

**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:

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 erreicht werden.

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-02 verwiesen.

3.2 Probenvorbereitung

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

3.3 Radiochemische Trennung

Die radiochemische Trennung wird nach dem Verfahren F-Sr-90-BODEN-02 durchgeführt. Die Angaben zu Beginn des Abschnittes 3.3 des genannten Verfahrens dienen als Orientierungshilfe.

Die meisten Aschen von Lebensmittelproben sind bei einer konventionellen Extraktion des Strontiums mit siedender, verdünnter Salpetersäure bereits nach zwei Minuten nahezu vollständig gelöst. Falls nach der konventionellen Extraktion ein Rückstand bleibt, kann eine anschließende mikrowellenunterstützte Extraktion bei 10 bar erforderlich sein.

Es werden für die Extraktion bis zu 10 g Asche eingesetzt.

Anmerkung:

Bei der im Arbeitsschritt 3.3.2.2 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 und zur Messung mit dem Flüssigkeitsszintillationspektrometer wird auf den entsprechenden Abschnitt des Verfahrens F-Sr-90-MILCH-05 verwiesen.

5 Berechnung der Analyseergebnisse

Die Berechnung der Analyseergebnisse erfolgt in Anlehnung an das Verfahren E-Sr-90-LEBM-03. Jedoch müssen die Zählraten und der aktivitätsbezogene Kalibrierfaktor φ_A

- im gleichen Energiebereich und
- unter den gleichen Quenchbedingungen, d. h. gleicher Quenchfaktor bei der Messung bestimmt werden.

Wenn zur Bestimmung der chemischen Ausbeute ein Sr-85-Tracer zur Probe gegeben wurde, müssen mögliche Beiträge des Tracers zur Zählrate berücksichtigt werden. In diesem Fall muss der zu erwartende Sr-85-Beitrag im für die Bestimmung der Aktivität von (Sr-90+Y-90) herangezogenen Energiebereich zum Zeitpunkt dieser Messung berechnet und von der Bruttozählrate R_b subtrahiert werden. Daher werden Rechenbeispiele für beide Methoden der Bestimmung der chemischen Ausbeute angegeben.

5.1 Gleichungen zur Berechnung

5.1.1 Ergebnisgröße

5.1.1.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

Bei der Zugabe von Sr-85 zur Probe wird der zu erwartende Sr-85-Beitrag im für die Bestimmung der spezifischen Aktivität von (Sr-90+Y-90) herangezogenen Energiebereich zum Zeitpunkt dieser Messung gemäß Gleichung (1) ermittelt:

$$R_{\text{Sr-85}} = \frac{A_{\text{Sr-85}}}{\varphi_{\text{A,Sr-85}}} \cdot \eta_{\text{Sr}} \cdot f_b = \frac{A_{\text{Sr-85}}}{\varphi_{\text{A,Sr-85}}} \cdot \eta_{\text{Sr}} \cdot e^{-\lambda_{\text{Sr-85}} \cdot t_b} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

$R_{\text{Sr-85}}$ Zählrate des Radionuklids Sr-85, in s^{-1} ;

$A_{\text{Sr-85}}$ zur Probe zugegebene Aktivität des Radionuklids Sr-85, in Bq;

$\varphi_{\text{A,Sr-85}}$ aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor für das Radionuklid Sr-85, in Bq·s;

f_{b} Korrektionsfaktor für das Abklingen der Aktivität des Radionuklids Sr-85 für die Zeitspanne zwischen Zugabe des Tracers zur Probe und Beginn der Messung;

$\lambda_{\text{Sr-85}}$ Zerfallskonstante des Radionuklids Sr-85, in s^{-1} ;

t_{b} Zeitspanne zwischen Zugabe des Tracers zur Probe und Beginn der Messung, in s;

η_{Sr} chemische Ausbeute für Strontium.

Die Berechnung der spezifischen Aktivität des Radionuklids Sr-90 erfolgt nach Gleichung (2).

$$a = f_2 \cdot \frac{\varphi_{\text{A}}}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{FM}}} \cdot R_{\text{n}} = e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_{\text{A}}} \cdot \frac{\varphi_{\text{A}}}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{FM}}} \cdot [R_{\text{b}} - (R_0 + R_{\text{Sr-85}})] \quad (2)$$

Darin bedeuten:

a spezifische Aktivität des Radionuklids Sr-90, in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, bezogen auf die Feuchtmasse (FM);

φ_{A} aktivitätsbezogener Kalibrierfaktor für das Radionuklid Sr-90, in Bq·s;

t_{A} Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung, in s;

f_2 Korrektionsfaktor für das Abklingen der Aktivität von Sr-90 für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung. Die Korrektion ist nur erforderlich, wenn die Zeitspanne t_{A} größer als 0,5 Jahre ist;

$\lambda_{\text{Sr-90}}$ Zerfallskonstante des Radionuklids Sr-90, in s^{-1} ;

R_{b} Bruttozählrate, in s^{-1} ;

R_0 Nulleffektzählrate, in s^{-1} ;

R_{n} Nettozählrate des (Sr-90 + Y-90)-Messpräparates, in s^{-1} ;

m_{FM} Feuchtmasse der eingesetzten Probe, in kg:

$$m_{\text{FM}} = m_{\text{a}} \cdot q_1 \cdot q_2$$

mit: m_{a} Masse der eingesetzten Probenasche, in kg;

q_1 Verhältnis Trockenmasse zu Aschemasse;

q_2 Verhältnis Feuchtmasse zu Trockenmasse.

Anmerkung:

Neben der Berechnung kann die Summe ($R_0 + R_{\text{Sr-85}}$) der Beiträge des Nulleffektes sowie des 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.

5.1.1.2 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

Wird bei der Herstellung des Messpräparates kein Sr-85 zugesetzt, sondern ein Kontrollpräparat zur Bestimmung der chemischen Ausbeute verwendet, erfolgt die Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-90 nach Gleichung (3):

$$a = f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{FM}}} \cdot R_n = e^{\lambda_{\text{Sr-90}} \cdot t_A} \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{FM}}} \cdot (R_b - R_0) \quad (3)$$

5.1.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

5.1.2.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

Die kombinierte relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität $u(a) \cdot a^{-1}$ beträgt nach Gleichung (4):

$$\frac{u(a)}{a} = \left\{ \frac{1}{[R_b - (R_0 + R_{\text{Sr-85}})]^2} \cdot \left[\frac{R_b}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} + u^2(R_{\text{Sr-85}}) \right] + u_{\text{rel}}^2(f_2) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_A) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{FM}}) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

mit:

$$u^2(R_{\text{Sr-85}}) = R_{\text{Sr-85}}^2 \cdot [u_{\text{rel}}^2(A_{\text{Sr-85}}) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_{A, \text{Sr-85}}) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(f_b)] \quad (5)$$

Darin bedeuten:

- $u(a)$ kombinierte Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität a zum Zeitpunkt der Probeentnahme, in $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$, bezogen auf die Feuchtmasse (FM);
- $u(R_{\text{Sr-85}})$ Standardunsicherheit der Zählrate des Radionuklids Sr-85, in s^{-1} ;
- $u_{\text{rel}}(A_{\text{Sr-85}})$ relative Standardunsicherheit der zugesetzten Aktivität des Radionuklids Sr-85;
- $u_{\text{rel}}(\varphi_{A, \text{Sr-85}})$ relative Standardunsicherheit des aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktors für das Radionuklid Sr-85;
- $u_{\text{rel}}(\varphi_A)$ relative Standardunsicherheit des aktivitätsbezogenen Kalibrierfaktors für das Radionuklid Sr-90;
- $u_{\text{rel}}(f_b)$ relative Standardunsicherheit des Korrektionsfaktors für das Abklingen der Aktivität des Radionuklids Sr-85 für die Zeitspanne zwischen Zugabe des Tracers zur Probe und Beginn der Messung.
- $u_{\text{rel}}(f_2)$ relative Standardunsicherheit des Korrektionsfaktors für das Abklingen der Aktivität des Radionuklids Sr-90 für die Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Beginn der Messung;
- $u_{\text{rel}}(\eta_{\text{Sr}})$ relative Standardunsicherheit der chemischen Ausbeute für Strontium;

$u_{\text{rel}}(m_{\text{FM}})$	relative Standardunsicherheit der Masse der eingesetzten Probe bezogen auf die Feuchtmasse (FM);
t_{m}	Messdauer, in s;
t_0	Messdauer des Nulleffekts, in s.

Bei der Berechnung der kombinierten relativen Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität können im Allgemeinen die Beiträge der relativen Standardunsicherheit des Korrekturfaktors $u_{\text{rel}}(f_2)$ und der Masse der eingesetzten Probe $u_{\text{rel}}(m_{\text{FM}})$ vernachlässigt werden. Bei einem für die Messung der spezifischen Aktivität von (Sr-90 + Y-90) verwendeten Energiebereich von 350 keV bis 1000 keV und einer Aktivität des Radionuklids Sr-85 von nur wenigen Bq ist die Standardunsicherheit $u(R_{\text{Sr-85}})$ gegenüber der Standardunsicherheit des Nulleffektes $u(R_0)$ vernachlässigbar (siehe Abschnitt 5.2.1).

5.1.2.2 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

Die kombinierte relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität $u(a) \cdot a^{-1}$ beträgt nach Gleichung (6):

$$\frac{u(a)}{a} = \sqrt{\frac{1}{(R_{\text{b}} - R_0)^2} \cdot \left(\frac{R_{\text{b}}}{t_{\text{m}}} + \frac{R_0}{t_0} \right) + u_{\text{rel}}^2(f_2) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_{\text{A}}) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{FM}})} \quad (6)$$

Bei der Berechnung der kombinierten relativen Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität können im Allgemeinen die Beiträge der relativen Standardunsicherheit des Korrekturfaktors $u_{\text{rel}}(f_2)$ und der Masse der eingesetzten Probe $u_{\text{rel}}(m_{\text{FM}})$ vernachlässigt werden.

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.

5.2.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

Im folgenden Beispiel „Feuchtmasse einer Grünkohlprobe“ wurden 20 Tage vor Beginn der Messung der Probe 5,0 Bq Sr-85 zugegeben. Für die Berechnung der spezifischen Aktivität des Radionuklids Sr-90 wurde der Energiebereich zwischen 350 keV und 1000 keV im Impulshöhenspektrum verwendet.

Weiterhin wurden folgende Werte ermittelt:

$\varphi_{A,Sr-85}$	=	4167 Bq·s;	$u(R_{Sr-85})$	=	0;
η_{Sr}	=	0,750;	$u_{rel}(\eta_{Sr})$	=	0,05;
f_b	=	0,808;	m_a	=	0,010 kg;
R_b	=	0,04167 s ⁻¹ ;	t_m	=	60·10 ³ s;
R_0	=	0,0160 s ⁻¹ ;	t_0	=	60·10 ³ s;
q_1	=	10,0;	q_2	=	5,88;
m_{FM}	=	0,588 kg;	$u_{rel}(m_{FM})$	=	0;
φ_A	=	2,632 Bq·s;	$u_{rel}(\varphi_A)$	=	0,04;
f_2	=	1,000;	$u_{rel}(f_2)$	=	0.

Nach Gleichung (1) beträgt die Zählrate des Radionuklids Sr-85:

$$R_{Sr-85} = \frac{5,0}{4167} \cdot 0,750 \cdot 0,808 \text{ s}^{-1} = 0,000727 \text{ s}^{-1}$$

Nach Gleichung (2) beträgt die spezifische Aktivität des Radionuklids Sr-90:

$$a = \frac{1,00 \cdot 2,632 \cdot [0,04167 - (0,0160 + 0,000727)]}{0,750 \cdot 0,588} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} =$$

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

Mit den obigen Werten und den entsprechenden Ergänzungen zu Gleichung (4), um die Beiträge des Sr-85 zu berücksichtigen, beträgt die relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität von Sr-90:

$$\frac{u(a)}{a} = \sqrt{\frac{1}{[0,04167 - (0,0160 + 0,000727)]^2} \cdot \left(\frac{0,04167}{60 \cdot 10^3} + \frac{0,0160}{60 \cdot 10^3} \right) + 0,04^2 + 0,05^2} =$$

$$= \sqrt{0,005646} = 0,0751$$

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

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

Die Auswertung kann auch, wie in Abschnitt 7 dargestellt, softwaregestützt erfolgen.

5.2.2 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

In diesem Rechenbeispiel wurde für die Berechnung der spezifischen Aktivität von Sr-90 der Energiebereich zwischen 20 keV und 1000 keV im Impulshöhenspektrum verwendet.

Es liegen folgenden Werte vor:

R_b	=	0,1912 s ⁻¹ ;	t_m	=	60 · 10 ³ s;
R_0	=	0,0790 s ⁻¹ ;	t_0	=	60 · 10 ³ s;
m_a	=	0,010 kg;	m_{FM}	=	0,588 kg;
q_1	=	10,0;	q_2	=	5,88;
φ_A	=	2,632 Bq·s;	$u_{rel}(\varphi_A)$	=	0,04;
η_{Sr}	=	0,750;	$u_{rel}(\eta_{Sr})$	=	0,05;
f_2	=	1,000.			

Nach Gleichung (3) beträgt die spezifische Aktivität des Radionuklids Sr-90:

$$a = \frac{1,00 \cdot 0,585 \cdot (0,1912 - 0,0790)}{0,750 \cdot 0,588} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} = 0,149 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$$

Mit den obigen Werten beträgt nach Gleichung (6) die relative Standardunsicherheit der spezifischen Aktivität von Sr-90:

$$\begin{aligned} \frac{u(a)}{a} &= \sqrt{\frac{1}{(0,1912 - 0,0790)^2} \cdot \left(\frac{0,1912}{60 \cdot 10^3} + \frac{0,0790}{60 \cdot 10^3} \right) + 0,04^2 + 0,05^2} = \\ &= \sqrt{4,46 \cdot 10^{-3}} = 0,0668 \end{aligned}$$

Die spezifische Aktivität von Sr-90 in der Grünkohlprobe zum Zeitpunkt der Probeentnahme beträgt für dieses Beispiel:

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

Die Auswertung kann auch, wie in Abschnitt 7 dargestellt, softwaregestützt erfolgen.

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 kombinierte Standardunsicherheit beinhaltet neben der zählstatistischen auch die systematischen Standardunsicherheiten, z. B. die der Ausbeutebestimmung. Der Mittelwert der spezifischen Aktivität von Dreifachbestimmungen von neun Aliquoten (d. h.

insgesamt 27 Bestimmungen) einer Spinatpulverprobe im Rahmen eines IMIS-Ringvergleichs betrug mit dieser Methode $102 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ mit einer Standardabweichung von $6,7 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$; dies liegt in guter Übereinstimmung mit dem Mittelwert des Ringvergleichs (Mittelwert aller Teilnehmer nach Ausreißerbereinigung) von $103 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ und einer Standardabweichung von $19 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ [4].

Beim Ringversuch des Joint Research Centre der Europäischen Kommission mit Wildbeeren als Probenmaterial wurde bei drei Analysen mit dieser Methode einen Mittelwert für die spezifische Aktivität des Sr-90 von $159 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ mit einer erweiterten Unsicherheit (Erweiterungsfaktor $k = 2$) von $12 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ bestimmt. Dieser Wert stimmt mit dem Referenzwert von $153 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ mit einer erweiterten Unsicherheit ($k = 2$) von $8 \text{ Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ gut überein [5].

6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt nach DIN ISO 11929 [6].

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.

Im Rechenbeispiel wird der Fall betrachtet, dass kein nachweisbarer Beitrag des Radionuklids Sr-85 im Messpräparat zu erwarten ist, d. h. keine Zugabe von Sr-85 zur Probe oder der zugegebene Tracer bereits ausreichend zerfallen ist.

6.1 Gleichungen zur Berechnung

6.1.1 Erkennungsgrenze

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen des Verfahrens wird zunächst die Erkennungsgrenze a^* nach Gleichung (7) ermittelt:

$$a^* = k_{1-\alpha} \cdot f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{FM}}} \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t_m} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (7)$$

Dabei bedeutet:

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

6.1.2 Nachweisgrenze

Damit lässt sich die Nachweisgrenze $a^\#$ nach der impliziten Gleichung (8) berechnen:

$$a^\# = a^* + k_{1-\beta} \cdot \sqrt{a^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left(\frac{a^\#}{t_m \cdot \varphi} + \frac{R_0}{t_m} + \frac{R_0}{t_0} \right)} \quad (8)$$

mit

$$\varphi = f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{FM}}}$$

$$u_{\text{rel}}(\varphi) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(f_2) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_A) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{FM}})}$$

Nach Auflösung von Gleichung (8) wird die Nachweisgrenze nach Gleichung (9)

$$a^\# = \frac{a^* \cdot \psi}{\theta} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\psi^2} \cdot \left(1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (9)$$

mit den Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - k_{1-\beta}^2 \cdot [u_{\text{rel}}^2(f_2) + u_{\text{rel}}^2(\varphi_A) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{\text{Sr}}) + u_{\text{rel}}^2(m_{\text{FM}})]$$

$$\psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot a^*} \cdot f_2 \cdot \frac{\varphi_A}{\eta_{\text{Sr}} \cdot m_{\text{FM}}} \cdot \frac{1}{t_m}$$

berechnet.

In den Gleichungen (8) und (9) bedeuten:

$k_{1-\beta}$ Quantil der Standardnormalverteilung zur Wahrscheinlichkeit des Fehlers 2. Art β ;

φ verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$;

$u_{\text{rel}}(\varphi)$ relative Standardunsicherheit des verfahrensbezogenen Kalibrierfaktors.

6.1.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Eine Betrachtung der Grenzen des Überdeckungsintervalls ist nicht erforderlich.

6.2 Rechenbeispiel

Mit den Werten aus Abschnitt 5.2.2 und den Werten für die Quantile der Standardnormalverteilung $k_{1-\alpha} = 3$ und $k_{1-\beta} = 1,645$ beträgt die Erkennungsgrenze a^* gemäß Gleichung (7):

$$\begin{aligned} a^* &= 3 \cdot 1,000 \cdot \frac{0,585}{0,750 \cdot 0,588} \cdot \sqrt{0,0790 \cdot \left(\frac{1}{60 \cdot 10^3} + \frac{1}{60 \cdot 10^3} \right)} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} = \\ &= 3,980 \cdot 0,00162 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} = 6,45 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} \end{aligned}$$

Nach Gleichung (9) beträgt die Nachweisgrenze $a^\#$:

$$\begin{aligned} a^\# &= \frac{6,45 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0046}{0,9889} \cdot \left[1 + \sqrt{1 - \frac{0,9889}{1,0092} \cdot \left(1 - \frac{2,706}{9} \right)} \right] \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} = \\ &= 6,552 \cdot 10^{-3} \cdot 1,5610 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} = 10,2 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)} \end{aligned}$$

mit den Hilfsgrößen

$$\theta = 1 - 2,706 \cdot (0,0016 + 0,0025) = 1 - 2,706 \cdot 0,0041 = 0,9889$$

$$\begin{aligned} \psi &= 1 + \frac{2,706}{2 \cdot 6,45 \cdot 10^{-3}} \cdot 1,000 \cdot \frac{0,585}{0,750 \cdot 0,588} \cdot \frac{1}{60 \cdot 10^3} = \\ &= 1 + 209,8 \cdot 1,327 \cdot 16,66 \cdot 10^{-6} = 1,0046 \end{aligned}$$

Die im Routinemessprogramm nach AVV-IMIS geforderte Nachweisgrenze der spezifischen Aktivität von $40 \cdot 10^{-3} \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (FM)}$ wird im Fall, dass ein Sr-85-Kontrollpräparat verwendet wurde, bei einer Messdauer von ca. zwei Stunden erreicht [3].

Falls Sr-85 als Ausbeutetracer direkt zu den Messpräparaten gegeben wurde, erhöht dies die Zählrate. Um diesen Beitrag gering zu halten, muss darauf geachtet werden, den Energiebereich für die Messung der Aktivität von (Sr-90+Y-90) im oberen Bereich des Impulshöhenspektrums kleiner zu wählen. Dadurch sinkt das Nachweisvermögen und die Nachweisgrenze nimmt bei gleicher Messdauer zu. Die im Routinemessprogramm nach AVV-IMIS geforderte Nachweisgrenze der Aktivitätskonzentration wird in diesem Fall nach einer Messdauer von ca. drei Stunden bis vier Stunden erreicht.

7 Softwaregestützte Auswertung

7.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

7.1.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

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

E-Sr-90-LEBM-04

Version Juli 2015 / geprüft Juni 2020

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

PROBENBEZEICHNUNG: Grünkohl

Variante 1: mit Sr-85-Tracerzugabe

#Anzahl der Parameter p	11
k_alpha	3
k_beta	1,645
gamma	0,05

Erstellen von
Excel-Variablen

Anwender:	Daten- und Parametereingabe Definition Excel-Variablen Wahl Excel-Formeln
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 %
p 1 #Bruttoimpulsanzahl Nb		Nb	2,5002E+03	5,0002E+01	9,94709E-05	0,004973744	19,30114816
p 2 Zählrate Nulleffekt	1/s	_R0	1,6000E-02	5,1640E-04	-5,96825397	0,003081993	7,411048006
p 3 Messdauer	s	tm	6,0000E+04		-4,1449E-06	0	0
p 4 Messdauer Nulleffekt	s	_t0	6,0000E+04		0	0	0
p 5 zugegebene Sr-85-Aktivität	Bq	_ASr85	5,0000E+00	1,0000E-01	-0,00086795	8,67953E-05	0,005877723
p 6 Kalibrierfaktor für Sr-85	Bq*s	_phiSr85	4,1670E+03	1,6670E+02	1,04146E-06	0,000173611	0,023516489
p 7 Feuchtmasse	kg	mFM	0,5880	1,5000E-05	-0,25317205	3,79758E-06	1,1252E-05
p 8 Kalibrierfaktor für Sr-90	Bq*s	phia	2,6320	1,0492E-01	0,056559769	0,005934251	27,47565934
p 9 chemische Ausbeute		eta	0,7500	3,7500E-02	-0,20427323	0,007660246	45,78273904
p 10 Abklingfaktor für Sr-85		fb	0,8080	0,0000E+00	-0,005371	0	0
p 11 Abklingfaktor für Sr-90		_f2	1,0000	0,0000E+00	0,148865312	0	0
(Liste hier verlängerbar)							
Modell-Block		c = phix * Rn					
Hilfsgleichungen h							
(Formeln)							
h 1 #Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	0,04167				
h 2 Sr-85-Zählrate	1/s	_RSr85	7,2714E-04				
(Liste hier verlängerbar)							
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	2,4943E-02				
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/kg	phix	5,9683E+00				
#Ergebniswert	Bq/kg	Erg	1,4887E-01	0,021302882	← von VBA modifizierb. Ergebniswert		
#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/kg	uErg	1,1321E-02				
#Erkennungsgrenze	Bq/kg		0,013252329				
#Nachweisgrenze	Bq/kg		0,021302875				
weitere abgeleitete Werte							
Hilfsgröße Omega		Omega	1,0000				
Bester Schätzwert	Bq/kg	BestWert	1,4887E-01				
Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/kg		1,1321E-02				
u. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg		1,2668E-01				
o. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg		1,7105E-01				

Rechnen!

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

7.1.2 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

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

E-Sr-90-LEBM-04

Version Juli 2015 / geprüft Juni 2020

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

PROBENBEZEICHNUNG: Grünkohl

Variante 2: ohne Sr-85-Tracerzugabe

#Anzahl der Parameter p	8
k_alpha	3
k_beta	1,645
gamma	0,05

Erstellen von
Excel-Variablen

Anwender:	Daten- und Parametereingabe Definition Excel-Variablen Erstellen von 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 %
p 1		Nb	1,1472E+04	1,0711E+02	2,21088E-05	0,002368021	5,678559067
p 2	Zählrate Nulleffekt	1/s	_R0	7,9000E-02	1,1475E-03	-1,32653061	2,34626656
p 3	Messdauer	s	tm	6,0000E+04		-4,2272E-06	0
p 4	Messdauer Nulleffekt	s	_t0	6,0000E+04		0	0
p 5	Feuchtmasse	kg	mFM	0,5880	1,5000E-05	-0,25312345	1,45987E-05
p 6	Kalibrierfaktor	Bq*s	phia	0,5850	2,3400E-02	0,254421769	35,89278905
p 7	chemische Ausbeute		eta	0,7500	3,7500E-02	-0,19844878	56,08237073
p 8	Abklingfaktor für Sr-90		_f2	1,0000		0,148836735	0
(Liste hier verlängerbar)							
Modell-Block		c = phix * Rn					
Hilfsgleichungen h				(Formeln)			
h 1	#Bruttozählrate Rb	1/s	Rb	1,9120E-01			
(Liste hier verlängerbar)							
	#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	1,1220E-01			
	#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/kg	phix	1,3265E+00			
	#Ergebniswert	Bq/kg	Erg	1,4884E-01	0,010241511	-- von VBA modifizierb. Ergebniswert	
	#kombin. Stdmessunsicherheit	Bq/kg	uErg	9,9373E-03			
	#Erkennungsgrenze	Bq/kg		0,006457902			
	#Nachweisgrenze	Bq/kg		0,010241511			
weitere abgeleitete Werte							
	Hilfsgröße Omega		Omega	1,0000			
	Bester Schätzwert	Bq/kg	BestWert	1,4884E-01			
	Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/kg		9,9373E-03			
	u. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg		1,2936E-01			
	o. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/kg		1,6831E-01			

Rechnen!

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

7.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

7.2.1 Messpräparat mit Zugabe von Sr-85

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - E-Sr-90-LEBM-04_var1_V2015-07_geprüft 2020-06.TXP

Projekt: arbeitung\E-Sr-90-LEBM-04_var1_V2015-07_geprüft 2020-06.TXP Fertig!

Gesamtes Messergebnis für aSr90 :

Erweiterungsfaktor k:	1,0
Wert der Ergebnisgröße:	0,1489 Bq/kg
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,1332E-02 Bq/kg
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	7,612 %
Beste Schätzwerte nach Bayes:	<input type="checkbox"/> min. Coverage-Intervall
Wert der Ergebnisgröße:	0,1489 Bq/kg
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	1,1332E-02 Bq/kg
untere Vertrauensgrenze:	0,1267 Bq/kg
obere Vertrauensgrenze:	0,1711 Bq/kg
Wahrscheinlichkeit (1-gamma):	0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für aSr90 :

Erkennungsgrenze (EKG):	1,3252E-02 Bq/kg	Iterationen:	1
Nachweisgrenze (NWG):	2,1304E-02 Bq/kg	Iterationen:	5
k_alpha=3.000, k_beta=1.645	Methode: ISO 11929:2019, iterativ		

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen:	100000	<input type="checkbox"/> Werte <0 einbezogen	
Anzahl der Runs:	1	<input type="checkbox"/> min. Coverage-Intervall	
Wert der Ergebnisgröße:	0,1493 Bq/kg	relSD%:	0,024
erweiterte Unsicherheit:	1,1445E-02 Bq/kg		0,224
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	7,668 %		
untere Vertrauensgrenze:	0,1282 Bq/kg		0,075
obere Vertrauensgrenze:	0,1729 Bq/kg		0,056
Erkennungsgrenze (EKG):	1,3633E-02 Bq/kg		0,873
Nachweisgrenze (NWG):	2,1534E-02 Bq/kg		0,573
aktiver Run:	1	IT:	8

LinFit: Standardunsicherheit des Fitparameters ai:

aus LS-Analyse:	
aus Unsicherheitsfortpflanzung:	
reduziertes Chi-Quadrat:	

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

7.2.2 Messpräparat ohne Zugabe von Sr-85

UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - E-Sr-90-LEBM-04_var2_V2015-07_geprüft 2020-06.TXP

Projekt: arbeitung\E-Sr-90-LEBM-04_var2_V2015-07_geprüft 2020-06.TXP Fertig!

Gesamtes Messergebnis für aSr90 :

Erweiterungsfaktor k:	1,0
Wert der Ergebnisgröße:	0,1488 Bq/kg
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	9,9373E-03 Bq/kg
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	6,677 %
Beste Schätzwerte nach Bayes:	<input type="checkbox"/> min. Coverage-Intervall
Wert der Ergebnisgröße:	0,1488 Bq/kg
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	9,9373E-03 Bq/kg
untere Vertrauensgrenze:	0,1294 Bq/kg
obere Vertrauensgrenze:	0,1683 Bq/kg
Wahrscheinlichkeit (1-gamma):	0,950

Erkennungs- und Nachweisgrenze für aSr90 :

Erkennungsgrenze (EKG):	6,4579E-03 Bq/kg	Iterationen:	1
Nachweisgrenze (NWG):	1,0242E-02 Bq/kg	Iterationen:	5
k_alpha=3.000, k_beta=1.645	Methode: ISO 11929:2019, iterativ		

Monte Carlo Simulation:

Anzahl der simul. Messungen:	100000	<input type="checkbox"/> Werte <0 einbezogen	
Anzahl der Runs:	1	<input type="checkbox"/> min. Coverage-Intervall	
Wert der Ergebnisgröße:	0,1492 Bq/kg	relSD%:	0,021
erweiterte Unsicherheit:	9,9787E-03 Bq/kg		0,224
relative erw.(Std.-)Unsicherheit:	6,689 %		
untere Vertrauensgrenze:	0,1308 Bq/kg		0,064
obere Vertrauensgrenze:	0,1698 Bq/kg		0,050
Erkennungsgrenze (EKG):	6,5486E-03 Bq/kg		0,873
Nachweisgrenze (NWG):	1,0277E-02 Bq/kg		0,576
aktiver Run:	1	IT:	7

LinFit: Standardunsicherheit des Fitparameters ai:

aus LS-Analyse:	
aus Unsicherheitsfortpflanzung:	
reduziertes Chi-Quadrat:	

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.

- Ammoniumcarbamat;
- Dicyclohexyl-18-Krone-6 in Chloroform: $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Natriumacetat-Essigsäure-Lösung: $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Natriumacetat in $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Essigsäure;
- Natriumdichromatlösung, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: $1,31 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Natriumhydroxidlösung, NaOH: $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, $10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- Salpetersäure, HNO_3 : $6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$;
- 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 das Verfahren wird folgende Ausstattung benötigt:

- Schneidemühle mit Sieben für Teilchengröße kleiner 2 mm oder 1 mm und Probenabsaugung sowie 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;

- Kammerofen mit katalytischer Abgasreinigung, z. B. Typ N150 der Fa. Nabertherm, modifiziert mit Luftzutrittsventilen und -verteilungsschlitzen für eine gleichmäßige Veraschung der Proben in der Kammer;
- optional: Mikrowellengerät mit 250 ml-Druckbehältern, z. B. Fa. MLS;
- feine, quantitative Papierfilter mit einem Porendurchmesser kleiner als 2 µm, z. B. Blaubandfilter Sorte 589/3, oder Filter aus Zellulosenitrat mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm;
- 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, 2017, Nr. 42, S. 1966.
- [2] Richtlinie zur Emissions- und Immissionsüberwachung kerntechnischer Anlagen (REI) vom 7. Dezember 2005. GMBI. 2006, Nr. 14-17, S. 254.
- [3] Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Integrierten Mess- und Informationssystem zur Überwachung der Radioaktivität in der Umwelt nach dem Strahlenschutzvorsorgegesetz (AVV-IMIS) vom 13. Dezember 2006. BAnz. 2006, Nr. 244a.
- [4] Roos, N., Tait, D.: *Vergleichsprüfung mit Spinatpulver als Probenart für umweltrelevante Radionuklide*. In: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Reaktorsicherheit und Bau und der Universität Bremen, Institut für Umweltphysik, ed.: Schriftenreihe Fachgespräche zur Überwachung der Umweltradioaktivität, Daten-Modelle-Information: Tagungsband des 15. Fachgesprächs zur Überwachung der Umweltradioaktivität, Bremen 05. bis 07.03.2013 [online]. Bonn: Januar 2014, S. 258 - 267. ISSN 1869-585X. Verfügbar unter: https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Strahlenschutz/umweltradioaktivitaet_tagungsband_15_fachgespraech_bf.pdf [letzter Zugriff am 26.05.2020].
- [5] Merešová, J., Wätjen, U.: *Evaluation of EC Comparison on the Determination of ⁴⁰K, ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr-90 in Bilberry Powder*. European Commission Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, ed. [online]. Geel: Publications Office of the European Union, 2013. ISBN 978-92-79-33427-6. Verfügbar unter: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC85146> [letzter Zugriff am 26.05.2020].

- [6] DIN ISO 11929-1:2020 *Bestimmung der charakteristischen Grenzen (Erkennungsgrenze, Nachweisgrenze und Grenzen des Überdeckungsintervalls) bei Messungen ionisierender Strahlung – Grundlagen und Anwendungen – Teil 1: Elementare Anwendungen.*