

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in Meeressediment und -schwebstoff

D- γ -SPEKT-MSEDI-01

Bearbeiter:

S. Schmied

A. Meyer

I. Bendler

A. Gottschalk

J. Herrmann[†]

Leitstelle für Meerwasser, Meeresschwebstoff und -sediment

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Radionukliden in Meeressediment und -schwebstoff

1 Anwendungsbereich

Das nachstehend beschriebene Verfahren dient zur Bestimmung der spezifischen Aktivitäten von Spalt- und Aktivierungsprodukten sowie natürlichen Radionukliden im Meeressediment und -schwebstoff nach dem Strahlenschutzgesetz (StrlSchG) [1] und IMIS-Routinemessprogramm [2]. Darin ermöglicht insbesondere die Bestimmung von Cs-137 als Leitnuklid, den zeitlichen Verlauf der Langzeitkontamination zu erfassen und zu bewerten.

Anmerkung:

Das Verfahren ist außerdem im IMIS-Intensivmessprogramm [2] nach Auftreten höherer Aktivitäten sowohl für Meeressediment und -schwebstoff als auch für Meerwasser anwendbar.

2 Probeentnahme

Je nach Art des Sedimentes erfolgt die Probeentnahme mit dem jeweils geeigneten Probeentnahmegerät:

- dem Gemini-Corer für weiches, schlickiges Sediment (siehe Abbildung 1),
- dem Großkastengreifer und dem Kleinkastengreifer (Reineck-Greifer) für festes Sediment, auch mit hohem Sandgehalt, (siehe Abbildungen 2 und 3) und
- dem Backengreifer (siehe Abbildung 4) für Sedimente, aus denen mit den oben genannten Geräten keine Proben entnommen werden können, weil sie z. B. aus Kies und grobem Sand bestehen, oder wenn nur die Sedimentoberfläche von Interesse ist.

Der Gemini-Corer entnimmt zwei Sedimentkerne direkt parallel am Meeresboden. Mit ihm erzielt man relativ ungestörte Oberflächen.

Aus dem Sediment in den Greiferkästen werden an Bord Sedimentkerne, üblicherweise zwei Parallelkerne, mit Stechrohren aus Plexiglas entnommen. Die Oberflächen der Kerne sollten möglichst ungestört erhalten bleiben, deshalb müssen einige Zentimeter Wasser über der Probe stehen bleiben.

Die Sedimentkerne werden in ein Zentimeter bis fünf Zentimeter – üblicherweise zwei Zentimeter – dicke Scheiben horizontal zerlegt und als Mischprobe gleicher Horizonte in Boxen aus Polyethylen überführt, so dass später das Vertikalprofil der Sedimentkerne gammaspektrometrisch bestimmt werden kann.

Bei den mit dem Backengreifer erhaltenen Proben ohne definierten Schichtaufbau ist es nur sinnvoll, die obersten zwei bis drei Zentimeter zu entnehmen.



Abb. 1: Gemini-Corer



Abb. 2: Großkastengreifer



Abb. 3: Kleinkastengreifer



Abb. 4: Backengreifer

Meeresschwebstoffe werden an Bord aus mindestens zehn Kubikmetern Wasser mit Hilfe einer hochdrehenden Röhrenzentrifuge, die mit einer Meerwasserleitung verbunden ist, gewonnen. Andere Filtrationsmethoden sind wegen der geringen Schwebstoffkonzentration des Meerwassers zu zeitaufwändig, um genug Probenmaterial zu erhalten.

Sowohl die Sedimentproben als auch der aus der Röhrenzentrifuge gewonnene Meeresschwebstoff werden schnellstmöglich nach der Probeentnahme bei -5 °C bis -20 °C eingefroren.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Die Sediment- bzw. Schwebstoffproben werden nach der Probenvorbereitung gamma-spektrometrisch gemessen. Aus den erhaltenen Impulshöhenspektren können die spezifischen Aktivitäten einer Vielzahl gammastrahlender Radionuklide verschiedenen Ursprungs bestimmt werden:

- natürliche Radionuklide wie Pb-210, Ra-226, Ra-228, Th-228, U-238,
- das primordiale Radionuklid K-40,
- das kosmogene Radionuklid Be-7,
- künstliche Radionuklide wie Cs-137, Cs-134, Ru-106, Co-60, Sb-125, Am-241.

Anmerkung:

Im IMIS-Intensivmessprogramm werden auch Meerwasserproben direkt gemessen.

3.2 Probenvorbereitung

Um eine möglichst homogene Probe in definierter Geometrie zu erhalten, werden die eingefrorenen Sediment- oder Schwebstoffproben anschließend gefriergetrocknet. Offensichtliche Fremdkörper wie Muschelteile oder Steine werden aus den Sedimentproben entfernt. Anschließend werden die trockenen Proben mit Hilfe einer Kugelmühle homogenisiert und in geeignete Messbecher aus Kunststoff eingewogen. Die Füllhöhe wird bestimmt. Erfahrungsgemäß liegt die Schüttdichte der Messpräparate bei etwa $1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Die spezifische Aktivität wird auf die Trockenmasse bezogen.

Anmerkung:

Im IMIS-Intensivmessprogramm muss das Ergebnis schnell vorliegen. Daher werden die Sediment- oder Schwebstoffproben nach der Probeentnahme nicht eingefroren. Die Proben werden im nassen Zustand in geeignete Messgefäße überführt und im Labor später direkt gemessen. Auf eine Trocknung darf verzichtet werden.

3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist nicht erforderlich.

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Im Allgemeinen Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen sind die Grundlagen der Gammaskpektrometrie und technische Ausführungen geeigneter Gammaskpektrometriemesseinrichtungen beschrieben [3].

4.2 Nulleffekt

Durch die regelmäßige, z. B. monatliche, Aufnahme von Nulleffektspektren werden störende Beiträge aus der Umgebung oder dem Detektor erfasst. Bei natürlichen Radionukliden treten auch im Nulleffektspektrum Gammalinien auf, die bei der Aktivitätsbestimmung berücksichtigt werden müssen.

Weiterführende Betrachtungen zu natürlichen Radionukliden finden sich im Allgemeinen Kapitel γ -SPEKT/NATRAD, zur Bestimmung des Nulleffektes im Allgemeinen Kapitel γ -SPEKT/NULLEF dieser Messanleitungen [4, 5].

4.3 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Messeinrichtung wird mit Kalibrierpräparaten, die verschiedene Radionuklide mit bekannten, auf staatliche Primärnormale rückführbaren Aktivitäten enthalten, durchgeführt. Dabei werden für die Kalibrierung der Nachweiswahrscheinlichkeiten Messungen in allen benötigten Geometrien durchgeführt und die Messdauern so gewählt, dass die Zählraten der Nuklide im Bereich von einem Prozent der relativen Zählunsicherheit liegen. Zur Energiekalibrierung sowie zur kontinuierlichen Überprüfung der Nachweiswahrscheinlichkeiten wird wöchentlich ein Europium-152-Präparat gemessen.

Die Berechnungen der Nachweiswahrscheinlichkeiten für die Messgeometrien der jeweiligen Gammaskpektrometriemesseinrichtungen sowie deren Energiekalibrierungen werden mit einem kommerziellen Auswerteprogramm für die Gammaskpektrometrie vorgenommen.

4.4 Messung

Für die Messung werden die Messpräparate mittig auf dem Detektor platziert, ggf. auch mit Hilfe von Zentrierringen. Die Messdauer beträgt je nach spezifischer Aktivität der zu bestimmenden Radionuklide im Routinemessprogramm üblicherweise zwischen 24 Stunden und 48 Stunden.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

5.1 Ergebnisgröße

Die spezifische Aktivität a_r eines Einzelnuklids r zum Zeitpunkt der Probeentnahme wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$a_r = \frac{f_A}{\varepsilon_r \cdot p_\gamma \cdot f_m \cdot m_{TM}} \cdot R_{n,r} = \varphi \cdot R_{n,r} \quad (1)$$

mit

$$f_A = e^{\lambda_r \cdot t_A} \quad (2)$$

$$f_m = \frac{1 - e^{-\lambda_r \cdot t_m}}{\lambda_r \cdot t_m} \quad (3)$$

Die Berechnung der Nettozählrate hängt von der Art der Radionuklide ab:

- a) Ist das betrachtete Radionuklid künstlichen oder kosmogenen Ursprungs, wird Gleichung (4) zur Berechnung der Nettozählrate herangezogen:

$$R_{n,r} = R_{b,r} - R_{T,r} \quad (4)$$

- b) Bei Radionukliden natürlichen oder primordialen Ursprungs wird Gleichung (5) verwendet:

$$R_{n,r} = R_{b,r} - R_{T,r} - (R_{b,0,r} - R_{T,0,r}) = R_{b,r} - R_{T,r} - R_{n,0,r} \quad (5)$$

In den Gleichungen (1) bis (5) bedeuten:

- a_r spezifische Aktivität des Radionuklids r , in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;
 f_A Zerfallskorrektionsfaktor bezogen auf die Probeentnahme;
 f_m Zerfallskorrektionsfaktor bezogen auf die Messdauer;
 m_{TM} Trockenmasse der Sediment- bzw. Schwebstoffprobe, in kg;

Anmerkung:

Wird im Intensivmessprogramm Meerwasser gemessen, wird für m_{TM} die Masse des Meerwassers eingesetzt.

- p_γ absolute Emissionsintensität für die Gammaemission;
 $R_{b,r}$ Bruttozählrate der betrachteten Gammalinie des Radionuklids r , in s^{-1} ;
 $R_{b,0,r}$ Bruttozählrate der Nulleffektlinie des Radionuklids r , in s^{-1} ;
 $R_{n,r}$ Nettozählrate der betrachteten Gammalinie des Radionuklids r , in s^{-1} ;
 $R_{n,0,r}$ Nettozählrate der Nulleffektlinie des Radionuklids r , in s^{-1} ;
 $R_{T,r}$ Untergrundzählrate in der Gammalinie des Radionuklids r , z. B. als Trapezuntergrundzählrate, in s^{-1} ;

$R_{T,0,r}$	Untergrundzählrate der Nulleffektlinie des Radionuklids r , z. B. als Trapezuntergrundzählrate, in s^{-1} ;
t_A	Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn, in s ;
t_m	Messdauer des Messpräparats, in s ;
ε_r	Nachweiswahrscheinlichkeit des Radionuklids r , in $Bq^{-1} \cdot s^{-1}$;
λ_r	Zerfallskonstante des Radionuklids r , in s^{-1} ;
φ	verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $Bq \cdot s \cdot kg^{-1}$.

5.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

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

Für die Berechnung der Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität $u(a_r)$ wird die relative Varianz des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors $u_{rel}^2(\varphi)$ benötigt, die nach Gleichung (6) ermittelt wird.

$$u_{rel}^2(\varphi) = u_{rel}^2(f_A) + u_{rel}^2(\varepsilon_r) + u_{rel}^2(p_\gamma) + u_{rel}^2(f_m) + u_{rel}^2(m_{TM}) \quad (6)$$

Außerdem spielt der Ursprung des Radionuklids eine wesentliche Rolle. Bei künstlichen Radionukliden und beim kosmogenen Radionuklid Be-7 gilt Gleichung (7),

$$u(a_r) = \sqrt{a_r^2 \cdot u_{rel}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left[\frac{1}{t_m} \cdot \left(R_{b,r} + R_{T,r} \cdot \frac{b_r}{2 \cdot L_r} \right) \right]} \quad (7)$$

während bei natürlichen und primordialen Radionukliden Gleichung (8) zur Anwendung kommt:

$$u(a_r) = \left\{ a_r^2 \cdot u_{rel}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left[\frac{R_{n,r}}{t_m} + \frac{R_{T,r}}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b_r}{2 \cdot L_r} \right) + \frac{R_{n,0,r}}{t_m} + \frac{1}{t_0} \cdot \left(R_{b,0,r} + R_{T,0,r} \cdot \frac{b_{0,r}}{2 \cdot L_{0,r}} \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

In den Gleichungen (6) bis (8) bedeuten:

b_r	Linienfußbreite der Gammalinie des Radionuklids r des Messpräparats, in keV oder Kanälen;
$b_{0,r}$	Linienfußbreite der Gammalinie des Nulleffekts, in keV oder Kanäle;
L_r	Anzahl der links und rechts der Gammalinie zur Untergrundbestimmung verwendeten Kanäle des Radionuklids r des Messpräparats, in keV oder Kanälen;

$L_{0,r}$	Anzahl der links und rechts der Gammalinie zur Untergrundbestimmung verwendeten Kanäle des Nulleffekts, in keV oder Kanälen;
t_m	Messdauer des Messpräparats, in s;
t_0	Messdauer des Nulleffekts, in s;
$u(a_r)$	Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität des Radionuklids r , in $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$;
$u_{\text{rel}}(f_A)$	relative Standardunsicherheit des Zerfallskorrektionsfaktors bezogen auf die Probeentnahme;
$u_{\text{rel}}(f_m)$	relative Standardunsicherheit des Zerfallskorrektionsfaktors bezogen auf die Messdauer;
$u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}})$	relative Standardunsicherheit der Trockenmasse der Probe, in kg;
$u_{\text{rel}}(p_\gamma)$	relative Standardunsicherheit der absoluten Emissionsintensität für die Gammaemission;
$u_{\text{rel}}(\varepsilon_r)$	relative Standardunsicherheit der Nachweiswahrscheinlichkeit des Radionuklids r ;
$u_{\text{rel}}(\varphi)$	relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors.

Die Standardunsicherheit des Analysenergebnisses beinhaltet die Beiträge der Zählstatistik, der Kalibrierung, der Emissionsintensität und der Masse der Probe. Die Standardunsicherheiten der Messdauer, der Zerfallskonstante, der Lage des Peakmaximums und der Halbwertsbreite h sowie die relativen Standardunsicherheiten der Zerfallskorrektionsfaktoren $u_{\text{rel}}(f_A)$ und $u_{\text{rel}}(f_m)$ werden vernachlässigt.

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [6]. Für weiterführende Betrachtungen wird auf die Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 und CHAGR-ISO-02 dieser Messanleitungen verwiesen [7, 8].

6.1 Erkennungsgrenze

Die Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität a_r^* wird für künstliche und kosmogene Radionuklide entsprechend Gleichung (9), für natürliche und primordiale Radionuklide nach Gleichung (10) ermittelt:

$$a_r^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{\frac{R_{T,r}}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b_r}{2 \cdot L_r}\right)} \quad (9)$$

$$a_r^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{\frac{1}{t_m} \cdot \left[R_{T,r} \cdot \left(1 + \frac{b_r}{2 \cdot L_r}\right) + R_{n,0,r} + R_{b,0,r} + R_{T,0,r} \cdot \frac{b_{0,r}}{2 \cdot L_{0,r}} \right]} \quad (10)$$

Dabei bedeuten:

a_r^* Erkennungsgrenze der spezifischen Aktivität des Radionuklids r , in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;

$k_{1-\alpha}$ Quantil der standardisierten Normalverteilung für $\alpha = 0,0014$.

6.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität $a_r^\#$ wird nach Gleichung (11)

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

mit den in den Gleichungen (12) und (13) ermittelten Hilfsgrößen Ψ und θ

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

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

berechnet.

Dabei bedeuten:

$a_r^\#$ Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität des Radionuklids r , in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;

$k_{1-\beta}$ Quantil der standardisierten Normalverteilung für $\beta = 0,05$.

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 UncertRadio (siehe Abschnitt 7.2) erfolgen. Projektdateien zum Programm UncertRadio sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

Für den Fall, dass keine interferierende Gammalinie bei der auszuwertenden Energie vorhanden ist, wird die Linienfußbreite b gleich dem 1,7-fachen der Halbwertsbreite h , die aus Kalibriermessungen ermittelt wurde, gesetzt. Die Kanalanzahl L sollte jedoch nicht größer als $b/2$ gewählt werden.

7.1 Manuelle Auswertung

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

7.1.1 Künstliche Radionuklide am Beispiel Cs-137

Für das Rechenbeispiel werden die nachstehenden Zahlenwerte verwendet.

$R_{b,Cs-137}$	$= 0,06 \text{ s}^{-1};$	b_{Cs-137}	$= 2,363 \text{ keV};$
$R_{T,Cs-137}$	$= 0,01 \text{ s}^{-1};$	L_{Cs-137}	$= 1,183 \text{ keV};$
t_A	$= 15,8 \cdot 10^6 \text{ s};$	λ_{Cs-137}	$= 0,73 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1};$
t_m	$= 86\,400 \text{ s};$		
m_{TM}	$= 0,100 \text{ kg};$	$u_{rel}(m_{TM})$	$= 0,02;$
ε_{Cs-137}	$= 0,025 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$	$u_{rel}(\varepsilon_{Cs-137})$	$= 0,05;$
p_γ	$= 0,851;$	$u_{rel}(p_\gamma)$	$= 0,002;$

Mit den Gleichungen (2) und (3) werden die Werte der Zerfallskorrektionsfaktoren f_A und f_m ermittelt:

$$f_A = e^{0,73 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot 15,8 \cdot 10^6 \text{ s}} \approx 1,012$$

$$f_m = \frac{1 - e^{-0,73 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot 86,4 \cdot 10^3 \text{ s}}}{0,73 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot 86,4 \cdot 10^3 \text{ s}} \approx 1,000$$

Der Wert des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors φ beträgt nach Gleichung (1):

$$\varphi \approx \frac{1,012}{0,025 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,851 \cdot 1,000 \cdot 0,1 \text{ kg}} \approx 0,4755 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Für künstliche Radionuklide erfolgt die Berechnung der Nettozählrate mit Gleichung (4):

$$R_{n,Cs-137} = 0,06 \text{ s}^{-1} - 0,01 \text{ s}^{-1} = 0,05 \text{ s}^{-1}$$

Die spezifische Cs-137-Aktivität a_{Cs-137} wird mit Gleichung (1) berechnet:

$$a_{Cs-137} \approx 0,4755 \cdot 10^3 \cdot 0,05 \text{ s}^{-1} \approx 23,77 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

Der Wert der relativen Varianz des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors $u_{rel}^2(\varphi)$ beträgt nach Gleichung (6):

$$u_{rel}^2(\varphi) = 0^2 + 0,05^2 + 0,002^2 + 0^2 + 0,02^2 \approx 2,904 \cdot 10^{-3}$$

Die Standardunsicherheit der spezifischen Cs-137-Aktivität $u(a_{Cs-137})$ wird mit Gleichung (7) berechnet:

$$u(a_{Cs-137}) \approx \{(23,77 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1})^2 \cdot 2,904 \cdot 10^{-3} + (0,4755 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})^2 \cdot$$

$$\cdot \frac{1}{86,4 \cdot 10^3 \text{ s}} \cdot \left(0,06 \text{ s}^{-1} + \frac{0,01 \text{ s}^{-1} \cdot 2,363 \text{ keV}}{2 \cdot 1,183 \text{ keV}}\right)^2\}^{\frac{1}{2}} \approx$$

$$\approx 1,351 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

Das Messergebnis der spezifischen Aktivität des Cs-137 beträgt:

$$a_{\text{Cs-137}} = (23,77 \pm 1,351) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

Mit den Werten für die Quantile $k_{1-\alpha}$ von 3 und $k_{1-\beta}$ von 1,645 wird die Erkennungsgrenze der spezifischen Cs-137-Aktivität $a_{\text{Cs-137}}^*$ mithilfe der Gleichung (9) ermittelt:

$$\begin{aligned} a_{\text{Cs-137}}^* &\approx 3 \cdot 0,4755 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \sqrt{\frac{0,01 \text{ s}^{-1}}{86,4 \cdot 10^3 \text{ s}} \cdot \left(1 + \frac{2,363 \text{ keV}}{2 \cdot 1,183 \text{ keV}}\right)} \approx \\ &\approx 0,6861 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)} \end{aligned}$$

Für die Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität $a_{\text{Cs-137}}^\#$ werden zunächst die Hilfsvariablen θ und Ψ mit den Gleichungen (12) und (13) berechnet:

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 2,904 \cdot 10^{-3} \approx 0,9921$$

$$\Psi \approx 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 0,6861 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot 0,4755 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \frac{1}{86,4 \cdot 10^3 \text{ s}} \approx 1,011$$

Die Nachweisgrenze selbst wird dann mit Gleichung (11) ermittelt:

$$\begin{aligned} a_{\text{Cs-137}}^\# &\approx \frac{0,6861 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 1,011}{0,9921} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9921}{1,011^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2}\right)} \right\} \approx \\ &\approx 1,095 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)} \end{aligned}$$

7.1.2 Natürliche Radionuklide am Beispiel K-40

Für die Berechnung werden die nachstehenden Zahlenwerte verwendet.

$R_{\text{b,K-40}}$	=	0,096 s ⁻¹ ;	$R_{\text{T,K-40}}$	=	0,004 s ⁻¹ ;
$b_{\text{K-40}}$	=	14 Kanäle;	$L_{\text{K-40}}$	=	6 Kanäle;
$R_{\text{b,0,K-40}}$	=	0,0021 s ⁻¹ ;	$R_{\text{T,0,K-40}}$	=	0,0006 s ⁻¹ ;
$b_{\text{0,K-40}}$	=	19 Kanäle;	$L_{\text{0,K-40}}$	=	8 Kanäle;
t_{m}	=	0,26 · 10 ⁶ s;	t_{A}	=	15,8 · 10 ⁶ s;
t_0	=	0,26 · 10 ⁶ s;	$\lambda_{\text{K-40}}$	=	17,2 · 10 ⁻¹⁸ s ⁻¹ ;
m_{TM}	=	0,100 kg;	$u_{\text{rel}}(m_{\text{TM}})$	=	0,02;
$\varepsilon_{\text{K-40}}$	=	0,012 Bq ⁻¹ · s ⁻¹ ;	$u_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{K-40}})$	=	0,05;
p_{γ}	=	0,107;	$u_{\text{rel}}(p_{\gamma})$	=	0,002;

Mit den Gleichungen (2) und (3) werden die Werte der Zerfallskorrektionsfaktoren f_A und f_m ermittelt:

$$f_A = e^{17,2 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1} \cdot 15,8 \cdot 10^6 \text{ s}} \approx 1,000$$

$$f_m = \frac{1 - e^{-17,2 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1} \cdot 0,26 \cdot 10^6 \text{ s}}}{17,2 \cdot 10^{-18} \text{ s}^{-1} \cdot 0,26 \cdot 10^6 \text{ s}} \approx 1,000$$

Der Wert des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors φ wird mit Gleichung (1) errechnet und beträgt:

$$\varphi \approx \frac{1,000}{0,012 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,107 \cdot 1,000 \cdot 0,1 \text{ kg}} \approx 7,788 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Für Kalium-40 als natürliches Radionuklid wird die Nettozählrate $R_{n,K-40}$ mit Gleichung (5) berechnet:

$$R_{n,K-40} = 0,096 \text{ s}^{-1} - 0,004 \text{ s}^{-1} - (0,0021 \text{ s}^{-1} - 0,0006 \text{ s}^{-1}) = 0,0905 \text{ s}^{-1}$$

Die spezifische K-40-Aktivität wird mit Gleichung (1) erhalten:

$$a_{K-40} = 7,788 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 0,0905 \text{ s}^{-1} = 0,7048 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

Der Wert der relativen Varianz des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors $u_{\text{rel}}^2(\varphi)$ beträgt nach Gleichung (6):

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = 0^2 + 0,05^2 + 0,002^2 + 0^2 + 0,02^2 \approx 2,904 \cdot 10^{-3}$$

Die Standardunsicherheit der spezifischen K-40-Aktivität $u(a_{K-40})$ wird mit Gleichung (8) berechnet:

$$\begin{aligned} u(a_{K-40}) &= \{(0,7048 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1})^2 \cdot 2,904 \cdot 10^{-3} + (7,788 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1})^2 \cdot \\ &\quad \cdot \left[\frac{0,092 \text{ s}^{-1}}{0,26 \cdot 10^6 \text{ s}} + \frac{0,004 \text{ s}^{-1}}{0,26 \cdot 10^6 \text{ s}} \cdot \left(1 + \frac{14 \text{ Kanäle}}{2 \cdot 6 \text{ Kanäle}} \right) + \frac{0,0015 \text{ s}^{-1}}{0,26 \cdot 10^6 \text{ s}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{0,26 \cdot 10^6 \text{ s}} \cdot \left(0,0021 \text{ s}^{-1} + 0,0006 \text{ s}^{-1} \cdot \frac{19 \text{ Kanäle}}{2 \cdot 8 \text{ Kanäle}} \right) \right]^2 \}^{\frac{1}{2}} = \\ &= 38,30 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)} \end{aligned}$$

Das Messergebnis der spezifischen K-40-Aktivität a_{K-40} beträgt:

$$a_{K-40} = (704,8 \pm 38,30) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

Mit den Werten für die Quantile $k_{1-\alpha}$ von 3 und $k_{1-\beta}$ von 1,645 wird die Erkennungsgrenze für die spezifische K-40-Aktivität a_{K-40}^* mithilfe der Gleichung (10) ermittelt:

$$a_{K-40}^* \approx 3 \cdot 7,788 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \left[\frac{0,004 \text{ s}^{-1}}{0,26 \cdot 10^6 \text{ s}} \cdot \left(1 + \frac{14 \text{ Kanäle}}{2 \cdot 6 \text{ Kanäle}} \right) + \frac{0,0015 \text{ s}^{-1}}{0,26 \cdot 10^6 \text{ s}} + \frac{0,0021 \text{ s}^{-1}}{0,26 \cdot 10^6 \text{ s}} + \frac{0,0006 \text{ s}^{-1}}{0,26 \cdot 10^6 \text{ s}} \cdot \frac{19 \text{ Kanäle}}{2 \cdot 8 \text{ Kanäle}} \right]^{\frac{1}{2}} \approx 5,220 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

Für die Nachweisgrenze werden zunächst die Hilfsvariablen θ und ψ mit den Gleichungen (12) und (13) berechnet:

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 2,904 \cdot 10^{-3} \approx 0,9921$$

$$\psi \approx 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 5,220 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot 7,788 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \frac{1}{0,26 \cdot 10^6 \text{ s}} \approx 1,008$$

Die Nachweisgrenze selbst wird dann mit Gleichung (6) ermittelt:

$$a_{K-40}^{\#} \approx \frac{5,220 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 1,008}{0,9921} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9921}{1,008^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right\} \approx 8,291 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (TM)}$$

7.2 Softwaregestützte Auswertung

Die Resultatseiten der zu diesem Verfahren gehörenden UncertRadio-Projektdateien werden nachstehend gezeigt. Die Dateien selbst stehen auf der Internetseite dieser Messanleitungen zur Verfügung.

7.2.1 Künstliche Radionuklide am Beispiel Cs-137

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - D-gamma-SPEKT-MSEDI-01_V2025-11_ART.bsp

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheitsbudget **Ergebnisse** Text Editor

Gesamtes Messergebnis für ar :

Wert der Ergebnisgröße:	23,775	Bq/kg
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,3508	Bq/kg
relative erw. (Std.-)Unsicherheit:	5,6816	%

Beste Schätzwerte nach Bayes: ☐ min. Überdeck.-Intervall

Wert der Ergebnisgröße:	23,775	Bq/kg
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,3508	Bq/kg
untere Bereichsgrenze:	21,128	Bq/kg
obere Bereichsgrenze:	26,423	Bq/kg

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

Erkennungs- und Nachweisgrenze: ar :

Erkennungsgrenze (EKG):	0,6863	Bq/kg Iterationen: 1
Nachweisgrenze (NWG):	1,095	Bq/kg Iterationen: 1

k_alpha=3,000, k_beta=1,645 Verfahren:ISO 11929:2019, iterativ

Monte Carlo Simulation:

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

primärer Messwert:	23,842	Bq/kg
Unsich. primärer Messwert:	1,3652	Bq/kg
Wert der Ergebnisgröße:	23,842	Bq/kg
erweiterte Unsicherheit:	1,3652	Bq/kg
relative erw. (Std.-)Unsicherheit:	5,7261	%
untere Bereichsgrenze:	21,349	Bq/kg
obere Bereichsgrenze:	26,691	Bq/kg
Erkennungsgrenze (EKG):	0,68673	Bq/kg
Nachweisgrenze (NWG):	1,0927	Bq/kg

aktiver Run: 1 IT: 12 Start MC

7.2.2 Natürliche Radionuklide am Beispiel K-40

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - D-gamma-SPEKT-MSEDI-01_V2025-11_NAT.bsp

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheitsbudget **Ergebnisse** Text Editor

Gesamtes Messergebnis für ar :

Wert der Ergebnisgröße:	704,83	Bq/kg
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	38,297	Bq/kg
relative erw. (Std.-)Unsicherheit:	5,4334	%

Beste Schätzwerte nach Bayes: ☐ min. Überdeck.-Intervall

Wert der Ergebnisgröße:	704,83	Bq/kg
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	38,297	Bq/kg
untere Bereichsgrenze:	629,77	Bq/kg
obere Bereichsgrenze:	779,89	Bq/kg

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

Erkennungs- und Nachweisgrenze: ar :

Erkennungsgrenze (EKG):	5,061	Bq/kg Iterationen: 1
Nachweisgrenze (NWG):	8,038	Bq/kg Iterationen: 1

k_alpha=3,000, k_beta=1,645 Verfahren:ISO 11929:2019, iterativ

Monte Carlo Simulation:

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

primärer Messwert:	707,0	Bq/kg
Unsich. primärer Messwert:	38,90	Bq/kg
Wert der Ergebnisgröße:	707,0	Bq/kg
erweiterte Unsicherheit:	38,90	Bq/kg
relative erw. (Std.-)Unsicherheit:	5,5020	%
untere Bereichsgrenze:	636,20	Bq/kg
obere Bereichsgrenze:	788,51	Bq/kg
Erkennungsgrenze (EKG):	5,0836	Bq/kg
Nachweisgrenze (NWG):	8,0329	Bq/kg

aktiver Run: 1 IT: 10 Start MC

8 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

8.1 Chemikalien

Es werden für dieses Verfahren keine Chemikalien benötigt.

8.2 Geräte

Für das Verfahren wird neben der üblichen Ausrüstung eines radiochemischen Labors folgende Ausstattung benötigt:

- Plastikdosen aus Polyethylen (PE);
- Gefrierschrank bzw. -truhe;
- Gefriertrocknungsanlage;
- Kugelmühle;
- Kunststoffmessgefäße mit Volumeneinteilung aus Polypropylen (PP);
- Gammaskpektrometriemesseinrichtung.

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] Arnold, D., Debertin, K., Heckel, A., et al.: *Grundlagen der Gammaskpektrometrie. γ -SPEKT/GRUNDL*. 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>.
- [4] Schkade, U.-K., Heckel, A., Wershofen, H., et al.: *Gammaskpektrometrische Bestimmung der Aktivitäten natürlicher Radionuklide. γ -SPEKT/NATRAD*. 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>.
- [5] Wershofen, H., Heckel, A., Arnold, D., et al.: *Nulleffektbeiträge in der Gammaskpektrometrie. γ -SPEKT/NULLEF*. 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>.

- [6] 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)*.
- [7] Kanisch, G., Aust, M.-O., Bruchertseifer, F., et al.: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe – Teil 1: Grundlagen*. CHAGR-ISO-01. 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>.
- [8] Kanisch, G., Aust, M.-O., Bruchertseifer, F., et al.: *Bestimmung der charakteristischen Grenzen bei der Aktivitätsbestimmung radioaktiver Stoffe – Teil 2: Anwendungsbeispiele*. CHAGR-ISO-02. 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>.