |
| relative erw.(Std.-)Unsicherheit: | 7,6532                                            | %        |
| Beste Schätzwerte nach Bayes:     | <input type="checkbox"/> min. Überdeck.-Intervall |          |
| Wert der Ergebnisgröße:           | 3,18655E-02                                       | Bq/kg FM |
| erweiterte (Std.-)Unsicherheit:   | 2,43874E-03                                       | Bq/kg FM |
| untere Bereichsgrenze:            | 2,70856E-02                                       | Bq/kg FM |
| obere Bereichsgrenze:             | 3,66453E-02                                       | Bq/kg FM |

**Erweiterungsfaktor k:** 1,0  
Wahrscheinlichkeit (1-gamma): 0,950

**Erkennungs- und Nachweisgrenze für a-Cs137 :**

|                         |            |                       |   |
|-------------------------|------------|-----------------------|---|
| Erkennungsgrenze (EKG): | 5,9141E-03 | Bq/kg FM Iterationen: | 1 |
| Nachweisgrenze (NWG):   | 9,2886E-03 | Bq/kg FM Iterationen: | 4 |

k\_alpha=3,000, k\_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

**Monte Carlo Simulation:**

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

|                                   |             |          |         |       |
|-----------------------------------|-------------|----------|---------|-------|
| primärer Messwert:                | 3,19246E-02 | Bq/kg FM | relSD%: | 0,024 |
| Unsichh. primärer Messwert:       | 2,44932E-03 | Bq/kg FM |         | 0,224 |
| Wert der Ergebnisgröße:           | 3,19246E-02 | Bq/kg FM |         | 0,024 |
| erweiterte Unsicherheit:          | 2,44932E-03 | Bq/kg FM |         | 0,224 |
| relative erw.(Std.-)Unsicherheit: | 7,6722      | %        |         |       |
| untere Bereichsgrenze:            | 2,72204E-02 | Bq/kg FM |         | 0,076 |
| obere Bereichsgrenze:             | 3,68493E-02 | Bq/kg FM |         | 0,056 |
| Erkennungsgrenze (EKG):           | 5,95139E-03 | Bq/kg FM |         | 0,873 |
| Nachweisgrenze (NWG):             | 9,31542E-03 | Bq/kg FM |         | 0,577 |

aktiver Run: 1 IT: 10 Start MC

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 oder Kühlbehälter;
- Kühlakkus oder Kühlkissen;

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

### **8.2.2 Probenvorbereitung**

- Trockenschrank;
- Veraschungsöfen 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<sup>-2</sup> zum Auslegen der Edelstahlschalen.

### **8.2.3 Kalibrierung und Aktivitätsbestimmung**

- Aktivitätsnormale gammastrahlender Radionuklide, möglichst Einlinienstrahler zur Kalibrierung;
- zylindrische Kunststoffgefäße, z. B. aus PVC mit einem Innendurchmesser von ca. 7 cm und einem Fassungsvermögen von ca. 220 ml, mit möglichst ebenem Boden;
- Gammaskpektrometrie-einrichtung, 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 Korrekturfaktoren.

## **Literatur**

- [1] *Gesetz zum Schutz vor der schädlichen Wirkung ionisierender Strahlung (Strahlenschutzgesetz - StrlSchG)* vom 27. Juni 1966 (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] *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.

- 
- [4] Arnold, D., Debertin, K., Heckel, A., et al.: *Grundlagen der Gammaskpektrometrie*.  $\gamma$ -SPEKT/GRUNDL, Version März 2018. In: Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bundesumweltministerium.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 15.11.2024].
- [5] Gilmore, G. R.: *Practical Gamma-ray Spectroscopy*. New York (USA): John Wiley & Sons, 2008, 2. Auflage, 408 S. ISBN 978-0-470-86196-7.
- [6] Knoll, G. F.: *Radiation Detection and Measurement*. New York (USA): John Wiley & Sons, 2010, 4 Auflage, 864 S. ISBN 978-0-470-13148-0.
- [7] Debertin, K., Helmer, R.: *Gamma- and X-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors*. Amsterdam (NL): North Holland, 1988, 402 S. ISBN 978-0444871077.
- [8] Kanisch, G., Mundschenk, H., Schkade, U.-K., et al.: *Interferenzen bei der Gammaskpektrometrie*.  $\gamma$ -SPEKT/INTERF, Version März 2019. In: Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bundesumweltministerium.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 15.11.2024].
- [9] Arnold, D., Heckel, A., Wershofen, H.: *Nulleffektbeiträge in der Gammaskpektrometrie*.  $\gamma$ -SPEKT/NULLEF, Version Juni 2019. In: Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bundesumweltministerium.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 15.11.2024].
- [10] Debertin, K., Schötzig, U.: *Coincidence summing corrections in Ge(Li)-spectrometry at low source-to-detector distances*. Nuclear Instruments and Methods, 1979, Vol. 158, S. 471-477.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Arnold, D., Kanisch, G., Wershofen, H.: *Summations- und Escapelinien ausgewählter Radionuklide in der Gammaskpektrometrie*.  $\gamma$ -SPEKT/SUMESC, Version November 2018. In: Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bundesumweltministerium.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 15.11.2024].

- [14] 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)*.
- [15] Kanisch, G., Aust, M.-O., Bruchertseifer, F., et al.: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe – Teil 1: Grundlagen*. CHAGR-ISO-01, Version Mai 2022. In: Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bundesumweltministerium.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 15.11.2024].
- [16] Kanisch, G., Aust, M.-O., Bruchertseifer, F., et al.: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe – Teil 2: Anwendungsbeispiele*. CHAGR-ISO-02, Version Juni 2024. In: Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (Hrsg.): Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung. ISSN 1865-8725. Verfügbar unter: <https://www.bundesumweltministerium.de/WS1517>. [Letzter Zugriff am 15.11.2024].