

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Cäsiumisotopen im Meerwasser

D-Cs-MWASS-01

Bearbeiter:

S. Hintze

C. Weidig

S. Schmied

A. Gottschalk

J. Herrmann

Leitstelle für Meerwasser, Meeresschwebstoff und -sediment

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Cäsiumisotopen im Meerwasser

1 Anwendungsbereich

Das nachstehend beschriebene Verfahren dient zur gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Cäsiumisotopen im Meerwasser nach dem Routineprogramm der AVV IMIS [1]. Damit können Nachweisgrenzen von Cs-134 und Cs-137 von wenigen Becquerel pro Kubikmeter Meerwasser erreicht werden.

Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass durch einen üblicherweise bereits auf See vorgenommenen Ionenaustauschprozess der Transport großer Wassermengen entfällt.

Mit kleinen Modifikationen kann diese Methode auch zur Bestimmung von sehr geringen Cs-137-Aktivitätskonzentrationen in ozeanischem Tiefenwasser verwendet werden.

2 Probeentnahme

Bei der Probeentnahme von Meerwasser kommen je nach Entnahmetiefe unterschiedliche Probeentnahmegерäte zum Einsatz.

Oberflächennahes Meerwasser wird aus einer Entnahmetiefe von drei bis fünf Metern mit Hilfe einer üblicherweise am Schiff vorhandenen Seewasserpumpe direkt in Kunststoffbehälter gepumpt. Tiefenwasser, d. h. ab 50 m Wassertiefe oder bodennahes Meerwasser, wird mit speziellen Wasserschöpfern mit Volumina von 50 l bis zu 500 l bzw. Kranzwasserschöpfern entnommen (siehe Abbildungen 1 bis 4) und in entsprechende Kunststoffbehälter umgefüllt.



Abb. 1: 50-l-Schöpfer



Abb. 2: 500-l-Schöpfer

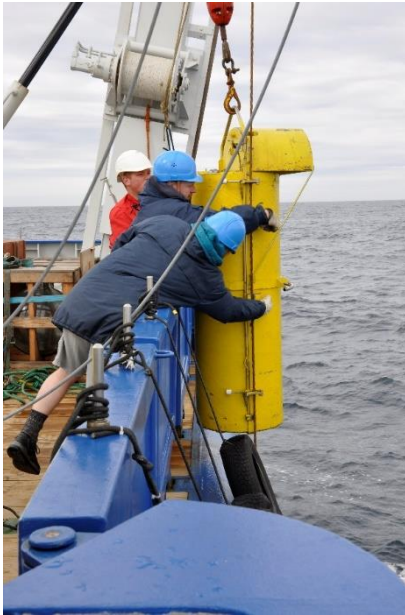


Abb. 3: 270-l-Schöpfer



Abb. 4: Kranzwasserschöpfer

3 Analyse

3.1 Prinzip des Verfahrens

Zur selektiven Anreicherung der Cäsiumisotope aus 50 l bis zu 3000 l Meerwasser wird der nahezu quantitative Ionenaustauschprozess an Kaliumhexacyanocobaltat(II)ferrat(II) (KCFC) oder Kaliumhexacyanonickelat(II)ferrat(II) auf Polyacrylnitril (KNiFC-PAN) genutzt [2, 3]. Das mit Cäsium beladene KCFC bzw. KNiFC-PAN wird mit einem Reinstgermanium-detektor gammaspektrometrisch auf Cs-134 und Cs-137 untersucht.

3.2 Probenvorbereitung

Üblicherweise werden Meerwasserproben an Bord unmittelbar bei der Probeentnahme mithilfe eines Kerzenfilters durch eine Filterkerze (0,5 µm) filtriert.

Werden Volumina bis zu 150 l entnommen, wird das Meerwasser mit 1 ml Salpetersäure (ca. 6 mol·l⁻¹) pro Liter Meerwasser oder mit 2 ml Salzsäure (ca. 6 mol·l⁻¹) pro Liter Meerwasser angesäuert. Bevorzugt wird eine Ansäuerung mit Salpetersäure, da hiermit organische Anteile im Meerwasser reduziert werden.

Bei Meerwasservolumina über 150 l muss das Meerwasser mit 2 ml Salzsäure (ca. 6 mol·l⁻¹) pro Liter Meerwasser angesäuert werden.

3.3 Radiochemische Trennung

Die im Folgenden beschriebene radiochemische Trennung erfolgt in der Regel bereits auf See, kann aber bei ungünstigen Wetterbedingungen oder zeitlichen Einschränkungen am Seereiseende auch an Land vorgenommen werden.

Diese radiochemische Trennung besteht aus einem Ionenaustauschprozess, für den sich die beiden Austauschermaterialien KNiFC-PAN und KCFC bewährt haben. KNiFC-PAN ist für die Anreicherung des Radiocäsiums aus mit Salpeter- oder Salzsäure angesäuerten Meerwasserproben bis 150 l geeignet, während KCFC nur bei mit Salzsäure angesäuerten Proben Verwendung findet.

Die angesäuerte Meerwasserprobe wird mit einer Durchflussgeschwindigkeit von maximal $60 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ durch eine nach Abschnitt 8.3.1 bzw. 8.3.2 vorbereitete Ionenaustauschersäule (siehe Abbildung 5) geleitet. Dabei ist der Ionenaustausch am Austauschermaterial nahezu quantitativ.

Anmerkung:

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute erfolgt regelmäßig mithilfe einer Cs-134-freien Meerwasserprobe, der vor Beginn der Arbeiten Cs-134 als Ausbeutetracer zugegeben wird. Die mittlere chemische Ausbeute über alle bisher erfolgten Überprüfungen liegt bei $0,97 \pm 0,04$.

Das Volumen des Eluats muss mit einer geeigneten Messeinrichtung bestimmt werden. Dies kann z. B. mit Hilfe eines Durchflusszählers oder durch die Bestimmung der Differenz zwischen eingefülltem Volumen und Restvolumen erfolgen. Soll aus derselben Probe auch die Aktivitätskonzentration von Strontium-90 (Sr-90) nach dem Verfahren D-Sr-90-MWASS-01 bestimmt werden, muss das Eluat aufgefangen werden.

Am Ende des Ionenaustauschprozesses muss darauf geachtet werden, dass die Säule trocken läuft.



Abb. 5: Mit KCFC vorbereitete Ionenaustauschsäule

3.4 Herstellung der Messpräparate

Der Ionenaustauscher wird mit destilliertem Wasser quantitativ in ein geeignetes Messgefäß überführt und solange stehengelassen, bis sich der Austauscher abgesetzt hat.

Bei KNiFC-PAN muss die überstehende Lösung vorsichtig abpipettiert werden, da dieses aufgrund seiner Beschaffenheit sehr leicht aufgewirbelt wird. Ein verbleibender wässriger Überstand von bis zu 0,7 cm ist akzeptabel. Das Volumen des KNiFC-PAN im Messgefäß liegt üblicherweise bei 50 ml.

Anmerkung:

Volumenabweichungen von bis zu 10 % werden toleriert. Größere Abweichungen müssen bei der Auswertung mit einem Korrektionsfaktor berücksichtigt werden oder das Messpräparat wird verworfen.

Im Falle von KCFC wird die überstehende Lösung zunächst dekantiert. Das Messgefäß wird anschließend so lange offen in einen Abzug gestellt, bis die überstehende Lösung verdunstet ist. Eine vollständige Trocknung ist jedoch zu vermeiden, um einen Verlust an KCFC bzw. eine Änderung der Messgeometrie durch ein Aufwirbeln des KCFC zu verhindern. Anschließend wird dessen Füllhöhe im Messgefäß von der Messgefäßunterseite aus mit Hilfe eines Lineals ermittelt und als Angabe in cm dokumentiert. Anhand der gemäß Abschnitt 4.2 erstellten Tabelle im Rahmen der füllhöhenabhängigen Kalibrierung lässt sich das vorliegende Volumen des Ionenaustauschers ermitteln. Dieses sollte für die kleinen Säulen in einem Bereich zwischen 27 ml und 33 ml und für die großen Säulen zwischen 70 ml und 90 ml liegen.

Das Messgefäß mit dem entsprechenden Ionenaustauscher stellt das Messpräparat dar und wird gammaspektrometrisch gemessen.

4 Messung der Aktivität

4.1 Allgemeines

Zur Messung der Aktivität der Cäsiumisotope wird das Messpräparat mit Hilfe einer Gammapektrometriemesseinrichtung mit Reinstgermaniumdetektor gemessen. Die Messdauer wird so gewählt, dass die relative Standardunsicherheit der Nettoimpulsanzahl des Cs-137 von etwa einem Prozent erreicht wird.

4.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Messeinrichtung erfolgt entweder füllhöhen-spezifisch oder füllhöhenabhängig mit einer wässrigen Lösung eines Aktivitätsnormals, das mehrere Radionuklide enthält. Dabei wird keiner der beiden Ionenaustauscher zugesetzt.

Für die spätere Messung von Messpräparaten mit dem Ionenaustauscher KNiFC-PAN wird eine füllhöhen spezifische Kalibrierung mit einem Volumen von 50 ml der Mischnuklidlösung durchgeführt.

Für die Messung von Messpräparaten mit dem Ionenaustauscher KCFC erfolgt die Kalibrierung der Messeinrichtung dagegen füllhöhenabhängig. Dafür werden Mischnuklidlösungen mit geeigneten Volumina, im Fall der kleinen Säulen zwischen 20 ml und 35 ml, verwendet. Die Anzahl der Kalibrierpunkte und deren Abstände sind dem Messzweck anzupassen. Zusätzlich werden die Füllhöhen der Mischnuklidlösung im Messgefäß von der Messgefäßunterseite aus mit Hilfe eines Lineals ermittelt und in einer Tabelle als Angabe in cm dokumentiert.

Zur regelmäßigen Überprüfung der Energiekalibrierung wird ein Europium-152-Aktivitätsnormal eingesetzt.

Grundlegende Informationen zur Kalibrierung finden sich im Allgemeinen Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen.

4.3 Nulleffekt

Der Nulleffekt wird regelmäßig überprüft, wobei sich eine monatliche Überprüfung als zweckmäßig erwiesen hat. Durch die regelmäßige Aufnahme von Untergrundspektren für jeden einzelnen Detektor lassen sich Störlinien im Impulshöhenspektrum, die aus der Umgebung oder dem Detektor resultieren, berücksichtigen (siehe Allgemeines Kapitel γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen).

4.4 Messung

Das nach Abschnitt 3.4 erhaltene Messpräparat wird mittig, gegebenenfalls mit Hilfe eines Zentrierrings, auf dem Detektor platziert.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

5.1 Gleichungen zur Berechnung

Die Aktivitätskonzentrationen von Cäsiumisotopen werden mit den nachstehenden Gleichungen ermittelt.

Bei der Berechnung der Aktivitätskonzentration von Cs-134, das mehrere Gammalinien im Impulshöhenspektrum zeigt, müssen grundsätzlich Korrekturen für Koinzidenzsumationen berücksichtigt werden, wie im Anhang B des Allgemeinen Kapitels γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen beschrieben. Im vorliegenden Fall zeigten Ergebnisse aus Ringversuchen jedoch, dass diese Korrekturen vernachlässigt werden

können. Allerdings wird dabei eine leichte Unterschätzung der Cs-134-Aktivitätskonzentration hingenommen.

5.1.1 Ergebnisgröße

Die Aktivitätskonzentration des Radionuklids c_r zum Zeitpunkt der Probeentnahme wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$c_r = R_{n,r} \cdot \varphi = R_{n,r} \cdot \frac{f_{A,r}}{\varepsilon_r \cdot \eta \cdot p_{\gamma,r} \cdot V} = R_{n,r} \cdot \frac{e^{\lambda_r \cdot t_A}}{\varepsilon_r \cdot \eta \cdot p_{\gamma,r} \cdot V} \quad (1)$$

Die Nettozählrate für die Linie des Radionuklids r ist gemäß Gleichung (2):

$$R_{n,r} = R_{b,r} - R_{T,r} - R_{0,r} \quad (2)$$

Dabei bedeuten:

- c_r Aktivitätskonzentration des Radionuklids r , in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$;
- $f_{A,r}$ Korrektionsfaktor für das Abklingen des Radionuklids r während der Messdauer;
- $p_{\gamma,r}$ Emissionsintensität der Gammalinie des Radionuklides r ;
- $R_{b,r}$ Bruttozählrate des Radionuklids r , in s^{-1} ;
- $R_{n,r}$ Nettozählrate des Radionuklids r , in s^{-1} ;
- $R_{T,r}$ Linienuntergrundzählrate an der Linie des Radionuklids r , z. B. als Trapezuntergrundzählrate, in s^{-1} ;
- $R_{0,r}$ Nettozählrate an der Linie des Radionuklids r aus dem Nulleffektspektrum, in s^{-1} ;
- t_A Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn, in s ;
- V Volumen der Wasserprobe, in m^3 ;
- ε_r Nachweisvermögen des Detektors für das Radionuklid r , in $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$;
- η chemische Ausbeute von Cäsium (siehe Anmerkung im Abschnitt 3.3);
- λ_r Zerfallskonstante des Radionuklids r , in s^{-1} ;
- φ verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$.

Anmerkung:

Falls das Volumen des KNiFC-PAN-Messpräparats um mehr als 10 % vom Volumen des Kalibrierpräparats abweicht, muss dies bei der Auswertung mit einem zusätzlichen Korrektionsfaktor berücksichtigt werden.

5.1.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

Die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration $u(c_r)$ wird nach Umformung der Gleichungen aus Anhang A des Allgemeinen Kapitels γ -SPEKT/GRUNDL dieser Messanleitungen und unter der Bedingung, dass kein Beitrag des betrachteten Radionuklids im Nulleffektspektrum vorliegt, gemäß den Gleichungen (3) und (4) bestimmt;

$$u(c_r) = \sqrt{c_r^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left[\frac{R_{n,r}}{t_m} + \frac{R_{T,r}}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2 \cdot L} \right) \right]} \quad (3)$$

mit

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = u_{\text{rel}}^2(f_{A,r}) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon_r) + u_{\text{rel}}^2(\eta) + u_{\text{rel}}^2(p_{\gamma,r}) + u_{\text{rel}}^2(V) \quad (4)$$

In den Gleichungen (3) und (4) bedeuten:

- b Linienfußbreite der Gammalinie, in keV;
- L Anzahl der links und rechts der Gammalinie zur Trapezzählratenbestimmung verwendeten Kanäle, in keV;
- t_m Messdauer des Messpräparats, in s;
- $u(c_r)$ Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration, in $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$;
- $u_{\text{rel}}(f_{A,r})$ relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors;
- $u_{\text{rel}}(p_{\gamma,r})$ relative Standardunsicherheit der Emissionsintensität;
- $u_{\text{rel}}(V)$ relative Standardunsicherheit des Volumens;
- $u_{\text{rel}}(\varepsilon_r)$ relative Standardunsicherheit des Nachweisvermögens;
- $u_{\text{rel}}(\eta)$ relative Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute;
- $u_{\text{rel}}(\varphi)$ relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors.

5.2 Rechenbeispiel

In den Rechenbeispielen der Abschnitte 5.2 und 6.2 werden die Zwischenergebnisse und das Endergebnis mit vier signifikanten Stellen angegeben. Abweichungen von den im Rechenbeispiel berechneten Werten sind bei der Verwendung einer anderen Anzahl von signifikanten Stellen möglich.

Im folgenden Rechenbeispiel wird die Cs-137-Aktivitätskonzentration mit den nachstehenden Zahlenwerten berechnet. Die relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors $u_{\text{rel}}(f_{A,r})$ wird vernachlässigt.

$R_{b,\text{Cs-137}} = 0,06 \text{ s}^{-1};$	$t_{A,\text{Cs-137}} = 15,8 \cdot 10^6 \text{ s};$
$R_{T,\text{Cs-137}} = 0,01 \text{ s}^{-1};$	$t_m = 86\,400 \text{ s};$
$R_{n,\text{Cs-137}} = 0,05 \text{ s}^{-1};$	$b = 2,363 \text{ keV};$
$\lambda_{\text{Cs-137}} = 0,73 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1};$	$L = 1,182 \text{ keV};$
$\varphi = 85,999 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3};$	
$p_{\gamma,\text{Cs-137}} = 0,851;$	$u_{\text{rel}}(p_{\gamma,\text{Cs-137}}) = 0,002;$
$V = 0,570 \text{ m}^3;$	$u_{\text{rel}}(V) = 0,02;$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Cs-137}} &= 0,025 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; & u_{\text{rel}}(\varepsilon_{\text{Cs-137}}) &= 0,05; \\ \eta &= 0,97; & u_{\text{rel}}(\eta) &= 0,05. \end{aligned}$$

Die Aktivitätskonzentration $c_{\text{Cs-137}}$ wird nach den Gleichungen (1) und (2) berechnet:

$$c_{\text{Cs-137}} = 0,05 \text{ s}^{-1} \cdot \frac{e^{0,73 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot 15,8 \cdot 10^6 \text{ s}}}{0,025 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,97 \cdot 0,851 \cdot 0,57 \text{ m}^3} = 4,300 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration, $u(c_{\text{Cs-137}})$, wird nach den Gleichungen (4) und (3) berechnet:

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = 0,05^2 + 0,05^2 + 0,002^2 + 0,02^2 = 0,005404$$

$$\begin{aligned} u(c_{\text{Cs-137}}) &= \sqrt{4,300^2 \cdot 0,005404 + 85,999^2 \cdot \left[\frac{0,05}{86400} + \frac{0,01}{86400} \cdot \left(1 + \frac{2,363}{2 \cdot 1,182} \right) \right]} \text{ Bq} \\ &\quad \cdot \text{m}^{-3} = \\ &= 0,3254 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

Die Aktivitätskonzentration von Cs-137 beträgt damit:

$$c_{\text{Cs-137}} = (4,300 \pm 0,3254) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

5.3 Unsicherheiten der Analyseergebnisse

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

Die Standardunsicherheit des Analyseergebnisses beinhaltet die Standardunsicherheiten der Zählstatistik, der Kalibrierung, der chemischen Ausbeute, der Emissionsintensität und des Volumens der Probe.

Die Standardunsicherheiten der Messdauer, der Zerfallskonstante, der Lage des Linienmaximums und der Halbwertsbreite h werden vernachlässigt.

Für Korrektionsfaktoren, die bei der Berechnung des Analyseergebnisses vernachlässigt werden, wird im Weiteren auch keine Standardunsicherheit berücksichtigt.

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [4].

Ein Excel-Tabellenblatt (siehe Abschnitt 7.1) sowie eine Projektdatei zum Programm UncertRadio (siehe Abschnitt 7.2) sind auf der Internetseite dieser Messanleitung abrufbar.

Weiterführende Betrachtungen zu den charakteristischen Grenzen finden sich in den Allgemeinen Kapiteln ERK/NACHWEISGR-ISO-01 und ERK/NACHWEISGR-ISO-02 dieser Messanleitungen.

6.1 Gleichungen zur Berechnung

6.1.1 Erkennungsgrenze

Die Berechnung der Erkennungsgrenze des Radionuklids r , c_r^* , erfolgt nach Gleichung (5):

$$c_r^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{\frac{R_{T,r}}{t_m} \cdot \left(1 + \frac{b}{2 \cdot L}\right)} \quad (5)$$

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

6.1.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze des Radionuklids r , $c_r^\#$, wird mit den Hilfsgrößen Ψ und θ nach Gleichungen (6) bis (8) berechnet:

$$c_r^\# = \frac{c_r^* \cdot \Psi}{\theta} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\Psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2}\right)}\right] \quad (6)$$

mit

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) \quad (7)$$

$$\Psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot c_r^*} \cdot \varphi \cdot \frac{1}{t_m} \quad (8)$$

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

6.1.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Eine Betrachtung der Grenzen des Überdeckungsintervalls ist nicht erforderlich.

6.2 Rechenbeispiel

Mit den Zahlenwerten aus Abschnitt 5.2 und den Werten für die Quantile der standardisierten Normalverteilung $k_{1-\alpha} = 3,000$ und $k_{1-\beta} = 1,645$ wird die Erkennungsgrenze $c_{\text{Cs-137}}^*$ nach Gleichung (5) ermittelt.

$$c_{\text{Cs-137}}^* = 3 \cdot 85,999 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \sqrt{\frac{0,01 \text{ s}^{-1}}{86400 \text{ s}} \cdot \left(1 + \frac{2,363 \text{ keV}}{2 \cdot 1,182 \text{ keV}}\right)} = 0,1241 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Die Nachweisgrenze $c_{\text{Cs-137}}^\#$ wird nach Gleichung (6) berechnet:

$$\begin{aligned} c_{\text{Cs-137}}^\# &= \frac{0,1241 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 1,011}{0,9854} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{0,9854}{1,011^2} \cdot \left(1 - \frac{1,645^2}{3^2}\right)}\right] \\ &= 0,2000 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

mit

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 0,005404 = 0,9854$$

$$\psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 0,1241 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}} \cdot 85,999 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \frac{1}{86400 \text{ s}} = 1,011$$

7 Softwaregestützte Auswertung

7.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

Verfahren zur gammaspektrometrischen Bestimmung der Aktivitätskonzentrationen von Cäsiumisotopen im Meerwasser

D-Cs-MWASS-01 Version November 2017 / geprüft Februar 2022
 Messanleitungen für die Überwachung radioaktiver Stoffe in der Umwelt und externer Strahlung (ISSN: 1865-8725)

PROBENBEZEICHNUNG: Meerwasser

#Anzahl der Parameter p	10
k_alpha	3
k_beta	1,645
gamma	0,05

Erstellen von Excel-Variablen

Anwender: Daten- und Parametereingabe
 Definition Excel-Variablen

Excel-VBA: #Schlüsselwörter
 Werte aus VBA

Dateneingabe-Block				Unsicherheits-Budget			
#Werte der Parameter p	Einheit	Excel-Variablen	Eingabewerte	StdAbw	partielle Ableitungen	Unsicherh. Budget	Budget in %
p1 #Bruttoimpulsanzahl Nb		Nb	5,184E+03	7,200E+01	9,954E-04	7,167E-02	4,849E+00
p2 Trapez-UG-Zählrate	1/s	RT	1,000E-02	3,401E-04	-8,600E+01	2,925E-02	8,079E-01
p3 b/zL		bzL	9,999E-01		0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
p4 Nachweisvermögen		eps	2,500E-02	1,250E-03	-1,720E+02	2,150E-01	4,364E+01
p5 Emissionsintensität Cs-137 bei 661,7 keV		p_gamma	8,510E-01	1,702E-03	-5,053E+00	8,600E-03	6,983E-02
p6 Volumen der Meerwasserprobe	m³	V	5,700E-01	1,140E-02	-7,544E+00	8,600E-02	6,983E+00
p7 Zeitdifferenz Pmaxime -> Messbeginn	s	tA	1,580E+07		3,139E-09	0,000E+00	0,000E+00
p8 Zerfallskonstante Cs-137	1/s	lambdaCs137	7,300E-10		6,794E+07	0,000E+00	0,000E+00
p9 chemische Ausbeute für Cs		etaCs	9,700E-01	4,850E-02	-4,433E+00	2,150E-01	4,364E+01
p10 Messdauer	s	tm	8,640E+04		-5,972E-05	0,000E+00	0,000E+00

(Liste hier verlängern)

Modell-Block			
c = phix * Rn			
Hilfsgleichungen h			
h1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	0,06
h2 Zerfallskorrektur Probeentnahme		_fA	1,012E+00

(Liste hier verlängern)

#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	5,000E-02
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*/m³	phix	8,600E+01
#Ergebniswert	Bq/m³	Erg	4,300
#Kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/m³	uErg	0,19997852
#Erkennungsgrenze	Bq/m³		0,124
#Nachweisgrenze	Bq/m³		0,200

weitere abgeleitete Werte

Hilfsgröße Omega	Omega	1,000
Beste Schätzwert	Bq/m³	BestWert
Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/m³	0,325
u. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/m³	3,662
o. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/m³	4,938

Rechnen!

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

7.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

UR UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - D-Cs-MWASS-01_V2017-11_gp2022-02.bsp

Verfahren Gleichungen Werte, Unsicherheiten Unsicherheitsbudget Resultate Text Editor

Gesamtes Messergebnis für c_Cs137:

- Wert der Ergebnisgröße: 4,2999 Bq/m³
- erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 0,32987 Bq/m³
- relative erw. (Std.-)Unsicherheit: 7,6714 %
- Beste Schätzwerte nach Bayes: min. Coverage-Intervall
- Wert der Ergebnisgröße: 4,2999 Bq/m³
- erweiterte (Std.-)Unsicherheit: 0,32987 Bq/m³
- untere Bereichsgrenze: 3,6534 Bq/m³
- obere Bereichsgrenze: 4,9465 Bq/m³

Erkennungs- und Nachweisgrenze für c_Cs137:

- Erkennungsgrenze (EKG): 0,1241 Bq/m³ Iterationen: 1
- Nachweisgrenze (NWG): 0,2001 Bq/m³ Iterationen: 5
- k_alpha=3,000, k_beta=1,645 Methode: ISO 11929:2019, iterativ

Monte Carlo Simulation:

- Anzahl der simul. Messungen: 100000 Werte <0 einbezogen
- Anzahl der Runs: 1 min. Coverage-Intervall
- relSD%:
- primärer Messwert: 4,3248 Bq/m³ 0,24
- Unsichh. primärer Messwert: 0,33473 Bq/m³ 0,24
- Wert der Ergebnisgröße: 4,3248 Bq/m³ 0,24
- erweiterte Unsicherheit: 0,33473 Bq/m³ 0,24
- relative erw. (Std.-)Unsicherheit: 7,7398 %
- untere Bereichsgrenze: 3,7169 Bq/m³ 0,076
- obere Bereichsgrenze: 5,0298 Bq/m³ 0,056
- Erkennungsgrenze (EKG): 0,12577 Bq/m³ 0,873
- Nachweisgrenze (NWG): 0,20 Bq/m³ 0,571

aktiver Run: 1 IT: 12 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 sollten analysenrein sein.

- Kaliumhexacyanocobaltat(II)ferrat(II), $K_2[CoFe(CN)_6]$: Korngrößenbereich 170 μm bis 500 μm ;
- Kaliumhexacyanonickelat(II)ferrat(II), $K_2[NiFe(CN)_6]$: Korngrößenbereich 100 μm bis 700 μm
Kaliumhexacyanonickelat(II)ferrat(II) auf Polyacrylnitril in destilliertem Wasser mit einem Gehalt an pulverförmigem Kaliumhexacyanonickelat(II)ferrat(II) von 80 % bezogen auf den Trockenrückstand;
- Salzsäure, HCl: ca. 6 mol·l⁻¹;
- Salpetersäure, HNO₃: ca. 6 mol·l⁻¹.

8.2 Geräte

Für das Verfahren wird folgende Ausstattung benötigt:

- Kranzwasserschöpfer oder Spezialschöpfer mit einem Volumen von 50 l bis 500 l;
- Kunststoffbehälter mit Volumeneinteilung, mind. 50 l;
- Kerzenfilter und Filterkerze, 0,5 μm ;
- Säulen:
 - für Volumina bis 270 l (kleine Säule): \varnothing 4,5 cm, Länge 6 cm bzw.
 - für Volumina ab 270 l (große Säule): \varnothing 6 cm, Länge 10 cm:

Auf die Enden sind Deckel geschraubt, die zur Befestigung eines Schlauches Oliven besitzen. Zwischen Deckel und Säulenkörper aus Plexiglas werden Lochplatten eingelegt, die mit einem grobporigen Faservlies abgedeckt sind, um das Austauschermaterial zurückzuhalten.
- optional: Durchflusszähler (Genauigkeit besser als 1 %) zur Bestimmung des Eluatvolumens;
- Pumpe (bei Aufarbeitung an Land);
- Messplatz für die Gammaspektrometrie;
- Laborgrundausrüstung.

8.3 Vorbereitende Arbeiten

8.3.1 Vorbereitung der Ionenaustauschersäule mit KNiFC-PAN

Es werden 50 ml KNiFC-PAN ohne Vorbehandlung in eine kleine Säule überführt. Die Säule wird mit destilliertem Wasser bis zur Oberkante des oberen Olivenendes aufgefüllt und bis zum Gebrauch aufbewahrt.

8.3.2 Vorbereitung von Ionenaustauschersäulen mit KCFC

Je nach Volumen der Meerwasserprobe werden unterschiedlich große Säulen eingesetzt. Bei Meerwasserproben von 50 l bis 270 l werden 20 g KCFC mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt und in eine kleine Säule überführt, während bei Volumina über 270 l Meerwasser 60 g KCFC aufgeschlämmt und in die große Säule überführt werden. Das KCFC wird anschließend solange mit destilliertem Wasser gespült, bis das ablaufende Spülwasser klar ist. Die Säule wird mit destilliertem Wasser bis zur Oberkante des oberen Olivenendes aufgefüllt und bis zum Gebrauch aufbewahrt.

Literatur

- [1] *Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt (IMIS) nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS)*. Bundesanzeiger, 2006, Nr. 244a, S. 4-80.
- [2] Boni, A. L.: *Rapid Ion Exchange Analysis of Radiocesium in Milk, Urine, Sea Water, and Environmental Samples*. Analytical Chemistry, 1966, Vol. 38 (1), S. 89-92.
- [3] Schmied, S., Meyer, A., Bendler, I., Šebesta, F.: *Offshore concentration of caesium radioisotopes from large volume seawater samples using KNiFC-PAN*. Applied Radiation and Isotopes, 2019, Vol. 147.
- [4] 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)*.