

Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von Strontium-90 in Lebensmitteln mit dem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (Dicyclohexyl-18-Krone-6-Methode)

E-Sr-90-LEBM-04

Bearbeiter:

F. Ober

D. Tait

Leitstelle für Boden, Bewuchs, Futtermittel und Nahrungsmittel
pflanzlicher und tierischer Herkunft

Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Aktivität von Strontium-90 in Lebensmitteln mit dem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (Dicyclohexyl-18-Krone-6-Methode)

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist für die Überwachung der spezifischen Aktivität von Strontium-90 (Sr-90) in Lebensmitteln nach dem Strahlenschutzgesetz (StrlSchG) [1] und der Richtlinie zur Erfassung der Emissionen und Immissionen kerntechnischer Anlagen (REI) [2] geeignet. Mit diesem Verfahren können die in der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS) [3] geforderten Nachweisgrenzen nach einer Messdauer von ca. drei Stunden bis vier Stunden erreicht werden.

Anmerkung:

Im Rahmen einer IMIS-Vergleichsanalyse [4] betrug der Mittelwert der spezifischen Aktivität von Sr-90 einer Spinatpulverprobe mit dieser Methode $(102 \pm 6,7) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$; dies liegt in guter Übereinstimmung mit dem Gesamtmittelwert des Ringvergleichs von $(103 \pm 19) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Beim Ringversuch [5] des Joint Research Centre der Europäischen Kommission mit Wildbeeren als Probenmaterial wurde mit dieser Methode ein Mittelwert für die spezifische Aktivität des Sr-90 von $(159 \pm 12) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ bestimmt; dieser Wert stimmt mit dem Referenzwert von $(153 \pm 8) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ gut überein.

2 Probeentnahme

Zur Probeentnahme von Lebensmitteln wird auf das Verfahren E- γ -SPEKT-LEBM-01 verwiesen.

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Zum Prinzip des Verfahrens wird auf den entsprechenden Abschnitt des Verfahrens F-Sr-90-BODEN-03 verwiesen.

3.2 Probenvorbereitung

Zur Probenvorbereitung wird auf den entsprechenden Abschnitt des Verfahrens E-Sr-90-LEBM-03 verwiesen.

3.3 Radiochemische Trennung

Die meisten Aschen von Lebensmittelproben sind bei einer konventionellen Extraktion des Strontiums mit siedender, verdünnter Salpetersäure bereits nach zwei Minuten nahezu vollständig gelöst. Daher ist nur in wenigen Fällen eine mikrowellenunterstützte Extraktion bei 10 bar erforderlich.

Von der Asche werden für die Extraktion 10 g in einen 250-ml-Druckbehälter überführt.

Anmerkung:

Je nach Variante bei der Bestimmung der chemischen Ausbeute gilt:

- a) Bei externer Bestimmung werden **pro Analysencharge der Asche in einem der Druckbehälter** 5 Bq Sr-85-Tracer, der auf ein Aktivitätsnormal rückführbar ist, zugegeben.
- b) Bei interner Bestimmung wird **jedem Druckbehälter** eine Sr-85-Aktivität von üblicherweise 2 Bq bis 5 Bq zugegeben.

Für die weiteren Schritte der radiochemischen Trennung wird auf den entsprechenden Abschnitt des Verfahrens F-Sr-90-BODEN-02 verwiesen.

Anmerkung:

Bei der im Verfahren F-Sr-90-BODEN-02 beschriebenen Flüssig-Flüssig-Extraktion trennen sich die Phasen gelegentlich nur langsam. In solchen Fällen führt die Zugabe von maximal 5 ml Methanol zu einer raschen Phasentrennung.

4 Messung der Aktivität

Zur Durchführung der Kalibrierung, der Ausbeutebestimmung und zur Messung des Nulleffekts und des Messpräparates wird auf das Verfahren F-Sr-90-MILCH-05 verwiesen.

Falls Sr-85 als interner Ausbeutetracer verwendet wird, erhöht dies die Zählrate. Um diesen Beitrag gering zu halten, ist der Energiebereich für Sr-90 und Y-90 so zu wählen, dass der Beitrag von Sr-85 in diesem minimiert wird. Dadurch sinkt das Nachweisvermögen und die Nachweisgrenze nimmt bei gleicher Messdauer zu. Die im Routinemessprogramm nach AVV-IMIS [3] geforderte Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität wird nach einer Messdauer von ca. 48 Stunden erreicht.

5 Berechnung der Analysenergebnisse

Die Berechnungen erfolgen analog des Verfahrens F-Sr-90-MILCH-05.

5.1 Ergebnisgröße

Die Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-90 erfolgt allgemein nach Gleichung (1):

$$a = \varphi \cdot R_n \quad (1)$$

Der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor φ wird nach Gleichung (2)

$$\varphi = f_2 \cdot \frac{\varphi_{A,Sr-90}}{\eta_{Sr} \cdot m} \quad (2)$$

ermittelt.

Die Nettozählrate R_n wird

- a) **ohne Verwendung von Strontium-85** als internen Ausbeutetracer nach Gleichung (3) bzw.

$$R_n = R_b - R_0 \quad (3)$$

- b) **bei Verwendung von Strontium-85** als internem Tracer nach Gleichung (4)

$$R_n = R_b - (R_0 + R_{Sr-85}) \quad (4)$$

berechnet.

Bei der Verwendung des Ausbeutetracers Sr-85 werden Beiträge des Sr-85 im für die Bestimmung der spezifischen Aktivität des Sr-90 relevanten Energiebereich registriert. Zu deren Korrektur wird die Zählrate von Sr-85 bezogen auf den Zeitpunkt dieser Messung nach Gleichung (5) ermittelt:

$$R_{Sr-85} = \frac{A_{Sr-85}}{\varphi_{A,Sr-85}} \cdot \eta_{Sr} \cdot f_b \quad (5)$$

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

- A_{Sr-85} zur Analysenprobe zugegebene Aktivität des Sr-85-Ausbeutetracers, in Bq;
- a spezifische Aktivität von Sr-90, in $Bq \cdot kg^{-1}$, bezogen auf Feuchtmasse (FM) oder Trockenmasse (TM);
- f_b Korrektionsfaktor für das Abklingen der Aktivität von Sr-85 für die Zeitspanne zwischen Zugabe des Ausbeutetracers und Messbeginn:
 $f_b = e^{-\lambda_{Sr-85} \cdot t_b}$
- f_2 Korrektionsfaktor für das Abklingen der Aktivität von Sr-90 für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn, wenn die Zeitspanne t_A größer als 0,5 Jahre ist:
 $f_2 = e^{\lambda_{Sr-90} \cdot t_A}$
- m Masse der eingesetzten Lebensmittelprobe, in kg,
bei Bezug auf Trockenmasse (TM) gilt: $m = m_{TM} = m_a \cdot q_1$
bei Bezug auf Feuchtmasse (FM) gilt: $m = m_{FM} = m_a \cdot q_1 \cdot q_2$
- m_a Masse der eingesetzten Probenasche, in kg;
- q_1 Verhältnis Trockenmasse zu Aschemasse;
- q_2 Verhältnis Feuchtmasse zu Trockenmasse;

R_b	Bruttozählrate des Sr-90-Messpräparats, in s^{-1} ;
R_n	Nettozählrate des Sr-90-Messpräparats, in s^{-1} ;
R_{Sr-85}	Zählrate des Strontium-85, in s^{-1} ;
R_0	Nulleffektzählrate, in s^{-1} ;
t_A	Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn, in s;
t_b	Zeitspanne zwischen Zugabe des Ausbeutetracers und Messbeginn, in s;
t_{Sr-85}	Halbwertszeit von Sr-85, in s;
t_{Sr-90}	Halbwertszeit von Sr-90, in s;
λ_{Sr-85}	Zerfallskonstante von Sr-85, in s^{-1} :
	$\lambda_{Sr-85} = \frac{\ln 2}{t_{Sr-85}}$
λ_{Sr-90}	Zerfallskonstante von Sr-90, in s^{-1} :
	$\lambda_{Sr-90} = \frac{\ln 2}{t_{Sr-90}}$
η_{Sr}	chemische Ausbeute für Strontium;
φ	verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $Bq \cdot s \cdot kg^{-1}$;
$\varphi_{A,Sr-85}$	aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor von Strontium-85 im betrachteten Energiebereich, in $Bq \cdot s$;
$\varphi_{A,Sr-90}$	aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor von Strontium-90 im betrachteten Energiebereich, in $Bq \cdot s$.

Anmerkung:

Neben der Berechnung kann die Summe der Beiträge des Nulleffektes sowie des Sr-85 ($R_0 + R_{Sr-85}$) empirisch festgestellt werden. Dazu wird die Aktivität von Sr-85 im Messpräparat gammaspektrometrisch bestimmt. Die gleiche Aktivität von Sr-85 wird dem für die Nulleffektbestimmung der Szintillationsmessungen genutzten Zählfläschchen zugesetzt. Dabei wird vorausgesetzt, dass die gleichen Messbedingungen eingehalten werden.

5.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

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

Die Standardunsicherheit beinhaltet neben der zählstatistischen Standardunsicherheit auch die Standardunsicherheiten der Masse, der Abklingkorrektionsfaktoren, der Ausbeutebestimmung und der Kalibrierung.

Die relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität $u(a) \cdot a^{-1}$ wird

a) **ohne Verwendung von Sr-85** als interner Ausbeutetracer nach Gleichung (6)

$$\frac{u(a)}{a} = \sqrt{\frac{1}{R_n^2} \cdot \left(\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right) + u_{\text{rel}}^2(\varphi)} \quad (6)$$

b) **bei Verwendung von Sr-85** als internen Ausbeutetracer nach Gleichung (7)

$$\frac{u(a)}{a} = \sqrt{\frac{1}{R_n^2} \cdot \left[\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + u^2(R_{\text{Sr-85}}) \right] + u_{\text{rel}}^2(\varphi) + 2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) \cdot \frac{R_{\text{Sr-85}}}{R_n}} \quad (7)$$

berechnet.

Die in den Gleichungen (6) und (7) verwendete relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors φ wird nach Gleichung (8) ermittelt:

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = u_{\text{rel}}^2(f_2) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_{\text{A,Sr-90}}) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(m) \quad (8)$$

Die in Gleichung (7) zusätzlich benötigte Standardunsicherheit der Sr-85-Zählrate wird nach Gleichung (9) berechnet:

$$u^2(R_{\text{Sr-85}}) = R_{\text{Sr-85}}^2 \cdot [u_{\text{rel}}^2(A_{\text{Sr-85}}) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_{\text{A, Sr-85}}) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(f_b)] \quad (9)$$

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

t_m	Messdauer, in s;
t_0	Messdauer des Nulleffekts, in s;
$u(a)$	Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität von Sr-90 zum Zeitpunkt der Probeentnahme, in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;
$u(R_{\text{Sr-85}})$	Standardunsicherheit der Zählrate von Sr-85, in s^{-1} ;
$u_{\text{rel}}(A_{\text{Sr-85}})$	relative Standardunsicherheit des zugegebenen Ausbeutetracers Sr-85;
$u_{\text{rel}}(f_b)$	relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors für Sr-85 für die Zeitspanne zwischen Zugabe des Ausbeutetracers und Messbeginn;
$u_{\text{rel}}(f_2)$	relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors für Sr-90 für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn;
$u_{\text{rel}}(m)$	relative Standardunsicherheit der Masse der eingesetzten Probe, für Feuchtmasse: $u_{\text{rel}}^2(m) = u_{\text{rel}}^2(m_{\text{FM}}) = u_{\text{rel}}^2(m_a) + u_{\text{rel}}^2(q_1) + u_{\text{rel}}^2(q_2)$ für Trockenmasse: $u_{\text{rel}}^2(m) = u_{\text{rel}}^2(m_{\text{TM}}) = u_{\text{rel}}^2(m_a) + u_{\text{rel}}^2(q_1)$
$u_{\text{rel}}(m_a)$	relative Standardunsicherheit der Masse der eingesetzten Probenasche
$u_{\text{rel}}(q_1)$	relative Standardunsicherheit des Verhältnisses Trockenmasse zu Aschemasse;

$u_{\text{rel}}(q_2)$	relative Standardunsicherheit des Verhältnisses Feuchtmasse zu Trockenmasse;
$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}})$	relative Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute für Strontium;
$u_{\text{rel}}(\varphi_{A,\text{Sr-85}})$	relative Standardunsicherheit des aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktors für Strontium-85;
$u_{\text{rel}}(\varphi_{A,\text{Sr-90}})$	relative Standardunsicherheit des aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktors für Strontium-90.

Bei der Berechnung der relativen Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität sind im Allgemeinen die Beiträge der relativen Standardunsicherheit des Korrektionsfaktors $u_{\text{rel}}(f_2)$ und der Masse der eingesetzten Probenasche $u_{\text{rel}}(m_a)$ sowie die Umrechnungsfaktoren $u_{\text{rel}}(q_1)$ und $u_{\text{rel}}(q_2)$ vernachlässigbar. Ebenso ist die Standardunsicherheit der Sr-85-Zählrate $u(R_{\text{Sr-85}})$ aufgrund der eingesetzten, geringen Sr-85-Aktivität vernachlässigbar.

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

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen des Verfahrens wird zunächst die Erkennungsgrenze a^* ermittelt:

a) **ohne Verwendung von Sr-85** als internen Ausbeutetracer nach Gleichung (10)

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (10)$$

b) **mit Verwendung von Sr-85** als internen Ausbeutetracer nach Gleichung (11):

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{\frac{R_0 + R_{\text{Sr-85}}}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + u^2(R_{\text{Sr-85}})} \quad (11)$$

Dabei bedeuten in den Gleichungen (10) und (11):

a^* Erkennungsgrenze der spezifischen Sr-90-Aktivität, in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;

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

6.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze $a^\#$ wird

a) **bei Verwendung eines Kontrollpräparats** nach Gleichung (12) implizit berechnet:

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{a^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left(\frac{a^\#}{t_m \cdot \varphi} + \frac{R_0}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right)} \quad (12)$$

b) **bei Verwendung von Sr-85 als Ausbeutetracer** näherungsweise nach Gleichung (13) ermittelt:

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{a^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left(\frac{a^\#}{t_m \cdot \varphi} + \frac{R_0 + R_{\text{Sr-85}}}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + u^2(R_{\text{Sr-85}}) \right)} \quad (13)$$

Nach Auflösung und Vereinfachung der Gleichungen (12) und (13) wird die Nachweisgrenze für beide Verfahren nach Gleichung (14)

$$a^\# = \frac{a^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (14)$$

mit den Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) \quad (15)$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot a^*} \cdot \frac{\varphi}{t_m} \quad (16)$$

berechnet.

Dabei bedeuten:

$a^\#$ Nachweisgrenze der spezifischen Sr-90-Aktivität, in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$;

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

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. Eine Projektdatei zum Programm UncertRadio ist auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

Am Beispiel einer Grünkohlprobe wird die Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-90 bezogen auf Feuchtmasse vorgestellt, wobei zwei Fälle betrachtet werden:

- Kein Zusatz von Sr-85 als Ausbeutetracer (siehe Abschnitt 7.1.1);
- Mit Zusatz von Sr-85 als Ausbeutetracer (siehe Abschnitt 7.1.2).

7.1 Manuelle Auswertung

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

7.1.1 Ohne Verwendung von Strontium-85 als Ausbeutetracer

Das Beispiel zeigt die Berechnung der spezifischen Aktivität des Radionuklids Sr-90 in Grünkohl. Dazu wurde im Impulshöhenspektrum der Energiebereich zwischen 20 keV und 1000 keV ausgewertet.

Es wurden folgende Werte ermittelt:

R_b	=	$191,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	t_m	=	$60 \cdot 10^3 \text{ s}$;
R_0	=	$79,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	t_0	=	$60 \cdot 10^3 \text{ s}$;
t_A	=	$3,456 \cdot 10^6 \text{ s}$;	$t_{\text{Sr-90}}$	=	$0,9088 \cdot 10^9 \text{ s}$;
m_a	=	$0,010 \text{ kg}$;	$u_{\text{rel}}(m_a)$	=	$0,0$;
q_1	=	$10,0$;	$u_{\text{rel}}(q_1)$	=	$0,0$;
q_2	=	$5,88$;	$u_{\text{rel}}(q_2)$	=	$0,0$;
η_{Sr}	=	$0,750$;	$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}})$	=	$0,05$;
$\varphi_{A,\text{Sr-90}}$	=	$0,585 \text{ Bq} \cdot \text{s}$;	$u_{\text{rel}}(\varphi_{A,\text{Sr-90}})$	=	$0,04$.

Die relativen Standardunsicherheiten für den Korrektionsfaktor f_2 , die Masse m_a sowie für die Zeitangaben werden vernachlässigt.

Die Nettozählrate R_n wird mit Gleichung (3) berechnet:

$$R_n = 191,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} - 79,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \approx 112,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor φ wird nach Gleichung (2) erhalten und beträgt:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{0,585 \text{ Bq} \cdot \text{s}}{0,750 \cdot 0,010 \text{ kg} \cdot 10,0 \cdot 5,88} \cdot e^{\frac{\ln 2 \cdot 3,456 \cdot 10^6 \text{ s}}{0,9088 \cdot 10^9 \text{ s}}} \approx 1,330 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 1,00 \approx \\ &\approx 1,330 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

Die spezifische Aktivität des Radionuklids Sr-90 beträgt entsprechend Gleichung (1):

$$a = 1,330 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 112,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \approx 0,1492 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Die Varianz des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors $u_{\text{rel}}(\varphi)$ wird nach Gleichung (8) bestimmt:

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = 0^2 + 0,04^2 + 0,05^2 + 0^2 = 4,1 \cdot 10^{-3}$$

Der Wert der relativen Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität $u_{\text{rel}}(a)$ wird mit Gleichung (6) erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{u(a)}{a} &= \sqrt{\frac{1}{(112,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1})^2} \cdot \left(\frac{191,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} + \frac{79,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} \right) + 4,1 \cdot 10^{-3}} \approx \\ &\approx \sqrt{0,3577 \cdot 10^{-3} + 4,1 \cdot 10^{-3}} \approx 66,77 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Die spezifische Aktivität des Radionuklids Sr-90 in der Grünkohlprobe zum Zeitpunkt der Probeentnahme beträgt:

$$a = (0,149 \pm 0,010) \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Mit den oben genannten Werten sowie dem Wert 3 für das Quantil der Standardnormalverteilung $k_{1-\alpha}$ und dem Wert 1,645 für das Quantil der Standardnormalverteilung $k_{1-\beta}$ wird die Erkennungsgrenze a^* mit Gleichung (10) berechnet:

$$\begin{aligned} a^* &= 3 \cdot 1,327 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \sqrt{79,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \left(\frac{1}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} + \frac{1}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} \right)} \approx \\ &\approx 3,981 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \sqrt{2,633 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-2}} \approx 6,460 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} \end{aligned}$$

Für die Berechnung des Wertes für die Nachweisgrenze $a^\#$ werden zunächst die Hilfsgrößen θ und ψ mit Hilfe der Gleichungen (15) und (16) ermittelt:

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 4,1 \cdot 10^{-3} \approx 0,9889$$

$$\psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 6,460 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot \frac{1,327 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} \approx 1,005$$

Der Wert der Nachweisgrenze $a^\#$ beträgt mit Gleichung (14):

$$\begin{aligned} a^\# &= \frac{6,460 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} \cdot 1,005}{0,9889} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{0,9889}{1,005^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right] \approx \\ &\approx 6,565 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} \cdot 1,562 \approx 10,25 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} \end{aligned}$$

7.1.2 Mit Verwendung von Strontium-85 als Ausbeutetracer

Das Rechenbeispiel beschreibt die Berechnung der spezifischen Aktivität des Radionuklids Sr-90 in Grünkohl. Dabei wurde 20 Tage vor Beginn der Messung der Probe eine Aktivität von 5,0 Bq Sr-85 zugegeben. Für die Auswertung wurde im Impulshöhenspektrum der Energiebereich zwischen 350 keV und 1000 keV verwendet.

Es wurden folgende Werte ermittelt:

R_b	=	$41,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	t_m	=	$60 \cdot 10^3 \text{ s}$;
R_0	=	$16,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$;	t_0	=	$60 \cdot 10^3 \text{ s}$;
t_A	=	$3,456 \cdot 10^6 \text{ s}$;	t_b	=	$1,728 \cdot 10^6 \text{ s}$;
$t_{\text{Sr-85}}$	=	$5,603 \cdot 10^6 \text{ s}$;	$t_{\text{Sr-90}}$	=	$0,9088 \cdot 10^9 \text{ s}$;
$A_{\text{Sr-85}}$	=	5,00 Bq;	$u_{\text{rel}}(A_{\text{Sr-85}})$	=	0,02;
m_a	=	0,010 kg;	$u_{\text{rel}}(m_a)$	=	0,0;
q_1	=	10,0;	$u_{\text{rel}}(q_1)$	=	0,0;
q_2	=	5,88;	$u_{\text{rel}}(q_2)$	=	0,0;
η_{Sr}	=	0,750;	$u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}})$	=	0,05;
$\varphi_{A,\text{Sr-85}}$	=	$4,167 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s}$;	$u_{\text{rel}}(\varphi_{A,\text{Sr-85}})$	=	0,04;
$\varphi_{A,\text{Sr-90}}$	=	2,632 Bq · s;	$u_{\text{rel}}(\varphi_{A,\text{Sr-90}})$	=	0,04.

Die relativen Standardunsicherheiten für die Korrekturfaktoren f_b und f_2 , für die Masse m_a sowie für die Zeitangaben können vernachlässigt werden. Dies gilt ebenso für die Standardunsicherheit der Sr-85-Zählrate $u(R_{\text{Sr-85}})$.

Zunächst wird die Zählrate des Radionuklids Sr-85 mit Gleichung (5) ermittelt:

$$R_{\text{Sr-85}} = \frac{5,0 \text{ Bq}}{4,167 \cdot 10^3 \text{ Bq} \cdot \text{s}} \cdot 0,750 \cdot e^{-\frac{\ln 2 \cdot 1,728 \cdot 10^6 \text{ s}}{5,603 \cdot 10^6 \text{ s}}} \approx 0,8999 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot 0,808 \approx 0,7267 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Die Nettozählrate R_n wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$R_n = 41,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} - (16,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} + 0,7267 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}) \approx 24,94 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Der verfahrensbezogene Kalibrierfaktor φ wird entsprechend Gleichung (2) erhalten und beträgt:

$$\varphi = \frac{2,632 \text{ Bq} \cdot \text{s}}{0,750 \cdot 0,010 \text{ kg} \cdot 10,0 \cdot 5,88} \cdot e^{\frac{\ln 2 \cdot 3,456 \cdot 10^6 \text{ s}}{0,9088 \cdot 10^9 \text{ s}}} \approx 5,984 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 1,00 \approx 5,984 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Die spezifische Aktivität des Radionuklids Sr-90 beträgt nach Gleichung (1):

$$a = 5,984 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 24,94 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \approx 0,1493 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Die Varianz des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors $u_{\text{rel}}(\varphi)$ wird mit Gleichung (8) bestimmt:

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = 0^2 + 0,04^2 + 0,05^2 + 0^2 = 4,1 \cdot 10^{-3}$$

Der Wert der relativen Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität $u_{\text{rel}}(a)$ wird nach Gleichung (7) erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{u(a)}{a} &= \left\{ \frac{1}{(24,94 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1})^2} \cdot \left[\frac{41,67 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} + \frac{16,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} + 0 \right] + \right. \\ &\quad \left. + 4,1 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 0,05^2 \cdot \frac{0,7271 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{24,94 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}} \right\}^{\frac{1}{2}} \approx \\ &\approx \sqrt{1,545 \cdot 10^{-3} + 4,1 \cdot 10^{-3} + 0,1458 \cdot 10^{-3}} \approx 76,12 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Die spezifische Aktivität des Radionuklids Sr-90 in der Grünkohlprobe zum Zeitpunkt der Probeentnahme beträgt:

$$a = (0,149 \pm 0,011) \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Mit den oben genannten Werten sowie dem Wert 3 für das Quantil der Standardnormalverteilung $k_{1-\alpha}$ und dem Wert 1,645 für das Quantil der Standardnormalverteilung $k_{1-\beta}$ wird die Erkennungsgrenze a^* nach Gleichung (11) berechnet:

$$\begin{aligned} a^* &= 3 \cdot 5,984 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \\ &\cdot \sqrt{\frac{16,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} + 0,7271 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} + \frac{16,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} + 0^2} \approx \\ &\approx 17,95 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 0,7385 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \approx 13,26 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} \end{aligned}$$

Für die Berechnung des Wertes für die Nachweisgrenze $a^\#$ werden zunächst die Hilfsgrößen θ und ψ mit den Gleichungen (15) und (16) ermittelt:

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 4,1 \cdot 10^{-3} \approx 0,9889$$

$$\psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 13,26 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}} \cdot \frac{5,984 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}}{60 \cdot 10^3 \text{ s}} \approx 1,010$$

Der Wert der Nachweisgrenze $a^\#$ beträgt entsprechend Gleichung (14):

$$a^\# = \frac{13,26 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} (\text{FM}) \cdot 1,010}{0,9889} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{0,9889}{1,010^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right] \approx$$

$$\approx 13,54 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} (\text{FM}) \cdot 1,568 \approx 21,28 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} (\text{FM})$$

7.2 Softwaregestützte Auswertung

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

7.2.1 Ohne Verwendung von Strontium-85 als Ausbeutetracer

UR UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - E-Sr-90-LEBM-04_V2025-07_var1.bxp

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

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

Gesamtes Messergebnis für aSr90:

Wert der Ergebnisgröße: 0,14923	Bq/kg
erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 9,96348E-03	Bq/kg
relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 6,6766	%
Beste Schätzwerte nach Bayes: ☐ min. Überdeck.-Intervall	
Wert der Ergebnisgröße: 0,14923	Bq/kg
erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 9,96348E-03	Bq/kg
untere Bereichsgrenze: 0,12970	Bq/kg
obere Bereichsgrenze: 0,16876	Bq/kg

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

Erkennungs- und Nachweisgrenze: aSr90:

Erkennungsgrenze (EKG): 6,4749E-03	Bq/kg	Iterationen: 1
Nachweisgrenze (NWG): 1,0269E-02	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: 0,14962	relSD%: 0,021
Unsichh. primärer Messwert: 1,00132E-02	Bq/kg 0,224
Wert der Ergebnisgröße: 0,14962	Bq/kg 0,021
erweiterte Unsicherheit: 1,00132E-02	Bq/kg 0,224
relative erw.(Std.-)Unsicherheit: 6,6924	%
untere Bereichsgrenze: 0,13105	Bq/kg 0,065
obere Bereichsgrenze: 0,17024	Bq/kg 0,050
Erkennungsgrenze (EKG): 6,52572E-03	Bq/kg 0,873
Nachweisgrenze (NWG): 1,02530E-02	Bq/kg 0,576

aktiver Run: 1 IT: 9 Start MC

7.2.2 Mit Verwendung von Strontium-85 als Ausbeutetracer

UR UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - E-Sr-90-LEBM-04_V2025-07_var2.bxp

Datei Bearbeiten Optionen Hilfe

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

Gesamtes Messergebnis für aSr90:

Wert der Ergebnisgröße:	0,14926	Bq/kg
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,13618E-02	Bq/kg
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	7,6121	%
Beste Schätzwerte nach Bayes: ☐ min. Überdeck.-Intervall		
Wert der Ergebnisgröße:	0,14926	Bq/kg
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,13618E-02	Bq/kg
untere Bereichsgrenze:	0,12699	Bq/kg
obere Bereichsgrenze:	0,17153	Bq/kg

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

Erkennungs- und Nachweisgrenze: aSr90:

Erkennungsgrenze (EKG):	1,3287E-02	Bq/kg	Iterationen:	1
Nachweisgrenze (NWG):	2,1360E-02	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:	0,14965	Bq/kg	relSD%:	0,024
Unsichh. primärer Messwert:	1,14333E-02	Bq/kg		0,224
Wert der Ergebnisgröße:	0,14965	Bq/kg		0,024
erweiterte Unsicherheit:	1,14333E-02	Bq/kg		0,224
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	7,6402	%		
untere Bereichsgrenze:	0,12848	Bq/kg		0,075
obere Bereichsgrenze:	0,17339	Bq/kg		0,056
Erkennungsgrenze (EKG):	1,34864E-02	Bq/kg		0,873
Nachweisgrenze (NWG):	2,14267E-02	Bq/kg		0,571

aktiver Run: 1 IT: 13 Start MC

8 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

8.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollen analysenrein sein.

- Ammoniumcarbamat;
- Dicyclohexyl-18-Krone-6 in Chloroform: 0,05 mol·l⁻¹;
- Natriumacetat-Essigsäure-Lösung: 0,05 mol·l⁻¹ Natriumacetat in 0,05 mol·l⁻¹ Essigsäure;
- Natriumdichromatlösung, Na₂Cr₂O₇: 1,31 mol·l⁻¹;
- Natriumhydroxidlösung, NaOH: 3 mol·l⁻¹, 10 mol·l⁻¹;
- Salpetersäure, HNO₃: 6 mol·l⁻¹;
- Szintillationscocktail: z. B. InstantScintGelPlus, UltimaGold LLT;
- Toluolsulfonsäure in wässriger Lösung: 100 ml:
25 g Toluolsulfonsäure in 75 ml entionisiertem Wasser

Trägerlösungen

- Bariumträgerlösung: 2 mg Ba^{2+} pro ml Lösung:
0,356 g Bariumchloriddihydrat ($\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) in entionisiertem Wasser lösen, 1 ml Salzsäure ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugeben, dann auf 100 ml mit entionisiertem Wasser auffüllen;
- Strontiumträgerlösung: 20 mg Sr^{2+} pro ml Lösung:
6,086 g Strontiumchloridhexahydrat ($\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) in entionisiertem Wasser lösen, 1 ml Salzsäure ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugeben, dann auf 100 ml mit entionisiertem Wasser auffüllen;
- Yttriumträgerlösung: 20 mg Y^{3+} pro ml Lösung:
6,83 g Yttriumchloridhexahydrat ($\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) in entionisiertem Wasser lösen, 1 ml Salzsäure ($3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) zugeben, dann auf 100 ml mit entionisiertem Wasser auffüllen.

8.2 Geräte

Für dieses Verfahren wird die übliche Laborausstattung benötigt.

Darüber hinaus sind nachstehende Geräte erforderlich:

- Schneidemühle mit Sieben für Teilchengröße kleiner 2 mm oder 1 mm und Probenabsaugung;
- Zentrifugalmühle mit einem Sieb für Teilchengröße weniger als 1 mm;
- Veraschungsschalen, z. B. aus Quarz oder Quarzglas 55 mm hoch, 145 mm breit, 205 mm lang und einer Wandstärke von 4 mm bis 5 mm;
- Veraschungsofen mit Luftzutrittsschlitzen und katalytischer Abgasreinigung, z. B. Kammerofen Typ N150 der Fa. Nabertherm;
- optional: Mikrowellengerät mit 250 ml-Druckbehältern, z. B. Fa. MLS;
- feine, quantitative Papierfilter mit einem Porendurchmesser kleiner als $2 \mu\text{m}$, z. B. Blaubandfilter Sorte 589/3, oder Filter aus Zellulosenitrat mit einem Porendurchmesser von $0,45 \mu\text{m}$;
- Flüssigkeitsszintillationsmessfläschchen aus kaliumarmem Glas;
- Flüssigkeitsszintillationsspektrometer, nach Möglichkeit Low-level-Ausführung mit Vielkanalanalysator;
- Laborzentrifuge.

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] *Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI)*. Gemeinsames Ministerialblatt Nr. 6-9, S. 102.
- [3] *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.
- [4] Roos, N., Tait, D.: *Vergleichsprüfung mit Spinatpulver als Probenart für umweltrelevante Radionuklide*. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit sowie Universität Bremen, Institut für Umweltphysik (Hrsg.): 15. Fachgespräch zur Überwachung der Umweltradioaktivität: Daten – Modelle – Information, Freiburg, 05. – 07. März 2013. Bonn: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 2014, S. 258-267. ISSN 1869-585X. Verfügbar unter: https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Strahlenschutz/umweltradioaktivitaet_tagungsband_15_fachgespraeche_bf.pdf. [Letzter Zugriff am 03.06.2025].
- [5] Gemeinsame Forschungsstelle – Geel, Merešová, J., Wätjen, U.: *Evaluation of EC comparison on the determination of ^{40}K , ^{90}Sr and ^{137}Cs in bilberry powder*. Luxemburg (Luxemburg): Publications Office, 2013, 66 S. ISBN 978-92-79-33427-6. 10.2787/81392.
- [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>.