

**Verfahren zur Bestimmung der  
Aktivitätskonzentration von Tritium in Meerwasser  
mit dem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer**

D-H-3-MWASS-01

Bearbeiter:

K. Becker

S. Hintze

S. Schmied

I. Bendler

J. Herrmann

Leitstelle für Meerwasser, Meeresschwebstoff und -sediment

# Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium in Meerwasser mit dem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer

## 1 Anwendungsbereich

Das nachstehend beschriebene Verfahren dient der Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium (H-3) in Meerwasser gemäß IMIS-Routine- und Intensivmessprogramm nach dem Strahlenschutzgesetz (StrlSchG) [1].

Im Routinemessprogramm können mit diesem Verfahren H-3-Aktivitätskonzentrationen über  $100 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  im Meerwasser nach elektrolytischer Anreicherung bestimmt werden. Im Intensivmessprogramm findet das Verfahren ohne elektrolytische Anreicherung Anwendung [2, 3, 4, 5].

## 2 Probeentnahme

Zu Details der Probeentnahme wird auf das Verfahren D-Cs-MWASS-01 verwiesen.

Eine 1-l-Glasflasche und deren Schraubkappe mit Dichtung werden dreimal mit Meerwasser vorgespült. In die vorgespülte Glasflasche wird ohne vorherige Filterung und Ansäuerung ein Liter Meerwasser bis zum Überlaufen eingefüllt, und die Glasflasche luftdicht mit der Schraubkappe verschlossen. Auf diese Weise wird der Kontakt mit der Umgebungsluft begrenzt, sodass die Meerwasserprobe gelagert werden kann.

## 3 Analyse

### 3.1 Prinzip des Verfahrens

Das Verfahren ist für Probenvolumina von 0,5 l ausgelegt.

Zur Abtrennung der Salzmatrix wird die Meerwasserprobe ohne weitere Vorbehandlung unter Vakuum destilliert. Bei erwarteten Aktivitätskonzentrationen oberhalb von  $2 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  wird vom erhaltenen Destillat ein Aliquot entnommen und dieses nach Zugabe eines Szintillationscocktails direkt in einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer (LSC) gemessen.

Bei niedrigeren H-3-Aktivitätskonzentrationen muss das im Destillat enthaltene Tritium elektrolytisch angereichert werden. Hierfür wird das Destillat in einer Elektrolysezelle zu Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt, wobei sich die schweren Wasserstoffisotope Deuterium und Tritium an der Anode anreichern. Die erhaltene Lösung wird zur Entfernung noch vorhandener Verunreinigungen nochmals unter Vakuum destilliert. Anschließend

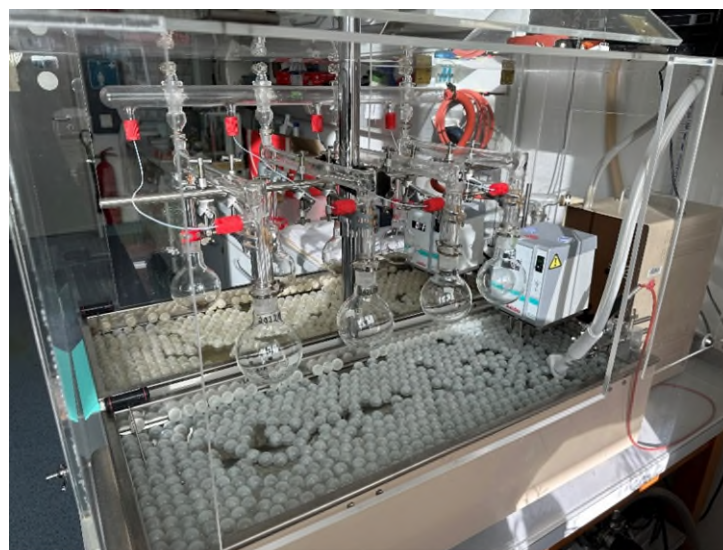
wird dem Destillat ein Aliquot entnommen und dieses nach Zugabe eines Szintillationscocktails in einem LSC gemessen.

## 3.2 Probenvorbereitung

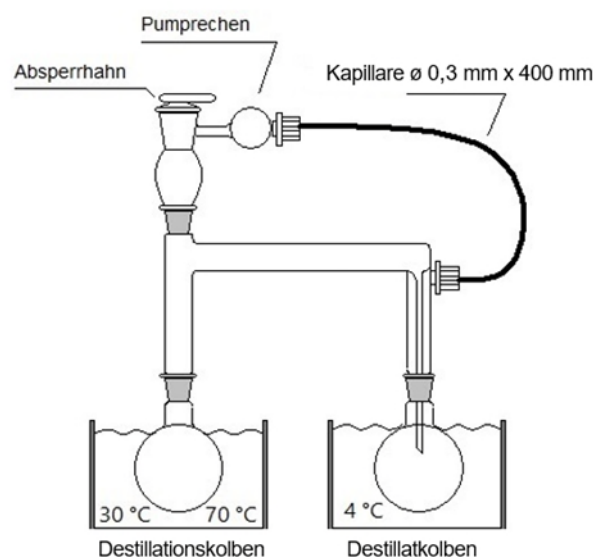
Etwas mehr als 0,5 Liter der Meerwasserprobe werden unter Vakuum bei einem Druck von etwa  $3 \cdot 10^3$  Pa destilliert und, falls erforderlich, anschließend einer elektrolytischen Anreicherung unterzogen.

### 3.2.1 Destillation

Die in der Leitstelle verwendete Destillationsapparatur, mit der bis zu vier Proben gleichzeitig destilliert werden können, ist in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.



**Abb. 1:** Destillationsapparatur mit vier Destillationseinheiten



**Abb. 2:** Skizze der Destillationsapparatur

**3.2.1.1** Etwa 500 ml der Meerwasserprobe werden in einen austarierten 500-ml-Rundkolben (Destillationskolben) überführt und das Gewicht der Vorlage bestimmt. Der Rundkolben wird an einer Vakuum-Destillationsapparatur angebracht.

**Anmerkung:**

Bei Verwendung kommerziell erhältlicher 500-ml-Rundkolben können Teile der Meerwasserprobe in die Destillationsbrücke übergehen und dadurch die Leitfähigkeit des Destillats erhöhen. Deshalb wird eine Sonderanfertigung mit geweitetem Hals, siehe Abbildung 3, empfohlen.



**Abb. 3:** Verwendeter Rundkolben (rechts); im Vergleich dazu ein kommerziell erhältlicher Rundkolben (links)

**3.2.1.2** Zum Auffangen des Destillats dient ein ebenfalls austarierter 500-ml-Rundkolben (Destillatkolben).

**3.2.1.3** Der Destillationskolben wird mit Hilfe eines Wärmebads auf ca. 30 °C erwärmt, der Destillatkolben mit Hilfe eines Kältebads auf 4 °C abgekühlt.

**Anmerkung:**

Kältebäder dieser Größe sind in der Regel kommerziell nicht erhältlich. Das in der Leitstelle verwendete Kältebad wurde aus einem gewöhnlichen Wasserbad mit einem elektronischen Heiz- und Kühlelement aufgebaut. Um ein Gefrieren des Wassers im Kältebad bei Ausfall des Hezelements vorzubeugen, kann dem Wasser Ethylenglycol beigemischt werden.

**3.2.1.4** Nun wird bei einem Druck von etwa  $3 \cdot 10^3$  Pa bis zur Trockne destilliert. Dies dauert je nach eingesetztem Volumen zwischen 15 Stunden und 20 Stunden.

**Anmerkung:**

In der Praxis können durchaus andere Badtemperaturen und Destillationsdauern erforderlich sein. Falls die Trockne nach 24 Stunden noch nicht erreicht ist, wird die Destillation fortgesetzt, wobei die Temperatur des Wärmebads auf bis zu 50 °C erhöht werden kann.

**3.2.1.5** Die Masse der Vorlage und des Destillats wird durch Wägung der abgekühlten und abgetrockneten Rundkolben bestimmt.

**3.2.1.6** Bei erwarteter Aktivitätskonzentration oberhalb von  $2 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$  wird das Destillat direkt gemäß Abschnitt 3.4 zur Messung vorbereitet. Ansonsten wird eine elektrolytische Anreicherung gemäß Abschnitt 3.2.2 durchgeführt.

### 3.2.2 Elektrolytische Anreicherung

Die in der Leitstelle verwendete Anreicherungsapparatur wird in Abbildung 4 gezeigt und besteht aus folgenden Komponenten:

- bis zu neun 500 ml fassender Elektrolysezellen, die aus jeweils zwei Teilen bestehen (siehe Abbildung 5):
  - einem Innenteil, der Kathode, mit einer Vorrichtung für das Abführen des entstehenden Knallgases und dem Anschluss an die Stromsteuereinheit. Als Kathodenmaterial wird meist ein Baustahl mit phosphatierter Oberfläche verwendet.
  - einem Außenteil, der Anode, in die der Elektrolyt eingefüllt wird. Das Anodenmaterial besteht meistens aus Edelstahl.
- einer Kühltruhe;
- einer Steuereinheit mit Alarm- und Überwachungsfunktion;
- einer Abgasableitung.

Das Maß der Anreicherung ist von der Art, Konzentration und Temperatur des Elektrolyten, vom Elektrodenmaterial und dessen Oberflächenbeschaffenheit sowie von der Stromdichte an der Kathodenoberfläche abhängig.



**Abb. 4:** Anreicherungsapparatur mit neun Elektrolysezellen



**Abb. 5:** Elektrolysezelle (oben) bestehend aus Anode/Außenteil (Mitte) und Kathode/Innenteil (unten)

**3.2.2.1** Die Leermassen der Anode und Kathode werden bestimmt.

**3.2.2.2** In die Anode der Elektrolysezelle werden etwa 1,3 g Natriumperoxid eingewogen. **Die genaue Einwaage muss notiert werden.**

**3.2.2.3** Anschließend werden ca. 500 g Destillat in die Anode eingewogen. **Die genaue Einwaage muss notiert werden.**

**3.2.2.4** Das Natriumperoxid wird durch Schwenken der Anode im Destillat gelöst.

**3.2.2.5** Danach werden Anode und Kathode der Elektrolysezelle zusammengeführt und die Gesamtmasse der Elektrolysezelle bestimmt. Die Elektrolysezelle wird in eine Kühltruhe gestellt, und die Kühltruhe eingeschaltet.

**3.2.2.6** An die Kathode wird ein Abluftschlauch (blaue Schläuche in Abbildung 4) zur Ableitung des entstehenden Knallgases angebracht, der mit der Absaugung der Anreicherungsapparatur verbunden ist.

**3.2.2.7** Anode und Kathode werden an die Stromversorgung angeschlossen.

**3.2.2.8** Ist in der Kühltruhe eine Temperatur von 5 °C erreicht, wird die Elektrolyse gestartet, wobei die Stromstärke innerhalb von zwei bis drei Minuten bis auf 8 A erhöht wird.

**3.2.2.9** Nach dem Erreichen der Stromstärke von 8 A werden die Einzelspannungen der Elektrolysezellen nach etwa 15 Minuten kontrolliert. Die Einzelspannungen betragen üblicherweise 2,4 V. Treten höhere Einzelspannungen auf, muss zusätzlich die Temperatur der betroffenen Zelle mit einem Infrarotthermometer überprüft werden. Beträgt die Einzelspannung einer Zelle über 3,5 V muss die Zelle außer Betrieb genommen werden.

**3.2.2.10** Nach etwa 30 Minuten wird die Stromstärke auf 10 A erhöht. Bei dieser Stromstärke wird eine Wassermenge von ca. 80 ml pro Tag zersetzt. Die korrespondierende Spannung beträgt etwa 2,6 V und verringert sich im Verlauf der Anreicherung auf ca. 2,2 V.

**3.2.2.11** Die Einzelspannungen der Elektrolysezellen werden mindestens einmal arbeitstäglich kontrolliert.

**Anmerkung:**

Schwankt die Spannung einzelner Zellen bei den Schritten 3.2.2.9 und 3.2.2.11 länger als 2 Minuten um mehr als 0,5 V vom Normalwert, muss die Zelle wegen möglicher Korrosion ebenfalls außer Betrieb genommen werden.

**3.2.2.12** Die elektrolytische Anreicherung wird nach etwa 6 Tagen, wenn sich das Volumen des eingewogenen Destillats auf ein Restvolumen von etwa 20 ml zersetzt hat, beendet.

**3.2.2.13** Die Masse des Restvolumens wird durch Wägung bestimmt.

**3.2.2.14** Zur Reinigung von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen wird der Elektrolyt in einen austarierten 250-ml-Rundkolben überführt, wobei die Einwaage in den Rundkolben notiert wird. Als Vorlage dient ebenfalls ein 250-ml-Rundkolben.

**3.2.2.15** Anschließend erfolgt eine erneute Destillation gemäß Abschnitt 3.2.1, wobei das Wärmebad auf ca. 70 °C statt ca. 30 °C erwärmt wird.

**Anmerkung:**

Aufgrund der höheren Temperatur und des geringeren Volumens dauert diese Destillation zwischen zwei Stunden und vier Stunden.

**3.2.2.16** Das erhaltene Destillat wird zur Herstellung eines Messpräparats nach Abschnitt 3.4 verwendet.

### 3.3 Radiochemische Trennung

Eine radiochemische Trennung ist nicht erforderlich.

### 3.4 Herstellung des Messpräparats

In ein austariertes 20-ml-Szintillationsfläschchen werden 8 ml des nach Abschnitt 3.2.1 bzw. 3.2.2 erhaltenen Destillats pipettiert und die Masse des Aliquots durch Wägung bestimmt. Anschließend werden 12 ml Szintillationscocktail dazugegeben und beides miteinander durch kräftiges Schütteln gut vermischt.

## 4 Messung der Aktivität

### 4.1 Allgemeines

Die Messpräparate und ein Nulleffektpräparat werden zur Minimierung von Lumineszenzeffekten im Low-level-Flüssigkeitsszintillationsspektrometer für mehrere Stunden im Dunklen und Kühlen aufbewahrt. Anschließend wird die Aktivität des Tritiums gemessen. Bei jeder Messreihe wird zur Bestimmung der Nulleffektzählrate tritiumarmes Wasser, z. B. Atlantik- oder Tiefenbrunnenwasser, verwendet.

**Anmerkung:**

Eine Vorkühlung von zwölf Stunden hat sich bewährt.

## 4.2 Kalibrierung

### 4.2.1 Low-level-Flüssigkeitsszintillationsspektrometer

Das Nachweisvermögen des Flüssigkeitsszintillationsspektrometers wird mit einem Kalibrierpräparat, dessen Aktivität auf ein Aktivitätsnormal rückführbar ist, bestimmt.

Wird das Kalibrierpräparat selbst hergestellt, erfolgt dies gemäß Abschnitt 3.4. Dabei wird üblicherweise eine Aktivität von etwa 10 Bq Tritium in Form von tritiiertem Wasser (HTO) vorgelegt und auf ein Volumen von insgesamt 8 ml mit tritiumarmem Wasser aufgefüllt.

### 4.2.2 Ausbeutebestimmung der Elektrolysezellen

Für jede Elektrolysezelle muss die Tritiumausbeute der elektrolytischen Anreicherung  $\eta_{A,i}$  bestimmt und regelmäßig überprüft werden.

Hierfür wird eine Kalibrierlösung bestehend aus tritiumarmem, destilliertem Wasser und einem rückführbaren Aktivitätsnormal hergestellt, die eine Aktivitätskonzentration von etwa  $10 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$  enthält. Die elektrolytische Anreicherung erfolgt gemäß Abschnitt 3.2.2 mit einem Volumen von 500 ml Kalibrierlösung je Elektrolysezelle.

Die Tritiumausbeute  $\eta_{A,i}$  für jede Elektrolysezelle  $i$  wird nach Messung im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer gemäß Gleichung (1) berechnet:

$$\eta_{A,i} = \frac{a_{n,i} \cdot m_{n,i}}{a_{v,i} \cdot m_{v,i}} \quad (1)$$

Dabei bedeuten:

- $\eta_{A,i}$  elektrolysezellenspezifische Tritiumausbeute der elektrolytischen Anreicherung;
- $a_{n,i}$  spezifische H-3-Aktivität nach der Elektrolyse, in  $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ;
- $a_{v,i}$  spezifische H-3-Aktivität vor der Elektrolyse, in  $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ;
- $m_{n,i}$  Masse der nach der Elektrolyse in der Elektrolysezelle  $i$  verbliebenen Lösung, in g;
- $m_{v,i}$  Masse der in die Elektrolysezelle  $i$  vor der Elektrolyse eingefüllten Lösung, in g.

## 4.3 Messung

Die nach Abschnitt 3.4 erhaltenen Messpräparate werden fünfmal hintereinander mit einer Messdauer von jeweils 200 Minuten im LSC gemessen. Die erhaltenen Zählraten werden anschließend für die Aktivitätsbestimmung des Tritiums aufsummiert (siehe Abschnitt 5.1).

Die Messung der Messpräparate für die Bestimmung des Nulleffekts, des Nachweisvermögens und der Tritiumausbeute der elektrolytischen Anreicherung erfolgt in analoger Weise.



## 5 Berechnung der Analysenergebnisse

### 5.1 Gleichungen zur Berechnung

#### 5.1.1 Ergebnisgröße

Wenn eine elektrolytische Anreicherung durchgeführt wurde, wird die H-3-Aktivitätskonzentration  $c$  zum Zeitpunkt der Probeentnahme nach Gleichung (2) berechnet:

$$c = \frac{m_n \cdot \rho \cdot f_A}{\varepsilon \cdot \eta_{A,i} \cdot m_v \cdot m_M} \cdot R_n = \frac{m_n \cdot \rho \cdot e^{\lambda \cdot t_A}}{\varepsilon \cdot \eta_{A,i} \cdot m_v \cdot m_M} \cdot R_n = \varphi \cdot R_n \quad (2)$$

Entfällt der Anreicherungsschritt, wird Gleichung (3) zur Berechnung der Aktivitätskonzentration herangezogen.

$$c = \frac{\rho \cdot f_A}{\varepsilon \cdot m_M} \cdot R_n = \frac{\rho \cdot e^{\lambda \cdot t_A}}{\varepsilon \cdot m_M} \cdot R_n = \varphi \cdot R_n \quad (3)$$

In den Gleichungen (2) und (3) bedeuten:

- $c$  Aktivitätskonzentration, in  $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
- $f_A$  Abklingkorrektionsfaktor;
- $m_M$  Masse des Destillats im Zählfläschchen, in kg;
- $m_n$  Masse der nach der Elektrolyse in der Elektrolysezelle verbliebenen Lösung, in kg;
- $m_v$  Masse der in die Elektrolysezelle vor der Elektrolyse eingefüllten Lösung, in kg;
- $R_n$  Nettozählrate des Messpräparats, in  $\text{s}^{-1}$ ;  
mit  $R_n = R_b - R_0$
- $t_A$  Zeitspanne zwischen Probeentnahme und Messbeginn, in s;
- $\varepsilon$  Nachweisvermögen, in  $\text{Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;
- $\lambda$  Zerfallskonstante für Tritium, in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $\rho$  Dichte des Meerwassers, in  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
- $\varphi$  verfahrensbezogener Kalibrierfaktor, in  $\text{Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Für die Ermittlung der Gesamtbruttozählrate  $R_b$  aus den einzelnen Bruttozählraten  $R_{b,j}$  wird Gleichung (4) herangezogen:

$$R_b = \frac{\sum_1^j R_{b,j} \cdot t_{m,j}}{\sum_1^j t_{m,j}} = \frac{\sum_1^j R_{b,j} \cdot t_{m,j}}{t_{\text{ges}}} \quad (4)$$

Dabei bedeuten:

- $R_{b,j}$  Bruttozählrate der Einzelmessung  $j$  des Messpräparats, in  $\text{s}^{-1}$ ;
- $t_{m,j}$  Messdauer der Einzelmessung  $j$ , in s;
- $t_{\text{ges}}$  Summe der Messdauern der Einzelmessungen, in s.

### 5.1.2 Standardunsicherheit der Ergebnisgröße

Die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration  $u(c)$  wird mit Gleichung (5) berechnet. Wird keine Elektrolyse durchgeführt, entfallen die relativen Standardunsicherheiten für die Tritiumausbeute sowie für die Massen vor und nach der Elektrolyse:

$$u(c) = c \cdot \sqrt{\frac{1}{(R_b - R_0)^2} \cdot \left( \frac{R_b}{t_{\text{ges}}} + \frac{R_0}{t_0} \right)} + u_{\text{rel}}^2(\varphi) \quad (5)$$

mit

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = u_{\text{rel}}^2(f_A) + u_{\text{rel}}^2(m_n) + u_{\text{rel}}^2(m_v) + u_{\text{rel}}^2(m_M) + u_{\text{rel}}^2(\varepsilon) + u_{\text{rel}}^2(\eta_{A,i}) + u_{\text{rel}}^2(\rho)$$

Dabei bedeuten:

- $u(c)$  Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration, in  $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ;
- $t_0$  Summe der Messdauern der Einzelmessungen des Nulleffektpräparats  $t_{0,j}$ , in s;
- $u_{\text{rel}}(f_A)$  relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktor;
- $u_{\text{rel}}(m_M)$  relative Standardunsicherheit der Masse des Destillats im Zählfläschchen;
- $u_{\text{rel}}(m_n)$  relative Standardunsicherheit der Masse der nach der Elektrolyse in den Elektroysezelle verbliebenen Lösung;
- $u_{\text{rel}}(m_v)$  relative Standardunsicherheit der Masse der in die Elektroysezelle vor der Elektrolyse eingefüllten Lösung;
- $u_{\text{rel}}(\varepsilon)$  relative Standardunsicherheit des Nachweisvermögens;
- $u_{\text{rel}}(\eta_{A,i})$  relative Standardunsicherheit der Tritiumausbeute der Elektroysezelle  $i$ ;
- $u_{\text{rel}}(\rho)$  relative Standardunsicherheit der Dichte des Meerwassers;
- $u_{\text{rel}}(\varphi)$  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 Rechenbeispiel wird die Berechnung der H-3-Aktivitätskonzentration nach elektroytischer Anreicherung gezeigt, wobei die nachstehenden Größenwerte zugrunde gelegt werden. Die relative Standardunsicherheit des Abklingkorrektionsfaktors  $u_{\text{rel}}(f_A)$  wird vernachlässigt.

$R_{b,1}$	$= 0,160 \text{ s}^{-1};$	$t_{m,1}$	$= 200 \text{ min} = 12\,000 \text{ s};$
$R_{b,2}$	$= 0,140 \text{ s}^{-1};$	$t_{m,2}$	$= 12\,000 \text{ s};$
$R_{b,3}$	$= 0,180 \text{ s}^{-1};$	$t_{m,3}$	$= 12\,000 \text{ s};$
$R_{b,4}$	$= 0,150 \text{ s}^{-1};$	$t_{m,4}$	$= 12\,000 \text{ s};$
$R_{b,5}$	$= 0,170 \text{ s}^{-1};$	$t_{m,5}$	$= 12\,000 \text{ s};$
$R_0$	$= 0,020 \text{ s}^{-1};$	$t_0$	$= 60\,000 \text{ s};$
$t_A$	$= 4,50 \cdot 10^7 \text{ s};$	$t_{\text{ges}}$	$= 60\,000 \text{ s};$
$m_v$	$= 0,5 \text{ kg};$	$u_{\text{rel}}(m_v)$	$= 0,01;$
$m_n$	$= 0,021 \text{ kg};$	$u_{\text{rel}}(m_n)$	$= 0,01;$
$m_M$	$= 0,008 \text{ kg};$	$u_{\text{rel}}(m_M)$	$= 0,01;$
$\varepsilon$	$= 0,33 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$	$u_{\text{rel}}(\varepsilon)$	$= 0,05;$
$\eta_{A,i}$	$= 0,85;$	$u_{\text{rel}}(\eta_{A,i})$	$= 0,02;$
$\rho$	$= 1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3};$	$u_{\text{rel}}(\rho)$	$= 0,03;$
$\lambda$	$= 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}.$		

Zunächst wird die Gesamtbruttozählrate  $R_b$  gemäß Gleichung (4) ermittelt:

$$R_b = \frac{(0,160 \text{ s}^{-1} + 0,140 \text{ s}^{-1} + 0,180 \text{ s}^{-1} + 0,150 \text{ s}^{-1} + 0,170 \text{ s}^{-1}) \cdot 12\,000 \text{ s}}{60\,000 \text{ s}} =$$

$$= 0,1600 \text{ s}^{-1}$$

Anschließend wird die Aktivitätskonzentration  $c$  nach Gleichung (2) berechnet:

$$c = \frac{0,021 \text{ kg} \cdot 1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot e^{1,78 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1} \cdot 4,50 \cdot 10^7 \text{ s}}}{0,33 \text{ Bq}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,85 \cdot 0,5 \text{ kg} \cdot 0,008 \text{ kg}} \cdot 0,140 \text{ s}^{-1} =$$

$$= 20\,277 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,140 \text{ s}^{-1} = 2\,839 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

mit

$$R_n = 0,160 \text{ s}^{-1} - 0,020 \text{ s}^{-1} = 0,140 \text{ s}^{-1}$$

Die Standardunsicherheit der Aktivitätskonzentration  $u(c)$  wird nach Gleichung (5) berechnet:

$$u(c) = 2\,839 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \sqrt{\frac{1}{(0,140 \text{ s}^{-1})^2} \cdot \frac{(0,160 \text{ s}^{-1} + 0,020 \text{ s}^{-1})}{60\,000 \text{ s}} + 0,004100} =$$

$$= 185,1 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

mit

$$u_{\text{rel}}^2(\varphi) = 0,01^2 + 0,01^2 + 0,01^2 + 0,05^2 + 0,02^2 + 0,03^2 = 0,004100$$

Die Aktivitätskonzentration  $c$  beträgt damit:

$$c = (2839 \pm 185,1) \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

### 5.3 Unsicherheiten der Analysenergebnisse

Die Standardunsicherheit des Analysenergebnisses beinhaltet die Standardunsicherheiten der Zählstatistik, der Kalibrierung des Flüssigkeitsszintillationsspektrometers und der Tritiumausbeute der Elektrolysezelle und des Volumens der Probe in Form des Produkts von Dichte und Masse. Die Standardunsicherheiten der Messdauer und der Zerfallskonstante werden vernachlässigt.

## 6 Charakteristische Grenzen des Verfahrens

Die Berechnung der charakteristischen Grenzen erfolgt entsprechend der Normenreihe DIN EN ISO 11929 [6]. Weiterführende Betrachtungen zu den charakteristischen Grenzen finden sich im Allgemeinen Kapitel CHAGR-ISO-01 dieser Messanleitungen.

Für das oben beschriebene Verfahren können die Gleichungen der charakteristischen Grenzen nur rechnergestützt gelöst werden.

### 6.1 Gleichungen zur Berechnung

#### 6.1.1 Erkennungsgrenze

Die Erkennungsgrenze für die Aktivitätskonzentration  $c^*$  wird entsprechend Gleichung (6) ermittelt.

$$c^* = k_{1-\alpha} \cdot \varphi \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left( \frac{1}{t_{\text{ges}}} + \frac{1}{t_0} \right)} \quad (6)$$

Darin bedeuten:

$c^*$  Erkennungsgrenze für die Aktivitätskonzentration, in  $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ;

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

#### 6.1.2 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze für die Aktivitätskonzentration  $c^\#$  wird nach der impliziten Gleichung (7) ermittelt.

$$c^{\#} = c^* \cdot k_{1-\beta} \cdot \sqrt{c^{\#2} \cdot u_{\text{rel}}^2(\varphi) + \varphi^2 \cdot \left( \frac{c^{\#}}{t_{\text{ges}} \cdot \varphi} + \frac{R_0}{t_{\text{ges}}} + \frac{R_0}{t_0} \right)} \quad (7)$$

In Gleichung(7) bedeuten:

$c^{\#}$  Nachweisgrenze für die Aktivitätskonzentration, in  $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ;

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

Durch Einführung der Hilfsgrößen  $\Psi$  und  $\theta$  wird die Nachweisgrenze  $c^{\#}$  gemäß Gleichung (8) berechnet:

$$c^{\#} = \frac{c^* \cdot \Psi}{\theta} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{\theta}{\Psi^2} \cdot \left( 1 - \frac{k_{1-\beta}^2}{k_{1-\alpha}^2} \right)} \right] \quad (8)$$

mit

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

$$\Psi = 1 + \frac{k_{1-\beta}^2}{2 \cdot c^*} \cdot \varphi \cdot \frac{1}{t_{\text{ges}}}$$

### 6.1.3 Grenzen des Überdeckungsintervalls

Eine Betrachtung der Grenzen des Überdeckungsintervalls ist nicht erforderlich.

## 6.2 Rechenbeispiel

Für eine elektrolytisch angereicherte 0,5-l-Probe mit den Werten

$$\begin{array}{ll} k_{1-\alpha} & = 3; & k_{1-\beta} & = 1,645; \\ \varphi & = 20\,277 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}; & u_{\text{rel}}(\varphi) & = 0,0041; \end{array}$$

wird gemäß Gleichung (6) nachstehende Erkennungsgrenze  $c^*$  erhalten:

$$c^* = 3 \cdot 20\,277 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \sqrt{0,020 \text{ s}^{-1} \cdot \left( \frac{1}{60\,000 \text{ s}} + \frac{1}{60\,000 \text{ s}} \right)} = 49,67 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Für die Nachweisgrenze  $c^{\#}$  wird folgender Wert nach Gleichung (8) ermittelt:

$$c^{\#} = \frac{49,67 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 1,009}{0,9889} \cdot \left[ 1 + \sqrt{1 - \frac{0,9889}{1,009^2} \cdot \left( 1 - \frac{1,645^2}{3^2} \right)} \right] = 79,38 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

mit

$$\theta = 1 - 1,645^2 \cdot 0,0041 = 0,9889$$

$$\Psi = 1 + \frac{1,645^2}{2 \cdot 49,67 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}} \cdot 20\,277 \text{ Bq} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \frac{1}{60\,000 \text{ s}} = 1,009$$

## 7 Softwaregestützte Auswertung

### 7.1 Ansicht des Excel-Tabellenblatts

Verfahren zur Bestimmung der Aktivitätskonzentration von Tritium in Meerwasser mit dem Flüssigkeitsszintillationspektrometer

D-H-3-MWASS-01

Version November 2018 / geprüft März 2023

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

PROBENBEZEICHNUNG: Meerwasser

#Anzahl der Parameter p	13
k_alpha	3
k_beta	1,645
gamma	0,05

Erstellen von Variablen für Parameter

Anwender:	Dateneingabe
	Definition Excel-Variablen
	Eingabe Excel-Formeln
Excel-VBA:	#Schlüsselwörter
	Werte aus VBA

Dateneingabe-Block:					Unsicherheits-Budget:		
#Werte der Parameter p	Einheit:	Eingabewerte	StdAbw.	partielle Ableitungen	Unsicherh.- Budget:	Budget in %	
p1	#Summierte Bruttoimpulsanzahl Nb	Nb	9600,00	97,98	0,337976	33,1147	3,199
p2	Anzahl der Einzelmessungen	m	5,00		0,000000	0,0000	0,000
p3	Zerfallskonstante für H-3	1/s	1,7800E-09		1,2784E+11	0,0000	0,000
p4	Nachweiswahrscheinlichkeit	1/(Bq s)	3,3000E-01	1,6500E-02	-8603,0070	141,9496	58,781
p5	Tritiumausbeute der Elektrolysezelle i	etaAi	8,5000E-01	1,7000E-02	-3339,9910	56,7798	9,405
p6	Dichte Meerwasser	kg/m³	1000,00	30,00	2,8390	85,1699	21,161
p7	Zeitdifferenz Probenahme -> Messbeginn	s	4,5000E+07	0	0,0000	0,0000	0,000
p8	Gesamtmessdauer des Messpräparats	s	60000,00	0	-0,0541	0,0000	0,000
p9	Messdauer des Nulleffekts	s	60000,00		0,0000	0,0000	0,000
p10	Nulleffektzählrate	1/s	2,0000E-02	5,7735E-04	-20278,5369	11,7078	0,400
p11	Restmasse Lösung nach Elektrolyse	kg	2,1000E-02	2,1000E-04	135190,2459	28,3900	2,351
p12	Gesamtmasse Lösung vor Elektrolyse	kg	5,0000E-01	5,0000E-03	-5677,9846	28,3899	2,351
p13	Masse Messlösung im Zählfläschchen	kg	8,0000E-03	8,0000E-05	-3,5487E+05	28,3899	2,351
(Liste hier verlängern)							
Modell-Block				c = Faktor * Rn			
Hilfsgleichungen h				(Formeln)			
#Ruttozählrate Rb	1/s	Rb	1,6000E-01				
h1	Zerfallskorrektur Messdauer	_f3	9,9995E-01				
h2	Zerfallskorrektur Probeentnahme	_f4	1,0834E+00				
(Liste hier verlängern)							
#Nettozählrate Rn	1/s	Rn	1,4000E-01				
#Kalibrierfaktor, verf.-bez.	Bq*s/m³	Faktor	2,0279E+04				
#Ergebniswert	Bq/m³	Erg	2,8390E+03	79,4116014	← von VBA modifizierb. Ergebniswert		
#kombin. Stimmunsicherheit	Bq/m³	uErg	1,8515E+02				
#Erkennungsgrenze	Bq/m³		4,9672E+01				
#Nachweisgrenze	Bq/m³		7,9412E+01				
weitere abgeleitete Werte							
#Hilfsgröße Omega		Omega	1,0000E+00				
#Bester Schätzwert	Bq/m³	BestWert	2,8390E+03				
#Unsicherheit des b. Schätzwerts	Bq/m³		1,8515E+02				
#u. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/m³		2,4761E+03				
#o. Grenze d. Vertrauensbereichs	Bq/m³		3,2019E+03				

Rechnen!

Das zugehörige Excel-Tabellenblatt findet sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

## 7.2 Ansicht der UncertRadio-Resultatseite

The screenshot shows the 'Resultate' (Results) tab of the UncertRadio software. The main window title is 'UR UncertRadio: Calculation of uncertainty budget and detection limits - D-H-3-MWASS-01\_V2018-11\_gp2023-03.tpx'. The interface includes a menu bar (Datei, Bearbeiten, Optionen, Hilfe) and a toolbar with icons for file operations and help. The 'Resultate' tab is active, displaying the following data:

**Gesamtes Messergebnis für c :**

Wert der Ergebnisgröße:	2838,8	Bq/m <sup>3</sup>
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	188,45	Bq/m <sup>3</sup>
relative erw. (Std.-)Unsicherheit:	6,6383	%
Beste Schätzwerte nach Bayes:	<input type="checkbox"/>	min. Coverage-Intervall
Wert der Ergebnisgröße:	2838,8	Bq/m <sup>3</sup>
erweiterte (Std.-)Unsicherheit:	188,45	Bq/m <sup>3</sup>
untere Bereichsgrenze:	2469,5	Bq/m <sup>3</sup>
obere Bereichsgrenze:	3208,2	Bq/m <sup>3</sup>

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

**Erkennungs- und Nachweisgrenze für c :**

Erkennungsgrenze (EKG):	49,67	Bq/m <sup>3</sup>	Iterationen:	1
Nachweisgrenze (NWG):	79,45	Bq/m <sup>3</sup>	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
relSD%:			
primärer Messwert:	2848,5	Bq/m <sup>3</sup>	0,021
Unsichh. primärer Messwert:	189,57	Bq/m <sup>3</sup>	0,224
Wert der Ergebnisgröße:	2848,5	Bq/m <sup>3</sup>	0,021
erweiterte Unsicherheit:	189,57	Bq/m <sup>3</sup>	0,224
relative erw. (Std.-)Unsicherheit:	6,6550	%	
untere Bereichsgrenze:	2501,1	Bq/m <sup>3</sup>	0,064
obere Bereichsgrenze:	3243,0	Bq/m <sup>3</sup>	0,049
Erkennungsgrenze (EKG):	49,777	Bq/m <sup>3</sup>	0,873
Nachweisgrenze (NWG):	79,174	Bq/m <sup>3</sup>	0,570

aktiver Run: 1 IT: 10 Start MC

Die zugehörige UncertRadio-Projektdatei findet sich auf der Internetseite dieser Messanleitung.

## 8 Verzeichnis der Chemikalien und Geräte

### 8.1 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien sollten analysenrein sein.

- Natriumperoxid, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- ggf. Ethylenglycol;
- tritiumarmes, destilliertes Wasser;
- Szintillationscocktail: z. B. Quicksafe 450.

### 8.2 Geräte

- Laborgrundausrüstung;
- 1-l-Glasflasche mit Schraubkappe und Kunststoffdichtung;

- Rundkolben (250 ml und 500 ml);
- Vakuum-Destillationsapparatur inkl. Druckanzeige;
- temperierbare Wasserbäder;
- Apparatur zur elektrolytischen Anreicherung, inkl. Zubehör;
- Kolbenhubpipette (1 ml bis 10 ml oder 1 ml bis 12 ml, variabel);
- 20-ml-sld-Szintillationsfläschchen (**super low diffusion**);
- Low-level-Flüssigkeitsszintillationspektrometer.

## 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 vom 13.12.2006, S. 4-80.
- [2] Mahrla, P.: *Die Meßgenauigkeit des Heidelberger Low-Level-Tritiummeßverfahrens für ozeanische Proben*. Diplomarbeit, 1978. Universität Heidelberg, Institut für Umweltphysik.
- [3] Zutshi, P. K., Sas-Hubicki, J.: *A new cathode treatment for the reproducible electrolytic enrichment of tritium*. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1966, Vol. 17 (11), S. 670-671.
- [4] Östlund, H. G., Werner, E.: *The electrolytic enrichment of tritium an deuterium for natural tritium measurements*. In: International Atom Energy Agency (Hrsg.): Tritium in the Physical and Biological Sciences, Vol. I. Symposium on the Detection and Use of Tritium in the Physical and Biological Sciences Wien (A), 03.-10. Mai 1961. Wien (A): IAEA, 1961, S. 95-104. Verfügbar unter: [https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/\\_Public/43/116/43116768.pdf?r=1](https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/116/43116768.pdf?r=1).
- [5] Weiss, W., Roether, W., Bader, G.: *Determination of blanks in low-level tritium measurement*. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 1976, Vol. 27 (4), S. 217-225.
- [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)*.